

ESTUDO DE CORROSÃO EM SISTEMAS DE TOPO DE UNIDADES DE
DESTILAÇÃO DE PETRÓLEO- AVALIAÇÃO EM LABORATÓRIO DE INIBIDOR
DE CORROSÃO COMERCIAL E AGENTES NEUTRALIZANTES.

João Carlos Gonçalves

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D. Sc.

Prof. Lúcio Sathler, D. Sc.

Dr. Hermano Cezar Medaber Jambo, D. Sc.

Prof. César Vitório Franco, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO DE 2007

GONÇALVES, JOÃO CARLOS

Estudo de Corrosão em Sistemas de
Topo de Unidades de Destilação de Petróleo-
avaliação em laboratório de inibidor de
corrosão Comercial e Agentes neutralizantes
[Rio de Janeiro] 2007

VIII, 74 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,
M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de
Materiais, 2007)

Dissertação – Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE

1. Corrosão em sistema de Sistema de Topo
de unidade de destilação de petróleo

I. COPPE/UFRJ II. Título (Série)

A Deus, por estar sempre presente na minha vida, abençoando-me e indicando o caminho certo a ser seguido.

A meus pais, João Adalberto e Marlúcia, pelo amor, confiança, dedicação e incentivo de sempre. Vocês são os responsáveis por todas as minhas conquistas.

Ao meu irmão, Gelma, pelo seu amor, amizade e apoio incondicional. Durante toda essa jornada de estudo você sempre esteve do meu lado.

Às minhas irmãs Josimá e Josiane pelo amor, amizade e incentivo.

Agradecimentos:

Aos meus **Pais e irmãos**, pelo amor e apoio incondicional, apoiando nas horas mais difíceis. .

Ao professor **José Antônio da Cunha Ponciano Gomes**, pela amizade, dedicação, orientação e confiança demonstrada durante todo o período de trabalho.

Ao professor **Lúcio Sathler** pela dedicação prestada durante todo este trabalho em laboratório.

Ao professor **Luiz Roberto Martins de Miranda** pela colaboração, pela amizade e confiança dispensados em vários momentos.

Aos técnicos **Flávio e Alecir** pela amizade, dedicação, colaboração e principalmente pela alegria no laboratório, fundamental para realização dos experimentos.

Aos meus grandes amigos do laboratório de corrosão **Alysson, Carlos, Daniel, Jaqueline, Jéssica, Jefferson, Roane, Rodrigo e Vítor** agradeço toda amizade, apoio e incentivo durante todo este período.

Ao **CNPq** pelo auxílio financeiro prestado.

E a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DE CORROSÃO EM SISTEMAS DE TOPO DE UNIDADES DE
DESTILAÇÃO DE PETRÓLEO - AVALIAÇÃO EM LABORATÓRIO DE
INIBIDOR DE CORROSÃO COMERCIAL E AGENTES
NEUTRALIZANTES

João Carlos Gonçalves

Fevereiro/2007

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O elevado do grau de acidez dos petróleos processados tem provocado aumento das taxas de corrosão no topo de colunas de destilação atmosférica e a vácuo. Este trabalho apresenta um estudo preliminar que aborda formas específicas de corrosão, voltado para a avaliação de processos de corrosão em sistema de topo de unidade de destilação em laboratório.

O principal objetivo foi realizar um estudo, em nível de laboratório, que possibilitasse pesquisar a corrosão em condições similares às encontradas no sistema de topo. Foram estabelecidas preliminarmente as condições para o meio corrosivo de interesse, o que resultou num meio contendo HCl e também H₂S. Foram avaliados também os efeitos de um inibidor de corrosão comercial, de aminas neutralizantes e de água amoniacal, empregada como agente neutralizante em relação a um aço ao carbono.

Os resultados obtidos indicaram a necessidade de se usar juntamente inibidor de corrosão e agente neutralizante a fim alcançar taxas de corrosão abaixo do valor de desejado, igual a 0,125 mm/ano. Com isso, foi possível concluir que as influências do neutralizante comercial e a água amoniacal na corrosão foram similares.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CORROSION IN OVERHEAD SYSTEM OF OIL DISTILLATION'S
UNITS- EVALUATION OF COMERCIAL INHIBITOR AND
NEUTRALIZER AGENTS IN LABORATORY

João Carlos Gonçalves

February/2007

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical Engineering and Materials Science

The increasing acidity of oil processed by refineries can increase the overhead corrosion rate in atmospheric and vacuum distillation unit. This work presents a preliminary study of this specific corrosion phenomena carried out in laboratory conditions.

The main objective was to establish a basic methodology capable to investigate the corrosion process in similar conditions to those reported in field. The first step was the proposal of a corrosive environment containing HCl and H₂S of well defined concentrations. The effect of a commercial corrosion inhibitor, amines neutralizer and ammoniac water on corrosion rate of a low alloy steel had been evaluated using weight loss and electrochemical techniques.

The results obtained indicated the need of using the inhibitor and the neutralizer together in order to attain a corrosion rate below the threshold value considered, equal to 0,125 mm/year. It was possible to conclude that the influence of the commercial neutralizer and the ammoniac water on corrosion was similar.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introdução.....	1
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica.....	2
2.1. Unidade de destilação.....	2
2.1.1. Processo de destilação.....	3
2.1.1.1. Presença de contaminantes no processo.....	6
2.1.1.2. Condições de Dessalgação.....	6
2.1.1.3. Hidrólise e geração de HCl.....	7
2.1.1.4. Neutralização.....	8
2.1.1.5. Formação de H ₂ S.....	9
2.1.1.6. Formação de sais de amônio.....	9
2.1.2. Sistemas de topo de uma unidade de destilação atmosférica	10
2.2. Mecanismos de corrosão em sistemas de topo da torre de destilação.....	11
2.2.1. Corrosão por ácido clorídrico.....	11
2.2.2. Corrosão dos sais de amônio e de sulfetos.....	12
2.2.3. Corrosão por erosão.....	17
2.3. Métodos de controle de corrosão em sistema de topo.....	18
2.3.1. Eficiência de dessalgação.....	18
2.3.2. Neutralização com aminas	19
2.3.3. Neutralização com água amoniacal e injeção de água de lavagem.....	22
2.4. Inibidores de corrosão de corrosão em sistema de topo.....	24
Capítulo 3. Materiais e métodos.....	25
3.1. Materiais metálicos utilizados.....	25

3.2. Reagentes químicos.....	26
3.3. Métodos experimentais.....	27
3.3.1 Titulação.....	27
3.3.2 Ensaios de perda de massa.....	27
3.3.3 Ensaios de polarização.....	30
Capítulo 4. Resultados e discussão.....	33
4.1. Avaliação geral do processo corrosivo.....	33
4.1.1. Ensaios laboratoriais de perda de massa.....	38
4.1.2. Ensaios de polarização.....	48
4.2. Estudo comparativo dos agentes neutralizantes.....	50
4.2.1. Neutralizante comercial.....	52
4.2.1.1. Ensaios de perda de massa em meio com neutralizante comercial.....	52
4.2.1.2. Ensaios de polarização em meio com neutralizante comercial.....	53
4.2.2. Água amoniacal.....	55
4.2.2.1. Ensaios de perda de massa com adição de água amoniacal.....	56
4.2.2.2. Ensaios de polarização com adição de água amoniacal.....	57
4.3. Análise de efeito do inibidor de corrosão.....	60
4.3.1. Ensaios de perda de massa com emprego do inibidor.....	60
4.3.2. Ensaios de polarização com emprego do inibidor.....	67
Capítulo 5. Conclusões.....	70
Capítulo 6. Bibliografia.....	71

1. INTRODUÇÃO

Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais diversas atividades industriais. Entre as atividades em que a corrosão é um fator muito importante, destacam-se as atividades de refino e processamento de petróleo. Segundo GENTIL (2003), a corrosão se define como sendo a deterioração de um material, normalmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos.

A indústria de petróleo é uma das áreas mais afetadas pelos problemas causados pela corrosão. Em uma refinaria, vários são os locais e os tipos de corrosão existentes, entre eles cabendo citar um setor bastante crítico e economicamente importante: o problema devido à corrosão em sistemas de topo de colunas de destilação atmosférica.

O controle da corrosão nos sistemas de topo de unidades de processamento de óleo cru tem sido um desafio desde os primórdios da indústria do petróleo. Com o passar dos anos, este desafio continua crescendo com o processamento de petróleos cada vez mais pesados e que contém um maior teor de contaminantes, levando conseqüentemente a um ambiente ainda mais corrosivo.

A destilação do óleo cru em uma torre de destilação atmosférica é a primeira etapa do refino e processamento do óleo e, conseqüentemente, estas unidades são mais afetadas por problemas de corrosão. Este processo de destilação consiste na fragmentação e separação do óleo cru em determinados produtos de acordo com a pressão de vapor e o ponto de ebulição de cada produto.

Em uma torre de destilação, a carga bruta antes de entrar na coluna, passa por um processo de dessalgação e posteriormente por um forno de aquecimento, onde o óleo é aquecido a uma temperatura elevada. Após ser aquecido, o óleo é injetado na base da

torre e, de acordo a pressão de vapor dos hidrocarbonetos presentes, os produtos mais leves vão para o topo da torre.

Durante o processo de destilação, alguns contaminantes, presentes no óleo ou formados durante o aquecimento, podem se concentrar na linha de topo e provocar severos problemas de corrosão. Em função disso, em um processo de produção de derivados do petróleo é comum a prática de algumas medidas para evitar e combater possíveis problemas de corrosão.

O objetivo do presente trabalho foi realizar um estudo em laboratório que avalie as influências da concentração de inibidor e da injeção de água amoniacal com e sem inibidor, para o controle de corrosão em condições experimentais que buscam alguma similaridade com aquelas encontradas em sistemas de topo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Unidade de Destilação

Uma unidade de destilação atmosférica é um dos mais importantes se não o mais importante conjunto de equipamentos em uma planta de refino de petróleo. De um modo geral, uma unidade de destilação atmosférica é constituída dos seguintes equipamentos: torres de fracionamentos, retificadores, fornos, permutadores de calor, tambores de acúmulo e refluxo, bombas, tubulações e instrumentos de medição e controle.

A configuração dos equipamentos em uma unidade de destilação de petróleo e também seus métodos de operação são diferentes e variam de refinaria para refinaria. Entretanto, os princípios básicos de operação são os mesmos em todas as unidades de destilação.

2.1.1. Processo de Destilação

O processo em uma unidade destilação, para fins didáticos, pode ser dividido em três seções principais: pré-aquecimento e dessalinização (dessalgação), destilação atmosférica e destilação a vácuo. A presença de uma unidade de pré-fracionamento (pré-flash) em uma unidade de destilação depende necessariamente do volume de carga. Normalmente, adota-se o pré-flash para unidades com grande volume de produção para evitar uma possível sobrecarga nos fornos de aquecimento.

A figura 1 apresenta o fluxograma do processo de destilação de petróleo, apresentando os equipamentos e toda a linha de processo.

Primeiramente, há uma preparação da carga em tanques de armazenamento para que se possam minimizar possíveis problemas de corrosão durante o processo. Nos tanques, a carga passa por agitação, aquecimento e injeção de emulsificante para que ocorra a decantação de sedimentos e drenagem da salmoura. O limitante desse processo é o fato que os petróleos nacionais estão cada vez mais pesados e esse fator, associado a um baixo tempo de armazenamento, leva a geração de um produto com características não ideais para destilação.

Depois dos tanques, já na linha de processo, antes de o óleo entrar no pré-aquecedor, existe normalmente a possibilidade da adição de hidróxido de sódio (soda) com objetivo de evitar uma posterior hidrólise de sais e também formação de HCl. A hidrólise pode ser evitada pela formação dos hidróxidos de cálcio e de magnésio.

Os produtos da adição de soda não são hidrolisáveis e não são corrosivos. Entretanto, existe objeção ao uso de soda cáustica em conseqüências de uma possível fragilização do equipamento em locais onde há aquecimento, contaminação de catalisador e também a possibilidade de formação de coque. Porém, se a soda for

adicionada moderadamente, após a dessalgadora e antes da alimentação, haverá um contato e tempo de mistura prolongado com o óleo, eliminando assim possíveis fragilizações (HAUSLER, R. H., COBLE, N. D., 1972).

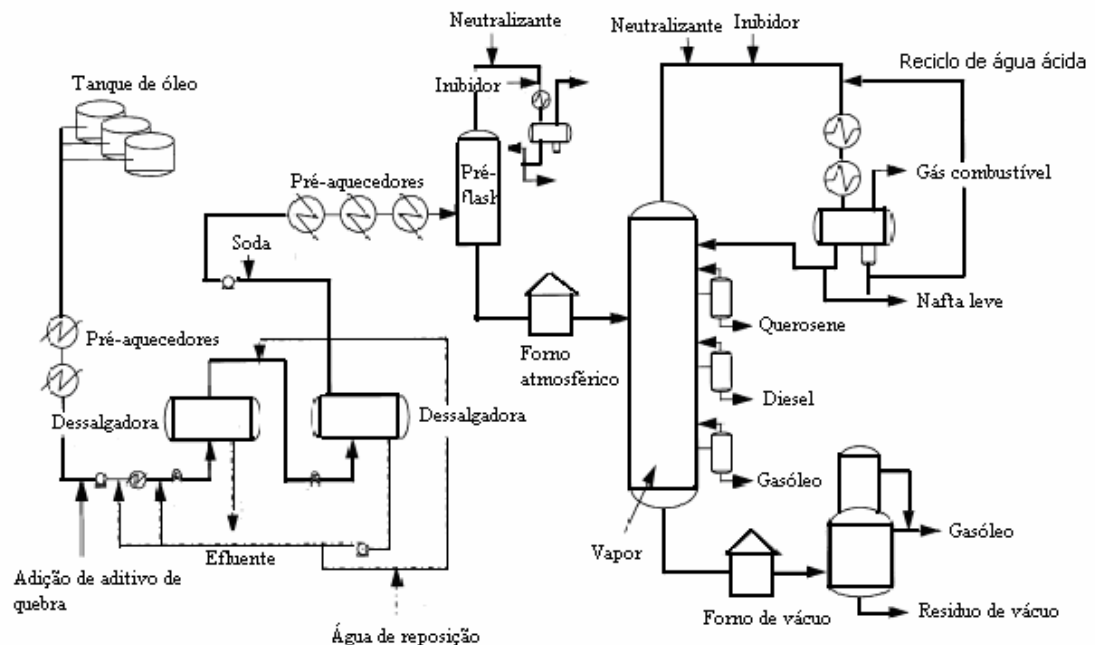


Figura 1: Fluxograma de um processo de destilação de petróleo (BAGDASARIAN *et al.*, 1996)

Na figura 1, nota-se que o óleo passa por uma bateria de pré-aquecimento, onde se prepara o óleo para entrar no processo de dessalgação. Após a dessalgação, o óleo é novamente pré-aquecido e vai para a torre de pré-fracionamento (pré-flash). A fração pesada de óleo do pré-flash é bombeada para o forno de aquecimento, última etapa do processo antes da entrada na torre de destilação atmosférica. A temperatura do forno atmosférico deve ser no máximo de 400 °C para evitar que haja decomposição térmica.

Ao entrar na torre de destilação, o óleo, grande parte no estado vapor, será fracionado em produtos específicos de acordo com a pressão de vapor e temperatura de ebulição de cada produto. A temperatura de ebulição depende da pressão do sistema, sendo que, quanto maior for a pressão da torre, maior será a temperatura de ebulição.

Já dentro da torre, a fração de vapor sobe em direção ao topo e a fração de líquido desce em direção ao fundo da coluna, de acordo com a diferença de densidade de cada mistura líquido-vapor oriunda do aquecimento no forno. Como foi dito anteriormente, o aquecimento pode chegar ao máximo a uma temperatura de até 400°C para evitar deposição térmica de compostos presentes na carga. Sendo assim, as porções leves do vapor, incluindo vapores de HCl, de H₂S e de água, que são os produtos mais voláteis, sobem em direção ao topo e são condensadas em trocadores de calor que se encontram fora da torre.

Em determinados pontos da coluna, os produtos desejados nafta pesada, querosene, gasóleo atmosférico leve e gasóleo atmosférico pesado são retirados da torre em pontos de acordo com as suas respectivas temperaturas limites de destilação.

No topo da coluna, é formado gás combustível e nafta leve; já no fundo, é formado o resíduo atmosférico que posteriormente é enviado para a torre de destilação a vácuo. Entretanto, não se faz necessário descrever aqui o processo de destilação a vácuo, uma vez que o objetivo foi estudar principalmente corrosão no sistema de topo da unidade de destilação atmosférica.

Para estudar o processo de corrosão em sistemas de topo de unidades de destilação de petróleo, cabe aqui enfatizar, em uma revisão bibliográfica mais detalhada, alguns fatores importantes e necessários para se entender este tipo de corrosão. Os fatores importantes relacionados são: i) presença de contaminantes no processo, ii) condições de dessalgação, iii) processo de hidrólise com geração de HCl, iv) neutralização, v) formação de H₂S e vi) formação de sais de amônio.

2.1.1.1. Presença de Contaminantes no Processo

A presença de contaminantes no processo de destilação é um dos fatores que agrava os processos de corrosão em uma unidade de destilação atmosférica. Devido ao baixo tempo de residência do petróleo nos tanques e a grande quantidade de solventes que podem ser adicionados no processo, a carga pode ficar muito contaminada. Sendo assim, precauções devem ser adotadas com o objetivo de minimizar e até mesmo evitar possíveis problemas de corrosão.

Um importante contaminante presente em sistema de topo é H_2S . Contaminantes presentes na carga a ser processada pode ser adicionado ao processo através de águas de processos com qualidade ruim oriundas de outras unidades da refinaria de petróleo. No entanto, No caso do H_2S presente no sistema de topo, grande parte é gerado durante o processo.

2.1.1.2. Condições de Dessalgação

A dessalgação é uma das mais importantes etapas do processo de destilação para o controle de corrosão em sistemas de topo. A dessalgação consiste na remoção de sais, água e suspensões de partículas sólidas, permitindo assim maior flexibilidade operacional em relação aos tipos de petróleos processados e, principalmente, evitando que problemas de corrosão se agravem com a geração de HCl . Sua importância justifica que se faça um sumário dos fundamentos do processo de dessalgação.

Em um processo de dessalgação, o petróleo pré-aquecido, como mostrado na Figura 1, recebe uma corrente de água de processo para misturar com a água residual, sais e sólidos presentes na carga. Uma válvula misturadora provoca o íntimo contato entre a água injetada, os sais e os sedimentos. A seguir, a mistura de petróleo, água e impurezas, já na dessalgadora, passa por um campo elétrico de alta voltagem, mantido entre pares de eletrodos metálicos existentes no equipamento de dessalgação. As forças

de campo assim criadas provocam a coalescência das gotículas de água, formando muitas gotas grandes que, pelo aumento de sua densidade, se precipitam no fundo da dessalgadora, carregando sais e sedimentos.

O grande limitante ao processo de dessalgação é o fato de petróleos oriundos dos tanques estarem muito carregado com resíduos sólidos devido ao baixo tempo de residência adotado na operação. Esse fator prejudica muito o processo de dessalgação, sendo que parte da solução aquosa, que deveria ser efluente da dessalgadora, pode continuar no processo, gerando problemas de corrosão nas etapas posteriores.

Normalmente, com objetivo de facilitar o processo de dessalgação, água de processo é injetada antes da dessalgadora para se juntar à água residual e diluir a carga. É importante ressaltar aqui a importância do nível de controle da interface petróleo/salmoura, uma vez que havendo arraste de água na corrente de petróleo, sua súbita vaporização, que ocorreria na torre, poderia provocar variações de pressão, podendo danificar as bandejas de fracionamento.

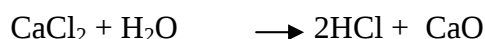
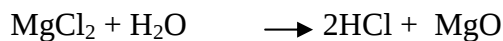
2.1.1.2. Hidrólise e Geração de HCl

A corrosão em sistemas de topo é devida, principalmente, a presença do HCl formado por hidrólise de sais inorgânicos. Geralmente, estes sais consistem de uma mistura de cloreto de sódio, cloreto de cálcio e cloreto de magnésio, com concentrações similares às aquelas encontrada em água do mar (85% NaCl, 10% MgCl₂ e 5% CaCl₂).

O cloreto de sódio é termicamente estável e não se hidrolisa significativamente quando exposto a altas temperaturas. Entretanto, quando o óleo é pré-aquecido, maior parte do MgCl₂ e pequena quantidade de CaCl₂ começam a se hidrolisar em temperatura superior a 120°C, dando origem à formação de vapor de HCl. A uma temperatura de

370°C, aproximadamente 95% de MgCl_2 e 15% de CaCl_2 estão hidrolisados (MERRICK, R. D., AUERBACH, T., 1996, BAGDASARIAN *et al.*, 1996).

Os cloretos de cálcio e de magnésio se hidrolisam de acordo com as seguintes equações (MERRICK, R. D., AUERBACH, T., 1996):



As reações de hidrólise ocorrem em pré-aquecedores e no forno atmosférico, antes da torre de destilação atmosférica. O HCl formado não é corrosivo no sistema de pré-aquecimento devido a água estar presente na fase vapor. Entretanto, na passagem para a parte de cima da coluna e para a linha de topo, o HCl pode ser absorvido por água condensada no permutador de calor e no condensador. Assim, vapores de HCl são absorvidos formando ácido clorídrico condensado que é extremamente corrosivo. Este fato ocorre quando a temperatura atinge o ponto de orvalho da água.

2.1.1.3. Neutralização

A neutralização, também chamada de neutralização sódica, é uma técnica muito utilizada para o controle de corrosão em sistemas de topo. Antes de o óleo entrar no pré-aquecedor, como se pôde ver na Figura 1, existe normalmente a possibilidade da adição de soda, uma vez que, esta prática pode evitar uma posterior hidrólise de alguns sais, devido à formação dos hidróxidos de cálcio e de magnésio. Os produtos provenientes, após a adição do hidróxido, não são hidrolisáveis (HAUSLER, R. H., COBLE, N. D., 1972), VALENZUELA (1999).

As reações são as seguintes:



2.1.1.4. Formação de H₂S

O enxofre que aparece sob a forma de vários compostos presentes no óleo cru pode levar a vários processos de corrosão. Os compostos a base de enxofre presentes no óleo, ao serem aquecidos, geram principalmente H₂S e, talvez, em menor proporção, Mercaptans (R-SH), que são agentes corrosivos (SLATER *et al.*, 1974).

A presença de H₂S no meio pode ser devida, além da sua geração durante processos de aquecimento, também à sua presença na forma de contaminantes oriundos da recirculação de água de processo de outra unidade da refinaria.

2.1.1.5. Formação de Sais de Amônio

Durante um processo de neutralização, principalmente na forma de amônia gasosa, sempre há a possibilidade de formação dos sais de cloreto de amônio no meio. Com a diminuição da temperatura no sistema de topo, com elevada concentração de amônia na fase vapor, há possibilidade de formação de sais de cloreto de amônio. Cloreto de amônio, ao alcançar uma concentração específica, de acordo com o meio e solubilidade, pode haver precipitação do sal e formação de depósitos (HAUSLER, R. H., COBLE, N. D., 1972).

A deposição do sal de cloreto de amônio ocorre quando esse sal se precipita, mas não ocorre na fase líquida (MILLER, 1978). A formação do sal ocorre pela reação do vapor de amônia com o cloreto de hidrogênio ambos na fase vapor, passando posteriormente por uma sublimação para o estado sólido. A deposição ocorre quando o produto iônico formado pelas pressões parciais dos íons de amônio e cloreto for maior do que a constante de estabilidade do sal de cloreto de amônio. Normalmente, a constante de estabilidade dependerá da temperatura do meio. Consequentemente, a

deposição do sal vai depender do conjunto de variáveis: concentrações de amônia e cloretos no estado vapor, e temperatura (PETERSEN *et al.*, 2001).

2.1.2. Sistemas de Topo em Torres de Destilação Atmosférica

Como foi dito, o refino de petróleo é basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados; começando pela destilação atmosférica que consiste em um fracionamento do óleo cru a ser processado em toda e qualquer refinaria. Tal operação é realizada em colunas de fracionamento, de dimensões variadas, que possuem vários estágios de separação ao longo da torre.

O petróleo, proveniente dos tanques de armazenamento, é pré-aquecido e então introduzido numa torre de destilação atmosférica. Os derivados deste fracionamento são, principalmente, gases, GLP, nafta, gasolina, querosene, óleo diesel e resíduo atmosférico. Tais frações, retiradas ao longo da coluna, deverão ser tratadas, para se transformarem em produtos finais, ou ser enviadas como matéria-prima para outros processos de refino, que as beneficiarão.

Uma unidade de destilação atmosférica apresenta, freqüentemente, sérios problemas de corrosão no sistema de topo. O sistema de topo de uma torre de destilação compreende toda tubulação e equipamentos presentes na parte superior da torre. Os equipamentos presentes normalmente são trocadores de calor, condensadores, vasos acumuladores, válvulas e bombas propulsoras.

A figura 2 apresenta um esquema simplificado do sistema de topo de uma unidade de destilação atmosférica, apresentando os pontos aos quais podem ser injetados produtos químicos para combater e controlar possíveis problemas de corrosão no topo.

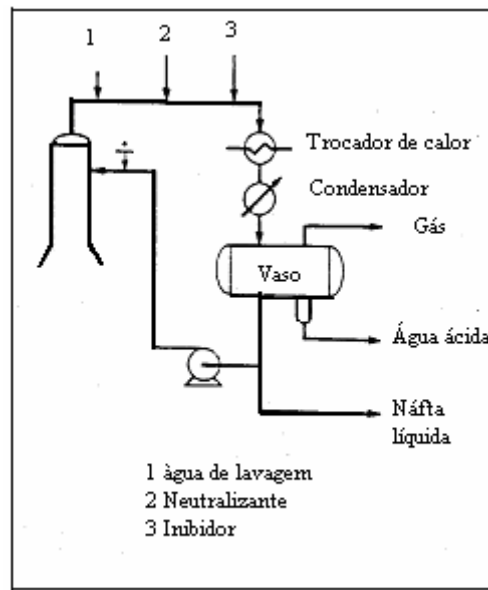


Figura 2: Fluxograma do topo de uma unidade de destilação (MERRICK, 1996)

De acordo com GUTZEIT (2000), a corrosão no sistema de topo é mais severa nos pontos onde se inicia a condensação da água, que se localizam no primeiro trocador de calor do condensador de topo. Neste ponto, a superfície fria do metal leva à condensação da água, e que, em meio contendo HCl, forma um condensado ácido extremamente corrosivo. O pH após a formação da mistura de ácido clorídrico, fica muito baixo, podendo ficar próximo a 1,5, no ponto de condensação da água, (GUTZEIT, 2000).

2.2. Mecanismos de Corrosão em Sistemas de Topo da Torre de Destilação

2.2.1. Corrosão por Ácido Clorídrico

A corrosão nos sistemas de topo de torres de destilação de processamento de óleo sempre foi problemática, mas recentemente esse problema tem se tornado mais freqüente devido os óleos se tornarem cada vez mais pesados. Em alguns casos, a eficiência da dessalgadora é muito baixa, e os problemas incidem no topo devido a

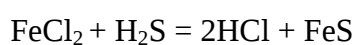
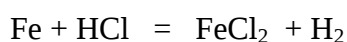
presença de HCl formado. Os problemas de corrosão no topo da coluna são associados, principalmente, a dois tipos: corrosão provocada pelo HCl e corrosão por sais de cloreto de amônio e de aminas (BAGDASARIAN *et al.*, 1996, MERRICK, R. D, AUERBACH, T., 1983, GUTZEIT, 2000).

Segundo MERRICK, R. D, AUERBACH, T., 1983, a corrosão é causada pelo HCl em presença de água líquida. Em tais condições, é formada uma mistura muito ácida e extremamente corrosiva. Além disso, a presença de vapores de ácido clorídrico e alta concentração de amônia gasosa podem também levar a formação de NH_4Cl , mais um agravante, que pode depositar gerando *fouling* em pontos próximos do permutador de calor, na linha de vapor e no condensador do topo (RUE, J. R., EDMONDSON, J.G., 2001).

Na presença de H_2S , o meio se torna muito mais complexo, ficando muito agressivo (LITTLE, R.S., ANEROUSIS, J.P., 1983). Uma das maneiras de se controlar corrosão em meio de H_2S é a injeção de um agente neutralizante podendo ser amina neutralizante ou água amoniacal juntamente com um inibidor.

2.2.2. Corrosão dos sais de amônio e de sulfetos

Segundo LITTLE, R.S., ANEROUSIS, J.P. (1983), além do ácido clorídrico e sais de cloreto de amônio formados, existe o inconveniente do H_2S . O ácido clorídrico formado a partir da hidrólise dos sais que não foram retidos na dessalgadora vai para o topo da torre. No topo, a corrosão do ferro ocorre de acordo com as seguintes reações:



A primeira equação mostra o HCl produzido na primeira corrosão do ferro. O H_2S , posteriormente consome o $FeCl_2$ para formar HCl e FeS, como mostrado na segunda equação. Com isto, há a regeneração de HCl e o ciclo é repetido, e mais corrosão é provocada, logo em presença de HCl há um ciclo de corrosão mesmo em baixas concentrações de cloreto (BAGDASARIAN *et al.*, 1996, COUPER, A. S., 1964).

A presença de H_2S , comumente presente no petróleo, é um fator bastante complexo. Mesmo sendo um agente bastante agressivo, pode diminuir a taxa de corrosão com a formação de um filme de FeS protetor (COUPER, A. S., 1964).

Juntamente com o inibidor de corrosão, o filme de FeS pode evitar significativamente o efeito agressivo do HCl. A formação e o tipo de filme formado estão associados à concentração de H_2S e ao pH do meio, que são variáveis interligadas (HAUSLER, R. H., COBLE, N. D., 1972).

A estrutura do filme de sulfeto formado pode ser avaliada a partir de um diagrama de Pourbaix (MIRANDA, L. R., 1974, POURBAIX, M., 1966). De acordo com a figura 3, nota-se que a natureza do filme de sulfeto depende do pH do meio.

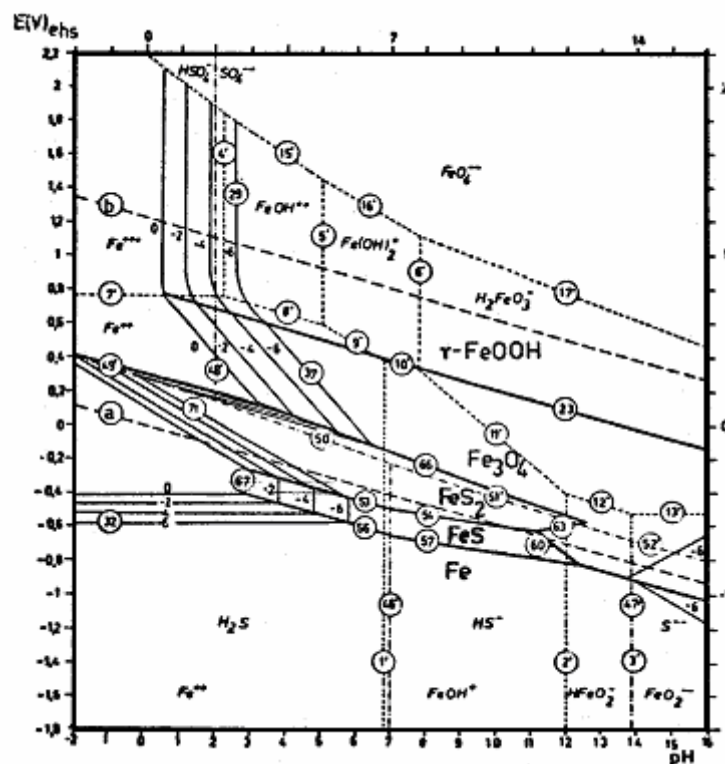


Figura 3: Diagrama de Equilíbrio E-pH do sistema Fe-S-H₂O. Corpos sólidos considerados: Fe, FeS, FeS₂, Fe₃O₄ e γ-FeOOH (MIRANDA, 1974).

Um outro problema também presente no sistema de topo é a formação de *fouling*, incrustações que se formam devido à presença de sais que depositam no topo. Estes sais são, geralmente, sais de cloreto de amônio. Segundo RUE, J.R., EDMONDSON, J.G. (2001), incrustações podem ocorrer em áreas próximas ao permutador de calor, na linha de topo e no condensador.

A dessalgação é um dos meios de diminuir e até mesmo controlar a quantidade dos sais hidrolisáveis. Algumas refinarias utilizam duas dessalgadoras em série exatamente para aumentar a eficiência na remoção dos sais e evitar a injeção de soda. Entretanto, mesmo com eficiente dessalgação, normalmente resíduos de sais ainda são encontrados no topo, em níveis que podem posteriormente causar *fouling* e problemas de corrosão.

Algumas variáveis que influenciam na dessalgação são bem conhecidas na literatura (BAGDASARIAN *et al.*, 1996, BRADEN, V. K., PETERSEN, P. R., 1998). Alguns estudos têm mostrado que mesmo com duas dessalgadoras em operação e com boa eficiência, é possível encontrar elevada concentração de cloretos no sistema de topo. Mesmo com boa eficiência no processo de dessalgação, a utilização de duas dessalgadoras em série, ainda se verificou elevadas concentrações de cloreto no sistema de topo (BINFORD, M. S., HART, P. R., 1995, DION, M.A., 1995).

Deve-se ressaltar a interação entre o pH e concentração de H_2S , como no trabalho de HAUSLER, R. H., COBLE, N. D., (1972), que apresenta uma relação entre as duas variáveis. Ainda em relação à presença de H_2S , POURBAIX (1966) faz um estudo sobre o filme de sulfeto de ferro que pode ser formado no meio, podendo atuar como uma camada protetora contra corrosão.

Como já foi dito, o pH do meio é um fator muito importante, uma vez que a estrutura do filme protetor dependerá do pH. O pH não pode ser muito inferior a 6, ou então há dissolução do filme protetor de FeS (GUTZEIT, 2000).

A presença de HCl , diretamente relacionada ao pH do topo, é sem dúvida, o fator mais prejudicial para o controle de corrosão no sistema de topo. A figura 4 mostra a influência do pH na taxa de corrosão.

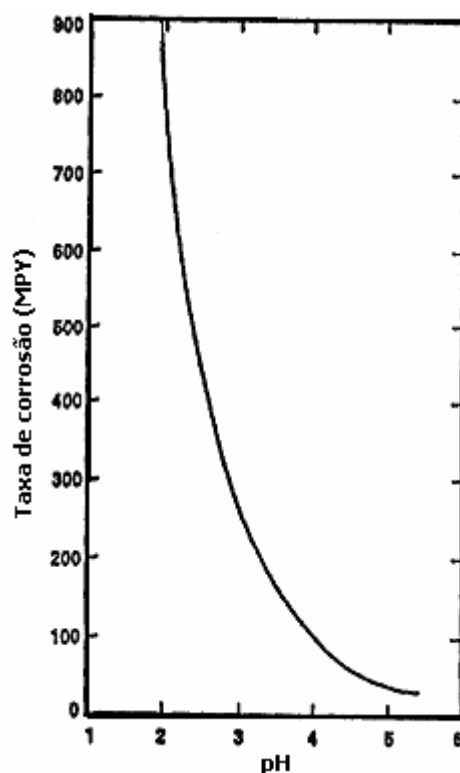
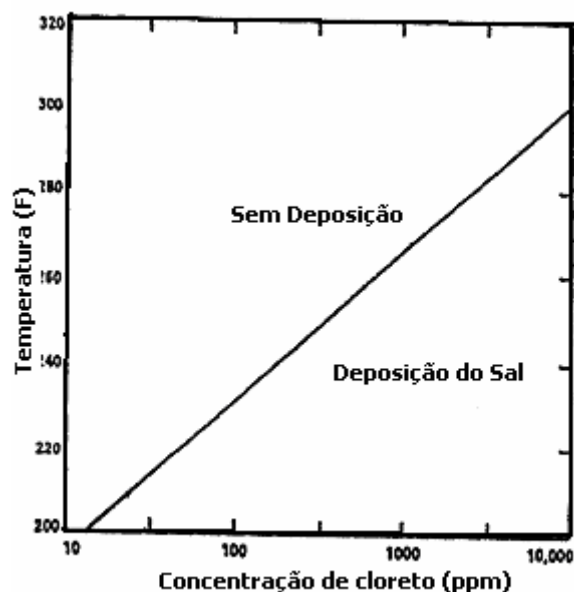


Figura 4: Efeito do pH na corrosão do aço carbono por ácido clorídrico diluído à temperatura de 57°C (GUTZEIT, 2000)

Os sais formados no topo da unidade de destilação geralmente são higroscópicos, o que favorece o processo de corrosão. Estes sais, além de serem corrosivos, podem entupir tubulações e trocadores de calor impedindo o fluxo contínuo. O combate à deposição de sais é feito com a injeção de água de lavagem (GUTZEIT, 2000).

Como se pode ver na Figura 5, a deposição de sais é favorecida quando há condições de elevadas concentrações de HCl em altas temperaturas. Logo, quanto maior for a concentração de cloretos presentes no sistema de topo, maior será a possibilidade de formação de cloreto de amônio e com isso pode gerar problemas gravíssimos de corrosão sob depósito. Portanto, em sistemas de topo de unidades de destilação, com elevadas concentrações de cloretos, maior será a incidência de corrosão sob depósito, uma vez que ocorrerá uma maior formação de sais de NH_4Cl .



‘Figura 5: Efeito da concentração de cloreto presente no topo da torre de destilação com temperatura abaixo da qual pode formar e depositar o sal de cloreto de amônio (GUTZEIT, 2000)

2.2.3. Corrosão por Erosão

A corrosão por erosão não se encontra entre os principais tipos presentes no sistema de topo em documentos de referência para análise de confiabilidade e planejamento de inspeções (API 571, 2003). No entanto, pode-se especular que características específicas de projeto e controle de vazões inadequado podem proporcionar alguns problemas de corrosão por erosão em sistemas de topo.

A alta velocidade no sistema de topo pode causar erosão nos primeiros tubos de entrada do permutador de calor. A velocidade pode não ser elevada o suficiente para provocar erosão, no entanto, pode ser alta suficiente para remover a camada protetora de filme de sulfeto. Para se evitar esse tipo de problema adota-se como solução tecnológica a instalação de uma chapa intermediária para amortecimento do jato na entrada do condensador de calor. Segundo GIESBRECHTT *et al.* (2002), na entrada do casco do condensador de calor a velocidade sugerida é de 12,2 a 15,2 m/s.

2.3. Métodos de controle de corrosão em sistema de topo

Para reduzir a corrosão em sistemas de topo, vários recursos são utilizados:

- Manutenção de máxima eficiência de dessalgação
- Injeção de um agente neutralizante à base de amina
- Uso de inibidores de corrosão
- Injeção contínua ou intermitente de água amoniacal

De acordo com muitos autores, a base de se controlar a corrosão em sistemas de topo é impedir o ataque ácido da superfície metálica pelo HCl. O ataque à superfície metálica do metal ocorre em meio ácido em presença de ácido clorídrico. O uso de um agente neutralizante, seja um comercial ou um agente neutralizante a partir de uma mistura de água amoniacal, faz com que o pH na superfície metálica se eleve evitando o ataque ácido.

O uso de inibidor de corrosão é devido principalmente à presença do cloreto. Em presença de inibidor, há a formação de um filme protetor que iniba a corrosão. Quando há uma formação do filme de inibidor, o cloreto não consegue atuar na superfície metálica (PHILIP, R. PETERSEN, D., 1996).

2.3.1. Eficiência de dessalgação

A corrosão em sistema de topo, mesmo sendo um problema relativamente complexo, pode ser minimizada com a prática de algumas técnicas de monitoramento e também com análises em pontos específicos. As análises do óleo cru antes e depois da dessalgadora, e também da água efluente da dessalgadora e do tambor do topo, resultante do condensador, são essenciais para monitorar e controlar a corrosão no sistema de topo.

Uma informação adicional em termos de controle de corrosão também pode ser obtida a partir de uma análise do coeficiente de troca de calor e da eficiência da destilação. Tanto a eficiência de destilação, quando o coeficiente de troca térmica traz uma informação importante quanto à formação ou não de incrustações que diminuem o coeficiente de troca térmica e conseqüentemente podem provocar corrosão sob depósito (COUPER, 1964).

Uma dessalgação eficiente pode remover de 90 a 99% dos sais solúveis em água. Frequentemente se utiliza água de lavagem oriunda do craqueamento catalítico ou de outro processo, após um tratamento para diluição de sulfetos e possíveis contaminantes, para auxiliar no processo de dessalgação. A eficiência deste processo depende também das propriedades do óleo, da temperatura e pressão de dessalgação, do tempo de residência do processo e da vazão e qualidade da água de lavagem (BAGDASARIAN, *et. Al.*, 1996).

A dessalgação é um ponto crucial com relação aos possíveis problemas de corrosão (VALENZUELA 1999). Sendo um processo muito importante, deve ser controlado com muita atenção. A temperatura, por exemplo, atua significativamente na eficiência da emulsão para separação da água e óleo. Algumas unidades européias utilizam duas dessalgadoras exatamente para aumentarem a eficiência e diminuïrem a magnitude dos problemas de corrosão nos sistemas de topo.

2.3.2. Neutralização com Aminas

A escolha do agente neutralizante é fundamental para um bom controle do pH. Durante muito tempo, a amônia gasosa foi o principal agente neutralizante utilizado na maioria das refinarias. Entretanto, devido à formação e a precipitação do sal de cloreto de amônio, a amônia gasosa vem sendo aos poucos substituída por misturas de amina.

Além dos problemas com a formação de sais, a amônia gasosa tem outro inconveniente, que é a possibilidade de gerar corrosão sob tensão em condensadores e trocadores de calor à base da liga de cobre (COUPER, 1964).

Uma das desvantagens da amônia é a sua baixa solubilidade em água a altas temperaturas. Isso significa dizer que a amônia gasosa, próxima do ponto de orvalho da água, onde se inicia a sua condensação, torna-se ineficiente para o controle do pH. Portanto, como o HCl é muito solúvel em água, o meio torna-se uma solução aquosa bastante ácida e a amônia gasosa não pode evitar a significativa diminuição do pH.

Em LITTLE, R.S., ANEROUSIS, J. P. (1977), há um estudo comparativo entre alguns neutralizantes dos quais faz parte a amônia gasosa e uma mistura de aminas. Existem algumas desvantagens em relação o uso da amônia gasosa para neutralização. A principal desvantagem da amônia gasosa é o controle do pH dentro do limites desejados. Sendo volátil, a amônia gasosa é naturalmente problemática para injeção e para o controle do pH. Este problema pode ser visualizado, na figura 6, quando se analisa a curva de titulação da amônia gasosa; mostrando que uma pequena variação na concentração de amônia, pode levar a uma grande variação de pH, o que torna bem complicado o controle de pH (LITTLE, R.S., ANEROUSIS, J. P.,1977).

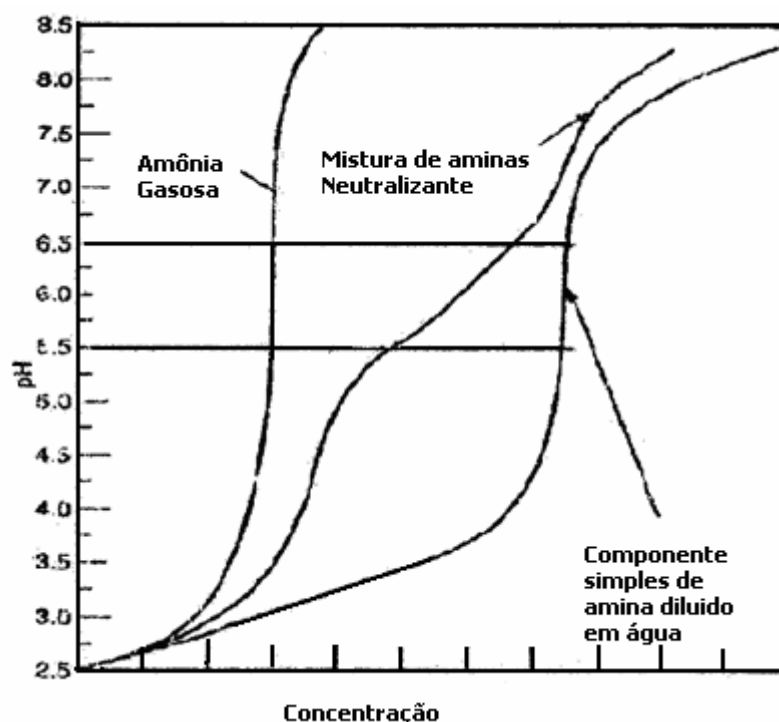


Figura 6: Curvas de neutralização em um sistema de topo, utilizando amônia gasosa, mistura de amina e um componente de amina diluído em água como neutralizantes (Little, R.S., Anerousis, J. P., 1977)

Quando o pH entra em uma faixa alcalina, há acúmulo de depósito de cloreto de amônio. Normalmente, os depósitos de cloreto de amônio formados são higroscópicos, e aceleram muito o processo corrosivo. Sob os depósitos formados, ocorrem ataques de corrosão por pites e uma rápida perfuração da tubulação e equipamentos.

No mesmo estudo anterior, figura 6, uma mistura de aminas apresenta várias vantagens em relação ao uso de amônia gasosa como agente neutralizante. A maior vantagem é sua facilidade para controlar o pH em várias faixas desejadas.

O uso de amônia gasosa como agente neutralizante pode apresentar alguns problemas quanto ao controle de pH. Segundo JAMBO *et al.*(2002), o uso de medidores de pH on-line e automação do sistema de injeção de amônia gasosa é uma das maneiras de minimizar os problemas gerados quando há injeção de amônia em excesso. Sendo uma base forte, um excesso de amônia ou um controle ineficiente de pH pode provocar corrosão sob tensão nos trocadores de calor a base de cobre.

Normalmente, os sais formados pelas aminas são solúveis nos hidrocarbonetos e evitam a deposição. As aminas possuem baixa volatilidade. Isto, junto à alta estabilidade dos sais de cloreto de aminas que possuem ponto de fusão entre 66 e 105°C, torna a mistura de amina um excelente neutralizante. Em geral, o pH de um condensado do vapor de água na seção de topo deve ficar entre 5,5-6,5 considerado uma faixa de pH de controle (BAGDASARIAN, *et. Al.*,1996).

O valor ótimo de pH pode ser estabelecido empiricamente pela técnica de monitoramento por sondas. Um completo programa de monitoramento inclui análise de água (para pH, cloretos e dureza), análise de hidrocarbonetos (inibidores residuais e metais), medidas de taxa de corrosão e ensaios não destrutivos. Normalmente, o agente neutralizante é injetado na linha do topo antes da condensação da água.

Segundo VALENZUELA (1999), o método tradicional de controle de corrosão em topo, quando baseado somente nas análises de água e de íons, é inadequado, podendo, em alguns casos, indicar erroneamente uma condição de controle de corrosão. Portanto, é necessário um bom conhecimento das propriedades termodinâmicas das aminas e dos sais formados para evitar dosagem excessiva de amina e consequentemente, uma deposição de sais de amina que também podem gerar corrosão.

2.3.3. Neutralização com Água Amoniacal e injeção de água de lavagem

A injeção de água de lavagem é uma maneira econômica e prática de evitar a formação de *fouling* e controlar o pH para o sistema de topo. Segundo PETERSEN *et al.* (2005), a injeção de água apresenta resultado bastante eficaz para o combate à formação de *fouling* e consequentemente corrosão por deposição de cloreto de amônio.

A injeção de água de lavagem pode levar tanto a um bom, como também a um mal resultado, dependendo da qualidade da água utilizada. Se a água contiver oxigênio, pode

acelerar muito o processo de corrosão. Deve-se então ter muita atenção na certificação da qualidade da água de recirculação utilizada, garantindo que a água seja isenta de contaminantes e resíduos que possam gerar incrustações e diminuir a eficiência do trocador de calor.

Água de lavagem pode ser injetada na linha do topo. A taxa ideal de injeção de água é de 5-10% do fluxo do topo (BAGDASARIAN *et al.*, 1996). Uma vazão excessiva de água pode levar a uma baixa eficiência de separação no tambor do topo e parte dessa água pode retornar à torre com o refluxo, podendo gerar corrosão em pratos da torre e na linha do topo. Portanto, com devida atenção às propriedades mecânicas e balanços químicos, a água amoniacal oriunda da torre de água ácida pode ser uma excelente alternativa como neutralizante no controle de corrosão.

A eficiência de uma unidade que utiliza água amoniacal (uma água de lavagem rica em amônia) no combate à formação de sais está associada ao volume de trabalho e a distribuição da água na unidade. Para um bom controle à formação de *fouling*, não é permitida a formação de zonas de estagnação, o que poderia propiciar a formação e a precipitação de sais. Em unidades de destilação, um erro de projeto pode levar a formação de sais nos trocadores de calor de topo (RUE, J.R., EDMONDSON, J.G., (2001).

A água amoniacal pode desempenhar dupla função em um sistema de topo. Sendo uma água rica em amônia, além de carrear um possível sal de cloreto de amônio formado na fase vapor, a água amoniacal pode também, como já disse, desempenhar também a função de agente neutralizante no ponto de orvalho da água.

2.4. Inibidores de Corrosão em sistema de topo

Segundo GENTIL (2003) um inibidor de corrosão é uma substância ou mistura de substâncias que, quando em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão. A escolha do inibidor envolve uma série de fatores; o primeiro é a causa da corrosão no sistema, seguido do custo, mecanismos de ação e por fim as condições adequadas para utilização.

Os inibidores de corrosão podem ser classificados em inibidores anódicos, catódicos, mistos e de adsorção. Entre os tipos citados, os mais indicados para proteger peças metálicas em meio ácido são os inibidores de adsorção. As películas de proteção geradas pelos inibidores de adsorção são afetadas por diversos fatores, tais como velocidade do fluido, volume e concentração de inibidor usado para o tratamento, temperatura do sistema, tipo de substrato eficaz para adsorção do inibidor e superfície metálica e a composição do fluido no sistema.

Vários inibidores podem atuar na inibição da corrosão no topo. A maioria necessariamente interage com o filme de sulfeto; um mecanismo detalhado de inibição é muito complicado. Normalmente, o inibidor é aplicado na linha de topo após ser completamente misturado com hidrocarbonetos (MERRICK, R. D., AUERBACH, T., 1983).

De acordo com HAUSLER *et al.* (1970), a interação de inibidores, usualmente aminas, na superfície impede a troca de íons. Na literatura, verifica-se a existência de uma série de variáveis que influenciam significativamente a eficiência de adsorção do inibidor, sendo uma dessas variáveis o pH (NOTTES, 1966).

Os inibidores ativos em presença de H_2S são geralmente aminas gordurosas, amidas de ácidos graxos e aminas ou derivados orgânicos de amina cíclica. HACKERMAN, N., COOK, E. L. (1950) investigou a utilização da amina como

inibidor em meio ácido e observou que a concentração efetiva de inibidor se encontra na faixa 0-1% de inibidor, que é uma concentração bem superior à concentração verificada na indústria de petróleo. No entanto, não se pode afirmar que o resultado apresentado por Hackerman e Cook seja obtido para condições neutras.

Em pH menores que 4, os inibidores a base de amina tornam-se protonados e mais solúveis em água, o que, conseqüentemente, diminui a atração do inibidor com a superfície metálica. Quanto mais protonada estiver amina em meio ácido, maior será a taxa de dessorção do inibidor e conseqüentemente menor será a sua eficiência de inibição (PHILIP, R., PETERSEN, D., 1996).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, será apresentada uma descrição dos materiais e métodos utilizados em laboratório, apresentando também os procedimentos adotados para realização dos experimentos.

3.1. Materiais Metálicos Utilizados

Como os materiais predominantes em componentes dos sistemas de topo são aços carbono, foram utilizados nos ensaios de corrosão o aço UNS-G41300 e o aço UNS-G10200, esse último bastante comum e de composição química conhecida. A especificação do aço UNS-G41300 é apresentada na tabela 3.

A composição química do aço UNS-G41300 foi determinada por meio de análise de Espectrometria de emissão óptica. O aço UNS-G41300 é utilizado na indústria do petróleo principalmente em meios contendo H_2S e apresenta uma estrutura de martensita revenida na totalidade de material.

Tabela 3: Composição química de aço UNS-G41300 (% em peso)

C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Nb	Ti	V
0,27	<0,01	0,012	0,25	0,82	0,014	0,88	0,44	<0,002	0,006	0,005

3.2. Reagentes Químicos

A mistura utilizada para a formulação de um meio ácido foi preparada a partir de água destilada, ácido clorídrico (HCl) 36,7% P.A. MERCK, sendo esse meio saturado ou não com ácido sulfídrico (H₂S) gerado a partir de uma reação de sulfeto de ferro (FeS) e ácido sulfúrico 10 N.

A geração de H₂S foi a partir de um sistema montado em laboratório. O H₂S gerado a partir de uma reação de sulfeto de ferro triturado e ácido sulfúrico foi borbulhado em uma solução de HCl 40 ppm em presença de amônia para controle de pH. A saturação da solução com H₂S foi obtida com o borbulhamento de H₂S aproximadamente 3 horas até a saturação.

Os reagentes utilizados com objetivo de neutralização e controle de corrosão foram:

- Mistura de aminas neutralizantes de origem comercial.
- Amônia em solução aquosa
- Inibidor comercial à base de imidazolina.

A composição estequiométrica dos constituintes no meio será detalhada mais a diante, uma vez que a determinação de uma composição química característica que pudesse representar as condições de topo também foi objeto de estudo.

Os reagentes químicos utilizados no controle de corrosão foram misturas de amina neutralizante comercial e um inibidor comercial à base de imidazolina. Tanto o agente neutralizante comercial, quanto o inibidor de corrosão, foram fornecidos por uma

empresa que atua em atividade de controle de corrosão em refinarias nacionais de petróleo.

3.3 Métodos Experimentais

3.3.1. Titulação

Primeiramente, com intuito de formular um meio que pudesse ser representativo às condições encontradas no topo, foram coletados dados de campo que serviram para formular uma concentração base de 40 ppm de cloretos.

A titulação volumétrica foi o método quantitativo utilizado para quantificar as composições. Para avaliar a eficiência tanto do agente neutralizante comercial, quanto da solução de água amoniacal 1000 ppm de amônia, preparada em laboratório, foram construídas curvas de titulação que possibilitassem a comparação entre os dois agentes neutralizantes para avaliar o efeito na neutralização.

3.3.2. Ensaio de Perda de Massa

Para os ensaios de perda de massa, foram utilizados corpos-de-prova confeccionados no laboratório de corrosão UFRJ/COPPE/PEMM. Os corpos-de-prova, que possuíam forma de paralelepípedo, com dimensões médias de 20,0 x 9,5 x 5,0 mm, com um furo central de 0,30 mm de diâmetro.

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa foram cortados, limpos e lixados com lixas de granulação 100 e 220 em sequência. Após a preparação completa dos corpos-de-prova, estes eram armazenados em óleo redutor para mantê-los conservados até o momento em que seriam utilizados nos ensaios de perda de massa. Antes da realização de cada ensaio, os corpos-de-prova eram retirados do óleo, imersos

em xileno para retirada do óleo, imersos em acetona e por último, imersos em álcool antes de serem secados.

Os ensaios de perda de massa são realizados em autoclaves cilíndricas revestidas com teflon e com capacidade de 400 mL, mostradas na Figura 7. Os corpos-de-prova, após preparação prévia necessária, foram então instalados em carretéis a serem colocados nas autoclaves. Cada carretel, como pode ser visto na Figura 8, acomoda três corpos-de-prova. Em cada autoclave, os três corpos-de-prova são submetidos às mesmas condições físico-químicas.

Dando continuidade aos ensaios de perda de massa; após a preparação, pesagem e acomodação dos respectivos corpos-de-prova em cada carretel, estes são então colocados em suas respectivas autoclaves. Cada autoclave possui uma numeração específica, cujo objetivo foi a identificação de cada ensaio.



Figura 7: Autoclave utilizada nos ensaios de perda de massa



Figura 8: Carretel com os corpos-de-prova



Figura 9: Estufa utilizada nos ensaios de perda de massa

As autoclaves são então acomodadas na estufa, mostrada na figura 9. Ao receber as autoclaves, a estufa já estava previamente aquecida à temperatura de 90°C. Depois de fechada e ligado o sistema de rolos da estufa, que garantiam a agitação, iniciava-se o ensaio de perda de massa. Cada ensaio durava-se 6 horas; tempo esse que os corpos-de-prova mantinham-se expostos continuamente ao meio de ensaio.

Para os ensaios de perda de massa, cada ensaio teve uma duração de 6 horas. O meio de corrosão, foi sempre uma solução líquida de HCl em um pH que estaria relacionado com a concentração de HCl e ao de agente neutralizante presente, quando presente, sempre à mesma temperatura de 90° C

Após um tempo de ensaio de 6 horas, as autoclaves eram retiradas da estufa e resfriadas em água corrente. Depois de resfriadas, as autoclaves eram levadas para uma capela onde esta era aberta e os corpos-de-prova eram retirados. Cada corpo-de-prova era lavado com auxílio de uma escova com cerdas finas, desengraxado, rinsado com álcool, secos, pesados novamente e inspecionados visualmente.

O resultado dos ensaios de perdas de massa foi expresso em taxa de corrosão. A taxa de corrosão de cada corpo-de-prova foi calculada conforme procedimento estabelecido na Norma ASTM G1-72, ou seja, baseado na variação de massa (perda de massa) e a área inicial de cada corpo-de-prova.

O cálculo das taxas de corrosão pode ser obtido a partir das seguintes equações:

$$\text{Taxa de corrosão} = (K \times W) / (A \times t \times d)$$

Onde:

K = Constante de conversão (para mpy = $3,45 \times 10^6$, para mm/ano = $8,76 \times 10^4$)

W= Perda de massa, em g

A= Área, em cm^2

t = Tempo de exposição, em horas.

d = Densidade, em g/cm^3 .

O desempenho do inibidor pode ser medido pela sua eficiência em reduzir a taxa de corrosão. A eficiência do inibidor pode ser calculada por:

$$E = (T_0 - T_i) / T_0 \times 100\%$$

Onde:

E = eficiência do inibidor

T_0 = taxa de corrosão sem inibidor

T_i = taxa de corrosão com inibidor

3.3.3. Ensaios de Polarização

Os ensaios de polarização foram realizados em um Potenciostato-Galvanostato Omnimetra Modelo PG05, por meio da técnica potencioestática, com variação manual do potencial. Também foram realizados ensaios em um equipamento digital modular AutoLab/PGSTAT30, gerenciado pelo software General Purpose Electrochemical System, versão 4.9 – Eco Chemie B.V.

Foram realizadas curvas de polarização anódica em meios corrosivos variados, analisando assim quais seriam as variáveis que realmente poderiam influenciar no aumento da densidade de corrente anódica. Os ensaios foram todos realizados em uma célula de vidro com capacidade de 400 mL, contendo uma solução termostatzada na temperatura de 90°C. A solução era mantida na temperatura desejada com auxílio de uma fita de aquecimento térmico, como mostra a Figura 10. Durante os ensaios de polarização, o controle de temperatura permitia oscilações em torno de um grau, para mais ou para menos em relação à temperatura de controle ajustada.



Figura 10: Célula de polarização eletroquímica com eletrodo rotatório

Nos ensaios de polarização, foi utilizado como contra-eletrodo um fio de platina e como referência um eletrodo de calomelano saturado. No entanto, devido à temperatura dos ensaios superior a 60°C, foi montada uma ponte salina de algodão, uma vez que em temperaturas superiores a 60°C inicia-se a deterioração do eletrodo de referência de calomelano saturado.

Na montagem da ponte salina, foi utilizado um capilar reto de vidro com diâmetro de aproximadamente 4 mm e 5 cm de comprimento. O capilar de vidro teve seu interior

compactado com algodão umedecido com KCl, de forma a não permitir a formação de bolha de ar quando utilizado. A ligação entre o eletrodo de calomelano saturado e a ponte salina foi feita por meio de uma mangueira de silicone.

Os ensaios de polarização foram realizados tanto em meios estagnados, sem agitação, quanto em meios agitados. Os ensaios de polarização em meio estagnado foram realizados em um Potenciostato-Galvanostato Omnimetra Modelo PG05 e os corpos-de-prova de aço UNS-G41300 utilizados apresentavam uma área exposta de $0,90 \text{ cm}^2$.

Os ensaios de polarização realizados em meios agitados foram realizados com auxílio de um eletrodo rotatório com uma rotação de 118 rpm. Nos ensaios realizados em meios agitados, devido à complexidade e a dificuldade na confecção de um novo eletrodo rotatório do aço UNS-G41300, fez-se necessário o uso de um par de eletrodos rotatórios de aço UNS-G10200 que já se encontravam disponíveis no laboratório. O aço UNS-G41300 foi o material com o qual foram realizados os ensaios de polarização, em meio estagnado e todos os ensaios de perda de massa.

Diferentemente dos ensaios de polarização em meio estagnado, os ensaios de polarização em meios agitados foram realizados no Equipamento modular Autolab/PGSTAT30 mostrado na figura 11, gerenciado pelo software GPES—General Purpose Electrochemical System, versão 4.9 – Eco Chemie B.V. Nos ensaios de polarização eletroquímica realizados em meios agitados, devido à diferença em forma e tamanho dos corpos-de-prova, estes apresentavam uma área exposta média de $0,57 \text{ cm}^2$, sendo submetidos a polimento com lixas de água granulométrica 100, 220. Ao final, os corpos-de-prova tiveram suas bordas impermeabilizadas com esmalte e depois de secos, tinha as suas áreas medidas com um paquímetro.



Figura 11: AutoLab/PGSTAT30, gerenciado GPES –, versão 4.9 – Eco Chemie B.V. utilizado nos ensaios de polarização em meios agitados

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação geral do processo corrosivo

Como parte inicial dos resultados e discussão, será apresentada a análise que levou a determinação da composição de um meio de ensaio que fosse similar às condições encontradas no topo de uma unidade de destilação.

Para identificação e caracterização de um meio que pudesse representar as condições e concentrações de um sistema de topo, dados de inspeção em refinarias de petróleo foram coletados em duas refinarias nacionais. Os dados oriundos das refinarias apresentavam valores de concentrações de cloretos, sulfetos e amônia presentes no condensado do vaso acumulador do sistema de topo de colunas de destilação atmosférica.

Os dados apresentados nas figuras 12, 13, 14 e 15 correspondem a informações fornecidas pela REFINARIA A. Os dados de concentrações de amônia, sulfetos, cloretos, e pH do condensado do sistema de topo são coletados durante as inspeções de equipamentos realizadas nas refinarias. Na figura 12, nota-se que a concentração de

sulfeto se encontra na faixa de 50 a 1200 ppm; já a concentração de amônia se encontra na faixa de 50 a 850 ppm como pode ser visto na figura 13.

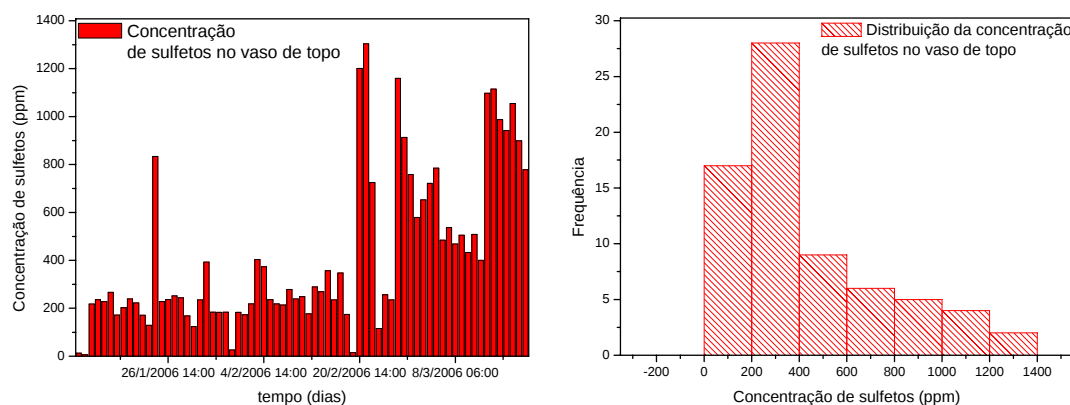


Figura 12: Variação da concentração de sulfetos em água ácida do vaso acumulador do topo com o tempo em uma refinaria nacional (REFINARIA A)

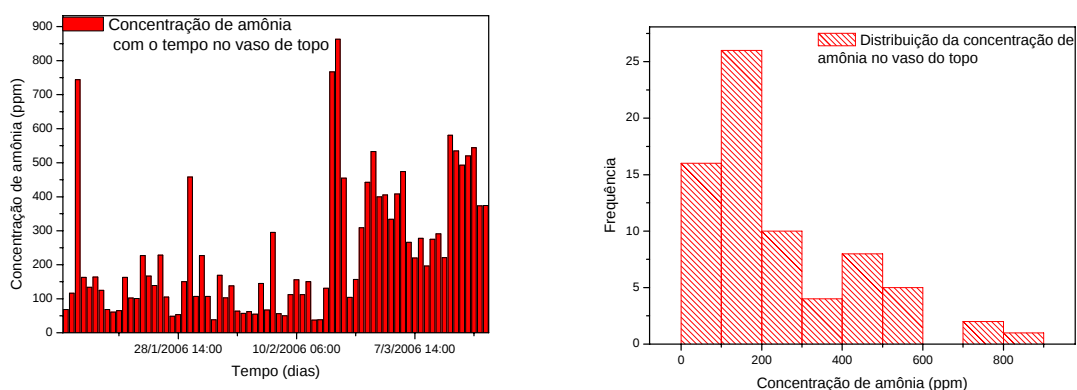


Figura 13: Variação da concentração de amônia com o tempo na água ácida de um vaso acumulador do topo em uma refinaria nacional (REFINARIA A)

Os dados de concentração de cloretos, importante indicação da incidência de corrosão no sistema de topo, são apresentados na figura 14. Os dados de concentração de cloretos não são muito representativos, uma vez que poucos dados estavam

disponíveis. No entanto, mesmo assim vale citar que a concentração de cloreto variou de 20 a 350 ppm para a concentração de cloretos no condensado de topo.

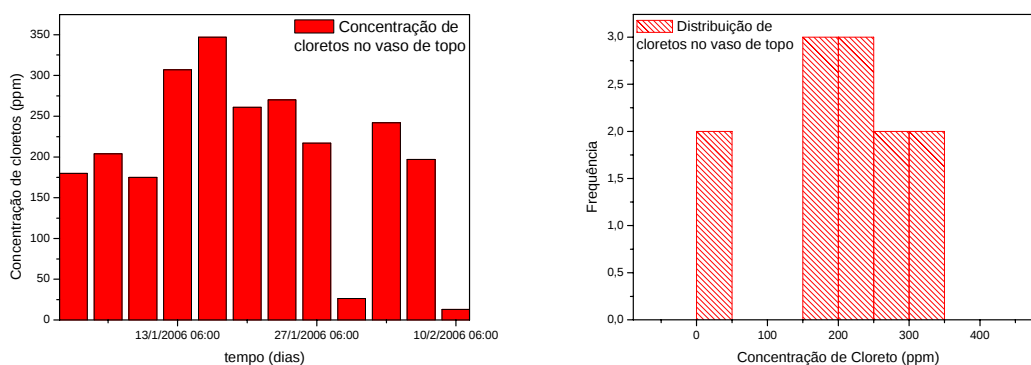


Figura14: Concentração de cloreto com o tempo na água ácida de um vaso acumulador do topo em uma refinaria nacional (REFINARIA A)

Os dados de pH mostrados na figura 15 também constituem uma importante informação para o controle de corrosão nos sistemas de topo. Sendo a acidez responsável pelo principal tipo de corrosão em sistema de topo, o pH do condensado que se encontra no vaso acumulador do topo da torre de destilação atmosférica é utilizado para controle do processo de corrosão. Portanto, mesmo sabendo que a faixa de controle de pH entre 5,5 e 6,5 não representa as reais condições de pH no ponto crítico de incidência da corrosão (ponto de orvalho da água), que é onde se inicia a condensação da água; os dados de pH coletados no condensador do vaso de topo podem estabelecer uma relação direta com o pH do ponto de orvalho da água (CARDOSO, 2006).

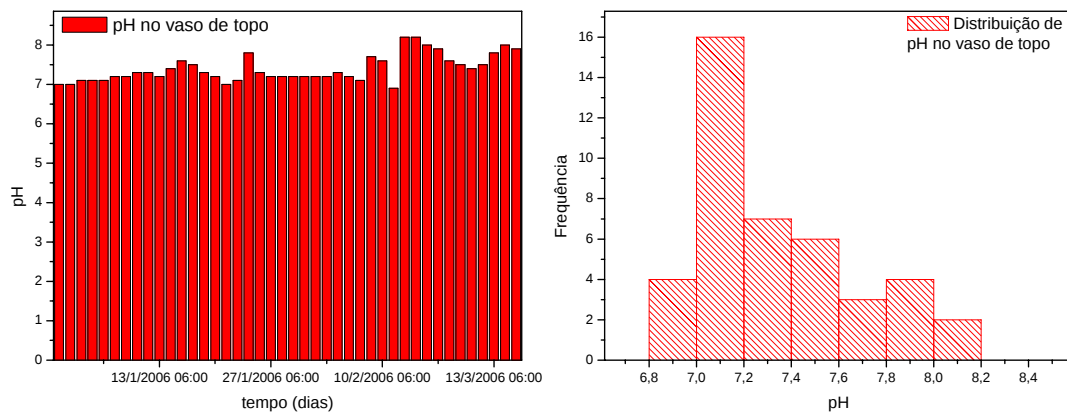


Figura 15: Variação da concentração do pH com o tempo no condensado de um vaso acumulador do topo em uma refinaria nacional (REFINARIA A)

É interessante observar que, mesmo apresentando grandes oscilações; tanto as concentrações de amônia, quanto as concentrações de sulfeto, em ambos os casos, mantém próximo de 200 ppm para a concentração de sulfetos e a concentração de amônia se mantém próximo de 100 ppm.

Para complementar os dados obtidos na REFINARIA A, dados de outra refinaria nacional (REFINARIA B) também foram coletados. As Figuras 16 e 17 foram geradas a partir de dados da REFINARIA B. Com esses dados, e juntamente com os dados oriundos da REFINARIA A, apresentados nas Figuras 12, 13, 14 e 15, facilitou bastante na formulação de uma solução que pudesse representar o sistema de topo de uma unidade de destilação, pelo menos em relação à concentração de cloreto e pH.

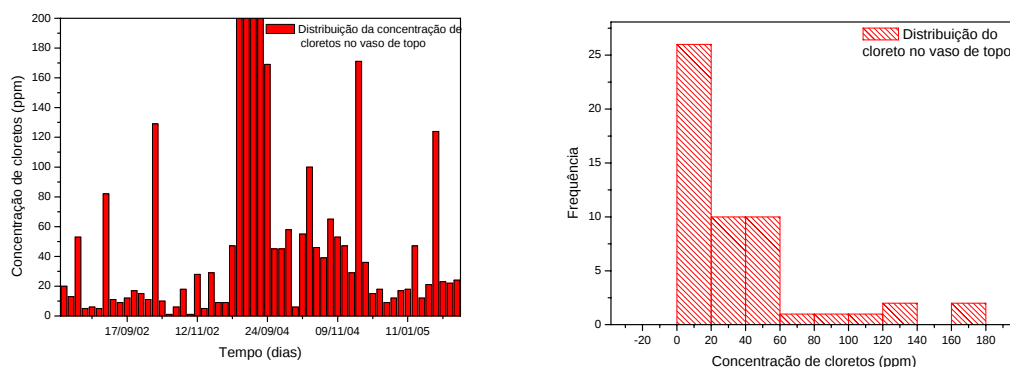


Figura 16: Variação da concentração de cloreto com o tempo na água ácida do vaso acumulador do topo em uma refinaria nacional (REFINARIA B)

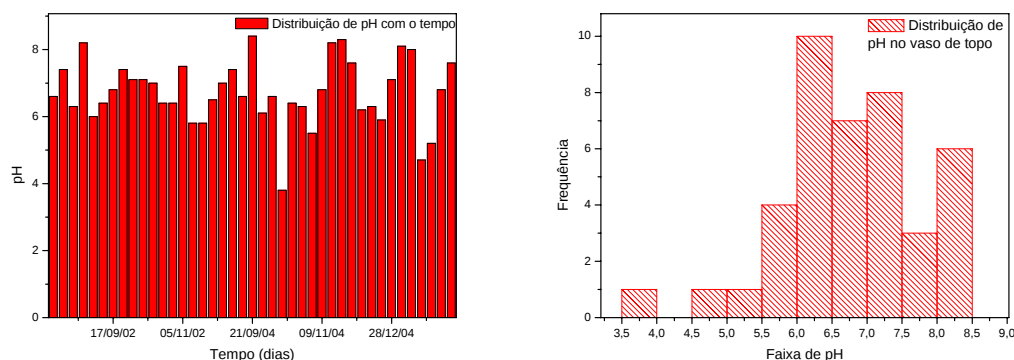


Figura 17: Variação da concentração de pH com o tempo na água ácida do vaso acumulador do topo em uma refinaria nacional (REFINARIA B)

Nos ensaios laboratoriais, a concentração de sulfeto foi mantida em condição de saturação em uma concentração em torno de 1520 ppm de H_2S . Como descrito anteriormente, o gás sulfídrico, gerado a partir da reação de sulfeto de ferro e H_2SO_4 , foi concentrado em uma solução de HCl 40 ppm.

Para avaliar inicialmente o efeito do H_2S no meio, utilizou-se uma solução de HCl 40 ppm, saturada com H_2S e na qual utilizava se uma solução de água amoniacal pra controle de pH. A estimativa da concentração de sulfeto em forma de H_2S na solução foi feita com base em resultados apresentados por Cândido (CÂNDIDO, 2006),

que utilizou curvas de titulação potenciométrica para determinar a concentração de H_2S em condições similares. Por esse critério, considerou-se que, após a saturação, a solução apresentava aproximadamente 1520 ppm de H_2S .

A concentração de 40 ppm de cloreto em forma de HCl é uma típica concentração de cloretos em sistema de topo. Como pôde se ver na figura 16, essa concentração de cloreto pode ser encontrada no sistema de topo da unidade de destilação atmosférica da REFINARIA B. Além disso, segundo DION (1995) e BINFORD, M. S., HART, P. R., (1995), mesmo uma refinaria com duplo estágio de dessalgação, pode apresentar no sistema de topo de uma unidade de destilação elevada concentração de cloretos que pode chegar até a 300 ppm. No entanto, segundo MERRICK, R. D, AUERBACH, T. (1983), com um estágio simples de dessalgação a concentração de cloreto no sistema de topo de uma unidade de destilação varia consideravelmente entre 20 e 400 ppm de cloreto.

4.1.1. Ensaios laboratoriais de perda de massa

Em laboratório foram realizados uma série de experimentos em diferentes concentrações de HCl . Para analisar o comportamento do aço UNS-G41300 em meio de HCl , foram adotadas algumas concentrações específicas de HCl . As concentrações de cloreto adotadas para realização dos experimentos foram concentrações que podem ser encontradas em sistema de topo em unidades de destilação atmosférica.

Os dados apresentados na figura 16 foram utilizados como referências para a formulação das soluções de HCl utilizadas em ensaios de perda de massa. Os dados de concentração de cloreto possibilitaram que se fizesse ensaios de perda massa em concentrações de cloreto, na forma de HCl que variaram de 28 e 410 ppm. Os valores de concentração foram calculados a partir dos respectivos valores de pH.

Foram realizados alguns experimentos em soluções de HCl variando somente a concentração de HCl. Os resultados de perda de massa obtidos, convertidos em perda de espessura, estão indicados na figura 18.

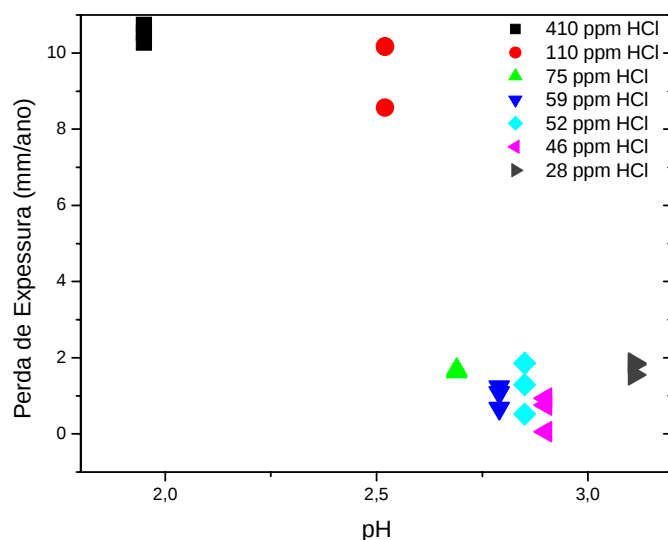


Figura 18: Taxas de corrosão do aço UNS-G41300 em diferentes valores de pH à temperatura de 90 °C

Observa-se como a taxa de corrosão do aço UNS-G41300 depende significativamente do pH. Como o HCl que ataca o material no sistema de topo de uma unidade de destilação está na fase líquida, uma maneira inicial de investigar a corrosão no aço UNS-G41300 foi realizar vários ensaios de perda de massa para diferentes meios contendo diferentes concentrações de cloretos na forma de HCl. Os resultados apresentados na figura 18 estão de acordo com GUTZEIT (2000).

A Tabela 5 apresenta complementarmente um quadro com os valores de correspondentes de pH em função de uma determinada concentração de ácido clorídrico. Apresenta-se também a perda de espessura, a média e o desvio padrão para cada corpo-de-prova em determinados valores de pH.

Tabela 5: Concentração de HCl e pH do meio

Concentração de HCl (ppm)	pH do meio	Corpo-de-prova	Perda de espessura (mm/ano)	Média (mm/ano)	Desvio padrão
410	1,95	A	10,53	10,51	0,24
		B	10,74		
		C	10,27		
110	2,52	A	8,57	9,64	0,92
		B	10,17		
		C	10,17		
75	2,69	A	2,34	2,50	0,34
		B	2,90		
		C	2,27		
59	2,79	A	1,66	1,66	0,03
		B	1,63		
		C	1,69		
52	2,85	A	0,52	1,22	0,67
		B	1,29		
		C	1,85		
46	2,90	A	0,93	0,58	0,46
		B	0,06		
		C	0,75		
28	3,11	A	1,82	1,73	0,17
		B	1,54		
		C	1,85		

As taxas de corrosão apresentadas pelo aço UNS-G41300 resultaram em valores de perda de espessura que variaram de 10,5 mm/ano até 0,58 mm/ano de acordo com o

pH do meio. Quanto a morfologia de corrosão, os corpos-de-prova apresentaram corrosão em toda extensão da superfície, com perda uniforme de espessura, caracterizando, portanto, a ocorrência de corrosão uniforme.

A concentração de cloreto no sistema de topo é importante uma vez que a diminuição do pH no sistema de topo está associado principalmente à concentração de HCl. Mesmo o petróleo possuindo vários tipos de substâncias ácidas, a acidez que agrava os problemas de corrosão está associada à diminuição do pH devido a concentração de HCl, absorvido em gotas de água condensada no sistema de topo.

Os ensaios de perda de massa para diferentes valores de pH apresentaram os resultados em relação ao comportamento do aço UNS-G41300 em presença de HCl. Os resultados obtidos para meios contendo somente solução pura de HCl, da figura 18, mostram o comportamento do aço UNS-G41300 em diferentes concentrações de cloretos em função do pH. Ao realizar os ensaios de perda de massa variando a concentração de cloreto (HCl) no meio, ficaram evidentes dois diferentes patamares de taxas de corrosão de acordo com o pH.

As taxas de corrosão para diferentes concentrações de cloretos e pH variaram desde um pH ácido em torno de 410 ppm de cloreto com pH 1,95, até um pH menos ácido de 3,10 para uma concentração de 46 ppm de cloreto. As taxas de corrosão entre os dois extremos de valores de pH foram de 10,50 em 410 ppm de HCl e a 0,58 mm/ano para 46 ppm de HCl.

Os valores médios de taxas de corrosão de acordo com a variação da concentração de cloreto são apresentados na figura 19. Pode-se observar que embora a taxa de corrosão varie significativamente com o pH, estas taxas apresentam pouca variação com a concentração de cloreto na faixa inferior de teores de cloreto, entre 40 ppm e 110 ppm apresentado valores de perda de espessura em torno de 2mm/ano. Para

teores de cloreto mais elevados, acima de 110 ppm, verifica-se que as taxas de corrosão se elevam significativamente, passando a cerca de 10 mm/ano.

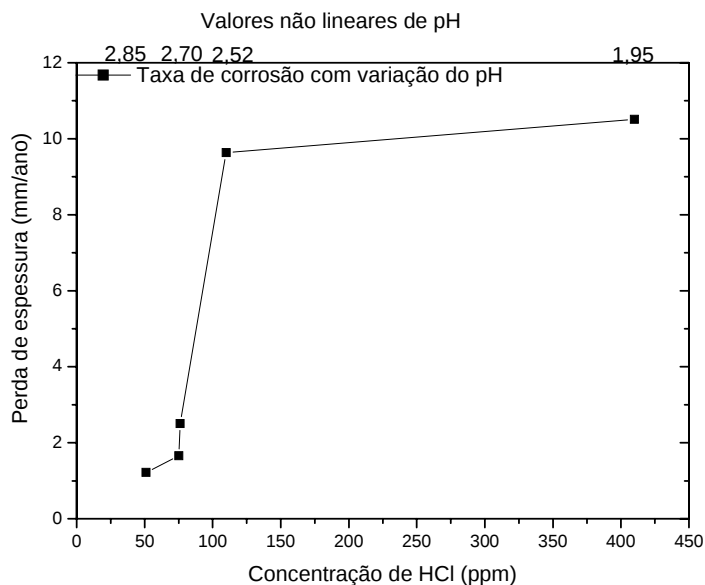


Figura 19: Valores médios da taxa de corrosão do aço UNS-G41300 para diferentes concentrações de HCl e pH entre 1,95 e 3,10 à temperatura de 90°C.

Uma concentração de cloreto de 40 ppm em meio HCl foi adotada para representar a concentração de cloreto (HCl), tendo como referência, além de informações da literatura e dados de campo, também os resultados dos experimentos de perda de massa em soluções de HCl cujos resultados foram apresentados nas figuras 18 e 19. Nessa condição, verifica-se que a concentração de cloreto não é fator determinante da taxa de corrosão, dentro dos limites de concentração entre 25 e 100 ppm aproximadamente.

Cabe ressaltar também que os valores de pH, aos quais foram realizados os ensaios de perda de massa, são valores de pH que podem ser normalmente encontrados

em locais onde possa estar ocorrendo à condensação de água no sistema de topo (RICHMOND, 1982) e (MERRICK, R. D, AUERBACH, T., 1983).

Sendo assim, com os dados de concentração de cloretos nos vasos de topo de refinarias de petróleo e com dados da literatura, foi possível estimar de forma aproximada as condições que poderiam ser encontradas no topo de uma unidade de destilação, optando-se por uma concentração em cloreto de 40 ppm.

Todos os ensaios de perda de massa, para diferentes concentrações de ácido clorídrico, foram realizados na mesma temperatura de 90°C. A temperatura de 90°C foi escolhida, pois nesta temperatura já há grande possibilidade de estar ocorrendo condensação da água na linha de topo. Segundo KIVISAKK, U. (2003), utilizando um sistema montado em laboratório para simular a condensação da mistura de vapores de HCl e água, é possível verificar que a 90°C ocorre condensação da mistura do vapor de H₂O com HCl. No sistema montado, o autor trabalha, contudo a uma temperatura de 40°C, uma vez que Kivisakk objetivava em sua pesquisa a formação de um condensado com 1% de HCl.

Ainda em relação à temperatura no sistema de topo, MERRICK, R. D, AUERBACH, T. (1983) afirma que a temperatura do topo de uma unidade de destilação se encontra entre 93 e 177°C, podendo variar dentro desta faixa de refinaria para refinaria, dependendo das condições específicas e desejadas de cada planta. No entanto, um fator importante e que também foi considerado na definição da temperatura, foi à tendência atual de algumas refinarias em reduzir as temperaturas de topo com objetivo de produção de diesel, o que acarreta a imposição de temperaturas mais baixas nos sistemas de topo.

Um fator interessante, e que está de acordo com HAUSLER, R. H., COBLE, N. D., (1972), é o fato de o pH influenciar significativamente na taxa de corrosão. Nota-se,

a partir da figura 18, que a taxa de corrosão diminui de 10,5 para 0,58 mm/ano com o aumento do pH de 1,95 para 3,11. No entanto, cabe ressaltar alguns valores limites de pH a partir dos quais ocorre uma variação drástica na taxa de corrosão.

É interessante notar, que existe uma determinada faixa de pH que a taxa de corrosão variou drasticamente. É notável, a partir de figura 18, que a taxa de corrosão diminuiu abruptamente do pH 2,5 para o pH 2,7, de 9,6 para 2,00 mm/ano em termos de perda de espessura. Entretanto, é válido considerar que, para valores de pH inferiores a 2,5 e para valores de pH superior a 2,7 a variação na taxa de corrosão não é muito significativa em relação à variação do pH, permanecendo em valores aproximadamente constantes.

Quanto aos efeitos da variação da concentração de cloreto, uma questão é levantada por FRENC, E. C, FAHEY, W. F. (1979), que mostrou que em pH 6 não houve um nenhuma variação significativa entre um meio contendo 0 e 1000 ppm de cloreto. Este resultado apresentado por Frenc e Fahey esta em conformidade com os resultados apresentados por GUTZEIT (1968) que afirma que taxas de corrosão em uma concentração de 500 ppm de cloreto apresentam pouca influência, quando comparado com as taxas de corrosão obtidas em meios isentos de cloreto.

Reiterando, em virtude dos resultados apresentados e de resultados de campo apresentados, adotou-se uma concentração de 40 ppm de cloreto e consequentemente um pH de aproximadamente 2,90, para o meio corrosivo não inibido ou ainda não neutralizado. Cabe ressaltar aqui, que o pH real no ponto onde ocorre a condensação da água (ponto de orvalho), pode ser inferior a 2,90, uma vez que, mesmo em baixa concentração de HCl (40 ppm), presente no sistema de topo, pode gerar uma solução aquosa de HCl com um pH muito baixo; isso em consequência de ser o vapor de HCl presente no meio bastante solúvel em água, podendo se concentrar nas gotas de água

formadas (MERRICK, R. D, AUERBACH, T., 1983). Portanto o pH do sistema de topo onde principia a condensação da água vai depender de condições de concentração de HCl, pressão e principalmente da temperatura do sistema de topo.

Os resultados que permitiram avaliar o comportamento do aço UNS-G41300 em meios com e sem H₂S são apresentados na figura 20. Nota-se uma mudança de comportamento do aço em termos de taxa de corrosão para o um pH ácido (pH 2,85) e para um pH próximo ao valor sugerido para controle de corrosão, na faixa entre 5,5 e 6,5 (BAGDASARIAN, *et. Al.*,1996).

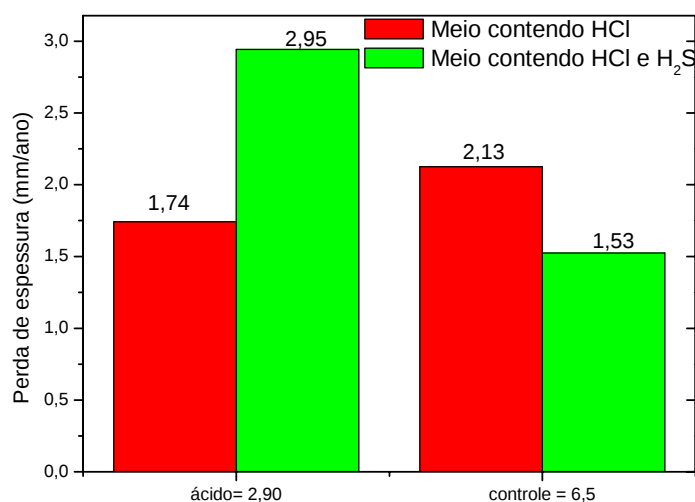


Figura 20 : Taxa de corrosão para o aço UNS-G41300 em HCl 40 ppm com e sem H₂S em função do pH à temperatura de 90°C.

O pH de 6,5 foi obtido através da adição de água amoniacal como agente neutralizante na solução de HCl 40 ppm para analisar o comportamento do aço em meios contendo H₂S em diferentes valores de pH. Nota-se na figura 20 que em meio ácido (pH 2,9) a taxa de corrosão na presença de H₂S é maior do que a taxa de corrosão para o meio que contém somente HCl. A taxa de corrosão aumenta de 1,74 para 2,95

mm/ano no meio ácido em presença de H_2S . Para meios contendo H_2S dentro da faixa de pH de controle (5,5-6,5), com um valor de pH (6,5), a taxa de corrosão no meio contendo somente HCl é maior do que a taxa de corrosão no meio o qual o H_2S está presente. Portanto, há uma maior taxa de corrosão para o meio contendo somente HCl, do que para o meio que continha HCl e também H_2S em pH 6,5.

A apresentação de uma menor taxa de corrosão para meio contendo H_2S em pH 6,5 poderia estar associado a uma possível formação do filme de sulfeto de ferro (FeS) que é um filme protetor estável, que se formaria nessas condições em pH superior a 6 (POURBAIX, 1966).

A figura 21 apresenta os resultados dos ensaios de perda de massa para meios contendo HCl 40 ppm saturados com H_2S , variando-se somente o pH. Até o momento, a adição de solução de amônia foi somente para se elevar o pH e verificar o comportamento do aço UNS G41300, não sendo realizada uma avaliação comparativa entre os dois neutralizantes considerados. Foi adicionada uma solução de água amoniacal em concentração 1360 ppm. Observa-se que à medida que se eleva o pH, diminuem as taxas de corrosão do aço UNS-G41300 em presença de H_2S , como mostra a figura 21.

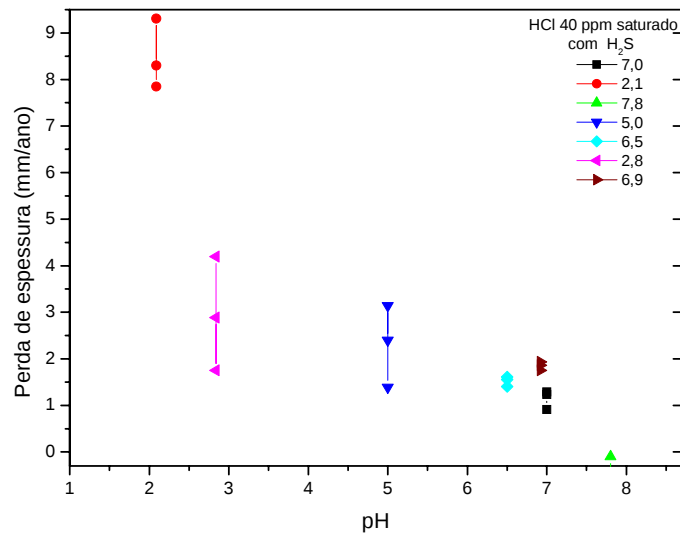


Figura 21: Ensaios de perda de massa em meio de HCl 40 ppm saturado com H₂S e adição de água amoniacal 1360 ppm para mero controle de pH

A Tabela 6 apresenta complementarmente um quadro com os valores de correspondentes de pH em função de uma determinada concentração de ácido clorídrico saturado com H₂S ao qual pH foi controlado com adição de água amoniacal. Apresenta-se também as medidas de perda de espessura, da média e dos desvios padrão para os corpos-de-prova em determinados valores de pH.

Tabela 6: valores de perda de massa de acordo com p pH do meio para cada corpo-de-prova.

pH do meio	Corpo-de-prova	Perda de espessura (mm/ano)	Média (mm/ano)	Desvio padrão
7,0	A	0,9194	1,14	0,21
	B	1,23426		
	C	1,29038		
2,1	A	7,84923	8,48	0,75
	B	9,30637		
	C	8,29901		
5,0	A	1,38928	2,31	0,88
	B	3,14554		
	C	2,40037		
6,5	A	1,40663	1,86	0,11
	B	1,55475		
	C	1,61136		
2,8	A	2,8842	2,94	1,22
	B	1,75133		
	C	4,19405		
6,9	A	1,75484	1,85	0,09
	B	1,86373		
	C	1,93555		

4.1.2 Ensaios de polarização

Para complementar os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa, foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização anódica em meios contendo diferentes concentrações de HCl. A figura 22 apresenta os resultados dos ensaios de polarização eletroquímica para o aço carbono 1020. Os ensaios de polarização foram realizados em um eletrodo rotatório a uma rotação de 118 rpm, sendo utilizado um AutoLab/PGSTAT30, gerenciado pelo programa GPES – versão 4.9 – Eco Chemie B.V.

A mudança do tipo de aço foi devido ao uso de um eletrodo rotatório para que pudéssemos avaliar o efeito da agitação do meio no processo corrosivo. A mudança no tipo de aço não foi muito significativa, uma vez que o aço UNS-G41300 pode ser considerado como similar ao aço UNS-G10200 em termos de processo de corrosão em meio ácido. Considerou-se que o aço UNS-G10200 apresente resultados similares ao aço UNS-G41300 em ensaios de polarização em meio agitado a uma rotação de 118 rpm.

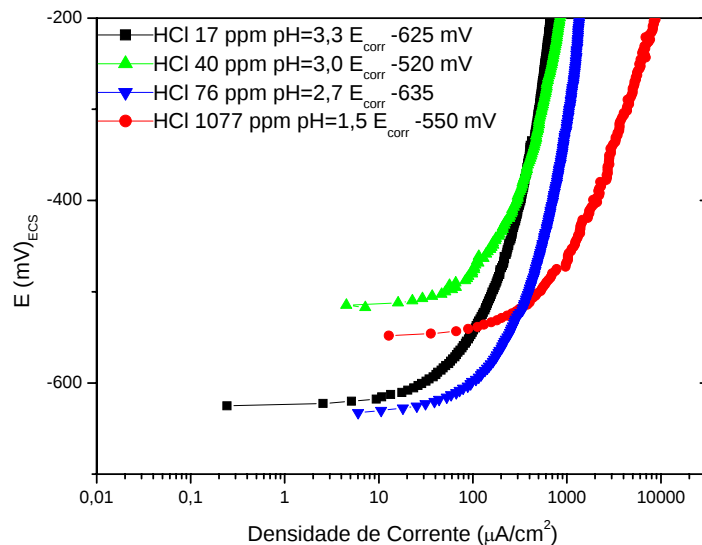


Figura 22: Curvas de polarização do aço 1020 em diferentes concentrações de HCl à temperatura de 90°C com eletrodo rotatório em 118 rpm

Os resultados apresentados na figura 22 vão ao encontro aos resultados de perda de massa, que mostraram que o aumento da concentração de HCl e conseqüente diminuição do pH aumenta a intensidade do processo de corrosão. Nota-se, na figura 22, que as baixas concentrações de HCl, não se observa grandes variações na densidade de corrente anódica entre as concentrações de 17 e 76 ppm de ácido clorídrico. Essa tendência está coerente com os resultados de perda de massa indicados na figura 19.

Para todos os meios apresentados na figura 22 houve uma dissolução ativa do metal e a densidade de corrente anódica para o aço UNS-G10200 aumentava de acordo com a redução do pH, uma vez que a diminuição do pH estava associado à elevação do teor de e cloreto em forma de HCl.

4.2. Estudo comparativo dos agentes neutralizantes.

O meio ácido formado é o principal meio corrosivo em um sistema de topo. Dependendo das condições operacionais de cada unidade, pode-se ter um meio bastante agressivo, formando uma solução aquosa de HCl, água e H₂S. Sendo assim, na tentativa de minimizar a corrosão e induzir a formação do filme de FeS, quando H₂S estiver presente no meio, é utilizado algum agente neutralizante.

Existem no mercado alguns agentes neutralizantes que podem ser utilizados no sistema de topo para o controle de pH. O uso de um agente neutralizante para o controle da corrosão é necessário para que tenha uma maior vida útil dos equipamentos. Em refinarias, podem utilizar amônia gasosa, mistura de aminas e mais recentemente, em algumas refinarias, água amoniacal como agente neutralizante.

Comumente é utilizado um neutralizante comercial elaborado a base de uma mistura de aminas, com o objetivo de elevar o pH no ponto de orvalho da água. No entanto, em sua maioria, esses neutralizantes não têm demonstrado uma eficácia satisfatória no ponto de condensação da água (CARDOSO, 2006). Além disso, os neutralizantes comerciais utilizados são produtos de custo elevado.

Em refinarias, a água de saída de UTA (unidade de tratamento de água ácida), quando esta não fora submetida ao tratamento de eliminação de amônia, é uma água bastante rica em amônia. Com intuito da recirculação de água de saída de UTA, o objetivo desse trabalho foi também tentar simular condições de uso de água amoniacal como um agente neutralizante no sistema de topo.

Como esse objetivo, foi utilizado uma solução de água amoniacal com concentração de 1000 ppm, uma concentração um pouco inferior a aquela utilizada para controle de pH que foi utilizada em meio contendo H₂S que possuía uma concentração de 1360 ppm de amônia. Para comparar os resultados obtidos em termos de

neutralização com outro agente neutralizante, foi utilizado também o agente neutralizante comercial, que é formulado a base de uma mistura de aminas.

A figura 23 apresenta duas curvas de neutralização de um meio contendo HCl com 40 ppm de cloretos obtidas nesse trabalho com os dois agentes neutralizantes utilizados, que foram água amoniacal e o neutralizante comercial. Estas neutralizações foram preparadas a partir de um volume de 5000 ml de solução com 40 ppm de HCl, titulada gradualmente com cada agente neutralizante introduzido na solução.

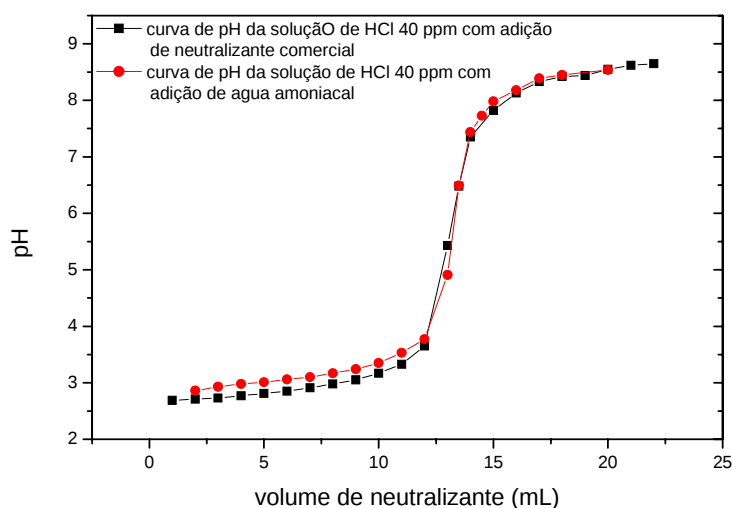


Figura 23: Curva de neutralização de HCl 40 ppm para diferentes tipos de agentes neutralizantes

Observa-se que o comportamento, em termos de neutralização das duas soluções é similar. Tanto na neutralização com uma mistura de aminas, que foram diluídas à concentração de 15%, quanto na neutralização utilizando somente uma solução de água amoniacal com concentração de 1000 ppm de amônia, o comportamento das curvas de titulação mostra perfis de neutralização praticamente superpostos, com volumes idênticos requeridos para a mesma variação de pH. Entretanto, uma ressalva a ser feita

é relativa à temperatura de ensaio de 25°C, inferior a temperatura de 90°C considerada como a temperatura de topo no presente trabalho.

Segundo LITTLE, R.S., ANEROUSIS, J. P., 1977 meios neutralizados com amônia gasosa apresentam uma eficiência de neutralização muito inferior, em termos de neutralização, se comparados com meios neutralizados com mistura de aminas. Essa observação não se aplica ao uso de água amoniacal, como se pode ver na figura 23. A capacidade de neutralização com água amoniacal e com a mistura de aminas (neutralizante comercial) apresentou resultados muito semelhantes.

4.2.1. Neutralizante comercial

No mercado existe grande numero de agentes neutralizante que podem ser utilizados para controle de corrosão em sistema de topo de unidades de destilação. Com objetivo de comparar o efeito de uma agente neutralizante comercial com uma solução de água amoniacal como agente neutralizante, foram realizados ensaios de perda de massa e ensaios eletroquímicos de polarização.

A mistura de aminas comercial é um dos principais agentes neutralizantes utilizados nas refinarias para o controle de pH. Sendo uma substância bipolar, a amina pode atuar tanto na parte aquosa quanto na parte oleosa. No entanto, as refinarias que utilizam uma mistura de amina como agente neutralizante enfrentam um custo elevado para o controle de pH no sistema de topo das unidades de destilação.

4.2.1.1. Ensaios de perda de massa em meio com neutralizante comercial

O objetivo dos ensaios de perda de massa em meio contendo neutralizante comercial e HCl 40 ppm foi obter dados comparativos entre os dois processos de

neutralização. A figura 24 apresenta o comportamento do aço UNS-G41300 em meios contendo o neutralizante comercial.

Observa-se que a taxa de corrosão em pH próximo de 6,30 ainda continuou alta em relação à taxa limite aceita para controle de corrosão em sistema de topo de unidade de destilação, que deve ser inferior a 0,125 mm/ano, segundo práticas adotadas em refinarias.

Nota-se na figura 24 que somente a ação do neutralizante comercial com elevação do pH não representou uma redução satisfatória em termos de taxas de corrosão. Pelo contrário, observa-se que a elevação do pH neste caso veio acompanhada de um aumento na taxa de corrosão de 1,74 para 2,08 mm/ano.

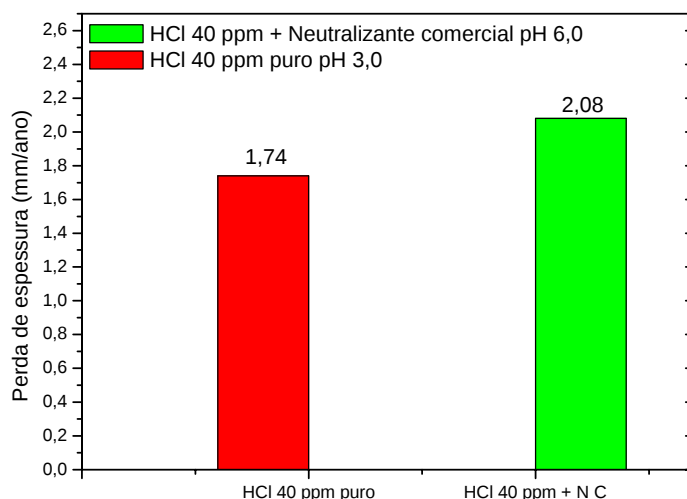


Figura 24: Taxas de corrosão para o aço UNS-G41300 em HCl 40 ppm com e sem neutralizante comercial à temperatura de 90°C.

4.2.1.2. Ensaios de polarização em meio com neutralizante comercial

Os ensaios eletroquímicos complementam os resultados anteriormente obtidos em perda de massa. A figura 25 apresenta curvas de polarização anódica em meio de HCl 40 ppm. Esta figura 25, além da resposta de um branco que foi a solução de HCl 40

ppm, apresenta também resultados em uma solução de HCl 40 ppm contendo um neutralizante comercial á base de uma mistura de amins em concentração suficiente que garanta a elevação do pH até 6,5.

O comportamento eletroquímico indicado pelas curvas de polarização foi muito semelhante em pH de aproximadamente 2,9 e em pH 6,5. Nota-se que somente a elevação do pH, promovida pelo neutralizante comercial, não representou significativas mudanças nem na densidade de corrente anódica nem no potencial de corrosão. Os resultados apresentados na figura 24 vão de encontro aos resultados apresentados na figura 25.

Uma análise que pode ser feita, em relação aos ensaios de perda de massa e eletroquímicos, para meios onde está presente o neutralizante comercial, é a necessidade de utilização de inibidor de corrosão. Tanto os ensaios eletroquímicos, quanto os ensaios de perda de massa mostraram que em meio isento de inibidor o comportamento do aço UNS-G41300 é muito semelhante tanto em meio mais ácido, de pH aproximadamente três, quanto em um meio com pH 6,3.

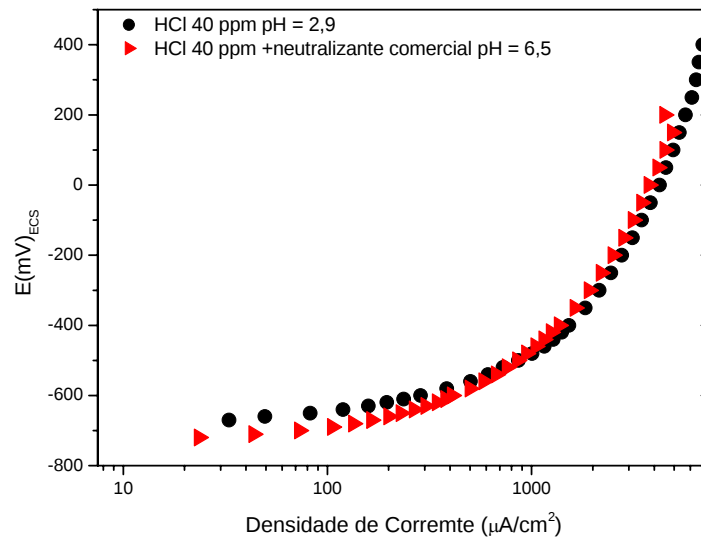


Figura 25: Curvas de polarização do aço UNS-G41300 em HCl 40 ppm com e sem neutralizante comercial à temperatura de 90°C e meio estagnado.

4.2.2. Água amoniacal

A descarga de amônia no sistema de tratamento de efluentes pode ser um problema complexo em refinarias de petróleo. Para reduzir o teor de amônia, as águas ácidas de refinarias são tratadas, utilizando uma unidade de tratamento de água ácida (UTA), que faz o tratamento de água em relação à concentração de amônia e H_2S . Entretanto, este é um processo oneroso.

A utilização de água amoniacal em sistemas de topo poderia ser feita ao se recircular água ácida da saída de unidades de tratamento de água, após a remoção do H_2S e antes do tratamento para redução da amônia. Essa recirculação seria feita tendo em vista a possibilidade de se utilizar a água rica em amônia como neutralizante e água de lavagem em sistema de topo de unidades de destilação de petróleo.

4.2.2.1. Ensaios de perda de massa com adição de água amoniacal

Para avaliação do comportamento de uma água amoniacal como agente neutralizante, foram realizados ensaios de perda de massa e polarização eletroquímica de forma análoga aos ensaios realizados com o neutralizante comercial.

A Figura 26 mostra que a taxa de corrosão em meios neutralizados com água amoniacal 1000 ppm é ainda elevada. Uma taxa média de corrosão de 2,13 mm/ano é elevada para sistemas de topo de uma unidade de destilação.

Cabe ressaltar aqui que a taxa de corrosão não sofreu redução por ação somente da água amoniacal como agente neutralizante. Além da elevada taxa de corrosão de 2,13mm/ano, nota-se, na Figura 26, que a taxa de corrosão aumentou em relação ao meio de HCl 40 ppm, mesmo em pH mais elevado 6,3. Portanto o resultado com água amoniacal foi semelhante ao uso de agente neutralizante comercial.

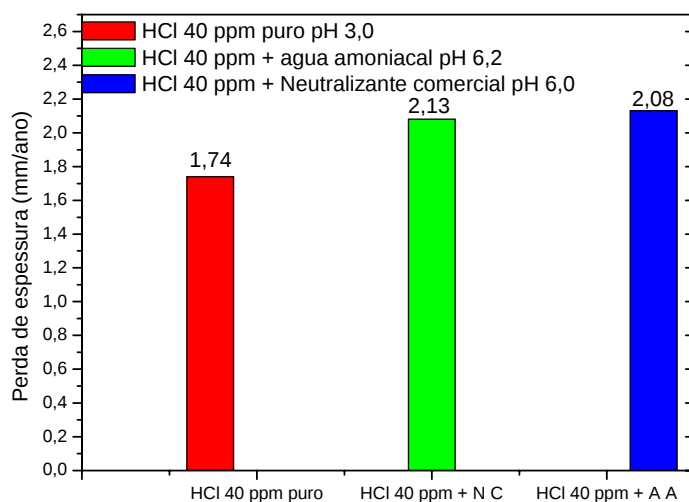


Figura 26: Taxas de corrosão para o aço UNS-G41300 em HCl 40 em água amoniacal e neutralizante comercial à temperatura de 90°C

A Tabela 7 apresenta complementarmente um quadro com os valores de correspondentes de perda de espessura em função do agente neutralizante utilizado em uma solução contendo HCl 40 ppm. Apresenta-se também a perda de espessura, a média e o desvio padrão para os corpos-de-prova em determinados valores de pH com sem agente neutralizante.

Tabela 7 : Perda de espessura para diferentes meios com e sem agente neutralizante.

Tipo de meio	pH do meio	Corpos-de-prova	Perda de espessura (mm/ano)	Média (mm/ano)	Desvio padrão
HCl 40 ppm puro	3,0	A	1,8233751	1,74	0,17
		B	1,5478024		
		C	1,8549604		
HCl 40 ppm + água amoniacal	6,2	A	2,1761008	2,13	0,05
		B	2,128389		
		C	2,0737652		
HCl 40 ppm puro + Neutralizante comercial	6,0	A	2,2401956	2,08	0,38
		B	2,3430428		
		C	1,6458835		

4.2.2.2. Ensaios de polarização com adição de água amoniacal

Com o objetivo de complementar os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa, foram realizadas curvas de polarização anódica que indicam o comportamento eletroquímico do aço UNS-G41300 para cada meio contendo água amoniacal como agente neutralizante, sendo as curvas mostradas na figura 27.

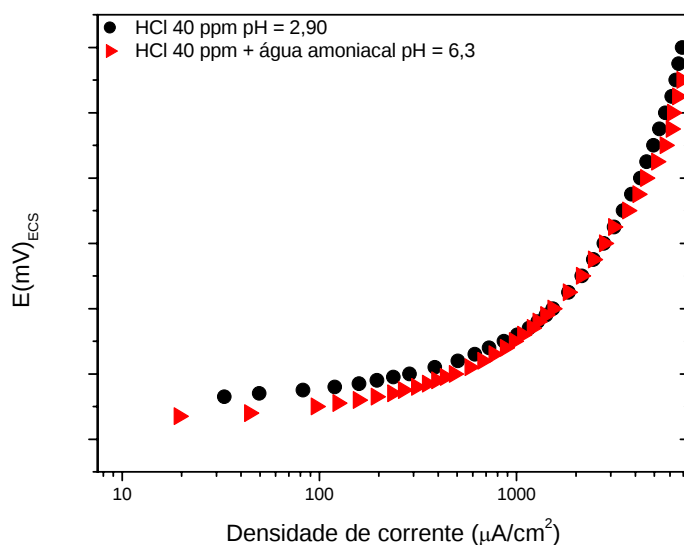


Figura 27: Curvas de polarização do aço UNS-G41300 em HCl 40 ppm com e sem Água amoniacal à temperatura de 90°C em meio estagnado

As mesmas observações feitas sobre a resposta sob polarização com o uso do neutralizante comercial, cujos resultados foram mostrados na figura 25, se aplicam ao meio contendo água amoniacal, cujos resultados são apresentados na figura 27. Nota-se que, em ambos os casos, a semelhança em termos de variação do potencial com a densidade de corrente anódica é considerável. Cabe ressaltar aqui também que a variação do pH de 2,9 para 6,3 não levou a nenhuma mudança significativa em termos de densidade de corrente ou potencial de corrosão quando se utilizou a água amoniacal como agente neutralizante.

Os resultados apresentados nas figuras 26 e 27 corroboram os resultados apresentados nas figuras 24 e 25. Independentemente do agente neutralizante utilizado, seja neutralizante comercial ou água amoniacal, a presença do inibidor é necessária no controle de corrosão, uma vez que, somente a presença do agente neutralizante não implicou em redução das taxas de corrosão ao limite aceito em sistema de topo que é de 0,125mm/ano.

A figura 28 apresenta comparativamente as curvas de polarização anódica para o aço UNS-G41300 em meios de HCl 40 ppm, utilizando-se os dois tipos de agentes neutralizantes. Nota-se que não há diferença no comportamento eletroquímico do aço UNS-G41300, em termos de curva de polarização anódica, entre o meio neutralizado com água amoniacal e o meio neutralizado com neutralizante comercial.

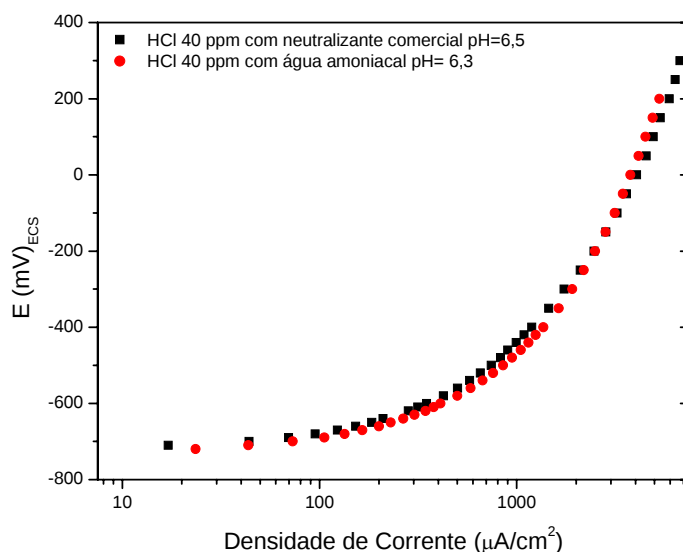


Figura 28: Curvas de polarização do aço UNS-G41300 em HCl 40 ppm para diferentes agentes neutralizantes à temperatura de 90°C em meio estagnado

Os resultados de ensaios eletroquímicos apresentados estão coerentes com os resultados dos ensaios de perda de massa, uma vez que nos ensaios de perda de massa também não se constatou diferença significativa de taxas de corrosão em função do tipo de neutralizante utilizado para elevação do pH.

Para confirmar a o comportamento dos dois agentes neutralizantes, basta analisar a figura 26. Nota-se que somente a ação dos agentes neutralizantes não apresentou redução da corrosão, houve aumento da corrosão, uma vez que para o meio neutralizado com água amoniacal é de 2,13mm/ano e o meio neutralizado com neutralizante

comercial foi de 2,08 mm/ano, valores estes superiores ao meio de HCl 40 ppm (1,74 mm/ano).

4.3. Análise de efeito do inibidor de corrosão

O uso de inibidor de corrosão, juntamente com um agente neutralizante, é a principal forma de controle de corrosão em sistemas de topo de unidades de destilação. O inibidor utilizado nesse trabalho, avaliado também pelos mesmos ensaios eletroquímicos e de perda de massa em laboratório, foi um inibidor comercial à base de imidazolina, também chamada de amina fílmica, que atua gerando um filme que protege a superfície metálica contra a corrosão.

4.3.1. Ensaios de perda de massa com emprego do inibidor

Os ensaios de perda de massa para avaliar o efeito do inibidor foram realizados à temperatura de 90°C. Inicialmente, foram realizados ensaios preliminares em concentrações mais elevadas de inibidor.

Os resultados de perda de massa, utilizando agente neutralizante e inibidor em diferentes concentrações, são apresentados na figura 29. A figura 29 mostra o comportamento do aço UNS-G41300 em meios contendo inibidor em concentrações que variam de 1000 ppm, até a concentração de 20 ppm de inibidor. Além da presença de inibidor, a figura 29 mostra também o comportamento do inibidor em presença do agente neutralizante usado para garantir o controle de pH.

Os resultados indicam o comportamento do aço UNS-G41300 em meios contendo um agente neutralizante e também inibidor. Nota-se que o inibidor não apresenta resultados muito satisfatórios para as concentrações de inibidor de 20 e 40 ppm, independentemente do tipo de agente neutralizante utilizado uma vez que não se alcança

o limite de 0,125 mm/ano de perda de espessura. Somente com concentrações elevadas de inibidor, entre 500 e 1000 ppm, foi possível obter taxas de corrosão que fossem inferiores a 0,125 mm/ano em meios HCl 40 ppm e presença de agente neutralizante.

A figura 29 mostra também que em meios não neutralizados, o inibidor em concentrações de 20 e 40 ppm, aparentemente não apresentou nenhuma eficácia, uma vez que as taxas de corrosão foram superiores a 2,2 mm/ano, com se não estivesse presente o inibidor.

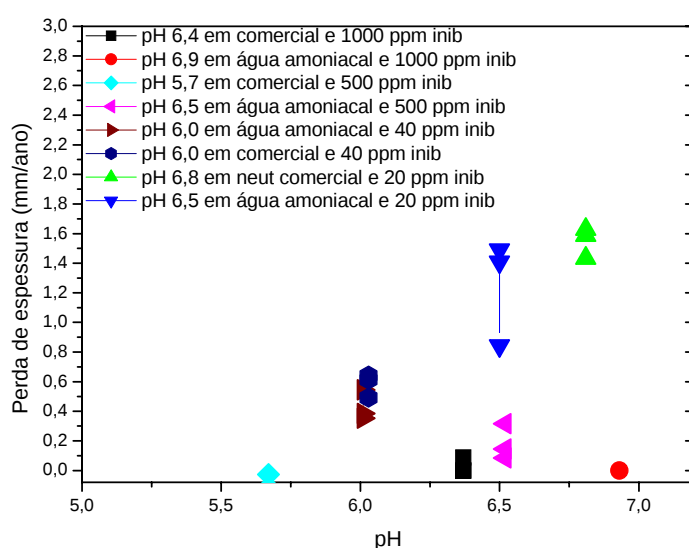


Figura 29: Taxas de corrosão para o aço UNS-G41300 em HCl 40 ppm com neutralizante e inibidor à temperatura de 90°C.

A Tabela 8 apresenta complementarmente um quadro com os valores de correspondentes de perda de espessura em função de uma determinada concentração de inibidor para cada tipo de agente neutralizante utilizado em uma solução contendo HCl 40 ppm. Apresenta-se também a perda de espessura, a média e o desvio padrão para os corpos-de-prova em determinados valores de pH.

Tabela 8 : Perda de espessura para diferentes concentrações de inibidor e diferentes tipos de agentes neutralizantes

Concentração de inibidor (ppm)	Tipo de agente neutralizante	pH do meio	Corpo-de-prova	Perda de espessura (mm/ano)	Média (mm/ano)	Desvio padrão
1000	Comercial	6,4	A	0	0,03	3,644094
			B	0,08767		
			C	0		
1000	Água amoniacal	6,9	A	0	0	0
			B	0		
			C	0		
20	Comercial	6,8	A	1,62776	1,55	0,10
			B	1,58707		
			C	1,43286		
20	Água amoniacal	6,5	A	1,40962	1,25	0,35
			B	0,84293		
			C	1,49036		
500	Água amoniacal	5,7	A	-0,11295	-0,13	0,11
			B	-0,02588		
			C	-0,23995		
500	comercial	6,5	A	0,08389	0,18	0,12
			B	0,1456		
			C	0,31642		
40	Água amoniacal	6,0	A	0,38505	0,43	0,10
			B	0,35178		
			C	0,5446		
40	Comercial	6,0	A	0,64053	0,58	0,08
			B	0,61398		
			C	0,49181		

Observando a figura 30, pode se concluir que mesmo em concentração de inibidor em torno de 1000 ppm, nesse caso, sem a ação de neutralização, as taxas de corrosão do aço UNS-G41300 ficaram bem acima da taxa de corrosão limite aceita para corrosão em sistemas de topo de unidade destilação de petróleo que é de 0,125 mm/ano. Portanto, o resultado obtido na ausência do neutralizante mostra que o inibidor apresenta baixa eficiência quando em meio ainda ácido.

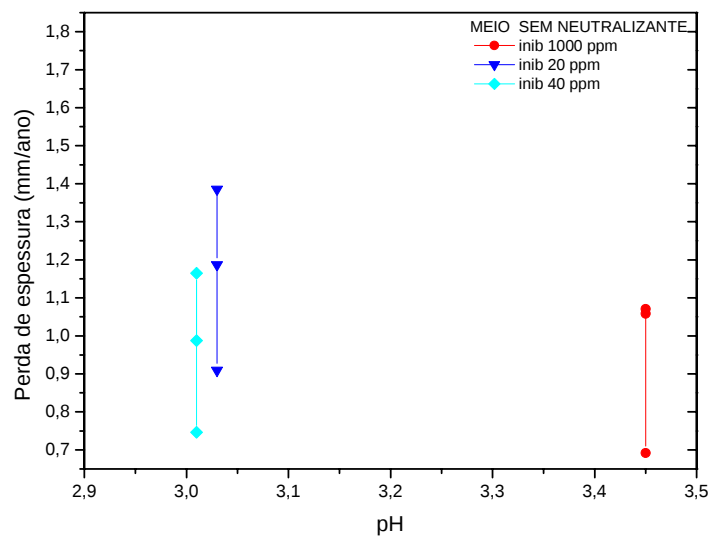


Figura 30: Taxas de corrosão para o aço UNS-G41300 em solução de HCl 40 ppm com diferentes concentrações de inibidor á temperatura de 90°C.

A figura 31 apresenta os resultados obtidos para baixas concentrações de inibidor em uma tentativa de se otimizar uma quantidade mínima de inibidor que permitisse obter níveis aceitáveis de taxas de corrosão, de acordo com o critério de aceitação já mencionado. No entanto, observa-se pela figura 31 que as taxas de corrosão continuaram ainda elevadas para um meio contendo inibidor em concentrações baixas, entre 20 e 40 ppm, com perdas de espessuras de 1,16 e 0,95 mm/ano.

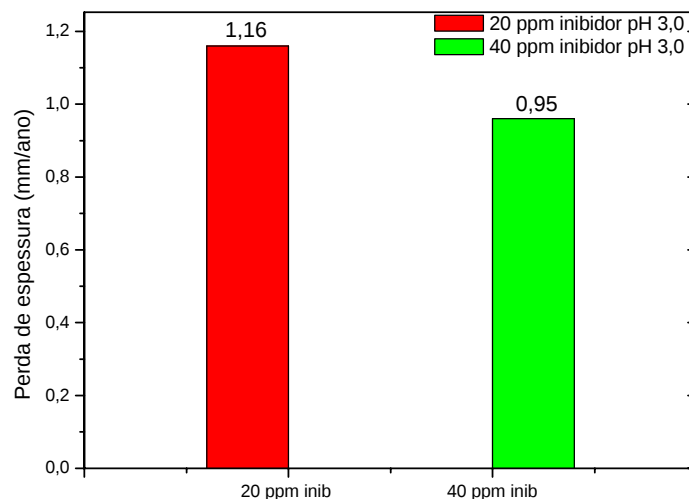


Figura 31: Taxas de corrosão em HCl 40 ppm para diferentes concentrações de inibidor em pH 3,0 à temperatura de 90°C

A diminuição da concentração de inibidor a ser utilizado para controle de corrosão no sistema de topo é sempre um objeto de estudo. No entanto, com os resultados apresentados até então as concentrações que apresentam resultados mais eficazes para o aço UNS-G41300 se encontram entre 1000 e 500 ppm de inibidor, como pôde ser visto nas figuras 29, observando o efeito do inibidor quando está atuando algum agente neutralizante.

Entretanto, a concentração entre 500 e 1000 ppm de inibidor é ainda elevada, quando comparada aos 15 ppm de inibidor que é utilizado na prática em refinarias. Segundo GUTZEIT (2000), a concentração de inibidor, com pH entre 4 e 7, está na faixa de 4 e 6 ppm de inibidor para estabelecer um controle eficiente no controle de corrosão. Porém, para que se atinja um regime permanente de formação do filme é necessário que se adicione ao sistema de topo de 2 a 4 vezes mais a concentração sugerida.

A eficiência do inibidor expressa seu potencial de controle do processo de corrosão no meio em que atua. A figura 32 apresenta a eficiência do inibidor de acordo

com a concentração utilizada. Nota-se que o aumento da concentração de inibidor proporciona aumento na eficiência em todos os meios avaliados, até mesmo para o meio contendo somente HCl 40 ppm, sem nenhuma neutralização.

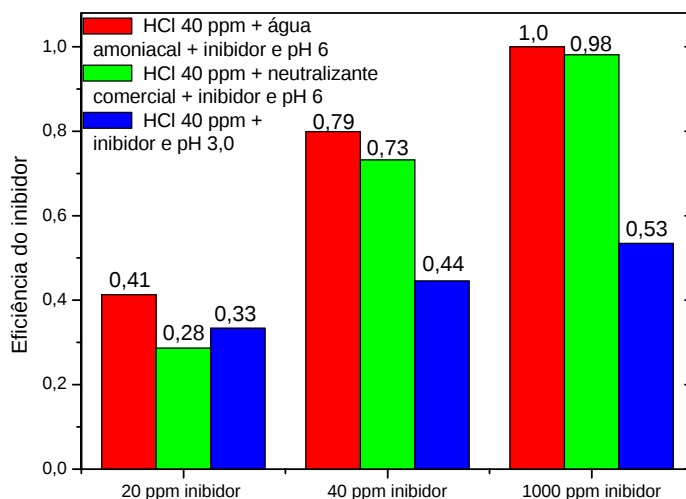


Figura 32: Eficiência do inibidor em HCl 40 ppm com diferentes concentrações de inibidor à temperatura de 90°C.

A figura 32 mostra também que, em uma concentração de 20 ppm de inibidor, com neutralizante comercial, a eficiência do inibidor é muito baixa e próxima daquela verificada em meio isento de neutralizante. Nota-se que a eficiência do inibidor no meio com neutralizante comercial e pH 6 é 0,28; já para um meio isento de agente neutralizante, pH 3,0 aproximadamente, a eficiência do inibidor é de 0,33.

A eficiência do inibidor foi muito baixa para o meio contendo 20 ppm de inibidor. Analisando a figura 32, é notável também que o aumento do pH de 3 para 6 não apresentou nenhuma elevação significativa na taxa de corrosão para o meio que continha 20 ppm de inibidor.

A análise da figura 32 mostra ainda que tanto para uma concentração de 20 ppm quanto para 40 ppm de inibidor, a eficiência do inibidor foi sempre maior para o meio neutralizado por água amoniacal, em comparação com o meio neutralizado com o agente neutralizante comercial.

Para um meio neutralizado com água amoniacal, a eficiência do inibidor foi de 0,41 para um meio onde uma solução de HCl 40 ppm e com 20 ppm de inibidor, no entanto, para o mesmo meio com 20 ppm de inibidor a eficiência é menor para o meio neutralizado com neutralizante comercial e a eficiência foi 0,28.

O mesmo resultado apresentado para um o meio com 20 ppm, foi também observado em meio com 40 ppm de inibidor. Para o meio neutralizado com água amoniacal a eficiência foi 0,79 e para o meio neutralizado com neutralizante comercial a eficiência foi 0,73. Nota-se, portanto, a partir da figura 32, que a eficiência do inibidor aumenta muito com a o aumento da concentração de 20 para 40 ppm de inibidor.

Entretanto, constata-se que a eficiência do inibidor, nas concentrações de 20 e 40 ppm é ainda baixa. Segundo GONZÁLES *et al.* (2006), inibidores à base de imidazolina, como o inibidor comercial utilizado neste trabalho, apresenta eficiência abaixo de 80% para meios não oleosos em concentração de 20 ppm de inibidor. Sendo assim, constata-se que os resultados apresentados na figura 32, em concentrações de 20 e 40 ppm de inibidores estão de acordo com os resultados obtidos por GONZÁLES *et al.* (2006), pois não foi possível alcançar eficiência superior a 80%.

Em presença de inibidores com concentrações de 1000 ppm a eficiência do inibidor foi elevada tanto em meios neutralizados com água amoniacal, quanto em meios neutralizados com agente neutralizante comercial. Em meios contendo neutralizante comercial e meios contendo água amoniacal apresentaram eficiências de 0,98 e 1,0 respectivamente em meios de HCl 40 ppm e 1000 ppm de inibidor.

4.3.2. Ensaios de polarização com emprego do inibidor

Assim como nos ensaios para avaliar o efeito do agente neutralizante, o efeito do inibidor também foi avaliado em ensaios de polarização eletroquímica, sendo também utilizado um eletrodo rotatório com corpos-de-prova do aço 1020.

Os resultados de polarização eletroquímica realizados com adição de inibidor à solução de HCl 40 ppm em diferentes concentrações foram diferentes quando utilizou-se o mesmo corpo-de-prova após uma hora de imersão prévia no inibidor puro, como pode ser visto na figura 33.

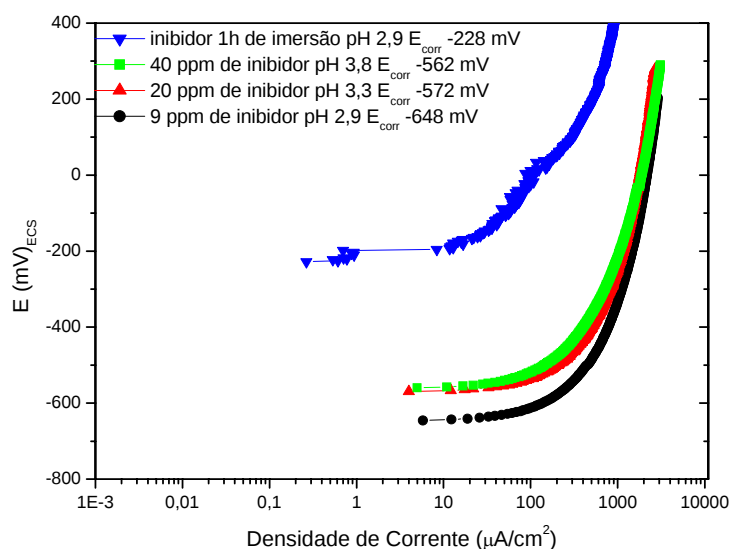


Figura 33 : Curvas de polarização para o aço UNS-G10200 em HCl 40 ppm com inibidor em eletrodo rotatório 118 rpm

Analisando a figura 33, nota-se que o efeito eletroquímico entre um meio submetido à imersão durante uma hora e o meio ao qual fora adicionado inibidor em concentrações de 9, 20, e 40 ppm de inibidor é muito diferente. Nota-se que a imersão prévia do corpo-de-prova no inibidor puro durante o tempo de uma hora, levou provavelmente à formação de um melhor filme de inibidor, que conseqüentemente

elevou o potencial de corrosão para -228 mV. Os ensaios apresentados na figura 33 foram realizados em meios onde não estava presente nenhum agente neutralizante.

A variação de concentração do inibidor de 9 ppm para 20 ppm levou a um leve aumento no potencial de corrosão de -648 mV para -572 mV e também uma diminuição nas densidades de corrente anódica como pode ser visto na figura 33. No entanto, para as concentrações de 20 e de 40 ppm em meio de HCl sem a presença de neutralizante não se observou variação significativa nem no potencial de corrosão nem de densidades de corrente anódica, já que o potencial de corrosão variou apenas de -572 mV para -562 mV.

Outra informação importante e que pode ser tirada da figura 33, é o fato de a presença de inibidor, independentemente da concentração, não levou à passivação da superfície do metal em meio isento de neutralizante e pH próximo de 3,0.

Para analisar o comportamento eletroquímico do inibidor em meios onde estava presente também um agente neutralizante, foram realizados ensaios em meios contendo água amoniacal e neutralizante comercial. A figura 34 mostra que a presença do agente neutralizante, gera um comportamento eletroquímico diferente daqueles resultados apresentados na figura 33 onde não estava presente nenhum neutralizante. Há uma faixa de potenciais superiores na qual se verifica uma redução da corrente anódica. Contudo, esse efeito só se manifesta em potenciais anódicos elevados, cerca de 600 mV acima do potencial a circuito aberto. Essa característica não altera, contudo o regime de dissolução ativa verificada a partir do potencial de corrosão. As duas curvas são bastante semelhantes, não permitindo apontar uma diferença de comportamento atribuível a um efeito do tipo de neutralizante empregado.

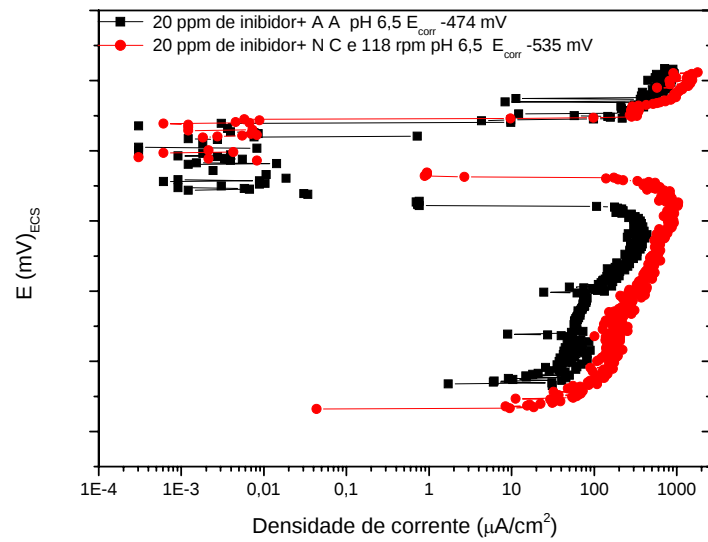


Figura 34: Curvas de polarização para o aço UNS-G10200 em HCl 40 ppm com inibidor e diferentes neutralizantes a 118 rpm

5. CONCLUSÕES

- 1) As taxas de corrosão em meio não neutralizado e sem adição de inibidor apresentaram dois patamares de valores, dependendo do pH e da concentração de HCl. Na faixa caracterizada por um pH de 1,95 a 2,52 e concentrações de cloreto entre 410 a 110 ppm as taxas de corrosão apresentam valores próximos a 9,0 mm/ano. Em condições de pH entre 2,69 a 3,11, correspondendo a concentrações de cloretos entre 75 a 28 ppm, por sua vez, a taxa de corrosão obtida foi de 2,0 mm/ano aproximadamente
- 2) O uso de somente agente neutralizante não se mostrou eficiente no controle de corrosão para o aço UNS-G41300 em presença de HCl 40 ppm. A redução da taxa de corrosão via neutralização não ficou abaixo do limite de aceitação definido como 0,125 mm/ano, para ambos os métodos de neutralização avaliados.
- 3) As neutralizações com água amoniacal e com produto comercial á base de uma mistura de aminas como agentes neutralizantes apresentaram resultados similares em termos de taxa de corrosão para o meio com HCl 40 ppm à temperatura de 90°C.
- 4) Em meios de HCl 40 ppm contendo H₂S, o efeito do H₂S sobre a taxa de corrosão depende do pH. Observou-se que em meio mais ácido o H₂S tem como efeito aumentar a taxa de corrosão do aço UNS-G41300. Em meio neutralizado, há uma inversão do efeito do H₂S, uma vez que sua presença reduziu as taxas de

corrosão provavelmente pela formação de um filme protetor e estável de FeS sobre superfície do aço.

5) Para controle de corrosão do aço carbono UNS-G41300 em meio de HCl 40 ppm visando garantir taxas de corrosão inferiores a 0,125 mm/ano é necessária a utilização de inibidor e agente neutralizante. Porém, as eficiências são ainda baixas em concentrações de inibidor de até 40 ppm, com uma eficiência do inibidor á base de imidazolina inferior a 80% para concentrações de inibidores de 20 e 40 ppm.

5. BIBLIOGRAFIA

- Bagdasarian, A., Feather, J., *et. Al*, “Crude Unit Corrosion and Corrosion Control,” CORROSION 96 paper nº 615
- Binford, M. S., Hart, P.R., “The Impact of Desalting Opportunity Crude on Corrosion precursors,” CORROSION/95, paper nº343, (Houston, TX; nace 1995)
- Braden, V. K, Petersen, P. R, “Crude Unit Overhead Corrosion Control” CORROSION 98, Paper nº 585
- Cândido, L.C., “Avaliação Potenciométrica de Compostos Intermediários de Enxofre Utilizados como Inibidores de corrosão em águas de processos em Refinarias” Dissertação de mestrado, UFRJ, 2006
- Cardoso, A. S. “Aumento da Confiabilidade no sistema de topo em Unidade de Destilação de Refinaria de Petróleo”, UFSC, Dissertação de mestrado, 2006
- Couper, A. S., “Bothered by Corrosion of Your Crude-unit Condensers,” Oil and Gás Journal, July 20, 1964

- Dion, M. A., “Desalting “Opportunity Crudes,” “1995 NPRA Annual Meeting, Paper n^o, AM- 95-69, (Washington, D. C.)
- French, E. C., Fahey, W. F., “ HCl not culprit in crude overhead corrosion,” oil & Gas Journal , may 1979.
- Gentil, V., *Corrosão*, 4ed., LTC Editora, Rio de Janeiro, RJ, 2003.
- Giesbrecht, W., Duggan, G., Jackson, D., “Effective Corrosion Control Techniques for Crude Unit Overheads,” CORROSION 2002, paper N^o 2477
- Gonzales-Rodriguez, J. G., Villamizar, W., Casales, M., Martinez, L. “Na EIS study of the effect of the pedant group in imidazolines as corrosion inhibitors for carbon steel in CO₂ environments,” Materials and corrosion 2006, 57,N^o. 9
- Gutzeit, J., “Effect of Organic Chloride Contamination of Crude Oil on Refinery Corrosion,” CORROSION 2000, paper 694
- Hackerman, N., Cook, E. L., J. of Electrochem. Soc., 97, 1 (1950)
- Hausler, R. H., Coble, N. D., “Corrosion Control in Crude Unit Overhead Systems,” American Petroleum Institute, Division of refining, 37th midyear Meeting 1972
- Hausler, R. H., Coble, N. D., “Study Reveals New Approach to Crude Unit Overhead Corrosion,” API Refining Report, May 1972
- Hausler, R. H., Goeller, L. A., Zimmerman, R. P. , Rosenwald, R. H., paper, Annual Conf., NACE, March 6, 1970
- Jambo, H.C. M., Freitas, D.S., Ponciano, J.A.C., “Ammonium Hidroxide Injection for Overhead Corrosion Control in a Crude Destilation unit” 15th International Corrosion Congress, 2002

- Kivisakk,U., “A test method for dewpoint corrosion of stainless steel in dilute Hydrochloric acid”, July 2002
- Little, R.S., Anerousis, J. P., “Crude Unit Overhead Corrosion,” Hydrocarbon processing, May 1977
- Merrick, R. D., T. Auerbach, “Crude Unit Overhead Corrosion Control,” CORROSION /83 Paper n° 96 (ana-heim California)
- Miller, R. M. “Control Initial Aqueous Condesate Corrosion” Hydrocarbon Processing, 1978
- Miranda, L. R. “ Les Aspects Electrochimiques de la corrosion Atmospherique des Aciers Patinables” Octobre 1974, Tese de dotourado
- NORMA ASTM G1-72: “preparing, cleaning and evaluating corrosion test speciments”.
- Nottes, E. G., Proc. 2nd European Symp. On corr. Inhib., Ferrara, Italy, p. 507 (1966)
- Petersen, P. R., “The Use of Corrosion Inhibitors in the Refinery Industry,” CORROSION 96, paper n° 594
- Petersen, P. R., Jong, A., minyard, W. F., Sigmon, J. L., “ Impact of Ammonium Chloride Salt Deposition on Refinery Operations,” CORROSION /2005 Paper n° 1540, (Sugar Land, TX 487-0087)
- Philip, R. Petersen, D., “The Use of Corrosion Inhibitors in the Refining Industry” CORROSION, 1996
- Pourbaix, M., atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon, 1966
- Rue, J. R., Edmondson, J. G., “Control of Salt-initiated Corrosion in Crude Unit Overhead Systems,” Paper n° 1538, (Woodlands, TX; 77380)

- Slater, J.E., *et al.*, “High temperature Crude oil Corrosivity”, BATTELLE Columbus Laboratory, Columbus, Ohio, USA, 1974
- Souza, S. A. “Composição Química dos Aços” 1^o edição, São Paulo, Editora Edgarg Blucher, 2001
- Valenzuela, D. P., “Refinery Crude Column Overhead Corrosion Control, Amine Neutralizer Electrolyte thermodynamics, Thermo chemical Properties and Phase Equilibria ,” Fluid Phase Equilibria, January 1999