CAPÍTULO 2

- CORROSÃO POR SULFETOS E

DANOS POR HIDROGÊNIO -

2. CORROSÃO POR SULFETOS E DANOS POR HIDROGÊNIO

2.1. UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE PETRÓLEO

Antes de discutir alguns processos de corrosão existentes nas unidades de craqueamento catalítico de petróleo, será feita breve discussão acerca da importância de tais unidades, sua localização na cadeia produtiva de uma refinaria e descrição básica de suas operações.

2.1.1. Importância e Inserção no Contexto da Refinaria

O craqueamento catalítico fluido desempenha um importante papel dentro de uma refinaria de petróleo como processo primário de conversão, sendo muitas vezes a chave da competitividade de uma indústria deste tipo (SADEGHBEIGI, 2000).

Existem atualmente cerca de 350 unidades de FCC operando em todo o mundo, perfazendo uma capacidade total de processamento de 12,7 milhões de barris de petróleo/dia (RADER, 1996 In SADEGHBEIGI, 2000).

O objetivo de uma unidade de FCC é aumentar a produção de gasolina e GLP de uma refinaria, por meio da conversão de cortes pesados provenientes da destilação do petróleo (gasóleo e resíduos), em frações mais leves. Com isto, pode-se complementar a quantidade de gasolina e GLP obtida diretamente da destilação do petróleo, para atender à demanda do mercado. Além disso, o processo é altamente rentável, pois transforma frações residuais, de baixo valor comercial, em derivados nobres de alto valor agregado (ABADIE, 2000; SADEGHBEIGI, 2000).

Cerca de 45% da gasolina produzida em todo o mundo provém das unidades de FCC e auxiliares (unidade de alguilação, por exemplo) (SADEGHBEIGI, 2000).

O esquema geral de processamento de uma refinaria de petróleo está sumariamente apresentado na Figura 1. Para converter o petróleo em produtos como a gasolina, o diesel e o combustível de aviação, por exemplo, uma refinaria de petróleo é composta por diversas unidades de processamento. A primeira é a unidade de destilação atmosférica, onde o petróleo é separado de acordo com as faixas de ebulição, em diversas frações: nafta, querosene, diesel e gasóleo. A porção mais pesada do petróleo que não pode ser destilada na torre de destilação atmosférica é aquecida e mandada à torre de vácuo, onde é dividida em gasóleo e asfalto (SADEGHBEIGI, 2000).





A carga para o craqueamento catalítico convencional é composta principalmente do gasóleo proveniente da coluna atmosférica e da torre de vácuo. Algumas refinarias ainda misturam uma parte do resíduo atmosférico ou da destilação a vácuo junto com a carga para ser processada na unidade de FCC (SADEGHBEIGI, 2000).

2.1.2. Breve Descrição do Processo na Unidade de FCC

A descrição do processo da FCC pode ser acompanhada pelo diagrama de blocos apresentado na Figura 2.



FIGURA 2 - DIAGRAMA DE BLOCOS DA UNIDADE DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO (ABADIE, 2000)

Na unidade de craqueamento catalítico, o emprego de um catalisador específico (à base de sílica e alumina), a altas temperaturas, promove a quebra das moléculas pesadas presentes nos gasóleos e resíduos. As moléculas leves formadas são, em sua maioria, compostos de três a doze átomos de carbono (GLP e gasolina). São também gerados, em menor quantidade, gases leves contendo um ou dois átomos de carbono, gasóleos leve e pesado e coque, o qual se deposita na superfície do catalisador (ABADIE, 2000).

Com o objetivo de remover o coque depositado, que provoca inativação do catalisador, este é continuamente retirado do vaso de reação e enviado a um vaso de regeneração. O coque depositado é então queimado com ar a altas temperaturas, gerando uma grande quantidade de calor, que, devido à circulação do catalisador, é a maior fonte de calor para a carga, fornecendo não só a energia necessária às reações de craqueamento, como também para aquecimento e vaporização da carga do reator. O conjunto reator – regenerador é denominado conversor (ABADIE, 2000).

Os gases efluentes do reator de craqueamento são encaminhados à seção de fracionamento, onde uma torre de destilação promove a separação preliminar dos compostos produzidos em três correntes básicas (ABADIE, 2000):

- no fundo: óleo pesado, denominado "resíduo de craqueamento" ou "óleo decantado ou clarificado";
- como corte lateral: óleo leve de faixa de ebulição semelhante ao diesel, conhecido como "óleo leve de reciclo" (LCO) ou "diesel de craqueamento";
- no topo: corrente gasosa composta por nafta (gasolina) de craqueamento e hidrocarbonetos mais leves.

Esta corrente de topo é resfriada e condensada parcialmente nos condensadores de topo, gerando no tambor de acúmulo duas correntes (ABADIE, 2000):

- gasosa: composta por hidrocarbonetos leves contendo de um a quatro carbonos em sua estrutura (C₁, C₂, C₃ e C₄);
- líquida: constituída de nafta instabilizada, ou seja, com grande quantidade de gases leves dissolvidos.

Ambas são então enviadas à seção de recuperação de gases (vide Figura 3). Esta tem a finalidade de processar as correntes de gases e de nafta, extraindo delas três frações distintas: gás combustível (C₁ e C₂), gás liquefeito - GLP (C₃ e C₄) e nafta de craqueamento ($C_5 \ a \ C_{12}$). Esta seção pode ser subdividida em três sistemas: sistema de compressão de gases; sistema de absorção – retificação (constituído por: absorvedora primária, absorvedora secundária e deetanizadora) e sistema de fracionamento (composto por debutanizadora e depropanizadora) (ABADIE, 2000).

Como o objetivo desta seção é separar frações altamente voláteis (nafta de craqueamento, GLP e gás combustível), faz-se necessária a elevação da pressão do sistema (ABADIE, 2000).

O sistema de compressão de gases succiona o gás proveniente do tambor de topo da fracionadora (vaso de topo ou de baixa pressão) e, por meio de dois estágios de compressão, entremeados com um resfriador inter-estágio (*intercooler*), eleva a pressão do gás de cerca de 0,8 kg/cm².g para aproximadamente 17 kg/cm².g (ABADIE, 2000).



FIGURA 3 – INTERLIGAÇÃO DO SISTEMA DE FRACIONAMENTO COM A SEÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE GASES (ABADIE, 2000)

À saída do segundo estágio de compressão, o gás que foi comprimido e que, por isso, sofreu um aumento de temperatura, é encaminhado a resfriadores (*aftercoolers*). Após a passagem pelos resfriadores, os hidrocarbonetos vão a um vaso de alta pressão, onde a temperatura da mistura gás-nafta já se situa próxima da ambiente. Devido à compressão e ao resfriamento, os compostos mais pesados da corrente gasosa ($C_3 e C_4$) se liquefazem juntamente com a nafta, enquanto os hidrocarbonetos mais leves ($C_1 e C_2$) permanecem na fase gasosa (ABADIE, 2000).

A absorção de gases (pelas absorvedoras primária e secundária) promove a remoção das frações C₃ e C₄ da corrente de gás combustível (C₁ e C₂) (ABADIE, 2000).

A retificadora ou deetanizadora, por sua vez, remove as frações mais leves (C_1 e C_2) da mistura GLP/nafta, por meio de um ligeiro aquecimento, ainda operando em alta pressão (em torno de 15 kg/cm².g) (ABADIE, 2000).

As frações C₃ e C₄ (GLP) são separadas da nafta na debutanizadora, ou também chamada de estabilizadora, que opera a pressões de aproximadamente 12 kg/cm².g (ABADIE, 2000).

Finalmente, na depropanizadora, pode ser feita a decomposição do GLP nas frações C₃ e C₄. A execução desta operação vai depender do interesse da refinaria (ABADIE, 2000).

Uma seção de recuperação de gases típica está apresentada na Figura 4.



FIGURA 4 - SEÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE GASES DA FCC (ABADIE, 2000)

As três correntes resultantes da seção de recuperação de gases (ou seja, gás combustível, GLP e nafta) são mandadas em seguida para a seção de tratamento, que tem como objetivo reduzir os teores de enxofre, por intermédio de produtos químicos. Os processos de tratamento realizados são (ABADIE, 2000):

 Tratamento com di-etanol-amina (DEA): para remover H₂S do gás combustível e do gás liquefeito; Tratamento Merox: para retirar mercaptanas do GLP e da nafta de craqueamento (gasolina).
 Finalmente, as frações já tratadas são destinadas à estocagem (ABADIE, 2000).

2.2. CORROSÃO EM UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE PETRÓLEO

2.2.1. Mecanismo de Corrosão

Neste trabalho serão tratados de modo especial os problemas de corrosão predominantes na seção de separação de gases das unidades de FCC.

Severo ataque corrosivo ocorre nestes locais da planta em virtude, sobretudo, da presença de quatro espécies: sulfeto de hidrogênio (H₂S), amônia (NH₃), íons cianeto (CN) e água (WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999a).

Durante o craqueamento, os compostos orgânicos nitrogenados existentes na carga do reator liberam cianetos e amônia (NH₃), enquanto que os compostos orgânicos de enxofre dão origem ao H₂S, entre outras substâncias. Já a presença de água na planta de separação de gases deve-se à condensação do vapor injetado no reator de craqueamento e à separação da água de lavagem injetada na planta (EHMKE, 1981; BAPTISTA et al., 1999a).

Em solução aquosa, a amônia e o sulfeto de hidrogênio reagem, formando bissulfeto de amônio - reação [1] (MILLER et al., 1994; BAPTISTA et al., 1999a):

$$\mathsf{NH}_3 + \mathsf{H}_2\mathsf{S} \to (\mathsf{NH}_4)\mathsf{H}\mathsf{S}$$
^[1]

O bissulfeto de amônio, bem como o próprio sulfeto de hidrogênio (H₂S), podem

sofrer dissociação (reações [2] e [3]), gerando o íon bissulfeto (HS⁻), que é a espécie efetivamente corrosiva do sistema (BAPTISTA et al., 1999a).

$$(NH_4)HS \leftrightarrow NH_4^+ + HS^-$$

$$[2]$$

$$H_2S \leftrightarrow H^{t} + HS^-$$

$$[3]$$

As concentrações de NH₃ e H₂S controlam o pH da solução e a concentração de íon bissulfeto. Esta é maior em valores mais altos de pH, ou seja, com altas concentrações de amônia (WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999a). Esta tendência pode ser visualizada na Figura 5, que mostra a variação de concentração de H₂S e seus produtos de dissociação (HS⁻ e S²) em função do pH (BAPTISTA et al., 1999a).



FIGURA 5 – PORCENTAGEM DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES H_2S , $HS^- E S^-$ EM FUNÇÃO DO PH EM MEIO AQUOSO (BOUCHER, 1969 In ZAMANZADEH, 1990)

(OBSERVAÇÃO : OUTRAS SUBSTÂNCIAS PRESENTES PODEM ALTERAR OS CAMPOS DE ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES .)

Uma vez formado o íon bissulfeto, a corrosão generalizada do aço carbono dos

equipamentos se processa conforme as reações de [4] a [6] (WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999a):

$Fe \Rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-1}$	(reação anódica)	[4]
$HS^{-} + e^{-} \Rightarrow H^{0} + S^{2-}$	(reação catódica)	[5]
$Fe^{2+} + HS^{-} \Rightarrow Fe_xS_y + H^{+}$		[6]

Deve-se atentar para a formação de hidrogênio atômico (H^0) – durante a reação [5] - e de sulfeto de ferro não-estequiométrico (Fe_xS_y) – reação [6].

O hidrogênio atômico ou nascente (H⁰) pode causar diversos tipos de danos na estrutura metálica da parede dos vasos.

Na melhor das hipóteses, esta espécie pode recombinar-se para formar hidrogênio molecular na superfície do aço, segundo a reação [7]:

$$2 H^0 \leftrightarrow H_2$$
 [7]

Entretanto, num segundo e pior caso, o H^o pode permear o metal e se alojar em algum defeito de sua estrutura, onde é capaz de provocar sérios danos (ELKIND, 1988; MILLER et al., 1994), manifestados, por exemplo, na forma de empolamentos (Figura 6A) e trincas induzidas por hidrogênio (Figura 6B). Estes danos relacionados ao hidrogênio são o tema principal do item 2.3.



(A)

(B)

FIGURA 6 - EXEMPLOS DE DANOS CAUSADOS PELA ENTRADA DE HIDROGÊNIO NO AÇO (A) EMPOLAMENTO, (B) TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO (WOLF, 2001)

O sulfeto de ferro, por sua vez, deposita-se sobre a superfície do aço e, apesar de contribuir para a absorção do hidrogênio no aço (efeito que será discutido mais adiante), atua como barreira física entre o aço e o meio, atenuando a corrosão e, conseqüentemente, a geração de hidrogênio (MILLER et al., 1994; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999a). A camada de sulfeto formada varia muito em composição, estequiometria e, conseqüentemente, poder de proteção, de acordo com as condições do meio em que são formados (pH, composição da solução, tempo de formação, fase – líquida ou gasosa - em que foram formados, etc.), podendo haver interconversão entre os diferentes tipos de estruturas (SMITH e MILLER, 1975). No capítulo 4 serão tratados os tipos de sulfeto de ferro, sua natureza, características e outros aspectos.

Considerando o exposto até o momento, pode-se dizer que o processo corrosivo nestas condições é autocontrolado, ou seja, o próprio filme de sulfeto de ferro formado interrompe ou reduz a corrosão a níveis aceitáveis (SADEGHBEIGI, 2000).

2.2.2. Ação do Íon Cianeto

No entanto, em presença de certa quantidade de cianeto, esta película de sulfeto de ferro protetora é impedida de se formar e a que já existia na superfície do aço é desestabilizada de acordo com a reação [8]:

$$FeS + 6CN' \Rightarrow Fe(CN)_6^4 + S^2$$
 [8]

O complexo de ferrocianeto formado (Fe(CN) $_{6}^{4}$) é solúvel e, portanto, não protege o aço, deixando-o novamente exposto à solução agressiva, reiniciando a corrosão e a conseqüente formação de hidrogênio atômico (SKEI et al., 1953; MILLER et al., 1994; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999a). Um indicativo de que o ataque do cianeto está ocorrendo é o fato de que, uma vez exposto ao ar, qualquer efluente contendo ferrocianeto reagirá com ferrugem (óxido férrico), resultando num produto de coloração azul intensa: o ferrocianeto férrico (Fe 4[Fe(CN) 6]3, conhecido como "azul da Prússia"). A formação deste complexo está representada na reação [9] (EHMKE, 1981; STRONG et al., 1991):

$$4 \operatorname{Fe}^{3+} + 3 \operatorname{Fe}(\operatorname{CN})_{6}^{-4} \to \operatorname{Fe}_{4}[\operatorname{Fe}(\operatorname{CN})_{6}]_{3}$$
[9]

Além de destruir o filme de sulfeto, o cianeto pode, em ação conjunta com o bissulfeto de amônio, gerar quantidades adicionais de H⁰ por meio do ataque ao aço desprotegido - reação [10] (BAPTISTA et al., 1999a):

$$Fe^{0} + 2 NH_{4}HS + 6 CN \Rightarrow Fe(CN)_{6}^{4} + S^{2} + (NH_{4})_{2}S + 2 H^{0}$$
 [10]

Segundo alguns autores, a quantidade admitida de cianeto em solução na água de lavagem varia entre 10 e 20 ppm, limite este que permitiria a formação da camada passivante de sulfeto de ferro sobre o aço e manteria intacto o filme pré-existente (GUTZEIT, 1992; SCHUTT, 1993).

Como já foi dito anteriormente, o cianeto é formado durante o processo de craqueamento, a partir dos compostos nitrogenados da carga. A quantidade de cianeto gerada será maior quanto maior for a severidade do craqueamento. Isto posto, podem ser citadas algumas causas prováveis de altos teores de cianeto nas correntes de processo (SADEGHBEIGI, 2000):

- maiores níveis de nitrogênio na carga;
- operação em modo de combustão parcial no regenerador de catalisador;
- maior temperatura do reator de FCC;
- maior atividade da matriz do catalisador, ou seja, maior atividade catalítica.
 (Observação: matriz = componentes do catalisador, outros além da zeolita, que apresentem atividade catalítica)

Fazendo uso de modelagem estatística, MILLER et al. (1994) conseguiram obter uma expressão para estimativa da quantidade de cianeto gerada, levando em conta as principais variáveis operacionais em uma planta de FCC de uma refinaria específica. Após análise de significância, concluiu-se que os parâmetros mais importantes no caso da unidade estudada eram: temperatura no *riser*, grau API² da carga e, finalmente, porcentagem de CO nos gases resultantes da combustão durante regeneração do catalisador, ou seja, operação em modo de combustão parcial (também reportada por SADEGHBEIGI (2000) como sendo um fator promotor da geração de cianetos). Entretanto, segundo MILLER et al. (1994), ainda não havia uma teoria que explicasse satisfatoriamente a correlação desta última variável (%CO) com a formação de cianetos.

2.2.3. Histórico de Danos Relacionados ao H₂S em Refinarias

No ano de 1951, EFFINGER et al. (n MILLER et al., 1994) apresentaram ao *American Petroleum Institute (API)* um levantamento geral sobre o ataque relacionado ao hidrogênio em refinarias de petróleo. Os dados do estudo demonstraram a relevância do problema: 72 ocorrências de empolamento de hidrogênio foram constatadas em 26 das 38 unidades pesquisadas (SKEI et al., 1953). Com base nas observações deste e de outros trabalhos realizados por volta de 1955, alguns fatores puderam ser identificados:

 As áreas mais freqüentemente afetadas eram a seção de recuperação de vapor (sobretudo, *aftercoolers* e acumuladores posteriores à compressão dos gases), as deetanizadoras, as depropanizadoras e as debutanizadoras (NEUMAIER e SCHILLMOLLER, 1957). Isto está coerente com o fato de que a concentração das espécies corrosivas é maior em locais a altas pressões (EHMKE, E. F., 1981).

² O chamado grau API é uma medida de densidade da carga, que é função de duas variáveis principais: a faixa de destilação do corte produzido e sua composição. Valores maiores de grau API correspondem a menores densidades. Assim, quanto maior for o ponto final da destilação, menor deverá ser o ^oAPI. Considerando uma mesma faixa de ebulição, quanto mais parafínica for a carga, menor será sua densidade e, portanto, maior seu ^oAPI (ABADIE, 2000).

- O ataque apresentava caráter aleatório (ou seja, enquanto um equipamento estava sendo afetado, outro operando em paralelo poderia não apresentar indícios de ataque) (NEUMAIER e SCHILLMOLLER, 1957).
- Todas as áreas afetadas apresentavam: fase de água livre, alta concentração de sulfeto, alto valor de pH e presença de cianetos e ácidos orgânicos (NEUMAIER e SCHILLMOLLER, 1957).
- Baixas taxas de corrosão não garantiam a eliminação de problemas relacionados ao hidrogênio, pois empolamentos haviam sido encontrados mesmo quando as taxas de corrosão eram de aproximadamente 0,025 mm/ano (EFFINGER et al., 1951 e BONNER et al., 1953 In NEUMAIER e SCHILLMOLLER, 1957).
- Danos mais severos foram observados nas regiões de fase vapor dos equipamentos (NEUMAIER e SCHILLMOLLER, 1957). EHMKE (1981) apresentou várias razões para esta observação, dentre elas: 1^a) Nem os inibidores (que não sejam em fase vapor), nem a água de lavagem para diluição dos contaminantes, conseguem abranger totalmente estas áreas; 2^a) O filme de sulfeto de ferro formado na fase vapor é menos protetor do que aquele gerado em fase líquida, conforme mostraram as pesquisas de DAUTOVICH e HAY (1978).

As refinarias foram obrigadas então a tomar providências para controlar o ataque do hidrogênio, cuja incidência e gravidade aumentaram significativamente sobretudo devido aos seguintes fatores (MILLER et al., 1994):

- Introdução de porções mais pesadas do petróleo para serem processadas e utilização maior de petróleos do tipo asfáltico, que, em geral, possuem um teor maior de nitrogênio.
- Emprego de catalisadores sintéticos, que promovem melhor craqueamento, não só da carga de petróleo, como também dos compostos de nitrogênio, gerando

mais amônia e cianeto.

 Com o advento do craqueamento com riser o chamado "riser cracking" (inventado pela Shell em 1956 – SADEGHBEIGI, 2000), a severidade global do craqueamento aumentou, operando a mais altas temperaturas. Isto também resultou no favorecimento da formação de mais cianeto em relação à formação de amônia (MILLER et al., 1994).

Nas últimas duas décadas, mudanças significativas têm ocorrido no que diz respeito aos tipos de petróleos processados em todo o mundo. Até a década de 70, somente eram processados petróleos leves, com teores de nitrogênio menores do que 1000 ppm. No entanto, após a crise do petróleo nos anos 70, houve uma grande procura por novas reservas e começaram então a ser processados petróleos mais pesados, com níveis de nitrogênio orgânico tão altos quanto 2000 ppm. No Brasil, a situação não é diferente: também aqui existe forte tendência ao aumento do refino de petróleos mais agressivos, com altos teores de compostos nitrogenados, como os disponíveis no mercado internacional a preços atrativos e o do campo de Marlim, na bacia de Campos. O processamento do petróleo proveniente desta reserva constitui um desafio para as refinarias, pois apresenta uma das maiores concentrações de nitrogênio total anunciadas no mundo: cerca de 4000 ppm (BAPTISTA e CORRÊA, 1997; BAPTISTA et al., 1999a; GARCIA et al., 2001).

Esta situação, aliada aos sucessivos aumentos de carga das refinarias, tem conduzido a maiores concentrações de cianeto nas correntes das unidades de FCC e, portanto, maiores taxas de corrosão e de danos nos equipamentos. Daí a grande importância que este tipo de processo corrosivo vem assumindo e a necessidade de métodos cada vez mais eficientes de controle e monitoramento da corrosão (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).

2.3. DANOS POR HIDROGÊNIO

Falhas de materiais em serviço com H₂S podem ocorrer muito antes do que se esperaria levando-se em conta somente o efeito da corrosão. Isto acontece principalmente devido a fenômenos relacionados à entrada de hidrogênio na estrutura metálica (FONTANA, 1987; ELKIND, 1988).

Os átomos de hidrogênio gerados pela reação [5] durante o ataque corrosivo do bissulfeto sobre o aço carbono podem ter vários destinos (FONTANA, 1987; ELKIND, 1988):

- Alguns se combinam com outro hidrogênio atômico para formar e liberar hidrogênio molecular na superfície interna do aço (reação [7]), conforme já foi explicado anteriormente.
- Devido ao reduzido tamanho dos átomos de hidrogênio, uma parte deles pode penetrar no aço e atravessar completamente a espessura da parede, convertendo-se em hidrogênio molecular na superfície externa do material.
- 3) E, finalmente, o pior dos casos: outra fração de hidrogênio atômico pode difundirse no metal e se alojar em algum defeito da estrutura cristalina, podendo induzir danos e/ou modificações em suas propriedades mecânicas. Neste ponto pode acontecer ainda a formação de gás hidrogênio, espécie que, ao contrário da atômica, praticamente não se difunde e permanece confinada. Com o aumento gradativo da concentração de H₂ no espaço confinado e considerando que a pressão de equilíbrio do H₂ em contato com o H⁰ é de centenas de milhares de atmosferas, podem ocorrer deformações e, em casos extremos, rupturas do material (FONTANA, 1987; ELKIND, 1988).

Na Figura 7 encontram-se representadas as três possibilidades descritas.



FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS POSSÍVEIS CAMINHOS DO HIDROGÊNIO (H^0) (ELKIND, 1988)

2.3.1. Tipos de Danos Relacionados ao Hidrogênio

Diferentes tipos de danos causados pelo hidrogênio podem ser distinguidos, embora haja certa confusão na literatura quanto à terminologia mais adequada para classificá-los (DILLON, 1999). Aqui serão tratados quatro fenômenos mais comumente encontrados nos equipamentos das unidades de FCC, adotando as nomenclaturas e definições utilizadas por STRONG et al. (1991):

- 1) Trinca sob tensão por sulfetos ("Sulfide stress cracking" SSC)
- 2) Empolamento por hidrogênio ("Hydrogen blistering")
- 3) Trinca induzida por hidrogênio (*"Hydrogen-induced cracking" HIC*)
- Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensões ("Stress-oriented hydrogen-induced cracking" – SOHIC)

Na Tabela 1 encontram-se resumidamente descritos os mecanismos, as características e as principais ocorrências de cada um dos tipos de danos por hidrogênio e na Figura 8 está um desenho representativo de cada forma.

TIPO DE DANO	MECANISMO	CARACTERÍSTICAS ^(a)	OCORRÊNCIA PREDOMINANTE ^(a)
Trinca sob tensão por sulfetos	O H ⁰ concentrado em regiões de altas tensões residuais dificulta a deformação do metal, resultando em fragilização e possível ruptura.	 trincas de rápida propagação, detectadas por análise de superfície em aços de baixa resistência: trincas transgranulares em aços de alta resistência: trincas intergranulares 	 condições ambientais mais propícias: [H₂S]_{dissolvido} > 50 ppm, alto pH e presença de acelerador (ex.: CN⁻) em aços de maior resistência e soldas com ZTA⁻s^(b) de alta dureza
Empolamento por hidrogênio ^(c)	O H ⁰ difundido no metal encontra espaços vazios no aço, onde se recombina para formar $H_{2(gås)}$. O aumento de pressão local provoca aba ulamentos no metal.	- aparência de "bolhas"	 em ligas de baixa resistência; locais prováveis para acúmulo de H₂: grandes inclusões não-metálicas, laminações ou outras descontinuidades
Trinca induzida por hidrogênio ^(d)	Como no empolamento, este tipo de trinca ocorre pela evolução de $H_{2(gás)}$ perto de inclusões no aço.	 Estas trincas podem não estar associadas com trincas que se originam ou se mostram na superfície Direção de crescimento da trinca: indefinida Podem ser inter ou transgranulares 	 mesmas condições ambientais da SSC, mas em metais mais moles
Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensões	É uma forma especial de HIC e empolamento, conhecida como trinca em degraus, que aparece como uma série de pequenas trincas HIC e bolhas, normalmente perto do final de uma trinca HIC maior.	 Trincas perigosas, porque podem propagar-se ao longo da espessura do aço Direção de propagação segue a direção das tensões Não tão fáceis de detectar por análise de superfície 	 Presença de tensões de tração (residuais ou aplicadas) comumente ocorre no metal base adjacente à ZTA da solda

TABELA 1 -	MECANISMOS	DE DANOS R	ELACIONADOS A	AO HIDROGÊNIO
------------	------------	------------	---------------	---------------

FONTE: Tabela construída com base em informações constantes no artigo de STRONG et al. (1991)

NOTAS:

- (a) Tratam-se de características e ocorrências NORMALMENTE encontradas, não sendo, portanto, regras gerais.
- (b) ZTA = zonas termicamente afetadas.
- (c) Muitos autores consideram o empolamento como um caso especial de trinca induzida por hidrogênio.
- (d) Alguns classificam todos os tipos de trincas presentes na unidade de FCC como sendo trincas induzidas por hidrogênio.



FIGURA 8 – ESQUEMA MOSTRANDO OS TIPOS DE DANOS POR HDROGÊNIO (AL-ANEZI et al., 1999)

Vasos de pressão e tubulações são exemplos de estruturas susceptíveis a danos induzidos por hidrogênio (SMUGA-OTTO, 1994). O conhecimento do histórico operacional do equipamento e a inspeção cuidadosa permitem a caracterização de cada mecanismo. A aceitação dos métodos de inspeção por partículas magnéticas fluorescentes, na década de 80, representou um avanço significativo na identificação de trincas por hidrogênio, pois revelou pequenas trincas que antes não eram detectadas (MILLER et al., 1994).

2.3.2. Fatores que Influenciam os Danos

Basicamente três fatores principais estão envolvidos na deterioração por hidrogênio: microestrutura susceptível do material (fatores metalúrgicos), presença de altas tensões residuais e condições ambientais (GUTZEIT, 1992).

- Aspectos Metalúrgicos

Dentre os principais aspectos metalúrgicos estão: presença de elementos de liga, microestrutura, resistência e dureza do material, segregação e forma de inclusões não metálicas – sulfetos e óxidos (SMUGA-OTTO, 1994; NACE, 1994).

- Presença de tensões

As tensões necessárias para causar trincamento podem ser pequenas, abaixo da tensão limite macroscópica em muitos casos, mas devem ser tensões de tração essencialmente. Podem ser aplicadas externamente, mas na prática são normalmente residuais. Os átomos de hidrogênio que permeiam uma estrutura tensionada tendem a acumular-se nestas regiões de alta energia, recomb inando-se para formar H₂ ou criando hidretos, dependendo do tipo de liga e das condições ambientais (LOUTHAN e McNITT, 1981 **In** SMUGA-OTTO, 1994). Estruturas que contêm tensões de tração tendem a apresentar maiores taxas de permeação. Este efeito pode ser explicado pela elongação de tração que aumenta a concentração de hidrogênio absorvido em virtude da dilatação dos locais intersticiais da rede, onde se aloja o hidrogênio. A difusividade do hidrogênio no ferro em condição sem tensões não difere da observada em condição tensionada, indicando que o aumento da permeabilidade deve estar associado somente com o aumento da solubilidade (McCRIGHT, 1973 **In** SMUGA-OTTO, 1994).

- Fatores Ambientais

Pode-se dizer que, em geral, os fatores ambientais que afetam as taxas de permeação são aqueles que influenciam a eficiência do carregamento de hidrogênio ou aumentam as taxas de corrosão, tais como o pH, as pressões parciais de H₂S e de CO₂ e a presença de agentes promotores como o cianeto (NACE, 1994).

Foi constatado que a deterioração por hidrogênio pode ocorrer tanto em condições ácidas, como alcalinas. Em estudos conduzidos a pH menor do que 7, as taxas de permeação geralmente aumentaram com a diminuição do pH. Com relação ao efeito das pressões parciais do H₂S e do CO₂, diferentes resultados foram obtidos nos estudos de laboratório. Em alguns trabalhos, as taxas de permeação de hidrogênio aumentaram com o aumento da pressão parciai de H₂S. Outros sugeriram que as taxas aumentavam com o incremento das pressões parciais de H₂S e CO₂, sendo menor o

efeito deste último. E, por fim, baixa pressão parcial de H₂S e alta pressão parcial de CO₂ resultou em altas taxas de permeação. A altas p_{H2S} , filmes estáveis de sulfeto formaram se e reduziram as taxas de permeação de hidrogênio. Na ausência de polissulfeto, a permeação de hidrogênio aumentou com a elevação da p_{H2S} e pH na faixa de pH 8 a 10 (NACE, 1994).

Além disso, cloretos aparentaram ter pouco efeito sobre a permeação em soluções ácidas. A maior parte da literatura sugere que o pH é a variável que apresenta maior influência nas taxas de permeação em presença de H₂S (NACE, 1994).

Em sistemas de FCC, a valores de pH geralmente alcalinos, a presença de cianetos aumentou as taxas de permeação como conseqüência da desestabilização dos filmes de sulfeto parcialmente protetores, conforme mecanismo já discutido. Além de aumentar a geração de hidrogênio pelo restabelecimento da condição corrosiva do sistema (destruição do filme de sulfeto), foi constatado também que o cianeto facilita a penetração do H⁰ no aço (YAMAKAWA e NISHIMURA, 1999). Em seus estudos utilizando soluções de NaOH com NaCN, BECK et al. (1965) reportou que o número de sítios ativos disponíveis para adsorção de hidrogênio, e posterior formação de H₂, é reduzido drast icamente pela adsorção preferencial de íons CN. Conseqüentemente, a energia de ativação para a reação de recombinação (reação [7]) é aumentada e, portanto, a taxa desta reação é reduzida. Isto implica então numa maior tendência à penetração de hidrogênio nascente no metal.

Certos autores chegaram até a estabelecer valores críticos de cianeto. Em seu trabalho, EDMONDSON et al. (1992 **In** PROENÇA) estudaram a influência da concentração destes íons na deterioração por hidrogênio numa solução constituída de 80000 ppm de NH₄OH, 300 ppm CI, saturada com H₂S, a temperatura e pressão ambientes e pH 8,9. Neste sistema foi observado que empolamentos visíveis ocorriam para teores acima de 200 ppm de CN⁻. JOIA et al. (2000a), trabalhando com um sistema 2 M NH₄OH (50% v) + 2 M (NH₄)₂SO₄ (50% v) + 100 ppm CI⁻, obtiveram uma curva

(Figura 9), que correlaciona concentração de cianeto com a corrente de permeação de hidrogênio, medida em uma célula do tipo Multitest (que será tratada adiante). Em trabalhos anteriores, havia sido definida a corrente de permeação ³ de 1 μ A.cm¹ como sendo o limite máximo a ser atingido sem que se verifiquem danos no aço carbono convencional, não resistente ao H₂S. Analisando a Figura 9, foi identificado então que o valor de 70 ppm de CN corresponde à concentração crítica para se atingir a corrente limite de 1 μ A.cm¹ (JOIA et al., 2000a).



FIGURA 9 – CURVA RELACIONANDO A CONCENTRAÇÃO DE CN⁻ COM A PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO, OBTIDA EM CÉLULA MULTITEST (JOIA et al., 2000a)

É importante ressaltar, no entanto, que a presença de cianeto está ligada a um aumento na taxa de danos por hidrogênio, mas não é condição suficiente para que ocorra a permeação do hidrogênio (GARCIA et al., 2001).

³ Os valores de corrente de permeação de hidrogênio são normalmente apresentados na forma parametrizada (por exemplo, em μA.cm⁻¹), que é obtida multiplicando o valor de densidade de corrente medido na célula pela espessura da amostra testada.

Além do cianeto, outras espécies também apresentam o efeito de diminuir a velocidade de combinação do H^a e seu desprendimento como H₂. Por conseqüência deste atraso, a concentração de hidrogênio atômico na superfície do metal aumenta, promovendo a permeação de uma fração maior desta espécie para dentro do aço. Atuam desta forma compostos que contêm fósforo, arsênio e enxofre, incluindo S⁰, H₂S, HS⁻, S², S_x²⁻ e até mesmo o próprio sulfeto de ferro (FeS) (ELKIND, 1981; BAPTISTA et al., 1999a).

2.3.3. Formas de Controle dos Danos por Hidrogênio

As formas mais comumente utilizadas para prevenir estes problemas relacionados ao hidrogênio envolvem o controle de impurezas do material, microestrutura, inclusões, resistência e dureza, modificações metalúrgicas por adição de ligas, uso de aços inoxidáveis ou recobrimento (*"cladding"*) com ligas especiais (por exemplo, de níquel), tratamento térmico após a soldagem e, finalmente, aplicação de inibidores (SMUGA-OTTO, 1994).

Quanto à seleção de materiais mais resistentes a danos por hidrogênio, pode-se destacar, por exemplo, a tendência, em algumas refinarias, de substituição do aço carbono tipo ASTM 285 grau G pelo aço ASTM 516 grau 70, para construção de tubulações e vasos de recuperação de gases em refinarias. Por experiência de campo, tem sido observado que o aço ASTM 516 apresenta maior tempo de vida útil do que o outro tipo, nas condições de operação das plantas de FCC (PROENÇA, 1998). Os aços acalmados apresentam menor quantidade de vazios em relação aos não acalmados, o que, teoricamente, seria a razão da diminuição da incidência de danos por hidrogênio (pois os vazios são locais de retenção de hidrogênio) (FONTANA, 1987). Entretanto, na pesquisa realizada recentemente por PROENÇA (1998), os dois tipos de aço mostraram comportamentos equivalentes em termos de difusão de hidrogênio, o que indicaria que,

avaliando somente a microestrutura, ambos seriam passíveis de sofrer a mesma incidência de danos. Foi observada, no entanto, diferenças quanto à estabilidade das películas de sulfeto de ferro formadas durante ensaios de voltametria cíclica, sendo maior a estabilidade dos filmes nas amostras de ASTM 516. Esta poderia então ser a causa da diferença de resistência à deterioração observada entre os aços testados (PROENÇA, 1998).

Todavia, as formas de controle relacionadas à seleção de materiais são mais atrativas para aplicação em equipamentos novos, e não tanto para os que já existem. Nestes casos, torna-se mais vantajoso controlar o processo corrosivo, principalmente por meio do emprego de métodos como: uso de água de lavagem, inibidores da corrosão e produtos para remover o íon cianeto (como polissulfetos). No item seguinte serão discutidas estas ações de controle.

2.4. CONTROLE DA CORROSÃO

Os métodos mais comumente utilizados para controle da corrosão nas unidades de FCC são:

- o emprego de água de lavagem;
- a injeção de inibidores;
- a injeção de "seqüestradores" de cianeto, como o polissulfeto: este pode ser adicionado diretamente (na forma de polissulfeto de amônio, por exemplo) ou indiretamente (pela injeção de ar ou de peróxido de hidrogênio)

2.4.1. Uso de Água de Lavagem

A maioria das refinarias emprega lavagem contínua com água como principal método de controle da corrosão e dos danos por hidrogênio nas unidades de FCC (SADEGHBEIGI, 2000). Um dos benefícios da água de lavagem é a redução do pH da solução (GUTZEIT, 1968), mas sua principal finalidade é a diluição dos contaminantes (sobretudo, o cianeto) presentes na fração aquosa separada nos equipamentos da planta de recuperação de gases (SADEGHBEIGI, 2000). Para controle efetivo, a concentração de cianeto deve ser mantida abaixo do valor limite a partir do qual o filme de sulfeto é destruído e impedido de se formar (BAPTISTA et al., 1999a). Como já foi citado, esta concentração crítica de cianeto parece estar situada entre 10 e 20 ppm (GUTZEIT, 1992; SCHUTT, 1993).

Como os agentes corrosivos (H₂S, HCN e NH₃) estão mais concentrados nos pontos de alta pressão da planta de gás, a água é usualmente injetada nas descargas do primeiro e segundo estágios do compressor. A água entra em contato com o gás quente e lava estes agentes, resultando no que se denomina de "água ácida" ⁴ (SADEGHBEIGI, 2000).

Várias configurações podem ser projetadas para o sistema de água de lavagem. Uma delas pode ser vista na Figura 10 (BAPTISTA et al., 1999a), que é apresentada no item 2.4.5, relativo à injeção de peróxido, pois também será utilizada para ilustrar esta forma de controle.

Entretanto, o controle de danetos por diluição só é executável quando estão sendo processados petróleos mais leves; aqueles cujos gasóleos apresentam um teor de nitrogênio total de até 1500 ppm. Quando petróleos pesados (cujos gasóleos apresentam níveis de nitrogênio maiores que 2000 ppm) são processados, o controle de cianetos por diluição torna-se impraticável (do ponto de vista técnico e econômico), sendo necessários grandes volumes de água. Nestes casos, então, torna-se indispensável adotar uma forma de controle complementar (BAPTISTA et al., 1999a).

⁴ Vale ressaltar que a denominação "água ácida" está relacionada ao termo usado em inglês ("sour water"), que indica a presença do H_2S ; no entanto, o pH desta corrente é alcalino.

2.4.2. Injeção de Inibidores Fílmicos

Muito se tem estudado sobre o controle da corrosão pela utilização de compostos como brometo de amônia, álcool propargílico, tiuréia e piridina, os quais apresentam propriedades físicas tais como adsorção à superfície do aço e controle por barreira das reações de corrosão (WILHELM, 1994). No entanto, a utilização destes inibidores em escala industrial ainda permanece questionável, sobretudo do ponto de vista econômico. Resultados de aplicações práticas têm indicado que a concentração requerida de inibidor é da ordem de 30 ppm em relação à quantidade de água circulando na unidade. Com base neste consumo, a injeção de inibidor parece ser economicamente viável somente para casos especiais e durante um tempo limitado (GUTZEIT, 1992; SCHUTT, 1993; BAPTISTA et al., 1999a).

2.4.3. Adição de Polissulfetos

Pode-se optar ainda pelo controle da corrosão por meio da remoção de agentes aceleradores presentes na solução, como o cianeto. Procedendo deste modo, evita-se também a deterioração das unidades de processamento subseqüentes, enquanto que a proteção de inibidores por barreira somente livra do problema os equipamentos locais.

Baseia-se neste princípio o controle da corrosão por polissulfetos, que foi recomendado por SKEI et al. (1953). Esta espécie química $(S_x^{2^-})$, normalmente adicionada na forma de polissulfeto de amônio, reage com o cianeto livre (reação [11]), convertendo-o para tiocianato (SCN⁻), que é solúvel e não-corrosivo.

$$CN + S_x^{2-} \rightarrow SCN + S_{(x-1)}^{2-} + 2e^{-}$$
 [11]

BONNER e BURNHAM (1955) também comprovaram a eficiência do emprego

do polissulfeto no controle da transmissão de hidrogênio e ressaltaram alguns pontos importantes: é interessante sua adição junto com a água de lavagem para aumentar a área de contato do polissulfeto, já que esse não é volátil e só protege as regiões com as quais tem contato direto. Além disso, excesso do produto pode formar um filme superficial protetor de polissulfeto de ferro. Esta camada fina e aderente reduz a taxa de corrosão e é mais tenaz sob condições alcalinas do que o filme de sulfeto de ferro. Em contrapartida, quantidades excessivas de polissulfeto podem também ser prejudiciais, em virtude da possibilidade de reagir com o sulfeto de ferro, formando íons sulfeto, conforme a reação [12]:

$$2 \text{ FeS} + S_x^{2^-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + (x+2) \text{ S}^{2^-} + 2 \text{ e}^{-}$$
 [12]

Esta alternativa de controle apresenta algumas limitações, tais como (GUTZEIT, 1992; SCHUTT, 1993; EHMKE, 1981; BAPTISTA et al., 1999a):

- alto custo do produto;
- curto prazo de validade do produto, devido à sua instabilidade química;
- possibilidade de precipitação de enxofre livre ou outros produtos de enxofre,
 causando obstruções em tubulações e bombas.

2.4.4. Injeção de Ar

Esta opção, bem como a injeção de peróxido, nada mais são do que formas indiretas de se adicionar polissulfetos ao sistema.

Dentre outros efeitos que a presença de oxigênio pode causar, um deles é a formação de polissulfetos ($S_x^{2^-}$) por meio de reações que envolvem a oxidação de espécies S^{2^-} e HS⁻, como está esquematizado nas reações de [13] a [15] (BAPTISTA et al., 1999a):

$$(4+x)S^{2-} + 6O_2 \to S_x^{2-} + 2S_2O_3^{2-} + 4e^{-}$$
[13]

$$2HS' + O_2 \rightarrow 2OH' + 2S^0$$
 [14]

$$(x-1)S^{2-} + S^{0} + 2e^{-} \rightarrow S_{x}^{2-}$$
 [15]

O polissulfeto gerado então neutralizará o cianeto pela reação [11] já mencionada.

Entretanto, vários problemas tornam esta técnica pouco atrativa (EHMKE, 1981; BAPTISTA et al., 1999a):

- Baixa solubilidade do ar: à pressão de 15 kgf/cm² (pressão do sistema de separação de gás), somente cerca de 38 ppm de ar são solubilizados em água pura. Tal concentração mostra-se insuficiente para remover os cianetos presentes quando se processam gasóleos pesados (N > 2000 ppm), mesmo com a injeção de grandes quantidades de água.
- A injeção de ar além do limite de solubilidade pode provocar arraste no processo de separação e contaminação da planta de tratamento de gases.
- O excesso de oxigênio no sistema leva também à oxidação da camada passivante de sulfeto de ferro, acarretando aumento da corrosão.
- O sistema de injeção de ar deve contemplar um bom esquema de segurança,
 para evitar a formação de misturas explosivas nos equipamentos.

2.4.5. Injeção de Peróxido de Hidrogênio

Para contornar os inconvenientes das técnicas anteriores e motivados pela crescente necessidade de processamento de petróleos mais pesados, BAPTISTA et al. (1997 e 1999a) recentemente realizaram estudos utilizando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para geração *in-situ* de polissulfetos.

O método, que foi testado na unidade de recuperação de gases de FCC de uma

refinaria da PETROBRAS, consiste em se fazer a recirculação de uma parte da água ácida efluente da unidade e injetar nesta linha o peróxido de hidrogênio (BAPTISTA e CORRÊA, 1997; BAPTISTA et al., 1999a). A Figura 10 ilustra o sistema proposto.



FIGURA 10 – ESQUEMA DE RECIRCULAÇÃO DE ÁGUA DE LAVAGEM E INJEÇÃO DE H_2O_2 (BAPTISTA et al., 1999a)

O peróxido inicialmente decompõe-se segundo a reação [16], liberando oxigênio molecular (BAPTISTA e CORRÊA, 1997; BAPTISTA et al., 1999a):

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$
 [16]

Como a água ácida recirculada contém elevada concentração de NH₃, apresenta alto pH e proporciona, assim, a dissociação do H₂S presente em HS⁻ e S² (sendo a formação deste último em pH > 11, aproximadamente). Na Figura 5 foi apresentado um

gráfico que ilustra o equilíbrio destas espécies de enxofre em função do pH.

O oxigênio formado a partir do peróxido reage então com os íons sulfeto e bissulfeto de acordo com as reações já mencionadas de [13] a [15] para formar o polissulfeto que, finalmente, neutralizará o cianeto presente (reação [11]).

Algumas razões citadas pelos autores para a escolha do peróxido como agente oxidante foram:

- alta reatividade no meio em comparação com o oxigênio do ar (rápida formação de polissulfeto, devido à alta velocidade das reações [14] e [15]);
- não apresenta limite de solubilidade na solução, ao contrário do ar. As reações ocorrem entre compostos líquidos, o que torna mais fácil e seguro o sistema de injeção e controle.
- não gera conta minantes, nem resíduos no meio.

As estimativas de custo feitas para diversos tipos de controle (com peróxido, injeção direta de polissulfeto e injeção de inibidores fílmicos) mostraram ser o método de uso de peróxido o mais vantajoso. Além de apresentar os menores custos de consumo de produto e de investimentos para instalação do sistema, também apresentou redução do consumo de água de lavagem, o que implica em menor custo e menor volume de efluentes para tratamento. Em termos ambientais, as vantagens são o fato de não gerar resíduos e a capacidade de melhorar a qualidade da água residual, pois o excesso de peróxido adicionado promove a oxidação de poluentes, como fenóis (BAPTISTA e CORRÊA, 1997; BAPTISTA et al., 1999a).

2.5. MONITORAMENTO DA CORROSÃO

Além dos métodos de controle mencionados, a estratégia de combate à corrosão adotada pelas refinarias abrange ainda o uso integrado de procedimentos de inspeção e técnicas de monitoramento da corrosão (BAPTISTA, 1994).

A inspeção é uma forma de avaliar os equipamentos e tubulações, com o intuito de determinar a ocorrência ou não dos danos por hidrogênio e da corrosão e, em caso afirmativo, qual o tipo predominante e sua intensidade. Tais procedimentos, realizados principalmente por ocasião das paradas operacionais, podem incluir inspeções visuais, ensaios de líquido penetrante e de partículas magnéticas, radiografias, ensaios de ultrasom, entre outros (BROWN e ROTHWELL, 1993).

Os métodos de monitoramento, por outro lado, operam em regime contínuo e abrangem técnicas em que algum instrumento ou é colocado sobre a superfície externa da parede a ser inspecionada (métodos não-intrusivos) ou é inserido dentro do próprio equipamento ou tubulação (métodos intrusivos), com a finalidade de medir a taxa de corrosão e, no caso dos sensores de hidrogênio, a permeação de hidrogênio, ao longo de intervalos pré-definidos ou em tempo real (BROWN e ROTHWELL, 1993).

Dentre os métodos não-intrusivos de monitoramento, os mais comuns são (BROWN e ROTHWELL, 1993):

- sensores externos de hidrogênio;
- emissão acústica.

Já os intrusivos incluem, por exemplo (BROWN e ROTHWELL, 1993):

- cupons de corrosão;
- resistência elétrica;
- resistência de polarização linear (RPL);
- amperometria de resistência nula (ARN);

- medida de potencial de corrosão;
- sensores de hidrogênio;
- espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
- ruído eletroquímico (RE).

Neste trabalho somente serão abordadas as técnicas de resistência de polarização linear, sensores de hidrogênio, impedância eletroquímica e ruído eletroquímico. Após a apresentação dos métodos disponíveis atualmente, será proposta uma nova técnica de monitoramento da corrosão, cuja aplicabilidade será avaliada no desenvolvimento desta dissertação.

Apesar de sua vasta aplicação em refinarias, os métodos de cupons de corrosão e de resistência elétrica não serão aqui incluídos, por fornecerem apenas valores médios ou integrados durante um dado tempo. O teste gravimétrico, por sua natureza, não é um método de monitoramento *on-line*. Já a sonda de resistência elétrica possibilita, sim, monitoramento *on-line*, mas não em tempo real, pois apresenta grande inércia de resposta (BROWN e ROTHWELL, 1993; FÓFANO, 1999).

Na unidade de recuperação de gases, diferentes classes de petróleo são usualmente processadas, portanto a agressividade do sistema pode mudar rapidamente. E esta é a razão pela qual é fundamental ter informações *on-line* em tempo real sobre a cinética do processo de corrosão (GARCIA et al., 2001).

Um sistema de monitoramento eficaz também deve envolver medidas de condições operacionais (sensores de pH, temperatura, pressão, etc.) e análises de composição química das soluções de processo (BROWN E ROTHWELL, 1993).

No caso da corrosão nas partes frias da FCC, medidas importantes para acompanhamento do processo de deterioração seriam: pH, teores de H₂S, NH₃, Cl⁻, Fe total, SCN⁻ e, principalmente, CN (ELKIND, 1988). A determinação desta última espécie representa uma informação crucial para controle do processo corrosivo. Em relação a

isto, no entanto, existe uma séria limitação: o sulfeto presente na água é um grande interferente nos procedimentos de análise de cianeto (STRONG et al., 1991; MILLER et al., 1994; BAPTISTA et al., 1999b). Uma das principais fontes de erro das análises está na operação de amostragem, pois a amostra entra em contato com o ar, favorecendo a reação de cianetos com sulfetos, produzindo tiocianatos. Além disso, a mudança de pressão a que a amostra é submetida (passa da alta pressão da planta para a pressão atmosférica), altera o equilíbrio de fases e provoca volatilização dos gases dissolvidos (H₂S, NH₃, HCN, por exemplo), alterando sua composição química e seu pH (BAPTISTA et al., 1999b). Alguns pesquisadores (como, por exemplo, MILLER et al., 1994 e BAPTISTA et al., 1999b) têm concentrado esforços no desenvolvimento de métodos que minimizem esta interferência, fornecendo resultados mais confiáveis com menor tempo de análise.

Por fim, vale ressaltar que o sistema de monitoramento é uma ferramenta fundamental para aumentar a segurança (em relação ao meio ambiente e às pessoas), a confiabilidade e continuidade operacional e, obviamente, a rentabilidade de uma unidade de processamento. Com as informações obtidas pelo acompanhamento contínuo podese: a) avaliar a corrosividade do meio, procurando identificar as correlações com os parâmetros operacionais e possíveis modificações que acarretariam em redução da severidade dos danos; b) retroalimentar o sistema de medidas de prevenção e controle da corrosão, podendo avaliar a eficiência de inibidores de corrosão, por exemplo; c) tirar conclusões mais confiáveis acerca da integridade dos materiais em serviço e estimar sua durabilidade; dentre vários outros benefícios (BAPTISTA, 1994; BROWN e ROTHWELL, 1993).

2.5.1. Resistência de Polarização Linear (RPL)

Esta técnica consiste na aplicação de pequenas variações de potencial em torno do potencial de corrosão (até cerca de ±20 mV) para determinar a chamada "resistência de polarização" (R_p) e, com ela, poder calcular a taxa de corrosão (TC) (ASTM G96, 1996).

A resistência de polarização linear indica a resistência à oxidação apresentada por um material durante a aplicação de um potencial externo. Pode ser obtida, na prática, pela inclinação da curva de polarização (potencial (E) *versus* corrente (i)), obtida a baixa velocidade de varredura (VV), no ponto em que i = 0, conforme a equação [17] (ASTM G-59, 1997):

$$R_{p} = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i}\right)_{i=0, VV \to 0}$$
[17]

De posse do valor da resistência de polarização, a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) pode ser calculada pela expressão [18]:

$$i_{corr} = 10^6 \frac{1}{R_p} \cdot \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c)}$$
[18]

onde $b_a e b_c são$ as inclinações anódica e catódica de Tafel e considerando as grandezas nas seguintes unidades: $R_p em \Omega - cm^2$, $i_{corr} em \mu A/cm^2 e b em V$ (ASTM G96, 1996; ASTM G-59, 1997).

O termo que contém as inclinações de Tafel é chamado de coeficiente de Stern-Geary (B), em homenagem aos pesquisadores STERN e GEARY (1957), que estabeleceram os principais fundamentos da técnica de RPL. A expressão [18] pode
então ser escrita de forma mais simplificada (equação [19]):

$$i_{corr} = 10^6 \, \frac{B}{R_p} \tag{19}$$

sendo B definido pela relação [20] e expresso também em V (ASTM G-96, 1996; ASTM G-59, 1997).

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303.(b_a + b_c)}$$
[20]

A densidade de corrente de corrosão pode ser facilmente convertida para taxa de corrosão (TC) pela lei de Faraday, se forem conhecidos o peso equivalente (EW) e a densidade (_ρ) do metal que está corroendo (equação [21]).

$$TC = 3,27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr}}{r} EW$$
 [21]

onde: TC será dada em mm por ano, o valor 3,27x10⁻³ é um fator para conversão de unidades e o peso equivalente (EW) do elemento é seu peso molecular dividido pela valência da reação, que é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica (ASTM G-96, 1996; ASTM G-59, 1997).

Instrumentos de medida

As sondas de RPL podem ser de dois ou três eletrodos, sendo que, no primeiro caso, os dois eletrodos são feitos do material sob teste e, no segundo caso, o eletrodo de trabalho é do metal de teste e os outros dois podem ser ou não do mesmo material



(ASTM G-96, 1996). Uma sonda de três eletrodos é mostrada na Figura 11.

FIGURA 11 – SONDA DE RPL DE TRÊS ELETRODOS: VISTA GERAL (A) E EXEMPLOS DE INSTALAÇÃO (B, C, D) (ASM, 1998)

Na Figura 12 apresenta-se um circuito equivalente de uma sonda de resistência de polarização. Quando a condutividade da solução é baixa, torna-se importante levar em conta a resistência da solução (R_s) durante a determinação de R_p . A utilização de sondas com três eletrodos é uma das maneiras de se reduzir ou eliminar os erros decorrentes da resistência da solução (ASTM G-96, 1996). O sistema com dois eletrodos pode ser usado somente para soluções com resistividades abaixo de $10^2 \Omega$.m, enquanto que o uso de três eletrodos permite medidas em meios de resistividades de até $10^4 \Omega$.m (CHAWLA e GUPTA, 1997).



FIGURA 12 – CIRCUITO ELÉTRICO EQUVALENTE DE UMA SONDA DE RPL (COTTIS e TURGOOSE, 1999)

As sondas com três eletrodos apresentam normalmente dois tipos possíveis de disposição dos eletrodos: triangular ou em linha. A escolha por uma ou outra torna-se relevante para medidas em meios extremamente resistivos, quando então a disposição dos eletrodos em linha deve ser preferida (FÓFANO, 1999).

Existem tipos retráteis de sondas de RPL, que permitem sua remoção para inspeção, limpeza ou troca, sem necessidade de parada operacional, o que é muito vantajoso (ASTM G-96, 1996).

Instrumentos comerciais para este tipo de medida podem registrar a corrosão diretamente em mm ou milésimos de polegada por ano. O sistema de controle necessário compreende fonte de corrente, amperímetro, voltímetro, painel de instrumentação, etc. Alguns sistemas incluem instrumentos de vários canais para medidas simultâneas de outros parâmetros como pH ou concentração de determinada espécie em solução. Existem ainda unidades portáteis para realizar medidas de RPL (CHAWLA e GUPTA, 1997).

Em refinarias de petróleo, a RPL tem sido largamente empregada para monitoramento *on-line* em tempo real do processo corrosivo (ASTM G-59, 1997).

Consiste em uma forma simples e rápida de medir a taxa instantânea de corrosão e apresenta sensibilidade para detectar pequenas variações no meio corrosivo, como mudanças de pH e emprego de inibidores, por exemplo (BAPTISTA, 1994).

No entanto, diversas recomendações e restrições existem em relação ao emprego desta técnica. Na norma ASTM G-96 (1996), que versa sobre o seu emprego para monitoramento *on-line*, e na dissertação de mestrado de FÓFANO (1999), pode-se encontrar uma boa discussão sobre isso. Uma de suas principais limitações é o fato de ter sido desenvolvida com base nos fundamentos de corrosão generalizada, prestando-se, portanto, para a avaliação deste tipo de corrosão, mas fornecendo pouca ou nenhuma informação sobre a corrosão localizada. Também apresenta restrições em situações de corrosão que envolvem a presença de produtos de corrosão pouco aderentes ou de

depósitos relativamente aderentes sobre a superfície das sondas. Além disso, pode apresentar valores de taxa de corrosão imprecisos em meios com condutividade muito baixa (por conta do efeito da queda ôhmica). E, mesmo que este inconveniente seja contornado (usando, por exemplo, a técnica de EIE para determinar o valor de R já descontado da resistência da solução), restará ainda o problema da imprecisão inerente à determinação do coeficiente (B) de Stern-Geary, necessário para o cálculo de taxa de corrosão (BAPTISTA, 1994). Para determinação rigorosa deste coeficiente, seria necessário calcular experimentalmente as inclinações de Tafel para o meio em estudo. No entanto, alguns sistemas comerciais adotam valores padrão de B para a avaliação da corrosão, que nem sempre são os mais adequados para a condição estudada. Este problema foi relatado por FÓFANO (1999) durante suas pesquisas sobre a corrosão do aço por sulfetos em sistemas de água de resfriamento. O valor padrão utilizado pelos sistemas comerciais para avaliação da corrosão de aços-carbono em meio aquoso situase entre 25 e 28 mV/década. Determinando as constantes de Tafel por polarização a altos potenciais, FÓFANO (1999) chegou a valores bem diferentes para o coeficiente de Stern-Geary: 80 mV/década (valor médio para concentração de sulfetos variando de 0 a 15 ppm) e 40 mV/década (para variações de concentração entre 0 e 2 ppm). O uso do valor padrão neste caso teria fornecido uma taxa de corrosão subestimada.

2.5.2. Sensores de Hidrogênio

Pelo fato de não estar relacionado a um processo corrosivo severo, o fenômeno de trincamento é difícil de ser monitorado. A técnica de medida de permeação de hidrogênio vem-se mostrando uma das mais adequadas para acompanhamento deste tipo de dano e investigação das condições ambientais que estejam causando sua ocorrência (JOIA et al., 2000a).

Alguns trabalhos mostraram que é possível correlacionar o grau de trincamento

dos aços, no caso de trincas induzidas por hidrogênio, com a severidade de carregamento de hidrogênio, representada pela concentração de hidrogênio na superfície interna do equipamento (BROUWER et al., 1995; SHIMIZU et al., 1987; HARA et al., 1999 **In** JOIA et al., 2000a). Constatou-se que existe uma concentração crítica de hidrogênio abaixo da qual não ocorre nucleação de novas trincas, nem propagação das pré-existentes (HARA et al., 1999; JOIA et al., 2000; JOIA et al., 1998 **In** JOIA et al., 2000a). Assim, para não oferecer riscos à integridade dos equipamentos, as condições operacionais de uma planta devem ser tais que não permitam que o valor crítico de concentração de hidrogênio seja alcançado. As sondas de hidrogênio permitem avaliar a severidade do carregamento de hidrogênio por meio da medida do hidrogênio que permeia a parede do equipamento (JOIA et al., 2000a).

O desenvolvimento de dispositivos para medir a permeação de hidrogênio no aço data de meados da década de 60. Já a utilização de sondas específicas para medições em plantas industriais vem sendo conduzida a cerca de vinte e cinco anos, persistindo ainda as pesquisas por novos métodos e materiais que otimizem o tempo de resposta das sondas, sua manutenção, o registro de dados e, obviamente, o custo envolvido (CORRTEC, 1991).

Os diferentes tipos de sondas de hidrogênio existentes serão apresentados em quatro grupos:

- sensores de pressão;
- sensores de vácuo;
- sensores eletroquímicos;
- novas tecnologias.

2.5.2.1. Sondas de pressão

O funcionamento das sondas manométricas está baseado na medida da pressão de hidrogênio molecular gerado a partir da reação de combinação do hidrogênio atômico que permeia a parede do aço. Um aumento de pressão indicado pelo medidor sinaliza a ocorrência de algum processo corrosivo, responsável pela geração do hidrogênio atômico. A taxa deste aumento de pressão está relacionada à taxa de corrosão do material (NACE, 1995).

Dentro deste grupo, existem os tipos: *"insert"* ou *"finger"* (sonda de inserção), *"patch"* e *"clamp-on"* (ambas sondas externas), que se distinguem apenas pelo modo de captação do hidrogênio atômico e pelo modo de fixação junto à parede dos equipamentos ou dutos (CORRTEC, 1991).

As sondas de inserção capturam o hidrogênio gerado pela difusão deste ao interior de um tubo (chamado tubo reacional) que é inserido dentro dos dutos/equipamentos. Já os outros dois tipos (*"patch"* e *"clamp-on"*) são fixados na parede externa do aço, medindo o hidrogênio difundido através dela (CORRTEC, 1991).

A diferença básica entre a *"clamp-on"* e a *"patch"* é que esta é soldada ao equipamento ou duto, enquanto que aquela utiliza um anel para selar o espaço vazio entre a sonda e a parede, sendo apertada por presilhas ou braçadeiras de fixação. Um dos principais problemas é conseguir uma vedação eficiente entre a sonda e a parede do vaso (CORRTEC, 1991).

Todos os tipos dispõem de medidor de temperatura e válvula de alívio, além do manômetro. O medidor de temperatura permite que se faça a compensação da temperatura sobre o valor medido da pressão e a válvula de alívio promove o descarregamento do hidrogênio quando a pressão interna aproxima-se da capacidade da válvula. Para se ter um acompanhamento contínuo das medidas de pressão, acopla-se um registrador de pressão à sonda de hidrogênio (CORRTEC, 1991; NACE, 1995).



Na Figura 13 podem ser visualizados alguns tipos de sondas de pressão.

FIGURA 13 – EXEMPLOS DE SONDAS DE PRESSÃO INTRUSIVAS E EXTERNAS (ROHRBACK COSASCO SYSTEMS, 1998)

Normalmente as sondas externas apresentam taxas de aumento de pressão de hidrogênio menores comparativamente às de inserção. Isto pode ser explicado, em parte, pelo fato de que estas últimas são instaladas dentro do vaso perpendicularmente ao fluxo, estando, portanto, a superfície do tubo reacional menos susceptível à deposição de produtos de corrosão do que a própria parede do vaso. Por isso, geralmente considera-se que os sensores externos fornecem uma medida mais correta da corrosão na parede do vaso. No entanto, o tempo de resposta da sonda externa às variações de taxa de

corrosão é maior do que o das intrusivas, já que a espessura da parede do vaso é maior do que a do tubo reacional (NACE, 1995). Mas, de maneira geral, pode-se dizer que o tempo de resposta dos sensores de pressão é alto e a sensibilidade não é grande, podendo indicar a ocorrência de um processo corrosivo quando este já se encontra em um estágio muito avançado (CORRÊA, 1999 **In** MAUL et al., 2001).

Outra vantagem dos sensores externos é o fato de poderem ser instalados sem interferência no processo industrial. Os intrusivos normalmente exigem a despressurização da tubulação ou do vaso no momento de sua inserção ou remoção, embora já existam modelos específicos para instalação e remoção sob pressão (como o modelo retrátil apresentado na Figura 13) (NACE, 1995; CORRÊA, 1999 **In** MAUL et al., 2001).

É preciso inspecionar constantemente a sonda de pressão para que não haja vazamentos no medidor de pressão e nas conexões da válvula. Também é necessário checar a abertura e o fechamento corretos da válvula de alívio, para evitar, por exemplo, excessiva pressurização e conseqüente ruptura do medidor de pressão (NACE, 1995).

As sondas de pressão apresentam a possibilidade de uso tanto em fase vapor quanto líquida, além do baixo custo e da simplicidade de operação (NACE, 1995).

Existe ainda um provador volumétrico de inserção (Figura 14) que, em vez de medir a pressão gerada pelo hidrogêni o molecular dentro do tubo reacional, deixa-o passar para um outro compartimento com líquido, onde se pode observar o volume deslocado pelo gás (ELKIND, 1988).



FIGURA 14 – SENSOR VOLUMÉTRICO (ELKIND, 1988)

2.5.2.2. Sondas de vácuo

Podem ser de inserção ou externas e se baseiam na alteração da corrente de uma válvula eletrônica de vácuo, sendo este valor de corrente proporcional à massa de hidrogênio coletada no tubo. Este tipo de aparato apresenta maior sensibilidade do que as sondas de pressão, porém não é recomendado para utilização na indústria do petróleo, devido à fragilidade e ao custo relativamente alto de seus acessórios (CORRÊA, 1999 **In** MAUL et al., 2001; CORRTEC, 1991).

2.5.2.3. Sondas eletroquímicas

O desenvolvimento deste tipo de sensor deve-se principalmente aos clássicos estudos conduzidos por Devanathan e colaboradores, no Laboratório de Eletroquímica da Universidade da Pennsylvania (Philadelphia, USA). Como resultado destes trabalhos, foi desenvolvida uma técnica eletroquímica de medida da taxa instantânea da permeação de hidrogênio através de membranas metálicas. O método da **célula de Devanathan** envolvia a aplicação de um potencial oxidante na superfície do metal em que o hidrogênio atômico emergia e, em presença de solução de NaOH, os átomos de hidrogênio que chegavam eram prontamente oxidados para íons H⁺. A corrente requerida para este

processo era então proporcional à quantidade de hidrogênio atômico que permeava a membrana metálica, que, por sua vez, era proporcional à quantidade de hidrogênio atômico gerado no meio estudado (CORRTEC, 1991; NACE, 1995).

A partir daí, diversas variantes de sondas eletroquímicas surgiram, praticamente todas projetadas para operar externamente à superfície dos equipamentos/dutos. Estes aparatos possuem uma cavidade para coleta do hidrogênio que funciona como uma célula eletroquímica, contendo eletrólito líquido e um eletrodo auxiliar. A superfície em que o hidrogênio chega deve ser então mantida em um potencial anódico suficientemente alto em relação a um eletrodo de referência, de maneira a possibilitar a oxidação do hidrogênio. A corrente real produzida pela sonda é a soma da corrente requerida para manter o potencial anódico adequado e a corrente necessária para promover a oxidação dos átomos de hidrogênio (CORRTEC, 1991).

Dentre as sondas baseadas nestes princípios podem ser citadas: sonda de paládio, sonda de níquel (Barnacle cell), sonda de eletrólito sólido, sonda de níquel – NiOOH, sonda de paládio selada ou seca, dentre outras (CORRTEC, 1991; MAUL et al., 2001). Serão apresentados resumidamente a seguir os primeiros três tipos citados.

Sonda de paládio (Pd)

Esta sonda constitui-se basicamente de uma lâmina fina de paládio colocada sobre a superfície limpa a ser monitorada e uma câmara (a célula eletroquímica), que é fixada externamente ao tubo de forma que garanta a estanqueidade do conjunto (Figura 15). A célula é preenchida com ácido sulfúrico concentrado (eletrólito) e possui eletrodos de referência e auxiliar. A lâmina de paládio (eletrodo de trabalho) é então polarizada com auxílio de um instrumento eletrônico portátil, provocando a oxidação do hidrogênio que atravessa a parede do duto. A diferença, no entanto, é que os íons H^{*} resultantes são reduzidos para hidrogênio molecular (H₂) no eletrodo auxiliar. A corrente resultante na célula é proporcional ao fluxo de hidrogênio atômico que permeia o aço. Após um



período inicial, a corrente indicada pelo instrumento é diretamente equivalente à velocidade de penetração do hidrogênio em tempo real (CORRTEC, 1991).

FIGURA 15 – SONDA DE PALÁDIO (CORRTEC, 1991)

Sonda de níquel (NiO) ou "Barnacle cell"

Este tipo baseia-se no método proposto por Berman, Beck e DeLuccia, em 1973, para utilização de um eletrodo de óxido de níquel como fonte de um potencial de oxidação constante, dispensando o emprego de equipamento eletrônico externo para controle do potencial. A sonda proposta por eles consistia então de um pequeno compartimento cilíndrico que continha solução diluída de NaOH como eletrólito e um eletrodo de NiO (Figura 16). Este eletrodo era colocado em contato elétrico com o metal por meio de um resistor conhecido, sendo a corrente desenvolvida por esta célula inferida a partir da medida da queda de voltagem através deste resistor (NACE, 1995; CORRTEC, 1991).



FIGURA 16 – SEÇÃO TRANSVERSAL DA "BARNACLE CELL" (CORRTEC, 1991)

Sonda de eletrólito sólido

Tais sondas surgiram na tentativa de eliminar as dificuldades inerentes à utilização de um meio líquido como eletrólito, para tornar mais prática sua aplicação.

Um esquema geral deste tipo de aparato seria o seguinte: H,M / eletrólito sólido / referência, onde: "H,M" indica um metal hidrogenável em equilíbrio com o hidrogênio em solução sólida, o "eletrólito sólido" é um condutor sólido de prótons que responde a mudanças na concentração de hidrogênio e o "referência" é um eletrodo de referência que possa conter uma mistura de gás hidrogênio de composição conhecida. Estes sensores envolvem a medida de potencial do eletrodo de detecção para se determinar a pressão equivalente de hidrogênio, aplicando a equação de Nernst (PROENÇA, 1998). Um exemplo deste sensor é o desenvolvido por FRAY e MORRIS (MORRIS et al., 1994) – vide Figura 17.



FIGURA 17 – SONDA DE ELETRÓLITO SÓLIDO DE FRAY E MORRIS (MORRIS et al., 1994)

Os sensores eletroquímicos apresentam alta sensibilidade e são os que mais têm sido utilizados para estudos de monitoramento tanto em laboratório, como em campo (NACE, 1994).

Algumas limitações, no entanto, ainda persistem: alto custo com instrumentação e com fabricação, especialmente quando se utiliza paládio como revestimento; construção geralmente complexa; baixa velocidade de resposta; necessidade de conjunto externo de polarização, em alguns modelos; vida útil limitada (consumo das células pelas reações eletroquímicas); susceptibilidade de interferências das condições do meio e da temperatura; necessidade de cuidados especiais quando o eletrólito é líquido (CORRÊA, 1999 In MAUL et al., 2001); risco de danos por polarizações excessivas acidentais (ROBERGE et al., 1994 In PROENÇA, 1998).

2.5.2.4. Novas tecnologias

A procura por sensores cada vez mais eficazes continua, motivada pelas limitações ainda existentes nos modelos disponíveis e pela grande incidência de problemas associados à entrada de hidrogênio nos metais, em diversas indústrias, como as de petróleo.

As pesquisas atualmente não só têm procurado melhorar os sensores já existentes (principalmente os eletroquímicos), como também desenvolver sensores baseados em novos princípios de funcionamento.

Quanto às sondas eletroquímicas, tem sido testada, por exemplo, a aplicação de um modelo de sensor do tipo intrusivo, para acompanhamento da permeação na área fria de uma planta de FCC (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).

Também são motivos de pesquisa os revestimentos utilizados no lado de detecção das sondas tipo Devanathan, pois podem ser a garantia de precisão das medidas de permeação do hidrogênio. Isto porque uma eventual recombinação de átomos de hidrogênio no eletrodo de trabalho no lado anódico da célula (superfície de saída do hidrogênio) implicaria em correntes de permeação menores do que seriam na realidade, induzindo a um cálculo subestimado da concentração de hidrogênio. Os materiais mais utilizados para revestimentos têm sido paládio e níquel, que garantem que todo o hidrogênio que atravessa o aço é oxidado na saída, evitando a reação de recombinação para formar H. Outra característica indispensável do revestimento para uso industrial é que possa ser aplicado no campo. AZEVEDO e colaboradores reportaram que o revestimento fino de paládio normalmente usado nos estudos de laboratório (0,5 – 1 μ m) é muito difícil de ser eletrodepositado em campo, além de não ser estável no ambiente industrial. Foi testado então o emprego de revestimentos de níquel, com

Quanto a novos tipos de sensores (baseados em outros princípios de operação),

podem ser citados alguns exemplos de propostas inovadoras:

Sensores de célula combustível: este tipo de sensor, recentemente desenvolvido e patenteado por YÉPEZ E VERA (USNN 09/119.088), utiliza o princípio de uma célula combustível onde uma corrente elétrica é gerada quando o hidrogênio reage com ar, formando água. O hidrogênio atômico gerado no processo corrosivo e que permeia a superfície (ânodo) é transformado em H⁺ quando entra em contato com um eletrólito. Este íon reagirá então com o oxigênio do ar em um cátodo poroso, formando água e gerando uma corrente elétrica, que será proporcional ao fluxo de hidrogênio permeado. No entanto, a construção mecânica deste sensor, bem como a instrumentação necessária, são relativamente complexas e caras, não eliminando as desvantagens dos sensores eletroquímicos (CORRÊA, 1999; ÝEPEZ et al., 1999 **In** MAUL et al., 2001). Este modelo tem sido adaptado para operação a altas temperaturas, já que pode ser confeccionado em material cerâmico (NISHIMURA et al., 1996).

Sensores bimetálicos: recentemente desenvolvido e patenteado por CORRÉA (1999, In MAUL et al., 2001), este modelo consiste de dois pares de condutores dissimilares: um par sensor e outro de referência, para correção da temperatura (Figura 18). A montagem é feita de tal forma que o par sensor esteja sujeito à permeação de hidrogênio e o de referência, não. A passagem de hidrogênio pelo par sensor provoca alterações nas propriedades físicas. Os pares sensor e de referência são ambos conectados a medidores de propriedades elétricas, como por exemplo, potencial elétrico, sendo a diferença das propriedades elétricas entre os pares uma função do fluxo de hidrogênio permeado. Atualmente está sendo desenvolvido um trabalho (MAUL et al., 2001) com o objetivo de melhor compreender o funcionamento do sensor bimetálico, testar diferentes combinações de materiais de confecção, analisar a influência de variáveis relevantes (como a temperatura, por exemplo), além de avaliar a performance destes sensores com

relação aos modelos convencionais. Segundo CORRÊA (1999 **In** MAUL et al., 2001), este tipo de sensor tem grandes possibilidades de superar as limitações dos outros sensores e processos atualmente utilizados.



FIGURA 18 – SENSOR BIMETÁLICO, CONSTITUÍDO DE UM PAR SENSOR E OUTRO DE REFERÊNCIA (MAUL et al., 2001)

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: estudos conduzidos por PROENÇA (1998) mostraram que a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) pode ser utilizada para avaliação da ação do hidrogênio em amostras de aço, o que abre a possibilidade de aperfeiçoamento e adaptação desta técnica, visando ao desenvolvimento de um sensor de hidrogênio baseado em EIE para controle dos danos em refinarias. Segundo PROENÇA (1998), a espectroscopia poderia fornecer informações adicionais às fornecidas pelos sensores eletroquímicos (potenciométricos e amperométricos). Isto porque estes últimos fornecem dados a respeito do hidrogênio já difundido através do aço, ou seja, informações sobre a superfície externa dos aços (interface metal – meio externo). Já a EIE fornece dados em função do hidrogênio que está na superfície interna dos vasos (interface meio agressivo – metal). Como os danos nos vasos das unidades de FCC são causados pelo hidrogênio retido nos aços, a análise integrada das informações

fornecidas pelos sensores eletroquímicos e pela EIE possibilitariam um controle mais eficiente da presença do hidrogênio nos aços e conseqüentes danos (PROENÇA, 1998).

2.5.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Ambas as técnicas de impedância e ruído eletroquímico (esta será tratada no item seguinte) são técnicas de estado não-estacionário, cuja aplicação para estudo da corrosão tem crescido substancialmente nos últimos anos, apesar de sua relativa complexidade.

Antes de se estudar a técnica propriamente dita, será feita uma breve introdução a respeito desta propriedade chamada "impedância". Entretanto, não se tem aqui a intenção de explicar com profundidade o tema, pois fugiria ao escopo deste trabalho.

2.5.3.1. Fundamentos da impedância eletroquímica

Em linhas gerais, pode-se dizer que a impedância está para os sistemas de corrente alternada assim como a resistência está para os de corrente contínua. Enquanto nos sistemas de corrente contínua o impedimento do fluxo de elétrons é devido a um resistor, nos de corrente alternada este impedimento é feito também por capacitores e indutores, além dos resistores. E à oposição combinada de todos estes elementos (resistores, capacitores e indutores), dá-se o nome de impedância (PROENÇA, 1998).

Na verdade, os sistemas de corrente contínua podem ser considerados casos especiais de sistemas de corrente alternada, nos guais a fregüência é igual a zero.

A Lei de Ohm, válida para sistemas de corrente contínua (equação [22]), pode ser escrita de forma análoga para correntes alternadas, trocando-se o termo resistência por impedância (equação [23]):

E = RI	(corrente contínua)	[22]
E = ZI	(corrente alternada)	[23]

Assim, pode-se aplicar um potencial (E), medir a corrente resultante (I) e calcular a impedância (Z) do sistema (PROENÇA, 1998).

Deve-se lembrar aqui dos conceitos de corrente alternada, em que os valores de potencial e de corrente variam com o tempo e normalmente são apresentados como dependentes de uma função senoidal. A Figura 19 mostra um exemplo de resposta de corrente (I) a partir de um potencial aplicado (E).



FIGURA 19 – EXEMPLO DE CURVA DE RESPOSTA EM CORRENTE, REFERENTE A UMA PERTURBAÇÃO DE POTENCIAL (COTTIS e TURGOOSE, 1999)

Assim como o potencial e a corrente, a impedância (Z) pode ser representada por um número complexo, pela representação [24]:

$$Z = Z' + Z''$$
 [24]

onde: Z' = componente real; está associado à resistência do sistema;

Z" = componente imaginário; relacionado ao efeito combinado da capacitância e

da indutância ;

$$j = \sqrt{-1}$$

Esta expressão é obtida, para um potencial aplicado e uma corrente resultante, pela análise vetorial da forma de onda de corrente alternada (PROENÇA, 1998).

A magnitude absoluta da impedância (|Z|), ou seja, o comprimento do vetor definido, em termos dos eixos de coordenadas, na análise vetorial da corrente resultante e do potencial aplicado, pode ser expressa pela equação [25]:

$$|Z| = \sqrt{Z^2 + Z'^2}$$
 [25]

E o ângulo de fase (θ) pode ser obtido pela relação [26] (PROENÇA, 1998):

$$tgq = \frac{Z'}{Z''}$$
[26]

2.5.3.2. A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O uso da espectroscopia de impedância eletroquímica baseia-se em princípios análogos aos que justificam os métodos de relaxação utilizados no equilíbrio em cinética química: tirando o sistema ligeiramente do estado estacionário pela aplicação de uma perturbação ao sistema eletroquímico, obriga-se o sistema a retornar a um novo estado estacionário. Como os vários processos envolvidos mudam a taxas diferentes, a resposta pode ser analisada para examinar cada parte do processo eletroquímico global (KEDDAM e GABRIELLI, 1992).

A impedância baseia-se na aplicação de uma pequena perturbação de potencial

(ou de corrente) a uma determinada freqüência e registro da correspondente variação de corrente (ou de potencial). A perturbação de potencial é normalmente a mais empregada, sendo a de corrente mais útil nos casos em que a reação de interesse é muito rápida (DOMINGUES, 1994 **In** PROENÇA, 1998).

A resposta à perturbação aplicada, que é geralmente senoidal, pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado. A medida da diferença de fase e de amplitude permite a análise do processo de eletrodo em relação às contribuições individuais da difusão, da cinética, da dupla camada, de reações homogêneas acopladas, e outros fenômenos. A EIE permite separar e analisar independentemente os elementos resistivos e capacitivos da reação eletroquímica de corrosão, o que é uma das principais características desta técnica (BRETT e BRETT, 1996).

Os resultados da técnica de impedância são normalmente apresentados na forma de gráficos que relacionam os parâmetros de freqüência de excitação (f), em Hz, ângulo de fase, magnitude e componentes real e imaginário da impedância. Os principais tipos de diagramas utilizados são (PROENÇA, 1998):

- diagrama de Nyquist = gráfico dos valores da componente real (Z') X componente imaginário (Z"), para cada freqüência - Figura 20A;
- diagrama de Bode |Z| = magnitude (|Z|) X freqüência (f) Figura 20B;
- diagrama de Bode θ = ângulo de fase (θ) X freqüência (f) Figura 20C.







(B)



(C)

Figura 20 – Exemplos de diagramas utilizados na EIE: (A) diagrama de Nyquist, (B) diagrama de Bode |Z|, (C) diagrama de Bode θ (COTTIS e TURGOOSE, 1999)

Cada tipo de gráfico oferece vantagens específicas para estudar características de um sistema químico, ficando a critério do usuário a decisão de utilizar um ou outro. Até mesmo a forma das curvas obtidas permite discutir o comportamento do sistema (PROENÇA, 1998).

Uma das características principais do diagrama de Nyquist é a clareza com que podem ser visualizados os efeitos da resistência ôhmica no sistema. Normalmente, para altas freqüências, a impedância é dada pela resistência ôhmica (R_{Ω}), que pode então ser obtida por extrapolação à esquerda do semicírculo ajustado estatisticamente aos dados, até cruzar o eixo do componente real Z'. Num caso simples, para freqüências muito baixas, a impedância é dada pela soma das resistências ôhmica e de polarização ($R_{\Omega} + R_{p}$), cujo valor é obtido de forma similar à da determinação da resistência ôhmica, só que por extrapolação da curva para a direita (região de baixas freqüências) (PROENÇA, 1998). A Figura 21 representa a obtenção destes valores na curva de Nyquist.



FIGURA 21 – OBTENÇÃO DAS RESISTÊNCIAS DA SOLUÇÃO (R_s) E DE POLARIZAÇÃO (R_p) PELO DIAGRAMA DE NYQUIST (COTTIS e TURGOOSE, 1999)

O procedimento acima descrito é uma das aplicações da EIE: a possibilidade de se obter um valor de resistência de polarização (R_p) corrigido, ou seja, já descontada a parcela relativa à resistência ôhmica. O valor de R_p pode então ser introduzido na expressão [19] para calcular a densidade de corrente de corrosão e, posteriormente, a taxa de corrosão, pela aplicação da expressão [21], desde que se conheça o valor da constante B. A possibilidade de compensação de R_{α} consiste num dos principais diferenciais da técnica com relação à RPL, cujo uso não é recomendado em meios de alta resistividade, pois levaria a valores de taxa de corrosão erroneamente baixas. A impedância eletroquímica pode ser utilizada também em conjunto com a RPL, fornecendo somente o valor de R_{α} para corrigir o valor de R_p determinado por RPL. Com base neste princípio, alguns equipamentos que usam medidas de RPL para determinação das taxas de corrosão já têm acoplado um sistema de impedância eletroquímica, ajustado para um único alto valor de freqüência (cerca de 10 a 20 kHz), para realizar a compensação da queda ôhmica. Persiste, no entanto, o problema da correta determinação do parâmetro B, conforme já foi discutido no item referente à RPL (BAPTISTA, 1994; FÓFANO, 1999).

Entretanto, GARCIA et al. (2001) realizou testes em autoclave utilizando uma solução de trabalho que simula o meio corrosivo da parte fria da FCC e afirmou ser muito difícil o monitoramento do processo de corrosão em estudo pelo valor de resistência de polarização, independentemente da técnica de medida utilizada (RPL, impedância ou, até mesmo, resistência ao ruído).

Uma análise que vem sendo feita para estudo do processo de corrosão em que se está interessado neste trabalho é a avaliação do formato das curvas de Nyquist. Quando o aço está sofrendo corrosão ativa (presença de cianeto, além do H₂S), nota-se um arco fechado no diagrama de Nyquist (Figura 22 A). Por outro lado, quando o material está coberto por um filme de sulfeto de ferro, observa-se um arco aberto (Figura 22 B) (JOIA et al., 2000a; JOIA et al., 2000c; GARCIA et al., 2001). Este tipo de gráfico (com

RC grande), ocorre em casos de metais passivos ou com filme superficial condutor poroso que tem elevada área superficial e capacitância da dupla camada, como o ferro (ou o aço) coberto com sulfeto de ferro (COTTIS e TURGOOSE, 1999). Apesar de qualitativa, esta forma de avaliação tem sido empregada em caráter experimental como método de acompanhamento da severidade da corrosão, complementando as informações quantitativas obtidas por medidas de permeação de hidrogênio (JOIA et al., 2000a).



Real (ohms.cm2)

FIGURA 22 – CURVAS DE NYQUIST PARA AÇO EM MEIO DE H₂S EM SITUAÇÕES DE : (A) CORROSÃO ATIVA (PRESENÇA DE CIANETO); (B) PASSIVAÇÃO (GARCIA et al., 2001)

A análise de um sistema por EIE normalmente é realizada comparando-se o sistema eletroquímico estudado com um circuito elétrico equivalente, formado pela combinação de resistências e capacitâncias (as indutâncias somente são relevantes para perturbações de freqüências muito elevadas, maiores do que 100 kHz). Este circuito deve conter, pelo menos, componentes para representar (BRETT e BRETT, 1996):

- a dupla camada elétrica: um capacitor de capacidade C_d;
- a impedância do processo faradaico (isto é, processo em que ocorre transferência de carga), representada aqui por Z;

 a resistência não compensada, ou seja, a resistência da solução entre os eletrodos de trabalho e de referência (R_Ω).

Na Figura 23 está o esquema de um circuito elétrico formado por estes elementos, associando Z_f e C_d em paralelo.



FIGURA 23 – CIRCUITO ELÉTRICO EQUVALENTE DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA UM PROCESSO DE ELETRODO SIMPLES (BRETT e BRETT, 1996)

A impedância Z_f pode ser subdividida de duas maneiras:

a) Subdivisão em uma resistência (Rs), em série com uma pseudo-capacitância

(C_s), como mostrado na Figura 24.

FIGURA 24 – SUBDIVISÃO DE Z_F EM UMA RESISTÊNCIA EM SÉRIE COM UMA PSEUDO-CAPACITÂNCIA (BRETT e BRETT, 1996)

 b) Subdivisão em uma resistência (Rct), relativa à resistência de transferência de carga, e uma impedância que mede a dificuldade de transporte de massa das

68

espécies eletroativas, denominada de "impedância de Warburg" (Zw) – configuração da Figura 25 (BRETT e BRETT, 1996).



FIGURA 25 – SUBDIVISÃO DE Z_F EM RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA E IMPEDÂNCIA DE WARBURG (BRETT e BRETT, 1996)

Desta maneira, quando a reação é favorecida cineticamente, R_{ct} tende a zero e a impedância Z_w predomina; caso a reação seja difícil, R_{ct} tende a infinito e, portanto, predomina no sistema. Este circuito é chamado "circuito de Randles" (BRETT e BRETT, 1996).

Quando outros fenômenos estão envolvidos, é preciso recorrer a circuitos mais complexos (BRETT e BRETT, 1996).

Do ponto de vista prático, pode-se obter o circuito equivalente que melhor se conforme aos resultados experimentais de impedância e determinar o valor de cada um dos elementos do circuito (resistências e capacitâncias). Feito isto, é possível então tirar as devidas conclusões a respeito do sistema eletroquímico estudado.

Para propor o circuito elétrico correspondente a cada caso é necessário um bom conhecimento da técnica e do próprio sistema estudado para não obter informações equivocadas, pois mais de um circuito podem fornecer a mesma resposta (COTTIS e TURGOOSE, 1999).

As medidas de impedância para diferentes freqüências podem, em princípio, fornecer praticamente todas as informações acerca do sistema eletroquímico em estudo,

desde que o usuário da técnica seja capaz de compreender todas as contribuições (BRETT e BRETT, 1996).

A amplitude da excitação imposta deve ser suficientemente pequena (cerca de 5 mV para potencial e 5 µA para corrente), para que as respostas eletroquímicas sejam aproximadamente lineares (MACDONALD e McKUBRE, 1981 **In** FÓFANO, 1999). Porém, quanto menor for o valor da amplitude da perturbação, menor será também a amplitude da resposta e, portanto, menor a razão entre sinal e ruído, o que pode prejudicar a medida (COTTIS e TURGOOSE, 1999). O ruído associado ao sinal medido pode ter várias origens: ruído do circuito de controle devido aos semicondutores e resistências, ruído associado a radiações parasitas e flutuações na fonte de energia, e ruídos relacionados à própria célula eletroquímica. Todas estas formas limitam a acuracidade das medidas (KEDDAM e GABRIELLI, 1992).

A perturbação pode ser feita a partir do potencial de corrosão ou a partir de um outro potencial, sendo o primeiro caso mais utilizado para estudos de corrosão (COTTIS e TURGOOSE, 1999).

Normalmente a faixa de freqüência requerida para estudos de impedância em processos corrosivos varia entre 0,1 mHz e 10 kHz. O limite inferior é determinado pelas relaxações envolvendo a transferência de massa e resistências e capacitâncias interfaciais muito grandes – particularmente aquelas associadas ao crescimento de filmes e fenômenos de adsorção eletroquímica pseudo-capacitivos (MACDONALD e McKUBRE In FÓFANO, 1999). O limite superior é suficientemente alto de forma que, para a maioria dos sistemas de interesse, a impedância é determinada pela resistência da solução R_s.

A EIE pode ser facilmente usada para a investigação de processos de corrosão generalizada e uniforme. Contudo, para o estudo da corrosão localizada, que é normalmente randômica, sua aplicação é mais complicada (KEDDAM e GABRIELLI, 1992).

Instrumentos de medida

A princípio, a mesma sonda usada para as medidas de resistência de polarização pode ser utilizada para estudos de impedância (ASM, 1998).

Um sofisticado sistema de geração e análise de freqüência alternada é necessário para obter resultados de impedância. Alguns investigadores sugeriram o uso de somente duas freqüências para caracterizar o comportamento de impedância de um sistema. Embora isto minimize o número de experimentos, não revela detalhes do comportamento. É importante destacar que o *"design"* dos eletrodos usados nas sondas comerciais de RPL não foi otimizado para a análise de impedância (ASM, 1998). Para cálculo de taxa de corrosão, a técnica de EIS somente pode ser utilizada em sistemas de monitoramento em tempo real, se customizada, ou seja, se determinadas efetivamente as freqüências ou faixa de freqüências ótimas, pois a obtenção de uma curva completa de freqüências pode levar várias horas (FÓFANO, 1999).

2.5.4. Ruído Eletroquímico (RE)

Considerando que os processos de corrosão apresentam natureza randômica, pode-se então extrair informações sobre os fenômenos a partir da análise das flutuações aleatórias do potencial ou da corrente com o tempo; variações estas que recebem o nome de "ruído eletroquímico" (RE) (KEDDAM e GABRIELLI, 1992; BAPTISTA, 1994; COTTIS e TURGOOSE, 1999).

A técnica de RE pode ser utilizada para estudo da corrosão uniforme (que é um processo parcialmente randômico), mas é especialmente vantajosa para avaliação de processos totalmente randômicos, como a corrosão localizada, para cuja investigação as técnicas determinísticas de EIE e, sobretudo, a de RPL, apresentam limitações (KEDDAM e GABRIELLI, 1992; BAPTISTA, 1994).

Para alguns sistemas, o RE pode fornecer uma estimativa da taxa de corrosão e,

pela análise dos resultados, pode-se ter informações acerca da natureza do processo corrosivo, como, por exemplo, corrosão por pite, frestas e sob tensão, além da quebra de filmes passivos (KEDDAM e GABRIELLI, 1992; BAPTISTA, 1994).

O perfil de reação é mais distinto durante a iniciação do processo de pite ou de qualquer ataque localizado, o que torna a técnica mais sensível neste estágio da corrosão, pois cada evento individual da corrosão na superfície do eletrodo produz flutuações discretas de potencial. Por exemplo, o monitoramento por RE é altamente sensível aos processos de ruptura e reparo de filmes durante o início da corrosão por pite. Daí por diante, embora as taxas de corrosão possam ser maiores, os eventos da corrosão tornam-se mais freqüentes e as respostas vindas de um número crescente de locais tendem a se fundir e se tornam menos distintas, diminuindo a sensibilidade da técnica (CHAWLA e GUPTA, 1997).

A observação do ruído eletroquímico pode ser feita tanto em condições em que o eletrodo é mantido sob controle potenciostático ou galvanostático, como também em situações em que este é deixado a potencial aberto. Neste último caso, empregam-se para as medidas amplificadores operacionais, voltímetros e amperímetros especiais, enquanto que no primeiro caso é necessário ainda o uso de potenciostatos para regular o potencial. A condição não regulada tem sido mais empregada para monitoramento da corrosão, evitando as dificuldades do uso de potenciostatos no campo e a interferência do alto nível de ruído "parasita" existente nos modelos comerciais destes equipamentos. (BAPTISTA, 1994)

Com respeito à aplicação da técnica sob potencial aberto, três tipos de medidas podem ser realizados: RE de potencial, RE de corrente e determinação da resistência ao ruído.

2.5.4.1. Ruído eletroquímico de potencial

Registramse neste caso as oscilações do potencial de um eletrodo de trabalho (ET) em relação a um eletrodo de referência (ER). Este último pode ser um eletrodo de referência tradicional como o de calomelano saturado, ou um pseudo-referência, quando as condições operacionais impossibilitam o uso dos eletrodos convencionais. O pseudoreferência pode ser idêntico ao ET ou ainda de material relativamente inerte, como aço inox e hastelloy. Neste caso, então, são usadas as variações relativas entre o ET e o pseudo-referência (BAPTISTA, 1994).

2.5.4.2. Ruído eletroquímico de corrente

Este tipo de ruído consiste na medida das oscilações da corrente que circula entre dois eletrodos idênticos, mantidos em contato galvânico por meio de um instrumento chamado Amperímetro de Resistência Nula – ARN. Sendo os eletrodos de natureza aparentemente idêntica, não se esperaria que apresentassem diferença de potencial e, portanto, nenhuma corrente deveria fluir entre eles. Entretanto, observa-se, na prática, ligeira diferença de potencial entre eles e, com o auxílio do ARN, pode-se medir a corrente do par galvânico (I_p). Concomitantemente, é também possível monitorar as variações do potencial do par ET1/ET2 com relação a um terceiro eletrodo, de referência (ER): convencional ou pseudo-referência (BAPTISTA, 1994).

Podem ser medidas a amplitude e a freqüência do ruído e a apresentação dos dados pode ser feita no domínio do tempo (registros temporais das oscilações) ou da freqüência (densidades espectrais de potência – DEP's). Os gráficos de DEP são obtidos por meio do cálculo da transformada de Fourier pelo método FFT para cada registro temporal (BAPTISTA, 1994).

Instrumentos de medida

Para as medições em ambos os casos utilizam-se para a captação dos sinais: amplificadores operacionais, voltímetros digitais de precisão de alta impedância de entrada, amperímetros especiais, como os ARN. Normalmente observam-se ruídos de potencial e de corrente de baixa amplitude (0,1 μ V – 10 mV // 10 nA – 1 mA) e de baixa freqüência (menor do que 1 Hz) (BAPTISTA, 1994).

Visando à sua futura utilização para monitoramento da corrosão, alguns testes de laboratório foram conduzidos para avaliar a resposta da técnica de ruído eletroquímico frente à destruição do filme de sulfeto de ferro sobre o aço em amostras de água ácida (BAPTISTA, 1994). O circuito básico usado para as medições está mostrado na Figura 26.



FIGURA 26 – CIRCUITO UTILIZADO NA S MEDIDAS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO (BAPTISTA, 1994)

Basicamente duas formas de desestabilização do filme foram adotadas:

adição de ácido (até pH 6) e adição de cianeto (1000 ppm). Ambos os casos visivelmente induziram à quebra do filme, com nítido aumento do ruído de corrente: o valor médio da corrente, bem como o desvio padrão das medidas, aumentaram comparativamente à condição de eletrodo pas sivado. Pôde-se notar também diferenças entre a situação de acidificação e de adição de cianeto. Na primeira situação, observou-se a presença de alvéolos sob os pontos de destruição do sulfeto de ferro (ataque localizado) e, no caso da adição de cianeto, o ataque foi caracterizado como uniforme. No tocante aos valores da corrente média e desvio das medidas, o segundo teste resultou em correntes maiores do que às da condição de passivação, mas ainda menores do que as registradas no teste de acidificação (BAPTISTA, 1994).

Estes resultados mostraram a sensibilidade da técnica para detecção da perda de passividade do sistema e, portanto, seu potencial de aplicação como monitoramento *on-line* da corrosão (BAPTISTA, 1994).

2.5.4.3. Resistência ao ruído

Utilizando a metodologia descrita pouco antes para medida simultânea das flutuações de potencial e de corrente no sistema, pode-se então determinar a chamada "resistência ao ruído" (R_n), que tem sido empregada como indicador de resistência à corrosão (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).

A resistência ao ruído é, por definição, a razão entre os desvios-padrão das variações de potencial e corrente (equação [27]), os quais são calculados a partir das densidades espectrais de potência dos dois sinais.

$$R_n = \frac{s_E}{s_I}$$
[27]

sendo $\sigma_{E} e \sigma_{I}$ os desvios-padrão das variações de potencial e de corrente, respectivamente (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).

O emprego desta grandeza como parâmetro de monitoramento da corrosão na unidade de DEA em uma refinaria da PETROBRAS apresentou bons resultados na etapa inicial de testes. A utilização da R_n, ao invés das representações de DEP dos sinais de corrente e potencial, representou uma redução no nível de complexidade da técnica em termos de instrumentação, operação e interpretação (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).

Neste trabalho (BAPTISTA e CORRÊA, 1997) foi possível até definir alguns valores preliminares referentes às condições de passivação (valores mais baixos de R_n), corrosão moderada e corrosão acentuada (valores mais altos de R_n).

Especificament e para o caso da DEA, foi possível correlacionar a intensidade de corrosão à resistência ao ruído. No entanto, conforme foi ressaltado por BAPTISTA e CORRÊA (1997), a adoção do valor de R_n como parâmetro de controle da corrosão não pode ser generalizada e estendida a todos os sistemas sem estudo prévio.

De maneira geral, pode-se dizer então que a técnica de ruído eletroquímico temse mostrado sensível para monitoramento em situações onde fenômenos de quebra ou perda de capacidade protetora de filme passivo estão envolvidos (BAPTISTA, 1994).

Grande vantagem do método é o fato de ser não perturbativo (ou seja, não é necessária a polarização do eletrodo) e permitir aquisição de dados em tempo real; muitas vezes estes dados podem ser tratados rapidamente (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).

Entretanto, não se trata de uma técnica trivial, sendo deveras complexa no tocante à instrumentação para aquisição, tratamento e interpretação de dados. Normalmente é preciso dispor de aparatos (filtros) que evitem a interferência de ruídos de origem não-eletroquímica na execução das medidas. E esta, assim como as outras

técnicas eletroquímicas de RPL e EIE, só podem ser utilizadas em meios aquosos, não multifásicos e com resistividade adequada. Em condições diferentes destas, a opção é adotar o uso de sondas de hidrogênio, cupons de corrosão e/ou resistência elétrica.

2.5.5. Utilização Conjunta de Várias Técnicas

Embora haja inúmeras técnicas disponíveis para medir a taxa de corrosão, cada uma possui suas limitações. Isto torna desejável então empregar tantas técnicas quantas sejam possíveis aproveitando os aspectos positivos de cada uma para obter informações a respeito da taxa e do mecanismo da corrosão. Mas, para reduzir custos, têm sido projetados sistemas para realizar diversos tipos de medidas utilizando uma única sonda e registrando os dados continuamente. O emprego de duas ou mais técnicas aumentam a confiabilidade das informações e conclusões obtidas, pois nenhum dos métodos existentes é à prova de erros (CHAWLA e GUPTA, 1997).

BROWN e ROTHWELL (1993), por exemplo, propuseram a utilização de um único sensor, com até cinco eletrodos, para realizar medidas de ruído eletroquímico de corrente e de potencial, amperometria de resistência nula, impedância e resistência de polarização linear.

Seguindo esta tendência, surgiu também a chamada célula Multitest (JOIA et al., 2000a; GARCIA et al., 2001), que será agora descrita.

2.5.5.1. Célula Multitest

Recentemente, JOIA et al. (2000a) apresentaram o desenvolvimento de uma célula de resposta rápida para monitoramento *"on-line"* da corrosão para uso em campo, capaz de realizar vários tipos de medidas: além de permeação de hidrogênio, podem ser feitos paralelamente ensaios de impedância eletroquímica, polarização linear ou até

mesmo ruído eletroquímico.

O aparato foi testado em uma autoclave com solução de trabalho que simulava as condições da área fria da FCC e está operando em caráter experimental em uma das refinarias da PETROBRAS (JOIA et al., 2000a; GARCIA et al., 2001).

Conforme mostraram os resultados de laboratório publicados até o momento, a célula apresentou sensibilidade às variações do processo corrosivo, com tempo de resposta inferior a uma hora (JOIA et al., 2000a; GARCIA et al., 2001). Esta é uma das principais vantagens do equipamento: baixo tempo de detecção de picos de permeação se comparado às células de permeação convencionais. Isto se deve ao fato de que, na Multitest, o fluido passa pelo interior de um tubo e o hidrogênio só precisa permear a parede de 1,7 mm de espessura deste tubo para ser detectado, enquanto que, nas sondas externas, a espessura a ser atravessada é de cerca de 15 mm (espessura da parede do vaso monitorado), podendo levar quase 20 horas para ser observado um pico de corrente de permeação (GARCIA et al., 2001).

Na Figura 27 pode ser visto um esquema da célula Multitest. O fluido circula por dentro de tubos de pequeno diâmetro (12,5 mm de diâmetro externo) que são isolados eletricamente entre si. O tubo de maior comprimento (128 mm) tem a sua superfície externa niquelada e possui um anel externo de aço inoxidável 316L, que funciona como contra-eletrodo em uma célula de permeação de hidrogênio do tipo Devanathan, sendo o espaço anular preenchido com NaOH 1M. O eletrodo de referência é uma haste constituída de hastelloy que passa pelo cilindro externo e é isolada eletricamente deste. Os outros três tubos mais curtos (33 mm) de pequeno diâmetro, por dentro dos quais a solução corrosiva circula, funcionam como eletrodo de trabalho, referência e contra-eletrodo em um outro sistema eletroquímico independente do da célula de permeação. Todo o sistema é montado dentro de uma tubulação de 150 mm de diâmetro para proteção no caso de vazamentos ou ruptura dos tubos de teste (JOIA et al., 2000a).

A célula pode operar com temperaturas de até 80°C e pressões máximas de

cerca de 69 x 10^5 Pa (JOIA et al., 2000a).



FIGURA 27 – ESQUEMA DA CÉLULA MULTITEST (JOIA et al., 2000a)

2.5.6. A Nova Proposta

O presente trabalho propõe o estudo da viabilidade da aplicação de uma nova forma de monitoramento *on-line* em tempo real da corrosão predominante nas unidades de FCC. A técnica estaria baseada na avaliação da integridade do filme de sulfeto de ferro formado sobre a superfície do aço, o qual normalmente retarda a reação de corrosão e a conseqüente geração de hidrogênio, como já foi discutido. Este tipo de acompanhamento permitiria detectar a ação de degradação da camada de sulfeto de ferro pelo cianeto antes mesmo que houvesse geração e permeação significativas de hidrogênio. O monitoramento baseado neste princípio possibilitaria então acionar métodos de controle (injeção de inibidores da corrosão, por exemplo) com maior rapidez, aumentando com isso a vida útil dos equipamentos, a confiabilidade e a continuidade
operacional.

Com essa finalidade, pretende-se utilizar o princípio da técnica de medida de porosidade de revestimentos denominada Técnica de Dissolução Anódica Voltamétrica ou, simplesmente, DAV, que será apresentada com mais detalhes no capítulo seguinte. Vale ressaltar o fato de que se trata de uma metodologia de monitoramento inovadora, não tendo sido encontrados antecedentes na bibliografia pesquisada.

É importante destacar também que a presente proposta não tem a pretensão de substituir os demais métodos existentes. Conforme a metodologia de multi-técnicas abordada no item 2.5.5, a idéia é que a técnica proposta possa complementar as informações fornecidas pelos outros métodos, com o objetivo final de compor um sistema de monitoramento da corrosão cada vez mais eficiente, em termos de tempo de resposta e sensibilidade.