

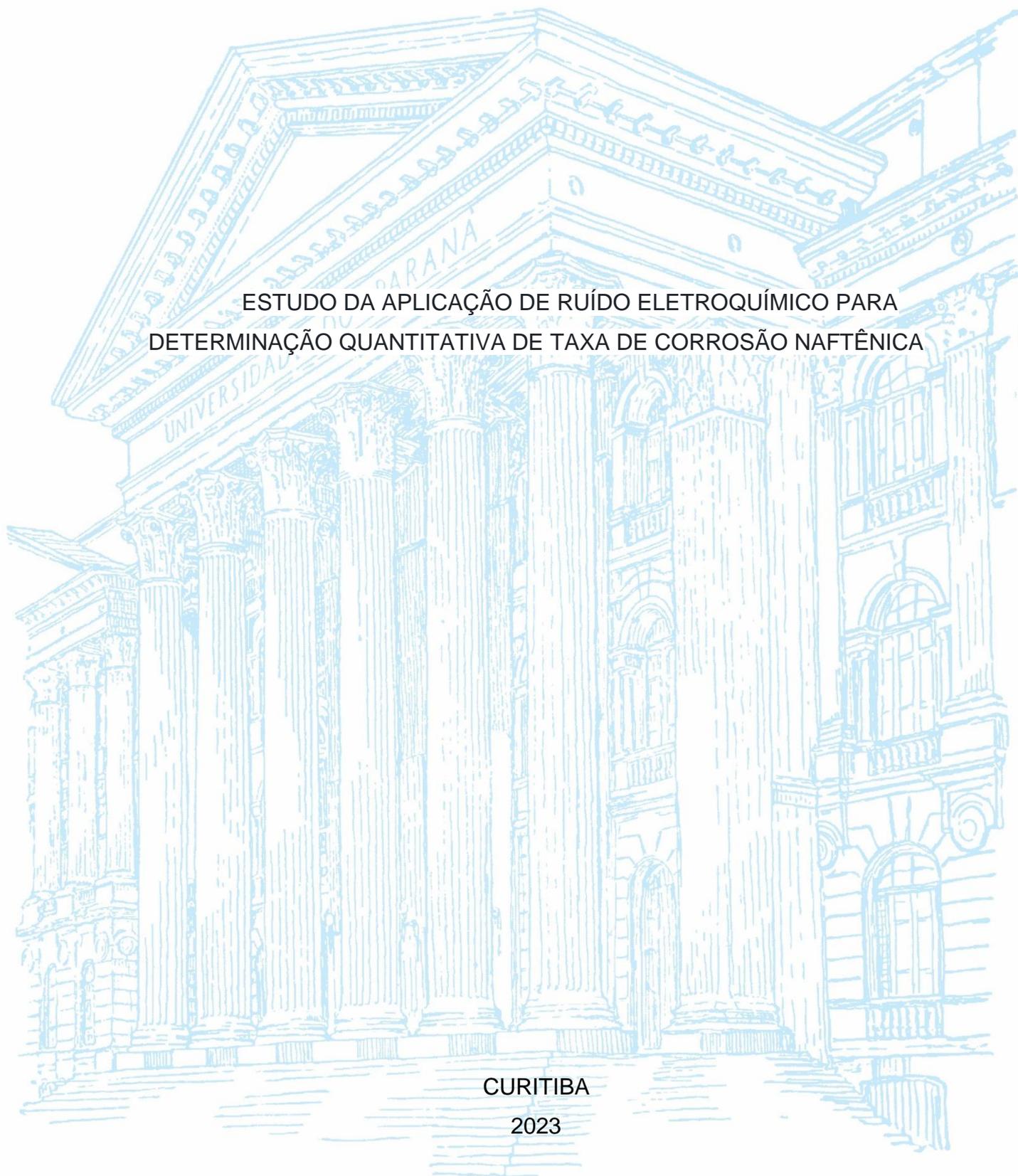
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RODRIGO DE SOUZA ROCHA

ESTUDO DA APLICAÇÃO DE RUÍDO ELETROQUÍMICO PARA
DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE TAXA DE CORROSÃO NAFTÊNICA

CURITIBA

2023



RODRIGO DE SOUZA ROCHA

ESTUDO DA APLICAÇÃO DE RUÍDO ELETROQUÍMICO PARA
DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE TAXA DE CORROSÃO NAFTÊNICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná, área de Ciência e Tecnologia de Filmes Finos, Superfícies e Interfaces como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr Haroldo de Araújo Ponte
Coorientadora: Dr^a Carolina Mocelin Gomes Pires

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Rocha, Rodrigo de Souza

Estudo da aplicação de ruído eletroquímico para
determinação quantitativa de taxa de corrosão naftênica /
Rodrigo de Souza Rocha. –Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte

Coorientador: Carolina Mocelin Gomes Pires

1. Corrosão. 2. Ácidos naftênicos. 3. Ruído Eletroquímico. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **RODRIGO DE SOUZA ROCHA** intitulada: **ESTUDO DA APLICAÇÃO DE RUÍDO ELETROQUÍMICO PARA DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE TAXA DE CORROSÃO NAFTÊNICA**, sob orientação do Prof. Dr. HAROLDO DE ARAÚJO PONTE, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

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

CURITIBA, 11 de Setembro de 2023.

Assinatura Eletrônica
13/09/2023 09:20:29.0
HAROLDO DE ARAÚJO PONTE
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
20/09/2023 19:01:22.0
JEFERSON APARECIDO MORETO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SAO PAULO -USP SAO CARLOS)

Assinatura Eletrônica
14/09/2023 09:53:18.0
EVALDO RIBEIRO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
13/09/2023 09:12:28.0
CAROLINA MOCELIN GOMES PIRES
Coordenador(a) (DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - CURITIBA - Paraná - Brasil
CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3308 - E-mail: pipe@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.
Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 314707
Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>
e insira o código 314707

À minha querida mãe Rose-Mére,
exemplo de mulher forte e batalhadora.
Ao meu irmão Rafael, pela ajuda e pelo
companheirismo. Aos meus avós, Tereza
e Jorge, exemplo de bondade, coragem e
resiliência, os senhores são o amor que
nunca envelhece e a sabedoria que nunca
acaba. A toda a minha família pelo apoio.

AGRADECIMENTOS

Minha imensa gratidão a Deus por me permitir concluir mais esse desafio; esses últimos anos foram hostis e turbulentos, mas nunca me senti desamparado.

Agradeço ao meu querido orientador, Professor Dr Haroldo de Araújo Ponte, pelo incentivo, apoio e orientações imprescindíveis na realização deste trabalho.

À minha coorientadora, Dr^a Carolina Mocelin Gomes Pires por toda orientação e incentivo; sua ajuda foi primordial na realização deste trabalho.

À Dr^a Ana Carolina Tedeschi Gomes Abrantes pelas orientações e ajuda com os dados.

Aos meus familiares pelo incentivo e apoio, em especial minha MÃE Rose-Mére, exemplo de mulher forte e batalhadora e ao meu irmão, Rafael de Souza, meus avós Jorge e Tereza, exemplo de resiliência e perseverança.

Aos meus colegas do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) Rodrigo, Lucas, Vinícius, Leandro e Elan por toda ajuda e conselhos.

Aos professores, integrantes e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, em especial à Neiva Fedechen e ao Professor Dr Evaldo Ribeiro.

À UFPR, universidade pública e de qualidade por me acolher e permitir cursar o Mestrado.

À minha pequena companheira de estudos “Frajola”, que me acompanhou durante as madrugadas adentro na escrita dessa dissertação e nas leituras dos artigos; você trouxe muita alegria para meu lar. Me desculpe por não estar com você em seus últimos momentos.

À Alexandra Ebakyan do site *Sci Hub*, por facilitar e permitir acesso gratuito e irrestrito a ciência e sem o qual este e muitos outros trabalhos não seriam possíveis.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“Combati o bom combate, acabei a
carreira, guardei a fé”.

2 Timóteo 4:7-8

RESUMO

Ácido naftênico é o termo genérico utilizado para designar todos os ácidos orgânicos presentes naturalmente no petróleo. Esses ácidos são reconhecidos como os principais responsáveis pela acidez do petróleo e por problemas associados à corrosão de estruturas e equipamentos de refino, principalmente equipamentos sujeitos a altas temperaturas e velocidades de fluxo. O controle da corrosão por ácidos naftênicos representa um dos grandes obstáculos enfrentados por refinarias e indústrias petroquímicas que processam petróleos pesados. Para atenuar esse problema, refinarias e petroquímicas empregam diversas técnicas para monitorar e mitigar os efeitos corrosivos causado pelos ácidos naftênicos. Uma das abordagens utilizada é a técnica de ruído eletroquímico. Esta técnica é reconhecida por sua capacidade promissora na avaliação e controle de parâmetros do processo de corrosão. A técnica de ruído eletroquímico vêm ganhando popularidade tanto no meio acadêmico quanto no meio industrial, devido a um conjunto de características vantajosas que essa técnica apresenta, tais como; apresentar-se com uma técnica passiva de monitoramento, dispensando a aplicação direta de corrente ou potencial na amostra a ser testada, apresentar boa sensibilidade de detecção de baixos níveis de corrosão, ser uma técnica pouco invasiva, fornecer dados sobre mecanismos qualitativos de corrosão (corrosão uniforme ou localizada) como também informações quantitativas (taxa de penetração e taxa de perda de massa), ajudando na compreensão abrangente do processo corrosivo, permitir o monitoramento *online* e a longo prazo da corrosão sem a necessidade de intervenções frequentes. O presente estudo concentrou-se na análise de dados de taxa de corrosão e de carga de reação via ruído eletroquímico durante o processo de corrosão do aço ASTM A335 P5 exposto à ácidos naftênicos. Foram utilizadas soluções de petróleo simulado com as especificações de NAT 0,0 mg KOH g⁻¹, NAT 2,5 mg KOH g⁻¹, NAT 8,0 mg KOH g⁻¹ e NAT 28,0 mg KOH g⁻¹ em temperaturas variando de 100 °C até 250 °C para simular as condições críticas de processo existentes em refinarias. A análise dos registros de ruído eletroquímico gerados durante o ataque corrosivo permitiu a coleta de informações relevantes sobre o processo corrosivo, tais como a taxa de corrosão, a carga de reação. Os resultados indicaram que, para as condições propostas neste trabalho, a temperatura foi um fator determinante, favorecendo tanto o aumento da taxa de corrosão quanto o aumento da carga de reação. As avaliações da resistência de ruído eletroquímico e da frequência característica revelaram que em condições de baixos valores de NAT, houve predominância de corrosão do tipo localizada e condições de elevados valores de NAT houve a predominância de corrosão do tipo generalizada. As taxas de corrosão, derivadas a partir da análise da resistência de ruído eletroquímico, demonstraram variações significativas em resposta ao aumento da temperatura, exibindo valores da ordem de 10⁻³ mm ano⁻¹. Este resultado evidencia a notável sensibilidade da técnica utilizada, reforçando sua viabilidade enquanto método para monitorar eficientemente a corrosão em ambientes com alta resistividade iônica, como é o caso de meios petrolíferos.

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

ABSTRACT

Naphthenic acid is the term used to describe all organic acids naturally found in petroleum. These acids are recognized as the primary contributors to petroleum acidity and the problems associated with structural corrosion and refining equipment, especially those subjected to high temperatures and flow velocities. Managing corrosion caused by naphthenic acids represents a significant challenge for refineries and petrochemical industries processing heavy oil. To address this issue, refineries and petrochemical plants employ various techniques to monitor and mitigate the corrosive effects of naphthenic acids. One such approach is the electrochemical noise technique, acknowledged for its promising ability to evaluate and control corrosion process parameters. This technique has gained popularity in academic and industrial circles due to its advantageous characteristics: passive monitoring without the direct application of current or potential to the tested sample, high sensitivity in detecting low corrosion levels, non-invasive nature, and provision of qualitative (uniform or localized corrosion) and quantitative information (penetration rate and mass loss rate), facilitating a comprehensive understanding of the corrosive process. It allows online and long-term corrosion monitoring without frequent interventions. This study focused on analyzing corrosion rate and reaction load data via electrochemical noise during the corrosion process of ASTM A335 P5 steel exposed to naphthenic acids. Simulated petroleum solutions with specifications of TAN 0.0 mg KOH g⁻¹, TAN 2.5 mg KOH g⁻¹, TAN 8.0 mg KOH g⁻¹, and TAN 28.0 mg KOH g⁻¹ were used at varying temperatures from 100°C to 250°C to simulate critical process conditions in refineries. Analysis of electrochemical noise records during corrosive attacks allowed for collecting relevant information about the corrosive process, including corrosion rate and reaction load. The results indicated that, under the proposed conditions, temperature was a determining factor, favoring both increased corrosion rates and reaction loads. Evaluations of electrochemical noise resistance and characteristic frequency revealed a predominance of localized corrosion at low TAN values and generalized corrosion at high TAN values. Corrosion rates derived from electrochemical noise resistance analysis showed significant variations in response to increasing temperature, reaching values on the order of 10⁻³ mm year⁻¹. This outcome underscores the remarkable sensitivity of the technique, reinforcing its viability for efficient corrosion monitoring in environments with high ionic resistivity, such as petroleum-based media.

Keywords: Naphthenic Corrosion, Corrosion Rate, Electrochemical Noise.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 - ESTRUTURA DOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS..... | 22 |
| FIGURA 2 - SUPERFÍCIES ATACADAS POR CORROSÃO POR PITE..... | 30 |
| FIGURA 3 - SUPERFÍCIE ATACADA POR CORROSÃO POR EROSÃO. | 31 |
| FIGURA 4 - SUPERFÍCIE ATACADA POR CORROSÃO GENERALIZADA..... | 31 |
| FIGURA 5 - ESQUEMA DE MEDIÇÃO DE SINAIS DE RUÍDO ELERTOQUÍMICO. | 41 |
| FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA POR AL- MAZEEDI E COTTIS (2004)..... | 45 |
| FIGURA 7 - SISTEMA DE TESTE DE RUÍDO ELETROQUÍMICO POR CORROSÃO NAFTÊNICA..... | 51 |
| FIGURA 8 - REATOR ELETROQUÍMICO EM USO..... | 52 |
| FIGURA 9 - ENTRADAS E SAÍDAS NO REATOR..... | 53 |
| FIGURA 10 – ESPECTROS DE ENERGIA DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X (EDS) DOS ELETRODOS DE (a) AÇO ASTM A335 P5. (b) AISI 316..... | 55 |
| FIGURA 11 - SONDA DE CORROSÃO DE RUÍDO ELETROQUÍMICO. | 56 |
| FIGURA 12 - TAXA DE CORROSÃO COM BASE EM RESISTÊNCIA DE RUÍDO PARA CONDIÇÃO DE NAT 0,0 mg KOH g ⁻¹ | 66 |
| FIGURA 13 - MÉDIA DOS VALORES DE TAXA DE CORROSÃO COM BASE EM RESISTÊNCIA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO PARA CONDIÇÃO DE NAT 0,0 mg KOH g ⁻¹ | 66 |
| FIGURA 14 - CARGAS DE REAÇÃO PARA CONDIÇÃO DE NAT 0,0 mg KOH g ⁻¹ | 69 |
| FIGURA 15 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO EM RELAÇÃO A FREQUÊNCIA CARACTERÍSTICA PARA CONDIÇÃO DE NAT 0,0 mg KOH g ⁻¹ | 71 |
| FIGURA 16 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ELETRODO DE TRABALHO COM MAGNIFICAÇÃO DE 2000x. (a) ELETRODO APÓS PROCESSO DE LIXAMENTO E LIMPEZA, ANTES DE SER EXPOSTO AO MEIO CORROSIVO. (b) APÓS TESTE COM CONDIÇÃO NAT 0,0 mg KOH g ⁻¹ | 72 |
| FIGURA 17 - RESISTÊNCIAS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO EM RELAÇÃO AO TEMPO PARA CONDIÇÃO DE NAT 0,0 mg KOH g ⁻¹ | 74 |
| FIGURA 18 - TAXA DE CORROSÃO COM BASE EM RESISTÊNCIA DE RUÍDO PARA CONDIÇÃO DE NAT 2,5 mg KOH g ⁻¹ | 77 |
| FIGURA 19 - CARGA DE REAÇÃO PARA SOLUÇÃO DE NAT 2,5 mg KOH g ⁻¹ | 79 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 20 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO EM RELAÇÃO A FREQUÊNCIA CARACTERÍSTICA PARA CONDIÇÃO DE NAT 2,5 mg KOH g ⁻¹ | 81 |
| FIGURA 21 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ELETRODO DE TRABALHO APÓS EXPERIMENTO MEIO DE NAT 2,5 mg KOH g ⁻¹ COM MAGNIFICAÇÃO DE 2000x..... | 82 |
| FIGURA 22 - RESISTÊNCIAS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO EM RELAÇÃO AO TEMPO PARA CONDIÇÃO DE NAT 2,5 mg KOH g ⁻¹ | 84 |
| FIGURA 23 - FILME ESCURO SOBRE A SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE TRABALHO (ASTM A335 P5) APÓS TESTES COM NAT 2,5 mg KOH g ⁻¹ | 85 |
| FIGURA 24 - TAXA DE CORROSÃO COM BASE EM RESISTÊNCIA DE RUÍDO PARA CONDIÇÃO DE NAT 8,0 mg KOH g ⁻¹ | 87 |
| FIGURA 25 - CARGAS DE REAÇÃO PARA CONDIÇÃO DE NAT 8,0 mg KOH g ⁻¹ | 89 |
| FIGURA 26 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO EM REALAÇÃO A FREQUÊNCIA CARACTERÍSTICA PARA CONDIÇÃO DE NAT 8,0 mg KOH g ⁻¹ | 91 |
| FIGURA 27 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ELETRODO DE TRABALHO APÓS EXPERIMENTO EM MEIO DE NAT 8,0 mg KOH g ⁻¹ COM MAGNIFICAÇÃO DE 2000x..... | 92 |
| FIGURA 28 - RESISTÊNCIAS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO EM RELAÇÃO AO TEMPO PARA CONDIÇÃO DE NAT 8,0 mg KOH g ⁻¹ | 93 |
| FIGURA 29 – FILME SOBRE A SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE TRABALHO (ASTM A335 P5) APÓS TESTES COM NAT8,0 mg KOH g ⁻¹ | 94 |
| FIGURA 30 - TAXA DE CORROSÃO COM BASE EM RESISTÊNCIA DE RUÍDO PARA CONDIÇÃO DE NAT 28,0 mg KOH g ⁻¹ | 97 |
| FIGURA 31 - CARGAS DE REAÇÃO PARA CONDIÇÃO DE NAT 28,0 mg KOH g ⁻¹ | 99 |
| FIGURA 32 - ELETRODO DE TRABALHO DE AÇO ASTM A335 P5 APÓS EXPERIMENTO EM CONDIÇÃO DE NAT 28,0 mg KOH g ⁻¹ RECOBERTO POR UM FILME SOBRE SUA SUPERFÍCIE. | 100 |
| FIGURA 33 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO EM RELAÇÃO A FREQUÊNCIA CARACTERÍSTICA PARA CONDIÇÃO DE NAT 28,0 mg KOH g ⁻¹ . .. | 101 |
| FIGURA 34 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ELETRODO DE TRABALHO APÓS EXPERIMENTO MEIO DE NAT 28,0 mg KOH g ⁻¹ COM MAGNIFICAÇÃO DE 2000x..... | 102 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 35 - RESISTÊNCIAS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO EM RELAÇÃO AO TEMPO PARA CONDIÇÃO DE NAT 28,0 mg KOH g ⁻¹ | 103 |
| FIGURA 36 - MÉDIAS DE TAXA DE CORROSÃO COM BASE NO CÁLCULO DE RESISTÊNCIA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO PARA AS CONDIÇÕES DE NAT 0 mg KOH g ⁻¹ , NAT 2,5 mg KOH g ⁻¹ , NAT 8,0 mg KOH g ⁻¹ , NAT 28,0 mg KOH g ⁻¹ PARA TEMPERATURAS DE 100 °C, 150 °C, 200 °C e 250 °C. | 105 |
| FIGURA 37 - MÉDIAS DE CARGA DE REAÇÃO (Q) PARA AS CONDIÇÕES DE NAT 0 mg KOH g ⁻¹ , NAT 2,5 mg KOH g ⁻¹ , NAT 8,0 mg KOH g ⁻¹ , NAT 28,0 mg KOH g ⁻¹ E TEMPERATURAS DE 100 °C, 150 °C, 200 °C e 250 °C. | 107 |
| FIGURA 38 – COMPARATIVO DE RESULTADOS DE TAXA DE CORROSÃO VIA CARGA DE REAÇÃO (Q) E VIA RESISTÊNCIA DE RUÍDO ELERTOQUÍMICO (R _n). a) PARA NAT 0,0 mg KOH g ⁻¹ , b) PARA NAT 2,5 mg KOH g ⁻¹ , c) PARA NAT 8,0 mg KOH g ⁻¹ , d) PARA NAT 28,0 mg KOH g ⁻¹ | 108 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA DE AÇO ASTM A335 P5 (EM %) | 34 |
| TABELA 2 – PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DO AÇO ASTM A335 P5..... | 34 |
| TABELA 3 - COMPOSIÇÃO NOMINAL DA LIGA DE ALUMÍNIO 6351 | 51 |
| TABELA 4 - DIMENSÕES DOS ELETRODOS UTILIZADOS NA CONDUÇÃO DOS TESTES..... | 54 |
| TABELA 5 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ELETRODOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS..... | 54 |
| TABELA 6 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS... | 59 |
| TABELA 7 - RELAÇÃO ENTRE MASSA DE ÁCIDO NAFTÊNICO E O NAT DA SOLUÇÃO. | 59 |
| TABELA 8 – RESULTADOS DOS VALORES DE NAT ANTES E DEPOIS DOS TESTES DE CORROSÃO. | 64 |
| TABELA 9 – VALORES DE TAXA DE CORROSÃO (TC), MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO PARA OS TESTES REALIZADOS NA CONDIÇÃO DE NAT 0,0 mg KOH g ⁻¹ | 67 |
| TABELA 10 - – VALORES DE CARGA DE REAÇÃO (Q), MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO PARA OS TESTES REALIZADOS NA CONDIÇÃO DE NAT 0,0 mg KOH g ⁻¹ | 68 |
| TABELA 11 – VALORES DE TAXA DE CORROSÃO (TC), MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO PARA OS TESTES REALIZADOS NA CONDIÇÃO DE NAT 2,5 mg KOH g ⁻¹ | 78 |
| TABELA 12 – VALORES DE CARGA DE REAÇÃO (Q), MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO PARA OS TESTES REALIZADOS NA CONDIÇÃO DE NAT 2,5 mg KOH g ⁻¹ | 80 |
| TABELA 13 – VALORES DE TAXA DE CORROSÃO (TC), MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO PARA OS TESTES REALIZADOS NA CONDIÇÃO DE NAT 8,0 mg KOH g ⁻¹ | 86 |
| TABELA 14– VALORES DE CARGA DE REAÇÃO (Q), MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO PARA OS TESTES REALIZADOS NA CONDIÇÃO DE NAT 8,0 mg KOH g ⁻¹ | 90 |

| | |
|---|----|
| TABELA 15 – VALORES DE TAXA DE CORROSÃO (TC), MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO PARA OS TESTES REALIZADOS NA CONDIÇÃO DE NAT 28,0 mg KOH g ⁻¹ | 96 |
| TABELA 16 – VALORES DE CARGA DE REAÇÃO (Q), MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO PARA OS TESTES REALIZADOS NA CONDIÇÃO DE NAT 28,0 mg KOH g ⁻¹ | 98 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------|--|
| AGO | - <i>Atmospheric gas oil</i> (Gásóleo atmosférico) |
| ASTM | - <i>American society for testing and materials</i> (Sociedade americana para teste de materiais) |
| atm | - Atmosferas (unidade de pressão) |
| ER | - Eletrodo de referência |
| ET | - Eletrodo de trabalho |
| FTIR | - <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> (Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier) |
| GC | - <i>Gas chromatography</i> - Cromatografia gasosa |
| GLP | - Gás liquefeito de petróleo |
| HPCL | - <i>High permeation liquid chromatography</i> (Cromatografia líquida de alta permeação) |
| HVGO | - <i>High vacuum gas oil</i> (Gasóleo de alto vácuo) |
| mPa.s | - Mega pascal por segundo |
| M.M | - Massa molar (g mol^{-1}) |
| MEV | - Microscopia eletrônica de varredura |
| MS | - <i>Mass Spectroscopy</i> (Espectroscopia de massas) |
| NACE | - <i>National association of corrosion engineers</i> (Associação nacional de engenheiros de corrosão) |
| NAP | - <i>Naphthenic acid</i> (Ácido naftênico) |
| NAT | - Número de acidez total |
| NMR | - <i>Nuclear magnetic resonance</i> (Ressonância magnética nuclear) |
| OCP | - <i>Open circuit potential</i> (Potencial de circuito aberto) |
| ppb | - Partes por bilhão |
| ppm | - Partes por milhão |
| psig | - Pressão manométrica |
| REL | - Ruído Eletroquímico |
| rms | - <i>Root mean square</i> (Raíz quadrática média) |
| RPL | - Resistência à polarização linear |
| RPM | - Rotações por minuto |
| TAN | - <i>Total acid number</i> (Número de acidez total) |
| WE | - <i>Working electrode</i> (Eletrodo de trabalho) |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|----------------------------|---|
| μm | - Micrômetro (1×10^{-6} m). |
| A | - Ampere |
| Ag/AgCl | - Prata/Cloreto de prata (eletrodo) |
| B | - Coeficiente de Stern-Geary (V década^{-1}) |
| b | - Frequência de Operação do Equipamento em Hz |
| CR | - Penetration rate (Taxa de penetração - mm ano^{-1}) |
| E | - Potencial (V) |
| EW | - Massa equivalente (g) |
| F | - Constante de Faraday (96500 C mol^{-1}) |
| Fe | - Ferro |
| f_n | - Frequência de eventos de corrosão / frequência característica (Hz cm^{-2}) |
| f_s | - Frequência de amostragem (Hz) |
| f_{pass} | - Frequência de banda de passagem (Hz) |
| Fe_3O_4 | Magnetita |
| $\text{Fe}(\text{RCOO})_2$ | Naftenato de ferro |
| FeS | Sulfeto de ferro |
| H_2 | - Hidrogênio gasoso |
| H_2S | - Sulfeto de hidrogênio |
| HCl | - Ácido clorídrico |
| I | - Corrente (A) |
| i | - Densidade de corrente (A cm^{-2}) |
| i_{corr} | - Corrente de corrosão (A) |
| \dot{i}_{corr} | - Densidade de corrente de corrosão (A cm^{-2}) |
| KOH | - Hidróxido de potássio |
| mg | - Miligrama |
| MS | - Mass loss rate ($\text{g cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) |
| NaOH | - Hidróxido de sódio |
| pH | - Potencial hidrogênioônico |
| Q | - Carga de reação (C) |
| $Q_{\text{MÉD}}$ | - Carga média (C) |
| q | - Densidade carga de reação (C cm^{-2}) |

| | |
|------------|--|
| R_n | - Resistência de ruído eletroquímico ($\Omega \text{ cm}^2$) |
| R_p | - Resistência de polarização ($\Omega \text{ cm}^2$) |
| S | - Área (cm^2) |
| t | - Tempo (s) |
| TC | - Taxa de corrosão (mm ano^{-1}) |
| US\$ | - Dólar americano |
| ρ | - Densidade (g cm^{-3}) |
| σ^2 | - Variância |
| σ_E | - Desvio-padrão de potencial |
| σ_I | - Desvio-padrão de corrente |
| Cr | - Cromo |
| Ni | - Níquel |
| Mo | - Molibdênio |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 18 |
| 2 OBJETIVOS | 20 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 20 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 20 |
| 3 REVISÃO DE LITERATURA | 21 |
| 3.1 PETRÓLEOS OPORTUNOS | 21 |
| 3.2 ÁCIDOS NAFTÊNICOS | 22 |
| 3.2.1 Propriedades físico-químicas dos ácidos naftênicos | 23 |
| 3.2.2 Acidez e reatividade dos ácidos naftênicos | 23 |
| 3.3 MECANISMOS DE CORROSÃO NAFTÊNICA | 25 |
| 3.4 FATORES QUE INFLUENCIAM NA CORROSÃO NAFTÊNICA | 26 |
| 3.4.1 Temperatura de operação | 26 |
| 3.4.2 Teor de Enxofre | 27 |
| 3.4.3 Velocidade e regime de fluxo | 28 |
| 3.4.4 Presença de vapor | 29 |
| 3.4.5 Estrutura dos ácidos naftênicos | 29 |
| 3.5 MORFOLOGIA DA CORROSÃO NAFTÊNICA | 30 |
| 3.6 CUSTOS E IMPACTOS DA CORROSÃO | 32 |
| 3.7 CARACTERÍSTICAS DO AÇO ASTM A335 P5 | 33 |
| 3.8 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS | 35 |
| 3.9 RUÍDO ELETROQUÍMICO..... | 37 |
| 3.9.1 Características do Ruído Eletroquímico | 38 |
| 3.10 MEDIÇÕES DE RUÍDO ELETROQUÍMICO | 39 |
| 3.10.1 Ruído Eletroquímico de Potencial | 39 |
| 3.10.2 Ruído Eletroquímico de Corrente | 40 |
| 3.11 AVALIAÇÃO DE SINAIS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO | 42 |
| 3.12 MÉTODO <i>SHOT NOISE</i> | 43 |
| 3.13 O ESTADO DA ARTE | 46 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 50 |
| 4.1 SISTEMA DE REAÇÃO | 50 |
| 4.2 REATOR..... | 51 |
| 4.3 ALIMENTAÇÃO DE NITROGÊNIO (N ₂)..... | 53 |

| | |
|--|------------|
| 4.4 ELETRODOS E Sonda DE CORROSÃO..... | 54 |
| 4.4.1 Preparação dos eletrodos | 56 |
| 4.5 VARIÁVEIS ESTUDADAS | 56 |
| 4.6 CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS..... | 57 |
| 4.7 TEMPERATURA..... | 57 |
| 4.8 MEIO REACIONAL | 58 |
| 4.9 AQUISIÇÃO E REGISTRO DE DADOS..... | 59 |
| 4.10 TRATAMENTO DE DADOS..... | 60 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 64 |
| 5.1 ANÁLISE DAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS | 64 |
| 5.2 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO DE NAT 0,0 mg KOH g ⁻¹ – BRANCO | 65 |
| 5.3 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO DE NAT 2,5 mg KOH g ⁻¹ | 75 |
| 5.4 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO DE NAT 8,0 mg KOH g ⁻¹ | 85 |
| 5.5 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO DE NAT 28,0 mg KOH g ⁻¹ | 95 |
| 5.6 TAXA DE CORROSÃO | 104 |
| 6 CONCLUSÕES..... | 109 |
| 7 SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS..... | 111 |
| REFERÊNCIAS | 112 |
| APÊNDICE: MEMORIAL DE CÁLCULOS | 120 |
| ANEXO: ESTATÍSTICAS UTILIZADAS | 121 |

1 INTRODUÇÃO

A corrosão exerce um impacto significativo no setor petroquímico, frequentemente resultando em consequências adversas de grande magnitude, tais como falhas operacionais e acidentes com proporções alarmantes, o que gera um impacto direto na segurança e integridade de vidas humanas. Além disso, os impactos decorrentes da corrosão na indústria petrolífera também podem ocasionar danos ambientais significativos e perdas financeiras substanciais (AL-MOUBARAKI; OBOT, 2021; DECOTE *et al.*, 2022; KOCH, 2017; WOOD *et al.*, 2013).

Devido à alta demanda por petróleo, é cada vez mais comum o processamento de petróleo pesado, com alto teor de enxofre e alto teor de ácidos naftênicos, esse tipo de petróleo é conhecido como “petróleo oportuno”. Apesar de possuir características indesejáveis, seu preço reduzido torna a exploração e o processo de refino desse tipo de petróleo uma atividade economicamente atrativa (SHISHKOVA *et al.*, 2022).

Em altas temperaturas, os ácidos naftênicos tornam-se corrosivos, resultando em danos aos equipamentos utilizados para refino e o processamento de petróleo. O fenômeno corrosivo relacionado aos ácidos naftênicos tem recebido crescente atenção desde a década de 1990, impulsionado pelo aumento no processamento de petróleos de elevado grau API e elevado teor ácidos naftênicos (HASS *et al.*, 2014; SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999).

Nesse contexto, a detecção e o monitoramento da corrosão de forma eficaz desempenham um papel crucial na manutenção preventiva e na preservação de estruturas e equipamentos. A implementação de estratégias de detecção precoce e monitoramento contínuo da corrosão são essenciais para a identificação de possíveis danos, permitindo ações corretivas e preventivas adequadas para garantir a integridade dos equipamentos e minimizar os impactos negativos causados pela corrosão.

A técnica de ruído eletroquímico (REL) tem se mostrado uma ferramenta promissora para a detecção precoce e o monitoramento da corrosão em diferentes tipos de ambientes e meios corrosivos. O ruído eletroquímico consiste na variação da corrente e do potencial elétrico ao longo do tempo devido à ocorrência de processos corrosivos, e a partir dessas flutuações, é possível medir a taxa de corrosão e

qualificar seu mecanismo (AL-MAZEEDI; COTTIS, 2004; COTTIS, 2001a; OBOT *et al.*, 2019).

Recentemente, a técnica de ruído eletroquímico tem sido empregada como um novo método para determinar a taxa de corrosão. A simplicidade dessa técnica, aliada à medição relativamente rápida, em tempo real e o baixo custo do equipamento, torna o método ideal para avaliações de corrosão *in situ* (JAMALI; MILLS, 2016). O presente trabalho propõe a aplicação da técnica de ruído eletroquímico para determinação quantitativa da taxa de corrosão e avaliação qualitativa do processo corrosivo utilizando-se dos registros gerados durante um processo de corrosão naftênica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Aplicar a técnica de ruído eletroquímico no estudo da corrosão naftênica do tipo seca do aço ASTM A335 P5 em meio oleoso, avaliando a relação entre a taxa de corrosão obtida por resistência de ruído eletroquímico e a taxa de corrosão obtida por carga de reação, viabilizando a utilização de petróleos oportunos em refinarias.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Calcular e avaliar a taxa de corrosão do aço ASTM A335 P5 com base na resistência de ruído eletroquímico de amostras sob ataque de ácido naftênico;
- Determinar e avaliar a carga de reação para cada condição experimental;
- Analisar o comportamento do processo corrosivo utilizando a técnica de ruído eletroquímico, identificando os mecanismos de corrosão generalizada /localizada por meio resistência de ruído eletroquímico e da frequência de eventos;
- Avaliar o comportamento da resistência de ruído eletroquímico ao longo do tempo

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 PETRÓLEOS OPORTUNOS

A demanda global por petróleo como fonte de energia está em constante crescimento, impulsionada pelo aumento da população e desenvolvimento econômico. Atualmente, mais de 80 milhões de barris de petróleo bruto são produzidos diariamente em todo o mundo, sendo aproximadamente 11 milhões de barris classificados como petróleo pesado. Com a diminuição dos reservatórios de petróleo convencional leve e de baixo grau °API, é amplamente reconhecido que os petróleos pesados estão substituindo-os como matéria-prima nas refinarias (SOJINU *et al.*, 2019).

As reservas de petróleo pesado são abundantes e vários países são produtores ativos desse tipo de petróleo, incluindo Canadá, Venezuela, Estados Unidos, México, Brasil, Rússia, Indonésia, China, Colômbia, Equador, Iraque, Kuwait, Arábia Saudita, Chade e Angola (SOJINU *et al.*, 2019).

Os petróleos brutos pesados são considerados um recurso energético importante, embora sua produção e processamento sejam desafiadores para serem realizados de maneira econômica. No entanto, com o aumento da demanda por energia, espera-se que a produção e processamento de petróleos pesados melhore ao longo do tempo. A eficácia das tecnologias disponíveis terá um impacto significativo na produção e processamento desses tipos de petróleo (QING, 2010).

Os petróleos pesados são caracterizados pela alta viscosidade, densidade e complexidade química, além de conterem alta acidez (elevados teores de ácidos naftênicos), alto teor de enxofre, presença de impurezas metálicas, alto teor de asfaltenos, baixo grau °API e baixa relação hidrogênio-carbono.

Esse tipo de petróleo possui um preço relativamente mais baixo em comparação com os petróleos brutos convencionais leves, o que representa uma oportunidade econômica para as refinarias aproveitarem seu baixo custo e aumentarem suas margens de lucro, por isso, são denominados “petróleos oportunos” (*opportunity oils*) (LU, 2012; QING, 2010; SOJINU *et al.*, 2019).

O preço do petróleo oportuno corresponde a aproximadamente 80% do preço do petróleo bruto convencional de boa qualidade, de alto grau API e baixo grau de contaminantes. O custo adicional associado ao processamento de petróleo bruto com

de reduzir a estabilidade térmica dos produtos derivados de petróleo (L. MARTINS *et al.*, 2018; MOHAMMED; SORBIE, 2009).

Também são responsáveis pela corrosão naftênica, também denominada corrosão naftênica ácida. Esse tipo de corrosão, ocorre em refinarias que processam petróleo de elevado teor de ácidos naftênicos, resultando em uma série de problemas no processo de refino e em equipamentos (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999).

3.2.1 Propriedades físico-químicas dos ácidos naftênicos

Petróleos ácidos são considerados um grande problema sob a perspectiva da qualidade, pois os ácidos naftênicos causam problema de corrosão em equipamentos de refinarias, oleodutos e tanques de armazenamento, aumentando consideravelmente os custos desses sistemas (TRIGGIA *et al.*, 2001).

Os ácidos naftênicos são líquidos, possuem uma coloração que varia do amarelo-pálido até o âmbar escuro e possuem odor característico de hidrocarboneto, acentuado devido as impurezas de fenol e enxofre. Sua viscosidade varia entre 40 mPa.s e 100 mPa.s.

São completamente solúveis em solventes orgânicos, porém sua solubilidade é limitada em água ($< 50 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 7), sua densidade varia entre $0,97 \text{ g cm}^{-3}$ a $0,99 \text{ g cm}^{-3}$. Apresentam propriedades surfactantes devido ao grupo funcional carboxila (COOH) que é hidrofílica, e à extremidade alicíclica que é hidrofóbica (HEADLEY; MCMARTIN, 2004).

3.2.2 Acidez e reatividade dos ácidos naftênicos

Para quantificar os ácidos naftênicos presentes no petróleo e suas frações destiladas, é utilizado como referência o NAT (Número de Acidez Total). O NAT, corresponde à massa em miligramas de hidróxido de potássio (KOH), necessárias para neutralizar um grama de amostra de petróleo cru (não refinado).

Para isso, a amostra de petróleo é dissolvida em um solvente¹ e, em seguida, é titulada com solução alcoólica de hidróxido de potássio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) até que os ácidos sejam neutralizados. A unidade do NAT, portanto, é dada em mg KOH g^{-1} (DECOTE *et al.*, 2022; EUN, 2008; MEREDITH; KELLAND; JONES, 2000).

Considerando que o petróleo contém outros compostos ácidos, tais como ácidos inorgânicos (H_2S , HCl , $\text{H}_x\text{S}_y\text{O}_z$, CO_2), mercaptanas, fenóis, aromáticos, cresóis, tiofenóis, entre outros, o NAT não reflete o conteúdo real de ácidos naftênicos. Conseqüentemente, há a ocorrência de tipos de petróleo que possuem elevados teores de NAT, mas baixo teor de ácidos naftênicos (CORREDORES, 2017).

No entanto, foi observado que há uma forte correlação matemática entre as concentrações de ácidos carboxílicos e valores de NAT maiores que $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Contudo, abaixo desse valor, a correlação diminui, indicando que outros compostos químicos além dos ácidos carboxílicos contribuem significativamente com os valores de NAT nesses óleos (MEREDITH *et al.*, 2000).

A determinação do NAT do petróleo segue as normas ASTM D664 (Método padrão para número de acidez em produtos petrolíferos por titulação potenciométrica) e ASTM D974 (Método padrão para ácido e número de base por titulação colorimétrica). Ambas as normas apresentadas medem a quantidade de todos os ácidos presentes na amostra. No entanto, as técnicas podem apresentar diferença de até 80% em seus resultados (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999).

Petróleos com valores de NAT maiores que $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$ são considerados corrosivos e são comercialmente classificados como *high-acid* (alto teor de acidez); frações refinadas são consideradas corrosivas com valores de NAT $> 1,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Entretanto, a corrosão naftênica se mostra mais expressiva em valores de NAT entre $1,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$ à 2 mg KOH g^{-1} (KANE; CAYARD, 2002; ROPITAL, 2011).

Muitos autores tentam correlacionar os valores de NAT do petróleo cru e suas frações com a taxa de corrosão de equipamentos e estruturas, sendo que o aumento do valor do NAT usualmente é um indicativo do aumento de corrosividade em aços, conforme demonstrou o trabalho de Slavcheva, Turnbull e Shone (1999).

¹ Uma solução de metil-benzeno e proan-2-ol (álcool isopropílico).

Entretanto, variações das taxas de corrosão podem ser obtidas com o mesmo valor de NAT, dependendo da natureza dos ácidos naftênicos e do tipo de liga metálica. Alguns ácidos são relativamente inertes, sendo que o NAT não representa totalmente as propriedades corrosivas do óleo bruto em específico (LAREDO *et al.*, 2004; SIXIAN *et al.*, 2014; TURNBULL; SLAVCHEVA; SHONE, 1998).

Ácidos naftênicos de baixas massas moleculares necessitam de energia de ativação mais baixa para reagirem com metais, sendo, portanto, mais corrosivos a baixas temperaturas. Ácidos naftênicos de maiores massas moleculares necessitam de uma energia de ativação maior para reagirem, sendo menos reativos a baixas temperaturas (QUING, 2010).

A corrosão naftênica, também pode ser explicada, devido ao átomo de Fe e seu íon Fe^{2+} possuírem forte afinidade com o ligante $R[CH_2]_nCOO^-$ (naftenato) em relação aos átomos de Cr, Ni, Mo, Mn e seus íons Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mo^{3+} e Mn^{2+} . Desta forma, tem-se a formação de complexo mais estáveis, como o $Fe(RCOO)_2$, resultante da corrosão naftênica (ALVISI; LINS, 2011; WU, *et al.*, 2004).

3.3 MECANISMOS DE CORROSÃO NAFTÊNICA

As refinarias e indústrias petroquímicas enfrentam problemas de corrosão, devido ao elevado teor de ácidos naftênicos em óleos crus processados. O comportamento da corrosão naftênica não é padrão, pois depende de vários fatores para sua ocorrência e desenvolvimento. Apesar de ser conhecida desde meados de 1920, somente no ano de 1956 o pesquisador W. A. Derungs estabeleceu uma relação entre ácidos naftênicos e a corrosão em refinarias.

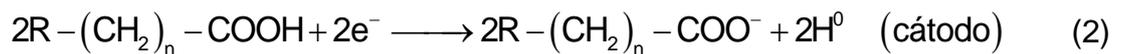
Os mecanismos de corrosão por ácidos naftênicos ainda são discutidos no meio científico, pois este tipo de corrosão está associado a múltiplos fatores como; NAT, teor de enxofre, temperatura de operação e velocidade de fluxo. Segundo Wu *et al.*, (2004), a corrosão por ácidos naftênicos possui quatro etapas principais sendo elas:

- I. Transferência das moléculas de ácido naftênico até a superfície do metal;
- II. Adsorção das moléculas de ácido naftênico na superfície metálica;
- III. Reação com os centros ativos da superfície metálica;
- IV. Dessorção dos produtos de corrosão.

A corrosão ocorre em áreas anódicas, havendo geração de hidrogênio nas áreas catódicas. Assim, para reação anódica é apresentada na equação (1) (ALVISI; LINS, 2011; SHI *et al.*, 2018).



a reação catódica é dada por:



Assim, tem-se a reação global:



e



Durante o processo de refino, os equipamentos mais afetados por esse tipo de corrosão são aqueles mais suscetíveis às altas temperaturas e a altas velocidades de fluxo. Logo, as torres de destilação, fornos, linhas de transferência, bombas, bicos de injeção, condensadores, permutadores de calor e pré-aquecedores estão mais sujeitos à corrosão (CRAIG *et al.*, 2010).

3.4 FATORES QUE INFLUENCIAM NA CORROSÃO NAFTÊNICA

3.4.1 Temperatura de operação

A corrosão naftênica é influenciada pela temperatura. Os maiores danos devido a esse tipo de corrosão ocorrem nas faixas de temperatura de 177 °C a 400 °C, havendo um pico do ataque corrosivo a 376 °C. Abaixo de 177 °C não são observados danos causados pela corrosão. Isso se deve a maior quantidade de energia de ativação necessária para desencadear a corrosão naftênica, sendo essa uma reação endotérmica (CRAIG *et al.*, 2010; YU; JIANG; GAN, 2008).

A taxa de corrosão é favorecida com o aumento da temperatura. Acima de 260 °C, os ácidos evaporam parcialmente, reduzindo a quantidade de ácido no petróleo. Contudo, a atividade corrosiva aumenta conforme aumento de temperatura. O aumento de taxas de corrosão em temperaturas superiores a 380 °C ocorre na presença de compostos sulfurados presentes no petróleo, os quais se tornam corrosivos sob determinadas condições de operação (LAREDO *et al.*, 2004; SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999; YÉPEZ, 2005).

A corrosão naftênica é mais intensa quando o ácido muda de fase e se condensa sobre o metal, produzindo sulcos distintos de corrosão a altas temperaturas. Indicando que a corrosão é mais agressiva em temperaturas ligeiramente abaixo do ponto de condensação do ácido (LAREDO *et al.*, 2004).

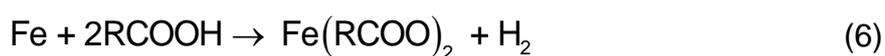
Acima de 400 °C, não são observados danos ocasionados por corrosão. Isso se deve à decomposição térmica dos ácidos naftênicos, tornando-se compostos neutros (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999). Levando à formação de CO₂, conforme a equação (5).



De acordo com Turnbull, Slavcheva e Shone, (1998), Fedorak e Clemente (2005), o produto da decomposição dos ácidos naftênicos forma um filme que inibe o ataque do metal base, diminuindo assim as taxas de corrosão acima da temperatura de 400 °C. Adicionalmente, há um decréscimo no valor de NAT e na corrosividade explicado pela evaporação dos ácidos mais leves (CORREDORES, 2017).

3.4.2 Teor de Enxofre

O conteúdo de enxofre no petróleo cru é um importante fator da corrosão naftênica, principalmente pelo fato de haver ataque corrosivo entre dois tipos de processo (ataque por ácidos naftênicos e ataque por sulfeto de hidrogênio). O processo corrosivo na presença de enxofre reativo (tais como mercaptanas, sulfetos e polissulfetos) é descrito conforme as equações a seguir (LAREDO *et al.*, 2004; TURNBULL; SLAVCHEVA; SHONE, 1998).





A equação (6), representa o ataque do ácido naftênico sobre o aço. Produz o naftenato de ferro (Fe(RCOO)_2), a partir da reação entre do ferro (proveniente do aço de equipamentos e tubulações) e os ácidos naftênicos. Devido à solubilidade em meios orgânicos, o Fe(RCOO)_2 é transportado pelo fluido, deixando a superfície metálica exposta (SPEIGHT, 2014).

A equação (7) ocorre caso haja a presença de enxofre, caracterizando a corrosão por sulfeto de hidrogênio (H_2S). O H_2S reage com o Fe(RCOO)_2 formado na equação (6), regenerando-o. Assim o ácido naftênico fica disponível para atacar a superfície metálica novamente. Na equação (8), observa-se a formação de sulfeto de ferro (FeS) por meio da reação do Fe com H_2S , o qual forma um filme protetor contra o ataque dos ácidos naftênicos (ALVISI; LINS, 2011; YÉPEZ, 2005).

Segundo Kane e Cayard (2002), em determinadas quantidades, compostos de enxofre proporcionam proteção contra corrosão. Este comportamento é resultado de uma pseudo-passivação induzida por filmes de sulfetos na superfície metálica. Laredo *et al.*, (2004) e Quing (2010) afirmam que petróleos com teor de enxofre entre 2% a 3% em massa formam camada protetiva contra a corrosão naftênica.

3.4.3 Velocidade e regime de fluxo

Conforme Slavcheva, Shone e Turnbull (1999), a velocidade de fluxo e o regime de turbulência são parâmetros de importância que também influenciam na atividade corrosiva. Assim, quanto maior a velocidade linear do óleo cru, maior é o efeito corrosivo e, conseqüentemente, maior é a taxa de corrosão.

A alta velocidade de fluxo, também é responsável pela remoção de produtos de corrosão como o Fe(RCOO)_2 , expondo assim a superfície metálica a novos ataques. Também há a remoção de substâncias que possuem características protetoras como FeS , que pode ser formar durante o processo corrosivo na presença de enxofre (ARAUJO; MATIAS; MENDONÇA, 2016).

Equipamentos e linhas de transferência de refinarias são severamente afetados pela corrosão naftênica quando a velocidade de fluxo excede 30 m s^{-1} . Velocidades entre $0,4 \text{ m s}^{-1}$ e 2 m s^{-1} apresentam efeitos corrosivos, porém menos intensos. Em velocidades superiores a 25 m s^{-1} , o aço carbono apresenta corrosão, enquanto os aços inoxidáveis AISI 316 apresentam corrosão em velocidades superiores a 120 m s^{-1} (ARAUJO; MATIAS; MENDONÇA, 2016; CRAIG *et al.*, 2010; QING, 2011).

3.4.4 Presença de vapor

Segundo Silva (2010), a corrosão naftênica também está associada à condensação, sendo mais severa em locais onde há condensação de vapores. Moura *et al.* (2017), estabelecem que os equipamentos mais afetados pela corrosão naftênica são torres de destilação atmosférica e destilação a vácuo.

A temperatura possui efeito sobre os ácidos naftênicos em fase de vapor. Assim, tem-se que o NAT da fase vapor em relação à fase líquida é maior, favorecendo a reação de corrosão na fase vapor e na interface líquido-vapor devido à uma maior concentração de ácidos naftênicos. A corrosão apresenta-se mais severa quando há fluxo bifásico, danificando principalmente saída de fornos e linhas de transferência (QU *et al.*, 2006).

3.4.5 Estrutura dos ácidos naftênicos

Turnbull, Slavcheva e Shone (1998), analisaram o comportamento corrosivo do aço 1018 em soluções de ácidos naftênicos ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$) em óleo mineral a uma temperatura de $275 \text{ }^\circ\text{C}$. Os autores concluíram que o tamanho da cadeia carbônica afeta a corrosividade dos ácidos naftênicos. A taxa de corrosão aumentou com o número crescente de átomos de carbonos da molécula, até o limite de 9 carbonos na estrutura

Em estruturas em que há mais de 9 carbonos, a corrosividade diminui. Esse comportamento é explicado pela adsorção da molécula de ácido pelo metal durante o ataque corrosivo. Ocorre um aumento da adsorção do ácido com o aumento do número de carbonos. No entanto, a partir de determinado tamanho de cadeia carbônica, pode haver uma redução dessa adsorção devido ao impedimento estérico das moléculas (YÉPEZ, 2007).

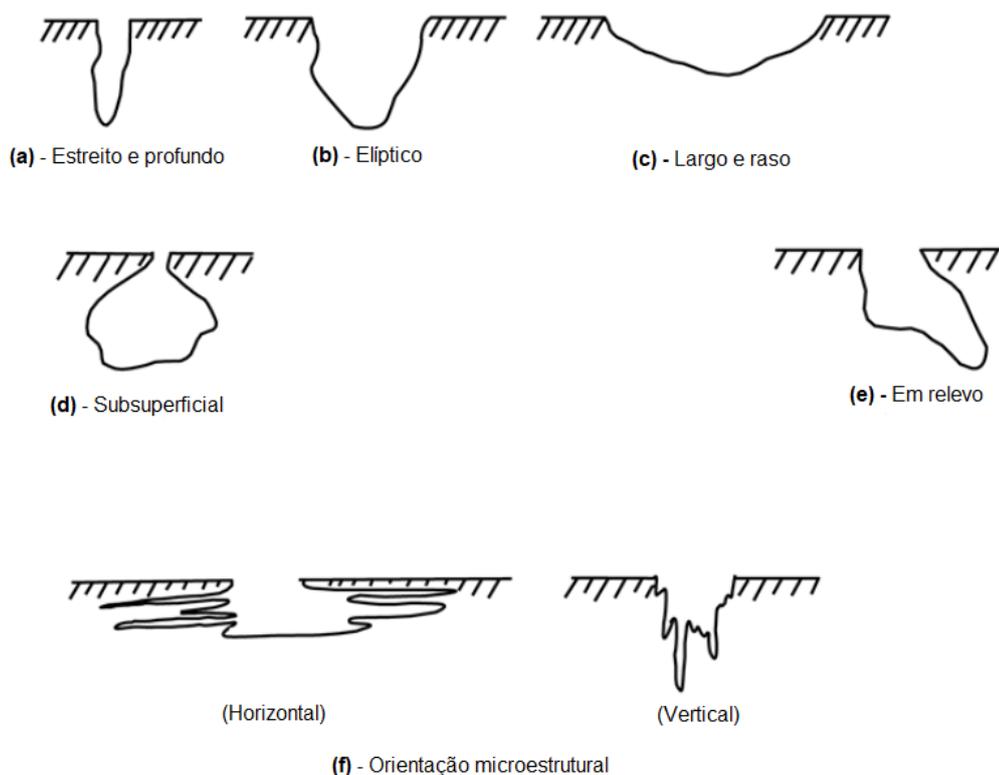
3.5 MORFOLOGIA DA CORROSÃO NAFTÊNICA

A corrosão naftênica ácida manifesta-se em diversas formas de ataque e está associada às regiões de alta velocidade de fluxo e onde há condensação de vapores ácidos, apresentando-se das seguintes formas.

A corrosão por pite (ou puntiforme) aparece em forma de pontos ou pequenas áreas localizadas na superfície metálica (FIGURA 2), são cavidades angulares. Os pites podem desenvolver vários formatos e tamanhos, sendo estreitos e profundos ou largos e rasos, também podem penetrar no metal e se desenvolver lateralmente (GENTIL, 2011).

Os pites possuem bordas acentuadas e apresentam-se agrupados na superfície metálica. A corrosão por pite causada por ácidos naftênicos, se caracteriza por pites largos e redondos, ocorrendo normalmente onde há predominância de altos valores de NAT (ALVISI; LINS, 2011; BAPTISTA, 2019; ABRANTES, 2015).

FIGURA 2 - PEFIL DE SUPERFÍCIES ATACADAS POR CORROSÃO POR PITE.

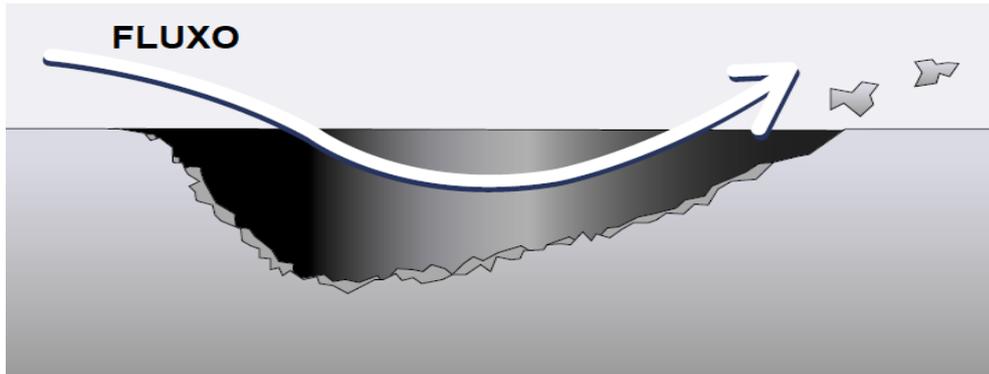


FONTE: ASTM G46-94 (2018).

A corrosão por erosão é caracterizada por estrias e sulcos formados devido aos efeitos da velocidade de fluxo (FIGURA 3), sendo mais pronunciada onde há a

ocorrência de fluxo turbulento. Assim, a superfície metálica corroída desenvolve sulcos direcionados pela alta velocidade da corrente ácida após um longo período de tempo.

FIGURA 3 - PERFIL DE SUPERFÍCIE ATACADA POR CORROSÃO POR EROSÃO.

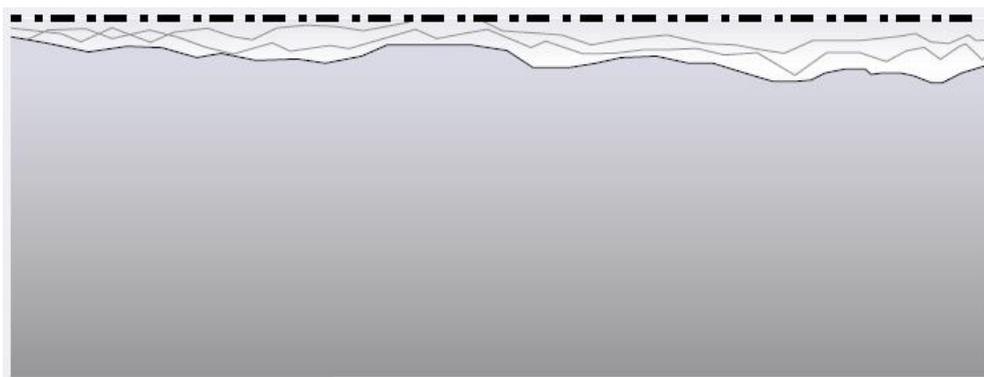


FONTE: HVAC-ENG (2023).

A corrosão generalizada, é caracterizada pela reação de oxidação que se estende por toda superfície exposta. O termo “generalizada” é utilizado com frequência como sinônimo de corrosão uniforme (PAPAVINASAM, 2014). Este tipo de corrosão possui um aspecto visual rugoso característico (FIGURA 4), semelhante à casca de laranja.

A corrosão generalizada ocorre com frequência em unidades de destilação quando há constante alternância entre petróleos ácidos com baixo teor de enxofre e petróleos não ácidos com alto teor de enxofre. Segundo Groysman (2017), esse fenômeno acontece devido aos ácidos orgânicos existentes no óleo cru, que podem dissolver o filme protetivo de FeS e atacar a superfície de aço carbono.

FIGURA 4 - PERFIL DE SUPERFÍCIE ATACADA POR CORROSÃO GENERALIZADA.



FONTE: HVAC-ENG (2023).

Uma das principais características do processo corrosivo por ácidos naftênicos é sua dinâmica, iniciando-se de forma localizada e desenvolve-se por toda a superfície metálica, evoluindo até apresentar características de corrosão generalizada (ABRANTES, 2015).

A corrosão naftênica pode ser mitigada de maneira por meio de misturas de óleos, denominadas *blend*. Um *blend* apresenta uma faixa de concentração de NAT entre 0,50 a 1,00 mg KOH g⁻¹. Contudo, essa medida não é suficiente para prevenir a corrosão no interior das torres de destilação que operam na faixa de temperatura entre 290°C e 345°C (DIAS, 2019; TOZZI *et al.*, 2015).

3.6 CUSTOS E IMPACTOS DA CORROSÃO

Os custos gerados pela corrosão ao redor do mundo são estimados em US\$ 2,5 trilhões, correspondendo a 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB) mundial referente ao ano de 2013. O emprego de práticas de controle de corrosão disponíveis pode resultar em economias estimadas entre 15% e 35% do custo total associado à corrosão (KOCH, 2017).

É importante ressaltar que esses custos geralmente não abrangem as consequências individuais relacionadas à segurança e ao meio ambiente. Experiências como quase acidentes, incidentes, paralisações forçadas e acidentes, têm demonstrado o alto custo decorrente da falta de gerenciamento adequado da corrosão (KOCH, 2017).

A corrosão não controlada apresenta riscos significativos, como vazamentos de substâncias e componentes perigosos, bem como a redução do desempenho e da confiabilidade dos equipamentos até o ponto de falha. Esses riscos colocam em perigo a segurança e o bem-estar dos funcionários das refinarias e do público em geral, além de causar danos consideráveis às unidades de processamento e, em certos casos, levar à interrupção das operações da refinaria (AL-MOUBARAKI; OBOT, 2021; WOOD *et al.*, 2013).

Os impactos humanos resultantes de acidentes, incluindo mortes, lesões, traumas, perda de renda e propriedade, podem ser particularmente devastadores. Embora menos frequentes, os impactos ambientais quando ocorrem, tendem a ser graves em uma indústria onde a produção em grande volume é a norma (AL-MOUBARAKI; OBOT, 2021).

No que se refere ao aspecto econômico, é importante ressaltar que o impacto dos fenômenos de corrosão e suas consequências em refinarias é considerável, devido aos custos relacionados à manutenção, reparo e às perdas de produção decorrentes de paralisações planejadas e não planejadas (WOOD *et al.*, 2013).

Segundo Wood *et al.*, (2013), os custos anuais relacionados à corrosão na indústria petrolífera foram estimados em cerca de US\$3,7 bilhões nos Estados Unidos, e as perdas totais em danos materiais decorrentes de acidentes graves em refinarias no período entre 1972 e 2001 totalizaram cerca de US\$5 bilhões.

Por meio de uma abordagem adequada de gerenciamento e monitoramento da corrosão, é possível alcançar economias significativas ao longo da vida útil de um equipamento. Para aprimorar o potencial dessas economias, é fundamental que o monitoramento da corrosão seja integrado a um sistema de gestão da organização, por meio da implementação de um sistema de gerenciamento de corrosão (KOCH, 2017).

3.7 CARACTERÍSTICAS DO AÇO ASTM A335 P5

As ligas de aço desempenham um papel fundamental na fabricação de equipamentos industriais, devido às suas destacadas propriedades mecânicas. Entre essas ligas, o aço ASTM A335 P5² se destaca como um material versátil, sendo uma liga Cr-Mo (cromo-molibdênio) frequentemente empregada em sistemas de condução de fluidos, como água, petróleo e gás natural. Especificamente, esse tipo de aço é amplamente utilizado em setores da indústria petroquímica e refinarias de petróleo, onde as temperaturas de operação podem atingir até 600 °C (ALIPRANDI; GUGLIELMINO; SILI, 2020; MURARIU; PLEȘU, 2015).

A utilização de aços do tipo Cr-Mo na construção de estruturas e equipamentos resistentes ao calor, que operam a altas temperaturas (> 475 °C), se deve pelo baixo custo em relação aos aços de alto desempenho. Segundo Murariu e Pleșu (2015), a adição de Mo contribui para a melhora de algumas propriedades do aço, tais como; a resistência ao desgaste, a dureza, e a restrição de crescimento de grão. Tornando o aço-cromo menos suscetível à fragilização. Além disso, a adição de Mo contribui para

² Também denominado UNS K41545

o aumento da resistência à corrosão e inibição da manifestação de pites no aço (MURARIU; PLEȘU, 2015).

O aço ASTM A335 P5 também é conhecido de maneira informal como 5 Cr - 0,5 Mo, (em referência ao seu teor médio de Cr e Mo). Esse aço apresenta resistência à corrosão e tem sido extensivamente utilizado em equipamentos sujeitos a altas temperaturas, como em componentes de fornos e tubulações de aquecedores (ALIPRANDI; GUGLIELMINO; SILI, 2020). A TABELA 1 apresenta a composição química e a TABELA 2 apresenta algumas propriedades mecânicas da liga de aço ASTM A335 P5.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA DE AÇO ASTM A335 P5 (EM %)

| Composição (%) | | |
|----------------|--------|--------|
| Elemento | Mínima | Máxima |
| P | - | 0,025 |
| S | - | 0,025 |
| C | - | 0,15 |
| Si | - | 0,50 |
| Mg | 0,30 | 0,60 |
| Mo | 0,45 | 0,65 |
| Cr | 4,00 | 6,00 |
| Fe | 95,25 | 92,05 |

FONTE: AGGEN *et al.*, (1993)

TABELA 2 – PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DO AÇO ASTM A335 P5

| Propriedade | Valor |
|----------------------|----------------------------|
| Densidade | 7,78 g cm ⁻³ |
| Resistência à tração | 415 MPa |
| Limite de escoamento | 215 MPa |
| Alongamento | 30% |
| Módulo elástico | 200 – 215 GPa |
| Força de ruptura | 28,0 – 31,0 Mpa (a 600 °C) |

FONTE: AGGEN *et al.*, (1993)

3.8 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Diversas técnicas têm sido propostas para monitorar processos corrosivos e medir taxas de corrosão. Um dos ensaios mais simples é a utilização de cupons metálicos. Sendo possível avaliar a superfície metálica exposta ao meio corrosivo mediante o monitoramento de perda de massa e inspeção visual. No entanto, essa técnica necessita, muitas vezes da parada do processo produtivo, além de não fornecer informações em tempo real (YANG *et al.*, 2008).

A utilização de cupons de perda de massa possibilita a avaliação de tipos de corrosão não uniforme, como a corrosão por pites e corrosão por frestas. Para garantir uma avaliação adequada, é necessário um tempo de exposição prolongado, a fim de permitir a iniciação da corrosão localizada. Normalmente, uma exposição mínima de três meses é adotada para a avaliação de corrosão por pites e corrosão por frestas (PERKINS, 1999).

Nos últimos anos, o mercado tem recorrido a técnicas eletroquímicas que possuem grande sensibilidade e fornecem informações instantâneas com base no movimento de cargas entre a interface metal-solução. Sendo possível realizar as medidas necessárias para combater o processo corrosivo (OBOT *et al.*, 2019).

A técnica de Resistência à Polarização Linear (RPL) é utilizada para determinar a taxa de corrosão de um eletrodo por meio de um leve ajuste no potencial aplicado, normalmente entre 10 e 20 mV, em relação ao potencial de circuito aberto do eletrodo, juntamente com a correspondente variação na densidade de corrente.

Esse procedimento envolve a polarização do eletrodo tanto catodicamente quanto anodicamente, por meio da reversão da corrente aplicada, mantendo-o nesse estado polarizado até que uma densidade de corrente estável possa ser precisamente mensurada. Essa técnica, constitui uma abordagem fundamental na avaliação da atividade corrosiva de materiais metálicos, permitindo inferências cruciais sobre a sua suscetibilidade à corrosão em ambientes específicos (PERKINS, 1999).

A RPL é uma ferramenta fundamental na caracterização da corrosão de materiais metálicos, fornecendo informações cruciais sobre sua suscetibilidade à corrosão em diferentes ambientes e condições operacionais. Essa técnica, por ser relativamente simples e oferecer resultados rápidos, é frequentemente utilizada em estudos de avaliação de materiais e na manutenção preventiva de estruturas sujeitas à corrosão.

Entretanto essa técnica necessita de um meio suficientemente condutivo, impedindo sua utilização em aplicações em áreas como petróleo e gás e outras aplicações em meios de baixa condutividade (PERKINS, 1999).

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica amplamente utilizada na caracterização e análise de sistemas eletroquímicos. Ela se baseia na aplicação de um sinal de corrente alternada de frequência variável ao sistema eletroquímico em estudo, e na medição simultânea da resposta em termos de potencial elétrico. A partir dessas medidas, é possível obter informações sobre as propriedades eletroquímicas do sistema, como resistências, capacitâncias, constantes de tempo e reações de transferência de carga.

A análise dos espectros de impedância gerados permite a avaliação detalhada da cinética e da natureza das reações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) tem uma aplicação abrangente em várias áreas, incluindo estudos de corrosão, análise de materiais, sensores eletroquímicos, eletrocatalise, entre outras. Essa técnica oferece uma compreensão profunda dos processos eletroquímicos subjacentes e é considerada um método valioso para investigações detalhadas das interações eletroquímicas.

Entretanto, uma das principais limitações da EIE é a dificuldade em alcançar condições de estabilidade ideais para sua aplicação. Devido a essa característica, seu uso é predominantemente restrito a ambientes laboratoriais controlados. Adicionalmente, é comum a necessidade de comparações com outras técnicas convencionais de monitoramento de corrosão, como o emprego de cupons de corrosão, para garantir a obtenção de resultados mais significativos e robustos. Essa abordagem complementar auxilia na validação e na precisão das conclusões obtidas por meio da EIE (HE, 2016).

A análise por distorção harmônica é uma abordagem relativamente recente na análise eletroquímica. Nessa técnica, um potencial sinusoidal de baixa frequência é aplicado a um sistema de medição de três eletrodos, e a corrente resultante é meticulosamente medida. O objetivo dessa técnica é estimar a taxa de corrosão em potenciais que estão distantes do potencial de corrosão convencional.

No entanto, há discussões na comunidade acadêmica sobre a precisão e a robustez desse método. Algumas pesquisas apontam para uma possível falta de rigor científico nessa abordagem, questionando a confiabilidade dos resultados obtidos.

Uma limitação notável é a dificuldade em validar as taxas de corrosão determinadas pela técnica de distorção harmônica por meio de outras metodologias, o que levanta certos questionamentos sobre sua confiabilidade e validade em comparação com métodos mais estabelecidos (PERKINS, 1999).

A técnica de ruído eletroquímico (REL) tem grande potencial para monitorar taxas de corrosão, podendo ser utilizada em diferentes escalas, de laboratório a processos industriais. A técnica apresenta bom desempenho até em meios de elevada resistividade iônica tais como óleos, hidrocarbonetos ou petróleo, sendo utilizada no monitoramento de taxas de corrosão desde valores muito baixos até elevados valores (SMULKO, 2006).

3.9 RUÍDO ELETROQUÍMICO

Ruído eletroquímico (REL) é o termo empregado para descrever as flutuações temporais de potencial e corrente que ocorrem em um metal durante o processo de corrosão (KEARNS *et al.*, 1996).

A técnica de ruído eletroquímico é classificada como uma técnica não destrutiva e pouco invasiva, capaz de monitorar cargas em um sistema eletroquímico ativo. Uma das maiores vantagens da técnica é a de analisar diferentes fenômenos corrosivos *in situ*, visto que as medições são realizadas em circuito aberto (E_{OCP} ³), não necessitando de qualquer tipo de perturbação de sinais externos ao sistema (HOMBORG *et al.*, 2014; OBOT *et al.*, 2019).

O estudo da técnica de ruído eletroquímico iniciou-se no final da década de 1960 e início dos anos 1970 com os trabalhos pioneiros de Iverson (1967) e Tyagai (1971). Inicialmente, as flutuações de sinais de ruído de corrente e potencial eram consideradas fontes de erros de medição, até que se verificou que poderiam fornecer informações sobre sistemas corrosivos (XIA; SONG; BEHNAMIAN, 2016).

Após anos de estudo e desenvolvimento da técnica, Eden *et al.*, (2011) criaram uma configuração de três eletrodos que poderiam ser utilizados para realizar a medição simultânea de potencial e corrente, sendo essa a configuração mais utilizada

³ Open Circuit Potential (Potencial de Circuito Aberto).

na realização de medições de ruído eletroquímico atualmente (SMULKO; DAROWICKI; ZIELIŃSKI, 2007).

Diversas são as fontes de ruído provenientes de fenômenos corrosivos, como flutuações de reações catódicas e anódicas, dissolução, quebra e formação de camadas na superfície metálica. Variações na concentração do eletrólito próxima à superfície metálica, iniciação e passivação de corrosão por fenda ou pite e flutuações nas taxas de transporte de massa também podem contribuir (PAPAVINASAM, 2014).

A análise das flutuações espontâneas de potencial e corrente são utilizadas para fornecer informações sobre a magnitude e os diferentes processos corrosivos, tais como corrosão generalizada e a corrosão por pite. Ao realizar o tratamento estatístico dos dados de ruído eletroquímico, obtém-se a resistência ao ruído eletroquímico (R_n), a qual pode ser relacionada com a perda de massa e a taxa de corrosão. Em conjunto com outras estatísticas, pode-se também classificar o tipo de processo corrosivo. Contudo, é importante ressaltar que a técnica ainda não está completamente desenvolvida por essa análise (ANITA *et al.*, 2006; COTTIS., 2006; KORZAN, 1994).

O uso desta técnica de REL tem aumentado nos últimos anos, principalmente para o monitoramento do desempenho de inibidores de corrosão, no monitoramento de formação de filmes finos e no estudo de corrosão de aço com revestimento orgânico (ALVES, 2017; LEGAT, 2000; MANSFELD; LEE; ZHANG, 1998).

3.9.1 Características do Ruído Eletroquímico

Ao avaliar um metal, nota-se que há diferenças em sua estrutura, tensões internas, contornos de grão e fases distintas. Este metal, quando mergulhado em um eletrólito corrosivo, ao longo de toda sua estrutura há formação de pilhas galvânicas. Essas pilhas são formadas por zonas catódicas e anódicas que são instáveis, podendo se inverter, aparecer e desaparecer no decorrer do tempo de forma espontânea, ocorrendo também várias vezes por segundo (FÓFANO; JAMBO, 2007; HASS, 2013).

Ao ligar eletricamente duas peças metálicas de igual composição e tamanho, consideradas idênticas, e mergulhá-las simultaneamente no mesmo eletrólito, as zonas eletroquímicas desses metais não serão semelhantes. Porém, o somatório das zonas anódicas em uma das peças de metal pode ser, num determinado momento,

maior ou menor em relação à outra peça. Havendo a possibilidade de transição de elétrons de um metal para o outro (FÓFANO; JAMBO, 2007).

Ao se monitorar os transientes de corrente e potencial de duas peças metálicas interligadas, é possível observar que em casos característicos de corrosão uniforme, são identificados transientes de baixa amplitude de corrente. Em casos onde o fenômeno predominante é o da corrosão localizada, podem ser observadas correntes elevadas e com duração bem definida. Fenômenos como formação de filmes passivos e sua ruptura alteram e geram flutuações no potencial dos eletrodos. As flutuações de corrente e potencial ao longo do tempo são denominadas ruído eletroquímico de corrente e ruído eletroquímico de potencial (AL-MAZEEDI; COTTIS, 2004).

Para efetuar medições de ruído, é utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo dois deles denominados eletrodos de trabalho (ET), fabricados do mesmo material. O terceiro eletrodo é denominado eletrodo de referência (ER), que deve apresentar baixo ruído, (deverá ser fabricado em um material mais resistente à corrosão). O ruído de corrente é a perturbação da corrente medida entre os dois eletrodos de trabalho nominalmente idênticos. O ruído de potencial é mensurado entre o par de eletrodos de trabalho em relação ao eletrodo de referência (AL- MAZEEDI; COTTIS, 2004; HASS, 2013; YANG; CHIANG, 2010, COTTIS; TURGOOSE, 1999).

3.10 MEDIÇÕES DE RUÍDO ELETROQUÍMICO

3.10.1 Ruído Eletroquímico de Potencial

Existem, fundamentalmente, dois métodos para realizar a medição do ruído de potencial. Medir o potencial de um eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência de baixo ruído. O segundo método é medir o potencial entre dois eletrodos de trabalho equivalentes. Nesse caso, ambos os eletrodos geralmente produzem quantidades iguais de ruído, resultando na soma das potências de ruído e um desvio-padrão do ruído que é $\sqrt{2}$ vezes maior do que o de um único eletrodo (COTTIS; TURGOOSE, 1999).

O método utilizado pode impactar significativamente a medição do potencial de ruído. Quando um eletrodo de referência é utilizado, a diferença de potencial geralmente é relativamente grande, na faixa de 100 mV à 1 V (ou mais). A medição

de pequenas flutuações nessa alta voltagem é relativamente difícil (BAPTISTA, 2019; HASS, 2013).

Por outro lado, o uso de dois eletrodos idênticos tenderá a perder qualquer mudança transitória inicial no potencial, devido, por exemplo, ao desenvolvimento de produtos de corrosão, porque os dois eletrodos idênticos tendem a sofrer o mesmo deslocamento de potencial (COTTIS; TURGOOSE, 1999).

É amplamente observado na comunidade acadêmica e científica que os usuários da técnica de ruído eletroquímico têm uma preferência consolidada em realizar as medições de ruído de corrente entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência.

Essa abordagem é adotada devido às vantagens proporcionadas pela medição da diferença de corrente entre esses dois eletrodos, permitindo uma análise mais precisa e confiável dos sinais eletroquímicos associados à ocorrência de corrosão e outros fenômenos relevantes. A utilização de um eletrodo de referência confiável é essencial para estabelecer um ponto de referência estável e minimizar interferências externas que possam comprometer a precisão das medições.

3.10.2 Ruído Eletroquímico de Corrente

Assim como ocorre com o ruído de potencial, existem duas abordagens para a medição do ruído de corrente. A primeira abordagem consiste na medição da corrente que flui em um eletrodo de trabalho controlado potenciostaticamente. Essa metodologia oferece algumas vantagens quando aplicada, especialmente no estudo de transientes individuais.

Como o potencial do eletrodo é mantido constante, ocorre pouca ou nenhuma variação de corrente relacionada ao carregamento e descarregamento das capacitâncias de dupla camada. No entanto, é importante ressaltar que, devido ao controle de potencial, não é possível medir o ruído de potencial no mesmo eletrodo (COTTIS, TUGOOSE, 1999).

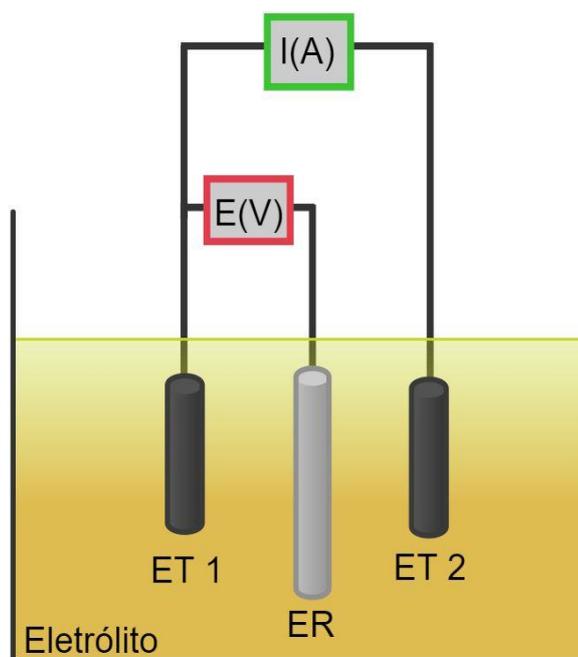
A segunda forma de medir a corrente é por meio da medição da corrente que flui entre dois eletrodos de trabalho. Essa abordagem possui a vantagem de permitir que o potencial dos eletrodos alcance seu próprio nível. Além disso, possibilita a medição simultânea do ruído de potencial do par de eletrodos de trabalho acoplados e do ruído de corrente (COTTIS, TUGOOSE, 1999).

Ambos os métodos possuem suas respectivas vantagens. O primeiro método é mais adequado quando se pretende estudar transientes de corrente individuais, como em estudos de corrosão por pites. Já o segundo método é o mais indicado quando se necessita registrar simultaneamente a corrente e do ruído de potencial (COTTIS, TUGOOSE, 1999).

No entanto, obtém-se uma maior confiabilidade nos resultados ao medir o ruído de corrente e o ruído de potencial simultaneamente, referentes ao mesmo sistema em estudo. Esse fato é de particular importância em processos caracterizados por relativa falta de reprodutibilidade, como é o caso da corrosão localizada (SILVA, 2010).

A corrente pode ser medida utilizando um amperímetro conectado entre dois eletrodos de trabalho imersos no eletrólito. Os sinais de potencial eletroquímico são medidos por meio de um voltímetro conectado a um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência de baixo ruído (DOMINGUES, 2010; FÓFANO; JAMBO, 2007). A FIGURA 5 apresenta um esquema simplificado de medição de sinais de ruído eletroquímico.

FIGURA 5 - ESQUEMA DE MEDIÇÃO DE SINAIS DE RUÍDO ELERTOQUÍMICO.



Legenda: ET1: eletrodo de trabalho 1, ET2: eletrodo de trabalho 2, ER: eletrodo de referência.
FONTE: Autor (2023).

3.11 AVALIAÇÃO DE SINAIS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO

Os sinais de ruído eletroquímico podem ser analisados por três diferentes métodos diferentes, sendo eles: avaliação estatística, avaliação no domínio do tempo e avaliação no domínio da frequência (DOMINGUES, 2010; FÓFANO; JAMBO, 2007). A análise estatística concentra-se nas propriedades estatísticas dos sinais de corrente e potencial coletados de forma contínua ao longo do tempo, relacionando-as com eventos corrosivos conhecidos (COTTIS; TURGOOSE, 1999). Tratando-se de um evento aleatório, não é possível prever o valor exato de um sinal de ruído em um momento específico. Por isso, só podem ser descritos por suas propriedades estatísticas ou espectro de potências (COTTIS, 2001b).

As ferramentas estatísticas constituem uma abordagem rápida e simples para a análise de sinais de ruído eletroquímico. A resistência de ruído eletroquímico (R_n) é definida como a relação entre o desvio-padrão do potencial (σ_E) e o desvio-padrão da corrente (σ_I), conforme expresso na equação (9).

Os valores de R_n são considerados análogos aos valores de resistência à polarização (R_p). Embora não forneçam diretamente a taxa de corrosão, é possível estimá-la utilizando as relações de Stern-Geary (AL-MAZEEDI; COTTIS, 2004; TAN; BAILEY; KINSELLA, 1999).

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \quad (9)$$

Este método produz resultados mais precisos em meios onde a corrosão uniforme é predominante. Nestes casos, os resultados podem ser utilizados como dados comparativos com a técnica de resistência à polarização linear (RPL). No entanto, quando a corrosão localizada ocorre, há desvios para valores mais elevados em relação aos resultados obtidos com a técnica de resistência de polarização linear (FÓFANO; JAMBO, 2007).

De modo a normalizar os valores de R_n , é necessário multiplicá-los pela área da espécie avaliada (área do eletrodo), resultando na unidade padrão de polarização: $\Omega \text{ cm}^2$. Durante a análise do método de resistência de ruído, é importante ressaltar que o ruído de potencial deve ser medido em relação a um eletrodo de referência. Além disso, a interface metal-solução é considerada uma fonte de ruído, a resistência

da solução deve ser desconsiderada, e os eletrodos de trabalho devem ser nominalmente idênticos (COTTIS; TURGOOSE, 1999; COTTIS, 2001a).

Na análise do domínio da frequência, a amostragem de sinal é semelhante ao método de análise estatística e ao método de domínio do tempo. Porém o sinal é transformado para o domínio da frequência. A análise baseia-se na ordem dos dados obtidos, sendo duas transformações comuns utilizadas, a transformada rápida de Fourier (TRF) e o método da máxima entropia (MME).

Ambas as transformações, fundamentam-se na densidade espectral de potência, que representa a potência associada a cada frequência de sinal. Ao calcular a relação entre a densidade de potência e a frequência, obtém-se a densidade espectral de potência (DSP). O potencial é representado em $V^2 \text{ Hz}^{-1}$ e a corrente em $A^2 \text{ Hz}^{-1}$ (DOMINGUES, 2010; FÓFANO; JAMBO, 2007).

Embora o método da máxima entropia é considerado o mais adequado para análise de REL, ele é pouco utilizado em estudos relacionados a corrosão, sendo empregados programas computacionais disponíveis tanto para a TRF e para o MME. Para a condução de análises de corrosão por meio da DSP, é necessário obter os dados de potencial ou corrente em um determinado período e com uma frequência de aquisição de dados específica.

A abordagem qualitativa mais simples para análise de dados de ruído é a avaliação visual dos dados de ruído ao longo do tempo. Trata-se de uma análise relativamente simples, a qual fornece informações referentes ao tipo de corrosão. Por exemplo, a forma e a frequência da ocorrência de transientes de corrente e potencial são consideradas indicações de formação de pites de corrosão e sua repassivação ou propagação (JAMALI; MILLS, 2016).

3.12 MÉTODO *SHOT NOISE*

A metodologia *shot-noise*, desenvolvida por Al-Mazeedi e Cottis (2004), é utilizada para análise de dados de ruído eletroquímico. Essa técnica fundamenta-se na transferência de carga, que ocorre durante a transferência de elétrons, na interface metal-solução, gerando pulsos de carga. Essas reações não se correlacionam e são aleatórias, sendo o número de pulsos variável ao longo do tempo.

O *shot-noise* é produzido pela corrente em forma de pacotes de carga independentes e de curta duração, resultando em uma amostra de distribuição

binomial. Caso o número de pulsos seja consideravelmente elevado, ele se aproxima de uma distribuição normal com propriedades conhecidas (AL-MAZEEDI; COTTIS, 2004).

No contexto de ruído eletroquímico, o processo anódico é considerado o gerador dos pulsos de carga, enquanto o processo catódico é fixo, sem ruído eletroquímico, e limitado pela densidade de corrente (COTTIS, 2001).

Ao aplicar esta teoria aos sinais de ruído eletroquímico, é possível obter três parâmetros: a corrente de corrosão (I_{corr} , equação (10)), a carga média de cada evento ($Q_{\text{MÉD}}$, equação (11)); e a frequência de eventos de corrosão (f_n , equação (12)); também chamada frequência característica. No entanto, somente dois desses parâmetros independentes conforme a equação (13) (AL-MAZEEDI; COTTIS, 2004).

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_n} \quad (10)$$

$$Q_{\text{MÉD}} = \frac{\sigma_E \sigma_I}{Bb} \quad (11)$$

$$f_n = \frac{I_{\text{corr}}}{Q_{\text{MÉD}}} = \frac{B^2 b}{\sigma_E^2} \quad (12)$$

$$I_{\text{corr}} = Q_{\text{MÉD}} f_n \quad (13)$$

Nessas equações “ σ_E ” e “ σ_I ” representam, respectivamente os valores de desvio-padrão de potencial e o desvio-padrão de corrente, “B” é o coeficiente de Stern - Geary, em V década⁻¹, “b” é a frequência de operação do equipamento em Hz, e “ f_n ”, a frequência de eventos de corrosão em Hz cm⁻². Os valores de f_n fornecem uma estimativa da quantidade de eventos que ocorrem durante um intervalo de amostragem de cálculo (AL-MAZEEDI; COTTIS, 2004; COTTIS, R. A., 2001).

A natureza dos processos de corrosão está relacionada aos parâmetros f_n e $Q_{\text{MÉD}}$, sendo f_n um parâmetro importante para definir o tipo de fenômeno corrosivo que está acontecendo durante o processo. Valores altos de f_n indicam reações em toda superfície metálica, decorrente de corrosão uniforme. Valores baixos de f_n indicam

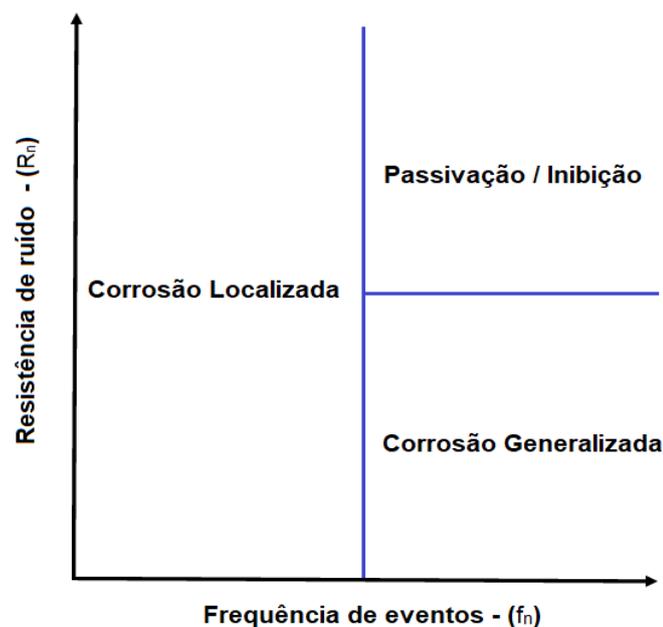
remoção de grandes quantidades de material, levando à corrosão localizada em locais específicos (COTTIS, 2001a).

Elevados valores de $Q_{MÉD}$ indicam a ocorrência de corrosão localizada, sendo esperado que esse parâmetro está associado a uma considerável perda de massa em um evento específico. (COTTIS, 2001a). O parâmetro de I_{corr} é utilizado para descrever a taxa de corrosão média (AL-MAZEEDI; COTTIS, 2004; COTTIS, 2001a; JAMALI; MILLS, 2016; UPADHYAY *et al.*, 2014).

É possível representar graficamente os parâmetros de frequência característica em relação a resistência de ruído eletroquímico ($f_n \times R_n$), correlacionando-os com tipo de fenômeno corrosivo que ocorreu no processo (FIGURA 6). Esta análise de mapeamento foi realizada por Al-Mazeedi e Cottis (2004), concluindo que;

- Elevados valores de f_n e elevados valores R_n indicam corrosão generalizada com formação de filme protetor, resultando em passivação e proteção;
- Elevados valores de f_n e baixos valores de R_n indicam corrosão generalizada sem formação de filme protetor;
- Baixos valores de f_n indicam corrosão localizada.

FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA POR AL-MAZEEDI E COTTIS (2004).



FONTE: Adaptado de ABRANTES, (2015).

3.13 O ESTADO DA ARTE

Embora tenha havido avanços nos estudos relacionados à corrosão por ácidos naftênicos nos últimos anos, esse tipo de corrosão ainda não foi totalmente compreendido. Isso ocorre devido à complexa inter-relação dos fatores envolvidos, tais como NAT, atividade dos ácidos naftênicos e parâmetros de controle do processo. Além disso, a susceptibilidade do metal à corrosão e a distribuição de pontos de ebulição e decomposição dos ácidos naftênicos dificultam o entendimento da corrosão naftênica para diferentes tipos de óleos (ABRANTES, 2015).

Devido à baixa condutividade iônica do petróleo bruto, é inviável a utilização de técnicas de corrente contínua. Neste caso, o REL apresenta-se como uma boa alternativa, pois é uma técnica não destrutiva, que pode ser utilizada para monitorar a corrosão em uma variedade de ambientes, incluindo aqueles altamente corrosivos (YANG; CHIANG, 2010).

A técnica de ruído eletroquímico é particularmente útil para o monitoramento da corrosão em sistemas que não podem ser facilmente acessados, como tubulações e tanques de armazenamento. Também pode ser utilizada em conjunto com outras técnicas, tais como a espectroscopia de impedância e polarização eletroquímica. A combinação dessas técnicas pode fornecer informações mais detalhadas sobre a corrosão e permitir a identificação de problemas rapidamente (COTTIS; TURGOOSE, 1999; LEGAT; DOLECEK, 1995; PERKINS, 1999).

No ano de 2010, o Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) iniciou os estudos sobre a avaliação da corrosão naftênica pela técnica de ruído eletroquímico. Silva (2010) comparou os resultados de ruído eletroquímico com a resistência a polarização linear, testando a aplicabilidade da técnica eletroquímica. Os meios de análise eram constituídos de óleo mineral e ácidos naftênicos nas concentrações de 0,5 %, 2 %, 10 % e 25 %, em massa, utilizando temperaturas de 25 °C e 60 °C. Em experimentos de voltametrias cíclicas, foi utilizada varredura de potencial entre -1 V a 2,5 V, com velocidade de 1 mV s⁻¹. Na técnica REL foram utilizadas as frequências de operação de equipamento (f) e de aquisição de dados (f_s) de 500 Hz e 100 Hz, respectivamente.

Silva (2010) concluiu que a técnica de resistência à polarização linear não foi sensível o suficiente para as condições avaliadas, devido aos elevados valores de

resistência encontrados. Por outro lado, o ruído eletroquímico gerou taxas de corrosão detectáveis, indicando que pode ser utilizada no monitoramento da corrosão naftênica.

Rios (2011) avaliou a corrosão do aço AISI 1020 em meio de solução de óleo mineral e ácidos naftênicos, utilizando técnicas de detecção de espectroscopia de impedância eletroquímica e de REL. Também foi realizada a análise de sinais de ruído empregando transformada de *wavelet* (ondaleta). Por meio dos diagramas de distribuição de energia, foi observado que houve maior tendência de corrosão por pites em meios onde a concentração de H₂S e o teor de água eram maiores. Em meios com maiores concentrações de ácidos naftênicos, houve a predominância de corrosão generalizada.

Hass *et al.*, (2014) utilizaram a técnica de REL em meio oleoso para avaliar o efeito do NAT no comportamento de aços inoxidáveis. Este método se mostrou apropriado para soluções de alta resistividade iônica e suscetíveis a processos de corrosão por ácidos naftênicos. O estudo avaliou a influência da temperatura (25 °C, 65 °C e 120 °C) e do NAT (0,5 mg KOH g⁻¹, 1,5 mg KOH g⁻¹ e 2,5 mg KOH g⁻¹) na corrosão do ácido naftênico em aço inoxidável AISI 316. Os autores utilizaram a técnica proposta por Al-Mazzeedi e Cottis (2004), *shot noise*, para investigar os efeitos da temperatura e acidez na corrosão. Os resultados mostraram que com a elevação da temperatura houve uma tendência à corrosão uniforme e ao ataque localizado no contorno de grãos.

Sixian *et al.*, (2014) investigaram a taxa de corrosão a altas temperaturas em meio naftênico em amostras de aço ASME SA210C e A335 P5. As temperaturas de trabalho foram de 240 °C, 280 °C, 320 °C e 360 °C, visando investigar o comportamento corrosivo sob a influência de turbulências. As taxas de fluxo estudadas foram 30 m s⁻¹ e 100 m s⁻¹. As amostras foram posicionadas em dois ângulos diferentes (0° e 90°) em relação ao sentido de fluxo. O meio corrosivo utilizado na avaliação foi uma solução de dibenzil tolueno e ácido naftênico, resultando em um NAT de 4,6 mg KOH g⁻¹. A avaliação da taxa de corrosão em foi realizada por perda de massa.

Os autores concluíram que o ângulo de fluxo influencia na taxa de corrosão de ambos os tipos de aço, podendo chegar a uma diferença de até 50% na perda de massa, dependendo do ângulo no qual a amostra se encontra. Também foi observado que a estrutura metalúrgica do metal possui influência no processo de corrosão naftênica, sendo que a perlita foi mais atacada pela corrosão em relação à ferrita.

Abrantes, (2015) estudou a aplicação da técnica de REL para reavaliar parâmetros de controle e monitoramento da corrosão por ácidos naftênicos em condições críticas de processo. O material utilizado foi o aço ASTM A335 P5 em meios oleosos, considerando diferentes concentrações de NAT e diferentes temperaturas.

Nesse estudo, foi observado que a temperatura foi a variável predominante no ataque corrosivo, evidenciando o aumento na carga de reação com o aumento da temperatura. Por meio da avaliação da resistência de ruído e da frequência de eventos, foi concluído que a corrosão localizada foi mais comum em temperaturas mais baixas, enquanto a corrosão generalizada foi mais incidente acima de 160 °C.

Nery (2018), avaliou o efeito da agitação no comportamento corrosivo do aço ASTM A335 P5 em meio oleoso em diferentes temperaturas (50 °C, 100 °C, 150 °C, 175 °C e 200 °C) empregando a técnica de REL. Também foi avaliada a velocidade rotacional do meio (0 RPM, 200 RPM e 400 RPM) e diferentes concentrações de ácidos naftênicos (NAT 0 mg KOH g⁻¹, NAT 2,5 mg KOH g⁻¹, NAT 8 mg KOH g⁻¹ e de NAT 28 mg KOH g⁻¹). A técnica se mostrou sensível na detecção de todas as variações dos parâmetros (NAT e temperatura), tornando-se viável quantitativamente para avaliação dos processos corrosivos por ácidos naftênicos.

A utilização da técnica de REL, emerge como uma alternativa viável e altamente confiável no monitoramento de processos corrosivos, fornecendo informações acerca da taxa de corrosão e do tipo de mecanismo corrosivo em vigor. Adicionalmente, por meio dessa técnica, é possível obter informações sobre o tipo de processo corrosivo, viabilizando o desenvolvimento de medidas preventivas adequadas. Considerando a constante ocorrência de corrosão por acidez naftênica nas refinarias de petróleo, a aplicação da técnica de REL no monitoramento de equipamentos e estruturas nessa indústria revela-se indispensável e de extrema importância.

O presente trabalho tem como contribuição principal a comparação das taxas de corrosão por meio de duas abordagens distintas: a resistência de ruído eletroquímico e a carga de reação. A técnica de resistência de ruído eletroquímico permitiu a análise das flutuações temporais de potencial e corrente, possibilitando uma avaliação da taxa de corrosão. Por outro lado, a abordagem da carga de reação possibilitou a quantificação da taxa de corrosão com base na quantidade de carga envolvida no processo corrosivo. Essas duas abordagens proporcionaram uma visão

abrangente e complementar da corrosão, permitindo uma análise mais completa e precisa do fenômeno estudado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SISTEMA DE REAÇÃO

O sistema de reação utilizado na obtenção de dados de ruído eletroquímico deste trabalho foi composto por:

a) Reator:

- Reator;
- Potenciostato -Galvanostato / ZRA, marca Gamry, modelo ESA Reference 600;
- Eletrodos de trabalho (ASTM A335 P5) e de referência (AISI 316);
- Tubos pneumáticos em poliuretano (PU) - 4 mm;
- Válvulas pneumáticas de bloqueio de fluxo;
- Sonda de corrosão;
- Serpentina para resfriamento dos gases antes de tratamento;
- Rotâmetros (para controle de vazão de gás nitrogênio);
- Termopar (tipo J) e Medidor de pressão digital.

b) Reagentes:

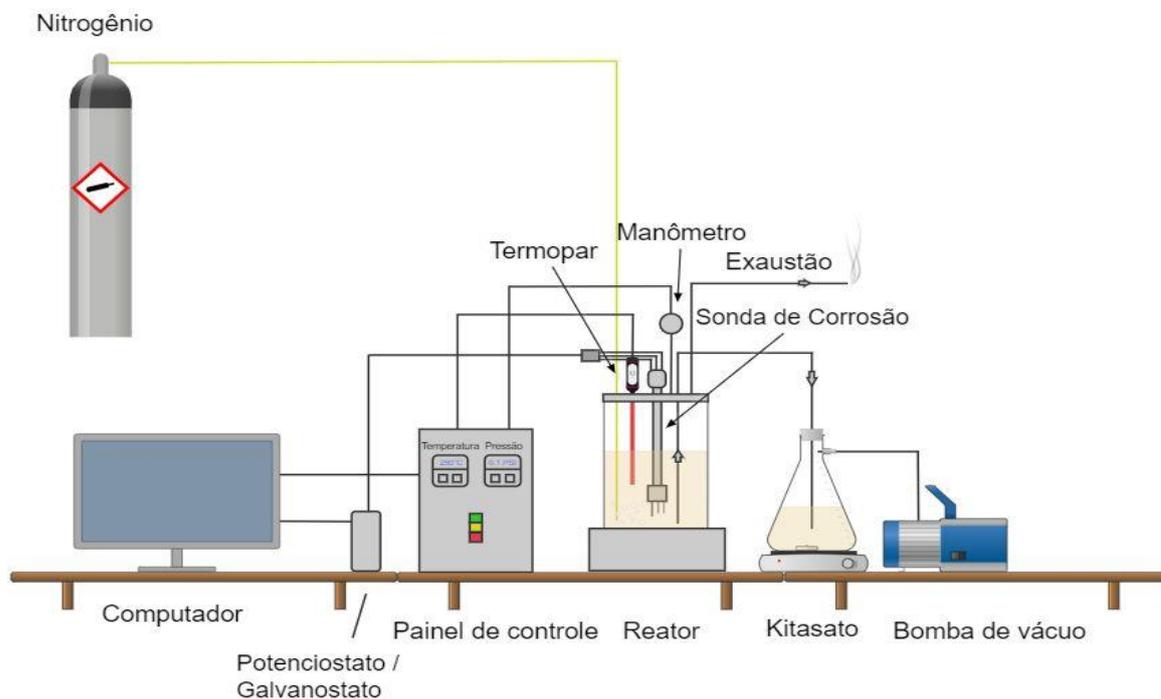
Os reagentes utilizados nos ensaios foram óleo mineral (vaselina líquida P.A, NEON – 100%, CAS: 8009-03-8) e, mistura comercial de ácidos carboxílicos alquil-ciclopentanos (Sigma Aldrich, 100%, CAS: 1338-24-5). Para a inertização do sistema reacional, foi utilizado gás nitrogênio (99,9%).

c) Periféricos:

- Computador com software Gamry ESA 410 (aquisição e leitura de dados);
- Kitasato (5000 mL) para abastecimento do reator;
- Bomba a vácuo (Tecnal, TE-058);
- Controlador de temperatura e pressão, tipo PID (Proporcional-Integral e Derivativo), marca Novus, modelo N1200, conectado ao painel elétrico;

A FIGURA 7 apresenta, de forma esquemática, a unidade experimental para simulação de corrosão naftênica em escala de bancada, para obtenção de dados de ruído eletroquímico.

FIGURA 7 - SISTEMA DE TESTE DE RUÍDO ELETROQUÍMICO POR CORROSÃO NAFTÊNICA.



FONTE: Autor (2023).

4.2 REATOR

Todos os testes realizados neste trabalho foram executados em reator do tipo vaso fechado de geometria cilíndrica, usinado em liga de alumínio 6351. A TABELA 3 mostra a composição química da liga de alumínio que compõe o reator.

TABELA 3 - COMPOSIÇÃO NOMINAL DA LIGA DE ALUMÍNIO 6351

| Composição (%) | Al | Cu | Fe | Mg | Mn | Si | Ti |
|----------------|----|------|------|-----------|-----------|------------|------|
| | * | 0,10 | 0,50 | 0,4 - 0,9 | 0,4 - 0,9 | 0,7 - 1,30 | 0,20 |

* Balanço

FONTE: NERY (2010).

O reator possui 120 mm de diâmetro e 311 mm de comprimento, com volume de interno de 3,52 dm³ (FIGURA 8). Considerando que o reator funciona como uma gaiola de Faraday, para inibir possíveis interferências eletrostáticas e eletromagnéticas do

sistema de aquecimento, a carcaça do reator foi conectada a um fio terra flutuante do equipamento de aquisição de dados (BAPTISTA, 2019; JAMALI; MILLS, 2016).

FIGURA 8 - REATOR ELETROQUÍMICO EM USO.



FONTE: BAPTISTA, (2019).

A parte superior do reator possui uma tampa com flange fixada por quatro parafusos. Para vedação, foi utilizado um anel de borracha envolto em papel alumínio, instalado entre a tampa e o bocal do reator. O centro da tampa do reator possui um orifício rosqueado para introdução da sonda de corrosão. Também há outras duas entradas rosqueadas destinadas ao sensor de temperatura (termopar – tipo J) e ao manômetro. As três entradas do tipo engate rápido são destinadas à entrada de gás nitrogênio, à exaustão de vapores e a remoção da solução de petróleo simulado do reator após os testes (FIGURA 9).

O aquecimento do reator foi realizado utilizando uma resistência elétrica externa fixada ao reator, sendo que seu controle de temperatura foi realizado por meio de um microcontrolador conectado ao termopar localizado no interior do vaso. Além disso, o reator foi isolado termicamente com uma camada de lã de vidro.

FIGURA 9 - ENTRADAS E SAÍDAS NO REATOR.



Legenda: a) Entrada de N₂, b) Entrada do sensor de temperatura, c) Saída de gases, d) Entrada de sensor de pressão, e) Entrada de alimentação de solução.

FONTE: BAPTISTA, (2019).

4.3 ALIMENTAÇÃO DE NITROGÊNIO (N₂)

O nitrogênio desempenha um papel importante como um gás inerte para prevenir a oxidação e a combustão do óleo mineral em altas temperaturas. Sua presença no interior do reator permite a circulação dos gases gerados e sua saída do sistema.

Antes do início de cada experimento, procedeu-se a desaeração das soluções de petróleo simulado no interior do reator para remoção do gás oxigênio remanescente. Isso se deve ao fato de que a presença do gás oxigênio no início dos experimentos pode afetar os valores obtidos nos testes.

A vazão de nitrogênio foi controlada por dois rotômetros posicionados próximos à capela de exaustão do reator. O primeiro rotômetro era responsável por controlar a vazão de gás que chegava no sistema, o segundo controlava a vazão do gás na entrada do reator. A vazão de 1 dm³ min⁻¹ de N₂ na entrada do reator foi mantida constante em todos os experimentos, mantendo o reator com uma pressão manométrica de 0,1 psig.

4.4 ELETRODOS E SONDA DE CORROSÃO

Na região central da tampa do reator, encontra-se um orifício projetado para a inserção da sonda de corrosão. A sonda estabelece contato direto com o meio corrosivo e nela são acoplados os eletrodos de trabalho e de referência. Na porção superior da sonda, estão presentes conexões nas quais os cabos do sistema de aquisição de dados são fixados, permitindo o registro das variações de corrente e potencial ao longo do tempo.

Na porção inferior da sonda, procedeu-se à conexão dos eletrodos de trabalho e do eletrodo de referência. Ambos os eletrodos de trabalho foram fabricados utilizando o aço ASTM A335 P5, enquanto o eletrodo de referência foi confeccionado em aço inoxidável AISI 316. Todos os eletrodos eram maciços, de geometria cilíndrica e apresentaram uma rosca interna para o acoplamento adequado na sonda de corrosão.

As medidas dos eletrodos utilizados neste trabalho são apresentadas na TABELA 4. A composição química dos eletrodos (TABELA 5) foi analisada via técnica de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS), sendo seus espectros apresentados na FIGURA 10.

TABELA 4 - DIMENSÕES DOS ELETRODOS UTILIZADOS NA CONDUÇÃO DOS TESTES

| Material | Diâmetro (mm) | Comprimento (mm) | Área exposta (mm ²) |
|--------------|---------------|------------------|---------------------------------|
| ASTM A335 P5 | 6,2 | 31,2 | 637,9 |
| AISI 316 | 5,2 | 43,0 | 723,7 |

FONTE: Autor (2023)

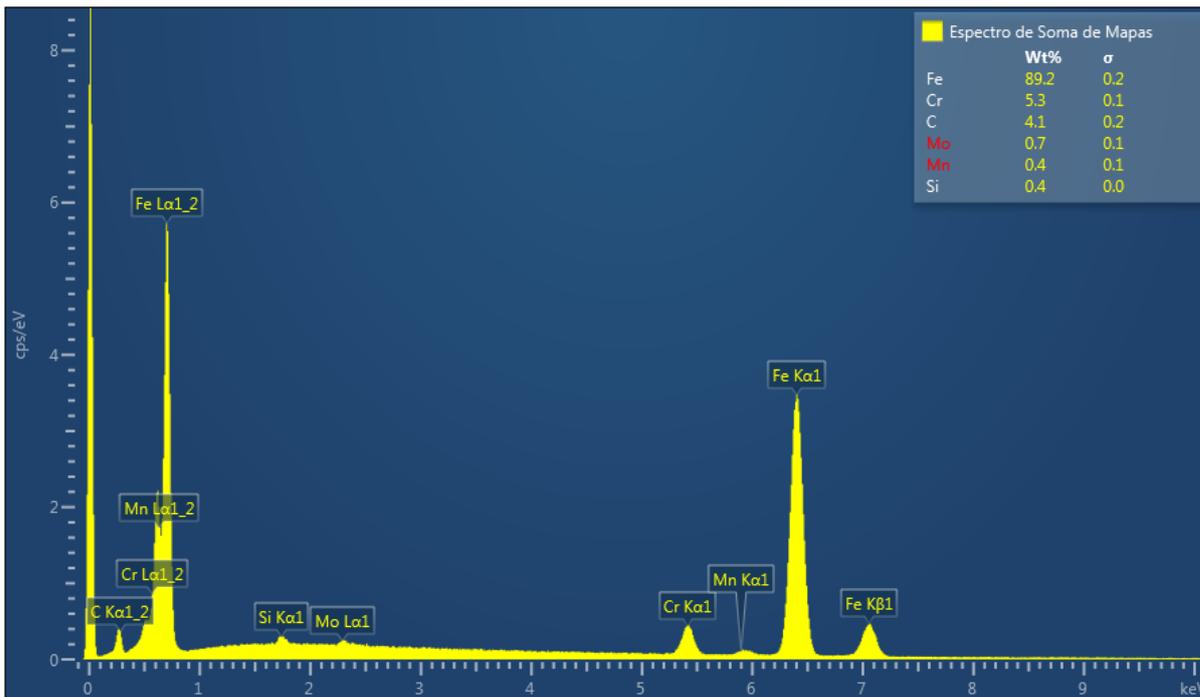
TABELA 5 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ELETRODOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS

| Eletrodo de trabalho (ASTM A335 P5) | | | | | | |
|-------------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Composição | Fe | Cr | C | Mo | Mn | Si |
| (%) | 89,2 | 5,3 | 4,1 | 0,7 | 0,4 | 0,4 |

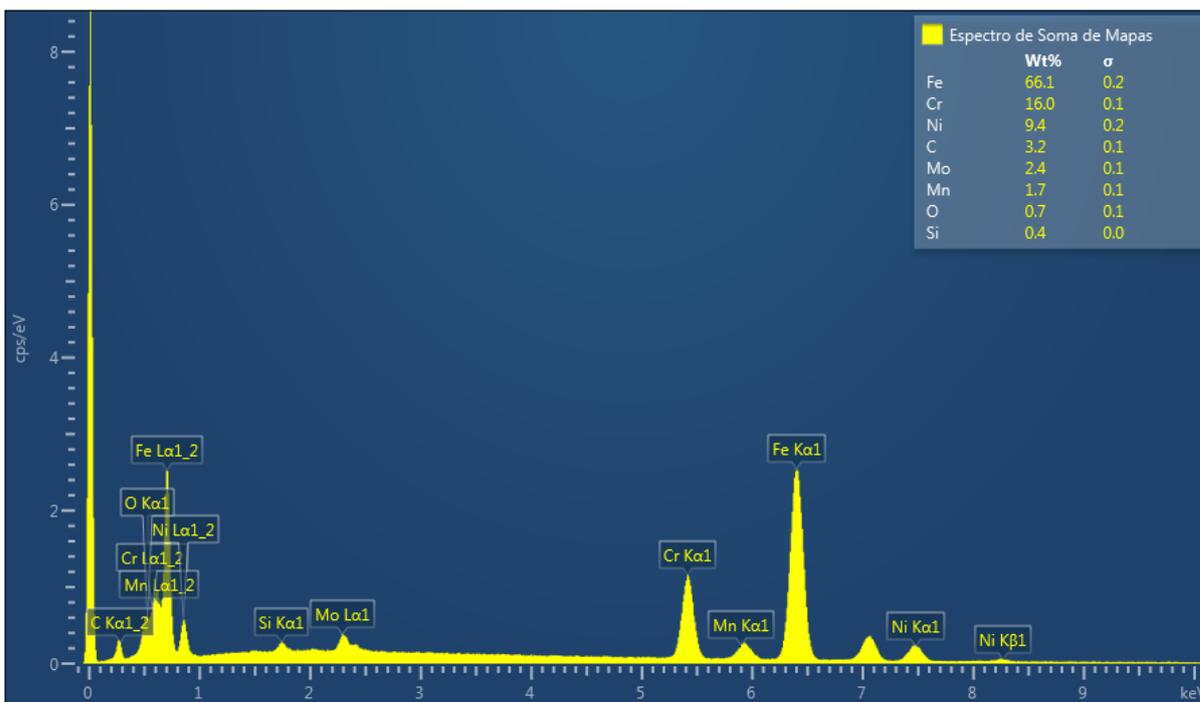
| Eletrodo de referência (AISI 316) | | | | | | | | |
|-----------------------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Composição | Fe | Cr | Ni | C | Mo | Mn | O | Si |
| (%) | 66,1 | 16,0 | 9,4 | 3,2 | 2,4 | 1,7 | 0,7 | 0,4 |

FONTE: autor (2023).

FIGURA 10 – ESPECTROS DE ENERGIA DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X (EDS) DOS ELETRODOS DE (a) AÇO ASTM A335 P5. (b) AISI 316.



(a)

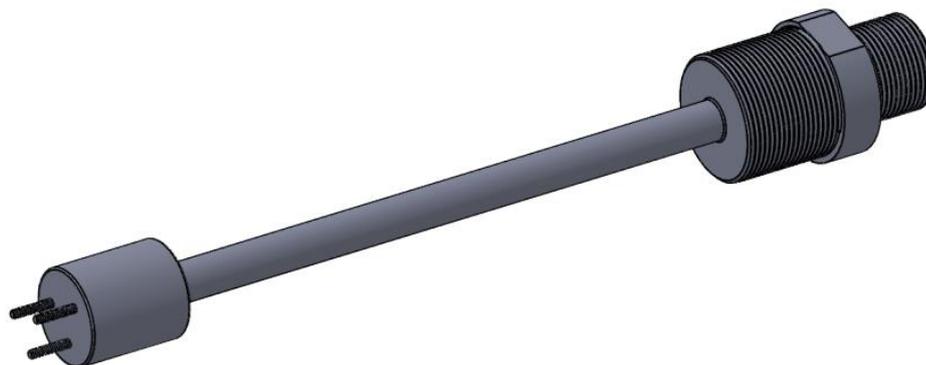


(b)

FONTE: Autor (2023).

A FIGURA 11 apresenta um desenho da sonda de corrosão no qual os eletrodos são afixados e colocados no interior do reator para realização dos testes.

FIGURA 11 - SONDA DE CORROSÃO PARA TESTE DE RÚIDO ELETROQUÍMICO.



FONTE: Autor (2023).

4.4.1 Preparação dos eletrodos

Antes do início de cada teste, a superfície dos eletrodos de trabalho foi preparada mediante o processo de lixamento utilizando uma lixa (600 mesh – Norton). Na sequência, os eletrodos foram desengraxados com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio e propan-2-ol (0,1M). Após o desengraxe, procedeu-se à lavagem dos eletrodos com água destilada, seguida de secagem. Os eletrodos de aço AISI 316, por sua vez, não foram submetidos ao processo de lixamento, sendo apenas desengraxados, lavados e secos da mesma maneira que os eletrodos de trabalho.

4.5 VARIÁVEIS ESTUDADAS

No desenvolvimento deste trabalho foram selecionadas duas propriedades, a concentração de ácidos naftênicos, dado número de acidez total (NAT) e a temperatura. Estas variáveis foram definidas pela sua criticidade em sistemas de refino e indústrias petroquímicas. Além disso, a metodologia empregada no presente trabalho foi baseada nos trabalhos desenvolvidos por; Silva (2010), Hass (2013), Abrantes (2015), Nery (2018) e Baptista (2019)

4.6 CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Os experimentos foram conduzidos considerando três concentrações diferentes de ácidos naftênicos em óleo mineral. Foi realizado um ensaio de controle, denominado “branco”, isento de ácidos naftênicos (NAT 0,0 mg KOH g⁻¹), os demais experimentos foram conduzidos com o propósito de avaliar concentrações e condições equivalentes às encontradas em petróleos e seus derivados processados em refinarias.

As concentrações de ácidos naftênicos utilizadas foram de NAT 2,5 mg KOH g⁻¹, representando o petróleo estabilizado, após passar por separação de fases gasosa, aquosa e oleosa. De NAT 8,0 mg KOH g⁻¹, que corresponde aos derivados de petróleo de saídas inferiores das colunas de destilação, onde ocorre aumento de concentração de ácidos naftênicos. e NAT 28,0 mg KOH g⁻¹, representando regiões de condensação e vapores ricos em ácidos naftênicos no interior de torres de destilação (ABRANTES, 2015).

4.7 TEMPERATURA

Com base em trabalhos anteriores realizados pelos pesquisadores Silva (2010), Hass (2013), Abrantes (2015), Nery (2018), as aquisições de dados foram realizadas nas temperaturas: 100 °C, 150 °C, 200 °C e 250 °C. Essas condições abrangem algumas das temperaturas de operação de equipamentos que apresentam corrosão por ácidos naftênicos em refinarias de petróleo (ABRANTES, 2015).

Durante a realização dos ensaios de ruído eletroquímico, foi determinado o limite de temperatura máxima de 250°C. Essa restrição foi estabelecida com o objetivo minimizar os efeitos indesejáveis relacionados à possível geração de ácidos carboxílicos resultantes da degradação térmica da vaselina, uma vez que tais compostos podem interferir nos resultados do teste e comprometer a avaliação precisa da taxa de corrosão.

Dessa forma, a restrição de temperatura estabelecida, foi uma medida cautelar adotada para garantir a integridade e a validade dos resultados obtidos por meio da técnica de resistência de ruído eletroquímico, proporcionando uma análise mais confiável e consistente da corrosão no contexto do estudo em questão. Outra justificativa para estabelecer o limite de temperatura, foi a necessidade de preservar

a integridade física do material utilizado na construção do reator, que consiste em uma liga de alumínio 6351 (BAPTISTA, 2019).

Em um mesmo experimento, foram avaliadas as quatro temperaturas (100 °C, 150 °C, 200 °C e 250 °C) em ordem crescente, mantendo-se a temperatura de teste constante por um período de 1800 s para a aquisição de dados de corrente e potencial. A vaselina líquida, representando o experimento NAT (0,0 mg KOH g⁻¹), foi igualmente avaliada nas mesmas temperaturas dos demais experimentos, servindo como um ensaio de referência.

4.8 MEIO REACIONAL

O petróleo, em seu estado bruto, é composto por mais de 90% de hidrocarbonetos, sendo o restante formado por contaminantes, (compostos contendo enxofre, íons metálicos, oxigênio, nitrogênio, etc.). O emprego de petróleo bruto neste estudo resultaria em interferências indesejáveis dos contaminantes.

Com o intuito de investigar especificamente as interferências causadas pelos ácidos naftênicos, foi decidido realizar os experimentos exclusivamente utilizando óleo mineral e ácidos naftênicos. Foram preparadas soluções contendo Vaselina líquida P.A (óleo mineral) com diferentes concentrações de ácidos naftênicos, os quais foram obtidos a partir de uma mistura comercial de ácidos carboxílicos alquil-ciclopentanos.

As propriedades físico-químicas do óleo mineral e do ácido naftênico podem ser observadas na TABELA 6. Antes do início dos experimentos, as soluções foram submetidas a um processo de desaeração, no qual o meio reacional foi purgado com gás nitrogênio sem a aplicação de calor, durante o período de uma hora. Após a conclusão do processo de desaeração, o meio reacional foi aquecido de forma gradual, a uma taxa constante de 75 °C por hora, até atingir a temperatura inicial de teste de 100 °C.

Abrantes (2015), Nery (2018) e Hau *et al.*, (2003), utilizaram o método ASTM D974 (*Standard Method and Base Number by Color Indication*) para estabelecer uma relação entre quantidade de ácidos naftênicos e o NAT. A relação entre a massa de ácido naftênico para o volume de 2 dm³ de óleo mineral utilizada na preparação das soluções descritas neste trabalho, são apresentadas na TABELA 7.

TABELA 6 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS

| Ácidos Naftênicos | | Vaselina | |
|------------------------|----------------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| Grau | Técnico | Grau | P.A. |
| Forma | Líquida | Forma | Líquida |
| Cor | Amarelo Escuro | Cor | Incolor |
| Densidade | 0,92 g mL ⁻¹ (a 20°C) | Densidade (a 20 °C) | 0,84 g mL ⁻¹ a 20°C |
| Ponto de Fulgor | 101 °C | Ponto de Fulgor | 120 °C |
| Acidez | 230 mg KOH g ⁻¹ | Ponto de Ebulição | 220 °C |

FONTE: Neon (2023) e Sigma-Aldrich (2023)

TABELA 7 - RELAÇÃO ENTRE MASSA DE ÁCIDO NAFTÊNICO E O NAT DA SOLUÇÃO.

| NAT (mg KOH g ⁻¹) | Massa de Ácido Naftênico (g) |
|-------------------------------|------------------------------|
| 0 | 0,0 |
| 2,5 | 18,2 |
| 8,0 | 59,9 |
| 28,0 | 230,5 |

FONTE: Adaptado de NERY (2018).

Nos experimentos realizados neste estudo, não foram adicionados compostos sulfurados. Todas as análises foram conduzidas em condições estáticas, sem agitação da solução do meio reacional, devido às limitações do reator utilizado, que não permite a análise em fluxo. Essa abordagem foi adotada com o objetivo de minimizar possíveis interferências durante as avaliações.

4.9 AQUISIÇÃO E REGISTRO DE DADOS

Todos os experimentos foram conduzidos em duplicatas, sendo que cada ensaio teve uma duração total de aproximadamente 5 horas, contemplando as etapas de desaeração da solução, aquecimento até as temperaturas de teste, estabilização da pressão e temperatura, bem como a aquisição de dados durante um período de 1800 segundos. Esse procedimento foi realizado para todas as temperaturas e concentrações propostas no presente estudo.

Após a conclusão da aquisição de dados, o reator foi submetido a um processo adicional de aquecimento, com o objetivo de atingir uma temperatura subsequente àquela do teste realizado. Esse aquecimento foi realizado de forma controlada, com

uma taxa de aumento de temperatura de 75 °C por hora, até o atingimento da temperatura de trabalho desejada.

Os ensaios de ruído eletroquímico foram conduzidos utilizando o Galvanostato/Potenciostato/ZRA, Reference 600 (Gamry Instruments) A coleta de dados foi realizada pelo software Gamry ESA 410.

4.10 TRATAMENTO DE DADOS

Os dados de ruído eletroquímico de corrente e ruído eletroquímico de potencial foram tratados em consideração os seguintes fatores:

- Utilização do Coeficiente de Stern-Geary (B) de $0,026 \text{ V década}^{-1}$ (26 mV dec^{-1});
- Frequência de operação do equipamento (b) de 500 Hz (valor padrão do equipamento).
- Área exposta do eletrodo de trabalho de $637,9 \text{ mm}^2$;
- Tempo de aquisição de dados de 1800 segundos;
- Frequência de amostragem (f_s) de 10 Hz (JAMALI; MILLS, 2016).

A constante de Stern-Geary (B) é utilizada na conversão dos valores de resistência de polarização em valores de densidades de corrente de corrosão. Essa constante pode ser estimada ou calculada por meio das curvas de Tafel, que descrevem as reações anódicas e catódicas controladas pela ativação. Nessas curvas, observa-se uma região linear próxima ao potencial de corrosão em um gráfico de potencial versus logaritmo da densidade de corrente (SILVA, 2010; WOLYNEC, 2003).

Ao desenhar o gráfico $E \times \log |\Delta i|$ e estender as retas de Tafel até o potencial de corrosão, é possível determinar o valor da densidade de corrente de corrosão. Além de calcular a taxa de corrosão, esse método permite também determinar os parâmetros “ b_a ” e “ b_c ”, que correspondem aos coeficientes angulares das retas anódica e catódica de Tafel, respectivamente."

A constante de Stern-Geary é determinada pela equação (14):

$$B = \frac{b_a | b_c |}{2,303(b_a + | b_c |)} \quad (14)$$

Onde “B” é a constante de Stern-Geary (V), “b_a” é o coeficiente angular da reação anódica de Tafel em base 10 logarítmica (V década⁻¹), “b_c” é o coeficiente angular da reação catódica de Tafel em base 10 logarítmica (V década⁻¹) (WOLYNEC, 2003).

Nos casos em que não é possível obter os declives de Tafel, é necessário determinar experimentalmente a constante de Stern-Geary. Isso pode ser feito por meio da medida da perda de massa e dos valores da resistência de polarização.

O coeficiente de Stern-Geary, com o valor de 0,026 V década⁻¹, é amplamente utilizado na eletroquímica como um fator de conversão para determinar a taxa de corrosão a partir da resistência de polarização. Essa escolha baseia-se em considerações teóricas e empíricas que demonstraram sua adequação para muitos sistemas eletroquímicos (YANG *et al.*, 2008).

Sendo este valor derivado de suposições simplificadas e aproximações teóricas que são aplicáveis a uma ampla gama de sistemas corrosivos. Essas suposições incluem a predominância da transferência de carga como o mecanismo de corrosão e a cinética controlada pela reação de transferência de elétrons (YANG *et al.*, 2008).

O método utilizado para o cálculo da taxa de corrosão com base em R_n foi baseado na norma ASTM G102 (2015), que utiliza a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). A equação 15 fornece densidade de corrente de corrosão expressa em μA cm⁻², considerando a resistência de ruído eletroquímico equivalente à resistência a polarização linear em Ω cm².

$$i_{\text{corr}} = \frac{10^6 B}{R_n} \quad (15)$$

Na sequência é possível determinar a taxa de corrosão (TC), também denominada taxa de penetração, expressa mm ano⁻¹ conforme a equação 16.

$$TC = 0,00327 i_{\text{corr}} \frac{EW}{\rho} \quad (16)$$

“EW” é a massa equivalente das espécies metálicas e “ρ” é a densidade do material (g cm⁻³). A massa equivalente pode ser definida como a massa do metal em gramas que será oxidada pela passagem de 1 Faraday (96.485,337 C mol⁻¹) de carga elétrica. No caso de elementos puros, a massa equivalente é determinada pela equação (17):

$$EW = \frac{W}{n} \quad (17)$$

“W” é o peso atômico do elemento (g mol⁻¹) e “n” a valência do elemento. Para o cálculo da massa equivalente de uma liga metálica, utiliza-se a equação (18):

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{W_i}} \quad (18)$$

Onde “n_i” é a valência do elemento i da liga, “f_i” é a fração mássica do elemento i na liga “W_i” é o peso atômico do elemento i na liga. Geralmente, no cálculo de massa equivalente, consideram-se apenas os elementos que possuem uma porcentagem de massa acima de 1% na liga. Os valores típicos de massa equivalente para diversos metais e ligas podem ser encontrados na norma ASTM G102-89 (SILVA, 2010). O valor de EW utilizado neste trabalho foi de 27,93 (ABRANTES, 2015).

Além do ruído eletroquímico de corrente e de potencial, também foi analisada a carga de reação (Q). Este indicador é obtido pela integração da curva do módulo de corrente (I) ao longo do tempo (t) (ABRANTES, 2015).

Assim, a carga de reação (Q) expressa em Coulombs é dada por:

$$Q = \int |I| dt \quad (19)$$

Também foi calculada a taxa de corrosão com base na carga de reação, utilizando a Lei de Faraday. Por meio da determinação da massa de metal corroído durante um intervalo de tempo específico, conforme a equação (20).

$$m = \frac{qSM}{nF} \quad (20)$$

onde “m” é a massa corroída de metal em gramas (g), “S” é a área de reação (área dos eletrodos de trabalho), em cm², “M” é a massa atômica do metal ou liga metálica, em g mol⁻¹, e “n” é o número de elétrons envolvidos na reação. “F” é a constante de Faraday (96.485,337 C mol⁻¹) e “q” é a densidade de carga de reação, que é dada pela carga de reação (equação 19) dividida pela área de reação “S” (área dos eletrodos de trabalho) (BARD; FAULKNER, 2001; GILEADI, 1993; SMITH; HASHEMI, 2010).

Visto que a densidade do material “ρ”, é dada pela razão entre a massa (g) e o volume (V), em cm³. Tem-se que o volume pode ser expresso como o produto da área exposta “S”, em cm², pela espessura “d”, em cm. Dessa forma, a perda de espessura do material devido ao processo corrosivo é dada pela equação (21).

$$d = \frac{qM}{nF\rho} \quad (21)$$

A perda de espessura é avaliada em um determinado período de tempo “t”, em segundos, e precisa ser extrapolada para um ano, para representar a taxa de corrosão em mm ano⁻¹. Assim, a taxa de corrosão com base na carga de reação pode ser obtida de acordo com a equação (22).

$$TC = \frac{d10(31.536.000)}{t} \quad (22)$$

O principal objetivo ao medir a taxa de corrosão reside no monitoramento constante desse processo. Isso envolve a observação das flutuações na corrosividade em diferentes ambientes, muitas vezes regulada por ajustes na composição química ou pela utilização de inibidores de corrosão. Nesse contexto, o objetivo não é determinar precisamente o valor absoluto da taxa de corrosão, mas sim acompanhar suas variações. Nesse aspecto, pequenas aproximações não impactam de maneira significativa os resultados obtidos (WOLYNEC, 2003).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os experimentos de monitoramento de corrosão via REL foram realizados utilizando soluções de petróleo simulado nas concentrações de NAT 0,0 mg KOH g⁻¹, NAT 2,5 mg KOH g⁻¹, NAT 8,0 mg KOH g⁻¹ e NAT 28,0 mg KOH g⁻¹. Nessas análises, também foi avaliado o efeito da temperatura do meio em patamares de 100 °C, 150 °C, 200 °C e 250 °C. Todos os experimentos foram realizados sem agitação do meio de reação.

A taxa de corrosão no presente trabalho foi avaliada com base na resistência de ruído eletroquímico e na carga de reação. O processo corrosivo também foi avaliado de maneira qualitativa por meio da metodologia de Al-Mazeedi e Cottis (2004). Assim, por meio do comportamento dos deslocamentos de cargas de reação e resistências de ruído eletroquímico ($R_n \times f_n$), foi possível avaliar o tipo de processo corrosivo em corrosão generalizada/localizada.

5.1 ANÁLISE DAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS

A concentração inicial e final de ácidos naftênicos foi determinada por meio de titulação volumétrica, seguindo as diretrizes da norma ASTM D974. Após a preparação da solução experimental, uma amostra de aproximadamente 100 ml da solução foi reservada para a determinação inicial da concentração de ácidos naftênicos. Os resultados obtidos são apresentados na TABELA 8.

TABELA 8 – RESULTADOS DOS VALORES DE NAT ANTES E DEPOIS DOS TESTES DE CORROSÃO.

| NAT | 0,0 mg KOH g ⁻¹ | | 2,5 mg KOH g ⁻¹ | | 8,0 mg KOH g ⁻¹ | | 28,0 mg KOH g ⁻¹ | |
|----------------|----------------------------|-------|----------------------------|-------|----------------------------|-------|-----------------------------|-------|
| | Inicial | Final | Inicial | Final | Inicial | Final | Inicial | Final |
| Teste 1 | 0,0 | 0,9 | 2,2 | 1,1 | 7,7 | 5,1 | 26,5 | 15,6 |
| Teste 2 | 0,0 | 0,6 | 2,1 | 1,5 | 8,4 | 4,9 | 29,0 | 20,9 |

FONTE: Autor (2023).

As análises das concentrações iniciais revelaram que elas estão dentro da faixa proposta para os ácidos naftênicos, porém apresentando erros que podem estar relacionados ao equipamento utilizado, à metodologia de titulação empregada ou mesmo a erros operacionais.

Exceto pela condição de NAT $0,0 \text{ mg KOH g}^{-1}$, observou-se que a concentração final do NAT diminuiu em relação à concentração inicial. É acreditado que, devido às temperaturas elevadas alcançadas, ocorra um aumento nas perdas de solução (óleo mineral + ácidos naftênicos) para a atmosfera, uma vez que todas as válvulas do sistema operam completamente abertas. Também há a possibilidade de degradação térmica dos ácidos naftênicos.

5.2 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO DE NAT $0,0 \text{ mg KOH g}^{-1}$ – BRANCO

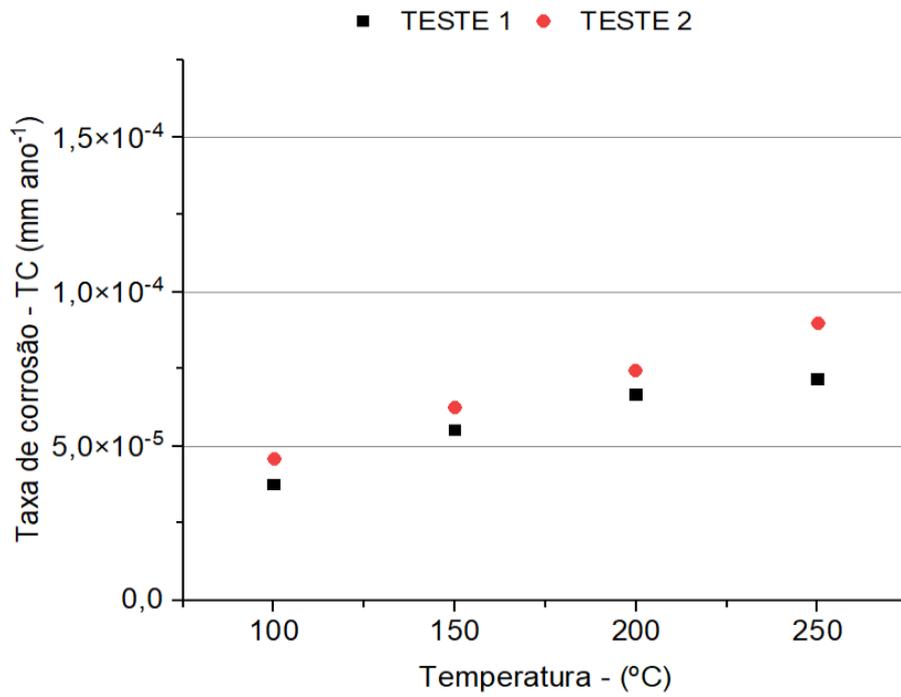
Foi avaliado o comportamento do aço ASTM A335 P5 em óleo mineral para determinação do valor de referência de ruído eletroquímico sem a influência de acidez naftênica, este ensaio foi denominado “Branco”. Os testes foram realizados considerando diferentes temperaturas

A FIGURA 12 apresenta os resultados para taxa de corrosão com base na R_n para condição de NAT $0,0 \text{ mg KOH g}^{-1}$ para cada duplicata. O cálculo de R_n conforme apresentado anteriormente na equação (9) utilizou todos os pontos amostrados, sendo o desvio-padrão calculado com base em 18000 pontos de corrente e 18000 pontos de potencial para cada duplicata.

Observou-se um incremento progressivo na taxa de corrosão conforme o aumento de temperatura. Conforme evidenciado anteriormente na TABELA 7, o óleo mineral puro apresentou valores NAT ligeiramente maiores no final do teste em relação aos valores iniciais ($0,0 \text{ mg KOH g}^{-1}$). Essa constatação indica o possível surgimento de ácidos carboxílicos na condição de NAT $0,0 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Destaca-se que a taxa de corrosão observada foi considerada baixa, com magnitude da ordem de $10^{-5} \text{ mm ano}^{-1}$.

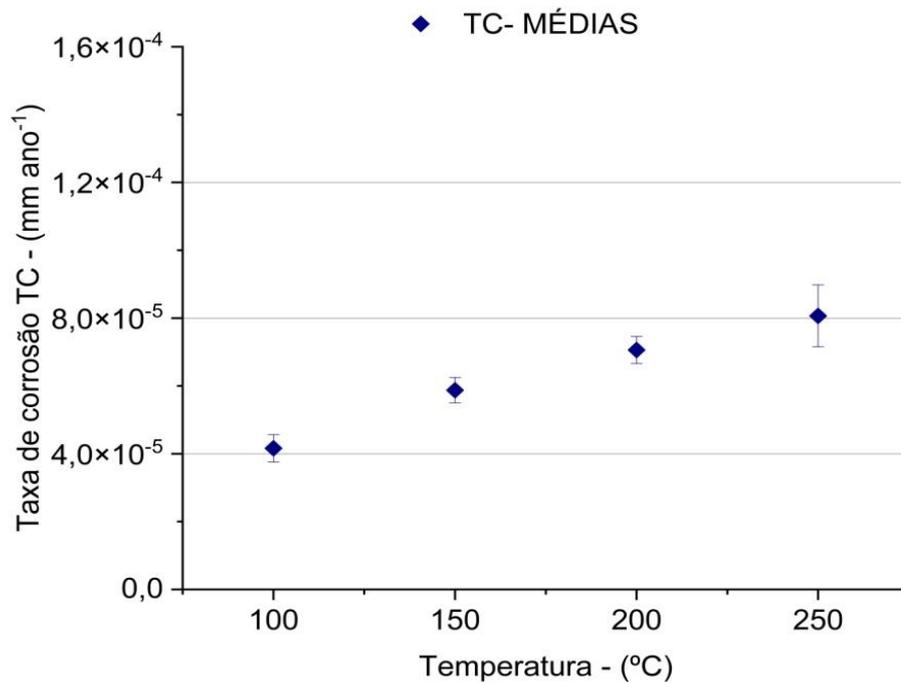
A FIGURA 13 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, apresenta os valores médios das taxas de corrosão com base em R_n com o valor de um desvio-padrão ($\pm\sigma$). Nota-se que há evolução da taxa de corrosão conforme aumento de temperatura, indicando que mesmo em meio oleoso, sem exposição aos ácidos naftênicos, houve corrosão dos eletrodos.

FIGURA 12 - TAXA DE CORROSÃO COM BASE EM RESISTÊNCIA DE RÚIDO PARA CONDIÇÃO DE NAT 0,0 mg KOH g⁻¹ PARA TESTE 1 E TESTE 2.



FONTE: Autor (2023).

FIGURA 13 - MÉDIA DOS VALORES DE TAXA DE CORROSÃO COM BASE EM RESISTÊNCIA DE RÚIDO ELETROQUÍMICO PARA CONDIÇÃO DE NAT 0,0 mg KOH g⁻¹.



FONTE: Autor (2023).

A TABELA 9 apresenta os valores dos resultados de taxa de corrosão com base em resistência de ruído eletroquímico e suas respectivas médias e desvios - padrão para os experimentos realizados na condição de NAT 0,0 mg KOH g⁻¹.

TABELA 9 – VALORES DE TAXA DE CORROSÃO (TC), MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO PARA OS TESTES REALIZADOS NA CONDIÇÃO DE NAT 0,0 mg KOH g⁻¹.

| | 100 °C | 150 °C | 200 °C | 250 °C |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Teste 1 | 3,75x10 ⁻⁵ | 5,50x10 ⁻⁵ | 6,66x10 ⁻⁵ | 7,15x10 ⁻⁵ |
| Teste 2 | 4,57x10 ⁻⁵ | 6,25x10 ⁻⁵ | 7,46x10 ⁻⁵ | 8,98x10 ⁻⁵ |
| Média | 4,16x10 ⁻⁵ | 5,88x10 ⁻⁵ | 7,06x10 ⁻⁵ | 8,07x10 ⁻⁵ |
| Desvio-padrão | 4,06x10 ⁻⁶ | 3,75x10 ⁻⁶ | 3,96x10 ⁻⁶ | 9,12x10 ⁻⁶ |

FONTE: Autor (2023).

As taxas de corrosão médias apresentaram-se na ordem de 10⁻⁵ mm ano⁻¹, mostrando boa sensibilidade da técnica de REL, sendo capaz de monitorar baixos valores de taxas corrosão. As duplicatas apresentaram baixos valores de desvio-padrão, na ordem de 10⁻⁶. Notou-se que o valor médio para taxa de corrosão para temperatura de 250 °C é 1,9 vezes maior do que para a temperatura de 100 °C, denotando que o fator temperatura é grande relevância para o processo corrosivo.

Os resultados para condição de NAT 0,0 mg KOH g⁻¹ sugerem que o óleo mineral em sua forma pura pode atacar a superfície metálica, segundo Rasberger (1997), com o aumento de temperatura, os hidrocarbonetos sofrem processo de peroxidação, originando ácidos carboxílicos (RCOOH). Estes ácidos carboxílicos atacam os eletrodos mostrando-se assim agentes corrosivos em potencial, o que pode ser observado com o aumento das taxas de corrosão.

No trabalho de Dias *et al*; (2020), foi observado um comportamento semelhante. Os autores avaliaram as taxas de corrosão para amostras de aço AISI 1020 expostas a diferentes concentrações de NAT e diferentes estruturas moleculares de ácidos naftênicos em óleo mineral (NAT 0,0 mg KOH g⁻¹). Durante um período de 24 horas foram observadas as maiores taxas de corrosão para as amostras expostas ao óleo mineral isento de ácidos naftênicos. Devido ao impedimento estérico presente nas moléculas de ácidos naftênicos, estes também podem atuar como inibidores de corrosão.

Com a intenção de se quantificar o processo corrosivo nas condições estudadas, também foi utilizada como parâmetro de avaliação a carga de reação (Q), relacionada ao ruído de corrente. Na FIGURA 14a são apresentadas as cargas de

reação dos testes em duplicata realizados em NAT 0,0 mg KOH g⁻¹. A FIGURA 14b apresenta os valores médios das cargas de reação com o valor de um desvio-padrão ($\pm\sigma$) em torno da média.

Nesses casos, nota-se baixos valores de cargas de reação para as temperaturas de 100 °C, 150 °C e 200 °C, indicando baixa atividade corrosiva para o sistema. Seguido abrupto aumento da carga de reação para a condição de 250 °C, demonstrando uma maior atividade corrosiva do sistema nesta condição de temperatura.

A TABELA 10 apresenta os valores dos resultados carga de reação e suas respectivas médias e desvios-padrão para os experimentos realizados na condição de NAT 0,0 mg KOH g⁻¹.

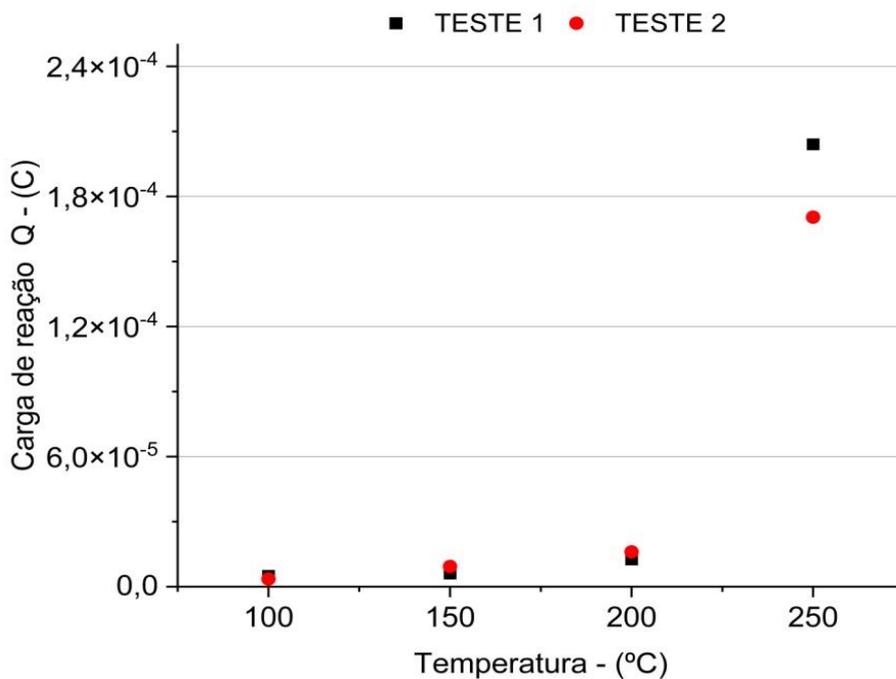
TABELA 10 - – VALORES DE CARGA DE REAÇÃO (Q), MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO PARA OS TESTES REALIZADOS NA CONDIÇÃO DE NAT 0,0 mg KOH g⁻¹.

| | 100 °C | 150 °C | 200 °C | 250 °C |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Teste 1 | 5,04x10 ⁻⁶ | 6,11x10 ⁻⁶ | 1,26x10 ⁻⁵ | 2,04x10 ⁻⁴ |
| Teste 2 | 3,53x10 ⁻⁶ | 9,35x10 ⁻⁶ | 1,61x10 ⁻⁵ | 1,70x10 ⁻⁴ |
| Média | 4,28x10 ⁻⁶ | 7,73x10 ⁻⁶ | 1,43x10 ⁻⁵ | 1,87x10 ⁻⁴ |
| Desvio-padrão | 7,56x10 ⁻⁷ | 1,62x10 ⁻⁶ | 1,74x10 ⁻⁶ | 1,68x10 ⁻⁵ |

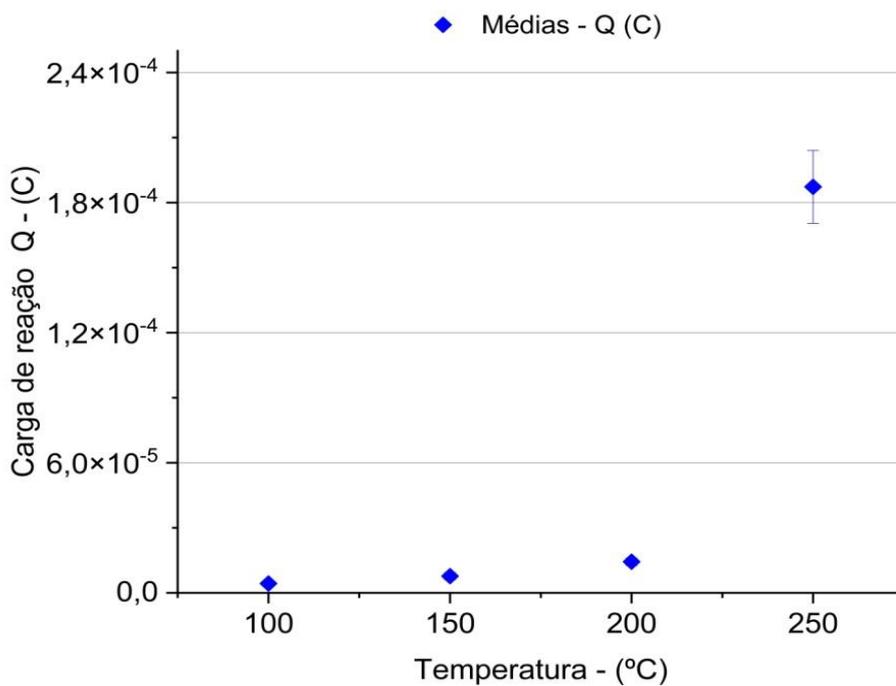
FONTE: Autor (2023).

É possível observar que há uma considerável diferença nos valores de média de carga de reação para as temperaturas de 100 °C e 250 °C, havendo aumento de 100 vezes na ordem de grandeza, o que pode indicar que na temperatura de 250 °C haja a formação de ácidos carboxílicos oriundos da degradação do óleo mineral e consequentemente em consonância com o fator temperatura, há maior ataque corrosivo.

FIGURA 14 - CARGAS DE REAÇÃO PARA CONDIÇÃO DE NAT 0,0 mg KOH g⁻¹ (a) PARA OS EXPERIMENTOS SEPARADAMENTE. (b) PARA A MÉDIA DOS DOIS EXPERIMENTOS.



(a)



(b)

FONTE: Autor (2023).

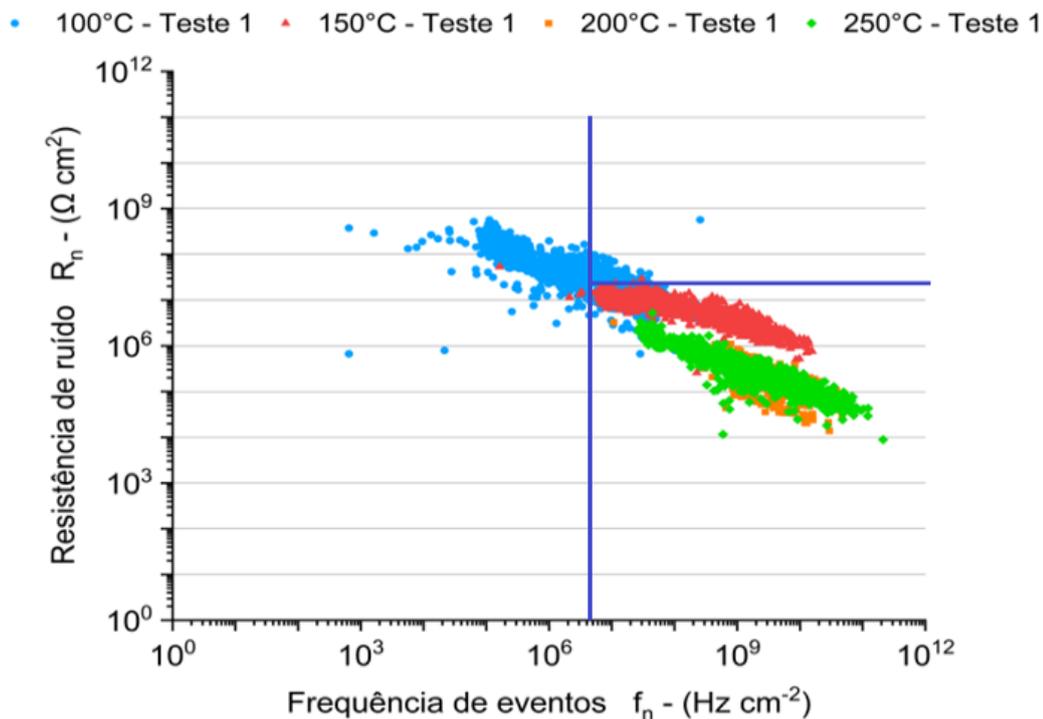
Para melhor interpretação dos dados, foi utilizada a técnica de *shot-noise*, (AL - MAZEEDI e COTTIS, 2004) para tratamento de dados. Assim, pode-se avaliar de maneira qualitativa o processo corrosivo por meio do gráfico de resistência de ruído eletroquímico em relação a frequência característica, conforme a FIGURA 15.

Baixos valores de f_n indicam processo corrosivo localizado, o fenômeno de passivação/inibição ocorre em altos valores de R_n e altos valores de f_n e a corrosão generalizada, ocorre em altos valores de f_n , e baixos valores de R_n (AL-MAZEEDI; COTTIS, 2004; COTTIS, 2001a).

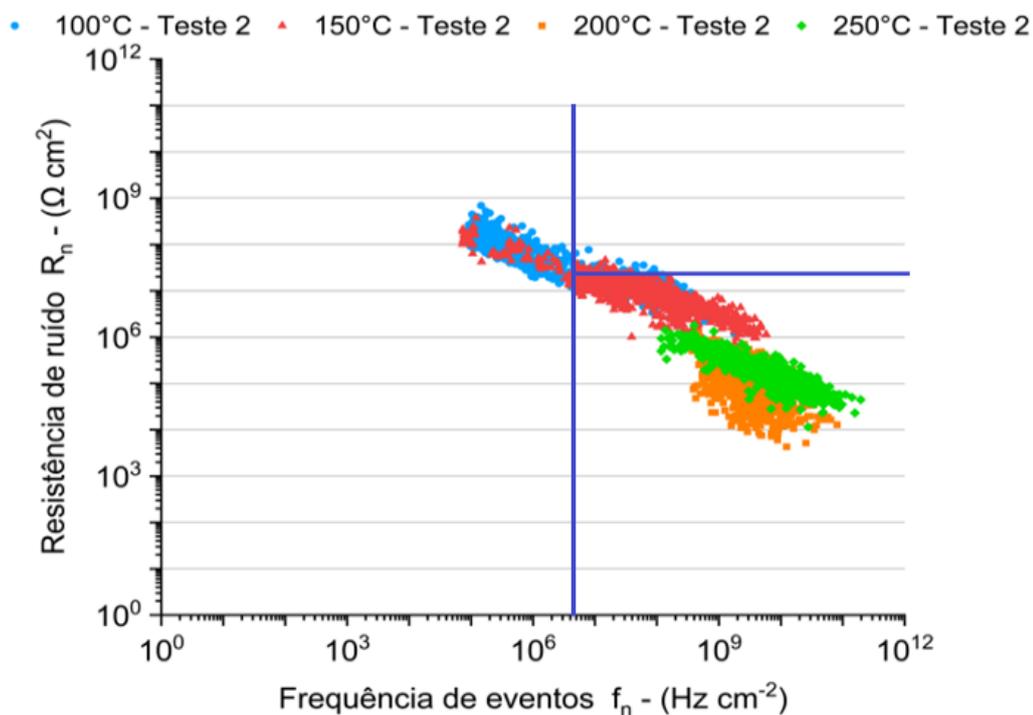
Observa-se que as distribuições de pontos revelam um deslocamento em direção a frequências características mais elevadas e resistências de ruído eletroquímico mais baixas à medida que as temperaturas aumentam. Essa tendência indica uma progressão do sistema em direção à corrosão do tipo uniforme.

A FIGURA 16a apresenta a micrografia eletrônica de varredura para os eletrodos de trabalho com magnificação de 2000 vezes antes do início do teste. A FIGURA 16b apresenta a superfície do eletrodo de trabalho após o experimento utilizando apenas óleo mineral (NAT 0,0 mg KOH g⁻¹).

FIGURA 15 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO EM RELAÇÃO A FREQUÊNCIA CARACTERÍSTICA PARA CONDIÇÃO DE NAT 0,0 mg KOH g⁻¹. (a) TESTE 1. (b) TESTE 2.



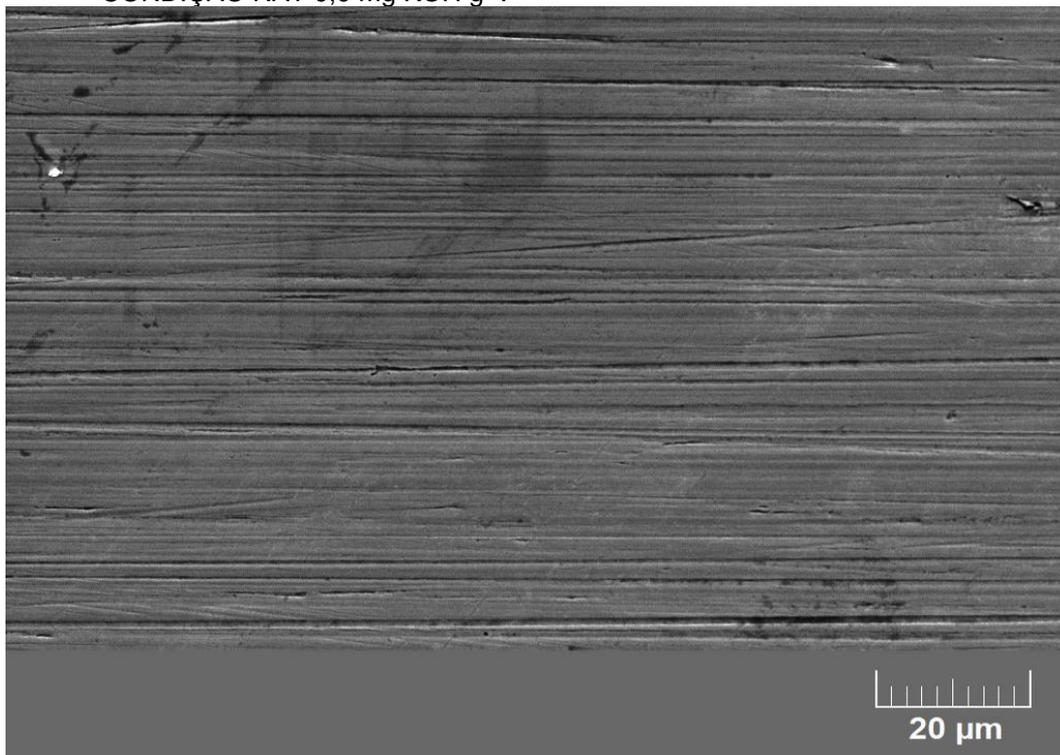
(a)



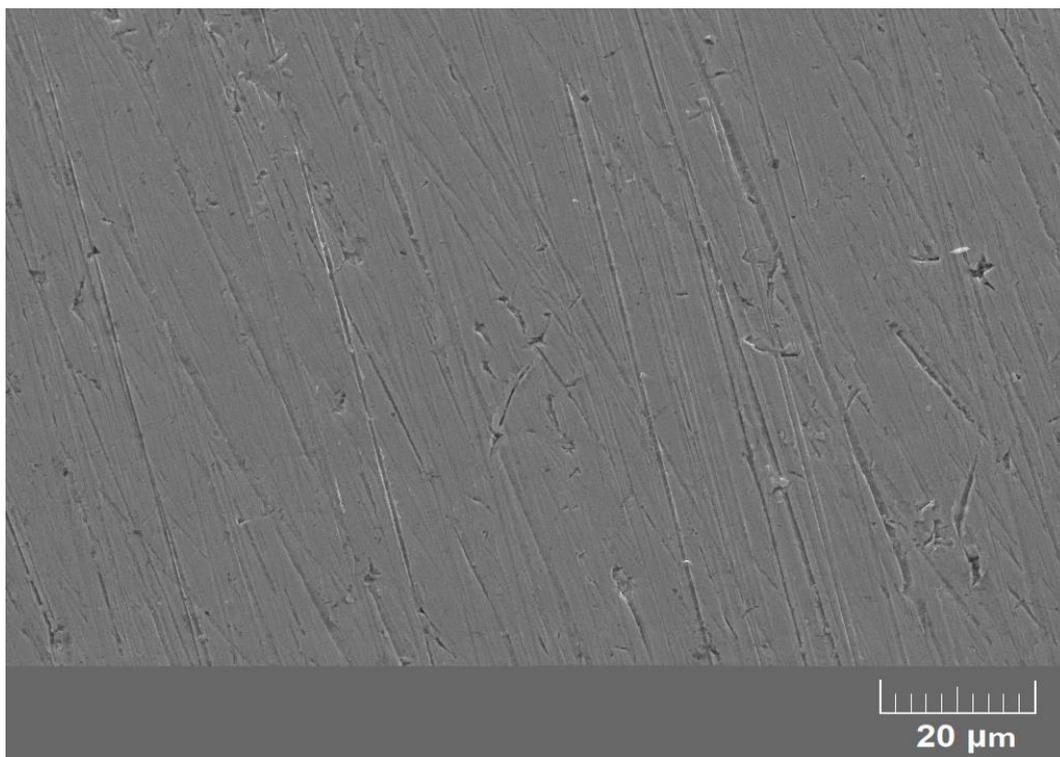
(b)

FONTE: Autor (2023).

FIGURA 16 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ELETRODO DE TRABALHO COM MAGNIFICAÇÃO DE 2000x. (a) ELETRODO APÓS PROCESSO DE LIXAMENTO E LIMPEZA, ANTES DE SER EXPOSTO AO MEIO CORROSIVO. (b) APÓS TESTE COM CONDIÇÃO NAT 0,0 mg KOH g⁻¹.



(a)



(b)

FONTE: Autor (2022).

Na avaliação das imagens é possível verificar que a superfície do eletrodo de trabalho após o tratamento superficial (lixamento, lavagem e desengraxe) antes da exposição ao meio corrosivo (FIGURA 16a). Nota-se que a superfície apresenta poucos defeitos superficiais como pequenos orifícios e sulcos provenientes do processo de lixamento. A FIGURA 16b apresenta a superfície do eletrodo de trabalho após os testes realizados com NAT 0 mg KOH g⁻¹. Foi observado que o eletrodo apresenta pites e defeitos superficiais proveniente de ataque corrosivo localizado.

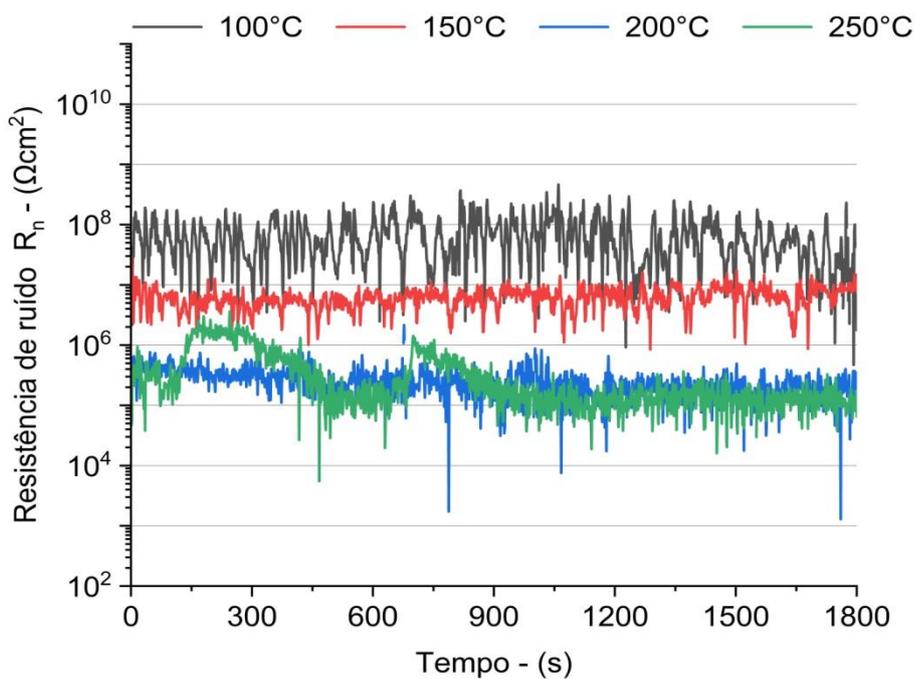
Por meio da análise de MEV, foi possível confirmar o comportamento relatado em literatura consultada (RASBERGER, 1997), que afirma que o aumento da temperatura provoca a oxidação da vaselina levando a formação de ácidos carboxílicos que atacam a superfície metálica.

A partir dos dados de potencial e de corrente, foram calculados os valores de resistência de ruído eletroquímico ao longo do tempo de análise. Para este cálculo, utilizou-se os valores de corrente e potencial obtidos por segundo ($R_n \text{ s}^{-1}$) na aquisição de dados brutos para cada temperatura da condição de NAT 0 mg KOH g⁻¹. A FIGURA 17 apresenta os dados de resistência de ruído em relação ao tempo de análise para o experimento de NAT 0,0 mg KOH g⁻¹.

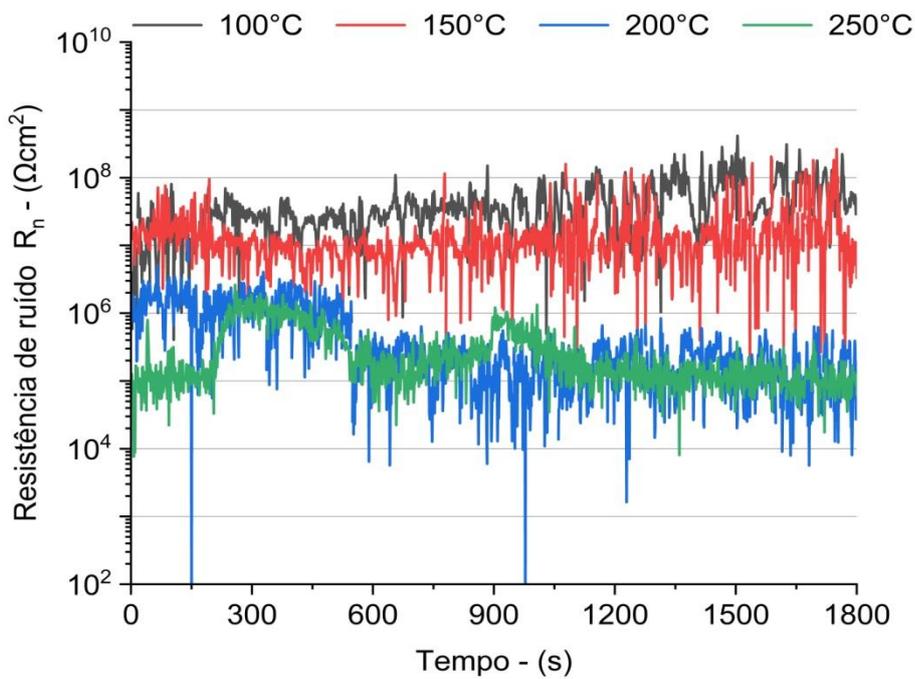
Nesta análise, os dados de R_n foram processados utilizando um filtro do tipo passa baixa, por meio do software *MATLAB*®. O filtro passa baixa é um método de processamento de sinais que permite a passagem de frequências mais baixas, enquanto atenua as frequências mais altas. Esse tipo de filtro é amplamente utilizado para reduzir o ruído de alta frequência e melhorar a qualidade dos sinais, a visualização e a interpretação dos dados. Para o filtro passa baixa, foi utilizado o parâmetro de taxa de amostragem (f_s) de 1 Hz e a frequência de passagem (f_{pass}) utilizada foi de 0,35Hz (BASTOS *et al.*, 2000).

Para ambos os experimentos, observa-se que os valores de R_n para temperatura de 100 °C apresentaram-se superiores às demais temperaturas. Além disso, os valores de R_n para as temperaturas de 200 °C e 250 °C ficaram sobrepostos, indicando que as taxas de corrosão para estas temperaturas apresentaram valores próximos.

FIGURA 17 - RESISTÊNCIAS DE RÚIDO ELETROQUÍMICO EM RELAÇÃO AO TEMPO PARA CONDIÇÃO DE NAT 0,0 mg KOH g⁻¹. (a) TESTE1. (b) TESTE 2.



(a)



(b)

FONTE: Autor (2023).

Visto que a R_n é um parâmetro estatístico inversamente proporcional a taxa de corrosão (GIRIJA *et al.*, 2007), tem-se que a R_n diminui com o aumento da taxa de corrosão. Esse comportamento confirma o que foi exposto em análises anteriores nas quais a temperatura de 100°C possui a menor taxa de corrosão em relação às outras temperaturas testadas.

5.3 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO DE NAT 2,5 mg KOH g⁻¹

Os resultados de taxa de corrosão com base em resistência de ruído eletroquímico para condição de NAT 2,5 mg KOH g⁻¹ são apresentados na FIGURA 18. Em ambos os testes da duplicata foi possível observar que a condição de temperatura de 100 °C apresentou a menor taxa de corrosão, havendo aumento gradual de taxa de corrosão conforme o aumento de temperatura até 200 °C. Logo após, tem-se uma redução da taxa de corrosão para a temperatura de 250 °C.

Segundo a literatura estudada, (CRAIG *et al.*, 2010; TURNBULL; SLAVCHEVA; SHONE, 1998b) os ácidos naftênicos apresentam maior reatividade a partir de temperaturas entre 200 °C à 220 °C, podendo ser comprovado pela observação da maior taxa de corrosão para temperatura de 200°C.

Em um comportamento não esperado, a redução da taxa de corrosão para temperatura de 250 °C pode ser explicada devido a formação de um filme sobre a superfície do eletrodo (FIGURA 23), protegendo o eletrodo contra o ataque corrosivo dos ácidos naftênicos.

FIGURA 18b, apresenta os valores das médias de taxa de corrosão, acompanhados de um desvio-padrão ($\pm\sigma$). Nota-se uma maior discrepância nos valores de desvio-padrão para as temperaturas de 200 °C e 250 °C. Este comportamento pode ser explicado devido aos defeitos na superfície do metal (levando a formação de áreas anódicas e catódicas), que podem ter levado ao início do processo de corrosão localizada em algumas áreas.

O ataque corrosivo pode não ser homogêneo, pois a superfície metálica apresenta defeitos, ranhuras e óxidos superficiais, é esperado que nas maiores temperaturas, onde o processo corrosivo é mais agressivo, apresente maiores variações nas taxas de corrosão.

Ao se preparar a superfície dos eletrodos, realiza-se o lixamento dos mesmos, no geral, o processo de lixamento introduz defeitos superficiais, deformações

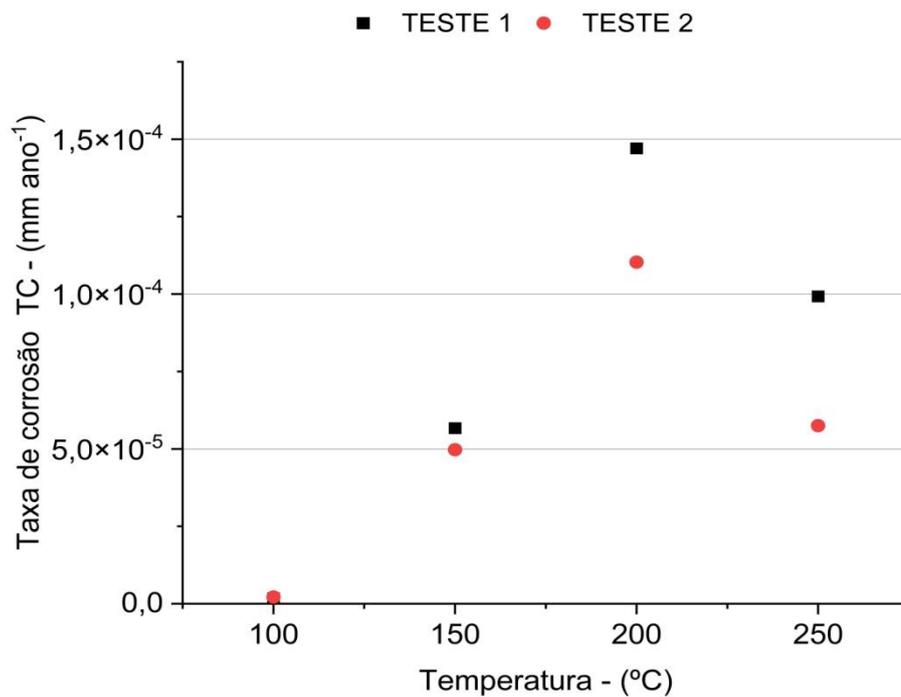
plásticas, tensões superficiais, micro tensões e potenciais mudanças na heterogeneidade das superfícies via fragmentação de grãos. Sulcos abertos pelo processo de lixamento, podem criar locais de micro reações, que acomodam ambientes muito corrosivos, os quais retêm os produtos de corrosão formados no fundo das ranhuras, promovendo o crescimento contínuo de pites. (EVGENY; HUGHES; ESKIN, 2016).

Segundo Tang *et al.*, (2019), e Evgeny; Hughes e Eskin (2016), o estado da superfície metálica afeta consideravelmente o valor de R_n , sendo que quanto mais polida e homogênea se apresenta a superfície metálica, maior é o valor de R_n , o que conseqüentemente acaba interferindo no valor da taxa de corrosão. A tensão residual armazenada no material após o processo de abrasão, atua como uma fonte de energia de ativação e, portanto, aumenta a taxa de corrosão.

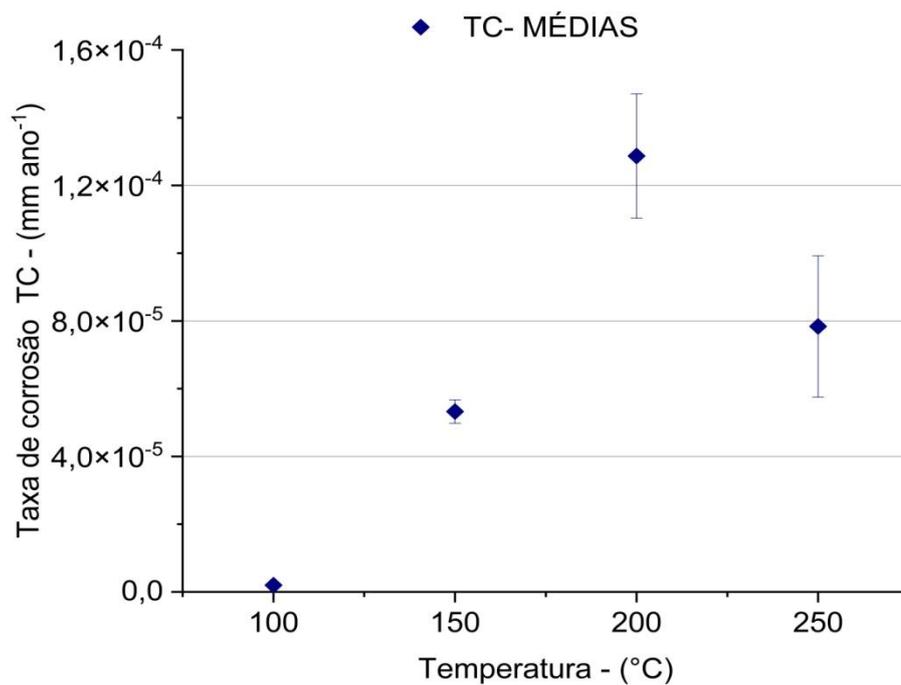
O processo de abrasão (lixamento) dos eletrodos, executado como parte do tratamento superficial neste trabalho, é um processo padronizado, porém sua execução manual torna desafiadora a obtenção de consistência, uniformidade e reprodutividade, o que acaba por interferir na superfície metálica.

Segundo TANG *et al.*, 2019, a rugosidade superficial também altera parâmetros como f_n , onde superfícies rugosas de eletrodos, apresentam altos valores de f_n e superfícies polidas apresentam baixos valores de f_n . Valores de $Q_{MÉD}$ também são afetados pela rugosidade da superfície metálica, havendo uma tendência de aumento dos valores de carga média conforme o a rugosidade da superfície aumenta. (TANG *et al.*, 2019). Assim, conforme a equação 13, conseqüentemente, a rugosidade interfere nos valores de I_{corr} , e todos os fatores dependentes desse parâmetro.

FIGURA 18 - TAXA DE CORROSÃO COM BASE EM RESISTÊNCIA DE RÚIDO PARA CONDIÇÃO DE NAT 2,5 mg KOH g⁻¹ (a) PARA TESTE 1 E TESTE 2. (b) MÉDIA DOS VALORES.



(a)



(b)

FONTE: Autor (2023).

A TABELA 11 apresenta os valores dos resultados de taxa de corrosão com base em resistência de ruído eletroquímico e suas respectivas médias e desvios-padrão para os experimentos realizados na condição de NAT 2,5 mg KOH g⁻¹.

Observa-se que houve o incremento de uma ordem de grandeza da taxa de corrosão da temperatura de 100 °C para temperatura de 150 °C e incremento de uma ordem de grandeza da taxa de corrosão da temperatura de 150 °C para a temperatura de 200 °C.

TABELA 11 – VALORES DE TAXA DE CORROSÃO (TC), MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO PARA OS TESTES REALIZADOS NA CONDIÇÃO DE NAT 2,5 mg KOH g⁻¹.

| | 100 °C | 150 °C | 200 °C | 250 °C |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Teste 1 | 1,81x10 ⁻⁶ | 5,67x10 ⁻⁵ | 1,47x10 ⁻⁴ | 9,92x10 ⁻⁵ |
| Teste 2 | 2,20x10 ⁻⁶ | 4,98x10 ⁻⁵ | 1,10x10 ⁻⁴ | 5,75x10 ⁻⁵ |
| Média | 2,00x10 ⁻⁶ | 5,32x10 ⁻⁵ | 1,29x10 ⁻⁴ | 7,84x10 ⁻⁵ |
| Desvio-padrão | 1,97x10 ⁻⁷ | 3,49x10 ⁻⁶ | 1,84x10 ⁻⁵ | 2,09x10 ⁻⁶ |

FONTE: Autor (2023).

A carga de reação obtida para cada temperatura é apresentada na FIGURA 19. Observa-se que houve o aumento da carga de reação com o aumento de temperatura. Para as temperaturas de 100 °C e 150 °C, as cargas de reação ficaram com valores na ordem de 10⁻⁵ C a 10⁻⁶ C. Considerando esses valores, verifica-se que o processo de corrosão por ácidos naftênicos não foi significativo nestas condições.

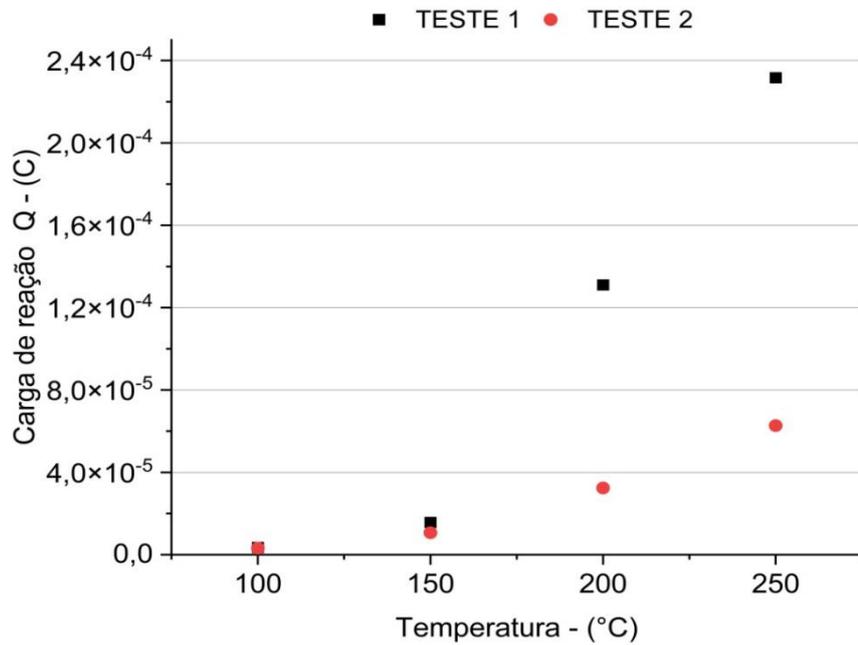
Para o Teste 1, tem-se um aumento brusco da carga de reação par as temperaturas de 200 °C e 250 °C, o que não ocorreu na duplicata (Teste 2). Como mencionado em outras condições, diferenças consideráveis entre os resultados das duplicatas podem ser oriundas de defeitos superficiais presentes na superfície metálica.

A corrosão naftênica ocorre em etapas, sendo que a primeira é em função da temperatura, que afeta a ionização dos ácidos naftênicos devido à quebra das cadeias. Na segunda etapa, ocorre a adsorção dos ácidos na superfície metálica, sendo este processo diretamente influenciado pelo aumento da temperatura (BAPTISTA, 2019). Conseqüentemente, a medida em que a temperatura aumenta, há uma tendência de aumento da carga de reação.

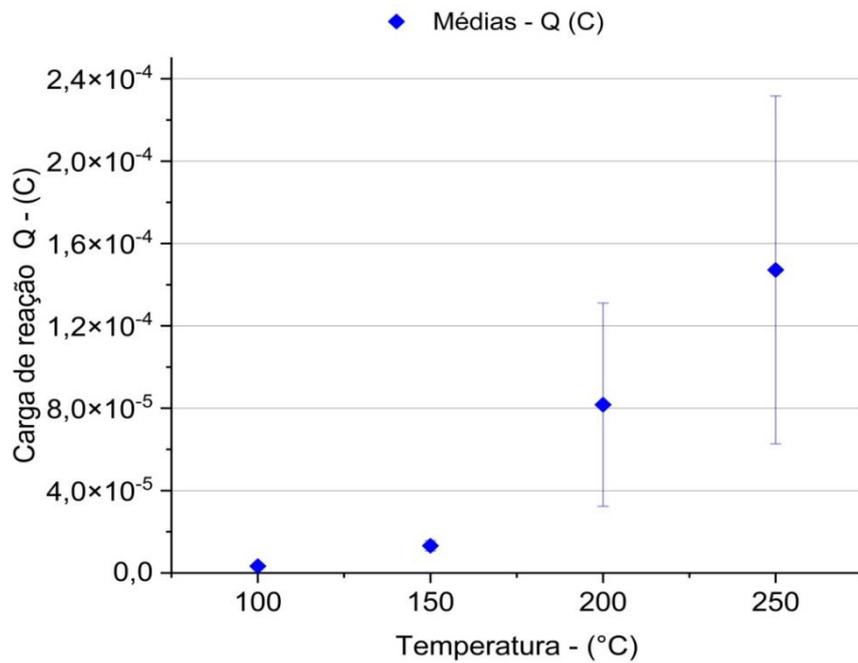
Analisando os resultados da temperatura 250 °C, as médias de carga de reação obtidas foram próximas dos valores obtidos pela condição de NAT 0 mg KOH g⁻¹. Isso indica que o processo corrosivo predominante nessa temperatura se deve

provavelmente por compostos ácidos gerados pela decomposição do óleo mineral (OMIDO, 2014; RASBERGER, 1997).

FIGURA 19 - CARGA DE REAÇÃO PARA SOLUÇÃO DE NAT 2,5 mg KOH g⁻¹ (a) PARA OS EXPERIMENTOS SEPARADAMENTE. (b) PARA A MÉDIA DOS DOIS EXPERIMENTOS.



(a)



(b)

FONTE: Autor (2023).

A TABELA 12 apresenta os resultados de carga de reação e suas respectivas médias e desvios-padrão para os experimentos realizados na condição de NAT 2,5 mg KOH g⁻¹.

TABELA 12 – VALORES DE CARGA DE REAÇÃO (Q), MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO PARA OS TESTES REALIZADOS NA CONDIÇÃO DE NAT 2,5 mg KOH g⁻¹.

| | 100 °C | 150 °C | 200 °C | 250 °C |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Teste 1 | 3,53x10 ⁻⁶ | 1,57x10 ⁻⁵ | 1,31x10 ⁻⁴ | 2,32x10 ⁻⁴ |
| Teste 2 | 3,19x10 ⁻⁶ | 1,07x10 ⁻⁵ | 3,24x10 ⁻⁵ | 6,27x10 ⁻⁵ |
| Média | 3,36x10 ⁻⁶ | 1,32x10 ⁻⁵ | 8,17x10 ⁻⁵ | 1,47x10 ⁻⁴ |
| Desvio-padrão | 1,66x10 ⁻⁷ | 2,51x10 ⁻⁶ | 4,93x10 ⁻⁵ | 8,45x10 ⁻⁵ |

FONTE: Autor (2023).

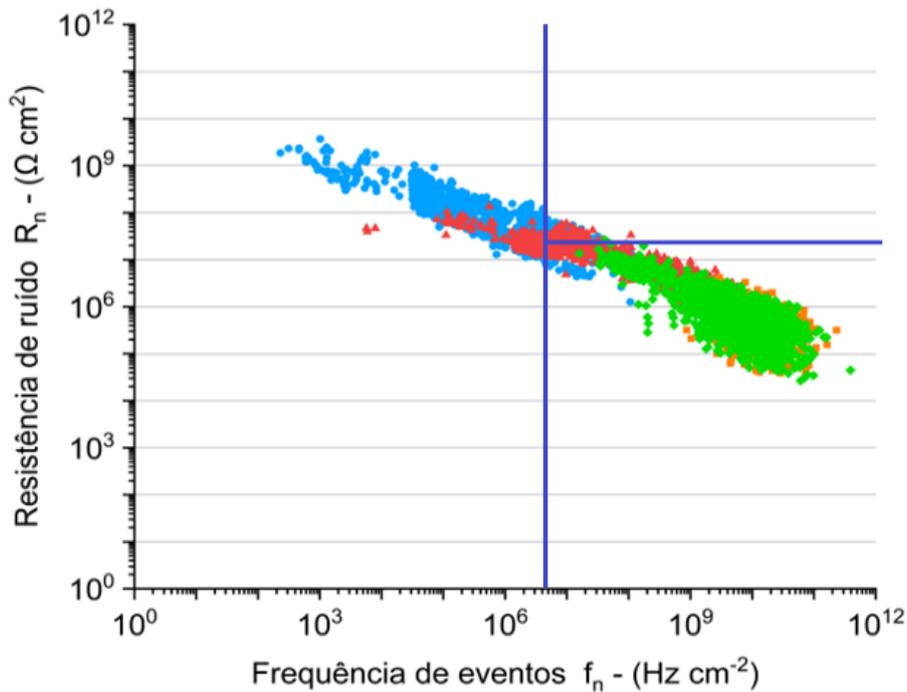
Conforme apresentado na tabela acima, nota-se um elevado valor de desvio-padrão para os valores médios de carga de reação. Este comportamento pode ser explicado devido à heterogeneidades oriundas do processo de lixamento, que modificam a área superficial dos eletrodos, gerando assim resultados diferentes de taxa de corrosão, carga de reação e outros indicadores. Conforme o ácido naftênico corroe o eletrodo sua superfície se altera, e conseqüentemente sua área superficial aumenta.

A FIGURA 20 apresenta os resultados dos gráficos de R_n em relação a f_n, avaliados conforme a técnica de Al-Mazzeedi e Cottis (2004). Foi observado que para ambos os testes realizados, os gráficos apresentam comportamento semelhante. É possível avaliar que com o aumento de temperatura, há o deslocamento de pontos de regiões de maiores valores de frequências de eventos e menores valores resistências de ruído.

Segundo a metodologia proposta por Al-Mazeedi e Cottis (2004), o deslocamento da nuvem de pontos de regiões de altos valores de R_n e baixos valores de f_n para regiões de baixos valores de R_n e altos valores de f_n, caracteriza a mudança da corrosão do tipo localizada para corrosão do tipo generalizada, evidenciando que qualitativamente, a corrosão naftênica se inicia por pites, quando a superfície/meio se encontra a baixas temperaturas e evolui para corrosão generalizada a elevadas temperaturas.

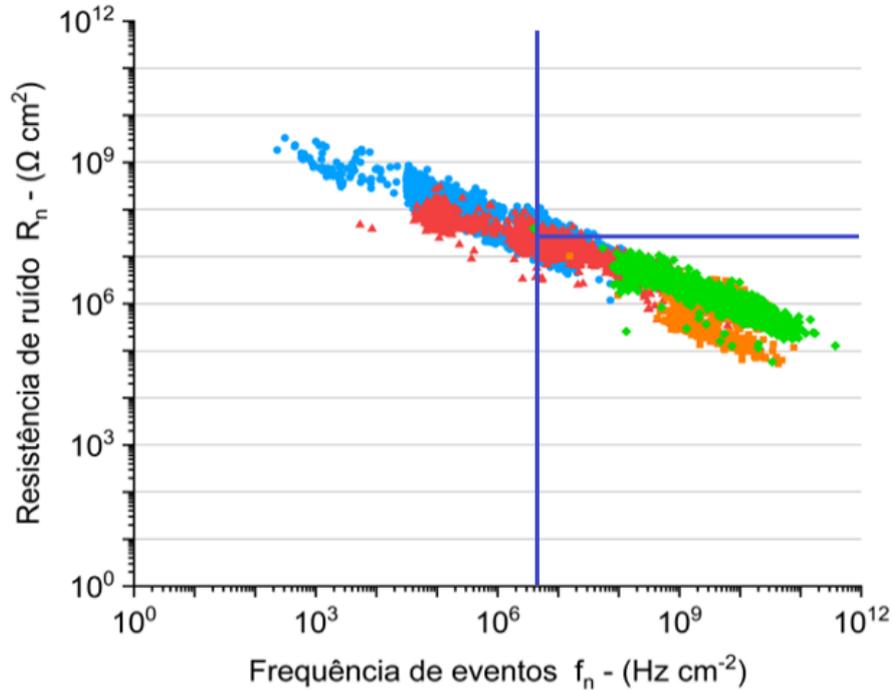
FIGURA 20 - RESISTÊNCIA DE RUÍDO EM RELAÇÃO A FREQUÊNCIA CARACTERÍSTICA PARA CONDIÇÃO DE NAT 2,5 mg KOH g⁻¹. (a) TESTE 1. (b) TESTE 2.

• 100°C - Teste 1 ▲ 150°C - Teste 1 ■ 200°C - Teste 1 ◆ 250°C - Teste 1



(a)

• 100°C - Teste 2 ▲ 150°C - Teste 2 ■ 200°C - Teste 2 ◆ 250°C - Teste 2



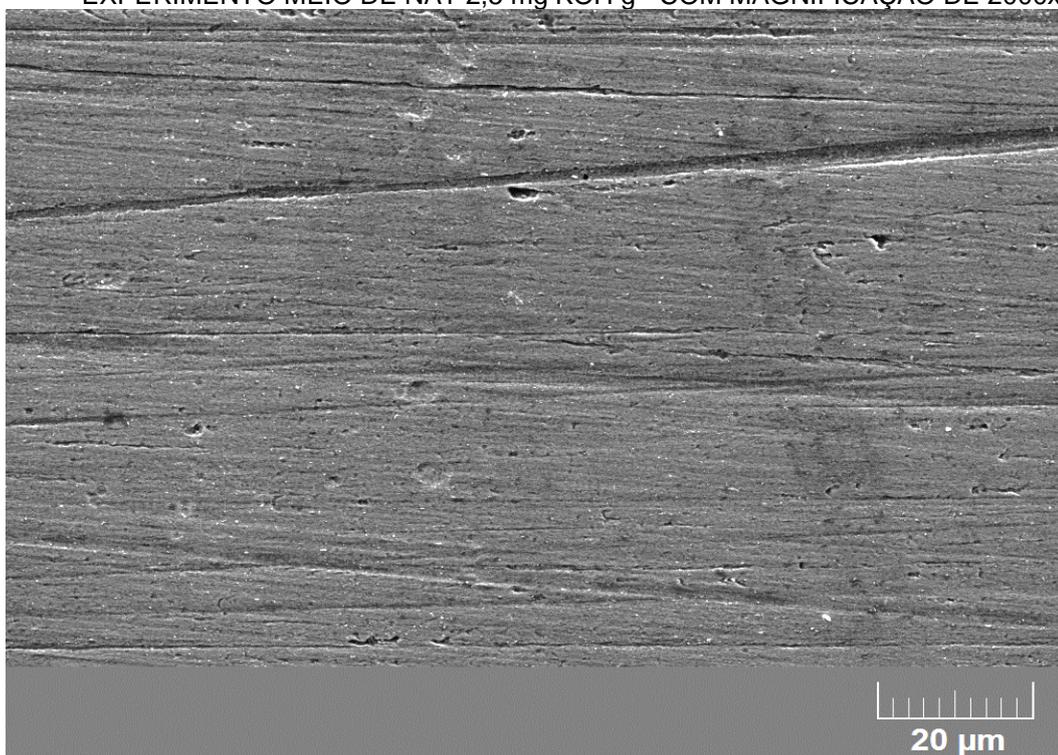
(b)

FONTE: Autor (2023).

A FIGURA 21 apresenta a imagem da superfície do eletrodo de trabalho utilizando a técnica microscopia eletrônica de varredura (MEV) com magnificação de 2000x. Na imagem, nota-se a predominância da corrosão do tipo localizada, salientada por pites, cavidades rasas e sulcos.

Ao se comparar a FIGURA 21 com a FIGURA 16b, relativa ao teste com NAT 0,0 mg KOH g⁻¹, nota-se que a superfície do eletrodo exposto à condição de NAT 2,5 mg KOH g⁻¹, apresenta maior grau de deterioração em relação ao eletrodo exposto a condição de NAT 0,0 mg KOH g⁻¹. É possível observar que as bordas das ranhuras provenientes do processo de lixamento, uma maior rugosidade e um ataque corrosivo mais pronunciado.

FIGURA 21 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ELETRODO DE TRABALHO APÓS EXPERIMENTO MEIO DE NAT 2,5 mg KOH g⁻¹ COM MAGNIFICAÇÃO DE 2000x.



FONTE: Autor (2023).

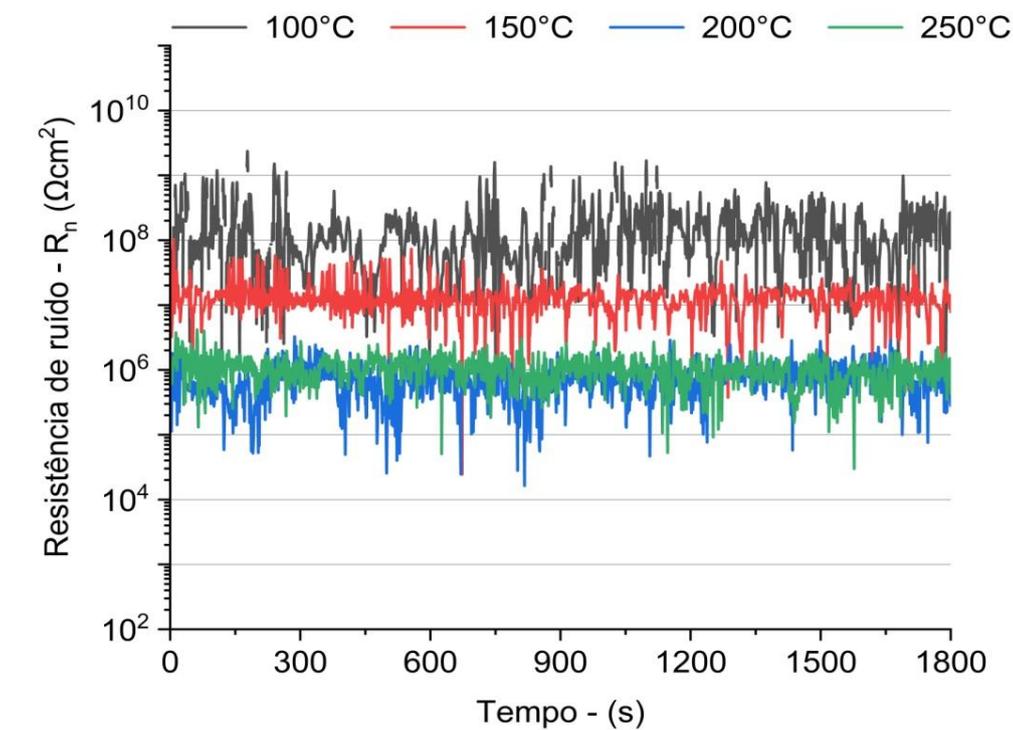
A FIGURA 22 apresenta a evolução dos valores de resistência de ruído ao longo do tempo, conforme realizado nos testes de NAT 0,0 mg KOH g⁻¹. Os dados de ruído eletroquímico foram filtrados digitalmente por filtro do tipo passa baixa, utilizando os mesmos parâmetros de filtro da análise anterior.

Foi observado que as duplicatas apresentaram comportamento semelhante. Nota-se que a resistência de ruído na condição de 100 °C. apresentou uma faixa

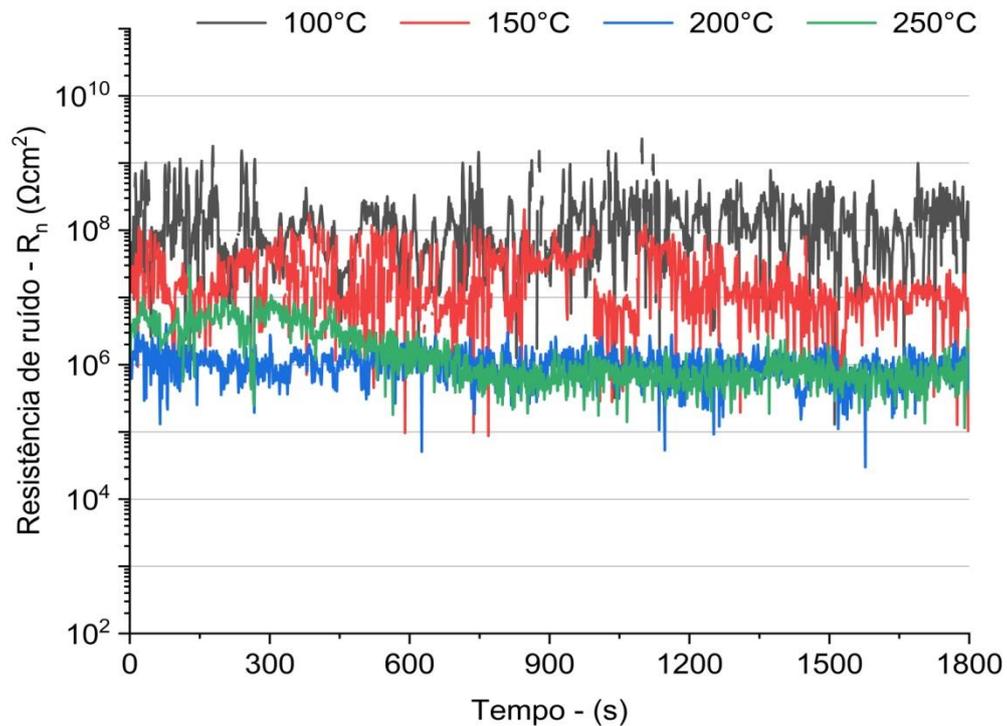
superior as demais temperaturas, indicando que essa faixa apresenta a menor taxa de corrosão. Comparativamente, nota-se que para as temperaturas de 200 °C e 250 °C a faixa de transientes situam-se abaixo dos transientes de temperatura de 100 °C e 150 °C, indicando maiores taxas de corrosão. Nota-se também que os transientes de 200 °C e 250 °C se sobrepõem, indicando taxas de corrosão próximas.

Também é possível qualificar o tipo de corrosão através da análise de transientes. O processo de corrosão generalizada envolve a grande número de eventos de corrosão apresentando baixas amplitudes entre os transientes (JIANG *et al.*, 2012). Ao observar os gráficos de transientes de R_n , nota-se que as temperaturas de 200 °C e 250 °C apresentam menores amplitudes em relação as temperaturas de 100 °C e 150 °C, o que caracteriza o desenvolvimento de corrosão generalizada, o que condiz com a análise de $R_n \times f_n$, anteriormente apresentada (FIGURA 20).

FIGURA 22 - RESISTÊNCIAS DE RÚIDO ELETROQUÍMICO EM RELAÇÃO AO TEMPO PARA CONDIÇÃO DE NAT 2,5 mg KOH g⁻¹. (a) TESTE1. (b) TESTE 2.



(a)



(b)

FONTE: Autor (2023).

A FIGURA 23 apresenta o eletrodo de trabalho (ASTM A335 P5) após sua exposição aos testes realizados sob condição de NAT 2,5 mg KOH g⁻¹. É possível observar que houve a deposição de um filme escuro sobre a superfície do eletrodo.

Segundo Dias, (2019), este filme é composto por óxido e oxihidróxidos de ferro (hematita, goethita e magnetita). Este filme pode atuar impedindo a transferência eficiente de elétrons entre o eletrodo e a solução, o que pode interferir no processo de corrosão (ABRANTES, 2015).

FIGURA 23 - FILME ESCURO SOBRE A SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE TRABALHO (ASTM A335P5) APÓS TESTES COM NAT 2,5 mg KOH g⁻¹.



FONTE: Autor (2023).

5.4 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO DE NAT 8,0 mg KOH g⁻¹

Os resultados de taxa de corrosão com base em resistência de ruído em solução de NAT 8,0 mg KOH g⁻¹ são apresentados na FIGURA 24. Com uma condição de maior acidez total, é possível avaliar que as taxas de corrosão de ambas as duplicatas aumentam conforme evolução de temperatura.

A taxa de corrosão observada a 100 °C é considerada baixa (na ordem de 10⁻⁶ mm ano⁻¹), mostrando que o processo corrosivo nessa condição não é considerado significativo. Para as temperaturas de 150 °C, 200 °C e 250 °C houve um aumento da taxa de corrosão, os valores encontram-se na faixa de 10⁻⁵ mm ano⁻¹.

Observou-se um aumento significativo na taxa de corrosão ao elevar a temperatura para 250 °C em comparação com 200 °C, representando cerca de 1,8 vezes o valor da taxa anterior. Esses dados evidenciam a natureza endotérmica da corrosão naftênica.

A FIGURA 24b apresenta os valores médios para as taxas de corrosão por condição de temperatura, acompanhados de seus respectivos desvios-padrão ($\pm\sigma$), nota-se que para essa condição de NAT, os pontos médios apresentaram baixos

valores de desvio-padrão. Ao se comparar os valores de taxa de corrosão média com respectivos valores para NAT 0 mg KOH g⁻¹(FIGURA 12 e TABELA 7).

Pode-se notar que as taxas de corrosão para NAT 0,0 mg KOH g⁻¹ foram superiores às taxas de corrosão para NAT 8,0 mg KOH g⁻¹. Esse padrão sugere que os agentes corrosivos resultantes da oxidação do óleo mineral foram mais agressivos do que os ácidos naftênicos.

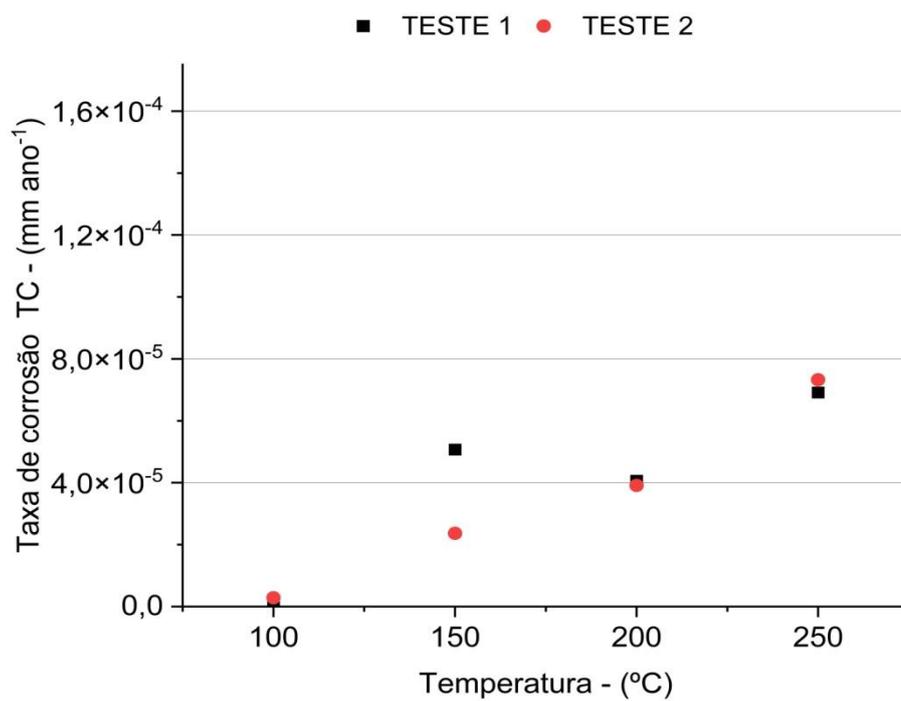
A TABELA 13 apresenta os valores dos resultados de taxa de corrosão com base em resistência de ruído eletroquímico e suas respectivas médias e desvios - padrão para os experimentos realizados na condição de NAT 8,0 mg KOH g⁻¹.

TABELA 13 – VALORES DE TAXA DE CORROSÃO (TC), MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO PARA OS TESTES REALIZADOS NA CONDIÇÃO DE NAT 8,0 mg KOH g⁻¹.

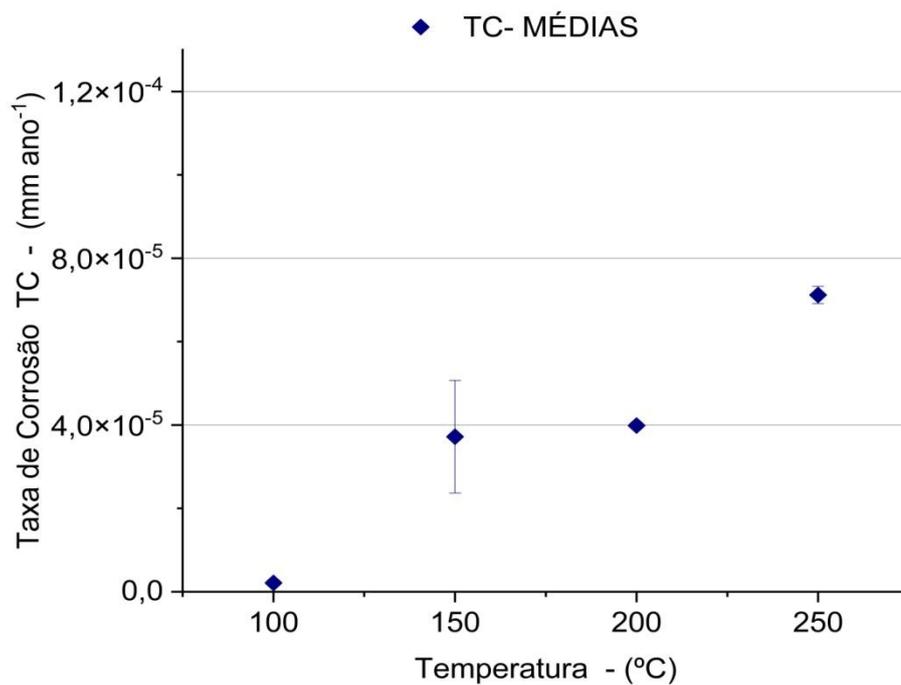
| | 100 °C | 150 °C | 200 °C | 250 °C |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Teste 1 | 1,36x10 ⁻⁶ | 5,07x10 ⁻⁵ | 4,07x10 ⁻⁵ | 6,91x10 ⁻⁵ |
| Teste 2 | 2,89x10 ⁻⁶ | 2,37x10 ⁻⁵ | 3,91x10 ⁻⁵ | 7,33x10 ⁻⁵ |
| Média | 2,13x10 ⁻⁶ | 3,72x10 ⁻⁵ | 3,99x10 ⁻⁵ | 7,12x10 ⁻⁵ |
| Desvio-padrão | 7,69x10 ⁻⁷ | 1,35x10 ⁻⁵ | 7,69x10 ⁻⁷ | 2,06x10 ⁻⁶ |

FONTE: Autor (2023)

FIGURA 24 - TAXA DE CORROSÃO COM BASE EM RESISTÊNCIA DE RÚIDO PARA CONDIÇÃO DE NAT 8,0 mg KOH g⁻¹ (a) PARA TESTE 1 E TESTE 2. (b) MÉDIA DOS VALORES.



(a)



(b)

FONTE: O autor (2023).

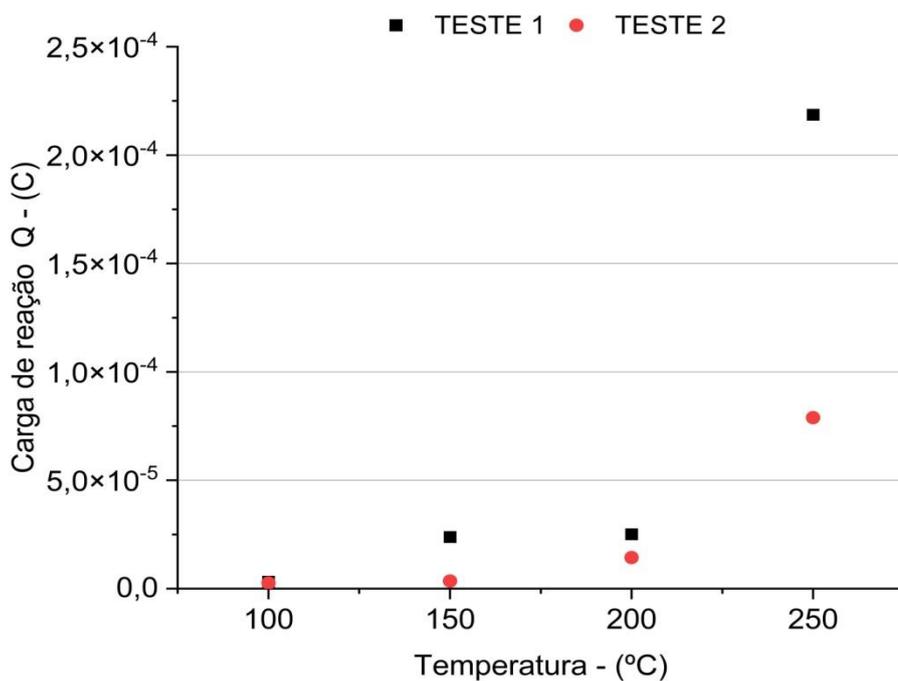
A FIGURA 25, apresenta os resultados de carga de reação para os testes realizados em NAT 8,0 mg KOH g⁻¹. Nota-se que assim como no caso anterior, a carga de reação obtida na temperatura de 100 °C mostra-se baixa, indicando baixa atividade corrosiva nessa temperatura. Respectivamente, a 150 °C e 200 °C houve um aumento nos valores de carga de reação, indicando maior atividade de processo corrosivo. Na temperatura de 250 °C foi observado um aumento abrupto no valor de carga de reação em comparação com as demais temperaturas, reiterando o mesmo comportamento dos testes anteriores, além de reafirmar a natureza endotérmica da corrosão naftênica.

Desta forma, ratifica-se que a carga de reação, se apresenta mais sensível ao fator temperatura em relação a taxa de corrosão, apresentando valores de maiores ordens de grandeza. Houve uma notável discrepância entre os valores das duplicatas para temperatura de 250 °C, o que resultou em um considerável desvio-padrão (FIGURA 25b). Esse comportamento é explicado devido ao ataque corrosivo mais acentuado sobre o eletrodo em condições de elevadas temperaturas, havendo maior volume de transferência de elétrons, além de maior modificação da área superficial devido ao surgimento de pites.

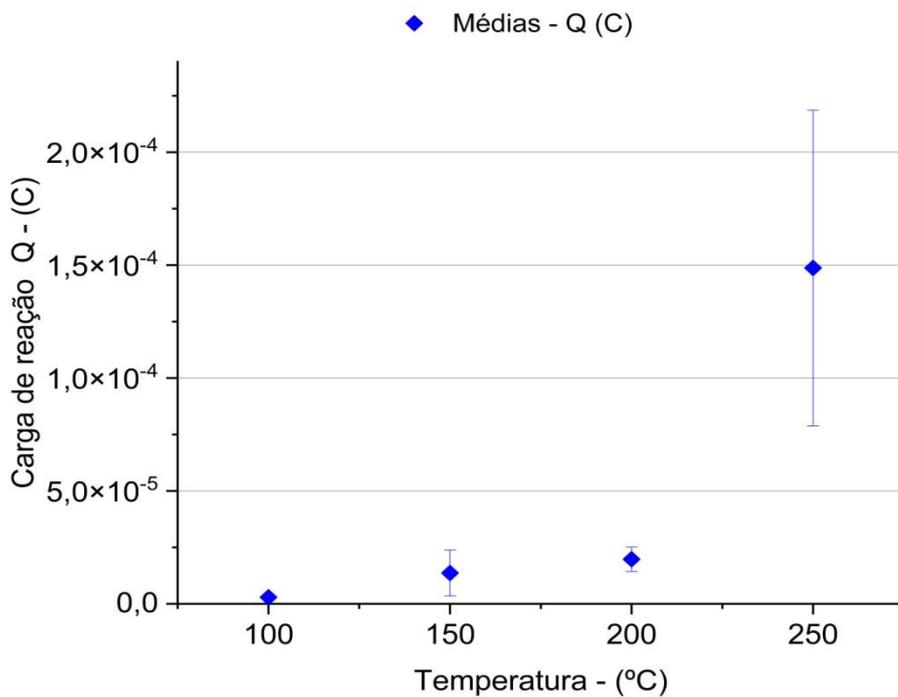
Tem-se que a condição NAT 8,0 mg KOH g⁻¹ não possui representatividade em relação à condição de agressividade do meio corrosivo. Além disso, os valores médios de carga de reação desta condição foram muito próximos aos valores da condição NAT 0 mg KOH g⁻¹, mesmo em temperaturas mais altas.

A TABELA 14 apresenta os valores dos resultados carga de reação e suas respectivas médias e desvios-padrão para os experimentos realizados na condição de NAT 8,0 mg KOH g⁻¹

FIGURA 25 - CARGAS DE REAÇÃO PARA CONDIÇÃO DE NAT 8,0 mg KOH g⁻¹ (a) PARA OS EXPERIMENTOS SEPARADAMENTE. (b) PARA A MÉDIA DOS DOIS EXPERIMENTOS.



(a)



(b)

FONTE: O autor (2023).

TABELA 14– VALORES DE CARGA DE REAÇÃO (Q), MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO PARA OS TESTES REALIZADOS NA CONDIÇÃO DE NAT 8,0 mg KOH g⁻¹.

| | 100 °C | 150 °C | 200 °C | 250 °C |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Teste 1 | 3,24x10 ⁻⁶ | 2,38x10 ⁻⁵ | 2,51x10 ⁻⁵ | 2,19x10 ⁻⁴ |
| Teste 2 | 2,62x10 ⁻⁶ | 3,53x10 ⁻⁶ | 1,44x10 ⁻⁵ | 7,89x10 ⁻⁵ |
| Média | 2,93x10 ⁻⁶ | 1,37x10 ⁻⁵ | 1,97x10 ⁻⁵ | 1,49x10 ⁻⁴ |
| Desvio-padrão | 3,10x10 ⁻⁷ | 1,01x10 ⁻⁵ | 5,39x10 ⁻⁶ | 6,99x10 ⁻⁵ |

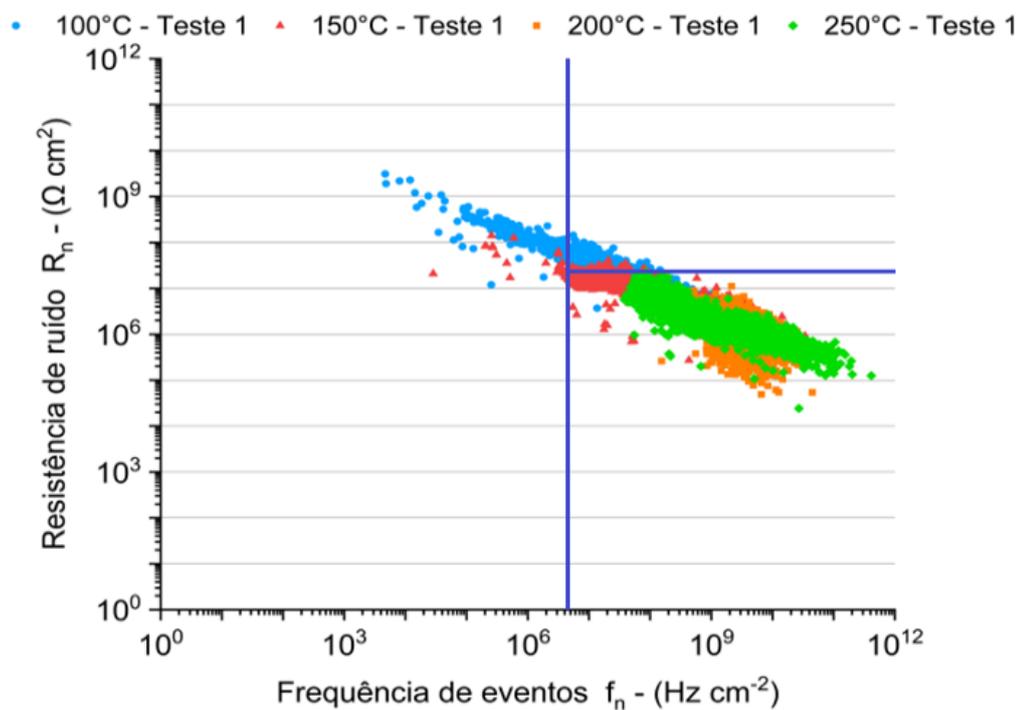
FONTE: Autor (2023).

Ao analisar os resultados de frequência característica em relação à resistência de ruído (FIGURA 1 FIGURA 26), observa-se que para o teste de NAT 8,0 mg KOH g⁻¹ ambas as duplicatas apresentaram o deslocamento da nuvem de pontos para regiões de alta frequência e baixa resistência de ruído com o aumento da temperatura.

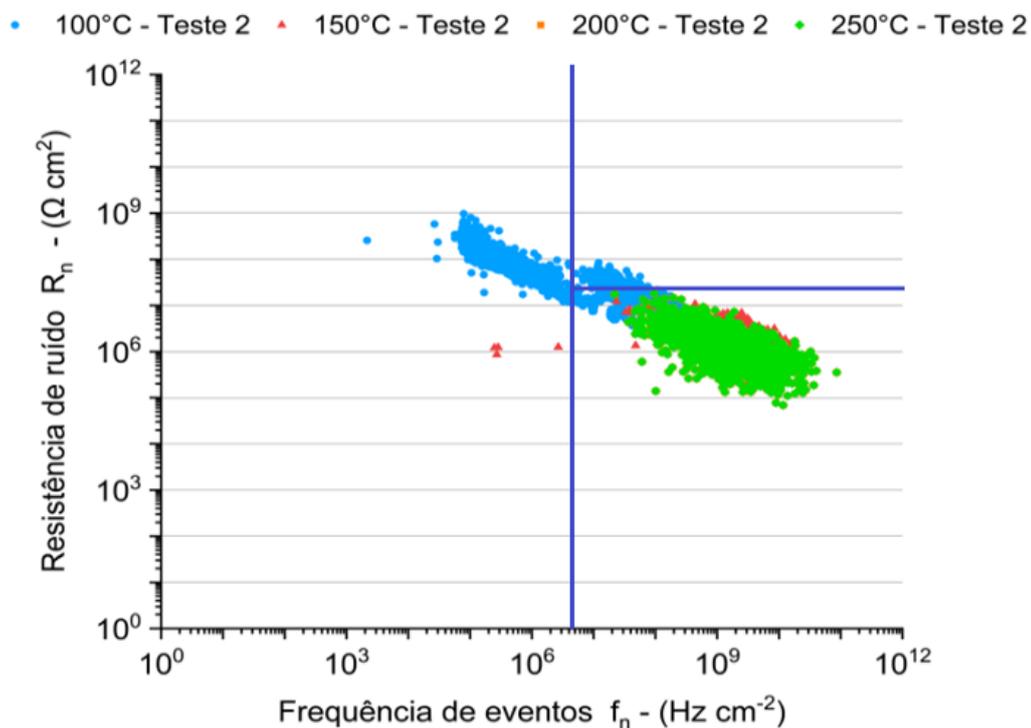
Esse comportamento caracteriza a tendência de corrosão do tipo generalizada, principalmente para as temperaturas de 200 °C e 250 °C. Para o teste 2 (FIGURA 26b), nota-se que para as temperaturas de 150 °C, 200 °C e 250 °C os pontos permanecem sobrepostos, indicando o mesmo comportamento corrosivo para estas temperaturas (corrosão generalizada).

A FIGURA 27 apresenta a micrografia de varredura eletrônica com a magnificação de 2000 vezes do eletrodo de trabalho (ASTM A335 P5) submetido a condição de NAT 8,0 mg KOH g⁻¹. Observa-se que além de maior ataque as bordas das ranhuras adquiridas no processo de lixamento, houve o aparecimento cavidades agrupadas (alvéolos) na superfície do eletrodo. Os alvéolos, exibem um fundo arredondado e geralmente com profundidade menor que o diâmetro. Segundo Abrantes (2015), os alvéolos são um indicativo de início de corrosão generalizada.

FIGURA 26 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO EM REALAÇÃO A FREQUÊNCIA CARACTERÍSTICA PARA CONDIÇÃO DE NAT 8,0 mg KOH g⁻¹. (a) TESTE 1. (b) -TESTE 2.



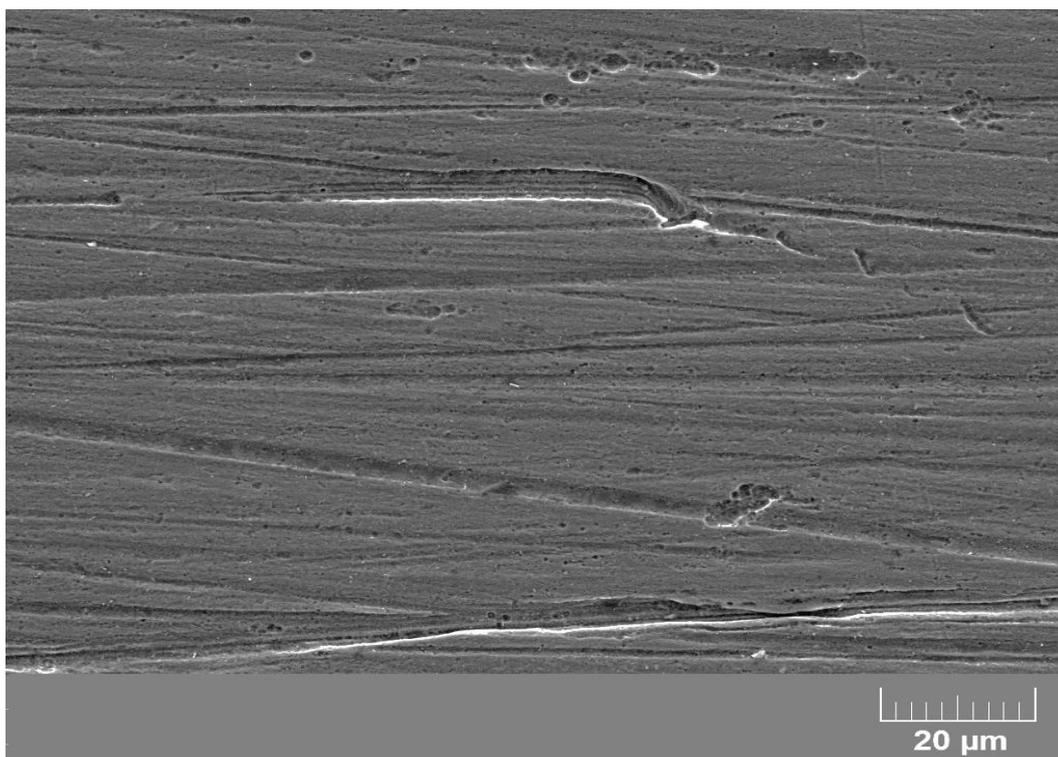
(a)



(b)

FONTE: Autor (2023).

FIGURA 27 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ELETRODO DE TRABALHO APÓS EXPERIMENTO EM MEIO DE NAT 8,0 mg KOH g⁻¹ COM MAGNIFICAÇÃO DE 2000x.

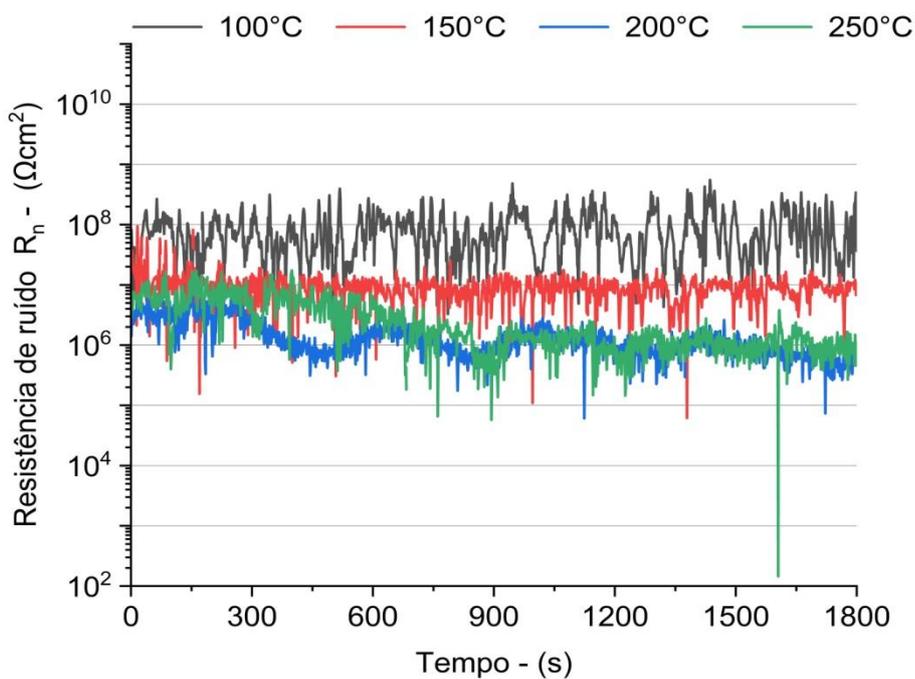


FONTE: Autor (2023).

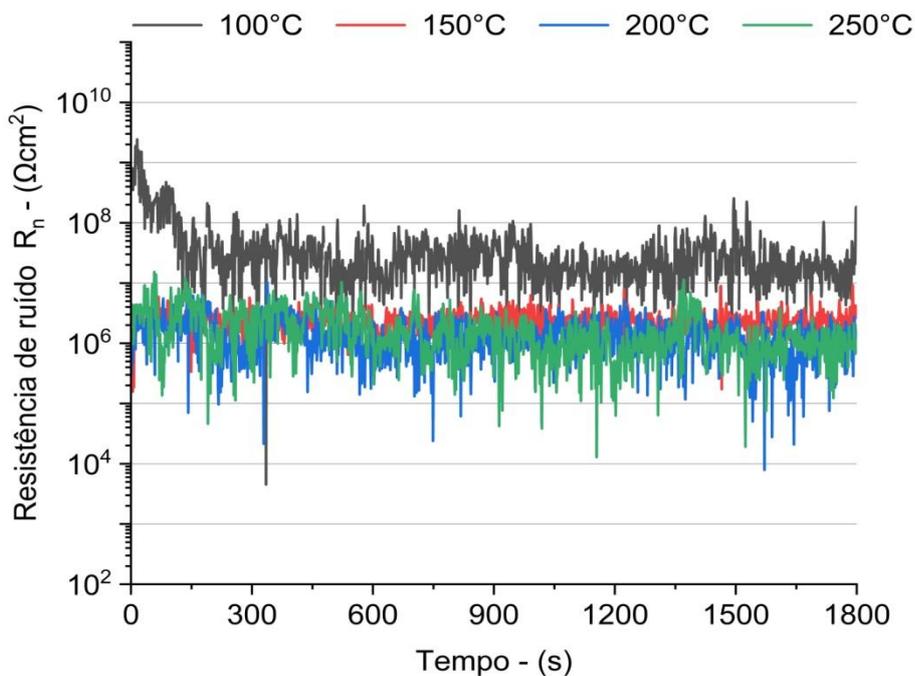
Ao analisar a evolução da resistência de ruído eletroquímico ao longo do tempo, utilizando os dados filtrados em filtro passa-baixa digital (FIGURA 28), pode-se observar que, em ambas as duplicatas, os transientes associados à temperatura de 100 °C estão posicionados em uma faixa superior em comparação aos transientes das demais temperaturas. Isso indica claramente uma resistência de ruído elevada e, conseqüentemente, uma taxa de corrosão mais baixa em relação às faixas de temperatura restantes.

Os transientes observados na temperatura de 150 °C exibiram valores menores em comparação à temperatura de 100 °C, sugerindo um aumento na taxa de corrosão. Para as temperaturas de 200 °C e 250 °C, é observado que os transientes se encontram em uma faixa inferior em relação às demais temperaturas, indicando, portanto, uma maior taxa de corrosão. No entanto, há uma sobreposição de valores, o que indica que a taxa de corrosão para ambas as temperaturas foi semelhante.

FIGURA 28 - RESISTÊNCIAS DE RÚIDO ELETROQUÍMICO EM RELAÇÃO AO TEMPO PARA CONDIÇÃO DE NAT 8,0 mg KOH g⁻¹. (a) TESTE1. (b) TESTE 2



(a)



(b)

FONTE: Autor (2023).

No teste 2 (FIGURA 28b), a faixa de transientes de resistência de ruído na temperatura de 150 °C, apresentou valores mais baixos em relação ao Teste 1. Porém, as faixas de transientes ficaram sobrepostas nas temperaturas de 150 °C, 200 °C e de 250 °C. Isso indica que para esse teste, a taxa de corrosão referente às temperaturas de 150 °C, 200 °C e 250 °C foram relativamente próximas, sendo confirmadas pela avaliação das médias de taxa de corrosão.

Ao se analisar a amplitude dos transientes, observa-se os ensaios de temperatura 200 °C e 250 °C apresentam menores amplitudes (FIGURA 28a), indicando que para ambas as temperaturas, o fenômeno corrosivo atuante é o de corrosão generalizada.

A FIGURA 29 apresenta o eletrodo de trabalho (ASTM A335 P5) após sua exposição aos testes realizados sob condição de NAT 8,0 mg KOH g⁻¹. Observa-se que houve a formação de filme escuro sobre a superfície do eletrodo. O filme exibe uma forte adesão, resultando em uma difícil remoção, mesmo após um processo de lavagem.

FIGURA 29 – FILME SOBRE A SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE TRABALHO (ASTM A335 P5) APÓS TESTES COM NAT8,0 mg KOH g⁻¹.



FONTE: Autor (2023).

5.5 ASTM A335 P5 EM SOLUÇÃO DE NAT 28,0 mg KOH g⁻¹

Os resultados da taxa de corrosão, avaliados por meio da técnica de resistência de ruído em solução de NAT 28,0 mg KOH g⁻¹, são apresentados na FIGURA 30. Ao se escolher essa condição, foi pretendido simular as regiões de uma refinaria que ficam sujeitas a condensação de vapores de petróleo, como colunas de destilação. Nesses casos, tem-se uma maior agressividade de ataque corrosivo.

Devido a elevada concentração de ácidos naftênicos e a maior severidade deste processo, foi observada maiores flutuações e discrepâncias nos valores de taxas de corrosão. Comparativamente, as taxas de corrosão nas temperaturas de 100 °C, 150 °C e 200 °C apresentaram-se baixas e próximas aos valores obtidos na condição de NAT 0,0 mg KOH g⁻¹. Indicando baixa atividade corrosiva do meio para temperaturas inferiores a 200°C.

Na temperatura de 250 °C houve um incremento da taxa de corrosão. Esse resultado era esperado, visto que a corrosão naftênica se torna mais severa a partir de 200 °C (FLEGO *et al.*, 2014). Com isso, conforme as condições apresentadas nesse experimento, tem-se que a corrosão foi proveniente do ataque dos ácidos naftênicos, ao invés dos compostos ácidos formados pela decomposição do óleo mineral.

Ao se comparar as médias das taxas de corrosão (FIGURA 30b), foram observados valores consideráveis de desvio-padrão para as temperaturas de 100 °C, 150 °C e 200 °C. Conforme discutido nos casos anteriores, isso se deve às heterogeneidades presentes na superfície do eletrodo de trabalho, originando uma diferença de potencial que dá origem à formação de áreas anódicas e catódicas, resultando em pilhas eletroquímicas.

Consequentemente, como a técnica de ruído eletroquímico realiza o monitoramento de potencial e de corrente, e a resistência de ruído é dependente destas variáveis, estes fatores são influenciados pelas heterogeneidades dos eletrodos.

A TABELA 15 apresenta os valores dos resultados de taxa de corrosão com base na resistência de ruído eletroquímico, juntamente com suas respectivas médias e desvios padrão, para os experimentos conduzidos na condição de NAT 28,0 mg KOH g⁻¹. Observa-se que a temperatura de 250 °C exibe os maiores

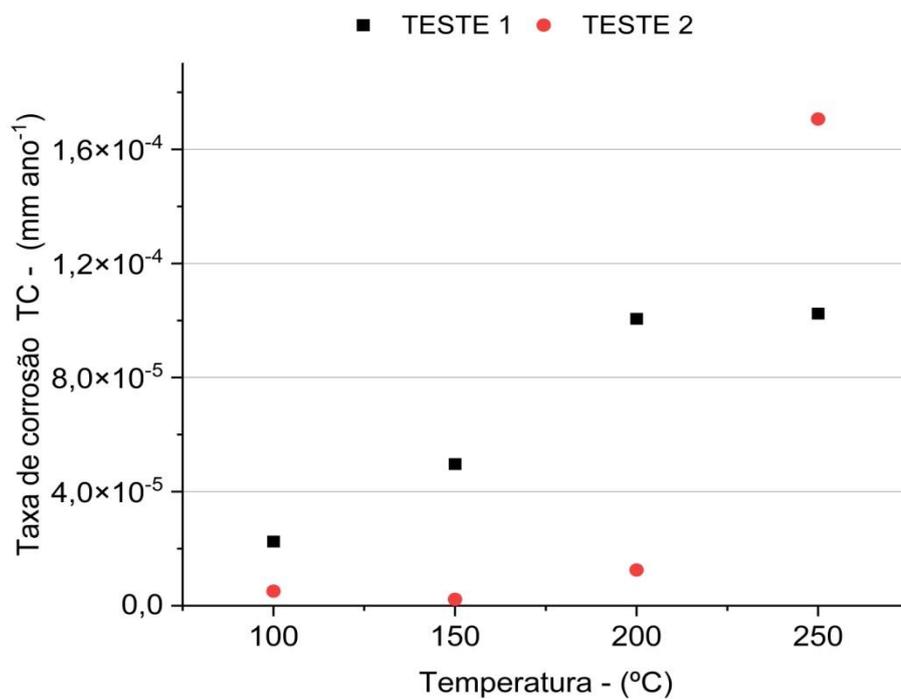
valores de taxa de corrosão. Essa condição experimental é identificada como a mais agressiva em relação ao processo de corrosão.

TABELA 15 – VALORES DE TAXA DE CORROSÃO (TC), MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO PARA OS TESTES REALIZADOS NA CONDIÇÃO DE NAT 28,0 mg KOH g⁻¹.

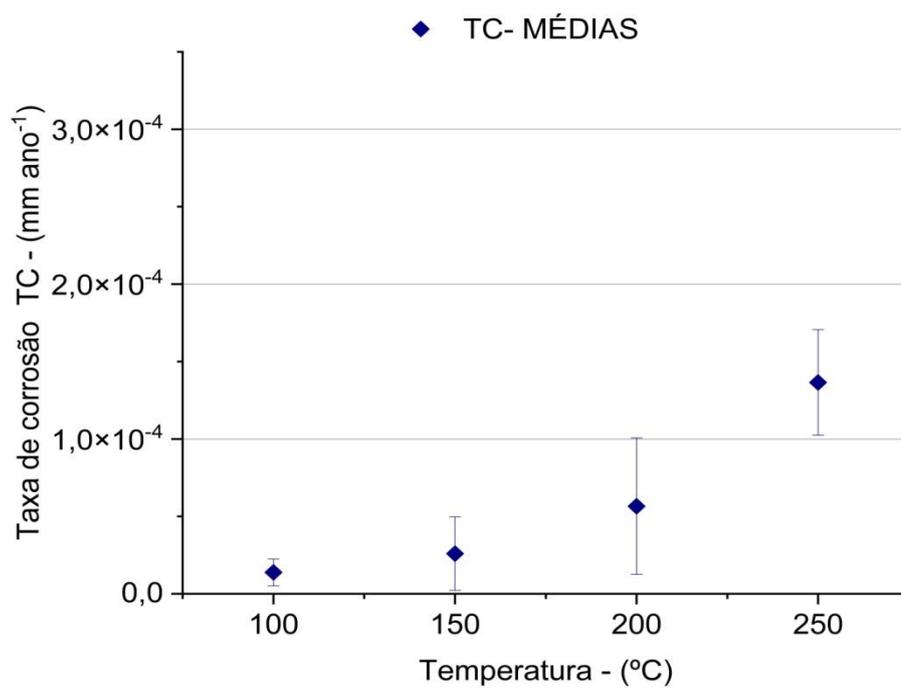
| | 100 °C | 150 °C | 200 °C | 250 °C |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Teste 1 | 2,25x10 ⁻⁵ | 4,97x10 ⁻⁵ | 1,01x10 ⁻⁴ | 1,02x10 ⁻⁴ |
| Teste 2 | 5,13x10 ⁻⁶ | 2,27x10 ⁻⁶ | 1,26x10 ⁻⁵ | 1,71x10 ⁻⁴ |
| Média | 1,38x10 ⁻⁵ | 2,60x10 ⁻⁵ | 5,66x10 ⁻⁵ | 1,37x10 ⁻⁴ |
| Desvio-padrão | 8,70x10 ⁻⁶ | 2,37x10 ⁻⁵ | 4,40x10 ⁻⁵ | 3,41x10 ⁻⁵ |

FONTE: Autor (2023)

FIGURA 30 - TAXA DE CORROSÃO COM BASE EM RESISTÊNCIA DE RÚIDO PARA CONDIÇÃO DE NAT 28,0 mg KOH g⁻¹ (a) PARA TESTE 1 E TESTE 2. (b) MÉDIA DOS VALORES.



(a)



(b)

FONTE: Autor (2023).

Na análise da carga de reação, apresentada na FIGURA 31, observam-se baixos valores de cargas de reação para as temperaturas de 100 °C e 150 °C. Nestas temperaturas, o processo corrosivo é pouco agressivo, mesmo com a maior concentração de ácidos naftênicos. As temperaturas de 200 °C e 250 °C, apresentaram incremento da carga de reação, indicando maior atividade do processo corrosivo.

As temperaturas de 200 °C e 250 °C também apresentaram as maiores discrepâncias entre os valores de suas respectivas duplicatas, evidenciados pelos elevados valores de desvio-padrão. Isso ocorre por perturbações devido ao aumento de temperatura e pressão ocorridos durante a realização dos testes a temperaturas mais elevadas, em especial à 250 °C. Para a condição de NAT 28,0 mg KOH g⁻¹, também foi observado que a formação de um filme escuro de fácil remoção na superfície dos eletrodos de trabalho, como mostrado na FIGURA 32.

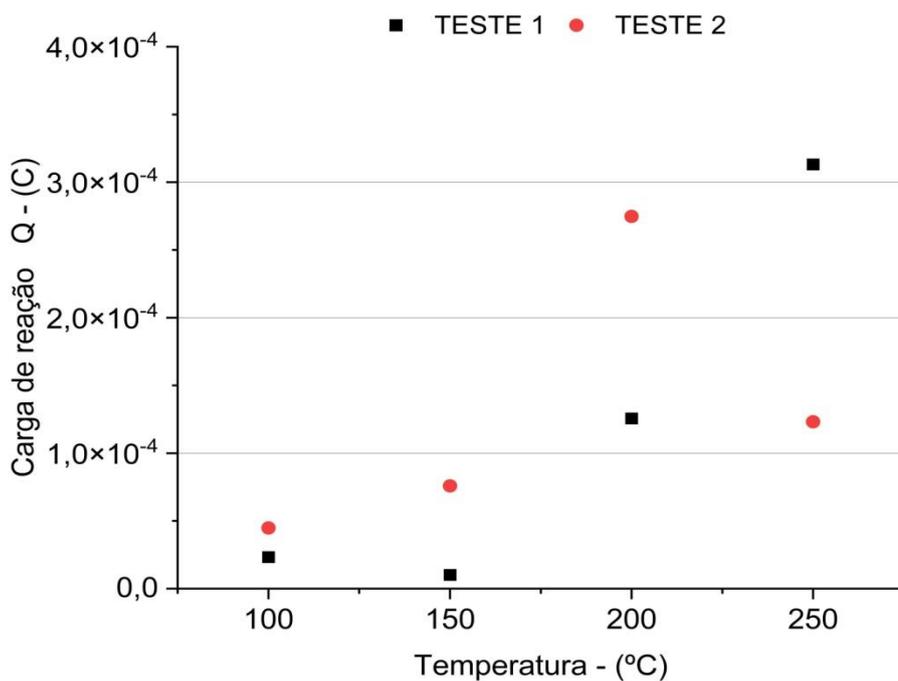
A TABELA 16 apresenta os valores dos resultados carga de reação (Q) e suas respectivas médias e desvios-padrão para os experimentos realizados na condição de NAT 28,0 mg KOH g⁻¹.

TABELA 16 – VALORES DE CARGA DE REAÇÃO (Q), MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO PARA OS TESTES REALIZADOS NA CONDIÇÃO DE NAT 28,0 mg KOH g⁻¹.

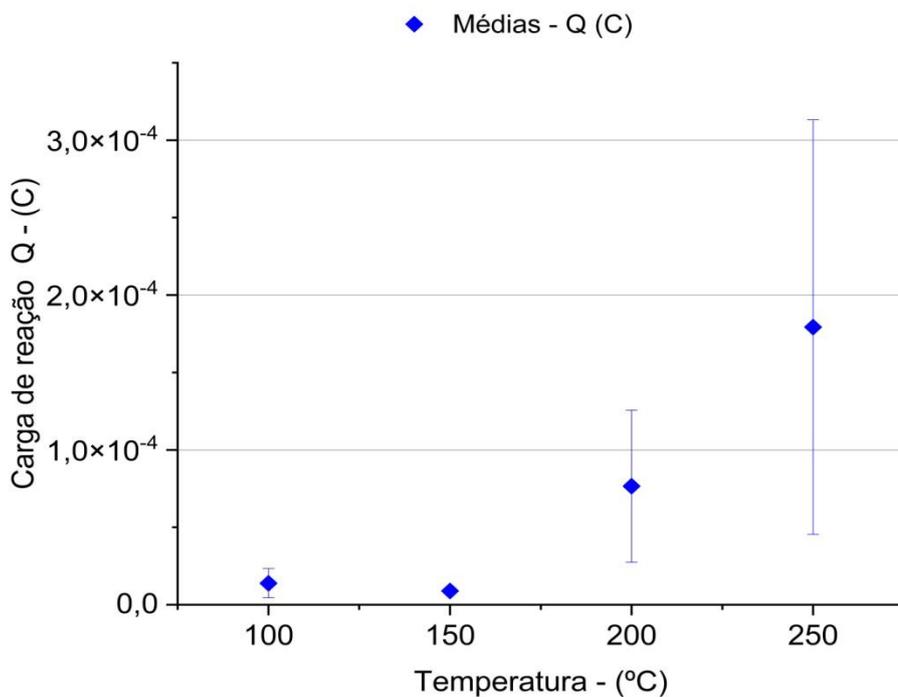
| | 100 °C | 150 °C | 200 °C | 250 °C |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Teste 1 | 2,33x10 ⁻⁵ | 1,02x10 ⁻⁵ | 1,26x10 ⁻⁴ | 3,13x10 ⁻⁴ |
| Teste 2 | 4,49x10 ⁻⁶ | 7,59x10 ⁻⁶ | 2,75x10 ⁻⁵ | 4,55x10 ⁻⁵ |
| Média | 1,39x10 ⁻⁵ | 8,91x10 ⁻⁶ | 7,66x10 ⁻⁵ | 1,79x10 ⁻⁴ |
| Desvio-padrão | 9,42x10 ⁻⁶ | 1,33x10 ⁻⁶ | 4,91x10 ⁻⁵ | 1,34x10 ⁻⁴ |

FONTE: Autor (2023).

FIGURA 31 - CARGAS DE REAÇÃO PARA CONDIÇÃO DE NAT 28,0 mg KOH g⁻¹ (a) PARA OS EXPERIMENTOS SEPARADAMENTE. (b) PARA A MÉDIA DOS DOIS EXPERIMENTOS.



(a)



(b)

FONTE: Autor (2023).

FIGURA 32 - ELETRODO DE TRABALHO DE AÇO ASTM A335 P5 APÓS EXPERIMENTO EM CONDIÇÃO DE NAT 28,0 mg KOH g⁻¹ RECOBERTO POR UM FILME SOBRE SUA SUPERFÍCIE.



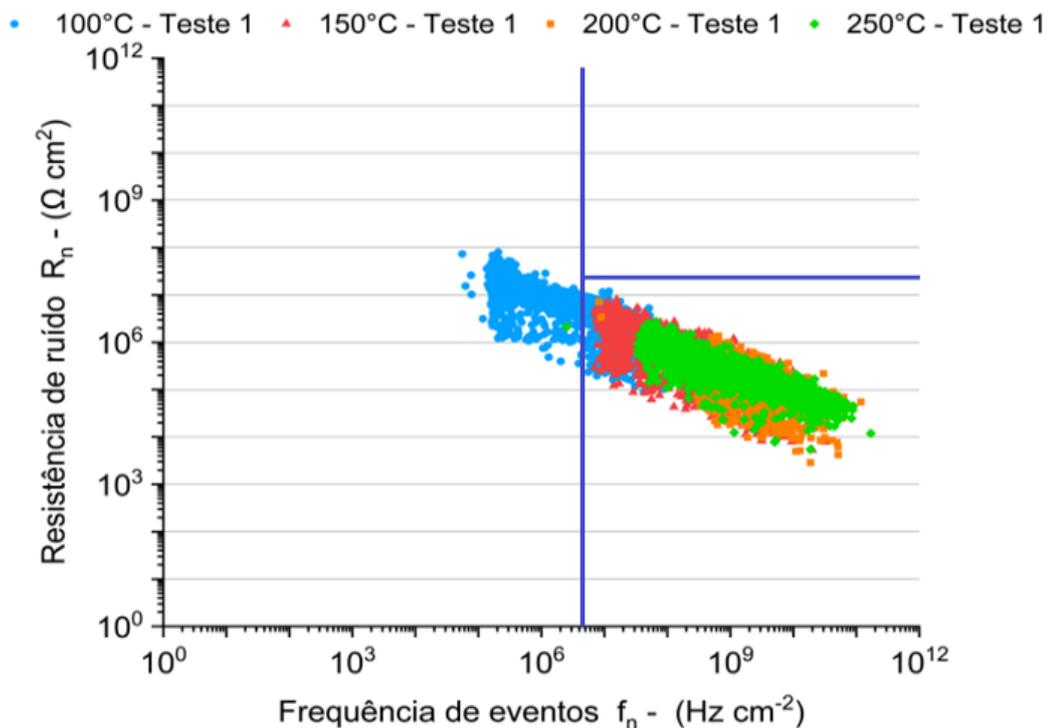
FONTE: Autor (2023).

A FIGURA 33 apresenta os resultados de análise de frequência característica em função da resistência de ruído. Foi observado que o aumento de temperatura resultou no deslocamento de pontos para regiões de maiores frequências e maiores resistências de ruído. Esse comportamento indica uma tendência a corrosão generalizada, conforme observado no Teste 1 apresentado na FIGURA 33a

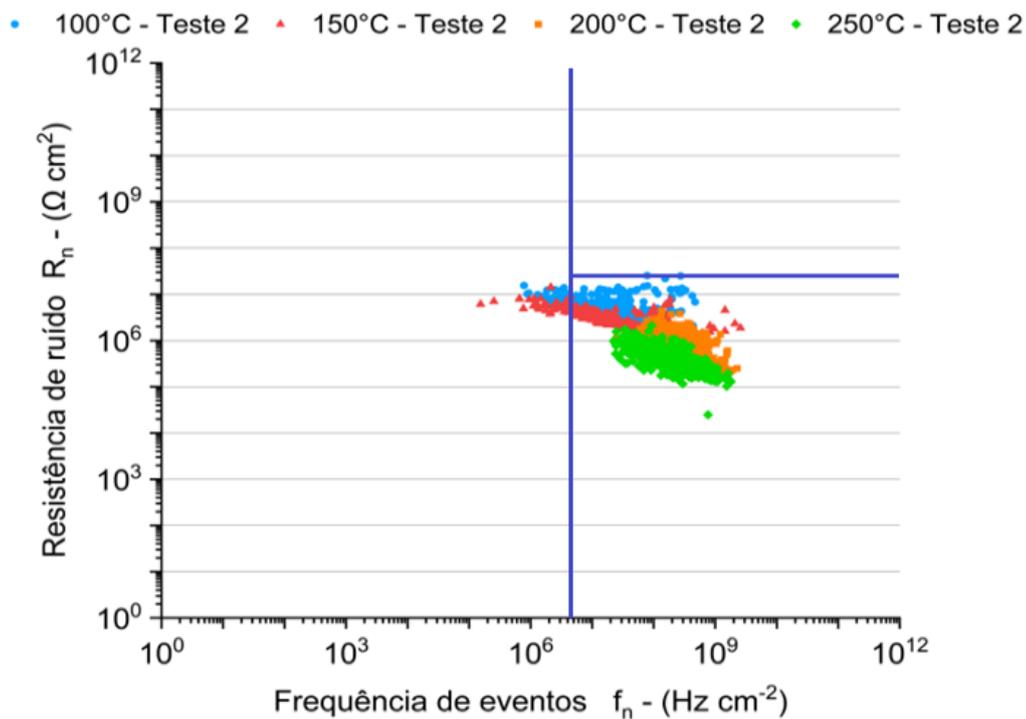
Comparativamente à condição de NAT 0 mg KOH g⁻¹, nota-se que a nuvem de pontos do Teste 1 abrange as mesmas faixas de resistência de ruído e de frequências de eventos das respectivas temperaturas. O teste 2 apresentado na FIGURA 33b apresenta uma nuvem de pontos diferente em relação ao teste 1, abrangendo frequências de eventos entre 10⁻⁵ Hz cm⁻² a 10⁻⁹ Hz cm⁻².

Isso se deve possível formação de camada de óxido nos eletrodos de trabalho devido a um maior período de tempo entre o processo de secagem e a instalação dos eletrodos na sonda de trabalho

FIGURA 33 - RESISTÊNCIA DE RÚIDO EM RELAÇÃO A FREQUÊNCIA CARACTERÍSTICA PARA CONDIÇÃO DE NAT 28,0 mg KOH g⁻¹. (a) TESTE 1. (b)TESTE 2.



(a)

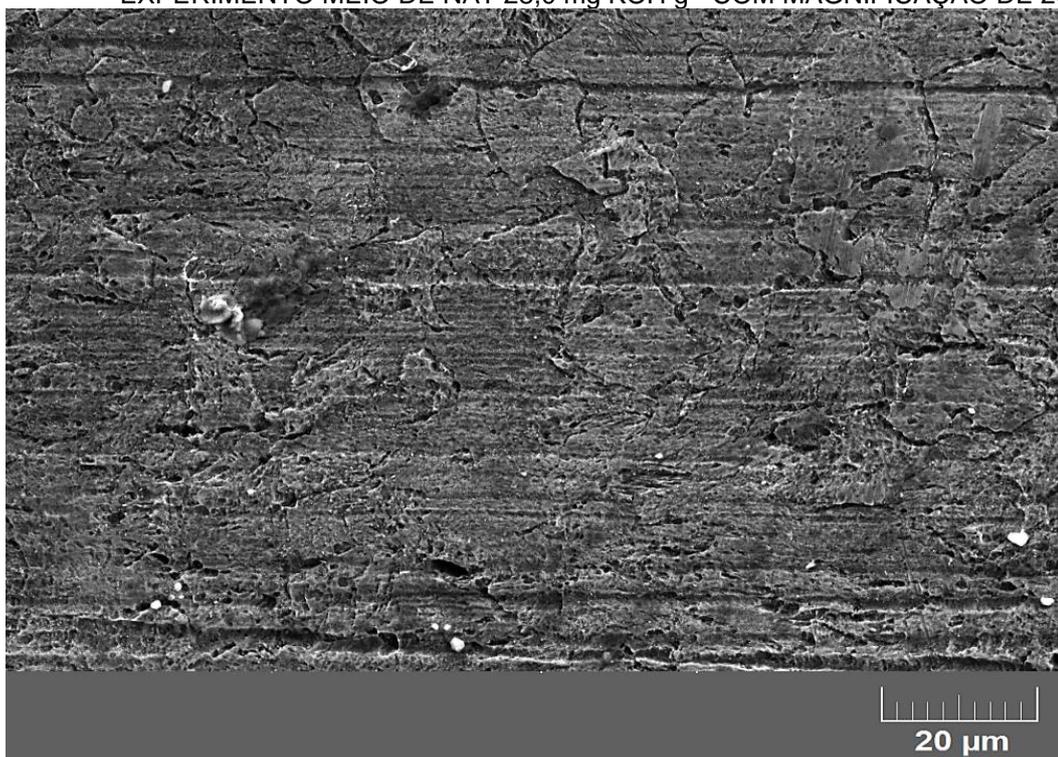


(b)

FONTE: Autor (2023).

Ao analisar a FIGURA 34, referente a análise de MEV da superfície do eletrodo de trabalho em meio reacional de NAT 28,0 mg KOH g⁻¹, verifica-se um ataque severo da superfície metálica, demonstrando corrosão em contornos de grão e em defeitos preexistentes no eletrodo. Indicando que a condição de NAT 28,0 mg KOH g⁻¹ foi o ensaio que apresentou maior ataque corrosivo em as demais condições de NAT. Visualmente, pode-se averiguar que a condição proposta, apresenta o início de corrosão do tipo generalizada.

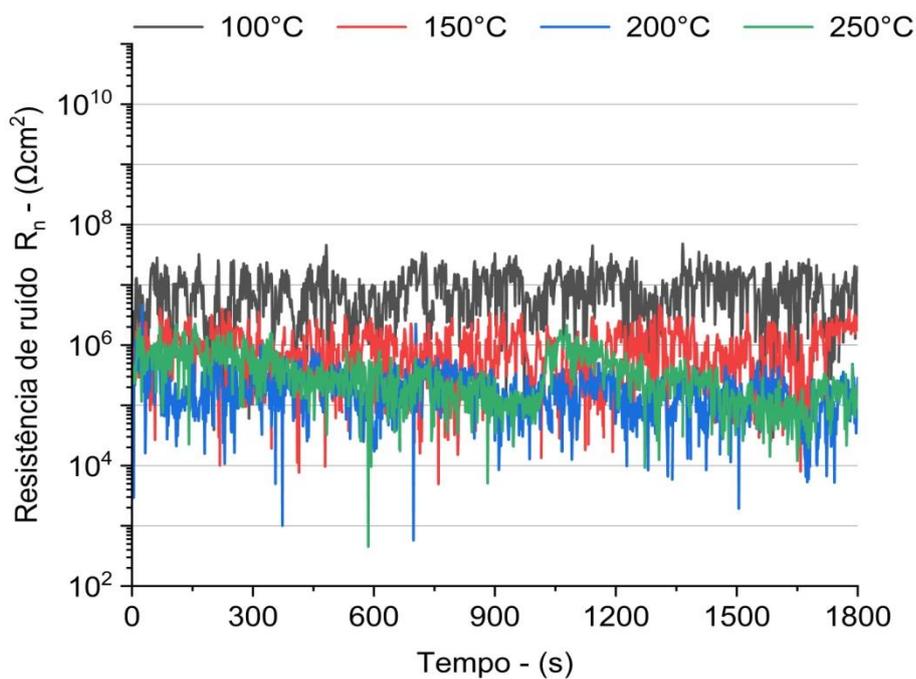
FIGURA 34 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ELETRODO DE TRABALHO APÓS EXPERIMENTO MEIO DE NAT 28,0 mg KOH g⁻¹ COM MAGNIFICAÇÃO DE 2000x.



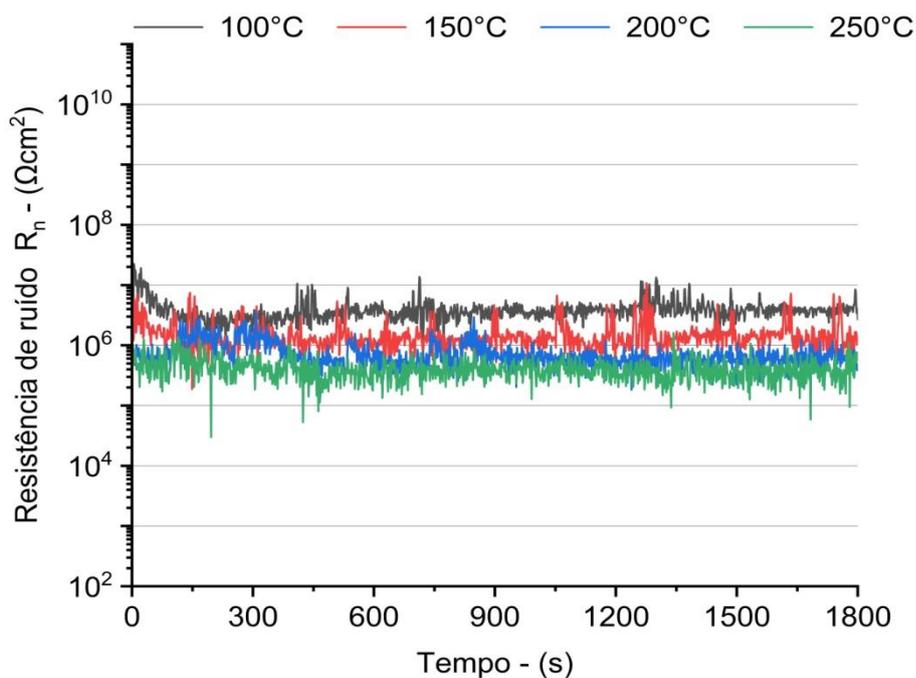
FONTE: Autor (2023)

A FIGURA 35 apresenta os transientes de resistência de ruído em relação ao tempo. Observa-se que os resultados para temperatura de 100 °C, encontram-se em uma faixa superior as demais temperaturas. Isso indica uma maior resistência de ruído e, conseqüentemente, uma menor taxa de corrosão. Para temperatura de 150 °C, nota-se que a faixa de transientes se localiza logo abaixo da faixa de temperatura de 100 °C. Entretanto, apresentando sobreposição em relação às faixas de temperaturas de 200 °C e 250 °C. Esse comportamento indica uma maior taxa de corrosão em relação à temperatura de 100 °C, porém, com valores de taxa de corrosão próximos aos valores obtidos nas temperaturas de 200 °C e 250 °C (FIGURA 35a).

FIGURA 35 - RESISTÊNCIAS DE RÚIDO ELETROQUÍMICO EM RELAÇÃO AO TEMPO PARA CONDIÇÃO DE NAT 28,0 mg KOH g⁻¹. (a) TESTE1. (b) TESTE 2



(a)



(b)

FONTE: Autor (2023)

Os transientes do gráfico do Teste 2 (FIGURA 35b) apresentam comportamento diferente em relação ao Teste 1 (FIGURA 35a). Devido ao maior

tempo despendido no processo de preparação de limpeza e secagem dos eletrodos de trabalho utilizados nesse teste, supõe-se que houve formação de película de óxido na superfície metálica. Essa película contribuiu para uma maior proteção contra o ataque corrosivo, podendo ser observado na menor amplitude dos transientes de resistência de ruído para o Teste 2. Logo, indicando uma menor resistência de ruído eletroquímico e, conseqüentemente menor taxa de corrosão devido à camada de óxido protetivo.

5.6 TAXA DE CORROSÃO

A determinação da taxa de corrosão foi proposta neste trabalho como uma ferramenta para a avaliação da integridade física de equipamentos e estruturas, assim como é utilizada na indústria. Com isso, é importante considerar qual é o processo corrosivo predominante.

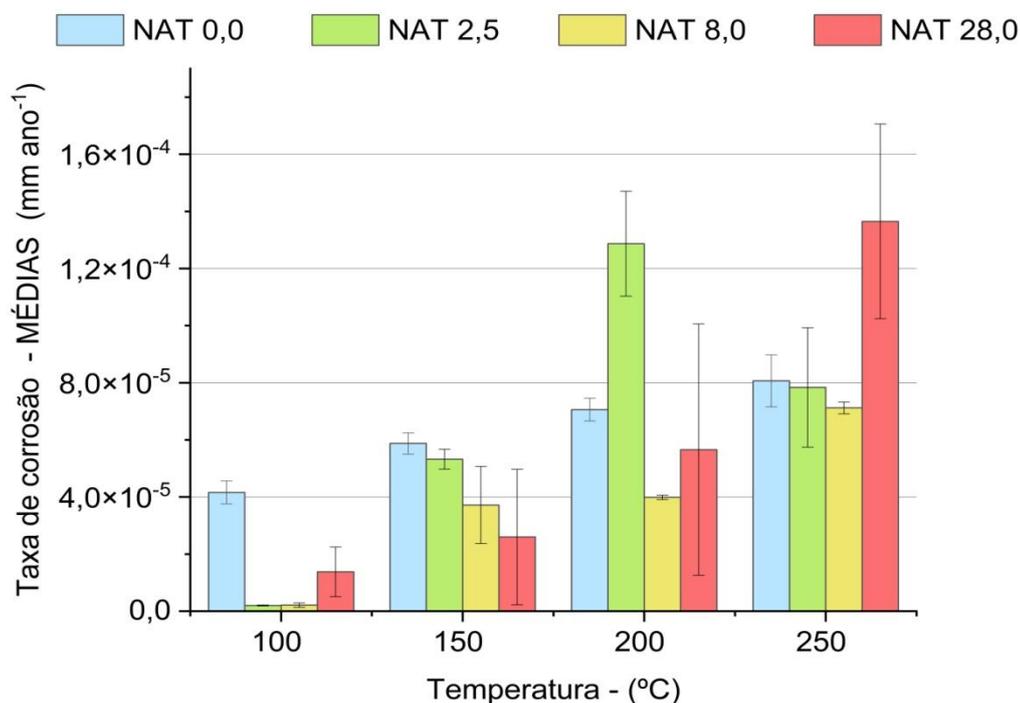
A taxa de corrosão é calculada considerando como processo predominante a corrosão generalizada. Contudo, essa consideração pode levar a avaliações incorretas caso o processo predominante seja o de corrosão localizada. Desta forma, é recomendado utilizar a taxa de corrosão apenas de forma qualitativa.

A FIGURA 36 apresenta os resultados das médias de taxas de corrosão com base na resistência de ruído eletroquímico acompanhados de um desvio-padrão ($\pm\sigma$) para todos os testes realizados neste trabalho.

A variação da temperatura provocou alterações no processo corrosivo, resultando diferentes valores de resistência de ruído e, conseqüentemente, em diferentes taxas de corrosão. Observou-se que em algumas das condições testadas, houve a ocorrência de valores discrepantes, acima da média dos demais experimentos, o que sugere que as influências de heterogeneidades do material do eletrodo influenciem no processo corrosivo.

Porém devido a altos valores de desvio-padrão encontrados em alguns dos testes realizados muitas das taxas de corrosão obtidas neste trabalho são consideradas estatisticamente iguais.

FIGURA 36 - MÉDIAS DE TAXA DE CORROSÃO COM BASE NO CÁLCULO DE RESISTÊNCIA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO PARA AS CONDIÇÕES DE NAT 0 mg KOH g⁻¹, NAT 2,5 mg KOH g⁻¹, NAT 8,0 mg KOH g⁻¹, NAT 28,0 mg KOH g⁻¹ PARA TEMPERATURAS DE 100 °C, 150 °C, 200 °C e 250 °C.



FONTE: Autor (2023).

Foi observado que a influência dos ácidos carboxílicos provenientes da oxidação do óleo mineral prevaleceu sob a influência dos ácidos naftênicos na taxa de corrosão nas condições de temperatura de 100 °C, 150 °C. A 200 °C. Nota-se que a condição de NAT 2,5 mg KOH g⁻¹ a 200 °C apresentou elevado valor de taxa de corrosão, superior a encontrada em NAT 28,0 mg KOH g⁻¹ para mesma temperatura.

Turnbull *et al.*, (1998), sugerem que elevados valores de TC encontrados para o óleo mineral em sua forma pura (NAT 0,0 mg KOH g⁻¹) se deve à inexistência de ácidos naftênicos que também podem atuar como inibidores de corrosão devido ao impedimento estérico.

Para temperatura de 250 °C, observa-se que apenas a condição de NAT 28,0 mg KOH g⁻¹ apresentou uma taxa de corrosão superior à condição de NAT 0,0 mg KOH g⁻¹. Essa constatação evidencia que a condição de exposição à solução de NAT 28,0 mg KOH g⁻¹ a 250 °C foi suficientemente agressiva para que o ataque corrosivo por ácidos naftênicos prevaleça sobre a corrosão induzida pelos ácidos carboxílicos gerados na degradação do óleo mineral.

Visto que a corrosão naftênica é uma reação endotérmica, a qual necessita de energia para ocorrer, a temperatura 250 °C foi a condição mais favorável para ocorrência da corrosão por ácidos naftênicos (ALVISI; LINS, 2011). Conforme Baptista (2019), a energia de ativação está diretamente relacionada à concentração de ácidos naftênicos. Assim, quanto maior a concentração desses ácidos, maior será a energia de ativação, o que conseqüentemente resulta em taxas de corrosão mais elevadas. Esse fenômeno pode ser observado especialmente em condições de temperatura mais elevadas.

Observa-se que para diferentes concentrações de NAT em temperaturas fixas, a taxa de corrosão não corresponde proporcionalmente a concentração de ácidos naftênicos. Como já discutido anteriormente, isso ocorre devido à influência dos ácidos carboxílicos oriundos da degradação térmica do óleo mineral. Porém, ao se avaliar as mesmas concentrações de NAT em diferentes temperaturas, observa-se que houve o aumento da taxa de corrosão, indicando que a temperatura é um fator mais relevante que o NAT.

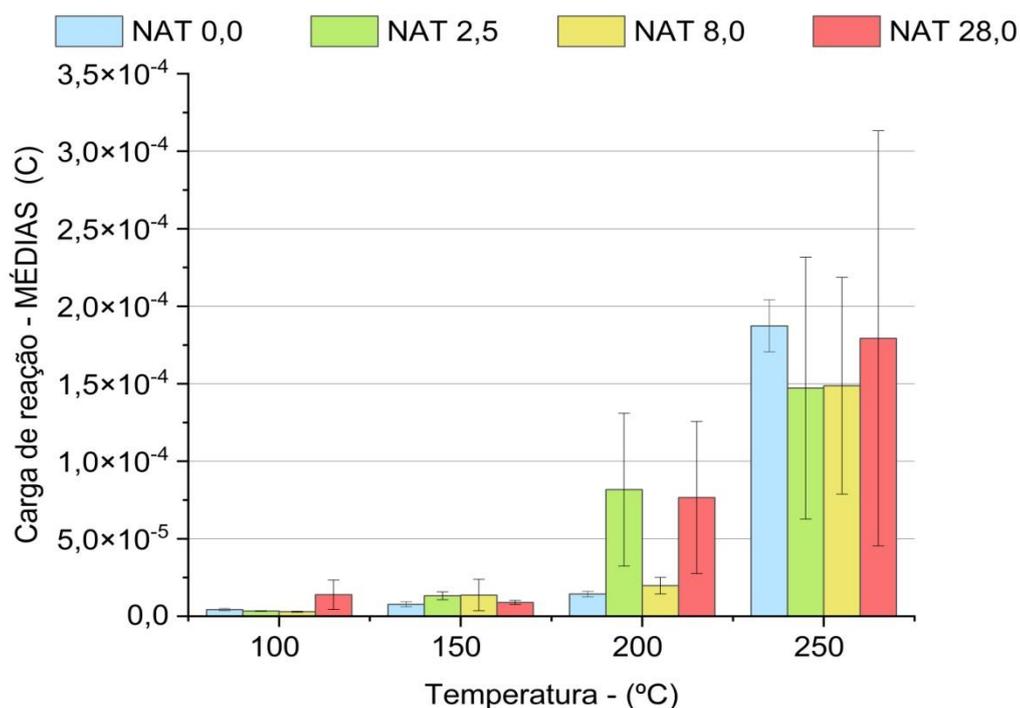
Considerando que taxa de corrosão calculada a partir da resistência de ruído representa as condições reais, torna-se relevante validar essas informações utilizando insumos reais, provenientes de refinarias de petróleo. No entanto, a metodologia de ruído eletroquímico tem sido útil na identificação do processo corrosivo quantitativo predominante, como mostrado nos trabalhos de Al-Mazeedi; Cottis, (2004) e Hass *et al.*, (2014).

FIGURA 37 a seguir apresenta um comparativo entre as médias de carga de reação acompanhadas de um desvio-padrão ($\pm\sigma$) para todos os testes realizados neste trabalho. Nota-se que para temperaturas de 100 °C e 150 °C as cargas de reação permaneceram baixas, indicando baixa atividade corrosiva nessas temperaturas.

Observa-se que a 250 °C para todas as condições de NAT houve o aumento significativo da carga de reação. Esse aumento pode ser atribuído à influência direta da temperatura sobre o processo, resultando em uma maior atividade eletroquímica e, conseqüentemente, em uma carga de reação mais elevada.

A carga de reação é uma medida direta da quantidade de elétrons transferidos durante uma reação eletroquímica, sendo amplamente utilizada para avaliar a extensão das reações corrosivas. Portanto, baixos valores de carga de reação indicam menores atividades corrosivas no sistema em análise.

FIGURA 37 - MÉDIAS DE CARGA DE REAÇÃO (Q) PARA AS CONDIÇÕES DE NAT 0 mg KOH g⁻¹, NAT 2,5 mg KOH g⁻¹, NAT 8,0 mg KOH g⁻¹, NAT 28,0 mg KOH g⁻¹ E TEMPERATURAS DE 100 °C, 150 °C, 200 °C e 250 °C.



FONTE: Autor (2023).

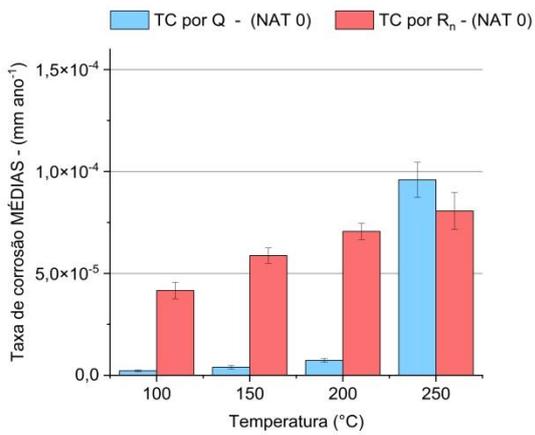
As taxas de corrosão foram também calculadas pela metodologia de carga de reação, utilizando as equações (19), (20), (21) e (22). Os resultados das médias taxas de corrosão por carga de reação e as médias taxas de corrosão por resistência de ruído eletroquímico são apresentadas na FIGURA 38. Nota-se que a baixas temperaturas, as taxas de corrosão obtidas via R_n , apresentaram valores superiores às taxas de corrosão obtidas via carga de reação.

Porém a 250 °C, foi observada uma pequena diferença entre a taxa de corrosão obtida por meio da análise de resistência de ruído eletroquímico e as taxas de corrosão obtidas por meio da técnica de carga de reação. Levando em consideração o desvio-padrão apresentado nos gráficos, é possível concluir que a 250 °C as taxas de corrosão são estatisticamente iguais para ambas as metodologias utilizadas.

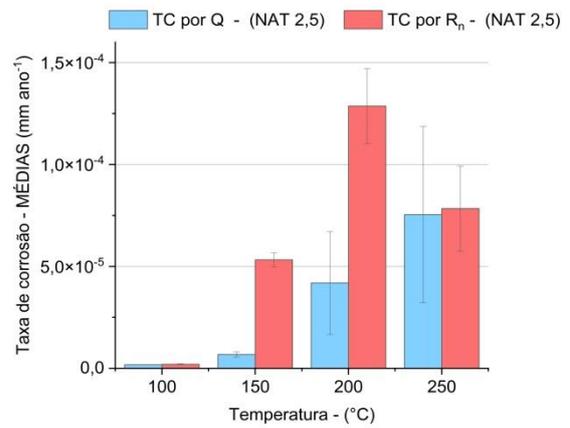
É importante ressaltar que a escolha do método de medição da taxa de corrosão deve considerar a faixa de temperatura em que o estudo está sendo realizado, bem como as características específicas do sistema de corrosão em análise. A comparação e o entendimento das diferenças entre os resultados obtidos pelos métodos de ruído eletroquímico e carga de reação contribuem para uma

avaliação mais abrangente e precisa do processo corrosivo em diferentes condições de temperatura.

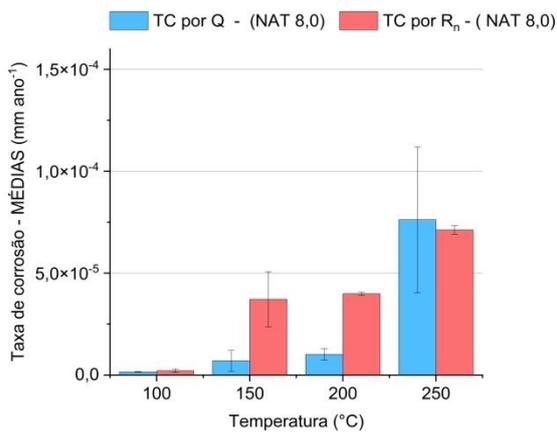
FIGURA 38 – COMPARATIVO DE RESULTADOS DE TAXA DE CORROSÃO VIA CARGA DE REAÇÃO (Q) E VIA RESISTÊNCIA DE RUÍDO ELERTOQUÍMICO (R_n). a) PARA NAT 0,0 mg KOH g⁻¹, b) PARA NAT 2,5 mg KOH g⁻¹, c) PARA NAT 8,0 mg KOH g⁻¹, d) PARA NAT 28,0 mg KOH g⁻¹



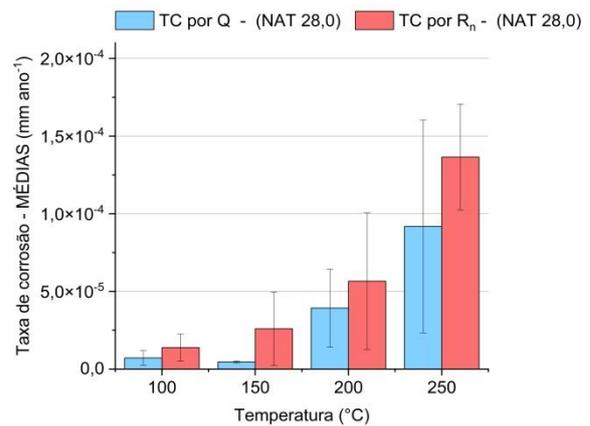
a)



b)



c)



d)

FONTE: Autor (2023).

6 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi estudada a técnica de ruído eletroquímico objetivando o monitoramento da taxa de corrosão em refinarias sujeitas ao processamento de petróleo contendo altos teores de ácidos naftênicos. A técnica se mostrou capaz de monitorar, via resistência de ruído, a taxa de corrosão em diferentes condições experimentais de NAT e de temperatura. Apresentando boa sensibilidade, inclusive, nos casos de baixas taxas de corrosão, mostrando maior confiabilidade para o monitoramento de processos de corrosão em meios oleosos de alta resistividade iônica.

Por meio da metodologia proposta por Al-Mazzei e Cottis (2004), foi observado que em todas as condições estudadas a nuvem de pontos se deslocou para uma região de menor resistência de ruído e maior frequência de eventos. Esse comportamento foi observado em decorrência do aumento da temperatura, indicando, assim, a tendência de ocorrência de corrosão generalizada para temperaturas mais elevadas.

A partir dos valores carga de reação para cada teste, foi possível estabelecer uma correlação entre o aumento da intensidade de corrosão e a temperatura, os quais se mostraram proporcionais à taxa de corrosão. Além disso, verificou-se que abaixo de 150 °C, os valores de carga de reação não são significativos, apresentando-se baixos. Porém, acima de 200 °C, houve o aumento da carga de reação, indicando que a temperatura foi um fator relevante para o aumento da carga de reação.

A análise da taxa de corrosão indica que os valores obtidos via resistência de ruído são mais afetados por variações de temperatura. Por outro lado, os valores gerados via carga de reação são mais sensíveis às variáveis que apresentam processos corrosivos similares, tais como o NAT. Ao comparar ambas as metodologias, foi observado um aumento na taxa de corrosão com o aumento da temperatura e do NAT.

Ao analisar os transientes de resistência de ruído ao longo do tempo, é possível averiguar que este indicador pode fornecer informações sobre o sistema corrosivo, porém, em condições em que há a sobreposição dos transientes não foi possível discriminar de maneira clara o comportamento em relação à taxa de corrosão. Nesse sentido, torna-se relevante a investigação sobre a utilização desse indicador, bem como a utilização de outros tipos de filtros digitais e seus parâmetros.

Para comparar sistemas independentes em condições semelhantes e garantir a reprodutibilidade dos resultados, é necessário controlar as heterogeneidades e as condições de superfície do material a ser utilizado como eletrodo. Entretanto, face aos resultados apresentados, pode-se evidenciar que a técnica de ruído eletroquímico, aliada às metodologias propostas para o tratamento de dados, é uma abordagem rápida e viável para avaliar a taxa de corrosão em meios oleosos.

7 SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS

- Pesquisar e utilizar ligas metálicas mais resistentes a corrosão para sua utilização como eletrodo de referência, a fim de evitar alterações no seu potencial durante os experimentos;
- Selecionar um diluente com maior resistência térmica para a solução de eletrólito;
- Realizar uma revisão das instalações experimentais para identificar possíveis fontes de diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho;
- Realizar experimentos para validar as metodologias de cálculo da taxa de corrosão utilizadas atualmente na indústria;
- Refinar o tratamento superficial dos eletrodos de trabalho, buscando melhorar a homogeneidade da superfície. Realizar experimentos com a superfície dos eletrodos de trabalho polidas (mecanicamente e quimicamente) para comparar os resultados.
- Verificar se o borbulhamento de gás nitrogênio constitui uma possível fonte de ruído.

REFERÊNCIAS

ABRANTES, A.C.T.G **Reavaliação de parâmetros de controle da corrosão por ácidos naftênicos através de ruído eletroquímico**. 2015. 1–142 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

ALDRICH. **Ficha de informação de segurança de produto químico - Ácido Naftênico**. São Paulo: [s. n.], 2023.

ALIPRANDI, P.; GUGLIELMINO, E.; SILI, A. Mechanical characterization of the ASTM A335 P5 steel and reliability of radiant tubes after long operating time in a petrochemical industry furnace. **International Journal of the Italian Association for Metallurgy**, [s. l.], p. 45–53, 2020.

AL-MAZEEDI, H. A.A.; COTTIS, R. A. A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 49, n. 17–18, p. 2787–2793, 2004.

AL-MOUBARAKI, A.H.; OBOT, I.B. **Corrosion challenges in petroleum refinery operations: sources, mechanisms, mitigation, and future outlook**. [s. l.]: Elsevier B.V., 2021.

AGGEN, G. *et al.* **ASM Handbook - properties and selections: irons steels and high performance alloys**. [s.l.]: Asm International, v. 1, p.1–2521, 1993.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard guide for examination and evaluation of pitting corrosion (ASTM G46-94)**. [s. l.], ASTM INTERNATIONAL, 2018.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements (ASTM G102-89)**. [s. l.], 2015.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard test method for acid and base number by color-indicator titration (ASTM D974-21)**. [s. l.], ASTM INTERNATIONAL, 2021.

ASTM INTERNATIONAL **Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration – (ASTM D664 18E2)**. [s.l.], ASTM INTERNATIONAL, 2019.

ALVES, L.M. **Análise de métodos para identificação de tipos de corrosão e de substâncias corrosivas através de ruído eletroquímico**. 2017. 121 f. - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017.

ALVISI, P.P.; LINS, V.F.C. An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant. **Engineering Failure Analysis**, [s. l.], v. 18, n. 5, p. 1403–1406, 2011.

ANITA, T. *et al.* Assessment of stress corrosion crack initiation and propagation in AISI type 316 stainless steel by electrochemical noise technique. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 48, n. 9, p. 2689–2710, 2006.

ARAUJO, W.C.; MATIAS, M.V.F.; MENDONÇA, A.L. Caracterização de ácidos naftênicos e fatores que influenciam no processo corrosivo em oleodutos e gasodutos. **Cadernos de graduação**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 55–70, 2016.

BAPTISTA, A. **Desenvolvimento de método quantitativo para avaliação de corrosão naftênica em aços A335-P5 - ruído eletroquímico**. 2019. 128 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

BAPTISTA, W. **Monitoração e controle da corrosão em refinaria utilizando uma abordagem de sistema especialista**. 2002. 159 f. - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

BARROS, E. *et al.* Characterization of naphthenic acids in thermally degraded petroleum by ESI(-)-FT-ICR MS and ¹H NMR after solid-phase extraction and liquid/liquid extraction. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 32, n. 3, p. 2878–2888, 2018.

BARROW, M. P. *et al.* Determination of the nature of naphthenic acids present in crude oils using nanospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: The continued battle against corrosion. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 75, n. 4, p. 860–866, 2003.

BASTOS, I. N., HUET, F., NOGUEIRA, R. P., & ROUSSEAU, P. Influence of aliasing in time and frequency electrochemical noise measurements. **Journal of The Electrochemical Society**, [s.l.], v.147, p.671-677, 2000.

CORREDORES, M.M.R. **Acidity in crude oils**. *Em*: The science and technology of unconventional oils. [s. l.]: Elsevier, p. 295–385, 2007.

COTTIS, R. A. Interpretation of electrochemical noise data. **CORROSION**, [s. l.], v. 57, n. 3, p. 265–285, 2001a.

COTTIS, R. A. Parameters for the identification of localized Corrosion: Theoretical analysis. **Electrochemical Society Proceedings**, [s. l.], p. 254–263, 2001b.

COTTIS, R. A. Sources of electrochemical noise in corroding systems. **Russian Journal of Electrochemistry**, [s. l.], v. 42, n. 5, p. 497–505, 2006.

COTTIS, R. A.; TURGOOSE, S. **Electrochemical impedance and noise**. Houston: NACE International, 1999.

CRAIG, H L. *et al.* **Corrosion control in the refining industry**. [s. l.], [s. n.], 2010.

DECOTE, P.A.P. *et al.* Determination of the total acid number of Brazilian crude oil samples Theoretical and experimental evaluation of three standard methods. **Fuel**, [s. l.], v. 313, n. 122642, p. 2–10, 2022.

DERUNGS, W.A. Naphthenic acid corrosin - An old enemy of petroleum industry. **National Association of Corrosin Engineers**, [s. l.], v. 12, p. 617–621, 1956.

DIAS, H. P. *et al.* Corrosion rate studies of AISI 1020 steel using linear, cyclic, and aromatic naphthenic acid standards. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [s.l.], v. 184, 2020.

DIAS, H. P. **Avaliação da taxa de corrosão do aço AISI 1020 em petróleo bruto e padrões de ácidos naftênicos**. 104 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2019.

DOMINGUES, H.C.N. **Estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono em meio de bicarbonato de sódio e gás carbônico, utilizando a técnica de ruído eletroquímico**. 211 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

EDEN, D A *et al.* Electrochemical Noise. *Em*: R. WINSTON REVIE (org.). **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3. ed. [s. l.]: John Wiley & Sons, Inc, p. 1167–1177, 2011.

EUN, T.J.C. Corrosion and materials selection for bitumen with heavy naphthenic acid in canadian oil sands. **Corrosin Science Technology**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 350–361, 2008.

EVGENY, B.; HUGHES, T.; ESKIN, D. Effect of surface roughness on corrosion behaviour of low carbon steel in inhibited 4 M hydrochloric acid under laminar and turbulent flow conditions. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 103, p. 196–205, 2016.

FLEGO, C. *et al.* Evolution of naphthenic acids during the corrosion process, 2014. **Energy and Fuels**. [s. l.], [s. n.], p. 1701–1708, 2014.

FÓFANO, S.; JAMBO, H.C.M. **Corrosão: fundamentos, monitoração e controle**. [s.l.], Editora Moderna, 2007.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6^aed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GIRIJA, S. *et al.* The application of electrochemical noise resistance to evaluate the corrosion resistance of AISI type 304 SS in nitric acid. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 49, n. 11, p. 4051–4068, 2007.

GROYSMAN, A. **Corrosion problems and solutions in oil refining and petrochemical industry**. Tel Aviv: Springer, v. 32, 2017.

HASS, F. **Avaliação da influência do número de acidez naftênica e da temperatura no comportamento em aço AISI 316 utilizando a técnica de ruído eletroquímico**. 2013. 97 f. Tese de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

HASS, F. *et al.* Evaluation of naphthenic acidity number and temperature on the corrosion behavior of stainless steels by using Electrochemical Noise technique. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 124, p. 206–210, 2014.

HAU, J.L. *et al.* Measuring naphthenic acid corrosion potential with the Fe powder test. **Revista de Metalurgia**, [s. l.], p. 116–123, 2003.

HE, Y. **Corrosion Monitoring**. *Em*: Reference module in materials science and materials engineering. [s. l.]: Elsevier, p. 7. 2016

HEADLEY, J.; MCMARTIN, D.W. A review of the occurrence and fate of naphthenic acids in aquatic environments. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, [s. l.], v. 39, n. 8, p. 1989–2010, 2004.

HOMBORG, A. M. *et al.* A critical appraisal of the interpretation of electrochemical noise for corrosion studies. **Corrosion**, [s. l.], v. 70, n. 10, p. 971–987, 2014.

JAMALI, S.S.; MILLS, D. J. A critical review of electrochemical noise measurement as a tool for A critical review of electrochemical noise measurement as a tool for evaluation of organic coatings. **Australian Institute for Innovative Materials**, Wollongong, p. 40, 2016.

JIANG, X. *et al.* Selection of electrode area for electrochemical noise measurements to monitor localized CO₂ corrosion. **Journal of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 159, n° 7, p. C283–C288, 2012.

KANE, R D; CAYARD, M S. **A comprehensive study on naphthenic acid corrosion**. Houston: [s. n.], 2002.

KEARNS, J.R. *et al.* ASTM Standardization of electrochemical noise measurement. *Em*: **American society for testing and materials**. [s. l.], [s. n.], 1996. p. 446–470.

KOCH, G. Cost of corrosion. *Em*: **Trends in oil and gas corrosion research and technologies: production and transmission**. [s. l.]: Elsevier Inc., p. 3–30, 2017.

KORZAN, M. A. **Application of a passive electrochemical noise technique to localized corrosion of candidate radioactive waste container materials**. 1994. 112 f. Master Thesis - Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 1994.

LAREDO, G.C. *et al.* Identification of naphthenic acids and other corrosivity-related characteristics in crude oil and vacuum gas oils from a Mexican refinery. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 18, n. 6, p. 1687–1694, 2004.

LEGAT, A. Influence of electrolyte movement on measured electrochemical noise. **Corrosion**, Ljubijana, v. 56, n. 11, p. 1086–1092, 2000.

LEGAT, A.; DOLECEK, V. Corrosion monitoring system based on measurement and analysis of electrochemical noise. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 51, n. 4, p. 295–300, 1995.

LU, Thomas Ting King. **Challenges in opportunity crude processing**. [s. l.], [s. n.], 2012.

MANSFELD, F.; LEE, C. C.; ZHANG, G. Comparison of electrochemical impedance domain and noise data in the frequency. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 43, p. 43–81, 1998.

MARTINS, L. L. *et al.* Study of naphthenic acidity and corrosivity of Brazilian crude oils by ESI(-) FT-ICR MS. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 625–640, 2018.

MEREDITH, W.; KELLAND, S.-J.; JONES, D M. Influence of biodegradation on crude oil acidity and carboxylic acid composition. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 31, p. 1059–1073, 2000.

MOHAMMED, M. A.; SORBIE, K. S. Naphthenic acid extraction and characterization from naphthenate field deposits and crude oils using ESMS and APCI-MS. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** [s.l.], v.349, p.1-18, 2019.

MOURA, L. *et al.* Naphthenic corrosion resistance, mechanical properties and microstructure evolution of experimental Cr-Mo steels with high Mo content. **Materials Research**, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 277–284, 2012.

MURARIU, A.C.; PLEȘU, N. Investigations on corrosion behaviour of welded joint in the ASTM A335P5 alloy steel pipe. **International Journal of Electrochemical Science**, [s. l.], v. 10, p. 10832–10846, 2015.

NERY, C.S. **Avaliação do efeito da agitação na taxa de corrosão naftênica de aços carbono - técnica de ruído eletroquímico**. 2018. 84 f. Tese de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

OBOT, I. B. *et al.* **Electrochemical noise (EN) technique: review of recent practical applications to corrosion electrochemistry research**. [s. l.]: Taylor and Francis Ltd., 2019.

OMIDO, A. R. **Monitoramento da degradação térmica de óleo mineral de transformador utilizando espectroscopia de absorção e fluorescência UV-Vis**. 2014. 165 f. Tese de doutorado - Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2014.

O que é corrosão. [s.l.] Hvac Engenharia, 2023 Disponível em: <<https://hvac-eng.com/pt/o-que-%C3%A9-corros%C3%A3o/>>. Acesso em: 10 jan. 2023.

PAPAVINASAM, S. **Corrosion Control in the Oil and Gas Industry**. 1. ed. Ottawa: Elsevier, 2014.

PERKINS, A. **Techniques for Monitoring Corrosion and Related Parameters in Field Applications**. Santa Fe Springs: [s. n.], 1999.

QING, W. Processing high TAN crude: part I. **Digital Refining**, [s. l.], p. 35–43, 2010.

QING, W. Processing high TAN crude: part II. **Digital Refining**, [s. l.], p. 1–7, 2011.

QU, D. R. *et al.* High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 48, n. 8, p. 1960–1985, 2006.

RASBERGER, M. Oxidative degradation and stabilisation of mineral oil based lubricants. *Em*: **Chemistry and Technology of Lubricants**. [s. l.]: Springer Science, p. 98–143, 2007.

RIOS, E.C. **Estudo da Corrosão de aço AISI 1020 em meio de petróleo**. 2011. 131 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

ROPITAL, F. Environmental degradation in hydrocarbon fuel processing plant: Issues and mitigation. *Em*: **Advances in clean hydrocarbon fuel processing: science and technology**. [s. l.], [s. n.], p. 437–462, 2011.

SHI, Y. F. *et al.* Dependence of naphthenic acid corrosion of SA106B on temperature and turbulence. *Em*: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. Institute of Physics Publishing, [s.l.], v. 292, p.1-12, 2018.

SHISHKOVA, I. *et al.* Challenges in Petroleum Characterization—A Review. [s. l.]: MDPI, 2022.

SIMANZHENKOV, V.; IDEM, R. **Crude oil chemistry**. [s. l.], [s.n], Marcel Dekker, p.1-409, 2003.

SIXIAN, R. *et al.* High temperature naphthenic acid corrosion of SA210C and A335-P5. **Materials and Corrosion**, [s. l.], v. 65, n. 6, p. 619–625, 2014.

SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining. **British Corrosion Journal**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 126–131, 1999.

SILVA, P.S. **Estudo da corrosão naftênica pela aplicação da técnica de ruído eletroquímico**. 2010. 87 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SMULKO, J. Methods of electrochemical noise analysis for investigation of corrosion processes. **Fluctuation and Noise Letters**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 1–9, 2006.

SMULKO, J.; DAROWICKI, K.; ZIELIŃSKI, A. On electrochemical noise analysis for monitoring of uniform corrosion rate. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, [s. l.], v. 56, n. 5, p. 2018–2023, 2007.

SOJINU, S. *et al.* **Processing of Heavy Crude Oils Challenges and Opportunities**. 1. ed. London: IntechOpen, 2019

SPEIGHT, J.G. **Oil and gas corrosion prevention: from surface facilities to refineries**. Laramie: Elsevier v. 1, 2014.

TAN, Y. J.; BAILEY, S.; KINSELLA, B. Factors affecting the determination of electrochemical noise resistance. **CORROSION**, [s. l.], v. 55, n. 5, p. 469, 1999.

- TANG, Y. *et al.* **Effect of surface roughness on pitting corrosion of 2205 duplex stainless steel investigated by electrochemical noise measurements.** *Materials*, [s.l.], v. 12, nº 5, p. 1–20, 2019.
- TOZZI, F. C. *et al.* Improving the physicochemical properties of Brazilian onshore and offshore crude oils using the production of blends. *Fuel*, [s.l.], v. 159, p. 607–613, 2015.
- TRIGGIA, A.A. *et al.* **Fundamentos de engenharia de petróleo.** 1ª edição. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.
- TURNBULL, A; SLAVCHEVA, E; SHONE, B. Factors controlling naphthenic acid corrosion. **Corrosion**, [s. l.], p. 922–930, 1998.
- TYAGAI, V. A. Faradaic noise of complex electrochemical reactions, **Electrochemical Acta**, [s.l.], v.16, p.1647–1654, 1971.
- UPADHYAY, Namrata *et al.* Pitting corrosion studies on solution-annealed borated type 304l stainless steel using electrochemical noise technique. **Corrosion**, [s. l.], v. 70, n. 8, p. 781–795, 2014.
- VIANA, L. **especificação técnica do produto neon comercial reagentes analíticos Ltda - vaselina líquida.** Suzano: [s. n.], 2005.
- WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**, São Paulo: [s.n.], Edusp, p.163, 2003.
- WOOD, M.H. *et al.* **Corrosion-related accidents in petroleum refineries : lessons learned from accidents in EU and OECD countries.** [s. l.]: Publications Office, 2013.
- WU, X. *et al.* Erosion-corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid. **Wear**, [s. l.], v. 256, n. 1–2, p. 133–144, 2004.
- WU, X. Q. *et al.* Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion-corrosion. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 46, n. 4, p. 1013–1032, 2004.
- IVERSON, W.P. Transient voltage changes produced in corroding metals and alloys, **Journal of Electrochemical Society**, [s.l.], p.617–618, 1967.
- XIA, D. H.; SONG, S. Z.; BEHNAMIAN, Y. Detection of corrosion degradation using electrochemical noise (EN): review of signal processing methods for identifying corrosion forms. **Corrosion Engineering Science and Technology**, [s. l.], v. 51, n. 7, p. 527–544, 2016.
- YANG, L. *et al.* **Techniques for corrosion monitoring.** Cambridge: Woodehead Publishing Limited, 2008.

YANG, L.; CHIANG, K. T. On-line and real-time corrosion monitoring techniques of metals and alloys in nuclear power plants and laboratories. *Em: Understanding and mitigating ageing in nuclear power plants: materials and operational aspects of plant life management (plim)*. [s. l.]: Elsevier Ltd, p. 417–455, 2010.

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

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

YU, J.; JIANG, L.; GAN, F. High temperature naphthenic acid corrosion of steel in high TAN refining media. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, [s. l.], v. 55, n. 5, p. 257–263, 2008.

APÊNDICE: MEMORIAL DE CÁLCULOS

O exemplo aqui utilizado é referente aos pontos adquiridos a 100 °C para o material ASTM A335 P5 em solução de vaselina sem ácidos naftênicos (NAT 0,0 mg KOH g⁻¹). Inicialmente calculam-se os desvios-padrão de potencial e de corrente adquiridos durante o todo o experimento tendo como base 18000 pontos de corrente e 18000 pontos de potencial. Portanto o valor resultante de σ_E é igual a $4,73 \times 10^{-3}$ V e σ_I igual a $3,57 \times 10^{-9}$ A. Por meio da equação (9), calcula-se a resistência de ruído eletroquímico (R_n), utilizando os valores obtidos anteriormente, portanto R_n é igual $1,33 \times 10^6 \Omega$.

Calcula-se então a corrente de corrosão (I_{corr}) a partir da equação (10), considerando o coeficiente de Stern-Geary (B) igual a $0,026$ V década⁻¹, o resultado da corrente de corrosão é de $1,96 \times 10^{-8}$ A. Em seguida, calcula-se a carga média ($Q_{MÉD}$) a partir da equação (11), levando em consideração que a frequência de operação do equipamento (b) é igual a 500 Hz, resultando em $Q_{MÉD}$ igual a $1,30 \times 10^{-12}$ C.

Por meio da carga média, obtemos a frequência de eventos (f_n) utilizando a equação (12), resultando em um valor de f_n igual a $1,51 \times 10^4$ Hz. Parametrizando os valores de resistência de ruído eletroquímico e frequência de eventos, utilizando a área do eletrodo de trabalho ($6,02$ cm²), temos que os valores parametrizados resultam em R_n igual a $8,06 \times 10^6 \Omega$ cm² e f_n igual a $2,49 \times 10^3$ Hz cm⁻².

Respectivamente, este cálculo é realizado multiplicando-se a resistência de ruído pela área do eletrodo e dividindo-se a frequência de eventos pela área do eletrodo. A carga de reação (equação 19) é obtida por meio dos valores de ruído de corrente ao longo do tempo, resultado em $5,04 \times 10^{-6}$ C, sendo que os valores de ruído de corrente devem estar em módulo.

Conforme a equação (15) (i_{corr}), calcula-se a densidade de corrente de corrosão, utilizando neste cálculo o valor de R_n parametrizado. Obtendo assim um valor de i_{corr} de $3,23 \times 10^{-3} \mu$ A cm². A taxa de corrosão (TC) é calculada com o auxílio da equação (16), utilizando um valor de equivalente eletroquímico EW de 27,93g para o aço ASTM A335 P5 e a densidade do material (ρ) igual a $7,86$ g cm⁻³. Neste exemplo a taxa de corrosão resultante é de $3,75 \times 10^{-5}$ mm ano⁻¹.

ANEXO: ESTATÍSTICAS UTILIZADAS

A seguir, são apresentadas as principais propriedades estatísticas empregadas na análise de REL deste trabalho. As fórmulas a seguir são fornecidas para o ruído de potencial, porém são análogas para o ruído de corrente, bastando substituir Ee por I.

- Média

Matematicamente, a média \bar{M} de um sinal discreto é definida pela equação (23):

$$\bar{M} = \bar{Ee} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N Ee[k], \quad 23$$

Onde Ee[k] representa o valor do sinal no instante k e N é o tamanho do sinal. O potencial médio corresponde ao potencial médio Ee de corrosão. As flutuações da média podem estar relacionadas às variações que ocorrem durante o processo corrosivo. (COTTIS; TURGOOSE, 1999).

- Variância

A variância é uma medida da dispersão da potência alternada no sinal e é expressa em unidades de (V²) (volt ao quadrado) ou (A²) (ampére ao quadrado). Em alguns casos, é referida como ruído de potência. Em geral, espera-se que a variância da corrente aumente à medida que a taxa de corrosão do processo aumenta e a corrosão se torna mais localizada. No caso do potencial, espera-se que a sua variância diminua com o aumento da taxa de corrosão, mas aumente à medida que a corrosão se torna mais localizada. (COTTIS; TURGOOSE, 1999). A variância pode ser calculada utilizando a equação (24):

$$\sigma_{Ee}^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (Ee[k] - \bar{Ee})^2 \quad 24$$

O desvio padrão (σ) é definido como a raiz quadrada da variância, e o seu cálculo e interpretação são equivalentes aos da variância. Uma vantagem do desvio

padrão é que ele possui as mesmas unidades da média, o que o torna mais adequado para análises comparativas.