

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Estudo da aplicação da técnica de Ruído Eletroquímico no monitoramento da Corrosão por Ácidos Naftênicos

Ana C. T. G. Abrantes^a, Fernanda Hass^b, Alysson N. Diógenes^c, Haroldo A. Ponte^d

Abstract

The naphthenic corrosion control is a challenge in refineries that process heavy oils. Its monitoring aims the evaluation of the corrosion control program effectiveness and the establishment of operational limits. Moreover, it must provide the corrosion rate of process compartments in order to allow a corrosion mitigation planning. Many researches have been developed in search of both information about the critic operational parameters and methodologies of corrosion monitoring, but few works propitiate a predictive and proactive online control of the corrosive process. With the necessity to improve the online control methodologies to the industrial conditions, this research proposes to consolidate the Electrochemical Noise (EN) as a tool to evaluate the control parameters and naphthenic corrosion monitoring. In laboratory, stainless steel 316 AISI compartment was evaluated in a mineral oil solution with naphthenic acids after a 1 and 24-hour exposition. It was studied the influence of total acid number (0.5 mg KOH/g and 1.5 mg KOH/g) and the solution temperature (room and 65°C) at the corrosion rate. For these conditions, the EN technique seems to be an efficient monitoring technique for naphthenic corrosion rate detection.

Keywords: naphthenic corrosion, electrochemical noise.

Resumo

O controle da corrosão naftênica é um dos maiores desafios das refinarias que processam petróleo pesados. Seu monitoramento visa à avaliação da efetividade do programa de controle da corrosão e o estabelecimento de limites operacionais, além de fornecer alarmes de mudança do comportamento corrosivo, proporcionando informações para ajuste do programa. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos em busca de informações sobre os parâmetros operacionais críticos e de metodologias de monitoramento, porém poucos propiciam um controle “online” preditivo e pró-ativo do processo corrosivo. Frente à necessidade de tornar os métodos de controle “online” mais adequados a realidade industrial, este trabalho propõe a consolidação do uso do Ruído Eletroquímico (RE) como ferramenta de reavaliação de parâmetros de controle e de monitoramento da corrosão por ácidos naftênicos. Em laboratório, avaliou-se o comportamento do aço inox AISI 316 em solução de óleo mineral e ácidos naftênicos após 1 e 24 horas de exposição. As variáveis estudadas foram o número de acidez total (0,5 mg KOH/g e 1,5 mg KOH/g) e a temperatura da solução (ambiente e 65 °C). Nestas condições, a técnica de RE demonstrou ser eficiente para o monitoramento da corrosão naftênica.

Palavras-chave: corrosão naftênica, ruído eletroquímico.

^aMestre, Engenheira Química - Universidade Federal do Paraná

^bEngenharia Química - Universidade Federal do Paraná

^cDoutor, Pesquisador Visitante PRH24 - Universidade Federal do Paraná

^dDoutor, Professor Associado - Universidade Federal do Paraná

Introdução

O controle da corrosão é de grande importância para se garantir a segurança e o bom desempenho na indústria do petróleo. O petróleo, em sua composição, contém diversos compostos que são considerados contaminantes por causarem danos durante seu processamento. Um exemplo são os ácidos naftênicos que estão presentes em muitos óleos crus. Esses ácidos podem causar sérios danos aos equipamentos devido à corrosão que provocam nas temperaturas de destilação do petróleo (1).

Existem muitos meios de se acompanhar e reduzir os danos causados pelos ácidos naftênicos. Sondas ou cupons de corrosão podem ser instalados nas unidades das indústrias do petróleo e petroquímicas para que periodicamente se faça o controle da corrosão. A medição de espessura dos equipamentos também pode ser utilizada para o mesmo fim. Para a redução do efeito corrosivo, o uso de inibidores é muito utilizado. Contudo, esses métodos não permitem um acompanhamento em tempo real da corrosão naftênica (1).

Uma técnica recentemente considerada no meio científico, e que pode ser a solução para o acompanhamento de processos corrosivos em tempo real, é a de Ruído Eletroquímico (1). Ruídos eletroquímicos são flutuações espontâneas de corrente e de potencial que um sistema apresenta devido a um processo corrosivo. Essas flutuações, se registradas, são passíveis de estudo e permitem a avaliação do sistema em questão (2).

Esta técnica apresenta-se como um método muito promissor de estudo da corrosão, uma vez que é baseada na não-perturbação do meio, permitindo que o processo corrosivo não sofra interferências externas, e desponta como uma promissora técnica de monitoramento de corrosão na indústria do petróleo (1).

Metodologia

Para este estudo foram empregados três eletrodos, dois eletrodos de trabalho e o de referência, que possuem características idênticas, confeccionados em aço inox AISI 316, maciços, de formato cilíndrico e a área de exposição de 2,17 cm².

Os eletrodos foram polidos com lixas de grão 400 *mesh* e 600 *mesh* e então desengraxados com solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH). Realizou-se decapagem por ataque ácido de acordo com OLLARD e SMITH (3) para aço inox. Após a decapagem, os eletrodos foram lavados com água destilada e secos.

O meio reacional foi obtido adicionando-se duas concentrações diferentes de ácidos naftênicos ao óleo mineral, resultando em soluções com números de acidez total (NAT) de 0,5 mg KOH/g e 1,5 mg KOH/g (4). A solução foi previamente desaerada com nitrogênio por 30 minutos.

Os experimentos foram realizados a temperatura de 25 °C e 65 °C para as duas soluções em duplicata.

O registro dos dados de ruído eletroquímico foi realizado através do potenciostato/galvanostato ZRA Reference 600 da Gamry Instruments. A coleta dos dados

foi realizada nas primeiras 5 horas de exposição e após 24 horas, por mais 1 hora. A frequência de operação utilizada foi de 500 Hz e a de aquisição dos dados foi de 10 Hz. Os dados do ruído eletroquímico foram tratados conforme AL-MAZEEDI e COTTIS (5).

Considerou-se a equivalência entre a resistência de ruído (R_n) definida na Equação 1 e a resistência à corrosão (R_c).

$$R_c \cong R_n = \sigma_E / \sigma_i \quad (1)$$

Resultados e discussão

Os resultados das Resistências calculadas a partir dos dados coletados, através da técnica de Ruído Eletroquímico, encontram-se na tabela abaixo.

Tabela 1 – Valores de Resistência obtidos através do Ruído Eletroquímico.

Experimento	NAT (mg KOH/g)	Tempo de exposição	Temperatura (°C)	Resistência (Ohms)
1	0,5	0-5h	25	4,11E+07
	0,5	24-25h	25	3,73E+06
2	0,5	0-5h	65	6,06E+05
	0,5	24-25h	65	4,01E+05
3	1,5	0-5h	25	1,56E+07
	1,5	24-25h	25	8,13E+06
4	1,5	0-5h	65	3,37E+06
	1,5	24-25h	65	7,31E+05

Para melhor visualização do comportamento da resistência à corrosão, em função do NAT e da temperatura do eletrólito, os dados foram trabalhados nos gráficos representados pelas Figuras 1 e 2.

A partir destes gráficos verifica-se uma tendência de queda na resistência à corrosão com o aumento do tempo de exposição dos eletrodos para todas as condições analisadas. Este comportamento indica o aumento da intensidade das reações de oxirredução envolvidas no ataque do ácido naftênico ao aço inox (6).

Em relação às temperaturas analisadas, observou-se a tendência de redução da resistência à corrosão (inversamente proporcional à taxa de corrosão) com o aumento da temperatura de 25 °C para 65 °C. Este resultado é coerente com o comportamento previsto na literatura (7) de aumento da taxa de corrosão com o aumento da temperatura até 400 °C.

Na Figura 2, é possível observar que a 25 °C o aumento do NAT não afetou significativamente a resistência à corrosão, o que pode ser justificado pela baixa taxa de corrosão esperada a temperatura ambiente (7), independentemente da concentração de ácidos naftênicos.

Em contrapartida, a 65 °C verifica-se o decréscimo da resistência com o aumento da concentração de ácidos naftênicos no eletrólito, demonstrando a influência da concentração destes compostos na suscetibilidade a corrosão do aço inox em temperaturas mais elevadas.

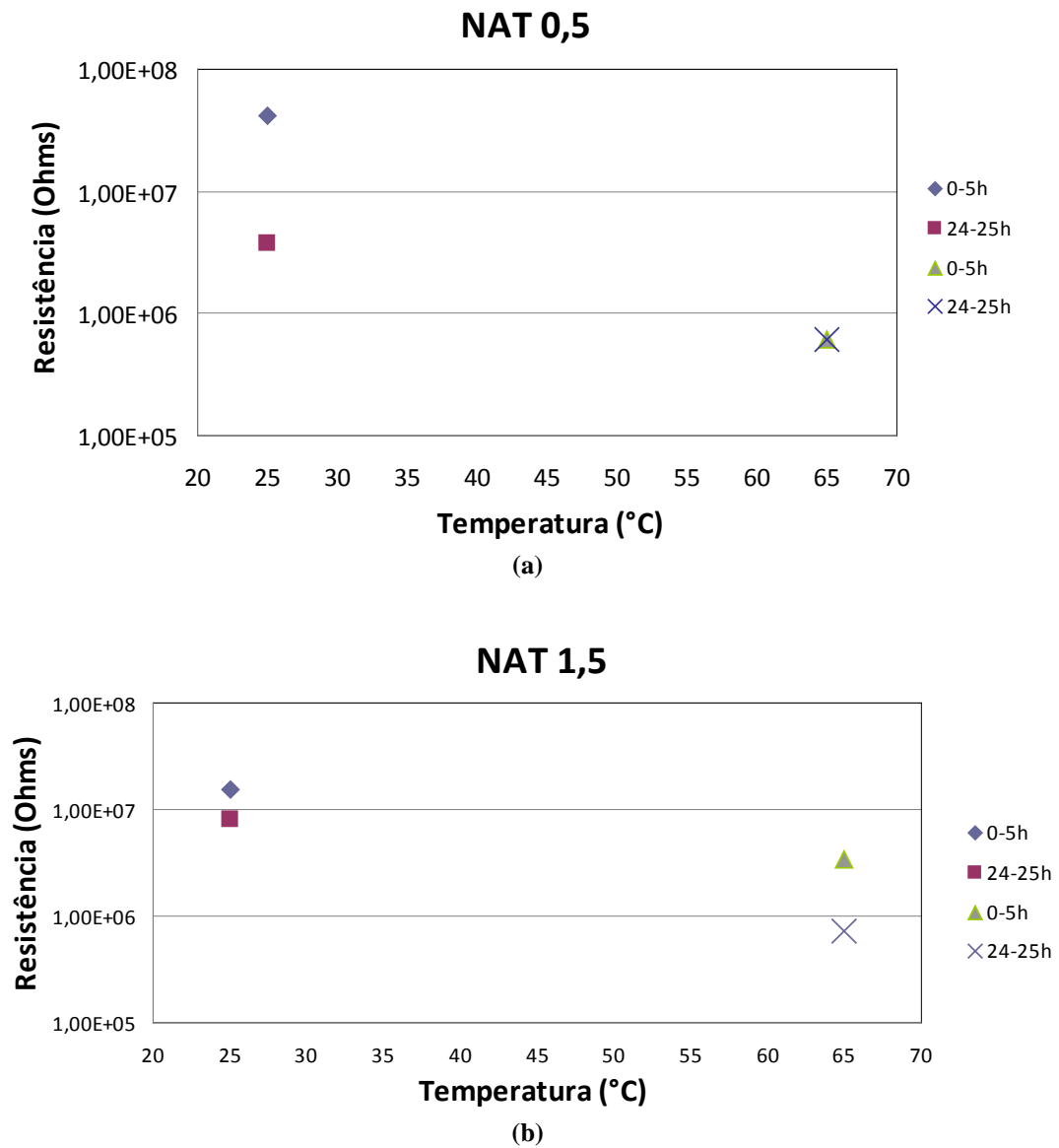


Figura 1 – Resistência à corrosão do aço inox AISI 316 em meio de óleo mineral e ácidos naftênicos. (a) NAT = 0,5 mg KOH/g (b) NAT = 1,5 mg KOH/g.

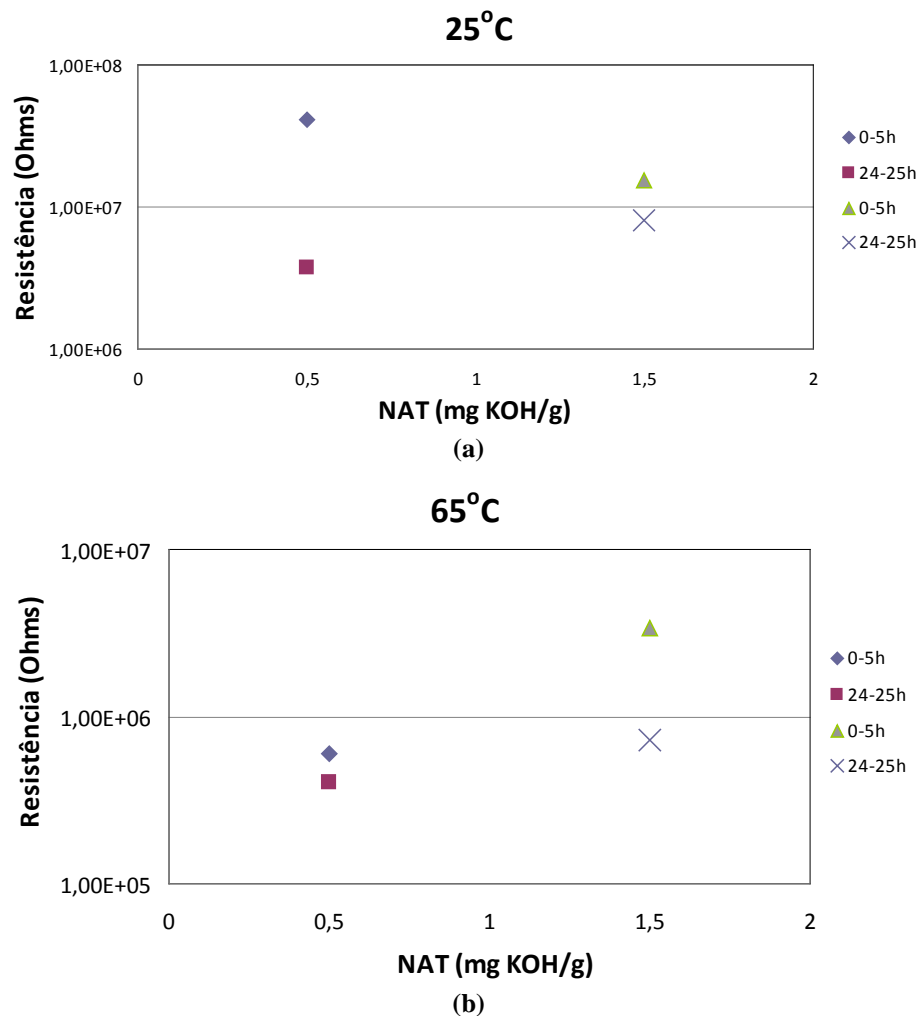


Figura 2 – Resistência à corrosão do aço inox AISI 316 em meio de óleo mineral e ácidos naftênicos. (a) T = 25°C (b) T = 65°C.

Conclusões

As resistências medidas pela técnica de Ruído Eletroquímico demonstraram-se sensíveis às variações de temperatura (25 °C e 65 °C) e de concentração de ácidos naftênicos (NAT 0,5 mg KOH/g e 1,5 mg KOH/g) nos experimentos realizados. O comportamento destas resistências é compatível com as tendências já observadas na literatura (6,7), ou seja, a resistência à corrosão do aço inox em solução de óleo mineral com ácidos naftênicos tende a diminuir com o aumento do NAT e da temperatura.

A técnica de Ruído Eletroquímico mostrou-se eficaz na estimativa da resistência de ruído para a solução de óleo mineral com ácidos naftênicos mesmo numa faixa de temperatura em que a taxa de corrosão por ácidos naftênicos se apresenta como muito baixa.

Referências bibliográficas

- (1) SILVA, P. S. **Estudo da corrosão naftênica pela aplicação da técnica de ruído eletroquímico**. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- (2) COTTIS, R. A. An evaluation of electrochemical noise for the estimation of corrosion rate and type. Corrosion, paper n. 06432. NACE, 2006
- (3) OLLARD, E. A.; SMITH, E. B. Handbook of Industrial Electroplating, 1st ed. Ed. Cornwall Ltda, London, 1947.
- (4) HAU, J. X.; et al. Measuring naphthenic acid corrosion potential with the Fe powder test. Revista de Metalurgia, Madrid, v. extr., p. 116-123, 2003.
- (5) AL-MAZEEDI, H. A. A.; COTTIS, R. A. A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type. Electrochimica Acta, Manchester, n. 49, p. 2787–2793, 2004.
- (6) RECHTIEN, R. Naphthenic acid corrosion control strategies. In: AIChE – Chicago Symposium, 2006, Chicago. Slide de apresentação. Disponível em <http://www.aiche-chicago.org/symposium06/rechtien.pdf>. Acesso em 23/01/2011.
- (7) SLAVCHEVA, E. et al. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining. British Corrosion Journal, v. 34, n. 2, p. 125-131, 1999.