#### COMPORTAMENTO DOS AÇOS CARBONO, 5%Cr-1/2%Mo, 9%Cr-1%Mo, AISI 410 E AISI 316 EM PRESENÇA DE ÓLEOS CONTENDO ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Ilson Palmieri Baptista

TESE 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. Luiz Roberto Martins de Miranda, D.Sc.

Prof. Lúcio Sathler, D.Sc.

Eng. Walmar Baptista, D.Sc.

Eng. Amaro Zapelini, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL ABRIL DE 2004

# DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

Aos meus pais.

#### AGRADECIMENTOS

À minha família pela ajuda e incentivo.

À Petrobrás, pela oportunidade oferecida. Agradeço particularmente ao CENPES (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello), Centro de Pesquisa da Petrobras, pela liberação para realização deste mestrado e por ter disponibilizado seu recursos.

Ao professor Luiz R. M. de Miranda pela orientação.

Aos Engenheiros Carlos José Bandeira de Mello Joia e Ladimir Carvalho por ajudarem na realização desta tese.

Aos colegas do CENPES/PDP/TMEC, pela cordialidade, especialmente as pessoas diretamente envolvidas neste trabalho: Renato, Almeida e Camila.

Ao apoio dos setores de Avaliação de Petróleo, da Planta Piloto e da Química do CENPES.

Aos colegas do setor de inspeção de equipamentos das refinarias: REPLAN, REGAP, REPAR, RPBC e REVAP.

Aos colegas da COPPE/UFRJ.

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

#### COMPORTAMENTO DOS AÇOS CARBONO, 5%Cr-1/2%Mo, 9%Cr-1%Mo, AISI 410 E AISI 316 EM PRESENÇA DE ÓLEOS CONTENDO ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Ilson Palmieri Baptista

Abril/2004

Orientador: Luiz Roberto Martins de Miranda

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho está inserido no esforço da Petrobras em refinar petróleos e cortes com altos Índices de Acidez Total (IAT), sendo que uma das maiores dificuldades é prever a corrosividade nos materiais normalmente utilizados nas refinarias

Neste contexto, foram realizados testes em laboratório, simulando a corrosão que ocorre nas partes internas e costados das torres atmosférica e à vácuo, suas linhas de corte, bombas e permutadores de calor, ou seja, a corrosão por condensação e em baixa velocidade de escoamento. Para isto foram utilizados dois sistemas de ensaios: sem troca de óleo e com troca contínua de óleo, avaliando o comportamento do aço carbono, 5%Cr-1/2%Mo, 9%Cr-1%Mo, AISI 410 e AISI 316 quando expostos a silicone aditivado com ácidos naftênicos, petróleos e cortes, nas condições encontradas no campo. A corrosividade foi avaliada através dos ensaios de perda de massa e da técnica de resistência elétrica.

Foram realizadas, em paralelo, medidas das taxas de corrosão no campo, verificando-se a eficiência dos ensaios de laboratório.

Os ensaios com petróleos e cortes testados na pressão atmosférica conseguiram representar as taxas de corrosão das linhas de cortes de várias refinarias e também foram encontradas relações lineares entre as taxas de corrosão uniforme na fase líquida e o IAT.

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

# BEHAVIOUR OF CARBON STELL, 5%Cr-1/2%Mo, 9%Cr-1%Mo, AISI 410 AND AISI 316 WHEN EXPOSED TO ACID CRUDES

Ilson Palmieri Baptista

#### April/2004

Advisor: Luiz Roberto Martins de Miranda

Department: Metallurgical Engineering and Materials Science

This work is part of a major project carried out by Petrobras intended to increase the capabilities of the company in refining heavy crudes with high Total Acid Number (TAN).

A number of laboratory testes were performed to simulate the corrosion conditions found in atmospheric and vacuum towers, their cut lines, heat exchangers and pumps.

The tests were conducted in two different systems the first one consisting of a simple autoclave and the second one with full replenishment capability.

Carbon steel, 5%Cr-1/2%Mo, 9%Cr-1%Mo, AISI 410 and AISI 316 were exposed in different tests to silicone plus a commercial naphthenic acid, to different crudes and also to their cuts.

Corrosiveness was evaluated by weight measurement techniques and by electric resistance probes. Field corrosion measurements were also used to validate the laboratory results.

The tests showed that a reproducible procedure was achieved and that the laboratory results were comparable to the ones found in the refineries. A linear correlation was found for the materials between the corrosion rate and the TAN.

| Introdução                                                         | 1  |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| CAPÍTULO 2                                                         | 4  |
| Revisão bibliográfica                                              | 4  |
| 2.1- CORROSÃO PELOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS                              | 4  |
| 2.1.1- Ácidos naftênicos                                           | 4  |
| 2.1.2- Enxofre e seus compostos                                    | 8  |
| 2.1.3- Ação autocatalítica entre o $H_2S$ e os ácidos naftênicos   | 9  |
| 2.1.4- Efeito da temperatura                                       | 11 |
| 2.1.5- Efeito da velocidade e turbulência                          | 12 |
| 2.1.6- Ações para controlar a corrosão naftênica                   | 16 |
| CAPÍTULO 3                                                         | 17 |
| Procedimento Experimental                                          | 17 |
| 3.1- PLANEJAMENTO                                                  | 17 |
| 3.2- CORROSIVIDADE DOS ÓLEOS                                       |    |
| 3.3- TEOR DE ENXOFRE                                               | 19 |
| 3.4- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS TESTADOS                     | 19 |
| 3.5- ENSAIOS SEM TROCA DE ÓLEO                                     | 20 |
| 3.5.1- Equipamentos do ensaio sem troca de óleo                    | 21 |
| 3.5.2- Variáveis do ensaio sem troca de óleo                       | 22 |
| 3.5.3- Corpos-de-prova do ensaio sem troca de óleo                 | 23 |
| 3.5.4- Procedimentos para realização do ensaio sem troca de óleo   | 25 |
| 3.5.5- Ensaio de perda de massa                                    | 26 |
| 3.5.6- Cálculo da taxa de corrosão em laboratório                  | 28 |
| 3.5.7- Procedimentos de limpeza da autoclave                       | 29 |
| 3.5.8- Matriz de ensaios sem troca de óleo                         | 29 |
| 3.6- ENSAIOS COM TROCA DE ÓLEO                                     |    |
| 3.6.1- Equipamentos do ensaio com troca de óleo                    | 31 |
| 3.6.2- Corpos-de-prova do ensaio com troca de óleo                 | 40 |
| 3.6.3- Variáveis do ensaio com troca de óleo                       | 42 |
| 3.6.4- Procedimentos para realização dos ensaios com troca de óleo | 44 |
| 3.6.5- Ensaio de perda de massa                                    | 45 |
| 3.6.6- técnica de resistência elétrica                             | 45 |
| 3.6.7- As taxas de corrosão do ensaio com troca de óleo            | 45 |

# ÍNDICE

| 3.6.8- Procedimentos de limpeza do sistema                                                     |         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 3.6.9- Matriz dos ensaios com troca de óleo                                                    | 47      |
| 3.7- DADOS DE CAMPO                                                                            |         |
| 3.7.1- Taxas de corrosão no campo                                                              |         |
| 3.7.2- Cálculo do IAT no campo                                                                 | 51      |
| CAPÍTULO 4                                                                                     |         |
| Resultados e Discussão                                                                         | 52      |
| 4.1- RESULTADOS DOS ENSAIOS SEM TROCA DE ÓLEO                                                  | 53      |
| 4.1.1- Variação do IAT dos ensaios sem troca de óleo                                           | 53      |
| 4.1.2- Taxas de corrosão dos ensaios sem troca de óleo                                         |         |
| 4.1.2.1- Efeito do IAT nas taxas de corrosão dos ensaios sem troca de óleo                     |         |
| 4.1.2.2- Efeito do teor de enxofre dos ensaios sem troca de óleo                               | 60      |
| 4.2- RESULTADOS DOS ENSAIOS COM TROCa de óleo                                                  | 62      |
| 4.2.1- Variação do IAT dos ensaios com troca de óleo                                           | 62      |
| 4.2.2- Taxas de corrosão dos ensaios com troca de óleo                                         |         |
| 4.2.2.1- Taxas de corrosão na fase líquida                                                     |         |
| 4.2.2.1.1- Efeito do IAT e da pressão na fase líquida dos ensaios com troca o                  | de óleo |
|                                                                                                | 69      |
| 4.2.2.1.2- Efeito do teor de enxofre na fase líquida dos ensaios com troca de                  | óleo 72 |
| 4.2.2.1.3- Efeito da temperatura na fase líquida dos ensaios com troca de óle                  | eo74    |
| 4.2.2.1.4- Resultados das taxas de corrosão na fase líquida pela técnica de                    |         |
| resistência elétrica                                                                           | 76      |
| 4.2.2.2- Taxas de corrosão na fase vapor                                                       | 77      |
| 4.2.2.2- Taxas de corrosão na fase vapor                                                       |         |
| 4.2.2.2.1- Efeito da temperatura na fase vapor dos ensaios com troca de óleo                   | »79     |
| 4.2.2.2.2 Efeito do IAT na fase vapor dos ensaios com troca de óleo                            | 81      |
| 4.2.2.2.3- Efeito do teor de enxofre na fase vapor dos ensaios com troca de o                  | óleo83  |
| 4.3- RESULTADOS NO CAMPO                                                                       |         |
| 4.4- DISCUSSÃO FINAL                                                                           |         |
| CAPÍTULO 5                                                                                     |         |
| Conclusão                                                                                      | 90      |
| 5.1- Ensaios sem troca de óleo                                                                 |         |
| 5.2- Variação de IAT nos ensaios                                                               | 90      |
| 5.3- Ensaios na Fase líquida na pressão de até 2,5 kgf/cm <sup>2</sup> , com troca de óleo     |         |
| 5.4- Ensaios na Fase líquida na pressão de 0,34 kgf/cm <sup>2</sup> (vácuo), com troca de óleo |         |
| 5.5- A técnica de resistência elétrica                                                         | 91      |
| 5.6- As taxas de corrosão na fase vapor                                                        | 91      |

| 5.7- Comportamento dos aços                                |  |
|------------------------------------------------------------|--|
| 5.8- Comparação entre resultados no campo e no laboratório |  |
| CAPÍTULO 6                                                 |  |
| Sugestões para Trabalhos futuros                           |  |
| Referências Bibliográficas                                 |  |

# ÍNDICE DE FIGURAS

| Figura 1: Estrutura típica de um ácido naftênico, sendo n o nº de anéis e R o radical alifático                                                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Figura 2: Efeito da estrutura do ácido e do peso molecular na taxa de corrosão [12]6                                                                                          |
| Figura 3: Influência do IAT e da temperatura nas taxas de corrosão do aço carbono, utilizando dados de campo [13]7                                                            |
| Figura 4: Esquema para corrosão naftênica por condensação10                                                                                                                   |
| <b>Figura 5</b> : Costado da torre de vácuo, na altura do leito de GOL, material aço carbono.<br>Característica da morfologia típica da corrosão naftênica por condensação 10 |
| Figura 6: Curva de Arrhenius para corrosão em petróleo e em óleo mineral sem e com a adição de ácido naftênico (IAT = 1,0 mg KOH/g) [24] 11                                   |
| Figura 7: Esquema de uma unidade de destilação de petróleo. As regiões em vermelho, são possíveis pontos de ocorrência de corrosão naftênica                                  |
| Figura 8: Morfologia da corrosão naftênica na linha de transferência, material 5%Cr-<br>1/2%Mo                                                                                |
| Figura 9 Aspecto da corrosão localizada, causada pelos ácidos naftênicos nas bandejas da torre de vácuo, material AISI 317 [4, 24]                                            |
| Figura 10: Aspecto da corrosão uniforme, causada pelos ácidos naftênicos no costado da torre de vácuo, material 12%Cr (AISI 410)14                                            |
| Figura 11: Influência da velocidade na taxa de corrosão do aço 5%Cr-1/2%Mo 15                                                                                                 |
| Figura 12: Influencia da velocidade na taxa de corrosão do aço 9%Cr-1%Mo 15                                                                                                   |
| Figura 13: Potenciômetro com o dosador utilizado para medir o IAT 19                                                                                                          |
| Figura 14: A autoclave de 2 litros                                                                                                                                            |
| Figura 15: Controlador de temperatura22                                                                                                                                       |
| Figura 16: Suporte dos corpos-de-prova do ensaio sem troca de óleo                                                                                                            |

| Figura 17: Corpo-de-prova do material AISI 316                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Figura 18: Perda de massa versus tempo de imersão em solução ácida, a seta vermelha indica a perda de massa |
| Figura 19: Esquema geral do ensaio com troca de óleo                                                        |
| Figura 20: Autoclave do ensaio com troca de óleo                                                            |
| Figura 21: Tanque e balança de alimentação                                                                  |
| Figura 22: Tanque e balança de descarte                                                                     |
| Figura 23: Bomba dosadora de inibidor                                                                       |
| Figura 24: Bomba dosadora de óleo                                                                           |
| Figura 25: Bomba de vácuo                                                                                   |
| Figura 26: Vaso de selagem                                                                                  |
| Figura 27: Vaso de descarte isolado termicamente                                                            |
| Figura 28: Tela de controle do ensaio                                                                       |
| Figura 29: Tela de parâmetros e status da transferência de óleo                                             |
| Figura 30: Tela de comandos e alarmes 40                                                                    |
| Figura 31: Carrossel rotatório com os corpos-de-prova e as sondas de resistência elétrica                   |
| Figura 32: Vaso condensador e seu suporte para corpos-de-prova                                              |
| Figura 33: Corpo-de-prova em aço carbono utilizado no vaso condensador                                      |
| Figura 34: Medida de taxa de corrosão do aço carbono, pela técnica de resistência elétrica                  |
| Figura 35: Percentual de redução do IAT versus duração do ensaio sem troca de óleo.                         |

Figura 36: Percentual de redução de IAT versus IAT inicial do ensaio para o silicone

| aditivado com ácido naftênico, no ensaio sem troca de óleo                                                                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Figura 37: Influência do IAT nas taxas de corrosão do aço carbono, no ensaio sem troca de óleo                                                        |
| Figura 38: Influência do IAT nas taxas de corrosão do aço 5%Cr-1/2%Mo, no ensaio sem troca de óleo                                                    |
| Figura 39: Influência do IAT nas taxas de corrosão do aço 9%Cr-1%Mo, no ensaio sem troca de óleo                                                      |
| Figura 40: Influência do IAT nas taxas de corrosão do aço AISI 410, no ensaio sem troca de óleo                                                       |
| Figura 41: Influência do IAT nas taxas de corrosão do aço AISI 316, no ensaio sem troca de óleo                                                       |
| Figura 42: Taxas de corrosão dos materiais versus IAT, em ensaios com petróleo no ensaio sem troca de óleo                                            |
| Figura 43: Taxas de corrosão dos materiais versus IAT, em ensaios com silicone aditivado com ácido naftênico no ensaio sem troca de óleo              |
| Figura 44: Influência do teor de enxofre nas taxas de corrosão dos aços carbono e 5%Cr-1/2%Mo, no ensaio sem troca de óleo                            |
| Figura 45: Influência do teor de enxofre nas taxas de corrosão dos aços9%Cr-1%Mo, AISI 410 e AISI 316, no ensaio sem troca de óleo.61                 |
| <b>Figura 46</b> : Percentual da redução do IAT com a duração do ensaio, nas pressões de 2,5 e 0,34 kgf/cm <sup>2</sup> , no ensaio com troca de óleo |
| <b>Figura 47</b> : Percentual de redução do IAT com a temperatura, nas pressões de 2,5 e 0,34 kgf/cm <sup>2</sup> , no ensaio com troca de óleo       |
| Figura 48: Influência do IAT e da pressão nas taxas de corrosão do aço carbono, na fase líquida, no ensaio com troca de óleo                          |
| Figura 49: Influência do IAT e da pressão nas taxas de corrosão do aço 5%Cr-<br>1/2%Mo, na fase líquida, no ensaio com troca de óleo                  |

| Figura 50: Influência do IAT e da pressão nas taxas de corrosão do aço 9%Cr-1%Mo, na fase líquida, no ensaio com troca de óleo70                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Figura 51: Influência do IAT e da pressão nas taxas de corrosão do aço AISI 410, na fase líquida, no ensaio com troca de óleo71                                                                                  |
| Figura 52: Influência do IAT e da pressão nas taxas de corrosão do aço AISI 316, na fase líquida, no ensaio com troca de óleo                                                                                    |
| Figura 53: Variação da taxa de corrosão com percentual de enxofre em peso, para os aços carbono e 5%Cr-1/2%Mo, na fase líquida                                                                                   |
| Figura 54: Variação da taxa de corrosão com percentual de enxofre em peso, para os aços 9%Cr-1%Mo, AISI 410 e AISI 316, na fase líquida                                                                          |
| Figura 55: Variação da taxa de corrosão com temperatura na fase líquida, para os aços carbono e 5%Cr-1/2%Mo74                                                                                                    |
| Figura 56: Variação da taxa de corrosão com a temperatura na fase líquida, para os aços 9%Cr-1%Mo, AISI 410 e AISI 316                                                                                           |
| Figura 57: Comparação entre as taxas de corrosão obtidas pela técnica de resistência elétrica e pelo ensaio de perda de massa                                                                                    |
| Figura 58: Influência da temperatura do óleo na fase líquida nas taxas de corrosão do aço carbono e 5%Cr-1/2%Mo na fase vapor79                                                                                  |
| Figura 59: Influência da temperatura do óleo na fase líquida nas taxas de corrosão do aço 9%Cr-1%Mo e AISI 410 na fase vapor80                                                                                   |
| Figura 60: Taxas de corrosão do aço carbono, 5%Cr-1/2%Mo, 9%Cr-1%Mo e AISI<br>410 versus a temperatura na fase vapor, para os ensaios realizados a 320ºC na<br>fase líquida                                      |
| Figura 61: Influência do IAT nas taxas de corrosão do aço carbono, do 5%Cr-1/2%Mo,<br>9%Cr-1%Mo e AISI 410 na fase vapor. Para os ensaios com a temperatura na<br>fase líquida de 320ºC e na fase vapor de 110ºC |

Figura 62: Variação da taxa de corrosão na fase vapor com percentual de enxofre em peso, para os aços carbono, 5%Cr-1/2%Mo, 9%Cr-1%Mo e AISI 410 utilizando-se

- Figura 63: Comparação entre as taxas de corrosão nas linhas de corte em aço carbono da torre atmosférica e a correlação linear obtida no ensaio com troca de óleo com ±2 sigmas, para o mesmo aço na pressão até 2,5 kgf/cm<sup>2</sup> versus o IAT.
- Figura 64: Comparação entre as taxas de corrosão nas linhas de corte em aço carbono da torre à vácuo e a correlação linear obtida no ensaio com troca de óleo com ±2 sigmas, para o mesmo aço na pressão até 0,34 kgf/cm<sup>2</sup> versus o IAT...87
- Figura 66: Comparação entre as taxas de corrosão nas linhas de corte no aço 5%Cr-1/2%Mo da torre à vácuo e a correlação linear obtida no ensaio com troca de óleo com +2 sigmas, para o mesmo aço na pressão até 0,34 kgf/cm<sup>2</sup> versus o IAT... 88

## **CAPÍTULO 1**

## INTRODUÇÃO

A corrosão por ácido naftênico é um problema grave e antigo na indústria de refino de petróleo, tendo sido observada pela primeira vez em 1920 [1], sendo atualmente um dos problemas de grande interesse para a industria de petróleo.

Com as novas descobertas de petróleo em lâmina d'água cada vez mais profunda, constata-se que a qualidade do petróleo vem diminuindo, provavelmente, devido a fatores geológicos. A qualidade do petróleo está diretamente relacionada com o seu grau API e sua corrosividade. O grau API é a escala de medida da densidade relativa de líquidos, criada pelo American Petroleum Institute – API. Tal medida está relacionada com a densidade relativa, sendo que, quanto maior for a densidade, menor será o grau API, ou seja, inversamente proporcional à densidade do petróleo, ao passo que, a corrosividade é avaliada por vários índices, como veremos ao longo da presente dissertação.

Os crescentes tipos de petróleo com baixo grau API e alta corrosividade na produção nacional reduzem o preço de exportação, tornando-se mais rentável para as refinarias nacionais processar este tipo de petróleo, sem comprometer os equipamentos e a segurança dos seus funcionários.

Para destilar este tipo de petróleo é necessário conhecer a sua corrosividade, informação de difícil obtenção no campo, devido às condições de processo e grande número de variáveis, tornando-se necessária, a realização de simulações em laboratório.

Atualmente o índice mais utilizado é o Índice de Acidez Total (IAT), sendo o petróleo considerado corrosivo quando o IAT é igual ou superior a 0,5 mg KOH/g. Já para cortes, o IAT deve ser superior a 1,5 mg KOH/g [2, 3]. É importante salientar que o IAT não representa apenas a acidez dos ácidos naftênicos, mas também a acidez de todos os ácidos orgânicos fracos dissolvidos no petróleo. Mas, para resolver esta deficiência, foi recentemente desenvolvido o Número de Ácidos Naftênicos (NAN), que se propõe a medir somente os ácidos naftênicos. Entretanto, ainda não foi

1

comprovada a sua eficiência e por isto, ainda não foi aceito mundialmente.

Uma das dificuldades em se analisar a corrosão naftênica é a ausência de produtos de corrosão na superfície do metal corroído. Porém, este tipo de corrosão se distingue da corrosão por enxofre em altas temperaturas, por apresentar um aspecto de abertura de ranhuras no metal, enquanto que a corrosão por enxofre apresenta um aspecto mais uniforme [4].

Com relação aos equipamentos de processo, a corrosão naftênica pode se manifestar de acordo com a velocidade de escoamento do petróleo em:

- corrosão em tubos de fornos e nas suas linhas de transferência da torre atmosférica e a vácuo;
- corrosão que ocorre nas torres, bandejas, linhas dos cortes das torres, bombas e permutadores destas linhas.

A corrosão nos tubos de fornos e nas linhas de transferência ocorre associada ao fenômeno de erosão, em função das altas velocidades alcançadas de 40 a até 100 m/s. Em mais baixas velocidades, até 5 m/s, ocorre a corrosão nas torres, bandejas, suas respectivas linhas de corte, bombas e permutadores e pode também sofrer a influência de processos de condensação, que em geral agravam a corrosão naftênica.

Em função das características distintas dos dois processos corrosivos são necessários dois equipamentos distintos para a simulação dos dois tipos de corrosão. O primeiro equipamento deve simular as altas velocidades e temperaturas a que os fornos e linhas de transferência estão expostos e o segundo equipamento, no qual a velocidade é muito menor, deve ser capaz de simular simultaneamente tanto as temperaturas características dos cortes, como as temperaturas mais baixas presentes em superfícies expostas à condensação.

Este trabalho tem como um dos seus principais objetivos determinar as taxas de corrosão nos materiais usualmente empregados na torre atmosférica e na torre vácuo, bem como, em suas respectivas linhas de cortes em regime de baixa velocidade de escoamento, como também, a comparação dos resultados obtidos em laboratório, com as taxas de corrosão geradas no campo.

Para a realização deste estudo foram feitos testes com petróleos e frações de

petróleo de Índices de Acidez Total variados, em dois sistemas de ensaio: um sem e outro com reposição de óleo.

## **CAPÍTULO 2**

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

# 2.1- CORROSÃO PELOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Os ácidos naftênicos estão presentes em vários tipos de petróleos em diversas concentrações por todo mundo. Existem áreas que apresentam um histórico de produção contendo elevada concentração de ácidos naftênicos, estas são: Califórnia, Venezuela, Índia, China e Rússia. Mais recentemente, outras áreas que não possuíam um histórico, foram incluídas com altos níveis de acidez naftênica. Estas são: Mar do Norte, Oeste da África, México e *offshore* no Brasil [2].

A corrosão em alta temperatura nas unidades de destilação é uma das principais preocupações na industria de refino. A presença de ácidos naftênicos e compostos de enxofre agravam consideravelmente este tipo de corrosão, proporcionando assim o aparecimento de falhas nos equipamentos em serviço, comprometendo a segurança dos técnicos envolvidos nas operações de processamento [3].

Apesar das dificuldades em se entender o fenômeno da corrosão naftênica, existem dados científicos com respeito aos principais parâmetros que influenciam a corrosividade no óleo, tais como: quantidades de ácidos naftênicos e enxofre, velocidade, temperatura, pressão e materiais de construção [3].

# 2.1.1- ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Os ácidos naftênicos são compostos orgânicos da família dos ácidos carboxílicos (-COOH), predominantemente monocíclicos e dicíclicos com seu ponto de ebulição na faixa de 177 a 343°C. Estes ácidos se encontram dissolvidos no petróleo em composições e quantidades variadas e se concentram nas frações mais pesadas

durante a destilação. Eles constituem-se em uma família de ácidos, cujos pesos moleculares variam de 200 até 700 g/mol [5, 6, 7, 8, 9].

Estes ácidos apresentam uma estrutura molecular fechada, na qual a ligação RCOOH pode estar ligada a um, dois ou três anéis. A Figura 1 apresenta uma fórmula genérica de um ácido naftênico [10].



Figura 1: Estrutura típica de um ácido naftênico, sendo n o nº de anéis e R o radical alifático.

A influência do peso molecular na corrosividade, segundo SZYPROWSKI [9] e HENDRIK [11], obedece ao seguinte conceito: quanto menor o peso molecular do ácido naftênico, maior é a sua ação corrosiva. Mas, segundo Lewis et al. [12] o peso molecular não é o único fator que influencia na corrosividade de um ácido, pois esta depende também da sua estrutura atômica. Quanto mais complexa a estrutura, menor é sua corrosividade, ou seja, maior é a dificuldade do ácido reagir com o ferro.

A Figura 2 apresenta alguns resultados de taxa de corrosão em relação ao peso molecular e a estrutura do ácido, mostrando que um ácido de peso molecular menor (142 g/mol), possuindo uma estrutura mais complexa, apresenta uma taxa de corrosão menor (1,5 mm/ano) do que um ácido com o peso molecular maior (170 g/mol), com uma estrutura menos complexa, indicando que não se deve avaliar a corrosividade de um ácido naftênico somente pelo seu peso molecular.



Figura 2: Efeito da estrutura do ácido e do peso molecular na taxa de corrosão [12].

As concentrações de ácidos orgânicos são tipicamente medidas pela titulação como hidróxido de potássio (KOH). O resultado é chamado de Índice de Acidez Total (IAT) ou Número de Neutralização ou Número de Ácidos, que expressa a quantidade de KOH consumida (em mg) para neutralizar um grama de óleo.

Existem duas normas de teste ASTM para determinar a acidez de um óleo: ASTM D974 que consiste em uma titulação colorimétrica e ASTM D664 que é uma titulação potenciométrica [11]. A norma ASTM D664 é mais utilizada, por proporcionar um erro experimental menor que a norma ASTM D974. Contudo, não se pode desprezar o fato que ambos os métodos também consideram os gases ácidos, tais como H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, e sais hidrolisáveis, como cloretos de magnésio e cálcio. Para se obter resultados mais apurados são necessários alguns cuidados na preparação das amostras, como, por exemplo, a centrifugação do óleo para separação de água e sedimentos que podem influenciar drasticamente na acidez total [13].

Apesar do IAT ser o índice mais utilizado para avaliar a quantidade de ácidos naftênicos, ele também é influenciado pela presença de os ácidos orgânicos fracos, dentre os quais podemos citar os ácidos acéticos e fórmicos.

De acordo com DERUNGS [1] para se considerar um petróleo corrosivo é necessário um IAT pelo menos de 0,5 mg KOH/g. Contudo, a experiência de campo, tem mostrado que petróleos com o IAT de 0,3 mg KOH/g já apresentam corrosividade considerável [2, 14].

Já PIEHL [13], se baseou no valor de 1,5 mg KOH/g como ponto crítico para corrosividade de uma fração especifica de um petróleo. Este valor foi obtido de testes em unidades de destilação. Este autor observou que as frações dos destilados de petróleo, normalmente denominadas cortes pelos refinadores, com IAT de 1,8 mg KOH/g não apresentaram corrosão por ácidos naftênicos em área de baixa velocidade, tais como trocadores de calor e internos das torres. Entretanto, assumiu um valor limite de 1,5 mg KOH/g para compensar os erros de determinação do IAT e as variações diárias do tipo de petróleo, já que dificilmente o mesmo óleo é processado com freqüência. Os resultados obtidos por PIEHL podem ser observados na Figura 3, na qual, o aço carbono começa a se corroer aproximadamente a partir de 1,8 mg KOH/g e nota-se também que a taxa de corrosão possui uma relação linear com IAT na escala logarítmica para uma mesma temperatura e que a taxa de corrosão aumenta com a elevação da temperatura.



Figura 3: Influência do IAT e da temperatura nas taxas de corrosão do aço carbono, utilizando dados de campo [13].

#### 2.1.2- ENXOFRE E SEUS COMPOSTOS

Existem duas classificações quanto ao teor de enxofre no petróleo: o de baixo teor de enxofre (BTE) para óleos até 1% e para valores maiores que 1% quando o petróleo já é considerado de alto teor (ATE).

Os compostos sulfurados aparecem sob a forma de acido sulfídrico ( $H_2S$ ), mercaptans (R-SH), sulfetos ( $R_1$ -S- $R_2$ ), dissulfetos ( $R_1$ -S-S- $R_2$ ), tiofenóis (R=S-H) e compostos cíclicos, sendo o  $H_2S$  o mais agressivo, tanto que a corrosividade dos outros compostos está diretamente relacionada com as transformações dos mesmos em  $H_2S$ , devido à degradação térmica [15,17,18]. Tal processo de corrosão se inicia nos materiais ferrosos em temperaturas acima de 260°C e se completa totalmente próximo dos 500°C [11,19].

Segundo LEWIS [12], as reações das espécies de enxofre em contato com os aços são geralmente mais agressivas na fase líquida do que na fase vapor, pois a superfície quente do aço atua como um catalisador na decomposição dos compostos de enxofre, aumentando a concentração de H<sub>2</sub>S junto à mesma [19].

Caso a concentração de  $H_2S$  permaneça constante, mas ocorra um aumento da pressão total do sistema, isto provocará um aumento da pressão parcial de  $H_2S$ , intensificando a corrosividade no aço carbono, pois aumentou a quantidade de  $H_2S$  dissolvido na fase liquida, onde ele é mais corrosivo como foi dito anteriormente [21]. Mas, para PIEHL [13] a alta pressão parcial de  $H_2S$  nos tubos dos fornos pode suprimir a corrosão ácida, devido à formação de um filme de sulfeto mais aderente.

O  $H_2S$  gerado com o aquecimento do petróleo, reage com a superfície do aço , segundo a equação (1):

### $Fe + H_2S \otimes FeS + H_2$ (1)

De acordo com a literatura, o filme de sulfeto formado pode apresentar como características de poder protetor, de pouca aderência e alta porosidade [11,21,20].

O filme de sulfeto pode agir como proteção devido à adição de elementos como

o cromo, molibdênio, alumínio e manganês no aço, formando cristais de sulfeto, como por exemplo, o  $Cr_2S_3$  ou  $FeCr_2S_4$  [22]. Em alguns casos, minimizando e em outros contribuindo para o aumento das taxas de corrosão. É claro que estas características foram observadas em condições especificas de ensaios.

# 2.1.3- AÇÃO AUTOCATALÍTICA ENTRE O H₂S E OS ÁCIDOS NAFTÊNICOS

O fenômeno de corrosão por óleos em alta temperatura pode ser considerado como uma competição entre dois processos corrosivos: por ácidos naftênicos e por  $H_2S$ . O ataque por  $H_2S$  já mencionado anteriormente na equação (1), forma um filme de FeS. Já o ataque por ácidos naftênicos, apresentado na equação (2) abaixo, forma o naftenato de ferro, que ao contrário do FeS é muito solúvel no óleo em altas temperaturas. Por sua vez, este naftenato de ferro é atacado pelo  $H_2S$ , conforme equação (3), regenerando o ácido naftênico e precipitando FeS. O ácido naftênico regenerado voltará a reagir com o ferro dando reinicio ao processo [23].

$$Fe + 2RCOOH \otimes Fe(RCOO)_2 + H_2$$
 (2)

$$Fe(RCOO)_2 + H_2S \otimes FeS + 2RCOOH$$
(3)

Já a corrosão na fase vapor, segundo GUTZEIT [4], depende da quantidade de ácidos naftênicos que se evaporam em uma certa temperatura, podendo ser maior ou menor que a corrosão na fase líquida. Este tipo de corrosão segue as equações 2 e 3 já apresentadas e seu desenho esquemático é mostrado na Figura 4 [22].



Figura 4: Esquema para corrosão naftênica por condensação.

GUTZEIT [4] também afirma que a ausência de um produto de corrosão na superfície do metal corroído é apenas uma evidência de corrosão naftênica. Aparentemente, o ataque é maior no ponto de condensação. Neste ponto existe um aumento da concentração de ácidos naftênicos na fase líquida, produzindo uma característica de abertura de ranhuras no metal, o que parece distinguir esse tipo de ataque, do por enxofre em altas temperaturas, que apresenta um aspecto de corrosão uniforme. A Figura 5 mostra o aspecto de corrosão naftênica por condensação.



**Figura 5**: Costado da torre de vácuo, na altura do leito de GOL, material aço carbono. Característica da morfologia típica da corrosão naftênica por condensação.

#### 2.1.4- EFEITO DA TEMPERATURA

A corrosão naftênica não ocorre durante as operações de extração de petróleo, devido as temperaturas nestas operações não atingirem a temperatura de ocorrência da corrosão naftênica, que segundo a literatura está entre os 220 – 400°C. Acredita-se que este tipo de corrosão seja um fenômeno termicamente ativado, por isto só ocorre a partir de uma determinada temperatura. Existe também um valor de temperatura limite, pois acima deste limite ocorre a degradação térmica dos ácidos naftênicos. A Figura 6 mostra que acima de 288°C, a taxa de corrosão tem uma dependência linear com a temperatura e portanto, a cinética de corrosão obedece a equação de Arrhenius [4, 24].



**Figura 6**: Curva de Arrhenius para corrosão em petróleo e em óleo mineral sem e com a adição de ácido naftênico (IAT = 1,0 mg KOH/g) [24].

Nas unidades de destilação esta faixa de temperatura (220 – 400°C) é geralmente atingida no forno de aquecimento antes da torre de destilação atmosférica, na linha de transferência deste forno para a torre atmosférica, em algumas bandejas e nas linhas de corte correspondentes desta torre, nas tubulações do forno de

aquecimento a vácuo, na linha de transferência deste forno para a torre a vácuo e novamente em algumas bandejas, linhas de corte e permutadores correspondentes da torre de vácuo. A Figura 7 mostra a representação gráfica de uma unidade de destilação apresentando em vermelho as regiões mais susceptíveis à corrosão naftênica.



**Figura 7**: Esquema de uma unidade de destilação de petróleo. As regiões em vermelho, são possíveis pontos de ocorrência de corrosão naftênica.

## 2.1.5- EFEITO DA VELOCIDADE E TURBULÊNCIA

O aumento da velocidade de escoamento tem o efeito de elevar a taxa de corrosão que aumenta com a velocidade até o ponto onde se inicia o impingimento e a corrosão é drasticamente agravada [3]. Quanto maior a velocidade e turbulência, mais fácil é a remoção localizada do filme de FeS. Segundo TEBBAL [25], mais importante que a velocidade em si são as tensões cisalhantes geradas na parede do material.

Segundo DERUNGS [1], regiões onde existe um fluxo de alta turbulência, possivelmente com combinação de impacto, freqüentemente encontra-se corrosão muito severa, enquanto que nas regiões próximas, livres de turbulência, a corrosão é

muito leve. Ele também acrescenta, que um aumento da velocidade de escoamento, ocasionado pelo aumento da carga do forno de 40 ton/dia/pol<sup>2</sup> para 70 ton/dia/pol<sup>2</sup>, as taxas de corrosão tornam-se muito elevadas.

Devido ao fator velocidade, a corrosão por ácido naftênico pode se apresentar de duas formas distintas. Uma associada à alta velocidade de escoamento, gerando altas tensões cisalhantes, existentes nas linhas de transferência e fornos, na qual o seu aspecto típico é apresentado na Figura 8 [4,24] e outra forma, em baixa velocidade de escoamento, é a que ocorre por condensação ácida sobre a superfície metálica. Neste caso, a corrosão é localizada na forma de pites, que podem estar agrupados ou isolados, conforme pode ser observado na Figura 9, existindo, ainda, a possibilidade de corrosão uniforme, que ocorre nas torres atmosférica ou a vácuo e assume uma forma do tipo pele de laranja (Figura 10).



Figura 8: Morfologia da corrosão naftênica na linha de transferência, material 5%Cr-1/2%Mo.



Figura 9: Aspecto da corrosão localizada, causada pelos ácidos naftênicos nas bandejas da torre de vácuo, material AISI 317 [4, 24].



Figura 10: Aspecto da corrosão uniforme, causada pelos ácidos naftênicos no costado da torre de vácuo, material 12%Cr (AISI 410).

Segundo R. Kane, certos aspectos fenomenológicos podem ser observados nas Figuras 11 e 12. Estas figuras mostram para um determinado IAT a existência de uma velocidade de escoamento a partir da qual ocorre o impingimento, dependente do material e da pressão parcial de H<sub>2</sub>S. Também pode-se notar que para uma pressão parcial de H<sub>2</sub>S de 0,45 psia evita-se o impingimento no aço 9%Cr-1%Mo, mas o mesmo não ocorre para o aço 5%Cr-1/2%Mo [2].

Ainda segundo o autor, uma pressão parcial de 0,45 psia de H<sub>2</sub>S, provoca o impingimento em liga de 5%Cr para uma velocidade de escoamento de 200 pés por segundo (fps), mesmo o IAT sendo nulo.



Figura 11: Influência da velocidade na taxa de corrosão do aço 5%Cr-1/2%Mo.



Figura 12: Influencia da velocidade na taxa de corrosão do aço 9%Cr-1%Mo.

# 2.1.6- AÇÕES PARA CONTROLAR A CORROSÃO NAFTÊNICA

Existem várias maneiras de minimizar a corrosão naftênica. Dentre elas destacam-se: mistura de petróleos mais ácidos com os menos ácidos (blends); neutralização e a remoção de ácidos com adições de soda caustica; alteração da forma do ácido; utilização de inibidores de corrosão; troca de metalurgia do equipamento e utilização de revestimentos [11].

# **CAPÍTULO 3**

# PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### **3.1- PLANEJAMENTO**

O planejamento da presente pesquisa foi elaborado seguindo as seguintes etapas.

- 1. Realização de ensaios em laboratório, utilizando um sistema de ensaio sem troca de óleo.
- 2. Realização de ensaios em laboratório, utilizando um sistema de ensaios com troca de óleo.
- 3. Coleta de dados de campo.

A obtenção de resultados de laboratório compatíveis com as taxas de corrosão encontradas nas refinarias tem sido difícil. A ausência de uma correlação confiável entre ensaios de laboratório e resultados de campo, decorre dentre outros fatores, do número de variáveis e do uso de procedimentos inadequados. Geralmente os ensaios de laboratório reportados na literatura, não levam em consideração as condições operacionais existentes nas unidades de destilação como as pressões de operação, concentrações de enxofre, tensões de cisalhamento atuantes e a degradação do ácido naftênico.

# 3.2- CORROSIVIDADE DOS ÓLEOS

Tanto para os ensaios em laboratório, quanto para medidas no campo, o índice utilizado para definir a corrosividade dos óleos, foi o Índice de Acidez Total (IAT).

Embora não quantifique somente os ácidos naftênicos, como foi visto no capítulo 2 (Revisão Bibliográfica), ele é de fácil obtenção e largamente utilizado na indústria do petróleo.

Apesar de ser utilizado universalmente, o IAT está sob estudos para eventuais substituições por índices mais apurados. Essas inovações não serão tratadas na presente tese.

O método utilizado para se obter o IAT dos petróleos e dos cortes foi a análise potenciométrica (ASTM D664) e o equipamento utilizado foi potenciômetro com um dosador fabricado pela empresa Metrohm (Figura 13).



Figura 13: Potenciômetro com o dosador utilizado para medir o IAT.

# 3.3- TEOR DE ENXOFRE

O percentual total de enxofre em peso dos óleos e misturas foi baseado na média ponderada dos valores fornecidos pelo Banco de Dados de Avaliação de Petróleo da PETROBRAS. Este banco de dados fornece o percentual de enxofre total em peso dos petróleos e de seus cortes.

# 3.4- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS TESTADOS

Os materiais testados foram o aço carbono, os aços liga 5%Cr-1/2%Mo e 9%Cr-1%Mo, o aço inoxidável martensítico AISI 410 e o aço inoxidável austenítico AISI 316, cujas composições químicas são informadas na Tabela 1. Através desta Tabela, percebe-se que os materiais testados possuem diferentes teores de cromo e de molibdênio, elementos que geralmente promovem um aumento na resistência à corrosão.

| Material    | Elementos (%) |       |       |      |      |       |      |       |
|-------------|---------------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|
|             | С             | S     | Р     | Si   | Mn   | Cr    | Ni   | Мо    |
| Aço carbono | 0,06          | 0,01  | 0,011 | 0,01 | 0,3  | 0,02  | 0,02 | <0,01 |
| 5%Cr-1/2%Mo | 0,11          | 0,019 | 0,014 | 0,34 | 0,49 | 4,67  | 0,15 | 0,44  |
| 9%Cr-1%Mo   | 0,16          | 0,005 | 0,011 | 0,68 | 0,5  | 8,33  | 0,05 | 0,85  |
| AISI 410    | 0,04          | 0,012 | 0,033 | 0,4  | 0,57 | 12,18 | 0,12 | 0,04  |
| AISI 316    | 0,02          | 0,013 | 0,04  | 0,85 | 1,52 | 16,79 | 9,28 | 2,08  |

 Tabela 1: Composição química dos materiais utilizados.

Nota: Análise química feita pela SYNESIS

# 3.5- ENSAIOS SEM TROCA DE ÓLEO

Este ensaio é relativamente simples. Consiste, basicamente em aquecer o óleo na temperatura requerida, controlar a pressão e garantir que os corpos-de-prova estejam totalmente imersos na fase líquida. Ele é utilizado para reproduzir as condições encontradas na destilação atmosférica, quando a velocidade do fluxo de óleo é inferior a 1m/s.

Neste ensaio só foram realizados testes utilizando petróleo ou silicone aditivado com ácidos naftênicos comerciais.

# 3.5.1- EQUIPAMENTOS DO ENSAIO SEM TROCA DE ÓLEO

Para realização deste ensaio foi utilizada uma autoclave fabricada em Hastelloy C-276 com capacidade para 2 litros (Figura 14).



Figura 14: A autoclave de 2 litros.

Para controlar a temperatura, este equipamento possui dois termopares acoplados a um controlador de temperatura (Figura 15). Um termopar fornece a temperatura do óleo dentro da autoclave, uma vez que o mesmo fica localizado dentro de um poço de termopar no interior da autoclave. O outro termopar fica posicionado junto à resistência elétrica, sendo utilizado para controlar a geração de calor da resistência elétrica. Esta fica posicionada junto à superfície externa do corpo da autoclave e sobre ela há uma manta para minimizar as perdas de calor para o meio ambiente, possibilitando variações de  $\pm 3^{\circ}$ C na temperatura do óleo, a qual pode atingir temperaturas em torno de 350°C.



Figura 15: Controlador de temperatura.

Na Figura 14 pode-se observar que estão acoplados à tampa da autoclave: um manômetro, uma válvula de segurança e uma válvula de alívio de pressão manual, a qual também é utilizada para gerar vácuo no interior da autoclave antes do início do ensaio.

# 3.5.2- VARIÁVEIS DO ENSAIO SEM TROCA DE ÓLEO

As variáveis controladas neste ensaio foram:

## <u>Temperatura</u>

Como neste ensaio só foram realizados testes com petróleos ou com silicone aditivado com ácidos naftênicos comerciais, a temperatura estipulada para os ensaios foi a de 320°C, por ser a temperatura do óleo quando atinge a torre atmosférica.

# <u>Pressão</u>

As pressões durante os ensaios foram similares às encontradas na destilação atmosférica, isto é, oscilando entre 1,0 a 2,5 kgf/cm<sup>2</sup>.
#### Duração do ensaio

A duração do ensaio foi importante para que não ocorresse a descaracterização do meio corrosivo. Tal descaracterização ocorre em função do tempo de exposição do óleo em uma determinada temperatura, o que ocasiona a redução do teor ácido dos óleos.

Segundo PAIVA [16], tal diminuição gradual do IAT levou a fixar em seus ensaios uma duração máxima de 72 horas, para um ensaio sem troca de óleo, com a finalidade de não perder as características originais de corrosividade.

#### Índice de Acidez Total

Devido ao efeito mencionado acima, tornou-se necessário realizar medidas de IAT antes e após cada ensaio, utilizando a média entre as duas medidas, como sendo o IAT do óleo.

### 3.5.3- CORPOS-DE-PROVA DO ENSAIO SEM TROCA DE ÓLEO

Acoplado à tampa da autoclave existe um suporte (Figura 16) onde são posicionados os corpos-de-prova, sendo possível utilizar oito deles por ensaio. Os corpos-de-prova possuem dimensões de 70x20x2 mm, com um furo em cada extremidade de 5,0 mm (Figura 17).



Figura 16: Suporte dos corpos-de-prova do ensaio sem troca de óleo.



Figura 17: Corpo-de-prova do material AISI 316.

Os materiais escolhidos para serem testados foram antes de cada ensaio identificados, retificados, jateados com areia, desengordurados com acetona, medidos com paquímetro e pesados em balança analítica com precisão de 0,1 mg.

# 3.5.4- PROCEDIMENTOS PARA REALIZAÇÃO DO ENSAIO SEM TROCA DE ÓLEO.

Para iniciar o ensaio, a autoclave foi abastecida com 1,7 litro de óleo e retirou-se 50ml deste óleo para análise de IAT inicial. Depois de preparados os corpos-de-prova eles foram montados no suporte, de tal maneira que os corpos-de-prova não se desprendessem do suporte. Estando a tampa na posição correta, foram posicionados os parafusos utilizando-se uma chave soquete apropriada e um torquímetro para aplicar um torque de 7 N x m em cada parafuso, seguindo a ordem numerada ao lado do mesmo e repetida esta operação até completar um torque total de 35 N x m. Após ter sido realizado o torque necessário para fechamento da autoclave, foram realizados os testes de pressão para segurança de que não haviam vazamentos no equipamento. Comprovada a ausência de vazamentos foi realizado vácuo no sistema. Após todas estas etapas o ensaio estava pronto para começar. Então, foram conectados os termopares ao controlador de temperatura e definida a temperatura do ensaio.

Durante aproximadamente as 6 primeiras horas de cada ensaio foi necessário realização do controle da pressão, efetuado através da válvula de alívio manual, não permitindo que ela ultrapassasse os 2,5 kgf/cm<sup>2</sup>. Este tempo foi em média o necessário para a volatilização de todas as frações leves contidas nos petróleos. Isto ocasionou um aumento da pressão interna na autoclave. Após a volatilização de todas as frações leves, a pressão se manteve constante, até o término do ensaio.

Ao término do ensaio e logo após a autoclave resfriar, atingindo a temperatura ambiente, removeram-se os parafusos obedecendo-se à seqüência numerada e a tampa da autoclave, o que permitiu a retirada dos corpos-de-prova. Estes foram conservados em querosene para evitar a contaminação pelo oxigênio até que fosse realizado o ensaio de perda de massa. Também foi retirado 50 ml de óleo para análise do IAT final.

## 3.5.5- ENSAIO DE PERDA DE MASSA

Inicialmente os corpos-de-prova passaram por um desengraxe com solventes como querosene seguido de acetona para a remoção do óleo impregnado na superfície. Após esta etapa, os corpos-de-prova foram decapados seguindo os procedimentos da norma ASTM G1-90, como mostra a Tabela 2. Devido ao produto de corrosão, na maioria dos casos ser de difícil remoção, foi utilizada uma pasta abrasiva, em uma etapa intermediaria a imersão dos corpos-de-prova em solução ácida, facilitando a remoção do produto de corrosão.

 Tabela 2: Relação das soluções e temperaturas de decapagem para cada tipo de material ensaiado.

| MATERIAL    | SOLUÇÃO                   | TEMPERATURA | NOTA                                                |  |  |  |
|-------------|---------------------------|-------------|-----------------------------------------------------|--|--|--|
|             | 1000 ml HCl               |             | Agitar bem o corpo-de-                              |  |  |  |
| Aço Carbono | 20 g Sb3O3                | Ambiente    | prova e realizar limpeza<br>intermediária com pasta |  |  |  |
|             | 50 g SnCl2                |             | abrasiva                                            |  |  |  |
|             | 1000 ml HCl               |             | Agitar bem o corpo-de-                              |  |  |  |
| 5%Cr – ½%Mo | 20 g Sb3O3                | Ambiente    | prova e realizar limpeza<br>intermediária com past  |  |  |  |
|             | 50 g SnCl2                |             | abrasiva                                            |  |  |  |
|             | 1000 ml HCl               |             | Agitar bem o corpo-de-                              |  |  |  |
| 9%Cr – 1%Mo | 20 g Sb3O3                | Ambiente    | prova e realizar limpeza<br>intermediária com past  |  |  |  |
|             | 50 g SnCl2                |             | abrasiva                                            |  |  |  |
| AISI 410    | 1000 ml água<br>destilada | 60⁰C        | Agitar bem o corpo-de-<br>prova e realizar limpeza  |  |  |  |
|             | 100 ml HNO3               |             | abrasiva                                            |  |  |  |
| AISI 316    | 1000 ml água<br>destilada | 60°C        | Agitar bem o corpo-de-<br>prova e realizar limpeza  |  |  |  |
|             | 100 ml HNO3               |             | abrasiva                                            |  |  |  |

O ensaio de perda de massa foi realizado, submetendo-se os corpos-de-prova na seguinte seqüência:

- 1. Banho em solução ácida determinada (Tabela 2) registrando o tempo de imersão;
- 2. Banho em água destilada;
- 3. Limpeza com pasta abrasiva;
- 4. Banho em água destilada;
- 5. Limpeza com acetona;
- 6. Secagem com secador
- 7. Pesagem.

Esta seqüência foi repetida, até que fosse possível determinar o ponto de inflexão do gráfico da variação de massa versus tempo de imersão em solução ácida. Este ponto indica a perda de massa do material. Na Figura 18, observa-se um exemplo do gráfico de perda de massa, onde a perda de massa final está indicada pela seta vermelha. Vale a pena ressaltar, a importância da total remoção do produto de corrosão. A sua não remoção total provocaria erros no ensaio de perda de massa e, conseqüentemente, no cálculo da taxa de corrosão, gerando erros na análise final dos resultados.



Figura 18: Perda de massa versus tempo de imersão em solução ácida, a seta vermelha indica a perda de massa.

# 3.5.6- CÁLCULO DA TAXA DE CORROSÃO EM LABORATÓRIO

Conhecendo os valores de perda de massa em cada corpo-de-prova, pôde-se calcular a taxa de corrosão uniforme utilizando a equação abaixo. Tal fórmula, para outras formas e corrosão, tais como,pite, fresta, corrosão sob tensão e etc., não é aplicada.

Taxa de corrosão (mm/ano) = 
$$\frac{(M_{inicial} - M_{final}) \cdot 87600}{A \cdot \rho \cdot (t)}$$

sendo,

M = massa em gramas;

A =  $\operatorname{área} \operatorname{em} \operatorname{cm}^2$ ;

t = tempo em horas;

 $\rho$  = densidade do metal em g/cm<sup>3</sup>, a Tabela 3 fornece os valores de densidade dos materiais estudados.

| MATERIAL    | DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------|--------------------------------|
| Aço carbono | 7,86                           |
| 5%Cr – ½%Mo | 7,70                           |
| 9%Cr – 1%Mo | 7,75                           |
| AISI 410    | 7,75                           |
| AISI 316    | 7,9                            |

 Tabela 3: Densidade dos materiais estudados.

#### 3.5.7- PROCEDIMENTOS DE LIMPEZA DA AUTOCLAVE

Após cada ensaio, a limpeza foi realizada em duas etapas, a primeira com querosene e a segunda com uma solução de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) a 10% na temperatura de 60°C por duas horas. O objetivo da limpeza, com solução  $HNO_3$ , foi o de evitar o acúmulo de sulfeto na superfície interna da autoclave. Este procedimento foi de grande importância evitando-se assim um aumento da pressão parcial de H<sub>2</sub>S, o que comprometeria os resultados dos ensaios futuros.

# 3.5.8- MATRIZ DE ENSAIOS SEM TROCA DE ÓLEO

Neste tipo de ensaio foram testados três tipos de petróleos e também se avaliou a corrosividade do silicone (\*) aditivado com ácido naftênico comercial em diferentes concentrações. A Tabela 4, mostra o meio corrosivo e os materiais testados em cada ensaio.

<sup>(\*)</sup> O silicone é o branco, ou seja, não possui enxofre nem acidez.

|        |                  | corpos-de-prova |         |         |         |         |  |  |  |  |  |
|--------|------------------|-----------------|---------|---------|---------|---------|--|--|--|--|--|
| Ensaio | Meio Corrosivo   | Aço             | 5%Cr-   | 9%Cr-   | AISI    | AISI    |  |  |  |  |  |
|        |                  | carbono         | 1/2%Mo  | 1%Mo    | 410     | 316     |  |  |  |  |  |
| 1      | Petróleo A       | testado         | testado | testado | testado | testado |  |  |  |  |  |
| 2      | Petróleo A       | testado         | testado | testado | testado | testado |  |  |  |  |  |
|        | Silicone + ácido |                 |         |         |         |         |  |  |  |  |  |
| 3      | naftênico (baixa | testado         | testado | testado | testado | testado |  |  |  |  |  |
|        | concentração)    |                 |         |         |         |         |  |  |  |  |  |
|        | Silicone + ácido |                 |         |         |         |         |  |  |  |  |  |
| 4      | naftênico (média | testado         | testado | testado | testado | testado |  |  |  |  |  |
|        | concentração)    |                 |         |         |         |         |  |  |  |  |  |
|        | Silicone + ácido |                 |         |         |         |         |  |  |  |  |  |
| 5      | naftênico (alta  | testado         | testado | testado | testado | testado |  |  |  |  |  |
|        | concentração)    |                 |         |         |         |         |  |  |  |  |  |
| 6      | Petróleo B       | testado         | testado | testado | testado | testado |  |  |  |  |  |
| 7      | Petróleo C       | testado         | testado | testado | testado | testado |  |  |  |  |  |

Tabela 4: Meio corrosivo e os materiais testados por ensaio no sem troca de óleo.

Os teores de enxofre e o IAT dos petróleos testados neste tipo de ensaio, serão apresentados na Tabela 8.

# 3.6- ENSAIOS COM TROCA DE ÓLEO

Este ensaio foi muito mais complexo que o anterior, como se pode observar no Fluxograma da Figura 19. Através deste ensaio, tentou-se reproduzir com maior fidelidade possível as variáveis do campo que influenciam no processo corrosivo, como a temperatura, pressão, velocidade de escoamento, tipo de material, teor de ácidos naftênico e teor de compostos de enxofre. Para isto, foram utilizados vários equipamentos que serão descritos decorrer desta tese.



Figura 19: Esquema geral do ensaio com troca de óleo.

Este ensaio tem por objetivo representar com a maior fidelidade possível as condições do campo. Diferente dos ensaios apresentados até hoje na literatura, o ensaio com troca de óleo possui um esquema de troca contínua do óleo na autoclave, um controle rígido de temperatura e de pressão, podendo até simular condições de vácuo, uma agitação mecânica e um vaso condensador, sendo capaz de simular também as condições encontradas nos internos da torre atmosférica e à vácuo, as tubulações destas torres e os permutadores de calor.

Neste sistema, além dos ensaios com petróleo, também foram realizados ensaios com cortes atmosféricos e cortes à vácuo nas temperaturas normalmente encontradas no campo.

## 3.6.1- EQUIPAMENTOS DO ENSAIO COM TROCA DE ÓLEO

#### <u>Autoclave</u>

A autoclave possui uma capacidade de 10 litros, sendo o seu corpo fabricado em Hastelloy C-276 e sua tampa em AISI 316 (Figura 20).



Figura 20: Autoclave do ensaio com troca de óleo.

Os principais equipamentos e instrumentos acoplados na sua tampa são: um vaso condensador, duas sondas de resistência elétrica, um manômetro, um carrossel rotatório movimentado por um motor elétrico, um disco de ruptura, válvulas de segurança e alívio de pressão, termopares e linhas para entrada de óleo e para promover o vácuo. O vaso condensador e o carrossel rotatório são locais onde são fixados os corpos-de-prova do ensaio.

Ao redor de toda superfície externa do corpo da autoclave existem resistências elétricas e sobre elas, mantas utilizadas para minimizar o efeito da troca térmica com o meio ambiente, obtendo variações de  $\pm$  5°C na temperatura do óleo e sendo capaz de atingir temperaturas da ordem de 350°C.

#### Tanques e Balanças de precisão

O sistema possui dois tanques (vide Figura 19): um de alimentação (Figura 21) e outro de descarte (Figura 22). Sob cada um dos tanques existe uma balança de precisão, uma controlando a quantidade de petróleo alimentada e a outra a descartada. Através deste controle é possível saber a quantidade remanescente na autoclave. O tanque de alimentação é isolado termicamente e possui um sistema de aquecimento próprio. No seu interior existe uma serpentina de cobre. Para aquecer o óleo dentro do tanque é circulado silicone a 60°C na serpentina. Este aquecimento é utilizado para diminuir a viscosidade do óleo facilitando o seu bombeamento.



Figura 21: Tanque e balança de alimentação.



Figura 22: Tanque e balança de descarte.

## <u>Bombas</u>

Existem três bombas no sistema (vide Figura 19):

- bomba dosadora de inibidor de corrosão (Figura 23), prevendo um futuro teste com inibidores no sistema ou a possibilidade de injeção de algum produto líquido durante um ensaio;
- bomba dosadora de óleo (Figura 24), usada somente quando o sistema está operando na pressão atmosférica e é utilizada para transferir o óleo do tanque de alimentação para autoclave;
- bomba de vácuo (Figura 25), usada somente quando o sistema está operando em vácuo e é utilizada para gerar vácuo tanto na autoclave quanto no vaso de descarte.



Figura 23: Bomba dosadora de inibidor.



Figura 24: Bomba dosadora de óleo.



Figura 25: Bomba de vácuo.

## Vasos de selagem e descarte

Os vasos de selagem (Figura 26) e de descarte (Figura 27) só operam quando o ensaio é realizado no sistema à vácuo. O vaso de selagem localizado ao lado da autoclave é utilizado para reter os gases liberados pelo óleo e também para criar um vácuo diferenciado, ou seja, um vácuo de 100 mm de Hg (0,14 kgf/cm<sup>2</sup>) no vaso de descarte e um vácuo de 250 mm de Hg (0,34 kgf/cm<sup>2</sup>) usado na autoclave. Desta forma, foi possível realizar a transferência de óleo entre a autoclave e o vaso de descarte que estava localizado abaixo da autoclave e possui 2 litros de capacidade.

A transferência de óleo se dava quando uma válvula solenóide que separava os dois equipamentos se abria, possibilitando a transferência de óleo para o vaso de descarte. Quando este atingia os 100 mililitros de óleo, ocorria o fechamento desta válvula e logo após, o sistema injetava nitrogênio a 2,7 kgf/cm<sup>2</sup> dentro do vaso de descarte, viabilizando a transferência o óleo do vaso de descarte para o tanque de

descarte. Esta operação ocorria automaticamente em intervalos de 30 minutos.



Figura 26: Vaso de selagem.



Figura 27: Vaso de descarte isolado termicamente.

## Tubulações

O material que constituía as tubulações do equipamento foi o aço AISI 316 com o diâmetro de 1/8". As tubulações foram isoladas e aquecidas termicamente a 80°C para diminuir a viscosidade do óleo, facilitando a sua transferência. Este aquecimento foi obtido através de resistência elétrica.

## Sondas de resistência elétrica, data loggers e transmissores

As sondas de resistência elétrica, *data loggers* e os transmissores utilizados foram fornecidos pela firma CEION. Foram utilizadas sondas do tipo flush, uma com elemento sensor em aço carbono e a outra em 5%Cr-1/2%Mo.

Os *data loggers* são aparelhos utilizados para armazenar os dados de perda de massa das sondas de resistência elétrica que são expostas ao meio corrosivo e os transmissores servem para transferir os dados do *data logger* para o computador.

Estas sondas são capazes de fornecer dados de taxa de corrosão em intervalos de até 10 minutos e possuem uma vida útil superior as outras sondas normalmente encontradas no mercado, isto obtido por possuir um elemento sensor com maior espessura, atingindo até 1cm (\*).

## Sistema de controle e aquisição de dados computadorizado

Um controlador lógico programável (CLP) foi ligado a um computador, que utilizou um programa em Lab View para monitorar e controlar automaticamente a cada segundo, o seguinte:

- Temperatura: do óleo dentro da autoclave, do vaso condensador e das tubulações. Também controlou a temperatura das resistências elétrica que estava localizada na superfície externa do corpo da autoclave e as temperaturas de segurança (acionamento do alarme e de bloqueio do ensaio);
- Pressão: dentro da autoclave. Havendo algum descontrole acionava-se um alarme podendo até bloquear o ensaio;

<sup>(\*)</sup> Tais sondas foram utilizadas em trabalhos anteriores, como, por exemplo, PAIVA [16], porém com uma concepção distinta da usada no presente trabalho. No entanto, o princípio fundamental de avaliação da corrosão é, evidentemente, o mesmo (Item 3.6.6).

 Balanças de alimentação e descarte: controlavam o peso de óleo no tanque alimentação e de descarte. Havendo algum descontrole o programa acionava um alarme e dependendo do grau do descontrole ele era capaz de até bloquear o ensaio. Este controle foi utilizado para manter uma realimentação contínua e segura de óleo dentro da autoclave. Através da troca de óleo constante tentou-se minimizar a degradação dos ácidos naftênicos, de forma a não descaracterizar o meio corrosivo do ensaio.

As Figuras 28, 29 e 30 apresentam algumas telas exibidas no programa. A Figura 28 mostra a tela de controle de ensaio, usada para acompanhar as variações da pressão e da temperatura do óleo, da resistência e da temperatura de segurança. Existe também uma tela do programa que é utilizada para adicionar parâmetros e controlar o status da transferência de óleo, apresentada na Figura 29. A tela de comandos e alarmes pode ser observada na Figura 30.

| Ein Edit Opennis Ionir Brown Wi | ndeve Hjelp                                                                                                   |                                                      |                                                                              |                                                                     |                                                          |                              |                              |                            |  |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|--|
|                                 |                                                                                                               | BR                                                   | SISTE<br>EH                                                                  | MA DE ENSAIO DE CORROSÃO POR ÔLEO<br>LALTAS TEMPERATURAS E PRESSÕES |                                                          |                              |                              |                            |  |
| R-J-I                           | SISTEMA DE ENSAID DE CORROSÃO POR ÓLEO                                                                        | REDIDAS                                              | F Cancelar                                                                   | Finda Tabela                                                        | Bide 190                                                 | MEC<br>0                     | EMER                         | RGÉNCIA<br>Ensaio          |  |
| BR                              | EM ALTAS TEMPERATURAS E PRESSÕES                                                                              | Item Data<br>1981 20/08                              | Hose Corp<br>14.29 149.                                                      | 01 Corpo2 Óla<br>7 149, 4 3<br>7 149, 4 3                           | 10 Pies. C                                               | 45 1                         | Desc.<br>3 42                | Stelua<br>B Colo           |  |
|                                 |                                                                                                               | 1882 20/08<br>1884 20/08<br>1884 20/08               | 14:30 145.<br>14:31 145.<br>14:32 149.<br>14:33 149.                         | 7 149, 4 3<br>7 149, 4 3<br>7 149, 4 3<br>7 149, 4 3                | 5 1 27 0<br>5 1 27 1<br>5 1 27 3                         | 46 8<br>46 8<br>46 8         | 6 42<br>7 42<br>8 42         | 8<br>7<br>9                |  |
| 400.0-<br>20.0-                 | 1 12111 8 + GRAFICI DF<br>Temperature                                                                         | 1895 20/06<br>1897 20/06<br>1899 20/06<br>1889 20/06 | 14:34 148<br>14:35 149<br>14:36 149<br>14:36 149                             | 7 149, 43<br>7 149, 43<br>7 149, 43<br>7 149, 43<br>7 149, 43       | 5 1 27 3<br>5 1 27 6<br>5 1 27 6<br>5 1 27 6<br>5 2 77 9 | 46 7<br>46 7<br>46 8         | r 42<br>7 42<br>8 42<br>9 42 | 7 7 7 8                    |  |
| 30.0                            | Tenp do Oco         235,4           Tenp do September         235,4           Tenp do September         231,1 | 1890 20/08<br>1891 20/08<br>1892 20/08<br>1892 20/08 | 2 14:38 149,<br>2 14:39 149,<br>2 14:40 149,<br>2 14:40 149,<br>2 14:41 149, | 7 149, 4 3<br>7 149, 4 3<br>7 149, 4 3<br>7 149, 4 3<br>7 149, 4 3  | 5 2 27 9<br>75 2 28 0<br>75 2 28 2<br>75 2 29 2          | 46 0<br>46 0<br>46 9<br>46 9 | 9 42<br>9 42<br>9 42         | 7                          |  |
| 100.0-<br>100.0-                | Tenp da Reiskende Coll<br>3302<br>Monte Oleo Collection Receil<br>Collection Stag. PC Each 1 autors 2         | 1834 20/08<br>1835 20/08<br>1835 20/08               | 14:42 149,<br>14:43 149,<br>14:43 149,<br>14:44 149,<br>14:45 149,           | 7 148, 4 3<br>7 149, 4 3<br>7 149, 4 3<br>7 149, 4 3                | 75 2 28 4<br>35 2 28 5<br>35 2 28 5                      | 46 8<br>46 4<br>46 1<br>46 1 | 3 43<br>4 43<br>0 43         | B Colo<br>7 Colo<br>7 Colo |  |
|                                 | PRESSÃO                                                                                                       | 1899 20/06<br>1899 20/06<br>1900 20/06               | 14:45 149.<br>14:46 149.<br>14:47 148.<br>14:48 149.                         | 7 149 4 3<br>7 149 4 3<br>7 149 4 3<br>7 149 4 3                    | 15 2 28 5<br>15 2 28 8<br>15 2 28 9                      | 40<br>47<br>47<br>47         | 5 43<br>1 43<br>9 43         | 7 Colo<br>7 Colo<br>6 Colo |  |
|                                 | Almo Almo Almo<br>Headrar Praesão<br>F Y supervisor 2 20,00                                                   | En saio [<br>Diata e Hoto ]<br>Inicio [              | 20408403 - 1444<br>20408403 - 1444<br>19408403 - 0740                        | ENS<br>872 AT1<br>927 MO                                            | AI0 X<br>VU 0<br>X0 X                                    | DE ADI                       | ACCIME<br>AG 60<br>SFRIAN    | 90 10<br>ENTO              |  |
| 4000-                           | 日本11日本11日 AFF GRAFICD DE<br>日本11日 AFF AFF                                                                     | Duniștiio<br>Almentașão                              | 31.40.25<br><sup>1</sup> eco de óleo alm                                     | AUTOM<br>sertado (granac)                                           | ATICO 1                                                  | 20                           | 40 60                        | 80 1                       |  |
| 2000-                           | dieo Edocada<br>Dieo Descarado 4723<br>4317                                                                   | Descarte [                                           | enpo parainiki                                                               | ai descarte : [se                                                   | <u>si</u> 1987                                           | _                            |                              | E                          |  |
| 1000-                           | I Hours des cadado<br>I Hours Des Decoartedo<br>III Eco Y con escela automático 1                             | CONTR                                                | a de Nedicias<br>Ole do Ensaj                                                |                                                                     | LATÓRIO<br>VERSOS                                        |                              | COMAN                        | es<br>obi                  |  |

Figura 28: Tela de controle do ensaio.



Figura 29: Tela de parâmetros e status da transferência de óleo.

| MANUUS                                                                                                                                          |                                                                |                              | TABELA DE ALARMES                                                                                                                                                                                             |              |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                  |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
|                                                                                                                                                 |                                                                | Contractor 1                 | DESCRIÇÃO DO ALARME                                                                                                                                                                                           | STATUS       | Data e Hora de Inicio                                                                                                                                                             | Data e Hora de Oltimo                                                                                                                                                                                                            | Qtde       |
| COLOCAR SISTEMA EM                                                                                                                              | MODO, MANUAL                                                   | MOD0                         | Corente do Plineiro Corpo de Prova                                                                                                                                                                            | Noroal       |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                  | 0          |
| AQUECER O AUT                                                                                                                                   | OCLAVE                                                         | Henuel                       | Ebrente do Segundo Ebipo de Prova                                                                                                                                                                             | Normal       |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                  | 0          |
|                                                                                                                                                 |                                                                |                              | Temperatura do Óleo                                                                                                                                                                                           | Normal       |                                                                                                                                                                                   | 10                                                                                                                                                                                                                               | 0          |
| ATIVAR ALMENTAÇÃO DE OLEO                                                                                                                       |                                                                |                              | Temperature de Segurariça                                                                                                                                                                                     | Normal       |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                  | 0          |
| ATMAR DESCARTE                                                                                                                                  | DE OLEO                                                        |                              | Temperatura de Renatilência                                                                                                                                                                                   | Normal       |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                  | 0          |
| OFFICER DEFECTION CAN                                                                                                                           | DAC DECETENCIAE                                                |                              | Temperatura do Fluiditicador                                                                                                                                                                                  | Nomal        |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                  | 0          |
| DESUGAR REFRIGERAÇÃO                                                                                                                            | UAS PERISTENCING                                               |                              | Pressão no Autoclave                                                                                                                                                                                          | Nomal        |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                  | 0          |
|                                                                                                                                                 |                                                                |                              | Balança de Almentação                                                                                                                                                                                         | Nomal        |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                  | 0          |
| inais Analógicos do PLC                                                                                                                         | Valor Alames                                                   | to PLC Extade                | Balança de Descarte                                                                                                                                                                                           | Nomal        |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                  | U          |
| W1 - Tempeletixe do Óleo                                                                                                                        | 130.5 At - Temp                                                | nduas Alta                   | Notor do Oleo                                                                                                                                                                                                 | Ativo        |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                  | 0          |
| N2 · Tempetature da Resistênca                                                                                                                  | 128,4 A2-Press                                                 | to Alta                      | Comunicação com PLC Feition                                                                                                                                                                                   | Ativo        |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                  | 0          |
| P43 - L'empérature de Sedurance<br>P45 - Encode                                                                                                 | 1215 A3-Field                                                  | louecendo                    | Conunicação com Balança de Almentação                                                                                                                                                                         | Alive        |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                  | 0          |
| 0111 Percentual de Art eniments                                                                                                                 | 0.02 25 Char                                                   | Gard III                     | Comunicação com Balança de Descarte                                                                                                                                                                           | Aliva        | D                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                  | 0          |
| 2002 Percentual de Rechtamento                                                                                                                  | 0.0% 46 Read                                                   | énces                        | Comunicapilio con Flucificador Julebri                                                                                                                                                                        | Abvo         | - 11                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                  | 0          |
|                                                                                                                                                 |                                                                |                              | Detesagen des 8 alanças                                                                                                                                                                                       | Nomel        |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                  | 0          |
| inais Digitais do PLC                                                                                                                           | Extedo                                                         |                              | Pero Anomaino Balança de Almentação                                                                                                                                                                           | Nomal        |                                                                                                                                                                                   | -                                                                                                                                                                                                                                | 0          |
| 32 Monitor da Chave Geral                                                                                                                       | Terroreratus                                                   | 300.0                        | Peso Anomalina Balanga de Descate                                                                                                                                                                             | Nomal        |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                  | 0          |
| 313 Monitor da Flesshèricia                                                                                                                     |                                                                |                              |                                                                                                                                                                                                               |              |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                  |            |
| 003 - Controle da Chave Gesal<br>004 - Controle da Resistência                                                                                  | Novo Set P<br>de Tempera                                       | int 3880.                    | LINITES MONITORADOS<br>PELO PROGRAMA                                                                                                                                                                          |              | Limitez Para Ali<br>Alamar Ali                                                                                                                                                    | iva Linites Para<br>Ir.? Desligar Sistema                                                                                                                                                                                        | Ativ       |
| Unites Atuais Pata PLC Des<br>rencesatus do Cleo<br>Perioão na Autodave<br>Paránetro de Temperatura do Cleo<br>Paránetro de Pressão no Autocleo | Igar Sistema<br>4<br>9 (ALTX e AH131)<br>9 (ALTX e AH131)<br>1 | Herimo<br>30,0<br>2,9<br>3,3 | Hedida Montonada<br>Experte do Copo de Pova 1 jas<br>Experte do Copo de Pova 2 jas<br>Temperatus do Oreo 1/EL<br>Temperatus de Segurança 1/EL<br>Temperatus de Segurança 1/EL<br>Temperatus de Segurança 1/EL | clida PERIGO | Minimo         Mixing           0.00         20.00         1           0.00         20.00         4           10.0         420.0         1           10.0         420.0         4 | Minimu         Minimu           2.01         25.00           2.00         25.00           2.01         25.00           1.00         450.0           1.00         450.0           1.00         450.0           1.00         450.0 | C.C.C.C.C. |
| Iovos Limites Para PLC Des<br>imperatura do Cleo<br>monte no Autodave                                                                           | iton Sistema 4                                                 | lácémur<br>80.0<br>90,0      | Presilio do Autodava Ibm<br>Balança de Almentacilo (g1)<br>Balança de Deccato (g1)                                                                                                                            |              | 0.0 420.0<br>0 60300<br>0 45000                                                                                                                                                   | 0.0 450.0<br>5 70000<br>5 50000                                                                                                                                                                                                  |            |
|                                                                                                                                                 | E                                                              | roso 💻 Parado                | Seriha RECONI                                                                                                                                                                                                 | HECERI ANA   | USAR REPROSPANA<br>OFER TRON                                                                                                                                                      | R ANALISAR ME<br>SENHA Princ                                                                                                                                                                                                     | NU         |



# 3.6.2- CORPOS-DE-PROVA DO ENSAIO COM TROCA DE ÓLEO

Neste ensaio os corpos-de-prova foram fixados no carrossel rotatório dentro da autoclave, simulando a corrosão na fase líquida com escoamento de fluído e no vaso condensador a corrosão por condensação.

O carrossel rotatório permitiu a fixação de 8 corpos-de-prova (Figura 31). Os corpos-de-prova possuíam as mesmas dimensões do ensaio sem troca de óleo.



Figura 31: Carrossel rotatório com os corpos-de-prova e as sondas de resistência elétrica.

Já no vaso condensador foi possível fixar 6 corpos-de-prova no seu suporte por ensaio (Figura 32), com as dimensões 70x13x2 mm, com um furo na extremidade de 9,0 mm (Figura 33).



Figura 32: Vaso condensador e seu suporte para corpos-de-prova.



Figura 33: Corpo-de-prova em aço carbono utilizado no vaso condensador.

Os procedimentos de preparação dos corpos-de-prova foram os mesmos adotados nos ensaios sem troca de óleo (Item 3.5.3).

# 3.6.3- VARIÁVEIS DO ENSAIO COM TROCA DE ÓLEO

Neste ensaio as variáveis controladas foram:

### Temperatura

Foram testados petróleos e cortes da torre atmosférica e da torre a vácuo. A temperatura de ensaio dentro da autoclave estipulada (fase líquida) para o petróleo e para os cortes é apresentada na Tabela 5. Procurou-se testar petróleos e cortes nas mesmas temperaturas encontradas no campo. Já a temperatura utilizada no vaso condensador variou de 60-250°C e recebeu o nome de temperatura na fase vapor.

Os cortes atmosféricos testados foram querosene, diesel leve e diesel pesado. Já os testes com cortes do vácuo foram o gasóleo leve e o gasóleo pesado.

| Maio Corregive       | Temperatura do teste em ºC |
|----------------------|----------------------------|
|                      | (fase líquida)             |
| Petróleo             | 320                        |
| Querosene            | 200-220                    |
| Diesel Leve          | 250                        |
| Diesel Pesado        | 320                        |
| Gasóleo Leve (GOL)   | 170-200                    |
| Gasóleo Pesado (GOP) | 200-350                    |

Tabela 5: Temperatura dos óleos testados na fase líquida.

#### <u>Pressão</u>

As pressões durante os ensaios deveriam representar as condições encontradas na destilação atmosférica e na destilação a vácuo. Assim, para os ensaios de petróleo e cortes atmosféricos a pressão variou em torno de 1,0 a 2,5 kgf/cm<sup>2</sup> e para os cortes do vácuo a pressão de teste foi de 0,34 kgf/cm<sup>2</sup> (250 mm de Hg).

#### Troca de óleo na autoclave

Foram trocados 100 mililitros de óleo a cada 30 minutos, mantendo sempre a autoclave com um volume de 8 litros de óleo.

#### Duração do ensaio

O controle da duração do ensaio foi importante somente para ser utilizado no cálculo das taxas de corrosão, já que o efeito da redução do teor ácido dos óleos foi teoricamente minimizado pela realimentação contínua da autoclave, não existindo para este tipo de ensaio uma duração limite.

#### Rotações por minuto (rpm) do carrossel rotatório

Apesar de ser possível controlar a rotação do carrossel até 1300 rpm, optou-se em realizar todos os ensaios em uma única rotação. Desta forma foi possível eliminar a influência desta variável no processo corrosivo. A rotação adotada nos ensaios foi de 800 rpm.

#### <u>Índice de Acidez Total</u>

Foram realizadas medidas de IAT antes e após cada ensaio, sendo utilizado como IAT do óleo a média entre as duas medidas.

# 3.6.4- PROCEDIMENTOS PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS COM TROCA DE ÓLEO

Antes do início de cada ensaio a autoclave foi abastecida com 8 litros e o tanque de alimentação com aproximadamente 25 litros de óleo e foi retirada uma alíquota de 50 ml para determinação do IAT inicial. Os corpos-de-prova foram posicionados no carrossel rotatório e no vaso condensador e em seguida a autoclave foi fechada. Com a tampa na posição correta, foram posicionados os parafusos de vedação utilizando-se uma chave soquete adequada e torquímetro para aplicar um torque de 7 N x m em cada parafuso seguindo a ordem numerada ao lado dos mesmos. Tal operação foi repetida até completar um torque total de 35 N x m. Após ter sido realizado o torque necessário para fechamento da autoclave, foi realizado um teste de pressão para se assegurar da ausência de vazamentos no equipamento. Logo em seguida, foi realizado vácuo no sistema e foram conectados os cabos de instrumentação, as tubulações e os cabos das sondas de resistência elétrica aos *data loggers*. Após estas etapas o ensaio estava pronto para começar, faltando apenas digitar os parâmetros do ensaio nas telas adequadas do programa de controle e monitoração do ensaio.

Após o inicio do ensaio o óleo só atingia a temperatura requerida depois de aproximadamente 1,5 hora. Logo após esta temperatura ser atingida ocorria o início da realimentação de óleo, que só terminaria ao fim do ensaio. Ao termino do ensaio, logo após a autoclave resfriar até a temperatura ambiente, os parafusos foram removidos obedecendo-se a seqüência numerada da tampa da autoclave, permitindo-se, assim, a retirada dos corpos-de-prova. Para evitar a contaminação dos corpos-de-prova pelo oxigênio, optou-se por conservá-los em querosene, até que fossem realizados os ensaios de perda de massa. Nesta fase também foi retirado 50 ml de óleo para medição de IAT.

### 3.6.5- ENSAIO DE PERDA DE MASSA

Os ensaios de perda de massa foram realizados tanto nos corpos-de-prova carrossel rotatório quanto nos corpos-de-prova do vaso condensador, realizando-se os mesmo procedimentos descritos no Capítulo 3.5.4.

## 3.6.6- TÉCNICA DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA

A técnica de resistência elétrica baseia-se na variação da resistência elétrica de um elemento sensor exposto a um meio corrosivo, em função da redução de sua espessura. Sabe-se,

$$R_{s} = \mathbf{r} \cdot \frac{L}{A}$$

onde,

 $R_s$  = resistência do elemento sensor

r = resistividade do material do elemento sensor, que varia com a temperatura

L = comprimento do elemento sensor, que é constante

A = área da seção transversal, que varia com o ataque corrosivo

# 3.6.7- AS TAXAS DE CORROSÃO DO ENSAIO COM TROCA DE ÓLEO

As taxas de corrosão foram obtidas tanto pelo método descrito no Item 3.5.5, quanto pela técnica de resistência elétrica. A Figura 34, mostra o gráfico das taxas de

corrosão (em vermelho) e temperaturas (em azul) fornecidas pela sonda de resistência elétrica. É importante assinalar que as temperaturas fornecidas pelas sondas não refletiam a real temperatura do ensaio, visto que, estas sondas foram calibradas durante sua fabricação em temperaturas da ordem de 25°C.



Figura 34: Medida de taxa de corrosão do aço carbono, pela técnica de resistência elétrica.

### 3.6.8- PROCEDIMENTOS DE LIMPEZA DO SISTEMA

A limpeza do sistema foi realizada com querosene. Depois desta limpeza, as sondas de resistência elétrica foram removidas para não serem danificadas durante a limpeza química da autoclave com uma solução de ácido nítrico a 10% na temperatura de 60°C, por duas horas.

## 3.6.9- MATRIZ DOS ENSAIOS COM TROCA DE ÓLEO

Na matriz de ensaios foram especificados ensaios com petróleo e com os seus cortes deste petróleo que apresentassem maiores variações do IAT.

A Tabela 6 mostra a seqüência de ensaios realizados com os seus devidos parâmetros. Já a Tabela 7 apresenta os materiais testados em cada ensaio.

| Ensaio | Meio corrosivo                 | Temperatura<br>(°C) na fase<br>líquida | Temperatura<br>(°C) na fase<br>vapor | rpm | Pressão<br>(kgf/cm²) |
|--------|--------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|-----|----------------------|
| 1      | Petróleo D                     | 320                                    | 60                                   | 800 | 2,5                  |
| 2      | Petróleo D                     | 320                                    | 110                                  | 800 | 2,5                  |
| 3      | Petróleo D                     | 320                                    | 110                                  | 800 | 2,5                  |
| 4      | Petróleo E                     | 320                                    | 110                                  | 800 | 2,5                  |
| 5      | Petróleo F                     | 320                                    | 110                                  | 800 | 2,5                  |
| 6      | Petróleo E + F                 | 320                                    | 110                                  | 800 | 2,5                  |
| 7      | Diesel Pesado do<br>Petróleo F | 320                                    | 225                                  | 800 | 2,5                  |
| 8      | Petróleo G                     | 320                                    | 250                                  | 800 | 2,5                  |
| 9      | Petróleo E + G                 | 320                                    | 250                                  | 800 | 2,5                  |
| 10     | Diesel Leve do<br>Petróleo F   | 250                                    | 110                                  | 800 | 2,5                  |
| 11     | Petróleo A                     | 320                                    | 110                                  | 800 | 2,5                  |
| 12     | Querosene do<br>Petróleo G     | 180                                    | 80                                   | 800 | 2,5                  |
| 13     | Diesel Leve do<br>Petróleo G   | 250                                    | 110                                  | 800 | 2,5                  |
| 14     | Petróleo A                     | 320                                    | 110                                  | 800 | 2,5                  |
| 15     | Petróleo H                     | 320                                    | 110                                  | 800 | 2,5                  |
| 16     | Petróleo E                     | 320                                    | 110                                  | 800 | 2,5                  |
| 17     | Petróleo I                     | 320                                    | 110                                  | 800 | 2,5                  |
| 18     | Petróleo I                     | 320                                    | 110                                  | 800 | 2,5                  |
| 19     | Petróleo D                     | 320                                    | 250                                  | 800 | 2,5                  |
| 20     | Querosene do<br>Petróleo J     | 200                                    | 170                                  | 800 | 2,5                  |
| 21     | Diesel Leve do<br>Petróleo J   | 250                                    | 110                                  | 800 | 2,5                  |
| 22     | Diesel Pesado do<br>Petróleo J | 320                                    | 60                                   | 800 | 2,5                  |
| 23     | Petróleo J                     | 320                                    | 60                                   | 800 | 2,5                  |
| 24     | GOP do Petróleo B              | 320                                    | 60                                   | 800 | 0,34                 |
| 25     | GOP do Petróleo B              | 320                                    | 60                                   | 800 | 0,34                 |
| 26     | GOP do Petróleo B              | 350                                    | 80                                   | 800 | 0,34                 |
| 27     | Petróleo C                     | 320                                    | 120                                  | 800 | 2,5                  |
| 28     | GOP do Petróleo B              | 280                                    | 200                                  | 800 | 0,34                 |
| 29     | GOL do Petróleo F              | 170                                    | 110                                  | 800 | 0,34                 |
| 30     | Petróleo A + E                 | 320                                    | 110                                  | 800 | 2,5                  |
| 31     | Querosene do<br>Petróleo J     | 220                                    | 110                                  | 800 | 2,5                  |
| 32     | GOL do Petróleo A              | 180                                    | 110                                  | 800 | 0,34                 |
| 33     | GOL do Petróleo A              | 180                                    | 110                                  | 800 | 0,34                 |
| 34     | GOL do Petróleo F              | 200                                    | 110                                  | 800 | 0,34                 |

**Tabela 6**: Matriz de ensaios mostrando os principais parâmetros utilizados.

Os teores de enxofre e o IAT dos petróleos testados neste tipo de ensaio, serão apresentados nas Tabela 9 e 11.

|        |                             | Quantidade de corpos-de-prova |                |                    |                 |          |             |               |                |               |          |  |
|--------|-----------------------------|-------------------------------|----------------|--------------------|-----------------|----------|-------------|---------------|----------------|---------------|----------|--|
|        |                             | (                             | Carros<br>(fas | ssel ro<br>se líqu | otatór<br>uida) | io       | V           | aso c<br>(fas | onde<br>se vap | nsado<br>oor) | or       |  |
| Ensaio | Meio corrosivo              | Aço carbono                   | 5%Cr-1/2%Mo    | 9%Cr-1%Mo          | AISI 410        | AISI 316 | Aço carbono | 5%Cr-1/2%Mo   | 9%Cr-1%Mo      | AISI 410      | AISI 316 |  |
| 1      | Petróleo D                  | 2                             | 2              | 2                  | 2               | 0        | 1           | 1             | 1              | 1             | 0        |  |
| 2      | Petróleo D                  | 2                             | 2              | 2                  | 2               | 0        | 1           | 1             | 1              | 1             | 0        |  |
| 3      | Petróleo D                  | 2                             | 2              | 2                  | 2               | 0        | 1           | 1             | 1              | 1             | 0        |  |
| 4      | Petróleo E                  | 2                             | 1              | 2                  | 1               | 0        | 1           | 1             | 1              | 1             | 0        |  |
| 5      | Petróleo F                  | 2                             | 1              | 2                  | 2               | 0        | 1           | 1             | 2              | 2             | 0        |  |
| 6      | Petróleo E + F              | 2                             | 2              | 2                  | 2               | 0        | 2           | 2             | 0              | 1             | 0        |  |
| 7      | Diesel Pesado do Petróleo F | 1                             | 2              | 2                  | 2               | 0        | 1           | 1             | 2              | 2             | 0        |  |
| 8      | Petróleo G                  | 1                             | 2              | 2                  | 2               | 0        | 2           | 2             | 1              | 1             | 0        |  |
| 9      | Petróleo E + G              | 2                             | 1              | 2                  | 1               | 0        | 1           | 2             | 1              | 2             | 0        |  |
| 10     | Diesel Leve do Petróleo F   | 1                             | 2              | 1                  | 2               | 2        | 1           | 1             | 1              | 2             | 1        |  |
| 11     | Petróleo A                  | 1                             | 2              | 1                  | 2               | 2        | 1           | 1             | 1              | 2             | 1        |  |
| 12     | Querosene do Petróleo G     | 2                             | 2              | 1                  | 2               | 1        | 1           | 1             | 1              | 2             | 1        |  |
| 13     | Diesel Leve do Petróleo G   |                               | 1              | 1                  | 2               | 1        | 1           | 1             | 1              | 1             | 1        |  |
| 14     | Petróleo A                  | 2                             | 2              | 1                  | 2               | 1        | 2           | 1             | 1              | 1             | 1        |  |
| 15     | Petróleo H                  | 2                             | 2              | 0                  | 0               | 0        | 1           | 0             | 0              | 0             | 0        |  |
| 16     | Petróleo E                  | 2                             | 2              | 0                  | 2               | 1        | 2           | 1             | 0              | 1             | 1        |  |
| 17     | Petróleo I                  | 2                             | 2              | 1                  | 1               | 1        | 1           | 1             | 1              | 1             | 1        |  |
| 18     | Petróleo I                  | 2                             | 2              | 1                  | 1               | 1        | 1           | 1             | 1              | 1             | 1        |  |
| 19     | Petróleo D                  | 2                             | 1              | 1                  | 1               | 1        | 1           | 1             | 1              | 1             | 0        |  |
| 20     | Querosene do Petróleo J     | 2                             | 2              | 1                  | 1               | 1        | 1           | 1             | 1              | 1             | 1        |  |
| 21     | Diesel Leve do Petróleo J   | 2                             | 2              | 1                  | 1               | 1        | 1           | 1             | 0              | 0             | 0        |  |
| 22     | Diesel Pesado do Petróleo J | 2                             | 2              | 1                  | 1               | 1        | 1           | 1             | 0              | 0             | 0        |  |
| 23     | Petróleo J                  | 2                             | 2              | 1                  | 1               | 1        | 1           | 1             | 0              | 0             | 0        |  |
| 24     | GOP do Petróleo B           | 2                             | 2              | 1                  | 1               | 1        | 1           | 1             | 0              | 0             | 0        |  |
| 25     | GOP do Petróleo B           | 2                             | 2              | 1                  | 1               | 1        | 1           | 1             | 0              | 0             | 0        |  |
| 26     | GOP do Petróleo B           | 2                             | 2              | 1                  | 1               | 1        | 1           | 1             | 0              | 0             | 0        |  |
| 27     | Petróleo C                  | 2                             | 2              | 1                  | 1               | 1        | 1           | 1             | 0              | 0             | 0        |  |
| 28     | GOP do Petróleo B           | 2                             | 2              | 1                  | 1               | 1        | 1           | 1             | 0              | 0             | 0        |  |
| 29     | GOL do Petróleo F           | 2                             | 2              | 1                  | 1               | 1        | 1           | 1             | 0              | 0             | 0        |  |
| 30     | Petróleo A + E              | 3                             | 2              | 1                  | 1               | 0        | 1           | 1             | 1              | 1             | 0        |  |
| 31     | Querosene do Petróleo J     | 3                             | 3              | 1                  | 1               | 0        | 1           | 1             | 1              | 1             | 0        |  |
| 32     | GOL do Petróleo A           | 3                             | 3              | 1                  | 1               | 0        | 1           | 1             | 1              | 1             | 0        |  |
| 33     | GOL do Petróleo A           | 3                             | 3              | 1                  | 1               | 0        | 1           | 1             | 1              | 1             | 0        |  |
| 34     | GOL do Petróleo F           | 3                             | 3              | 1                  | 1               | 0        | 1           | 1             | 1              | 1             | 0        |  |

# Tabela 7: Quantidade de corpos-de-prova utilizados por ensaio.

#### 3.7- DADOS DE CAMPO

Para avaliar o comportamento dos materiais no campo em regiões susceptíveis a corrosão naftênica, foi empregada a técnica de medição de espessura por ultra-som a quente, medindo-se as perdas de espessura nas próprias tubulações das refinarias.

Esta técnica foi escolhida por ser de fácil e rápida utilização e principalmente por ser utilizada mesmo com os equipamentos operando, além de ser largamente utilizada nas refinarias.

## 3.7.1- TAXAS DE CORROSÃO NO CAMPO

Para determinar as taxas de corrosão foram realizadas medidas de espessura nas linhas de corte das torres atmosférica é à vácuo. Linhas de corte são linhas por onde são retiradas as frações de destilados das torres. Estas medidas foram realizadas em intervalos de tempo definidos, obtendo-se a perda de espessura de material em um determinado tempo.

A equação que foi utilizada para calcular as taxas de corrosão no campo é apresentada a seguir:

Taxa de corrosão =  $\frac{espessura inicial - espessura final}{intervalo de tempo}$ 

## 3.7.2- CÁLCULO DO IAT NO CAMPO

O procedimento utilizado para o cálculo do IAT no campo foi o seguinte: durante um intervalo de tempo definido foram retiradas amostras das frações destiladas. Estas amostras foram retiradas pelos drenos de cada corte, principalmente quando havia uma grande alteração da carga da unidade. O IAT de cada amostra foi calculado e, depois, a média ponderada dos IAT's para este intervalo de tempo, obtendo-se o IAT médio entre as medidas de espessura.

O cálculo IAT médio do período entre as medições de espessura é o seguinte:

Média de IAT do período = 
$$\frac{1}{Q}\sum_{i=1}^{k}n_i \cdot q_i$$

onde,

Q = quantidade total de óleo do período;

k = número de mudanças significativas da carga da unidade no período;

q = quantidade de óleo em cada mudança significativa da carga da unidade;

n = IAT médio da quantidade de óleo (q).

## **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados serão apresentados em forma de tabelas e gráficos utilizando-se nos gráficos, quando cabível, a metodologia da correlação linear entre duas variáveis e o coeficiente de correlação R, que pode variar de -1 a +1, traduzido por inclinação negativa ou inclinação positiva da reta de ajuste, sendo que o valor de R mais próximo de |1|, representa uma melhor correlação

A apresentação dos resultados com as discussões seguirão a seguinte seqüência:

- ✓ resultados e discussão dos ensaios sem troca de óleo
- ✓ resultados e discussão dos ensaios com troca de óleo
- ✓ resultados e discussão da coleta de dados do campo.

Abaixo são apresentados os significados das siglas utilizadas nas tabelas e nos gráficos:

PT = petróleo AC = aço carbono 5Cr = 5%Cr-1/2%Mo 9Cr = 9%Cr-1%Mo 410 = AISI 410 316 = AISI 316 **x** = ausência de corpo-de-prova IAT i = IAT do óleo antes do ensaio; IAT f = IAI do óleo após o ensaio; IAT f = IAI do óleo após o ensaio; IAT (i – f) = diferença entre o IAT i e IAT f IAT médio =  $\frac{IAT i - IAT f}{2}$ Redução do IAT (%) =  $\left(1 - \frac{IAT f}{IAT i}\right) \cdot 100$ t(h) = duração do ensaio em horas;

## 4.1- RESULTADOS DOS ENSAIOS SEM TROCA DE ÓLEO

A Tabela 8, apresenta os resultados obtidos ensaios sem troca de óleo. Estes ensaios foram realizados na temperatura de 320°C e com pressão máxima de 2,5 kgf/cm<sup>2</sup>.

| saio | oie Meio                         |      | Meio   |        | - f) (mg<br>H/g)<br>médio<br>(OH/g) |                      | t (b) | بقo do<br>(%) | Т    | axa de c | orrosã | o (mm/a | no)   |
|------|----------------------------------|------|--------|--------|-------------------------------------|----------------------|-------|---------------|------|----------|--------|---------|-------|
| Ens  | Corrosivo                        | Enxo | KOH/g) | KOH/g) | IAT (i -<br>KOI                     | KO<br>IAT -<br>(mg k | t (H) | Redug<br>IAT  | AC   | 5Cr      | 9Cr    | 410     | 316   |
| 1    | PT A                             | 0,6  | 3,2    | 1,5    | 1,7                                 | 2,35                 | 48    | 53,1          | 0,45 | 0,18     | 0,21   | 0,15    | 0,035 |
| 2    | PT A                             | 0,6  | 3,2    | 1,1    | 2,1                                 | 2,15                 | 65,4  | 65,6          | 0,47 | 0,27     | 0,23   | 0,125   | 0,033 |
| 3    | silicone +<br>ácido<br>naftênico | 0    | 2,97   | 2,15   | 0,82                                | 2,56                 | 65,5  | 27,6          | 0,19 | 0,13     | 0,09   | 0,127   | 0,022 |
| 4    | silicone +<br>ácido<br>naftênico | 0    | 2,16   | 1,91   | 0,25                                | 2,04                 | 65,6  | 11,6          | 0,14 | 0,09     | 0,08   | 0,121   | 0,02  |
| 5    | silicone +<br>ácido<br>naftênico | 0    | 0,97   | 0,9    | 0,07                                | 0,94                 | 65,6  | 7,2           | 0,15 | 0,097    | 0,08   | 0,111   | 0,02  |
| 6    | PT B                             | 2,3  | 6      | 3,9    | 2,1                                 | 4,95                 | 66    | 35,0          | 1,09 | 0,87     | 0,44   | 0,23    | 0,2   |
| 7    | PTC                              | 0,6  | 3,1    | 0,96   | 2,14                                | 2,03                 | 72    | 69,0          | 0,34 | 0,22     | 0,13   | 0,13    | 0,06  |

 Tabela 8: Resultados dos ensaios sem troca de óleo.

# 4.1.1- VARIAÇÃO DO IAT DOS ENSAIOS SEM TROCA DE ÓLEO

Como foi comentado no Item 3.5.2, o IAT sofreu uma degradação gradual durante os ensaios sem troca de óleo, devido a temperatura e a duração do ensaio. Como a temperatura utilizada nos ensaios sem troca de óleo foi sempre a mesma, avaliou-se apenas a redução do IAT em função da duração do ensaio (Figura 35).



Figura 35: Percentual de redução do IAT versus duração do ensaio sem troca de óleo.

Observa-se na Figura 35, para os testes com petróleo que o ensaio 1, com menor duração (48 horas), a redução de IAT foi de 53,1. Nota-se, também, que o percentual da redução de IAT cresce com o aumento da duração do ensaio, exceto para o petróleo B. Este petróleo apresentou uma menor redução de IAT, provavelmente por possuir ácidos com maiores pontos de ebulição, que não se evaporaram durante o teste. Os ensaios com silicone aditivado com ácido naftênico comercial apresentaram as menores reduções de IAT. Isto ocorreu possivelmente, por possuírem ácidos com pontos ainda maiores de ebulição, ou seja, com maiores pesos moleculares.

Como os ensaios com silicone aditivado com ácido naftênico foram realizados com a mesma duração, o fator que diferenciou os percentuais de redução de IAT foi o seu o IAT inicial do ensaio. Na Figura 36, observa-se que para esta amostragem o percentual de redução de IAT cresce linearmente com o aumento do IAT inicial. A curva obtida apresentou um excelente coeficiente de correlação de 0,91.



Figura 36: Percentual de redução de IAT versus IAT inicial do ensaio para o silicone aditivado com ácido naftênico, no ensaio sem troca de óleo.

# 4.1.2- TAXAS DE CORROSÃO DOS ENSAIOS SEM TROCA DE ÓLEO

As taxas de corrosão dos materiais foram avaliadas em função do IAT e do teor de enxofre.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos.

# 4.1.2.1- Efeito do IAT nas taxas de corrosão dos ensaios sem troca de óleo

O IAT utilizado para correlacionar com os valores de taxa de corrosão dos materiais foi o médio. Foram traçados gráficos, mostrando influência deste IAT nas taxas de corrosão dos materiais: aço carbono (Figura 37), 5%Cr-1/2%Mo (Figura 38), 9%Cr-1%Mo (Figura 39). AISI 410 (Figura 40) e AISI 316 (Figura 41).



Figura 37: Influência do IAT nas taxas de corrosão do aço carbono, no ensaio sem troca de óleo.



Figura 38: Influência do IAT nas taxas de corrosão do aço 5%Cr-1/2%Mo, no ensaio sem troca de óleo.



Figura 39: Influência do IAT nas taxas de corrosão do aço 9%Cr-1%Mo, no ensaio sem troca de óleo.



petróleo (410) • silicone + ácido naftênico (410) — Linear (petróleo (410)) — Linear (silicone + ácido naftênico (410))
 Figura 40: Influência do IAT nas taxas de corrosão do aço AISI 410, no ensaio sem troca de óleo.



Figura 41: Influência do IAT nas taxas de corrosão do aço AISI 316, no ensaio sem troca de óleo.

Analisando as Figuras 37, 38, 39, 40 e 41, observa-se que foi obtido um excelente coeficiente de correlação, de no mínimo 0,96 para os ensaios com petróleo, mostrando que para este universo amostral a taxa de corrosão possui uma relação linear com o IAT. Estes ensaios também mostraram que o aumento do teor de cromo no material promove uma melhora na resistência à corrosão. Esta influência do cromo pode se melhor visualizada na Figura 42.

Já os ensaios com silicone aditivado com ácidos naftênico a correlação obtida foi menor, com exceção do aço AISI 410. A agressividade deste meio foi menor do que a do petróleo. Isto pode ser explicado pela inexistência de enxofre (H₂S) nos ensaios não ocorrendo a regeneração do ácido naftênico a partir do naftenato de ferro (vide Item 2.1.3) e também por possuírem ácidos com maiores pesos moleculares, conforme foi constatado através da Figura 35. Segundo a literatura, ácidos com maiores pesos moleculares são menos corrosivos [9,11].

Nota-se que para os ensaios com silicone aditivado com ácidos naftênicos o
acréscimo do teor de molibdênio nos materiais teve uma importância considerável no aumento da resistência à corrosão. Como pode ser observado na Figura 43, os aços 5%Cr-1/2%Mo e 9%Cr-1%Mo foram mais resistentes do que o aço AISI 410, que não possui molibdênio, mas tem 12% de cromo na sua composição química.

Podemos concluir que o teor de molibdênio nos materiais promove o aumento da resistência à corrosão, quando esta ocorre apenas devido à presença dos ácidos naftênicos. Já quando o meio corrosivo possui também enxofre, o teor de cromo na liga aumenta sua importância, por ser o elemento que promove o acréscimo da resistência à corrosão por enxofre.



Figura 42: Taxas de corrosão dos materiais versus IAT, em ensaios com petróleo no ensaio sem troca de óleo.



Figura 43: Taxas de corrosão dos materiais versus IAT, em ensaios com silicone aditivado com ácido naftênico no ensaio sem troca de óleo.

#### 4.1.2.2- Efeito do teor de enxofre dos ensaios sem troca de óleo

As Figuras 44 e 45 mostram a influência do teor de enxofre total em peso nas taxas de corrosão dos materiais. A Figura 44 mostra os comportamentos do aço carbono e do 5%Cr-1/2%Mo e a Figura 45 dos aços 9%Cr-1%Mo, AISI 410 e AISI 316.



Figura 44: Influência do teor de enxofre nas taxas de corrosão dos aços carbono e 5%Cr-1/2%Mo, no ensaio sem troca de óleo.





As figuras 45 e 46 mostram que as taxas de corrosão crescem linearmente com o aumento do teor de enxofre para os materiais estudados, com um excelente coeficiente de correlação de no mínimo 0,96 e também se observa que na ausência de enxofre no óleo o aço AISI 410 obteve menor resistência à corrosão, em relação aos aços AISI 316, 9%Cr-1%Mo e 5%Cr-1/2%Mo, evidenciando que o teor de molibdênio foi elemento determinante.

Para estes ensaios o aumento do teor de enxofre do meio corrosivo, foi, coincidentemente, acompanhado pelo crescimento do IAT. Este crescimento em conjunto gera uma ação autocatalítica, um sinergismo, que fez aumentar as taxas de corrosão nos materiais, como já dito anteriormente por BABAIAN e KIBALA [23]. Assim podemos concluir que o aumento das taxas de corrosão não foi causado, exclusivamente, pelo aumento do teor de enxofre.

Entretanto, observou-se que o aumento do enxofre e do IAT proporcionou um acréscimo da resistência à corrosão do aço AISI 410 em relação aos aços 5%Cr-1/2%Mo e 9%Cr-1%Mo, daí, concluir-se que o acréscimo do teor de enxofre presente no meio corrosivo, favorece a formação de um filme que melhora a resistência à corrosão dos materiais e este filme será mais protetor quanto maior for a quantidade de cromo nos materiais [11, 22].

#### 4.2- RESULTADOS DOS ENSAIOS COM TROCA DE ÓLEO

Os resultados dos ensaios com troca de óleo serão apresentados da seguinte forma: primeiro os resultados de variação do IAT e em seguida as taxas de corrosão de cada material.

#### 4.2.1- VARIAÇÃO DO IAT DOS ENSAIOS COM TROCA DE ÓLEO

Como no ensaio anterior, foram realizadas medidas de IAT antes e após cada ensaio. Desta forma, pode-se avaliar se a realimentação contínua de óleo foi capaz de minimizar o efeito da diminuição gradual do IAT com a duração do ensaio. Na Tabela 9, são apresentados os percentuais de redução do IAT em função da temperatura do óleo na fase líquida, da pressão, da duração do ensaio e do meio corrosivo.

| Ensaio | Meio Corrosivo     | Fase<br>líquida<br>T(ºC) | Pressão<br>(kgf/cm <sup>2</sup> ) | t (h) | IAT i (mg<br>KOH/g) | IAT f (mg<br>KOH/g) | Redução do<br>IAT (%) | Observações<br>relevantes    |
|--------|--------------------|--------------------------|-----------------------------------|-------|---------------------|---------------------|-----------------------|------------------------------|
| 1      | PT D               | 320                      | 2,5                               | 128   | 1,37                | 1                   | 27,0                  |                              |
| 2      | PT D               | 320                      | 2,5                               | 92    | 1,37                | 1,27                | 7,3                   |                              |
| 3      | PT D               | 320                      | 2,5                               | 116   | 1,37                | 1,1                 | 19,7                  |                              |
| 4      | PT E               | 320                      | 2,5                               | 96    | 0,71                | 0,5                 | 29,6                  |                              |
| 5      | PT F               | 320                      | 2,5                               | 85    | 2                   | 1,3                 | 35,0                  |                              |
| 6      | PT E + F           | 320                      | 2,5                               | 116   | 1,27                | 1,16                | 8,7                   |                              |
| 7      | Diesel Pesado<br>F | 320                      | 2,5                               | 103   | 2,3                 | 2,05                | 10,9                  |                              |
| 8      | PT G               | 320                      | 2,5                               | 99    | 1,3                 | 1,11                | 14,6                  |                              |
| 9      | PT E + G           | 320                      | 2,5                               | 138   | 1,1                 | 0,9                 | 18,2                  |                              |
| 10     | Diesel Leve F      | 250                      | 2,5                               | 100   | 1,3                 | 1,15                | 11,5                  |                              |
| 11     | PT A               | 320                      | 2,5                               | 77    | 3,1                 | 2,8                 | 9,7                   |                              |
| 12     | Querosene G        | 180                      | 2,5                               | 74    | 2,61                | 2,36                | 9,6                   |                              |
| 13     | Diesel Leve G      | 250                      | 2,5                               | 93    | 2,4                 | 2,3                 | 4,2                   |                              |
| 14     | PT A               | 320                      | 2,5                               | 86    | 3                   | 2,3                 | 23,3                  |                              |
| 15     | PT H               | 320                      | 2,5                               | 72    | 0,52                | 0,48                | 7,7                   |                              |
| 16     | PT E               | 320                      | 2,5                               | 95    | 0,84                | 0,65                | 22,6                  |                              |
| 17     | PTI                | 320                      | 2,5                               | 95    | 1,34                | 1,3                 | 3,0                   |                              |
| 18     | PTI                | 320                      | 2,5                               | 90    | 1,34                | 1,2                 | 10,4                  |                              |
| 19     | PT D               | 320                      | 2,5                               | 87    | 1,37                | 1,27                | 7,3                   |                              |
| 20     | Querosene J        | 200                      | 2,5                               | 80    | 0,83                | 0,83                | 0,0                   |                              |
| 21     | Diesel Leve J      | 250                      | 2,5                               | 92    | 1,9                 | 1,5                 | 21,1                  |                              |
| 22     | Diesel Pesado<br>J | 320                      | 2,5                               | 90    | 2,3                 | 1,7                 | 26,1                  |                              |
| 23     | PT J               | 320                      | 2,5                               | 92    | 1,7                 | 1,6                 | 5,9                   |                              |
| 24     | GOP B              | 320                      | 0,34                              | 70    | 6,4                 | 5,8                 | 9,4                   |                              |
| 25     | GOP B              | 320                      | 0,34                              | 115   | 6,6                 | 3,1                 | 53,0                  | Problema na<br>troca do óleo |
| 26     | GOP B              | 350                      | 0,34                              | 72,5  | 6,7                 | 1,3                 | 80,6                  | Problema na<br>troca do óleo |
| 27     | PT C               | 320                      | 2,5                               | 77    | 3,06                | 2,16                | 29,4                  |                              |
| 28     | GOP B              | 280                      | 0,34                              | 83,5  | 6,8                 | 4,8                 | 29,4                  |                              |
| 29     | GOL F              | 170                      | 0,34                              | 75    | 2,68                | 2,64                | 1,5                   |                              |
| 30     | PT A + E           | 320                      | 2,5                               | 106   | 1,72                | 1,63                | 5,2                   |                              |
| 31     | Querosene J        | 220                      | 2,5                               | 92,3  | 0,76                | 0,73                | 3,9                   |                              |
| 32     | GOL A              | 180                      | 0,34                              | 78,5  | 2,94                | 2,87                | 2,4                   |                              |
| 33     | GOL A              | 180                      | 0,34                              | 80    | 2,84                | 2,74                | 3,5                   |                              |
| 34     | GOL F              | 200                      | 0,34                              | 78,5  | 2,92                | 2,63                | 9,9                   |                              |

Tabela 9: Resultados de IAT dos ensaios com troca de óleo.

Para melhor visualização dos resultados do IAT foram traçados gráficos correlacionando o percentual de redução do IAT com a duração do ensaio (Figura 46) e com a temperatura na autoclave (Figura 47) para ensaios na pressão de até 2,5 e 0,34 kgf/cm<sup>2</sup>.



Figura 46: Percentual da redução do IAT com a duração do ensaio, nas pressões de 2,5 e 0,34 kgf/cm<sup>2</sup>, no ensaio com troca de óleo.



Figura 47: Percentual de redução do IAT com a temperatura, nas pressões de 2,5 e 0,34 kgf/cm<sup>2</sup>, no ensaio com troca de óleo.

Observando a Figura 46, pode-se constatar que, tanto para a pressão de 0,34 e de até 2,5 kgf/cm<sup>2</sup>, a realimentação de óleo contínua durante os ensaios foi capaz de minimizar o percentual de redução do IAT. Mesmo quando foi realizado um teste com 138 horas de duração, houve uma redução de apenas 18,2%. Este percentual de redução só aumentou quando ocorreu alguma falha na troca de óleo, como foi o caso dos ensaios 25 e 26, atingindo reduções de até 80%.

A elevação da temperatura de ensaio possibilita uma maior redução do IAT, como observado na Figura 47, para ambas as pressões. Isto ocorre, porque, quando há um aumento da temperatura, cresce a possibilidade de vaporização de ácidos. Já em temperaturas inferiores a taxa de vaporização ácida é reduzida e, também, menor é o grau de degradação térmica destes ácidos.

## 4.2.2- TAXAS DE CORROSÃO DOS ENSAIOS COM TROCA DE ÓLEO

Como neste ensaio existiram duas regiões distintas, nas quais os materiais poderiam ser testados, uma dentro da autoclave testando os materiais na fase líquida e outra no vaso condensador testando os materiais na fase vapor, tais regiões foram analisadas separadamente.

#### 4.2.2.1- Taxas de corrosão na fase líquida

As taxas de corrosão de todos os corpos de prova da fase líquida podem ser visualizadas na Tabela 10.

As médias dos valores das taxas de corrosão apresentados na Tabela 10, são mostradas na Tabela 11 em função do meio corrosivo, da temperatura do óleo na fase líquida, da pressão, do teor de enxofre em peso e do IAT médio por ensaio.

| 0     | Taxa de corrosão dos corpos-de-prova da fase líquida (mm/ano) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------|---------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Ensai | AC                                                            | AC   | AC   | 5Cr  | 5Cr  | 5Cr  | 9Cr  | 9Cr  | 410  | 410  | 316  | 316  |
| 1     | 0,23                                                          | 0,25 | Х    | 0,24 | 0,22 | Х    | 0,09 | 0,10 | 0,11 | 0,11 | X    | Х    |
| 2     | 0,29                                                          | 0,34 | Х    | 0,27 | 0,29 | Х    | 0,12 | 0,10 | 0,13 | 0,17 | Х    | Х    |
| 3     | 0,25                                                          | 0,25 | Х    | 0,24 | 0,24 | Х    | 0,10 | 0,10 | 0,15 | 0,12 | X    | Х    |
| 4     | 0,20                                                          | 0,23 | Х    | 0,07 | Х    | Х    | 0,03 | 0,04 | 0,06 | Х    | X    | Х    |
| 5     | 0,55                                                          | 0,51 | Х    | 0,42 | Х    | Х    | 0,15 | 0,21 | 0,13 | 0,11 | x    | Х    |
| 6     | 0,34                                                          | 0,36 | Х    | 0,37 | 0,41 | Х    | 0,24 | 0,20 | 0,17 | 0,19 | x    | Х    |
| 7     | 0,70                                                          | X    | Х    | 0,51 | 0,49 | Х    | 0,24 | 0,31 | 0,11 | 0,13 | X    | Х    |
| 8     | 0,36                                                          | X    | Х    | 0,27 | 0,32 | Х    | 0,17 | 0,16 | 0,13 | 0,16 | x    | Х    |
| 9     | 0,24                                                          | 0,21 | Х    | 0,19 | Х    | Х    | 0,13 | 0,11 | 0,08 | 0,09 | x    | Х    |
| 10    | 0,52                                                          | x    | Х    | 0,37 | 0,36 | Х    | 0,21 | Х    | 0,09 | 0,09 | 0,02 | 0,03 |
| 11    | 1,19                                                          | x    | Х    | 0,75 | 0,77 | Х    | 0,35 | Х    | 0,16 | 0,17 | 0,04 | 0,04 |
| 12    | 0,65                                                          | 0,73 | Х    | 0,64 | 0,65 | Х    | 0,33 | Х    | 0,07 | 0,08 | 0,06 | Х    |
| 13    | 0,57                                                          | 0,58 | Х    | 0,41 | Х    | Х    | 0,16 | Х    | 0,04 | 0,04 | 0,02 | Х    |
| 14    | 0,99                                                          | 1,02 | Х    | 0,52 | 0,53 | Х    | 0,34 | Х    | 0,12 | 0,15 | 0,04 | Х    |
| 15    | 0,18                                                          | 0,19 | Х    | 0,16 | 0,17 | Х    | Х    | Х    | Х    | Х    | X    | Х    |
| 16    | 0,23                                                          | 0,26 | Х    | 0,09 | 0,11 | Х    | Х    | Х    | 0,05 | 0,10 | 0,02 | Х    |
| 17    | 0,22                                                          | 0,24 | Х    | 0,15 | 0,14 | Х    | 0,09 | Х    | 0,10 | Х    | 0,02 | Х    |
| 18    | 0,22                                                          | 0,24 | Х    | 0,15 | 0,19 | Х    | 0,09 | Х    | 0,05 | Х    | 0,03 | Х    |
| 19    | 0,24                                                          | 0,24 | Х    | 0,13 | Х    | Х    | 0,06 | Х    | 0,09 | Х    | 0,02 | Х    |
| 20    | 0,20                                                          | 0,20 | Х    | 0,10 | 0,08 | Х    | 0,09 | Х    | 0,02 | Х    | 0,02 | Х    |
| 21    | 0,59                                                          | 0,58 | Х    | 0,42 | 0,47 | Х    | 0,19 | Х    | 0,18 | Х    | 0,07 | Х    |
| 22    | 0,69                                                          | 0,61 | Х    | 0,43 | 0,43 | Х    | 0,33 | Х    | 0,21 | Х    | 0,06 | Х    |
| 23    | 0,51                                                          | 0,49 | Х    | 0,31 | 0,29 | Х    | 0,20 | Х    | 0,08 | Х    | 0,03 | Х    |
| 24    | 1,31                                                          | 1,32 | Х    | 0,13 | 0,13 | Х    | 0,12 | Х    | 0,13 | Х    | 0,03 | Х    |
| 25    | 0,77                                                          | 0,72 | Х    | 0,15 | 0,17 | Х    | 0,08 | Х    | 0,05 | Х    | 0,02 | Х    |
| 26    | 0,96                                                          | 0,97 | Х    | 0,30 | 0,32 | Х    | 0,13 | Х    | 0,14 | Х    | 0,03 | Х    |
| 27    | 0,49                                                          | 0,50 | Х    | 0,29 | 0,31 | Х    | 0,13 | Х    | 0,17 | Х    | 0,04 | Х    |
| 28    | 1,46                                                          | 1,46 | Х    | 0,43 | 0,46 | Х    | 0,10 | Х    | 0,13 | Х    | 0,02 | Х    |
| 29    | 0,18                                                          | 0,18 | Х    | 0,06 | 0,08 | Х    | 0,08 | Х    | 0,02 | Х    | 0,02 | Х    |
| 30    | 0,87                                                          | 0,89 | 0,86 | 0,41 | 0,41 | Х    | 0,3  | Х    | 0,21 | Х    | x    | Х    |
| 31    | 0,27                                                          | 0,28 | 0,28 | 0,07 | 0,07 | 0,08 | 0,06 | X    | 0,06 | X    | X    | X    |
| 32    | 0,71                                                          | 0,73 | 0,71 | 0,06 | 0,06 | 0,07 | 0,05 | X    | 0,02 | X    | x    | X    |
| 33    | 0,63                                                          | 0,65 | 0,67 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | Х    | 0,03 | X    | x    | X    |
| 34    | 0,48                                                          | 0,50 | 0,47 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | X    | 0,05 | X    | X    | X    |

 Tabela 10: Taxas de corrosão de todos os corpos de prova da fase líquida.

|     |                 | la            |                        |         |            | Taxa de corrosão média |      |      |      |      |  |
|-----|-----------------|---------------|------------------------|---------|------------|------------------------|------|------|------|------|--|
| .0  |                 | ))<br>(       | Broccão                | onvofro | IAT m ádia | (mm/ano)               |      |      |      |      |  |
| nsa | Meio Corrosivo  | e líc<br>T(°C | (kgf/cm <sup>2</sup> ) | (%)     | (mg KOH/g) |                        |      |      |      |      |  |
| ш   |                 | Fas.          |                        |         | ( 0 0,     | AC                     | 5Cr  | 9Cr  | 410  | 316  |  |
|     |                 |               |                        |         |            |                        |      |      |      |      |  |
| 1   | PT D            | 320           | 2,5                    | 0,71    | 1,19       | 0,24                   | 0,23 | 0,10 | 0,11 | X    |  |
| 2   | PT D            | 320           | 2,5                    | 0,71    | 1,32       | 0,31                   | 0,28 | 0,11 | 0,15 | X    |  |
| 3   | PT D            | 320           | 2,5                    | 0,71    | 1,24       | 0,25                   | 0,24 | 0,10 | 0,14 | X    |  |
| 4   | PT E            | 320           | 2,5                    | 0,48    | 0,61       | 0,21                   | 0,07 | 0,03 | 0,06 | X    |  |
| 5   | PT F            | 320           | 2,5                    | 0,4     | 1,65       | 0,53                   | 0,42 | 0,18 | 0,12 | X    |  |
| 6   | PT E + F        | 320           | 2,5                    | 0,44    | 1,22       | 0,35                   | 0,39 | 0,22 | 0,18 | X    |  |
| 7   | Diesel Pesado F | 320           | 2,5                    | 0,33    | 2,18       | 0,70                   | 0,50 | 0,28 | 0,12 | X    |  |
| 8   | PT G            | 320           | 2,5                    | 0,72    | 1,21       | 0,36                   | 0,29 | 0,16 | 0,15 | X    |  |
| 9   | PT E + G        | 320           | 2,5                    | 0,6     | 1,00       | 0,22                   | 0,19 | 0,12 | 0,08 | X    |  |
| 10  | Diesel Leve F   | 250           | 2,5                    | 0,2     | 1,23       | 0,52                   | 0,36 | 0,21 | 0,09 | 0,03 |  |
| 11  | PT A            | 320           | 2,5                    | 0,63    | 2,95       | 1,19                   | 0,76 | 0,35 | 0,17 | 0,04 |  |
| 12  | Querosene G     | 180           | 2,5                    | 0,2     | 2,49       | 0,69                   | 0,64 | 0,33 | 0,07 | 0,06 |  |
| 13  | Diesel Leve G   | 250           | 2,5                    | 0,6     | 2,35       | 0,57                   | 0,41 | 0,16 | 0,04 | 0,02 |  |
| 14  | PT A            | 320           | 2,5                    | 0,63    | 2,65       | 1,00                   | 0,52 | 0,34 | 0,13 | 0,04 |  |
| 15  | PTH             | 320           | 2,5                    | 0,1     | 0,50       | 0,18                   | 0,17 | Х    | Х    | х    |  |
| 16  | PT E            | 320           | 2,5                    | 0,48    | 0,75       | 0,24                   | 0,10 | Х    | 0,07 | 0,02 |  |
| 17  | PTI             | 320           | 2,5                    | 0,63    | 1,32       | 0,23                   | 0,15 | 0,09 | 0,10 | 0,02 |  |
| 18  | PTI             | 320           | 2,5                    | 0,63    | 1,27       | 0,23                   | 0,17 | 0,09 | 0,05 | 0,03 |  |
| 19  | PT D            | 320           | 2,5                    | 0,71    | 1,32       | 0,24                   | 0,13 | 0,06 | 0,09 | 0,02 |  |
| 20  | Querosene J     | 200           | 2,5                    | 0,16    | 0,83       | 0,20                   | 0,09 | 0,09 | 0,02 | 0,02 |  |
| 21  | Diesel Leve J   | 250           | 2,5                    | 0,42    | 1,70       | 0,59                   | 0,44 | 0,19 | 0,18 | 0,07 |  |
| 22  | Diesel Pesado J | 320           | 2,5                    | 0,59    | 2,00       | 0,65                   | 0,43 | 0,33 | 0,21 | 0,06 |  |
| 23  | PT J            | 320           | 2,5                    | 0,68    | 1,65       | 0,50                   | 0,30 | 0,20 | 0,08 | 0,03 |  |
| 24  | GOP B           | 320           | 0,34                   | 2,3     | 6,10       | 1,32                   | 0,13 | 0,12 | 0,13 | 0,03 |  |
| 25  | GOP B           | 320           | 0,34                   | 2,3     | 4,85       | 0,75                   | 0,16 | 0,08 | 0,05 | 0,02 |  |
| 26  | GOP B           | 350           | 0,34                   | 2,3     | 4,00       | 0,97                   | 0,31 | 0,13 | 0,14 | 0,03 |  |
| 27  | PT C            | 320           | 2,5                    | 0,56    | 2,61       | 0,49                   | 0,20 | 0,13 | 0,17 | 0,04 |  |
| 28  | GOP B           | 280           | 0,34                   | 2,3     | 5,80       | 1,46                   | 0,44 | 0,10 | 0,13 | 0,02 |  |
| 29  | GOL F           | 170           | 0,34                   | 0,44    | 2,66       | 0,18                   | 0,07 | 0,08 | 0,02 | 0,02 |  |
| 30  | PT A + E        | 320           | 2,5                    | 0,56    | 1,68       | 1,08                   | 0,41 | 0,3  | 0,2  | X    |  |
| 31  | Querosene J     | 220           | 2,5                    | 0,16    | 0,75       | 0,28                   | 0,08 | 0,06 | 0,06 | X    |  |
| 32  | GOL A           | 180           | 0,34                   | 0,53    | 2,91       | 0,72                   | 0,06 | 0,05 | 0,02 | X    |  |
| 33  | GOL A           | 180           | 0,34                   | 0,53    | 2,79       | 0,64                   | 0,06 | 0,06 | 0,03 | X    |  |
| 34  | GOL F           | 200           | 0,34                   | 0,435   | 2,78       | 0,49                   | 0,06 | 0,06 | 0,05 | X    |  |

**Tabela 11**: Médias das taxas de corrosão dos corpos-de-prova na fase líquida emfunção dos fatores que as afetam.

<u>4.2.2.1.1- Efeito do IAT e da pressão na fase líquida dos ensaios com troca</u> <u>de óleo</u>

Para avaliar o comportamento dos materiais na fase líquida, traçou-se um gráfico para cada material (Figuras 49, 50, 51, 52 e 53) utilizando os dados do IAT médio e de taxa de corrosão média de cada ensaio apresentado na Tabela 11.



**Figura 48**: Influência do IAT e da pressão nas taxas de corrosão do aço carbono, na fase líquida, no ensaio com troca de óleo.



**Figura 49**: Influência do IAT e da pressão nas taxas de corrosão do aço 5%Cr-1/2%Mo, na fase líquida, no ensaio com troca de óleo.



**Figura 50**: Influência do IAT e da pressão nas taxas de corrosão do aço 9%Cr-1%Mo, na fase líquida, no ensaio com troca de óleo.



**Figura 51**: Influência do IAT e da pressão nas taxas de corrosão do aço AISI 410, na fase líquida, no ensaio com troca de óleo.



**Figura 52**: Influência do IAT e da pressão nas taxas de corrosão do aço AISI 316, na fase líquida, no ensaio com troca de óleo.

Contradizendo HENDRIK [13], a Figura 48 retrata a boa correlação linear existente entre as taxas de corrosão do aço carbono e o IAT. Mesmo para ensaios de petróleos e cortes em diferentes temperaturas, foram obtidos coeficientes de correlação de 0,84 e 0,88, respectivamente, para a pressão de até 2,5 e 0,34 kgf/cm<sup>2</sup>. Os resultados do aço 5%Cr-1/2%Mo com a pressão de até 2,5 kgf/cm<sup>2</sup> também apresentaram boa correlação (Figura 49). Contudo, a correlação para a pressão de 0,34 kgf/cm<sup>2</sup>, foi menor (0,66). Para o aço 9%Cr-1%Mo na pressão de até 2,5 kgf/cm<sup>2</sup> a correlação mostrada na Figura 50 foi de 0,72, que ainda pode ser considerada uma boa correlação e para a pressão de 0,34 kgf/cm<sup>2</sup> as taxas de corrosão deste material apresentaram uma razoável correlação com o IAT de 0,66. Os resultados mostram que é possível estimar as taxas de corrosão destes materiais através do IAT para estes tipos de óleos.

Entretanto, para os materiais AISI 410 e 316, observados, respectivamente, nas Figuras 51 e 52, percebe-se uma correlação menor, exceto para o AISI 410 na pressão de 0,34 kgf/cm<sup>2</sup>. A menor correlação obtida deve ter ocorrido devido a maior dificuldade de se efetuar as medições de perda de massa dos corpos-de-prova em virtude das menores taxas de corrosão destes materiais.

A influência da pressão pode ser percebida em todos os materiais testados. Os ensaios com pressão de até 2,5 kgf/cm<sup>2</sup> foram mais agressivos do que os de 0,34 kgf/cm<sup>2</sup>. Isto ocorre porque, de acordo com DANILOV, quanto maior a pressão, maior será a concentração dos gases na fase líquida, onde eles são mais corrosivos. Também vale ressaltar que os ensaios a 0,34 kgf/cm<sup>2</sup> foram realizados com temperaturas de até 200°C ou com o GOP B que possui alto teor de enxofre (2,3%).

### <u>4.2.2.1.2- Efeito do teor de enxofre na fase líquida dos ensaios com troca</u> <u>de óleo</u>

As Figuras 53 e 54 apresentam as taxas de corrosão para os materiais estudados, em função das variações do teor de enxofre em peso contido no óleo.

70



Figura 53: Variação da taxa de corrosão com percentual de enxofre em peso, para os aços carbono e 5%Cr-1/2%Mo, na fase líquida .



Figura 54: Variação da taxa de corrosão com percentual de enxofre em peso, para os aços 9%Cr-1%Mo, AISI 410 e AISI 316, na fase líquida.

Verificando-se a Figura 54, nota-se que o aumento do teor de enxofre do óleo não significou um grande aumento nas taxas de corrosão do aço carbono. Para os demais materiais estas taxas até diminuíram. Por isto, acredita-se que para teores de enxofre inferiores a 1% o filme formado na superfície do material, seja poroso [20] ou de pouca aderência [21], eleva as taxas de corrosão e que para teores superiores a 2% existe a formação de um filme protetor [11], sendo que o aumento dos teores de cromo e molibdênio nos materiais, promove uma melhora na característica protetora deste filme [22].

# 4.2.2.1.3- Efeito da temperatura na fase líquida dos ensaios com troca de

# <u>óleo</u>

As Figuras 55 e 56 apresentam as variações nas taxas de corrosão dos materiais estudados em função das temperaturas do óleo na fase líquida.



Figura 55: Variação da taxa de corrosão com temperatura na fase líquida, para os aços carbono e 5%Cr-1/2%Mo.



Figura 56: Variação da taxa de corrosão com a temperatura na fase líquida, para os aços 9%Cr-1%Mo, AISI 410 e AISI 316.

Como pode ser observado nas Figuras 55 e 56, com a elevação da temperatura do óleo, as taxas de corrosão tendem a aumentar e também nota-se que ensaios em temperaturas inferiores a 200°C obtiveram altas taxas de corrosão, como por exemplo, o ensaio 12 avaliando o querosene G a 180°C (Tabela 11), que apresentou uma taxa 0,69 mm/ano para o aço carbono, o que parece contrariar a teoria de que a corrosão naftênica só ocorre acima de 220°C.

Estas figuras também mos tram uma provável redução nas taxas de corrosão dos materiais quando testados a 350°C. Esta redução não ocorreu devido ao efeito da temperatura, mas por causa do problema na troca de óleo durante o ensaio 26. Como dito anteriormente, houve uma redução de 80,6% do percentual de IAT.

# 4.2.2.1.4- Resultados das taxas de corrosão na fase líquida pela técnica de resistência elétrica

A técnica de resistência elétrica só foi utilizada a partir do ensaio 15. As taxas de corrosão fornecidas por esta técnica são apresentadas na Tabela 12.

| Ensaios  | Taxas de corrosão (mm/ano) |               |  |  |  |  |  |
|----------|----------------------------|---------------|--|--|--|--|--|
| LIISalos | Sonda (AC)                 | sonda (5Cr)   |  |  |  |  |  |
| 15       | 0,19                       | 0,045         |  |  |  |  |  |
| 16       | 0,25                       | 0,04          |  |  |  |  |  |
| 17       | 0,26                       | 0,035         |  |  |  |  |  |
| 18       | 0,26                       | 0,025         |  |  |  |  |  |
| 19       | 0,27                       | 0,03          |  |  |  |  |  |
| 20       | 0,07                       | 0,06          |  |  |  |  |  |
| 21       | 0,07                       | 0,05          |  |  |  |  |  |
| 22       | 0,36                       | 0,41          |  |  |  |  |  |
| 23       | 0,42                       | 0,07          |  |  |  |  |  |
| 24       | valor perdido              | valor perdido |  |  |  |  |  |
| 25       | 0,76                       | 0,05          |  |  |  |  |  |
| 26       | 0,65                       | 0,05          |  |  |  |  |  |
| 27       | 0,08                       | 0,013         |  |  |  |  |  |
| 28       | 0,6                        | 0,16          |  |  |  |  |  |
| 29       | 0,17                       | 0,03          |  |  |  |  |  |
| 30       | 0,34                       | 0,28          |  |  |  |  |  |
| 31       | 0,18                       | 0,026         |  |  |  |  |  |
| 32       | 0,19                       | 0,04          |  |  |  |  |  |
| 33       | 0,4                        | 0,05          |  |  |  |  |  |

Tabela 12: Resultados de taxa de corrosão da técnica de resistência elétrica.

A comparação entre as taxas de corrosão obtidas pela técnica de resistência elétrica e as obtidas pelo ensaio de perda é observada na Figura 58.



Figura 57: Comparação entre as taxas de corrosão obtidas pela técnica de resistência elétrica e pelo ensaio de perda de massa.

Observando a Figura 57, percebe-se que a técnica de resistência elétrica fornece uma informação qualitativa das taxas de corrosão, ou seja, ela pode ser utilizada para comparar a agressividade entre os ensaios.

O motivo desta técnica não ter fornecido uma informação quantitativa, ocorreu, provavelmente, devido à diferença entre a temperatura registrada pela sonda e a temperatura real do meio. Esta sonda, especificamente, utiliza a temperatura para corrigir as variações de temperatura durante o ensaio. Como ela utiliza uma temperatura incorreta, esta modifica a resistividade do material do elemento sensor, que por sua vez influi na resistência do elemento sensor, gerando uma informação de perda de espessura incorreta (Item 3.6.6).(\*)

<sup>(\*)</sup> As sondas, normalmente, encontradas no mercado utilizam uma concepção diferente das sondas da CEION. Elas não sofrem influência da resistividade, pois o que é medido é a diferença de resistência entre o elemento sensor e o de referência.

#### 4.2.2.2- Taxas de corrosão na fase vapor

Os valores das taxas de corrosão dos corpos-de-prova da fase vapor são apresentados na Tabela 13 em função do meio corrosivo, da temperatura do óleo na fase líquida e vapor, da pressão, do teor de enxofre em peso e do IAT médio por ensaio.

| aio | Meio               | quida<br>C     | apor<br>C)           | Pressão<br>(kgf/cm²) | enxofre | édio<br>)H/g)   | Taxa de corrosão média (mm/ano) |      |      |      |      |
|-----|--------------------|----------------|----------------------|----------------------|---------|-----------------|---------------------------------|------|------|------|------|
| Ens | Corrosivo          | Fase lí<br>T(⁰ | Fase 1<br>T(°<br>T(° |                      | (%)     | IAT m<br>(mg KC | AC                              | 5CR  | 9Cr  | 410  | 316  |
| 1   | PT D               | 320            | 60                   | 2,5                  | 0,71    | 1,19            | 0,50                            | 0,42 | 0,06 | X    | X    |
| 2   | PT D               | 320            | 110                  | 2,5                  | 0,71    | 1,32            | 0,74                            | 0,63 | 0,08 | 0,05 | Х    |
| 3   | PT D               | 320            | 110                  | 2,5                  | 0,71    | 1,24            | 0,60                            | 0,50 | 0,06 | 0,04 | Х    |
| 4   | PT E               | 320            | 110                  | 2,5                  | 0,48    | 0,61            | 0,24                            | 0,09 | 0,06 | 0,04 | Х    |
| 5   | PT F               | 320            | 110                  | 2,5                  | 0,40    | 1,65            | 1,27                            | 0,92 | 0,15 | 0,07 | Х    |
| 6   | PT E + F           | 320            | 110                  | 2,5                  | 0,44    | 1,22            | 0,40                            | 0,57 | 0,60 | 0,09 | Х    |
| 7   | Diesel<br>Pesado F | 320            | 225                  | 2,5                  | 0,33    | 2,18            | 0,38                            | 0,16 | 0,14 | 0,04 | Х    |
| 8   | PT G               | 320            | 250                  | 2,5                  | 0,72    | 1,21            | 0,15                            | 0,12 | 0,11 | 0,03 | Х    |
| 9   | PTE+G              | 320            | 250                  | 2,5                  | 0,60    | 1,00            | 0,12                            | 0,09 | 0,08 | 0,04 | Х    |
| 10  | Diesel Leve<br>F   | 250            | 110                  | 2,5                  | 0,20    | 1,23            | 0,13                            | 0,05 | 0,04 | 0,03 | 0,02 |
| 11  | PT A               | 320            | 110                  | 2,5                  | 0,63    | 2,95            | 0,25                            | 0,17 | 0,12 | 0,12 | 0,02 |
| 12  | Querosene<br>G     | 180            | 80                   | 2,5                  | 0,20    | 2,49            | 0,11                            | 0,09 | 0,04 | 0,06 | 0,05 |
| 13  | Diesel Leve<br>G   | 250            | 110                  | 2,5                  | 0,60    | 2,35            | 0,15                            | 0,08 | 0,05 | 0,04 | 0,03 |
| 14  | PT A               | 320            | 110                  | 2,5                  | 0,63    | 2,65            | 0,16                            | 0,07 | 0,11 | 0,03 | 0,02 |
| 15  | PTH                | 320            | 110                  | 2,5                  | 0,10    | 0,50            | 0,30                            | Х    | Х    | Х    | Х    |
| 16  | PT E               | 320            | 110                  | 2,5                  | 0,48    | 0,75            | 0,10                            | 0,05 | X    | 0,10 | 0,02 |
| 17  | PTI                | 320            | 110                  | 2,5                  | 0,63    | 1,32            | 0,09                            | 0,05 | 0,03 | 0,06 | 0,01 |
| 18  | PTI                | 320            | 110                  | 2,5                  | 0,63    | 1,27            | 0,09                            | 0,05 | 0,03 | 0,02 | 0,01 |
| 19  | PT D               | 320            | 250                  | 2,5                  | 0,71    | 1,32            | 0,13                            | 0,07 | 0,05 | 0,06 | Х    |
| 20  | Querosene<br>J     | 200            | 170                  | 2,5                  | 0,16    | 0,83            | 0,05                            | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,02 |
| 21  | Diesel Leve<br>J   | 250            | 110                  | 2,5                  | 0,42    | 1,70            | 0,14                            | 0,09 | Х    | Х    | Х    |
| 22  | Diesel<br>Pesado J | 320            | 60                   | 2,5                  | 0,59    | 2,00            | 0,54                            | 0,15 | Х    | Х    | Х    |
| 23  | PT J               | 320            | 60                   | 2,5                  | 0,68    | 1,65            | 1,23                            | 0,24 | Х    | Х    | Х    |
| 24  | GOP B              | 320            | 60                   | 0,34                 | 2,30    | 6,10            | 2,29                            | 0,32 | X    | X    | Х    |
| 25  | GOP B              | 320            | 60                   | 0,34                 | 2,30    | 4,85            | 1,52                            | 0,06 | X    | X    | Х    |
| 26  | GOP B              | 350            | 80                   | 0,34                 | 2,30    | 4,00            | 0,27                            | 0,07 | X    | X    | Х    |
| 27  | PTC                | 320            | 120                  | 2,5                  | 0,56    | 2,61            | 0,57                            | 2,32 | X    | X    | X    |
| 28  | GOP B              | 280            | 200                  | 0,34                 | 2,30    | 5,80            | 0,11                            | 0,34 | X    | X    | X    |
| 29  | GOLF               | 170            | 110                  | 0,34                 | 0,44    | 2,66            | 0,17                            | 0,07 | X    | X    | X    |
| 30  | PIA+E              | 320            | 110                  | 2,5                  | 0,56    | 1,68            | 0,44                            | 0,45 | 0,14 | 0,11 | X    |
| 31  | Querosene<br>J     | 220            | 110                  | 2,5                  | 0,16    | 0,75            | 0,10                            | 0,26 | 0,05 | 0,02 | Х    |
| 32  | GOL A              | 180            | 110                  | 0,34                 | 0,53    | 2,91            | 0,10                            | 0,06 | 0,04 | 0,02 | Х    |
| 33  | GOL A              | 180            | 110                  | 0,34                 | 0,53    | 2,79            | 0,08                            | 0,07 | 0,05 | 0,02 | X    |
| 34  | GOL F              | 200            | 110                  | 0,34                 | 0,44    | 2,78            | 0,08                            | 0.07 | 0.05 | 0.03 | Х    |

**Tabela 13**: Taxas de corrosão dos corpos -de-prova da fase vapor em função dosfatores que as afetam.

Como pode ser visto na Tabela 13, as taxas de corrosão do material AISI 316 foram muito baixas, atingindo no máximo 0,05 mm/ano. Devido a isto, elas não serão analisadas.

# 4.2.2.2.1- Efeito da temperatura na fase vapor dos ensaios com troca de

As Figuras 58 e 59 mostram o efeito que a temperatura do óleo na fase líquida causa nas taxas de corrosão dos materiais na fase vapor.

óleo



Figura 58: Influência da temperatura do óleo na fase líquida nas taxas de corrosão do aço carbono e 5%Cr-1/2%Mo na fase vapor.



Figura 59: Influência da temperatura do óleo na fase líquida nas taxas de corrosão do aço 9%Cr-1%Mo e AISI 410 na fase vapor.

Pode-se perceber através das Figuras 58 e 59, que quando a temperatura do óleo na fase líquida atinge os 320°C a probabilidade de obter-se um aumento das taxas de corrosão dos materiais na fase vapor cresce. Isto ocorre porque a corrosão na fase vapor depende de quantidade de ácidos naftênicos que se evaporam em uma certa temperatura [4]. Nota-se que este fenômeno não ocorreu na temperatura de 350°C, devido ao problema na troca de óleo ter acontecido justamente neste ensaio, impossibilitando a renovação ácida do meio.

Como as maiores taxas de corrosão foram obtidas com a temperatura do óleo na fase líquida de 320°C, optou-se em analisar os dados dos ensaios realizados apenas nesta temperatura.

O efeito da temperatura na fase vapor sobre as taxas de corrosão é apresentado na Figura 60.



Figura 60: Taxas de corrosão do aço carbono, 5%Cr-1/2%Mo, 9%Cr-1%Mo e AISI 410 versus a temperatura na fase vapor, para os ensaios realizados a 320°C na fase líquida.

Constata-se que quanto menor a temperatura na fase vapor, maior será a possibilidade de um aumento nas taxas de corrosão, devido as maiores quantidades de ácidos que poderão se condensar na superfície do metal. Isto ocorre, pois, menores temperaturas na fase vapor irão possibilitar uma maior condensação de ácidos na superfície do metal.

#### 4.2.2.2.2- Efeito do IAT na fase vapor dos ensaios com troca de óleo

Para avaliar o efeito do IAT nas taxas de corrosão dos materiais da fase vapor, optou-se em analisar apenas os resultados obtidos nos ensaios na temperatura de 320ºC na fase líquida e 110ºC na fase vapor (Figura 61).

Resolveu-se fixar as temperaturas, tanto na fase líquida, quanto na fase vapor, devido a grande influência que elas proporcionam nas taxas de corrosão da fase

vapor, como foi observado nas Figuras 58, 59 e 60.

Foi escolhida a temperatura de 320°C na fase líquida por ser a temperatura que apresentou as maiores taxas de corrosão e que possuíam um maior número de ensaios. Já a escolha de avaliar os ensaios que foram realizados com a temperatura de 110°C na fase vapor foi exclusivamente por possuir um maior número de ensaios.



Figura 61: Influência do IAT nas taxas de corrosão do aço carbono, do 5%Cr-1/2%Mo, 9%Cr-1%Mo e AISI 410 na fase vapor. Para os ensaios com a temperatura na fase líquida de 320°C e na fase vapor de 110°C.

Verifica-se na Figura 61, que os resultados das taxas de corrosão dos materias na fase vapor não obtiveram uma correlação com o IAT. Isto aconteceu porque os ensaios foram realizados com diferentes óleos, que possuem diferentes ácidos com pontos de evaporação variados e como foi constatado, anteriormente pelas Figuras 59 e 60, a corrosão na fase vapor depende a quantidade de vaporização dos ácidos contido no óleo.

Mesmo não obtendo uma correlação linear, pode-se constatar que o aço carbono foi o material menos resistente, seguido pelo aço 5%Cr-1/2%Mo e logo após com as maiores resistências à corrosão os aços 9%Cr-1%Mo e AISI 410, mostrando

que o aumento dos teores de cromo e molibdênio na liga metálica melhora a resistência à corrosão por condensação do material.

### <u>4.2.2.2.3- Efeito do teor de enxofre na fase vapor dos ensaios com troca de</u> <u>óleo</u>

Para avaliar o efeito do enxofre, traçou-se um gráfico que pode ser visto na Figura 62, utilizando-se a mesma metodologia para a avaliação do efeito do IAT nas taxas de corrosão dos materiais na fase vapor.



**Figura 62**: Variação da taxa de corrosão na fase vapor com percentual de enxofre em peso, para os aços carbono, 5%Cr-1/2%Mo, 9%Cr-1%Mo e AISI 410 utilizando-se apenas os ensaios realizados com a temperatura na fase líquida de 320°C e na fase vapor de 110°C.

Como se observa na Figura 62, o teor de enxofre no óleo não apresentou uma correlação com as taxas de corrosão do aço carbono, 5%Cr-1/2%Mo, 9%Cr-1%Mo e

AISI 410 na fase vapor, provavelmente, pelo mesmo motivo apresentado anteriormente na avaliação do efeito do IAT, ou seja, a influência da vaporização ácida.

#### 4.3- RESULTADOS NO CAMPO

Os resultados no campo se limitaram apenas ao aço carbono e 5%Cr-1/2%Mo. Os demais materiais estudados neste trabalho apresentaram taxas de corrosão nulas ou bem próximas deste valor, causadas provavelmente pelo baixo IAT dos cortes avaliados, sendo de no máximo de 1,3 mg KOH/g.

Para determinar as taxas de corrosão uniforme (\*) foram realizadas medições de espessura nas linhas de corte da torre atmosférica e da torre a vácuo, em 5 refinarias da PETROBRAS. As taxas de corrosão destas linhas e o IAT médio do período são apresentados na Tabela 14.

<sup>(\*)</sup> Para garantir que a taxa de corrosão medida no campo fosse uniforme, foram realizadas várias medidas de espessura na mesma tubulação e o valor utilizado como espessura foi a média, procurando-se, assim evitar medidas de corrosão localizada.

| REFINARIA | Região<br>(linha de corte das torres de<br>destilação) | MATERIAL | Média do IAT<br>do período<br>(mg KOH/g) | Taxa de<br>corrosão<br>(mm/ano) |
|-----------|--------------------------------------------------------|----------|------------------------------------------|---------------------------------|
| а         | Diesel Pesado                                          | AC       | 1,2                                      | 0,32                            |
| а         | Diesel Leve                                            | AC       | 0,8                                      | 0,31                            |
| а         | GOP                                                    | AC       | 1,18                                     | 0,25                            |
| а         | GOR                                                    | 5Cr      | 0,79                                     | 0,,28                           |
| а         | Resíduo atmosférico                                    | 5Cr      | 0,69                                     | 0,19                            |
| а         | Querosene                                              | AC       | 0,18                                     | 0,1                             |
| b         | Resíduo atmosférico                                    | AC       | 0,54                                     | 0,25                            |
| b         | GOL                                                    | AC       | 0,77                                     | 0,1                             |
| b         | GOP                                                    | AC       | 0,73                                     | 0,31                            |
| b         | GOP                                                    | AC       | 0,73                                     | 0,43                            |
| b         | GOP                                                    | AC       | 0,73                                     | 0,5                             |
| С         | Diesel Pesado                                          | 5Cr      | 0,7                                      | 0,17                            |
| С         | Gás óleo de reciclo                                    | 5Cr      | 1,05                                     | 0,25                            |
| С         | GOL                                                    | AC       | 0,85                                     | 0,25                            |
| С         | GOL                                                    | AC       | 1                                        | 0,1                             |
| С         | GOP                                                    | AC       | 1,1                                      | 0,3                             |
| С         | GOP                                                    | AC       | 1,3                                      | 0,5                             |
| С         | Resíduo de vácuo                                       | AC       | 0,72                                     | 0,5                             |
| d         | DP                                                     | 5Cr      | 0,94                                     | 0,18                            |
| d         | GOC                                                    | 5Cr      | 1,14                                     | 0,32                            |
| d         | GOP                                                    | 5Cr      | 1,22                                     | 0,2                             |
| d         | Resíduo atmosférico                                    | 5Cr      | 0,89                                     | 0,18                            |
| d         | DL                                                     | AC       | 0,47                                     | 0,19                            |
| d         | DL                                                     | AC       | 0,40                                     | 0,12                            |
| d         | DP                                                     | AC       | 1,07                                     | 0,21                            |
| d         | DP                                                     | AC       | 0,94                                     | 0,13                            |
| d         | GOL                                                    | AC       | 1,24                                     | 0,14                            |
| d         | GOL                                                    | AC       | 1,24                                     | 0,14                            |
| d         | GOP                                                    | AC       | 1,22                                     | 0,16                            |
| d         | Resíduo atmosférico                                    | AC       | 0,97                                     | 0,24                            |
| d         | Resíduo atmosférico                                    | AC       | 0,89                                     | 0,27                            |
| е         | GOP                                                    | 5Cr      | 0,84                                     | 0,2                             |
| е         | GOP                                                    | 5Cr      | 0,94                                     | 0,2                             |

#### Tabela 14: Resultados no campo.

A comparação dos dados do campo (Tabela 14) com as correlações lineares obtidas entre as taxas de corrosão e o IAT no ensaio com troca de óleo, serão apresentadas nas Figuras 63, 64, 65 e 66. Nestas figuras foram aplicados dois desvios padrões da taxa de corrosão no ensaio com troca de óleo em relação ao IAT para avaliar a dispersão dos resultados do laboratório.

Para calcular o desvio padrão de uma variável em relação a outra, utilizou-se o fórmula abaixo.

$$\sigma_{y,x} = \sigma_y \cdot \sqrt{1 - R^2}$$

Sendo,

 $\sigma_{y,x}$  = desvio padrão de y em relação a x

 $\sigma_{y}$  = desvio padrão de y

R = coeficiente de correlação linear



**Figura 63**: Comparação entre as taxas de corrosão nas linhas de corte em aço carbono da torre atmosférica e a correlação linear obtida no ensaio com troca de óleo com ±2 sigmas, para o mesmo aço na pressão até 2,5 kgf/cm<sup>2</sup> versus o IAT.



**Figura 64**: Comparação entre as taxas de corrosão nas linhas de corte em aço carbono da torre à vácuo e a correlação linear obtida no ensaio com troca de óleo com ±2 sigmas, para o mesmo aço na pressão até 0,34 kgf/cm<sup>2</sup> versus o IAT.



**Figura 65**: Comparação entre as taxas de corrosão nas linhas de corte no aço 5%Cr-1/2%Mo da torre atmosférica e a correlação linear obtida no ensaio com troca de óleo com ±2 sigmas, para o mesmo aço na pressão até 2,5 kgf/cm<sup>2</sup> versus o IAT.



**Figura 66**: Comparação entre as taxas de corrosão nas linhas de corte no aço 5%Cr-1/2%Mo da torre à vácuo e a correlação linear obtida no ensaio com troca de óleo com +2 sigmas, para o mesmo aço na pressão até 0,34 kgf/cm<sup>2</sup> versus o IAT.

Analisando os resultados obtidos na pressão atmosférica (Figuras 63 e 65), nota-se que os dados obtidos no campo pertencem a correlação linear obtida no laboratório (com troca de óleo), já que a dispersão desses pontos pertencem ao intervalo de -2 a +2 sigma (desvio padrão das taxas de corrosão obtidas em laboratório em relação ao IAT), mostrando que os ensaios do laboratório conseguiram representar as taxas de corrosão encontradas no campo e também que é possível ter uma tendência de corrosividade através do IAT.

Já nos resultados da pressão a vácuo (Figuras 64 e 66), observa-se que todas as taxas de corrosão encontradas no campo ficaram localizadas acima da correlação linear obtida no laboratório e inclusive com alguns pontos ultrapassando a dispersão do laboratório de +2 sigma, retratando que as correlações obtidas em laboratório na pressão de 0,34 kgf/cm<sup>2</sup> não refletem a realidade do campo.

Existe uma explicação para as baixas taxas de corrosão previstas nos ensaios a 0,34 kgf/cm<sup>2</sup> (vácuo). Os ensaios para esta pressão foram realizados apenas com o GOP B, que possui alto teor de enxofre (2,3%) ou em baixas temperaturas, no máximo 200°C. Como já dito anteriormente, o alto teor de enxofre e/ou a uma menor

temperatura de ensaio, tendem a gerar menores taxas de corrosão quando comparados a ensaios de baixo teor de enxofre e/ou realizados em temperaturas mais elevadas. Devido a estes fatores, estes ensaios subestimaram as taxas de corrosão encontradas no campo.

Durante as medições de espessura no campo, todos os petróleos refinados foram de baixo teor de enxofre e processados com temperaturas no GOL que podem atingir os 250°C.

#### 4.4- DISCUSSÃO FINAL

Os resultados do ensaio com troca de óleo podem ser considerados como metodologicamente corretos na medida em que eles representam tendências de variação de corrosividade de um determinado tipo de óleo em termos do IAT. Contudo, de um ponto de vista mais rigoroso, o tratamento estatístico apresentado no presente trabalho deveria apresentar correlações entre grandezas mensuráveis com seus possíveis erros sistemáticos. Já os erros aleatórios fatalmente presentes tanto nas medidas de IAT quanto de taxa de corrosão necessitariam, de estudos muito mais apurados.

#### **CAPÍTULO 5**

#### CONCLUSÃO

#### 5.1- ENSAIOS SEM TROCA DE ÓLEO

Os resultados de taxa de corrosão obtidos neste tipo de ensaio ficaram comprometidos por causa da descaracterização do meio corrosivo durante a realização do ensaio.

#### 5.2- VARIAÇÃO DE IAT NOS ENSAIOS

Através dos testes nos sistemas de ensaio, pôde-se concluir que a realimentação contínua de óleo durante os ensaios foi fundamental para que não houvesse a descaracterização ácida do meio corrosivo, ou seja, evitou-se uma grande redução do IAT nos ensaios.

## 5.3- ENSAIOS NA FASE LÍQUIDA NA PRESSÃO DE ATÉ 2,5 kgf/cm², COM TROCA DE ÓLEO

Observou-se para este tipo de ensaio, uma tendência linear entre o IAT e as taxas de corrosão nos aços carbono, 5%Cr-1/2%Mo e 9%Cr-1%Mo.

Embora não tenha sido reportado na literatura, houve a ocorrência de corrosão em ensaios realizados com temperaturas inferiores a 220°C, como foi o caso do ensaio 12 com o querosene G testado a 180°C, apresentando taxas de corrosão de 0,69, 0,64 e 0,33 mm/ano, respectivamente, para o aço carbono, 5%Cr-1/2%Mo e 9%Cr-1%Mo.

A boa correlação para estes ensaios está diretamente relacionada com:

✓ realimentação de óleo, evitando a descaracterização do meio corrosivo,

- ✓ procedimento de limpeza entre os ensaios, removendo qualquer sulfeto que tenha ficado aderido às paredes e à tampa da autoclave.
- controles rigorosos de pressão, simulando as condições encontradas no campo,
- ✓ utilização de petróleo e cortes, que possuíam baixo teor de enxofre.

Já os aços AISI 410 e 316 não apresentaram tão boas correlações, provavelmente devido a maior dificuldade de se efetuar as medições de perda de massa nos corpos-de-prova, em virtude das menores taxas de corrosão.

# 5.4- ENSAIOS NA FASE LÍQUIDA NA PRESSÃO DE 0,34 kgf/cm<sup>2</sup> (vácuo), COM TROCA DE ÓLEO

Os ensaios nesta pressão foram menos agressivos e não obtiveram a mesma boa correlação dos testes na pressão de até 2,5 kgf/cm<sup>2</sup>.

#### 5.5- A TÉCNICA DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA

A técnica de resistência elétrica não pôde ser utilizada para fornecer a real taxa de corrosão dos materiais, mas sim como um comparativo de corrosividade entre os ensaios.

#### 5.6- AS TAXAS DE CORROSÃO NA FASE VAPOR

As taxas de corrosão na fase vapor dependem dos pontos de vaporização dos ácidos contidos no meio corrosivo, sendo possível atribuir as maiores taxas de corrosão aos meios corrosivos que possuam ácidos com menores pontos de vaporização.

#### 5.7- COMPORTAMENTO DOS AÇOS

Em todos os ensaios com petróleos e cortes, os aços com maiores teores de cromo e molibdênio mostraram ser mais resistente à corrosão. A ordem decrescente de corrosividade é a seguinte: aço carbono, 5%Cr-1/2%Mo, 9%Cr-1%Mo, AISI 410 e AISI 316.

# 5.8- COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS NO CAMPO E NO LABORATÓRIO

Houve uma boa coerência entre os resultados encontrados no campo na pressão atmosférica e os do laboratório em pressões de até 2,5 kgf/cm<sup>2</sup>, provando que os ensaios em laboratório conseguiram simular as condições do campo para os materiais aço carbono e o 5%Cr-1/2%Mo e também foi possível através do IAT estimar as taxas de corrosão dos aços, para os óleos considerados.

Já as taxas de corrosão encontradas no campo para a pressão à vácuo foram mais agressivas do que as previstas em laboratório.

### **CAPÍTULO 6**

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar mais ensaios em laboratório na pressão à vácuo (0,34 kgf/cm<sup>2</sup>) condizentes com as condições da destilação à vácuo e comparar com as taxas de corrosão encontradas no campo.
- ✓ Realizar ensaios de taxas de corrosão comparando o IAT com o Número de Acidez Naftênica (NAN).
- Caracterização dos ácidos naftênicos correlacionando a estrutura dos ácidos e seus pesos moleculares com a sua corrosividade nos materiais.
- ✓ Estudar a corrosão naftênica que ocorre em tubulações dos fornos e linhas de transferência, ou seja, regiões de alta velocidade de escoamento.
- Realizar ensaios em laboratório com óleos de IAT superiores aos utilizados no presente trabalho.
- ✓ Estudar inibidores para corrosão naftênica.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] DERUNGS, W. A., 'Naphthenic Acid Corrosion – An Old Enemy of the Petroleum Industry', Corrosion, v.12, n.12, pp. 617 t, 1956.

[2] KANE, R. D., "A Comprehensive Study On Naphthenic Acid Corrosion", NACE Corrosion 2002, paper n.02555.

[3] TEBBAL, S., "Critical Review of Naphthenic Acid Corrossion", NACE Corrosion 1999, paper n.380

[4] GUTZEIT, J., "Naphthenic Acid Corrosion IN Oil Refineries", Materials Performance, v.16, n.10 (Oct), pp. 24-35, 1977.

[5] SCATTERGOOD, G, L. et al. "Naphthenic Acid Corrosion an Update of Control Methods". NACE Corrosion 87, paper n.197.

[6] LOCHTE, H. L. et. al., **'The Petroleum Acids and Bases**", 1<sup>st</sup> edition, New York, N.Y., USA, Chemical Publishing Company, 1955.

[7] COOPER, C. M., "Naphthenic Acid Corrosion", Hydrocarbon Processing, v. 51, n.8 (Aug), pp. 75, 1972.

[8] SEIFERT, W. K., "Carboxylic Acid in Petroleum and Sediments", Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, n. 2, Springer-Verlag, pp. 1-49, 1975.

[9] SZYPROWSKI, A. J., "Corrosion and its Inhibition in Refinery Industry, Part I. Economic Importance and Types of Corrosion", Ochr. Przed. Koroz., v.31, n.12, pp.304-309, 1988.

[10] DRESSLER, H., "**Naphthenic Acid**", In: Kirk, R. E. (ed.), Encyclopaedia of Chemical Tecnology, v.15, 3<sup>rd</sup> edition, pp. 749-753, John Wiley & Songs, 1981.

[11] HENDRIK, J. B. et al. "**Naphthenic Acid Corrosion in Synthetic Fuels Production**", NACE Corrosion/98, paper n.576.

۵ı
[12] LEWIS, K. R. et al. "**Processing Corrosive Crude Oils**", NACE Corrosion/99, paper n.377, Amsterdam, Netherlands, 1999.

[13] PIEHL, R. L "**Naphthenic Acid Corrosion In Crude Distillation Units**", Materials Performance, v. 27, n.1 (Jan), pp. 37-43, 1988.

[14] JAYARAMAN, A. et. Al., 'Naphthenic Acid Corrosion In Petroleum Refineries. A Review', Revue de L'Institut Français de Prétrole, v. 41, n.2 (Feb), pp. 265-274, 1986.

[15] SLAVCHEVA, E., 'Factors Controlling Naphthenic Acid Corrosion", NACE Corrosion 98, paper n.579.

[16] PAIVA, G. J. M., 1999, "As Técnicas de Perda de Massa e de Resistência Elétrica na Análise da Corrosão Naftênica em Laboratório e em Campo", M. Sc., dissertação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

[17] HIMMAT SINGH and MEHTA, M. J., 'Corrosion Problems in Crude Oil Distillation Units". Chemical Industry Developments, May 1974.

[18] PIEHL, R. L., 'Correlation of Corrosion In a Crude Distillation Unit With Chemistry of the Crudes', NACE Corrosion 1959.

[19] KOHLE, E. E., "**Corrosion in Petroleum Refineries**", Petrochem. Brennst. Chem., v.27, n.6 (Jun), pp.301-305, 1974.

[20] SIMON, H., "Aspectos de la Corrosión en el Procesamiento de Crudos Pesados", In: Boletín Técnico ARPEL, v.9, n.3 (Mar), pp. 196-198, 1980.

[21] DANILOV, B., "**The control of Corrosion in Refinery Distillation Crude Units**", Anti-Corrosion, v.21, n.5 (May), pp. 15-17, 1974.

[22] HELLE, H. P. E., '**High Temperature Corrosion**'', In: Helle, H. P. E. (ed), Guideline for Corrosion Control in crude Distillation Units, 2<sup>nd</sup> edition, chapter 3, Delft, Holland, New Plantation, 1994.

[23] BABAIAN - KIBALA, E., "Naphthenic Acid Corrosion in Refinery Settings", Materials Performance, pg. 50-55, Abril 1993.

[24] GUTZEIT, J., "**Naphthenic Acid Corrosion**" NACE Corrosion 1976, paper n.156, Houston, Texas, USA, 1976.

[25] TEBBAL, S. et. Al., "Review of Critical Factors Affecting Crude Corrosivity", NACE Corrosion 1996, paper n.603, Denver, Colorado, USA, 1996.

[26] SPIEGEL, M. R., "**Theory and Problems of Statistics**", Schaum Publishing Company, New York, USA, Chapter 14.