

PATRÍCIA RAQUEL SILVA

**ESTUDO DE APLICAÇÃO DE TÉCNICA ELETROQUÍMICA PARA
MONITORAMENTO DA CORROSÃO EM UNIDADES DE CRAQUEAMENTO
CATALÍTICO FLUIDO**

Dissertação apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

CURITIBA

2002

PATRÍCIA RAQUEL SILVA

**ESTUDO DE APLICAÇÃO DE TÉCNICA ELETROQUÍMICA PARA
MONITORAMENTO DA CORROSÃO EM UNIDADES DE CRAQUEAMENTO
CATALÍTICO FLUIDO**

Dissertação apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

CURITIBA

2002

PATRÍCIA RAQUEL SILVA

**ESTUDO DE APLICAÇÃO DE TÉCNICA ELETROQUÍMICA PARA MONITORAMENTO
DA CORROSÃO EM UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre no Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração Engenharia e Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná

Prof.^a. Dr.^a. Lúcia Helena Mascaro

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná

Prof. Dr. José Maurílio da Silva

Instituto de Tecnologia Para o Desenvolvimento (LACTEC)

Prof.^a. Dr.^a. Ivani Aparecida Carlos

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos

Curitiba, 15 de agosto de 2002

Com muito amor dedico este trabalho
à minha família, meu grande tesouro: Gilson, Cleia e Alexandre
à minha fonte de inspiração, Cristiano
e ao maior de todos os cientistas, Deus !

AGRADECIMENTOS

Considero esta seção uma complementação da capa, pois relaciona os co-autores deste trabalho; aqueles que, mesmo sem saber, ajudaram a compor cada linha desta dissertação. Expresso aqui os meus mais sinceros agradecimentos:

- Ao meu orientador, Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, com muita admiração e respeito, pela inspiração criativa deste projeto e por conceder a mim a oportunidade de executá-lo; pelo senso prático e objetivo com que orientou este trabalho; pelo crescimento pessoal e intelectual que me proporcionou; por sua compreensão e amizade.
- À Profa. Dra. Maria José Jerônimo Santana Ponte, principal incentivadora de meu ingresso na atividade científica, pelos inestimáveis conselhos profissionais e pessoais; por sua amizade e encorajamento nos momentos de dúvida e insegurança; pelas valiosas correções a esta obra.
- Ao Prof. Dr. José Maurílio da Silva, pelas enriquecedoras observações e discussões, sobretudo no que diz respeito à análise dos resultados desta pesquisa.
- A todos os amigos do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) – Ana, Bianchi, Carina, Carolina, Danusa, Denise, Douglas, Gilberto, Káthia, Lígia, Maul, Nice e Paulo – pela maravilhosa convivência e pelas proveitosas conversas, técnicas ou não. Ao doutorando Alexandre Maul também agradeço sua efetiva participação e colaboração na fase piloto de testes.
- À Universidade Federal do Paraná e ao Departamento de Tecnologia Química, pela infraestrutura concedida para a realização da pesquisa.
- Ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação (PIPE), incluindo professores e alunos com os quais tive a oportunidade de conviver.
- À FINEP e ao FNDCT, que financiam o Projeto MONITOR (aprovado no edital nº 3 – Ref. FINEP 1122/00, nº 33), pelo qual foram adquiridos diversos materiais utilizados neste trabalho.
- À Agência Nacional do Petróleo (ANP), pela concessão de bolsa de mestrado e taxa de bancada vinculada ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás (PRH 24 – ANP/MME/METC), apoio financeiro indispensável para a condução das pesquisas.

- À Daniela Bianchi P. L. de Lima, secretária do PRH-24 da ANP, por sua presteza e proatividade na resolução de questões relacionadas à bolsa de mestrado e à compra de materiais para o projeto.
- À PETROBRAS, sobretudo à Unidade de Negócio SIX (Superintendência da Industrialização do Xisto – São Mateus do Sul), pelo envolvimento, apoio técnico e participação com contrapartida no projeto MONITOR.
- Ao coordenador do projeto junto à PETROBRAS, Sócrates Fófano, vínculo efetivo entre a universidade e a empresa, por sua extraordinária colaboração para operacionalizar este trabalho, principalmente na fase piloto de testes, e pelos inestimáveis comentários e sugestões ao longo de toda a pesquisa.
- Ao coordenador do Programa de Otimização e Confiabilidade (PROREC) da PETROBRAS, Pedro P. L. de Matos ; ao ex-Gerente Geral da PETROBRAS/SIX, Rubens E. M. Novicki; ao atual Gerente Geral, Paulo R. de Campos; ao técnico de inspeção, Sérgio A. Galdino; ao operador, Eduardo A. Leite; ao técnico de segurança industrial, Arcízio O. dos Santos; ao inspetor de segurança interna, Duílio Cabral; ao bibliotecário, Jairo da Silveira Gritten; às estagiárias Paula S. Mayer e Luciane Suzuki; aos motoristas Hélio Machado, Orlei Gralaki e Nelson C. de Souza e demais colaboradores deste projeto, pelas diferentes contribuições.
- Ao Eng. Cristiano Azevedo, por seu incomparável auxílio durante toda a pesquisa, contribuindo na forma de relevantes comentários e sugestões, além de seu decisivo estímulo diante das dificuldades encontradas.
- Aos meus queridos pais Gilson Roberto Silva e Cleia Machado Silva e ao meu irmão Alexandre Roberto Silva, pelo incondicional apoio não só neste, mas em todos os projetos da minha vida, e por todos os esforços que já realizaram para que eu pudesse chegar aonde estou.
- A todos aqueles que por ventura não tenham sido acima citados, mas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a execução deste trabalho.
- E, finalmente, a Deus, força propulsora da minha existência.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE SIGLAS	XVI
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XVII
RESUMO	XX
ABSTRACT	XXI
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO	2
1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO	5
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	5
2. CORROSÃO POR SULFETOS E DANOS POR HIDROGÊNIO	8
2.1. UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE PETRÓLEO	8
2.1.1. Importância e Inserção no Contexto da Refinaria	8
2.1.2. Breve Descrição do Processo na Unidade de FCC	10
2.2. CORROSÃO EM UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE PETRÓLEO	15
2.2.1. Mecanismo de Corrosão.....	15
2.2.2. Ação do Íon Cianeto.....	19
2.2.3. Histórico de Danos Relacionados ao H ₂ S em Refinarias	21
2.3. DANOS POR HIDRO GÊNIO	24
2.3.1. Tipos de Danos Relacionados ao Hidrogênio.....	25
2.3.2. Fatores que Influenciam os Danos	27
2.3.3. Formas de Controle dos Danos por Hidrogênio	31
2.4. CONTROLE DA CORROSÃO.....	32
2.4.1. Uso de Água de Lavagem	32
2.4.2. Injeção de Inibidores Fílmicos	34
2.4.3. Adição de Polissulfetos	34
2.4.4. Injeção de Ar	35
2.4.5. Injeção de Peróxido de Hidrogênio	36
2.5. MONITORAMENTO DA CORROSÃO	39

2.5.1. Resistência de Polarização Linear (RPL)	42
2.5.2. Sensores de Hidrogênio	46
2.5.2.1. Sondas de pressão	48
2.5.2.2. Sondas de vácuo	51
2.5.2.3. Sondas eletroquímicas	51
2.5.2.4. Novas tecnologias	56
2.5.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	59
2.5.3.1. Fundamentos da impedância eletroquímica.....	59
2.5.3.2. A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	61
2.5.4. Ruído Eletroquímico (RE)	70
2.5.4.1. Ruído eletroquímico de potencial	72
2.5.4.2. Ruído eletroquímico de corrente.....	72
2.5.4.3. Resistência ao ruído	74
2.5.5. Utilização Conjunta de Várias Técnicas	76
2.5.5.1. Célula Multitest.....	76
2.5.6. A Nova Proposta	78
3. TÉCNICA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA (DAV)	81
3.1. FUNDAMENTOS DA TÉCNICA.....	81
3.2. EXEMPLOS DE APLICAÇÃO.....	82
4. SULFETOS DE FERRO	88
4.1. NATUREZA E PROPRIEDADES DOS FILMES DE SULFETO DE FERRO .	88
4.1.1. Mackinawita	89
4.1.2. Pirrotita	91
4.1.3. Greigita	93
4.1.4. Smitita	94
4.1.5. Marcassita.....	95
4.1.6. Pirita.....	96
4.1.7. Outros Sulfetos de Ferro	97
4.2. ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES	98
4.3. DIAGRAMA DE POURBAIX.....	99
4.4. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DOS SULFETOS DE FERRO	103
4.4.1. Composição da Solução	103

4.4.1.1. H ₂ S	103
4.4.1.2. CO ₂	104
4.4.1.3. Cloretos	105
4.4.1.4. Presença de oxigênio ou outros agentes oxidantes	107
4.4.2. pH	108
4.4.3. Condições de temperatura e pressão	111
4.4.4. Fase (líquida ou gasosa) do meio.....	112
4.4.5. Condições Hidrodinâmicas	113
4.5. CORROSÃO POR SULFETO DE FERRO SÓLIDO	114
5. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO FERRO EM MEIOS COM SULFETOS	117
6. MATERIAIS E MÉTODOS.....	133
6.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	133
6.2. ENSAIOS EM ESCALA LABORATORIAL	135
6.2.1. Definição das Condições Experimentais	135
6.2.2. Soluções	137
6.2.3. Equipamentos e acessórios	138
6.2.3.1. Instrumentos eletroquímicos	138
6.2.3.2. Acessórios	142
6.2.4. Medidas Eletroquímicas	144
6.3. ENSAIOS EM ESCALA PILOTO	147
6.3.1. Equipamentos e acessórios	148
6.3.2. Medidas Eletroquímicas	149
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	151
7.1. DEFINIÇÃO DA FAIXA INICIAL DE TRABALHO.....	151
7.2. INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARREDURA.....	154
7.3. INFLUÊNCIA DE TEMPO DE ESPERA NO POTENCIAL DE REDUÇÃO..	155
7.4. INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO	158
7.5. INFLUÊNCIA DA DESAERAÇÃO.....	161
7.6. COMPARAÇÃO ENTRE AÇO SEM FILME PRÉVIO X COM FILME PRÉVIO	162
7.7. DESTRUIÇÃO DO FILME	163
7.7.1. Adição de Ácido	163
7.7.2. Remoção mecânica (riscamento).....	166

7.7.3. Adição de Cianeto.....	168
7.8. TESTES EM ESCAL A PILOTO	176
8. CONCLUSÕES.....	180
8.1. CONSIDERAÇÕES PARA APLICAÇÃO PRÁTICA DA TÉCNICA.....	180
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	183
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	186

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMA GERAL DE UMA REFINARIA	9
FIGURA 2 - DIAGRAMA DE BLOCOS DA UNIDADE DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO.....	10
FIGURA 3 – INTERLIGAÇÃO DO SISTEMA DE FRACIONAMENTO COM A SEÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE GASES	12
FIGURA 4 - SEÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE GASES DA FCC	14
FIGURA 5 – PORCENTAGEM DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES H_2S , HS^- E S^{2-} EM FUNÇÃO DO pH EM MEIO AQUOSO.....	16
FIGURA 6 - EXEMPLOS DE DANOS CAUSADOS PELA ENTRADA DE HIDROGÊNIO NO AÇO (A) EMPOLAMENTO, (B) TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO.....	18
FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS POSSÍVEIS CAMINHOS DO HIDROGÊNIO (H^0)	25
FIGURA 8 – ESQUEMA MOSTRANDO OS TIPOS DE DANOS POR HIDROGÊNIO	27
FIGURA 9 – CURVA RELACIONANDO A CONCENTRAÇÃO DE CN^- COM A PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO, OBTIDA EM CÉLULA MULTITEST.....	30
FIGURA 10 – ESQUEMA DE RECIRCULAÇÃO DE ÁGUA DE LAVAGEM E INJEÇÃO DE H_2O_2	37
FIGURA 11 – SONDA DE RPL DE TRÊS ELETRODOS: VISTA GERAL (A) E EXEMPLOS DE INSTALAÇÃO (B, C, D)	44
FIGURA 12 – CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE DE UMA SONDA DE RPL	44
FIGURA 13 – EXEMPLOS DE SONDAS DE PRESSÃO INTRUSIVAS E EXTERNAS	49
FIGURA 14 – SENSOR VOLUMÉTRICO	51
FIGURA 15 – SONDA DE PALÁDIO	53
FIGURA 16 – SEÇÃO TRANSVERSAL DA “BARNACLE CELL”	54
FIGURA 17 – SONDA DE ELETRÓLITO SÓLIDO DE FRAY E MORRIS	55
FIGURA 18 – SENSOR BIMETÁLICO, CONSTITUÍDO DE UM PAR SENSOR E OUTRO DE REFERÊNCIA	58
FIGURA 19 – EXEMPLO DE CURVA DE RESPOSTA EM CORRENTE, REFERENTE A UMA PERTURBAÇÃO DE POTENCIAL.....	60
FIGURA 20 – EXEMPLOS DE DIAGRAMAS UTILIZADOS NA EIE: (A) DIAGRAMA DE NYQUIST, 63	
FIGURA 21 – OBTENÇÃO DAS RESISTÊNCIAS DA SOLUÇÃO (R_s) E DE POLARIZAÇÃO (R_p)	

PELO DIAGRAMA DE NYQUIST.....	64
FIGURA 22 – CURVAS DE NYQUIST PARA AÇO EM MEIO DE H ₂ S	66
FIGURA 23 – CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA UM PROCESSO DE ELETRODO SIMPLES	67
FIGURA 24 – SUBDIVISÃO DE Z_f EM UMA RESISTÊNCIA EM SÉRIE COM UMA PSEUDO- CAPACITÂNCIA	67
FIGURA 25 – SUBDIVISÃO DE Z_f EM RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA E IMPEDÂNCIA DE WARBURG	68
FIGURA 26 – CIRCUITO UTILIZADO NA S MEDIDAS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO	73
FIGURA 27 – ESQUEMA DA CÉLULA MULTITEST	78
FIGURA 28 - VOLTAMOGRAMA: ELETRODOS DE COBRE E DE NÍQUEL - Na ₂ SO ₃ 0,5 M. ELETRODO DE COBRE (.....), ELETRODO DE NÍQUEL (____).....	83
FIGURA 29 - CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS DENSIDADES DE CARGA NOMINAIS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL. POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO = -0,835 V (VERSUS ECS) 84	
FIGURA 30 - VARIAÇÃO DA POROSIDADE COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO PARA VÁRIOS POTENCIAIS DE DEPOSIÇÃO DIFERENTES	85
FIGURA 31 – ESTRUTURA DA MACKINAWITA	90
FIGURA 32 - ESTRUTURA DA PIRROTITA – TIPO ARSENETO DE NÍQUEL	92
FIGURA 33 – ESTRUTURA DA GREIGITA	93
FIGURA 34 – ESTRUTURAS DA SMITITA E DA PIRROTITA.....	94
FIGURA 35 – ESTRUTURA DA MARCASSITA	95
FIGURA 36 – ESTRUTURA DA PIRITA.....	96
FIGURA 37 – SUMÁRIO DAS PRINCIPAIS INTER-RELAÇÕES ENTRE SULFETOS DE FERRO EM SOLUÇÕES AQUOSAS	98
FIGURA 38 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA Fe – S – H ₂ O	100
FIGURA 39 – POTENCIAL DE CORROSÃO DE ESTADO ESTACIONÁRIO DO FERRO EM SOLUÇÕES DE SULFETO EM FUNÇÃO DO PH.....	101
FIGURA 40 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA A 25 °C E CONCENTRAÇÃO TOTAL DE ENXOFRE, $C_{T,H_2S} = 4 \times 10^{-2}$ M (OS NÚMEROS IDENTIFICAM OS LIMITES DE EQUILÍBRIO) 102	
FIGURA 41 – REGIÕES DE IMUNIDADE, CORROSÃO E PASSIVAÇÃO PARA O SISTEMA Fe – H ₂ O (LINHAS FINAS) E PARA O SISTEMA Fe– S – H ₂ O (LINHAS GROSSAS)	103
FIGURA 42 – VARIAÇÃO COM O TEMPO DA PERDA DE MASSA DE AÇO CARBONO EXPOSTO A	

DIFERENTES MEIOS AQUOSOS DE H_2S	105
FIGURA 43 – SEQUÊNCIA DE FORMAÇÃO DE SULFETOS DE FERRO EM SOLUÇÃO DE ÁGUA DESTILADA COM H_2S NAS CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO DE MEYER (1958)	106
FIGURA 44 – EFEITO DE ÍONS CLORETO NA CORROSÃO DE AÇO CARBONO EM SOLUÇÕES DE SULFETO DE AMÔNIO (0,5 M), PH 9,5, A 25 °C.....	106
FIGURA 45 – EFEITO DE CLORETOS NA CORROSÃO DE AÇO CARBONO EM SOLUÇÕES ÁCIDAS DE SULFETO (PH 4,2); ÁGUA DESTILADA SATURADA COM H_2S A 25 °C; TESTE ESTATICO .	107
FIGURA 46 – INVERSO DO PODER DE PROTEÇÃO (P^{-1}) DE FILMES DE SULFETO DE FERRO EM FUNÇÃO DO PH DE MEIOS AQUOSOS DE H_2S	109
FIGURA 47 – EFEITO DO PH DA SOLUÇÃO NA CORROSÃO, NA ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO E NA TENDÊNCIA DE TRINCAMENTO POR H_2S ÚMIDO (% DE REDUÇÃO DA DUCTILIDADE) DE AÇO CARBONO EM SOLUÇÕES COM SULFETO	110
FIGURA 48 – CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA FILMES FORMADOS EM FASE GASOSA E LÍQUIDA, EXPOSTOS AO MESMO MEO GASOSO DE H_2S AQUOSO	112
FIGURA 49 – VARIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO DE AÇO CARBONO EM SOLUÇÕES DE SULFETO DE AMÔNIO COM A CONCENTRAÇÃO DE SULFETO, EM CONDIÇÕES DINÂMICAS E ESTATICAS (FOROULIS, 1993)	113
FIGURA 50 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO REGISTRADO A 10 mV.s^{-1} (PRIMEIRO CICLO) PARA VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE OH^- E HS^-	118
FIGURA 51 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO REGISTRADO A 10 mV.s^{-1}	121
FIGURA 52 – POLARIZAÇÃO ANÓDICA DO FERRO EM TAMPÃO DE BORATO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SULFETO; VELOCIDADE DE VARREDURA = 1 mV.s^{-1}	124
FIGURA 53 – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE UM ELETRODO DE FERRO EM DIFERENTES SOLUÇÕES ALCALINAS COM SULFETO, VELOCIDADE DE VARREDURA = 10 mV.s^{-1}	126
FIGURA 54 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO REGISTRADO EM UMA SOLUÇÃO 0,01 M Na_2S ENTRE -1,25 E +0,20 V; VELOCIDADE DE VARREDURA = 20 mV.s^{-1}	127
FIGURA 55 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA (A) E CATÓDICA (B) COM E SEM KCN A PRESSÕES DE H_2S DE 0,1 ATM E 0,9 ATM (OU 1,0 ATM) NA SOLUÇÃO DE pH 8,7, ONDE FOI USADO UM ELETRODO DE TRABALHO (ET) DE PLATINA PARA EFEITO DE COMPARAÇÃO	129
FIGURA 56 – (A) FOTO E (B) VISTA EXPLODIDA DA CÉLULA DE ELETRODO PLANO E DETALHE DO ELETRODO AUXILIAR	140
FIGURA 57 – ESQUEMA (A) E FOTO (B) DA CÉLULA ELETROQUÍMICA , COM ELETRODOS DE REFERÊNCIA (ER), TRABALHO (ET), AUXILIAR (EA), DE PH E BORBULHADOR DE N_2	141

FIGURA 58 – VISÃO GERAL DO LOCAL DE TESTES; DA ESQUERDA PARA A DIREITA: POTENCIOSTATO, AGITADOR E CÉLULA SOB EXAUSTÃO DE GASES E BANHO TERMOSTÁTICO	143
FIGURA 59 – SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS: VOLTALAB 10 CONTROLADO POR SOFTWARE VOLTAMASTER 4.....	143
FIGURA 60 - FOTOS DO VASO PARA TESTES INSTALADO NA PETROBRAS/SIX. DESCRIÇÃO DOS PONTOS: (1) ESPERA PARA INSERÇÃO/REMOÇÃO DE SUPORTE PARA CUPONS, (2) ENTRADA DE SOLUÇÃO, (3) SAÍDA DE SOLUÇÃO, (4), (5) E (6) ESPERAS PARA MEDIDOR DE PH, TERMOPAR, SONDAS E INJEÇÃO DE PRODUTOS	148
FIGURA 61 - VOLTAMOGRAMA OBTIDO ENTRE $-1,4$ V E $-0,2$ V (ER = PRATA/CLORETO DE PRATA), $VV = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 5 CICLOS, SISTEMA AÇO CARBONO – Na_2S 0,05 M, pH = 8 – 9, SEM DESAERAÇÃO, COM AGITAÇÃO, EM CÉLULA PLANA	151
FIGURA 62 – INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARREDURA , 5º CICLO DE CADA VOLTAMETRIA A VELOCIDADES DE 5, 10, 20 E $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $-1,4$ A $-0,2$ V (ER =PRATA/CLORETO DE PRATA) SISTEMA AÇO - Na_2S 0,05 M, pH = 8 - 9, SEM DESAERAÇÃO, COM AGITAÇÃO, CÉLULA PLANA , COM SULFETO PRÉVIO (20 h)	155
FIGURA 63 - VOLTAMETRIAS LINEARES CONSECUTIVAS OBTIDAS APÓS INTERVALOS INTERCALADOS DE $TE = 5 \text{ s}$ EM $E_1 = -1,4 \text{ V}$; DE $-1,4$ A $-0,2 \text{ V}$ (SÓ IDA), ER = PRATA/CLORETO DE PRATA, $VV = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, SISTEMA: AÇO – Na_2S 0,05 M, pH = 8 – 9, SEM DESAERAÇÃO, SEM AGITAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO, CÉLULA PLANA	156
FIGURA 64 - VOLTAMETRIAS LINEARES CONSECUTIVAS OBTIDAS APÓS INTERVALOS INTERCALADOS DE $TE = 20 \text{ s}$ EM $E_1 = -1,4 \text{ V}$; DE $-1,4$ A $-0,2 \text{ V}$ (SÓ IDA), ER = PRATA/CLORETO DE PRATA, $VV = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, SISTEMA: AÇO – Na_2S 0,05 M, pH = 8 – 9, SEM DESAERAÇÃO, SEM AGITAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO, CÉLULA PLANA	156
FIGURA 65 – COMPARAÇÃO DA TERCEIRA CURVA OBTIDA PARA CADA TEMPO DE ESPERA; SISTEMA: AÇO – Na_2S 0,05 M, pH = 8 – 9	157
FIGURA 66 - COMPARAÇÃO DA QUINTA CURVA OBTIDA PARA CA DA TEMPO DE ESPERA; ...	158
FIGURA 67 – COMPARAÇÃO DO QUINTO CICLO DA VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,4$ A $-0,2 \text{ V}$, $VV = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, SISTEMA AÇO CARBONO – Na_2S 0,05 M, pH = 8 – 9, COM E SEM AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO, CÉLULA PLANA	159
FIGURA 68 – VOLTAMOGRAMA OBTIDO SEM AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO ENTRE $-1,4 \text{ V}$ E $-0,2 \text{ V}$, $VV = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, SISTEMA AÇO CARBONO – Na_2S 0,05 M, pH = 8 – 9.....	160
FIGURA 69 - VOLTAMOGRAMA OBTIDO COM AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO ENTRE $-1,4 \text{ V}$ E $-0,2 \text{ V}$, $VV = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, SISTEMA AÇO CA RBONO – Na_2S 0,05 M, pH = 8 – 9.....	160

FIGURA 70 – INFLUÊNCIA DA DESAERAÇÃO DO SISTEMA NA VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,4$ A $-0,2$ V, $VV = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, CICLOS PARES (2° AO 10°), SISTEMA AÇO CARBONO – Na_2S $0,05$ M, $\text{pH} = 8 - 9$, COM AGITAÇÃO, SEM E COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO, CÉLULA NORMAL	161
FIGURA 71 – INFLUÊNCIA DA EXISTÊNCIA DE FILME PRÉVIO NA VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,4$ A $-0,2$ V, $VV = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, TOTAL = 12 CURVAS DE CADA CONDIÇÃO, SISTEMA AÇO CARBONO – Na_2S $0,05$ M, $\text{pH} = 8 - 9$, COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, CÉLULA NORMAL	162
FIGURA 72 – INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁCIDO NAS VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DE $-1,4$ A $-0,2$ V, $VV = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, 5 CICLOS DE CADA, ADIÇÃO ANTES DAS VOLTAMETRIAS, SISTEMA AÇO CARBONO – Na_2S $0,05$ M, COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, COM SULFETO PRÉVIO ...	164
FIGURA 73 – INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁCIDO NA VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,4$ A $-0,2$ V, $VV = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, CICLOS = 8, ADIÇÃO DURANTE A VOLTAMETRIA (NO 5° CICLO), pH FINAL = 6, SISTEMA AÇO CARBONO – SOLUÇÃO DE Na_2S $0,05$ M, COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, COM SULFETO PRÉVIO	165
FIGURA 74 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,4$ A $-0,2$ V, $VV = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, CICLOS = 6, RISCAMENTO DURANTE A VOLTAMETRIA (NO 4° CICLO), SISTEMA AÇO CARBONO – Na_2S $0,05$ M, $\text{pH} = 8 - 9$, COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, COM SULFETO PRÉVIO	166
FIGURA 75 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,4$ A $-0,2$ V, $VV = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, CICLOS = 7, RISCAMENTO DURANTE A VOLTAMETRIA (NO 5° CICLO), SISTEMA AÇO CARBONO – Na_2S $0,05$ M, $\text{pH} = 8 - 9$, COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, COM SULFETO PRÉVIO	167
FIGURA 76 – ADIÇÃO DE 10 PPM DE CN^- DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,4$ A $-0,4$ V, $VV = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, 31° CICLO (CURVA ESTABILIZADA – SEM CIANETO) E 34° (TERCEIRO APÓS A ADIÇÃO – COM CIANETO), SISTEMA AÇO CARBONO – Na_2S $0,05$ M, $\text{pH} = 9$, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO	169
FIGURA 77 - ADIÇÃO DE 50 PPM DE CN^- DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,4$ A $-0,4$ V, $VV = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, 33° CICLO (CURVA ESTABILIZADA – SEM CIANETO) E 36° (TERCEIRO APÓS A ADIÇÃO – COM CIANETO), SISTEMA AÇO CARBONO – Na_2S $0,05$ M, $\text{pH} = 9$, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO	169
FIGURA 78 - ADIÇÃO DE 100 PPM DE CN^- DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,4$ A $-0,4$ V, $VV = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, 36° CICLO (CURVA ESTABILIZADA – SEM CIANETO) E 39° (TERCEIRO APÓS A ADIÇÃO – COM CIANETO), SISTEMA AÇO CARBONO – Na_2S $0,05$ M, $\text{pH} = 9$, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO	170
FIGURA 79 - ADIÇÃO DE 1000 PPM DE CN^- DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,4$ A $-0,4$ V, $VV = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, 56° CICLO (CURVA ESTABILIZADA – SEM CIANETO) E 59° (TERCEIRO	

APÓS A ADIÇÃO – COM CIANETO), SISTEMA AÇO CARBONO – Na_2S 0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO	170
FIGURA 80 – ESTABILIZAÇÃO DA CURVA E ADIÇÃO DE 1000 PPM DE CN^- DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,4$ A $-0,4$ V, $\text{VV} = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, ADIÇÃO NO 57º CICLO, TOTAL = 61 CICLOS, SISTEMA AÇO CARBONO – Na_2S 0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO	172
FIGURA 81 – VARIAÇÃO DE POTENCIAL (A), DENSIDADE DE CORRENTE (B) E DENSIDADE DE CARGA (C) DE MEIO PICO DE DISSOLUÇÃO-PASSIVAÇÃO, DURANTE A ESTABILIZAÇÃO (EM PRETO) E APÓS A ADIÇÃO DE CIANETO (EM VERMELHO); VALORES RELATIVOS À FIGURA 80	173
FIGURA 82 - ESTABILIZAÇÃO DA CURVA E ADIÇÃO DE 1000 PPM DE CN^- DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,2$ A $-0,4$ V, $\text{VV} = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, ADIÇÃO NO 49º CICLO, TOTAL = 50 CICLOS, SISTEMA AÇO CARBONO – Na_2S 0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO	174
FIGURA 83 - ESTABILIZAÇÃO DA CURVA E ADIÇÃO DE 1000 PPM DE CN^- DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,2$ A $-0,5$ V, $\text{VV} = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, ADIÇÃO NO 6º CICLO, TOTAL = 10 CICLOS, SISTEMA AÇO CARBONO – Na_2S 0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO	175
FIGURA 84 - VOLTAMETRIA OBTIDA NA SOLUÇÃO DE PROCESSO DO VASO-PILOTO (SEM FLUXO), UTILIZANDO SONDA DE TRÊS ELETRODOS DE AÇO CARBONO, NA FAIXA DE POTENCIAL DE $-0,65$ V ATÉ $+0,4$ V (EM RELAÇÃO AO ELETRODO DE REFERÊNCIA DE AÇO CARBONO); $\text{VV} = 10 \text{ mV.s}^{-1}$; 1 CICLO, SEM ADIÇÃO DE CIANETO	177
FIGURA 85 – COMPARAÇÃO ENTRE CURVA PILOTO TRANSFORMADA E CURVA DE LABORATÓRIO DA FIGURA 80 (PRIMEIROS 5 CICLOS)	178

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - MECANISMOS DE DANOS RELACIONADOS AO HIDROGÊNIO	26
TABELA 2 – SULFETOS DE FERRO E ALGUMAS DE SUAS PROPRIEDADES	89
TABELA 3 – CORROSÃO DO AÇO POR ESPÉCIES DE ENXOFRE COMUMENTE ENCONTRADAS EM POÇOS DE GÁS ÁCIDO	114
TABELA 4 – RELAÇÃO ENTRE A RAZÃO FERRO : ENXOFRE E A CORROSIVIDADE DE SULFETOS DE FERRO QUIMICAMENTE PREPARADOS, COM RELAÇÃO AO FERRO	115
TABELA 5 – CARACTERÍSTICAS DA FASE LÍQUIDA DA CORRENTE DE PROCESSO	147
TABELA 6 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AISI 1020	149

LISTA DE SIGLAS

<i>API</i>	- American Petroleum Institute
<i>ARN</i>	- Amperometria de resistência nula
<i>DAV</i>	- Dissolução Anódica Voltamétrica
<i>DEA</i>	- Di-etanol-amina
<i>DEPs</i>	- Densidades espectrais de potência
<i>ECS</i>	- Eletrodo de Calomelano Saturado
<i>EDS</i>	- “Energy dispersive x-ray spectroscopy”
<i>EIE</i>	- Espectroscopia de impedância eletroquímica
<i>ENH</i>	- Eletrodo Normal de Hidrogênio
<i>ER</i>	- Eletrodo de referência
<i>ET</i>	- Eletrodo de trabalho
<i>FCC</i>	- Craqueamento catalítico fluido
<i>FFT</i>	- Fast Fourier Transform
<i>GLP</i>	- Gás liquefeito de Petróleo
<i>HIC</i>	- Trinca induzida por hidrogênio
<i>LCO</i>	- Óleo Leve de reciclo
<i>MEV</i>	- Microscopia eletrônica de varredura
<i>P.A.</i>	- Pureza analítica
<i>PMRS</i>	- “Potential modulated reflectance spectroscopy”
<i>RE</i>	- Ruído eletroquímico
<i>RLP</i>	- Resistência de polarização linear
<i>SIX</i>	- Superintendência da Industrialização do Xisto
<i>SOHIC</i>	- Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensões
<i>SSC</i>	- Trinca sob tensão por sulfetos
<i>TC</i>	- Taxa de corrosão
<i>TE</i>	- Tempo de espera
<i>VV</i>	- Velocidade de varredura, mV.s^{-1}
<i>ZTA</i>	- Zona termicamente afetada

LISTA DE SÍMBOLOS

$[]$	- Concentração molar de uma espécie química (ex: $[HS^-]$, $[OH^-]$, $[Na_2S]$)
r	- Densidade
q	- Porosidade do revestimento
r_e	- Desvio padrão das variações de potencial
r_i	- Desvio padrão das variações de corrente
$(NH_4)_2S$	- Sulfeto de amônio
$(NH_4)_2SO_4$	- Sulfato de amônio
$(NH_4)HS$	- Bissulfeto de amônio
0API	- Medida de densidade da carga
0C	- Unidade de temperatura, Celsius
a_c	- Contante de rede perpendicular ao eixo hexagonal "c"
a_{co}	- Contante de rede paralela ao eixo hexagonal "c"
Ag	- Prata
b	- Inclinação de Tafel
B	- Coeficiente de Stern-Geary
C	- Carbono
$C_1, C_2 \dots C_n$	- Hidrocarboneto com n átomos de carbono
C_d	- Capacidade da dupla camada elétrica
Cl	- Cloro
CN	- Cianeto
CO	- Monóxido de carbono
CO_2	- Dióxido de carbono
C_s	- Pseudo-capacitância
DE	- Diâmetro externo
DI	- Diâmetro interno
E	- Potencial
e^-	- Elétron
E_0	- Potencial em que a densidade de corrente é igual a zero
E_p	- Potencial de pico
EW	- Peso equivalente
F	- Faraday, $\approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$
Fe	- Ferro
$Fe(CN)_6^{-4}$	- Íon ferrocianeto
Fe^{+2}	- Íon ferro II

$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	- Ferrocianeto férrico
FeS	- Sulfeto de ferro
H	- Hidrogênio
H,M	- Material hidrogenável em equilíbrio com o hidrogênio em solução sólida
H_2O	- Água
H_2O_2	- Peróxido de hidrogênio
H_2S	- Sulfeto de hidrogênio
HCl	- Ácido clorídrico
HCN	- Cianeto de hidrogênio
i	- Corrente
i_{corr}	- Densidade de corrente de corrosão
i_p	- Densidade de corrente de pico
I_{par}	- Corrente do par galvânico
K	- Potássio
Mn	- Manganês
Na	- Sódio
Na_2SO_3	- Sulfito de sódio
$NaCl$	- Cloreto de sódio
$NaCN$	- Cianeto de sódio
$NaOH$	- Hidróxido de sódio
NH_3	- Amônia
NH_4OH	- Hidróxido de amônio
Ni	- Níquel
NiO	- Óxido de níquel
$NiOOH$	- Oxi-hidróxido de níquel
O	- Oxigênio
P	- Fósforo
pH	- Potencial hidrogeniônico
p_{H_2S}	- Pressão parcial de sulfeto de hidrogênio
ppm	- Partes por milhão
Pt	- Platina
q_{pass}^o	- Densidade de carga no processo de dissolução-passivação do substrato isento de revestimento, densidade de carga padrão
q_{pass}	- Densidade de carga no processo de dissolução-passivação do substrato revestido
R_w	- Resistência ôhmica
R_{ct}	- Resistência de transferência de carga
R_n	- Resistência ao ruído
R_p	- Resistência de polarização

R_s	- Resistência da solução
S	- Enxofre
S_x^{-2}	- Íon polissulfeto
SCN^-	- Tiocianato
Si	- Silício
SO_4^{-2}	- Íon sulfato
Z	- Impedância
Z'	- Componente real da impedância
Z''	- Componente imaginário da impedância
Z_f	- Impedância do processo faradaico
Z_w	- Impedância de Warburg

RESUMO

Alguns vasos das Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) são susceptíveis a problemas de corrosão sob tensão e danos por hidrogênio. Esta situação ocorre devido à presença de H_2O , H_2S , NH_3 , e CN^- nas soluções de processo. A corrosão do aço pelo sulfeto conduz à formação de hidrogênio atômico e de uma camada de sulfeto de ferro que age como barreira entre metal - solução, retardando a corrosão. Quando o cianeto está presente na corrente, este destrói o filme de sulfeto e expõe novamente a superfície metálica ao meio agressivo. Propõe-se um novo método de monitoramento “on-line” em tempo real da corrosão, baseado na avaliação da integridade da película de sulfeto utilizando o princípio da técnica de Dissolução Anódica Voltamétrica (DAV). Uma vez desenvolvido, este método possibilitará a inibição em tempo real do processo de degradação do sulfeto de ferro pelo cianeto. Em comparação com os sensores de hidrogênio, tal técnica apresentaria a vantagem de atuar antes da ocorrência de permeação significativa de hidrogênio, aumentando a vida útil dos equipamentos. Resultados de ensaios laboratoriais indicaram a viabilidade da técnica para detectar o ataque do cianeto ao filme de sulfeto de ferro. Como eletrólito, foram usadas soluções de Na_2S 0,05 M, à pressão atmosférica e à temperatura ambiente, com pH ajustado para 9. Também são mostrados resultados preliminares obtidos na fase de testes de escala piloto, em um vaso instalado em uma refinaria.

Palavras-chave: Monitoramento da corrosão, Sulfeto de ferro, Corrosão por sulfetos, H_2S , Cianeto.

ABSTRACT

Some Fluid Catalytic Cracking (FCC) vessels are prone to suffer serious problems such as stress corrosion cracking and hydrogen damage. This situation takes place due to the presence of H_2S , NH_3 e CN in the process solutions. The corrosion of steel by hydrogen sulfide leads to the formation of atomic hydrogen and an iron sulfide scale, which acts like a barrier and retards the corrosion process. When cyanide is present, it reacts with the sulfide film, exposing again the steel surface to the aggressive medium. Thus, a new method for on-line monitoring of this kind of corrosion is been proposed and tested. It uses the concept of the Voltammetric Anodic Dissolution (VAD) Technique for the evaluation of the iron sulfide film integrity. VAD technique for discontinuity evaluation of coatings is based on the fact that the film porosity is directly proportional to the charge involved in the dissolution-passivation process of the covered substrate. This methodology will make possible detecting and inhibiting the degradation process of the iron sulfide by cyanide action at real time. In comparison to the commonly used hydrogen sensors, such technique would have the advantage of acting before occurring a large amount of hydrogen generation and permeation through the steel, increasing equipments lifetime. This work have been conducted in both laboratory and pilot scale. The latter is being accomplished in PETROBRAS/SIX Unit (São Mateus do Sul, Paraná, Brazil), where a pilot-reactor was especially constructed for this purpose. Laboratory results showed that VAD technique can be used for evaluation of sulfide films integrity. Preliminary curve obtained in pilot vessel are also presented.

Keywords: Corrosion monitoring, Iron sulfide, Sulfide stress cracking, H_2S , Cyanide