

PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS DA ANP
PARA O SETOR PETRÓLEO E GÁS
(PRH - ANP / MME / MCT)



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA INTERDISCIPLINAR DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA – PIPE
PROGRAMA INTERDISCIPLINAR EM ENGENHARIA DO PETRÓLEO E GÁS
NATURAL (PRH – 24)

PLANO DE TRABALHO:
**“ESTUDO DA ESTABILIDADE DE FILMES DE SULFETO DE FERRO
PARA MONITORAMENTO DA CORROSÃO EM UNIDADES DE
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO”**

Proposta de projeto para tese de doutorado da
bolsista Patrícia Raquel Silva.
Orientador : Prof. Dr. Haroldo A. Ponte
Início da bolsa: outubro / 2002

CURITIBA
FEVEREIRO / 2002

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. ESTADO ATUAL DA ARTE.....	6
3.1 Mecanismo de corrosão em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido.....	6
3.2 Monitoramento da corrosão.....	9
4. A TÉCNICA PROPOSTA	32
4.1 Viabilidade de aplicação da técnica.....	32
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
6. RESULTADOS ESPERADOS.....	39
7. CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO	40
8. FINANCIAMENTO.....	41
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de danos causados pela entrada de hidrogênio no aço: (A) empolamento, (B) trinca induzida por hidrogênio.....	2
Figura 2 – Porcentagem de concentração das espécies H_2S , HS^- e S^{2-}	7
Figura 3 – Representação esquemática dos possíveis caminhos do hidrogênio (H^0).....	8
Figura 4 – Exemplos de sondas de pressão intrusivas e externas	12
Figura 5 – Sensor volumétrico.....	13
Figura 6 – Sonda de paládio	15
Figura 7 – Seção transversal da “Barnacle cell”	16
Figura 8 – Sonda de eletrólito sólido de Fray e Morris.....	17
Figura 9 – Sensor bimetalico, constituído de um par sensor e outro de referência	19
Figura 10 – Exemplos de diagramas utilizados na EIE:	21
Figura 11 – Obtenção das resistências da solução (R_s) e de polarização (R_p) pelo diagrama de Nyquist.....	22
Figura 12 – Curvas de Nyquist para aço em meio de H_2S ,	24
Figura 13 – Circuito utilizado nas medidas de ruído eletroquímico.....	27
Figura 14 – Esquema da Célula Multitest	31
Figura 15 - Voltametria cíclica do aço em solução Na_2S 0,05 M de -1400 mV até -400 mV (versus Ag/AgCl), com posterior adição de 1000 ppm de CN^- , velocidade de varredura = 10 mV.s^{-1} , $T = 25^\circ\text{C}$, pressão atmosférica, $pH = 9$	33
Figura 16 – Variação de potencial de pico (A), densidade de corrente de pico (B) e densidade de carga (C) de meio pico de dissolução-passivação, durante a estabilização (em preto) e após a adição de cianeto (em vermelho); valores relativos à Figura 15	34
Figura 17 - Comparação entre uma curva obtida na estação piloto (1 ciclo) e a curva de laboratório mostrada na Figura 15 (primeiros 5 ciclos); sem adição de cianeto	35
Figura 18 – Célula eletroquímica de fluxo	37
Figura 19 - Célula para comparação da técnica proposta em relação aos sensores de hidrogênio	37
Figura 20 – Potenciostato e sistema de aquisição de dados	38

1. INTRODUÇÃO

Na indústria de petróleo e gás, dentre todas as falhas estruturais observadas, cerca de um quarto são atribuídas a problemas relacionados à corrosão (KERMANI e HARROP, 1995 In BAPTISTA et al., 2000). A tendência é que esta situação se agrave ainda mais no Brasil devido, sobretudo, ao processamento crescente de petróleos mais agressivos (BAPTISTA e CORRÊA, 1997; GARCIA et al., 2001). Em particular, a seção de recuperação de gases das unidades de craqueamento catalítico fluido de petróleo¹ é uma das áreas severamente atingidas por problemas de corrosão sob tensão e danos por hidrogênio (PROENÇA, 1998).

Tais fenômenos ocorrem principalmente devido à presença de H_2S , NH_3 , CN^- e H_2O nas correntes de processo. A corrosão do aço carbono pelo sulfeto conduz à formação de hidrogênio atômico e de uma camada de sulfeto de ferro. Parte deste hidrogênio gerado pode permear a parede dos vasos e se alojar na estrutura cristalina do aço, provocando sérios danos como empolamentos e diversos tipos de trincamentos (vide Figura 1), após atingir uma concentração crítica. Por sua vez, o sulfeto de ferro, que se deposita na superfície metálica como produto da reação, atua como barreira entre o metal e a solução, retardando o processo corrosivo. O cianeto, quando está presente na corrente, destrói o filme de sulfeto e expõe novamente a superfície metálica ao meio agressivo, favorecendo novamente a corrosão e conseqüente geração de hidrogênio (EHMKE, 1981; STRONG et al., 1991; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999).

¹ Ao longo de todo o texto, esta unidade será chamada de unidade de FCC, abreviatura derivada do termo em inglês: *Fluid Catalytic Cracking* e que é largamente utilizada pela bibliografia internacional e, até mesmo, nacional.



(A)



(B)

Figura 1 - Exemplos de danos causados pela entrada de hidrogênio no aço:

(A) empolamento, (B) trinca induzida por hidrogênio

(WOLF, 2001)

Dentre as técnicas alternativas mais estudadas atualmente para monitoramento da corrosão e danos por hidrogênio nas unidades de FCC estão os sensores de hidrogênio, a espectroscopia de impedância eletroquímica e o ruído eletroquímico (JOIA et al., 2000b). O método de medida de permeação por sensores de hidrogênio tem-se mostrado o mais eficiente, sendo as outras duas técnicas demasiadamente complexas, tanto do ponto de vista instrumental quanto de interpretação. Para controlar o processo corrosivo, algumas medidas podem ser adotadas, como uso de água de lavagem, injeção de inibidores filmicos e adição direta ou indireta de polissulfetos (BONNER e BURNHAM, 1955; NEUMAIER e SCHILLMOLLER, 1957; BONNER, 1958; EHMKE, 1981; WALKER, 1984; TRABANELLI, 1991; GUTZEIT, 1992; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999).

Considerando que a permeação de hidrogênio e a resistência à corrosão dependem do nível de porosidade do filme de sulfeto de ferro (PETELOT et al., 1986; SARDISCO et al., 1963) e que o ataque do íon cianeto aumenta as descontinuidades deste filme, foi proposto em

trabalho anterior (SILVA et al., 2001; PONTE et al., 2002; SILVA, 2002) desenvolver um novo método de monitoramento on-line da corrosão baseado na avaliação da integridade do filme de sulfeto por meio da técnica eletroquímica de voltametria. Experimentos conduzidos em laboratório e em escala piloto indicaram a viabilidade de utilização da metodologia proposta (SILVA et al., 2001; PONTE et al., 2002; SILVA, 2002).

Uma das vantagens da aplicação deste método seria a possibilidade de acionar medidas de controle em tempo real, antes mesmo que ocorresse permeação de quantidade considerável de hidrogênio pela estrutura dos aços. Em relação aos sensores de hidrogênio, que fornecem resposta somente após já ter havido difusão considerável de hidrogênio, pode-se dizer que a adoção da nova técnica acarretaria um aumento da vida útil dos equipamentos monitorados.

O desenvolvimento de tecnologias de monitoramento mais sensíveis e rápidas traz impactos importantes do ponto de vista econômico, ambiental e de segurança, dos quais podem ser citados (BOVANKOVICH, 1994; BROWN e ROTHWELL, 1993; BAPTISTA, 1994):

- Redução dos custos com perdas de equipamentos e de produtos, custos de manutenção e de reparos e perdas por lucro cessante. Estimativas apontam que a prevenção do processo corrosivo na área fria da FCC poderia representar uma economia de cerca de US\$ 3.000.000/unidade/campanha (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).
- Auxílio na previsão de manutenção e na avaliação das melhores alternativas de controle da corrosão (inibidores, por exemplo).
- Aumento do potencial de processamento de petróleos mais agressivos, o que representaria uma grande vantagem para a economia do país. Os petróleos provenientes da produção nacional (como os do campo de Marlim, na Bacia de Campos) e os disponíveis no mercado internacional a baixos preços apresentam teores elevados de compostos nitrogenados. Este tipo de petróleo é mais agressivo, já que a quantidade de cianeto presente na corrente de processo da unidade de FCC é diretamente proporcional ao nível de nitrogênio da carga e que este íon tem efeito acelerador da corrosão (BAPTISTA e CORRÊA, 1997). Atualmente, as refinarias compõem a carga misturando um pouco do petróleo mais agressivo ao petróleo mais nobre (importado). Quanto melhor se conseguir monitorar e controlar a corrosão, maior poderá ser a fração de petróleo menos nobre na carga e, portanto, menor será a necessidade de importação de petróleos

de melhor qualidade.

- Significativa diminuição do potencial de riscos às pessoas e ao meio ambiente, lembrando que os produtos processados por este tipo de indústria são, em sua maioria, inflamáveis e tóxicos.

(BOVANKOVICH, 1994; BROWN e ROTHWELL, 1993; BAPTISTA, 1994)

2. OBJETIVOS

Esta proposta de trabalho faz parte de um esforço maior de pesquisa cujo objetivo final (a longo prazo) é o desenvolvimento de um novo método de monitoramento "on line" e em tempo real da corrosão, baseado na avaliação da integridade do filme de sulfeto de ferro por meio da técnica eletroquímica de voltametria.

Com a finalidade de estudar e avaliar mais detalhadamente a técnica proposta, este trabalho tem os seguintes objetivos específicos:

- análise da influência de fatores como: presença de CO_2 , Cl^- , O_2 , inibidores de corrosão (H_2O_2 , por exemplo), diferentes concentrações de sulfeto e cianeto, avaliando a resposta da técnica com relação a cada variável;
- comparação da técnica proposta com os sensores de hidrogênio (método mais utilizado atualmente para monitoramento nas UFCC's), avaliando características como tempo de resposta e sensibilidade;
- definição de um valor crítico da variável de controle da técnica proposta que corresponda ao valor crítico de corrente de permeação de hidrogênio, acima do qual ocorrem danos ao aço;
- determinação de parâmetros ótimos para aplicação da técnica, tais como: velocidade de varredura, faixa de potencial, variável a ser monitorada (densidade de corrente, potencial, densidade de carga ou outra);
- maior investigação e compreensão das reações que ocorrem durante a voltametria.

3. ESTADO ATUAL DA ARTE

3.1 Mecanismo de corrosão em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido

Severos processos de corrosão e danos relacionados ao hidrogênio ocorrem na seção de separação de gases das Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC). Basicamente tais fenômenos derivam da presença de H₂O (proveniente da condensação do vapor injetado no reator de craqueamento ou da separação da água de lavagem introduzida na planta), H₂S, NH₃ e CN⁻ (gerados a partir do teor de enxofre e de compostos nitrogenados existentes na carga processada) (EHMKE, 1981; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999). Neste contexto é importante ressaltar a atual tendência de aumento da corrosão em virtude do maior processamento de petróleo mais pesados, como o do Campo de Marlim, que apresentam teores elevados de nitrogênio (BAPTISTA e CORRÊA, 1997; BAPTISTA et al., 1999; GARCIA et al., 2001) e, portanto, geram maiores quantidades de CN⁻, um dos principais aceleradores deste tipo de processo corrosivo, como será visto adiante.

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



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., 1999).



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., 1999). Esta tendência pode ser visualizada na Figura 2, que mostra a variação de concentração de H₂S e seus

produtos de dissociação (HS^- e S^{2-}) em função do pH.

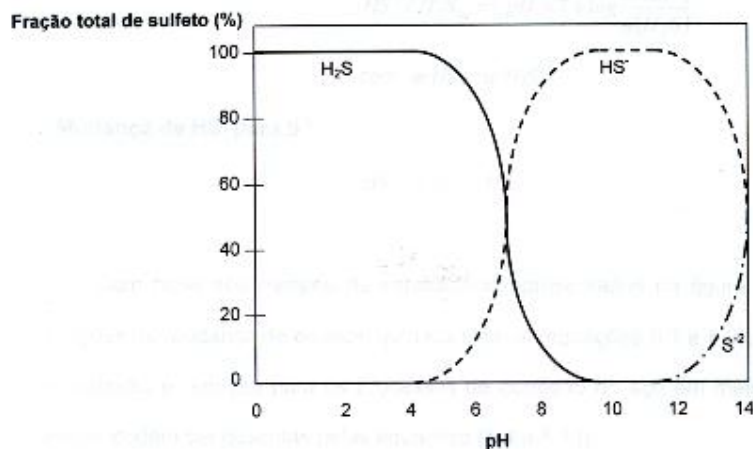
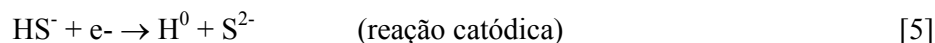
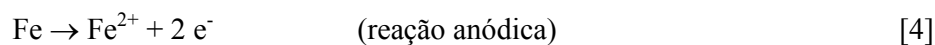


Figura 2 – Porcentagem de concentração das espécies H_2S , HS^- e S^{2-} em função do pH em meio aquoso

(BOUCHER, 1969 In ZAMANZADEH, 1990)

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

Uma vez formado o íon bissulfeto, o processo corrosivo então se processa conforme as reações de [4] a [6] (WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999):



Conforme esquematizado na Figura 3, o hidrogênio atômico produzido na reação [5] pode: (a) combinar-se com outro para formar hidrogênio molecular na superfície interna do aço; (b) penetrar no aço e atravessá-lo completamente, formando o hidrogênio molecular na parede externa do vaso, ou, o que é pior, (c) percorrer a estrutura do aço até alojar-se em algum defeito da rede. E, neste caso, o hidrogênio retido pode provocar sérios danos como fragilização, trincas ou até mesmo empolamentos (vide Figura 1) (ELKIND, 1988; MILLER

et al., 1994). A permeação de hidrogênio no metal é facilitada pela presença das espécies de enxofre, que dificultam a reação de evolução de hidrogênio molecular (BAPTISTA et al., 1999)).

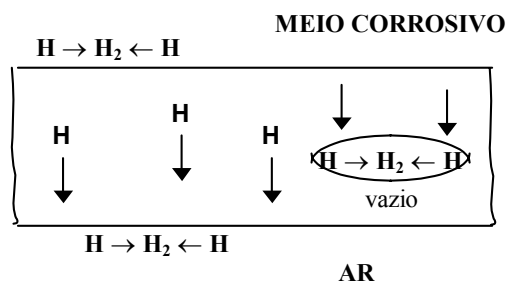


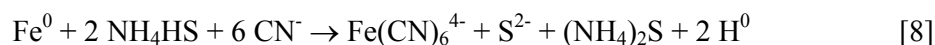
Figura 3 – Representação esquemática dos possíveis caminhos do hidrogênio (H^0)
(ELKIND, 1988)

Também como produto da corrosão, deposita-se um filme de sulfeto de ferro (reação [6]), o qual, apesar de facilitar a permeação de hidrogênio conforme foi citado anteriormente, atua como barreira física entre o aço e o meio, atenuando a corrosão e conseqüente geração de hidrogênio (MILLER et al., 1994; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999). Estes filmes variam muito em termos de composição, estequiometria e, portanto, poder de proteção, de acordo com as condições do meio em que são formados (pH, concentração de sulfetos, existência de cloretos, 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).

Entretanto, a presença de certa quantidade de íons cianeto em solução impede a formação da camada protetora de sulfeto e provoca desestabilização do filme já existente sobre a superfície do aço. A reação [7] mostra a reação de destruição do filme de sulfeto (SKEI et al., 1953; MILLER et al., 1994; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999):



Além de expor novamente a superfície do aço ao ambiente corrosivo, o íon cianeto também dificulta a reação de recombinação de H^0 para H_2 (aumentando assim a tendência de absorção do hidrogênio no metal), além de poder, em ação conjunta com o bissulfeto de amônio, gerar quantidades adicionais de H^0 pelo ataque ao aço descrito na reação [8] (BAPTISTA et al., 1999):



Para controle deste tipo de corrosão, os métodos mais comumente utilizados nas unidades de FCC são:

- o emprego de água de lavagem, com o intuito de diluir os contaminantes (sobretudo o cianeto);
- a injeção de inibidores filmicos, que adsorvem à superfície do aço e promovem o chamado controle por barreira;
- e 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).

3.2 Monitoramento da corrosão

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

Dentre as técnicas mais estudadas atualmente para monitoramento da corrosão e danos por hidrogênio nas unidades de FCC estão os sensores de hidrogênio, a espectroscopia de impedância eletroquímica e o ruído eletroquímico (JOIA et al., 2000b).

3.2.1 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).

Utilizando uma célula eletroquímica do tipo Devanathan (cujo funcionamento será posteriormente descrito), AZEVEDO e colaboradores (1999) conseguiram determinar em laboratório um valor de corrente de permeação de hidrogênio abaixo do qual não foi detectada nucleação, nem propagação de trincas em amostras de aço carbono convencional (não resistente ao H_2S). O valor encontrado foi de $3 \mu A.cm^{-1}$. Tal valor tem sido utilizado como referência em algumas unidades para avaliar se o sistema está ou não sob controle. Quando ultrapassado este limite, é possível que o material esteja sujeito a trincamento e, portanto, alguma providência deve ser tomada.

O desenvolvimento destes 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 podem ser divididos nos seguintes grupos:

- sensores de pressão
- sensores de vácuo
- sensores eletroquímicos
- sensores de célula combustível
- sensores bimetálicos

a) Sensores de pressão

Seu funcionamento 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 as sondas:

- intrusivas (“insert” ou “finger”): capturam o hidrogênio gerado pela difusão deste ao interior de um tubo (chamado “tubo reacional”) que é inserido dentro dos equipamentos;
- externas: são fixadas na parede externa do aço, medindo o hidrogênio difundido através dela. Podem ser soldadas à parede (sonda do tipo “patch”) ou fixadas por meio de braçadeiras (tipo “clamp-on”).

Na Figura 4 podem ser visualizados alguns tipos de sondas de pressão.

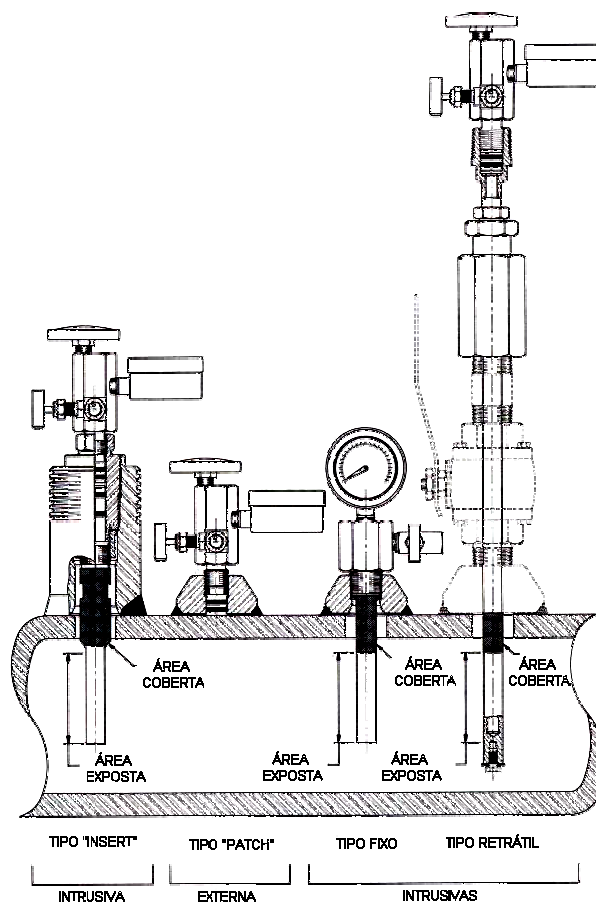


Figura 4 – Exemplos de sondas de pressão intrusivas e externas
(ROHRBACK COSASCO SYSTEMS, 1998)

Normalmente as sondas externas apresentam taxas de aumento de pressão de hidrogênio menores do que 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 depressurização 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 4) (NACE, 1995; CORRÊA, 1999 **In** MAUL et al., 2001).

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 5) que, em vez de medir a pressão gerada pelo hidrogênio 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).

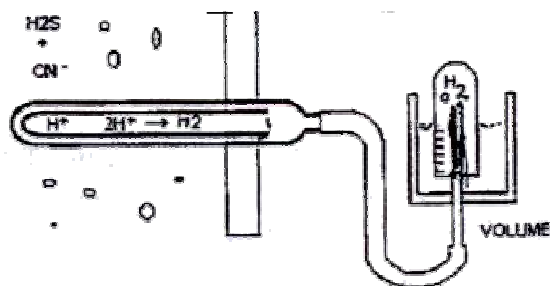


Figura 5 – Sensor volumétrico
(ELKIND, 1988)

b) Sensores de vácuo

Podem ser de inserção ou externos 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).

c) Sensores eletroquímicos

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, quase 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 estes tipos de sondas, 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.

c.1) 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 6). 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 (H_2) 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).

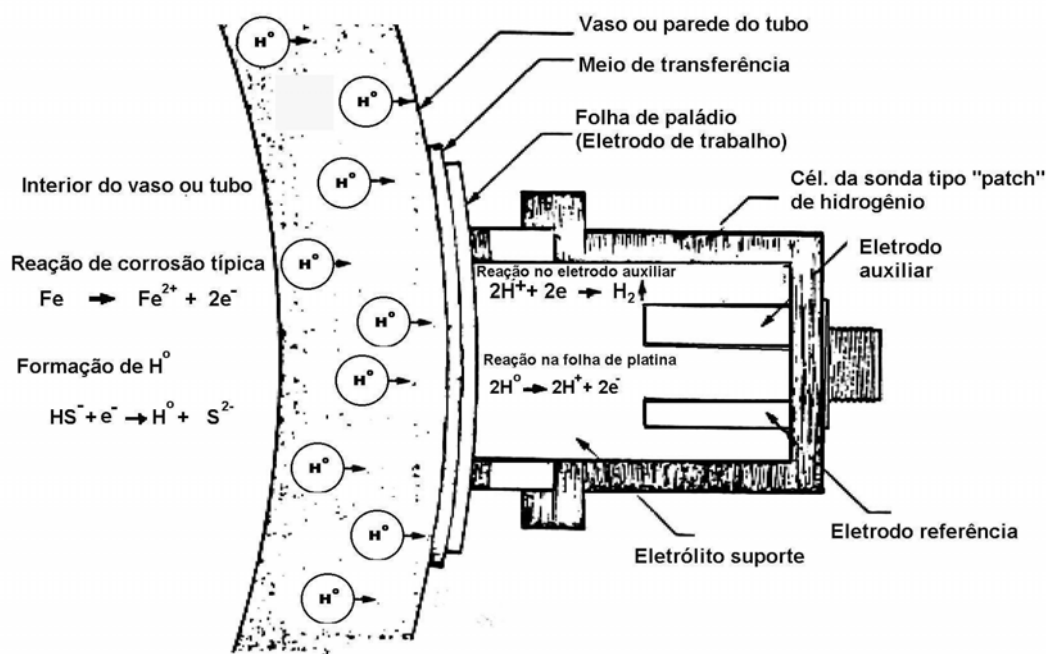


Figura 6 – Sonda de paládio
 (CORRTEC, 1991)

c.2) 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 7). 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).

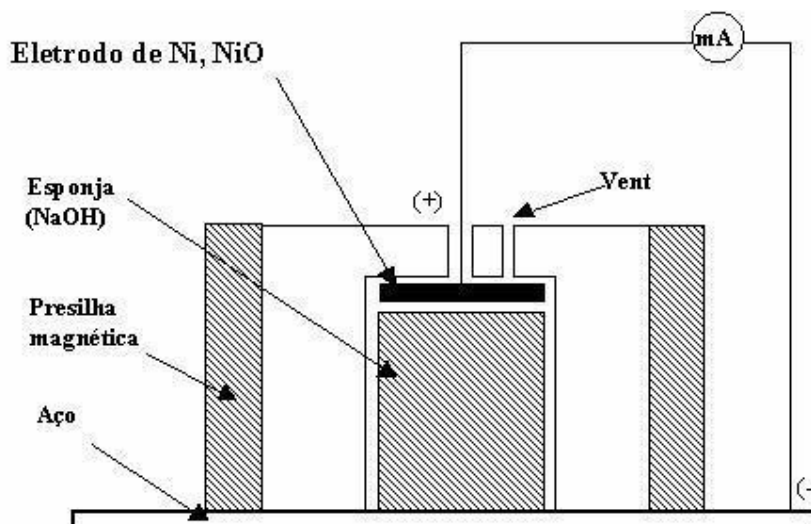


Figura 7 – Seção transversal da “Barnacle cell”
(CORRTEC, 1991)

c.3) 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 8.

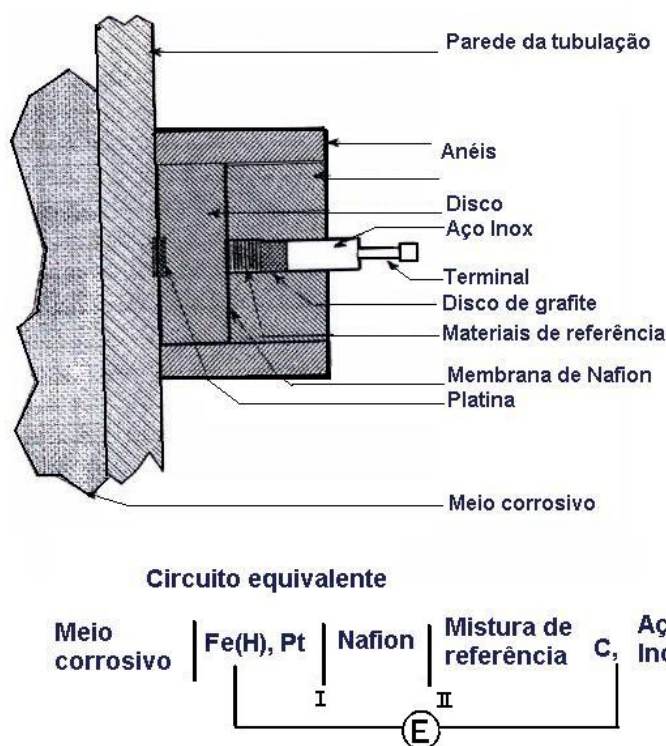


Figura 8 – Sonda de eletrólito sólido de Fray e Morris
(MORRIS et al., 1994)

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).

d) 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; YÉPEZ 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 (MAUL et al., 2001).

e) Sensores bimetálicos

Recentemente desenvolvido e patenteado por CORRÊA (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 9). 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.

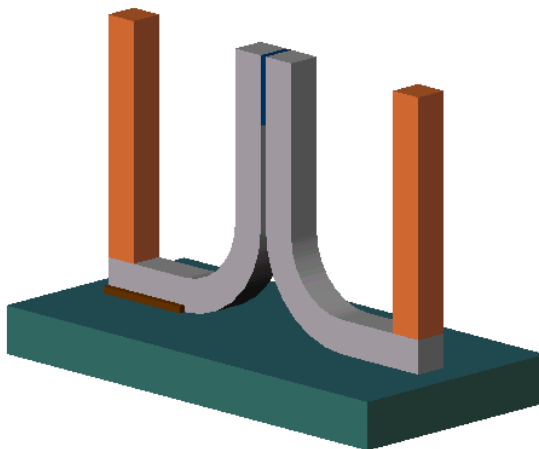


Figura 9 – Sensor bimetálico, constituído de um par sensor e outro de referência

(MAUL et al., 2001)

3.2.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Tanto a espectroscopia de impedância eletroquímica como o ruído eletroquímico (tratado 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.

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).

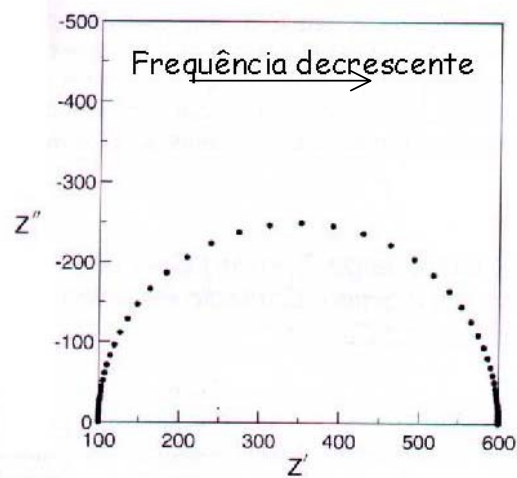
A impedância baseia-se na aplicação de uma pequena perturbação de potencial (ou de corrente) a uma determinada frequência e registro da correspondente variação de corrente (ou de potencial). A perturbação de potencial é normalmente a mais empregada, sendo a de corrente mais útil nos casos em que a reação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

A resposta à perturbação aplicada, que é geralmente senoidal, pode diferir em fase e

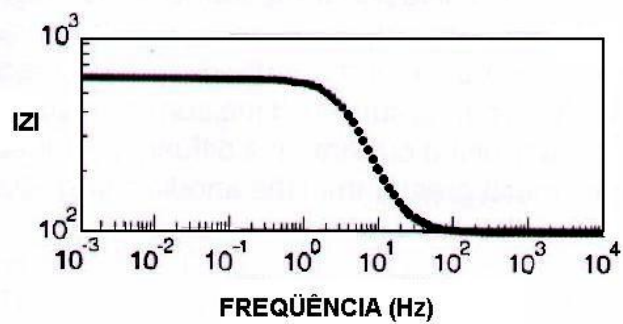
amplitude do sinal aplicado. A medida da diferença de fase e de amplitude permite a análise do processo de eletrodo em relação às contribuições individuais da difusão, da cinética, da dupla camada, de reações homogêneas acopladas, e outros fenômenos. A EIE permite separar e analisar independentemente 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 frequência de excitação (f), em Hz, ângulo de fase (θ), magnitude ($|Z|$) e componentes real (Z') e imaginário (Z'') da impedância. Os principais tipos de diagramas utilizados são (PROENÇA, 1998):

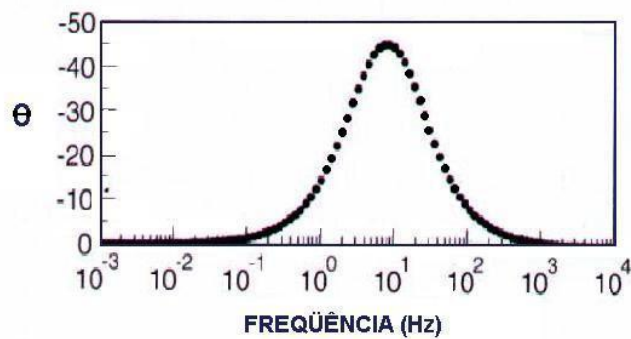
- diagrama de Nyquist = gráfico dos valores da componente real (Z') X componente imaginário (Z''), para cada frequência - Figura 10A;
- diagrama de Bode $|Z|$ = magnitude ($|Z|$) X frequência (f) - Figura 10B;
- diagrama de Bode θ = ângulo de fase (θ) X frequência (f) - Figura 10C.



(A)



(B)



(C)

Figura 10 – 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 frequências, 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 frequências 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 frequências) (PROENÇA, 1998). A Figura 11 representa a obtenção destes valores na curva de Nyquist.

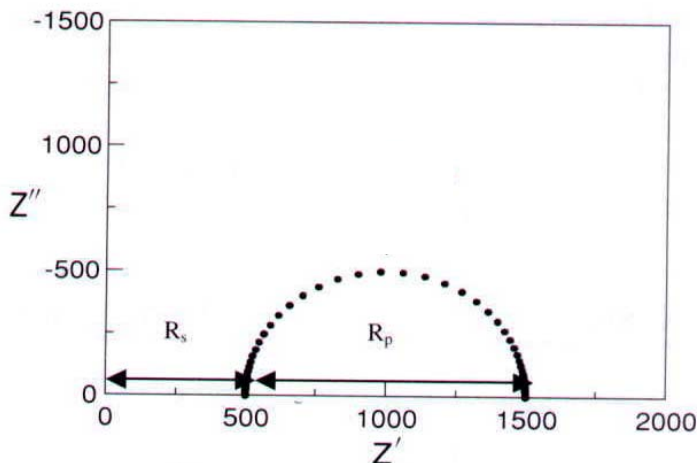


Figura 11 – Obtenção das resistências da solução (R_s) e de polarização (R_p) pelo diagrama de Nyquist
(COTTIS e TURGOOSE, 1999)

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. Este valor de R_p pode então ser utilizado para calcular a densidade de corrente de corrosão e, posteriormente, a taxa de corrosão. A possibilidade de compensação de R_Ω consiste num dos principais diferenciais desta técnica com relação à

técnica de Resistência de Polarização Linear (RPL), cujo uso não é recomendado em meios de alta resistividade, pois levaria a valores de taxa de corrosão erroneamente baixos. A impedância eletroquímica pode ser utilizada também em conjunto com a RPL, fornecendo somente o valor de R_{Ω} 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 frequência (cerca de 10 a 20 kHz), para realizar a compensação da queda ôhmica. Persiste, no entanto, o problema da correta determinação do coeficiente B (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 H_2S), nota-se um arco fechado no diagrama de Nyquist (Figura 12 A). Por outro lado, quando o material está coberto por um filme de sulfeto de ferro, observa-se um arco aberto (Figura 12 B) (JOIA et al., 2000a; JOIA et al., 2000b; 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).

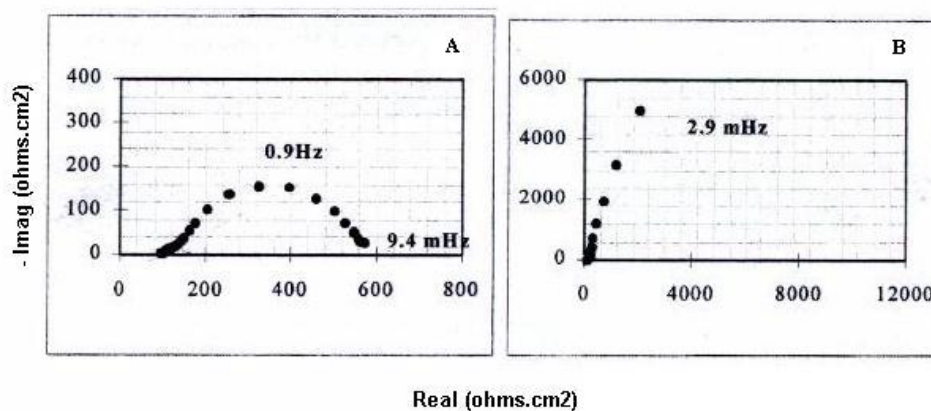


Figura 12 – Curvas de Nyquist para aço em meio de H₂S, em situações de : corrosão ativa (presença de cianeto); (B) passivação (GARCIA et al., 2001)

A amplitude da excitação imposta deve ser suficientemente pequena (cerca de 5 mV para potencial e 5 μ A 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).

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 frequência requerida para estudos de impedância em processos corrosivos varia entre 0,1 mHz e 10 kHz.

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 frequência 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).

3.2.3 RUIDO ELETROQUÍMICO

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 potencioestático 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 potencioestatos para regular o potencial. A condição não regulada tem sido mais empregada para monitoramento da corrosão, evitando as dificuldades do uso de potencioestatos 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 realizadas: RE de potencial, RE de corrente e determinação da resistência ao ruído.

a) Ruído eletroquímico de potencial

Registram-se 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 pseudo-referência 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).

b) 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 frequência do ruído e a apresentação dos dados pode ser feita no domínio do tempo (registros temporais das oscilações) ou da frequência (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 ($0,1 \mu\text{V} - 10 \text{ mV}$ // $10 \text{ nA} - 1 \text{ mA}$) e de baixa frequência (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 13.

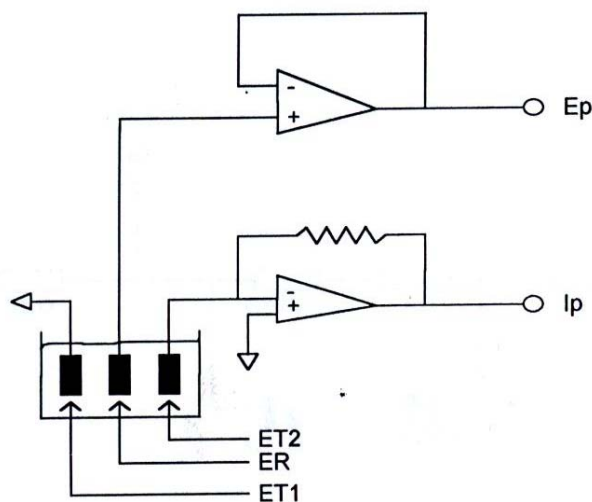


Figura 13 – Circuito utilizado nas medidas de ruído eletroquímico
(BAPTISTA, 1994)

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 passivado. 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).

c) 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 [9]), os quais são calculados a partir das densidades espectrais de potência dos dois sinais.

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \quad [9]$$

sendo σ_E e σ_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) os autores definiram 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).

Especificamente 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 tem-se 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.

3.2.4 UTILIZAÇÃO CONJUNTA DE VÁRIAS TÉCNICAS

Como foi visto, todas as técnicas de monitoramento apresentadas possuem 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.

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 14 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 69×10^5 Pa (JOIA et al., 2000a).

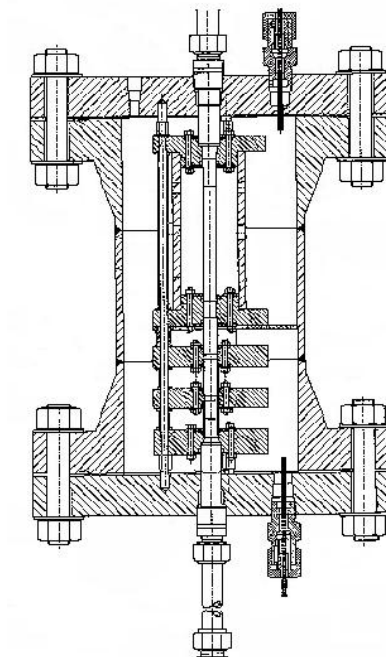


Figura 14 – Esquema da Célula Multitest
(JOIA et al., 2000a)

4. A TÉCNICA PROPOSTA

Considerando que a permeação de hidrogênio e a resistência à corrosão dependem do nível de porosidade do filme de sulfeto de ferro (PETELOT et al., 1986; SARDISCO et al., 1963) e que o ataque do íon cianeto aumenta as descontinuidades deste filme, foi proposto em trabalho anterior (SILVA et al., 2001; PONTE et al., 2002; SILVA, 2002) desenvolver um método de monitoramento on-line da corrosão baseado na avaliação da integridade do filme de sulfeto. Uma das vantagens da aplicação deste método seria a possibilidade de acionar medidas de controle em tempo real, antes mesmo que ocorresse permeação de quantidade considerável de hidrogênio pela estrutura dos aços. Em relação aos sensores de hidrogênio, que fornecem resposta somente após já ter havido difusão considerável de hidrogênio, pode-se dizer que a adoção do novo método aumentaria a vida útil dos equipamentos monitorados, a confiabilidade e a continuidade operacional.

A proposta inicial era utilizar o princípio da técnica de medida de porosidade de revestimentos denominada Dissolução Anódica Voltamétrica (DAV) com o intuito de monitorar o filme de sulfeto de ferro. Ao longo da pesquisa (SILVA, 2002), no entanto, notou-se que não era necessário, por exemplo, quantificar a porosidade do filme como é feito na técnica DAV. O método então poderia consistir simplesmente de se realizar voltametrias cíclicas do aço no meio agressivo e avaliar as mudanças observadas na curva, em termos de densidade de corrente, potencial e/ou densidade de carga, por exemplo.

4.1 Viabilidade de aplicação da técnica

Com o propósito de avaliar a viabilidade da metodologia proposta para detecção do ataque do cianeto ao filme de sulfeto, recentemente foram conduzidos ensaios em laboratório, assim como alguns ensaios preliminares em escala piloto (PONTE et al., 2002; SILVA, 2002).

A Figura 15, referente a um teste laboratorial, apresenta uma voltametria cíclica do aço carbono em solução aquosa de sulfeto (0,05 M de Na_2S) em dois momentos diferentes: a) antes da adição de cianeto (período de estabilização da curva) e b) após adição de 1000 ppm do íon CN^- a partir de uma solução de KCN.

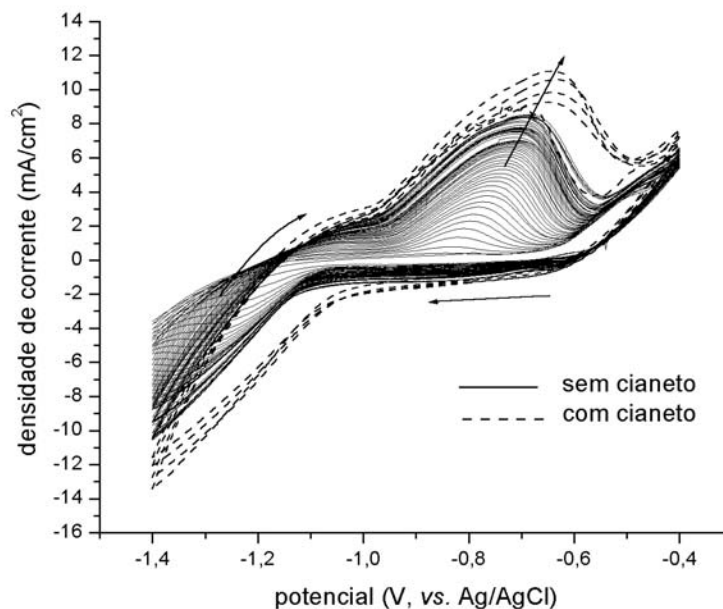


Figura 15 - Voltametria cíclica do aço em solução Na_2S 0,05 M de -1400 mV até -400 mV (versus Ag/AgCl), com posterior adição de 1000 ppm de CN^- , velocidade de varredura = 10 mV.s^{-1} , $T = 25^\circ\text{C}$, pressão atmosférica, $\text{pH} = 9$

Com base nesta curva (Figura 15) concluiu-se que a técnica é sensível ao ataque do filme de sulfeto pelo cianeto, pois se observa que a adição de cianeto provocou significativas alterações, tanto no ramo anódico quanto catódico. A Figura 16 mostra a variação dos valores de densidade de corrente de pico (i_p), potencial de pico (E_p) e densidade de carga de meio pico ($Q_{1/2 \text{ pico}}$), relativos à Figura 15.

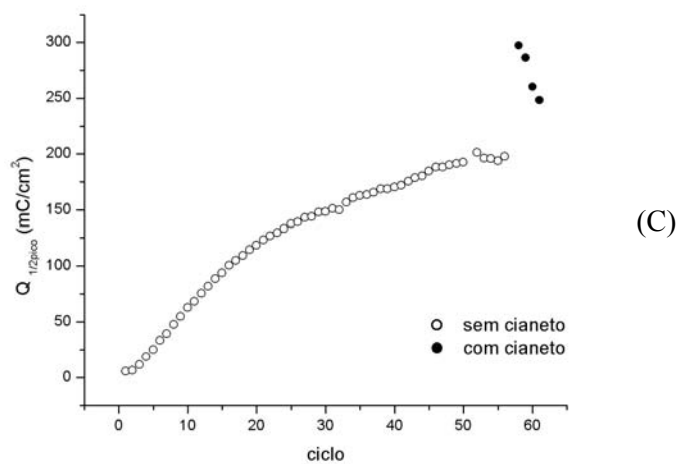
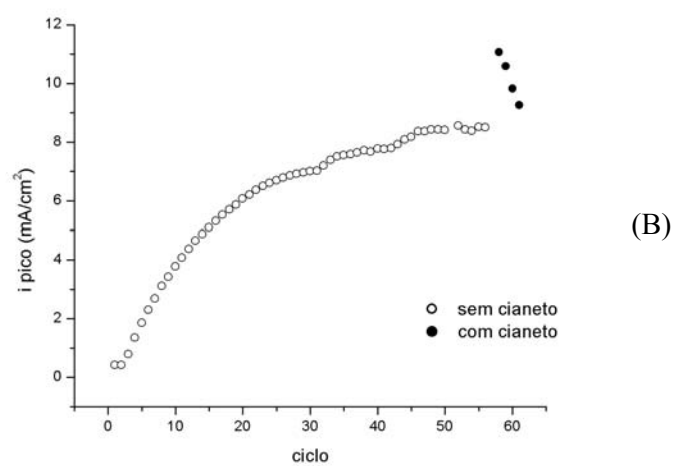
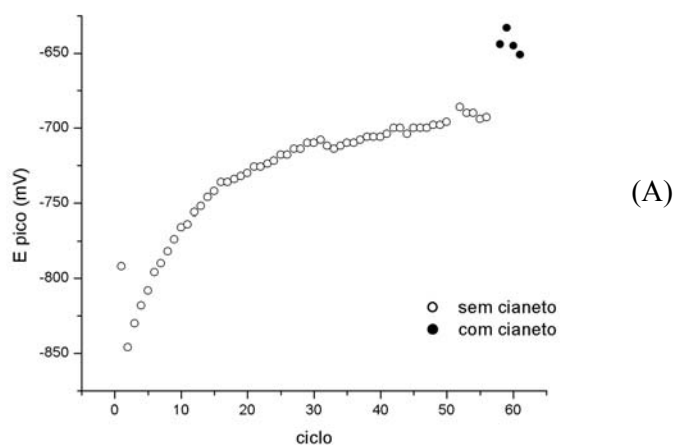


Figura 16 – Variação de potencial de pico (A), densidade de corrente de pico (B) e densidade de carga (C) de meio pico de dissolução-passivação, durante a estabilização (em preto) e após a adição de cianeto (em vermelho); valores relativos à Figura 15

Foram realizados ainda experimentos em escala piloto utilizando um vaso instalado em uma derivação da linha de uma unidade da Petrobras, cuja corrente de alimentação apresenta composição similar à encontrada nas unidades de FCC.

Embora os resultados coletados até o momento sejam ainda preliminares e referentes à condição de corrente sem adição de cianeto, observou-se que o comportamento eletroquímico obtido apresentou relativa similaridade em relação ao que havia sido constatado nos testes laboratoriais, mesmo sendo as condições experimentais em escala piloto bastante complexas e distintas daquelas simuladas em laboratório. A Figura 17 apresenta sobrepostos os primeiros cinco ciclos da curva mostrada na Figura 15 (teste de laboratório) e um ciclo adquirido na estação piloto. As curvas diferem apenas quanto às taxas de reação, sendo a forma das curvas muito semelhante. Isto indica a possibilidade de que as reações envolvidas na voltametria sejam as mesmas e que a técnica de monitoramento também seja viável em escala piloto.

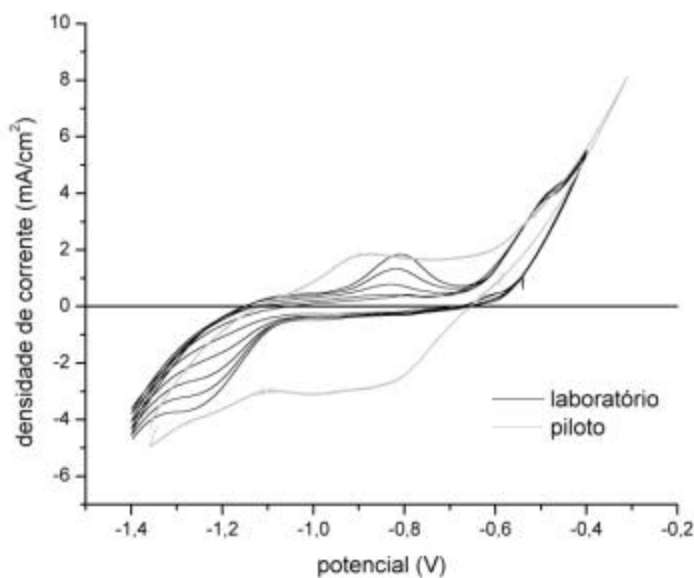


Figura 17 - Comparação entre uma curva obtida na estação piloto (1 ciclo) e a curva de laboratório mostrada na Figura 15 (primeiros 5 ciclos); sem adição de cianeto

Assim sendo, os resultados obtidos até o momento sustentam a viabilidade de utilização da técnica de voltametria para auxiliar no monitoramento on-line dos processos de corrosão presentes em vasos da unidade de FCC. No entanto, inúmeros ensaios ainda são necessários para validar esta metodologia.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

As principais atividades previstas para esta pesquisa são:

- 1) Analisar a influência de fatores como: presença de CO_2 , Cl^- , O_2 , inibidores de corrosão (H_2O_2 , por exemplo), diferentes concentrações de sulfeto e cianeto, avaliando a resposta da técnica com relação a cada variável.
- 2) Comparar a técnica proposta com os sensores de hidrogênio (método mais utilizado atualmente para monitoramento nas UFCC's), avaliando características como tempo de resposta e sensibilidade.
- 3) Definir um valor crítico da variável de controle da técnica proposta que corresponda ao valor crítico de corrente de permeação de hidrogênio, acima do qual ocorrem danos ao aço.
- 4) Determinar parâmetros ótimos para aplicação da técnica, tais como: velocidade de varredura, faixa de potencial, variável a ser monitorada (densidade de corrente, potencial, densidade de carga ou outra).
- 5) Investigar e compreender melhor as reações que ocorrem durante a voltametria.

Os testes serão realizados no laboratório utilizando soluções aquosas de sulfeto de sódio (com ou sem aditivos, dependendo do teste), a temperatura e pressão ambientes e com pH corrigido para 8 – 9, que é a faixa normalmente encontrada nas correntes das UFCC's.

Para realização das medidas, será empregada uma célula eletroquímica de fluxo (Figura 18), que permite a renovação constante do eletrólito durante os testes. Especificamente para as atividades 2 e 3, que prevêem a comparação do desempenho da nova técnica em relação aos sensores de hidrogênio, será utilizada uma célula desenvolvida por MAUL, A. M. (2001), que permite a avaliação simultânea de diversos tipos de sensores (vide Figura 19). A resposta da técnica proposta (de voltametria) poderá ser analisada concomitantemente com a de um sensor do tipo Devanathan-Stachurski, que é amplamente conhecido e utilizado, e de um sensor bimetalico, por exemplo.



Figura 18 – Célula eletroquímica de fluxo

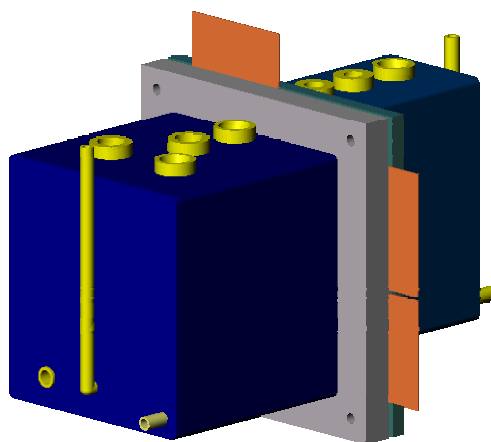


Figura 19 - Célula para comparação da técnica proposta em relação aos sensores de hidrogênio
(Maul, 2001)

Além das células eletroquímicas, serão utilizados ainda:

- bombas dosadoras, para alimentação da solução de sulfeto e adição de cianeto e de outros produtos cuja influência se queira analisar;
- potenciostato/galvanostato acoplado a um microcomputador com software para controle do equipamento e aquisição dos dados (conforme configuração mostrada na Figura 20);

- eletrodos: de trabalho (aço carbono); auxiliar (platina) e de referência (Ag/AgCl sat.);
- pHmetro, para medir e ajustar o valor de pH das soluções;
- rede de gás nitrogênio, para efetuar a desaeração das soluções antes e durante os experimentos.
- sistema de exaustão de gases e máscara contra gases ácidos, para garantir operação segura durante os testes, tendo em vista a possibilidade de geração de gases tóxicos como H_2S e HCN;



Figura 20 – Potenciostato e sistema de aquisição de dados

6. RESULTADOS ESPERADOS

Espera-se que os testes conduzidos neste trabalho permitam estudar melhor a técnica de voltametria para avaliação da integridade do filme de sulfeto de ferro, identificando suas potencialidades e limitações. De posse destas informações, seria possível adaptar e otimizar a metodologia para que pudesse ser aplicada efetivamente como método de monitoramento “on-line” e em tempo real da corrosão em unidades de FCC, permitindo a neutralização imediata de condições que propiciem a geração e penetração de hidrogênio no aço. Desta forma, a vida útil dos equipamentos monitorados seria significativamente ampliada com aumento de confiabilidade e redução de custos e riscos.

8. FINANCIAMENTO

Os principais equipamentos necessários para o desenvolvimento desta pesquisa foram adquiridos com recursos:

- do projeto “MONITOR – Monitoramento de corrosão por sulfetos em água de resfriamento industrial e de camadas de polissulfeto em unidades de FCC” (edital 3 – CTPETRO; referência FINEP: 1122 / 00, no 33);
- da taxa de bancada do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás (PRH - ANP / MME / MCT) – PRH 24 (UFPR).

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASM. HANDBOOK – Corrosion. v. 13. 1998.
- AZEVEDO, C.; BEZERRA, P. S. A.; ESTEVES, F.; JOIA, C. J. B. M.; MATTOS, O. R. “Hydrogen Permeation Studied by Electrochemical Techniques”. *Electrochimica Acta*, n. 44, p. 4431-4442. 1999.
- BAPTISTA, W. ; CORRÊA, L. A.; SILVEIRA, L. M. ; VIGO, J.; GOMES, J. P. “Aplicação de Sistema Especialista no Controle da Corrosão em Planta de Tratamento de Gases”. ABRACO. 2000.
- BAPTISTA, W. “Monitoração da unidade de craqueamento catalítico fluido da REDUC”. Rio de Janeiro: CENPES/COPPE/INT, 1994. Relatório técnico.
- BAPTISTA, W. e CORRÊA, L.A., “Wet H₂S and CN- corrosion control through on-site polysulfide generation”, *Anais da NACE-BRAZIL CORROSION’99*, São Paulo, 257-269, (22-24 de setembro)1999.
- BAPTISTA, W.; CORRÊA, L.A. “Monitoração on-line da corrosão em unidade de craqueamento catalítico fluido da REPAR”. Rio de Janeiro: CENPES, 1997. 22 p. Relatório técnico.
- BONNER, W. A.; “You Can Stop Hydrogen Attack”. *Petroleum Refiner*, v. 37, n. 7, p. 111-114. 1958.
- BONNER, W. A.; BURNHAM, H. D. “Air Injection for Prevention of Hydrogen Penetration of Steel”. *Corrosion-NACE*, p. 447t-453t, 1955.
- BOVANKOVICH, J.C. “On-line Corrosion Monitoring for Process Plant Control”. *Material Performance* . p. 57-60. nov 1994.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. “Eletroquímica: princípios, métodos e aplicações”. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.
- BROWN, G.; ROTHWELL, N. “Corrosion Surveillance for Continuous Pipeline Integrity Monitoring”. *Corrosion Prevention & Control* , feb. 1993.
- CHAWLA, S. L.; GUPTA, R. K. “Materials selection for corrosion control”. ASM International, 1997.
- CORRTEC. “Levantamento e avaliação da utilização de sondas de hidrogênio em plantas de processo”. REPLAN/DEPIN/DIEQ/NUTEQ. 1991. 1º Relatório parcial.
- COTTIS, R.; TURGOOSE, S. “Electrochemical impedance and noise”. *Corrosion Testing*

- Made Easy, v. 7. Houston, TX: NACE, 1999.
- EHMKE, E. F. "Polysulfide stops FCCU corrosion". Hydrocarbon Processing, p. 149-155. jul./1981.
- ELKIND, R. "Corrosão e deterioração". 1a ed. PETROBRAS/SEDES/CEN-SUD. jan. 1988. Apostila.
- FÓFANO, S. "Avaliação de técnicas eletroquímicas na monitoração de corrosão por sulfetos em sistema de água de resfriamento industrial". Curitiba, 1999. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná.
- GARCIA, L. A. C. J.; JOIA, C. J. B. M.; CARDOSO, E. M.; MATTOS, O. R. "Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results". Electrochimica Acta, v. 46, p. 3879-3886. 2001.
- GUTZEIT, J. "Process Changes for Reducing Pressure Vessel Cracking Caused by Aqueous Sulfide Corrosion". Materials Protection, p. 60-63. MAY 1992.
- GUTZEIT, J., "Corrosion of steel by sulfides and cyanides in refinery condensate water", Materials Protection, 17-23 (dez) 1968.
- JOIA, C.J.B.M., et al., "Desenvolvimento de célula para monitoração de dano pelo hidrogênio em meios aquosos contendo H₂S", CONBRASCORR 2000a.
- JOIA, C.J.B.M., Santos Filho, M. A., Moreira, R. M. Franco, C. V., "Estudo Comparativo entre técnicas de ruído eletroquímico, resistência de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica do aço carbono em meio de H₂S com adições periódicas de CN⁻", CONBRASCORR 2000b.
- KEDDAM M.; GABRIELLI, C. "Review of Applications of Impedance and Noise Analysis to Uniform and Localized Corrosion". Corrosion, v. 48, n. 10, p. 794-811. 1992.
- MAUL, A.M.; PONTE, H.A.; CORRÊA, L.A., "Avaliação de sensores bimetálicos para a detecção e medição de hidrogênio permeado através de estruturas metálicas", Anais do 1º Encontro dos Programas de Recursos Humanos para o Setor de Petróleo e Gás Natural do Paraná (PRH/ANP 10 e 24), Curitiba, 2001.
- MILLER, R.F. et al. "Recent advances in the prediction, analysis and treatment of cyanides in fluid catalytic cracking units", NACE CORROSION/94, paper 525, 525/1-525/15 1994.
- MORRIS, D. R. ; SASTRI, V. S. ; ELBOUJDANI, M. ; REVIE, R. W. "Electrochemical Sensors for Monitoring Hydrogen in Steel". Corrosion, v. 50, n.8, p. 641-647.1994.
- NACE INTERNATIONAL. "Monitoring Internal Corrosion in Oil and Gas Production

- Operations with Hydrogen Probes". Houston, TX: 1995.
- NEUMAIER, B.W.; SCHILLMOLLER, C.M. "What to Do About Hydrogen Blistering". Petroleum Refiner, v.36, n. 9, p. 319-326. 1957.
- PETELOT, D., GALIS, M. F., SULMONT, A., "Corrosive H₂S environments study by hydrogen permeation measurements – Correlation with H.I.C and S.S.C test results", NACE CORROSION/86, paper 165, 165/1-165/10 1986.
- PONTE, H.A.; SILVA, P.R.; FÓFANO, S., "Estudo de Aplicação de Técnica Eletroquímica para Monitoramento da Corrosão em Unidades de FCC", Anais do 6º COTEQ, Salvador, 2002.
- PROENÇA, M. Tese de Doutorado. UNICAMP: 1998.
- SARDISCO, J.B.; WRIGHT, W.B.; GRECO, E.C., "Corrosion of Iron in an H₂S-CO₂-H₂O System: Corrosion Film Properties on Pure Iron", Corrosion, 19 354t-359t. 1963
- SILVA, P.R., "Estudo de Aplicação de Técnica Eletroquímica para Monitoramento da Corrosão em Unidades de FCC". Curitiba, 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná.
- SILVA, P.R.; PONTE, H.A.; FÓFANO, S., "Comportamento Eletroquímico de Filmes de Sulfeto de Ferro sobre Aço Carbono", Anais do 1º Encontro dos Programas de Recursos Humanos para o Setor de Petróleo e Gás Natural do Paraná (PRH/ANP 10 e 24), Curitiba, 2001.
- STRONG, R. C.; MAJESTIC, V. K. e WILHELM, S. M. "Basic steps lead to successful FCC corrosion control". Oil & Gas Journal, v. 89, n. 39, p. 81-84. 1991.
- TRABANELLI, G. "Inhibitors - An Old Remedy for a New Challenge". Corrosion, v. 47, n. 6, p.410-419. 1991.
- WALKER, H.B. "Reduce FCC corrosion". Hydrocarbon Processing, p.80-84. Jan 1984.
- WILHELM, S.M. e ABAYARATHNA, D., "Inhibition of Hydrogen Absorption by steels in wet hydrogen sulfide refinery environments", Corrosion, 50 152-159 1994.
- ZAMANZADEH, M. "Hydrogen sulfide effect on hydrogen entry into iron – a mechanistic study". Corrosion, v. 46, n. 6, p. 460-468. 1990.