

COMPORTAMENTO DE AÇOS INOXIDÁVEIS COMERCIAIS E INCONEL NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO NAFTÊNICA DE PETRÓLEOS NACIONAIS: UMA
ANÁLISE FENOMENOLÓGICA

Renato Bernardes

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

Aprovada por:

Prof. Luiz Roberto Martins de Miranda, DSc.

Prof. José Antonio da Cunha Ponciano Gomes, DSc.

Dr. Hermano Cezar Medaber Jambo, DSc.

Dr. Ladimir José de Carvalho, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
DEZEMBRO DE 2005

BERNARDES, RENATO

Comportamento de Aços Inoxidáveis
Comerciais e Inconel na Resistência à
Corrosão Naftênica de Petróleos Nacionais:
Uma Análise Fenomenológica [Rio de
Janeiro] 2005

VIII, 135, p.29,7 cm (COPPE/UFRJ,
M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de
Matérias, 2005)

Dissertação – Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE

1. Corrosão Naftênica
2. Corrosão a Alta Temperatura
3. Petróleos Nacionais
4. Aços Comerciais Inoxidáveis

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

"Avance para águas mais profundas e lancem as
redes para a pesca" ...
Lucas 5, 4

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

À minha esposa, Rosária, e filhos, Victor, Renata e Gabriela, por
estarem sempre ao meu lado.

Aos meus Pais, Oswaldo e Gilda, pelo constante incentivo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Luiz Roberto M. de Miranda da COPPE pela orientação acadêmica que foi decisiva para atingir os resultados alcançados.

Ao amigo Hermano Cezar Jambo pelo apoio e constante incentivo ao longo de todo este trabalho.

À PETROBRAS/ABASTECIMENTO, Engenheiros Ronaldo Uruhahy, João Bosco Santini Pereira e Ricardo Salles, por patrocinar e promover minha liberação para este trabalho.

À equipe do CENPES/Gerência de Tecnologia de Materiais, principalmente Jeffrey Lowe, Carlos Jose Bandeira de Mello Jóia e Ilson Palmieri Baptista, pelo apoio prestado e pela liberação e operação da autoclave. Em especial a Camila Alves Faria pela realização dos ensaios que muito contribuíram nesta tese.

Às colegas Regina Célia Guimarães do CENPES/Gerência de Análise de Petróleo e Regina Oddone do ABASTECIMENTO/Gerência de Petróleos Pesados devido ao trabalho realizado de caracterização dos petróleos usados nos ensaios da autoclave.

Aos colegas, José Augusto dos Santos Serra, Amaro Zapelini e Maurício de Oliveira, pela disponibilidade prestada durante a realização do levantamento de campo.

À PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA, na pessoa do Prof. Lazaro Freire Jr, pela realização dos testes de análise de superfície que muito enriqueceu academicamente este trabalho.

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

COMPORTAMENTO DE AÇOS INOXIDÁVEIS COMERCIAIS E INCONEL NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO NAFTÊNICA DE PETRÓLEOS NACIONAIS: UMA
ANÁLISE FENOMENOLÓGICA

Renato Bernardes

Dezembro/2005

Orientador: Luiz Roberto Martins de Miranda

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho apresenta os resultados obtidos através de estudos de corrosão a elevada temperatura em laboratório utilizando materiais comerciais e em presença de petróleo com elevada acidez naftênica. Estão indicados, também, os resultados do histórico e taxas de corrosão de três Refinarias brasileiras, para comparação com os resultados de laboratório.

Os resultados mostraram que o Inconel 625 (com taxas de corrosão inferiores a 0,020 mm por ano) e aço Inoxidável TP 317 foram os materiais que apresentaram maior resistência contra corrosão, quando sujeitos a petróleo que possuem acidez total (IAT) entre 3,0 e 9,8 mg KOH/g e velocidade tangencial de até 12 m/s. Os testes indicaram, também, que o aço Inoxidável TP 410 não é adequado ao uso nas condições testadas, pois apresentou taxas de corrosão localizada que superaram a 10,0 mm por ano.

Foi determinada, pelos testes de laboratório, a acidez limite no petróleo de 3,3 mg KOH/g para o aço Inoxidável TP 316.. Este material está apresentando taxas de corrosão no campo mais elevadas que as encontradas nos testes de laboratório mesmo com acidez na ordem de 0,8 mg KOH/g, por operar em locais onde as velocidades (40 a 70 m/s) são maiores que a velocidade do equipamento de laboratório (12 m/s).

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

BEHAVIOR OF COMMERCIAL STAINLESS STEEL AND INCONEL IN THE
NATIONAL CRUDE NAFHTENIC CORROSION: A PHENOMENOLOGICAL
ANALYSES.

Renato Bernardes

December /2005

Advisor: : Luiz Roberto Martins de Miranda

Department: Metallurgical Engineering and Materials Science

This work presents the results obtained through corrosion Laboratory tests with commercial materials and high temperature and high nafhtenic acid crude. In addition, the field corrosion historical data of three Brazilian Refineries are indicated for comparison with laboratory results.

The results show that Inconel 625 (with corrosion rates less than 0,020 mm per year) and the stainless steel type 317 have lower corrosivity in case of high nafhtenic acid with 3,0 to 10,0 mg KOH/g Total Acid Number (TAN) and velocity until 12 m/s.

The tests indicated that the Stainless Steel type 410 is not suitable for use due to the high localized corrosion rate (more than 10,0 mm per year) while the Stainless Steel type 316 has corrosion resistance until 3,3 mg KOH/g TAN.

The field corrosion rate of this material with 0,8 mg KOH/g is more than the laboratory corrosion rate due to the field velocity (40 to 80 m/s) of some components being higher than de laboratory velocity conditions (12 m/s).

ÍNDICE

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
II.1 – Corrosão e Oxidação a alta temperatura	05
II.2 - Sulfetação	06
II.2.1 –Fatores críticos	06
II.2.2 – Morfologia da corrosão	11
II.2.3 – Prevenção e mitigação	12
II.3- Corrosão Naftênica	12
II.3.1 – Fatores críticos	13
II.3.1.1 – Ácidos naftênicos	13
II.3.1.2 – Medida da acidez naftênica	14
II.3.1.3 – Influência da temperatura do fluido	18
II.3.1.4 – Influência da velocidade de escoamento	20
II.3.1.5 – Grau de vaporização	23
II.3.1.6 – Composição química do metal	24
II.3.1.7- Interação da sulfetação e corrosão naftênica	26
II.3.2 – Morfologia da corrosão	28
II.3.3 – Unidades e equipamentos afetados	30
II.3.4 – Prevenção e mitigação	32
II.3.4.1 – Misturas de crus	33
II.3.4.2 – Injeção de inibidores de corrosão	33
II.3.4.3 – Adaptações metalúrgicas	34
II.3.5 – Inspeção e monitoração	35
II.4 – Características das camadas superficiais de aços Inoxidáveis e Ligas de Ni-Cr	37
II. 4.1 – Natureza dos óxidos encontrados nos Aços Inoxidáveis.	38
II. 4.2 – Natureza dos óxidos encontrados nos Aços Ni-Cr	39
II.4.3 - Técnicas de análise de superfície	41
CAPÍTULO III – PLANEJAMENTO DA TESE	44

CAPÍTULO IV – TRABALHO EXPERIMENTAL	47
IV.1 – Equipamentos e materiais	47
IV.1.1 – Equipamento do Laboratório de corrosão	47
IV.1.2 – Equipamentos de análise de superfície	50
IV.1.3 – Materiais dos corpos de prova	51
IV.1.4 – Características dos fluídos de teste	52
IV.1.4.1 – Fluídos com Petróleo Natural	53
IV.1.4.2 – Fluídos com Petróleo Natural aditivado com Ácido Naftênico comercial	53
IV.1.5 – Especificação das sondas de corrosão	55
	56
IV.2 – MÉTODOS	56
IV.2.1 – Procedimento de execução dos testes de laboratório	57
IV.2.2 – Procedimento para cálculo de taxa de corrosão	58
IV.2.3 – Procedimento para análise de superfície	
CAPÍTULO V – RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO	60
V.1 – Corrosão uniforme obtida nos testes de laboratório	60
V.2 – Corrosão localizada obtida nos testes de laboratório	77
V.3 – Análise de superfície dos testes de laboratório	89
V.3.1 – Análise por RBS	89
V.3.2 – Análise por XPS	92
V.4 – Levantamento de dados de campo	112
V.4.1 – Levantamento de ocorrência de corrosão	114
V.4.2 – Taxas de corrosão em sistemas de tubulação e tubos de fornos	126
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES	128
CAPÍTULO VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	131
CAPÍTULO VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A presença de ácidos naftênicos em Petróleos e seus derivados promove o aparecimento de uma forma típica de ataque denominada Corrosão Naftênica. Este tipo de corrosão é observado na Indústria do Petróleo, principalmente, nas Unidades de Destilação Atmosférica e à Vácuo existentes em Refinarias.

No Brasil, a corrosão naftênica tem sido verificada desde a década de 80, quando se iniciou o processamento de petróleos classificados como ácidos, oriundos da Bacia de Campos, conforme relatado por **Paiva [1]**.

Um dos índices que mede a agressividade do petróleo é o Índice de Acidez Total (IAT), que consiste na quantidade de hidróxido de potássio (KOH), consumido em mg, necessário para neutralizar 1 g de petróleo ácido. Este índice avalia a quantidade de ácidos naftênicos e outros ácidos orgânicos fracos.

Derungs [2] estipulou que petróleos com IAT maior ou igual a 0,5 mg KOH/g oferecem condições suficientes para início do processo corrosivo. Para cortes (*), **Piehl [3]** considerou como crítico o valor de 1,5 mg KOH/g.

Além da acidez, outras variáveis exercem forte influência na característica corrosiva do petróleo, tais como temperatura, velocidade, turbulência, grau de vaporização, teor de enxofre e composição química do aço.

(*) Define-se como Corte os produtos (derivados) oriundos do processamento do Petróleo, tais como: gasolina, óleo combustível e GLP.

A tendência futura de produção mundial até 2010, em mil barris por dia (mbd), é apresentada por **Bagdasarian et alli [4]**, como mostra a figura 1. Conforme os dados apresentados [4], em 2010, estima-se em 10% o valor da participação da produção de petróleos ácidos, que contem acidez superior a 1,0 mg KOH/g, em relação à produção mundial. Vale ressaltar que, em 1998, esta produção representava 7,7% do total produzido mundialmente.

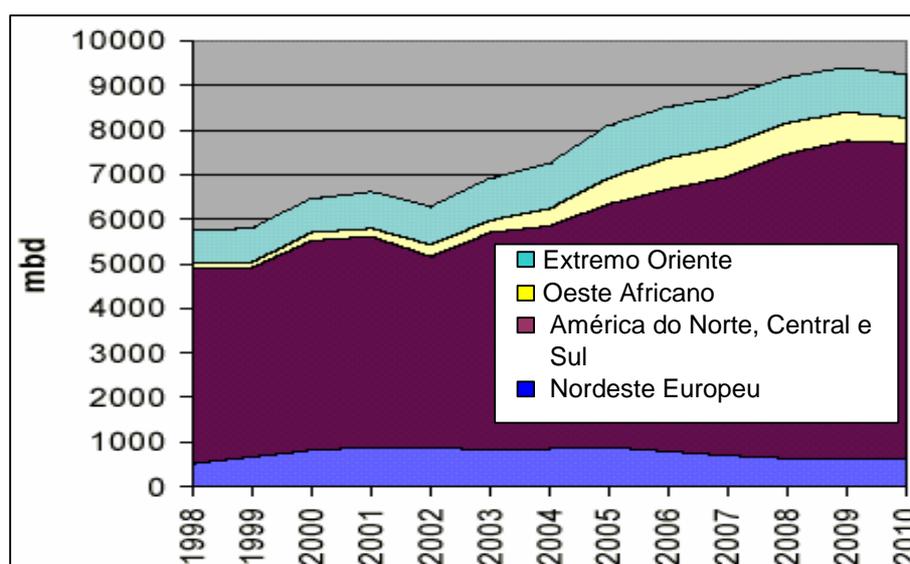


FIGURA 1 - Previsão mundial de produção até 2010 de petróleos que apresentam acidez naftênica superior a 1,0 mg KOH/ g [4].

Em função desta tendência, a Indústria do Petróleo no Brasil e no Exterior tem aumentado a capacidade de processamento das unidades de processo utilizando como matéria prima petróleo de elevada acidez. Este aumento de capacidade tem como principal ganho o aumento da rentabilidade da empresa em decorrência da utilização de matéria prima mais barata. Sugere-se, portanto, que os Refinadores realizem investimentos para a eliminação das restrições existentes nas unidades, tanto as metalúrgicas quanto as operacionais, antes de iniciar o processamento destes tipos de petróleos.

A correta decisão das ações necessárias para adaptação metalúrgica depende do conhecimento dos históricos e taxas de corrosão específicas de cada unidade de processo. Estas ações consistem em troca de material de equipamentos e tubulações críticas, sujeitos ao ataque de ácidos naftênicos. Entretanto, a substituição dos materiais e equipamentos deve ser efetuada de maneira criteriosa, para que resulte em uma relação custo x benefício favorável, dentro dos parâmetros de confiabilidade e continuidade operacional requeridos.

Normalmente os materiais mais utilizados em Refinarias são o aço carbono e os diversos tipos de aços de baixa e média liga. Para uso em meios que promovem corrosão naftênica, **Helle [5]** propôs a utilização de aços inoxidáveis com teor de Molibdênio acima de 2,5%, pois os mesmos apresentam taxas de corrosão desprezíveis em condições críticas de acidez.

Em nível mundial, as adaptações metalúrgicas estão sendo efetuadas utilizando-se aços inoxidáveis com teores de Mo acima de 3 % (TP 317).

No Brasil, as decisões de onde adaptar ou não estão sendo tomadas considerando o histórico de processamento de petróleo com IAT's na ordem de 1,0 a 1,3 mg KOH/g. Segundo dados da Petrobras, a expectativa futura de produção de petróleo indica que até 2010 ocorrerá aumento da produção nacional, principalmente na Bacia de Campos, de petróleo com acidez de até 3,0 mg KOH/g. Alguns poços, hoje em fase experimental, estão apresentando acidez de 10 mg KOH/g.

Em função deste cenário, o desafio tecnológico de definir parâmetros metalúrgicos necessários para a adaptação das unidades de processo, focado na expectativa futura de aumento da agressividade dos petróleos nacionais, existe e deve ser tratado.

Para tal, pretendemos elucidar, sob o ponto de vista fenomenológico, os fatores metalúrgicos que promovem a resistência da corrosão naftênica em aços normalmente utilizados nas Refinarias, através de testes em autoclave desenvolvida e testada em testes

anteriores [1] [6] [7], utilizando materiais inoxidáveis comerciais com diferentes teores de Molibdênio e aço Inconel 625 (Ni-Cr) submetidos à acidez de até 10 mg KOH/g.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II. 1 – CORROSÃO E OXIDAÇÃO EM ALTA TEMPERATURA

De modo geral, alguns autores classificam a corrosão em úmida e seca. A corrosão úmida refere-se à corrosão em meio que apresenta fase líquida (corrosão eletroquímica), enquanto que a corrosão seca está usualmente relacionada a elevadas temperaturas.

Os principais meios que promovem a oxidação e corrosão a altas temperaturas são: oxigênio, enxofre e seus compostos, hidrogênio, vapor d'água, nitrogênio, amônia, substâncias fundidas, carbono, cinzas provenientes de queima de gás e ácido naftênico. Todos estes meios estão presentes na Indústria do Petróleo em diversos equipamentos e unidades de processo.

De acordo com o meio, ocorre a formação de camadas resultantes da reação sobre o metal tais como: óxidos, sulfetos, cloretos, naftenatos e outros compostos. A integridade física e a espessura desta camada irão influenciar na taxa de corrosão observada.

Para as Unidades de Destilação Atmosférica e Destilação à Vácuo, a corrosão provocada por enxofre e seus compostos (sulfetação) e a corrosão naftênica são os dois meios que mais interferem na vida útil de equipamentos de processo e tubulação.

II. 2 – SULFETAÇÃO

A sulfetação é uma forma de corrosão em alta temperatura, provocada por compostos de enxofre presentes no petróleo. A sulfetação, também, é detectada em temperaturas ambientes, porém é uma reação extremamente lenta e que resulta uma camada de sulfeto bastante fina e aderente. Com o aumento da temperatura, a reação se torna mais intensa.

Considerando o mencionado acima, um dos fatores que mede a qualidade do petróleo é o teor de enxofre presente no mesmo. Os crus que possuem teores inferiores a 1% são classificados como BTE (Baixo Teor de Enxofre), enquanto que, para teores maiores que 1%, são classificados como ATE (Alto Teor de Enxofre). Existem petróleos que possuem teores de até 7%, conforme **Paiva [1]**.

Os petróleos nacionais, segundo dados da Petrobras, possuem teores de enxofre total na faixa de 0,10 a 0,95%, sendo, portanto, considerados como BTE. Porém, mesmo processando este tipo de petróleo, o efeito deletério dos compostos de enxofre e pode-se se tornar crítico em unidades de processo de Refino, tais como: Destilação Atmosférica, Destilação à Vácuo, Craqueamento Catalítico, Coque e Hidrotratamento (HDT's), em função da maior concentração de S nos respectivos cortes .

II.2.1 – Fatores críticos

Os principais fatores que influenciam a corrosividade por sulfetação são: concentração de compostos de enxofre, temperatura, características do filme de sulfeto, composição química do aço e velocidade de fluxo.

Os compostos de enxofre são encontrados na forma de Ácido Sulfídrico (H_2S), Mercapthans ($S-RH$), Sulfetos (R_1-S-R_2), Dissulfetos ($R_1-S-S-R_2$), Tiosulfetos ($R-S-H$) e compostos cíclicos [8].

A aumento da corrosividade do petróleo e derivados causados pelos compostos sulfurados dependem de como o átomo de enxofre está ligado às cadeias orgânicas. Sendo assim, o mais agressivo é em primeiro lugar o H_2S , seguidos dos mercaptans, sulfetos, dissulfetos e por último os compostos cíclicos [1].

Os compostos de enxofre se decompõem quando o petróleo é aquecido, gerando o H_2S e mercaptans. A figura 2 a seguir, conforme Slater [9], mostra que para diversos petróleos com a mesma faixa de enxofre, esses liberam diferentes teores de H_2S e mercaptans (Thiols) com o aumento de temperatura, demonstrando, assim, que teor de enxofre total não é um bom indicador da corrosividade do mesmo.

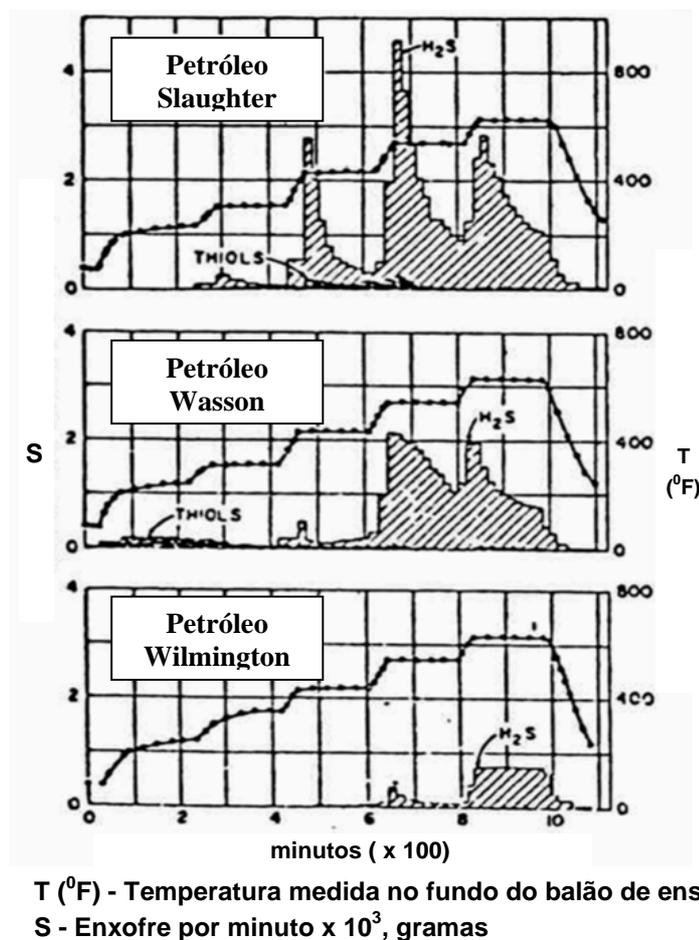


FIGURA 2 – Curvas de evolução de H_2S e mercaptans de alguns petróleos [9]

Considerando que o principal responsável pela sulfetação é o ácido sulfídrico (H₂S), a equação (1) a seguir, representa a formação de sulfeto como resultado da reação de Fe com o H₂S.



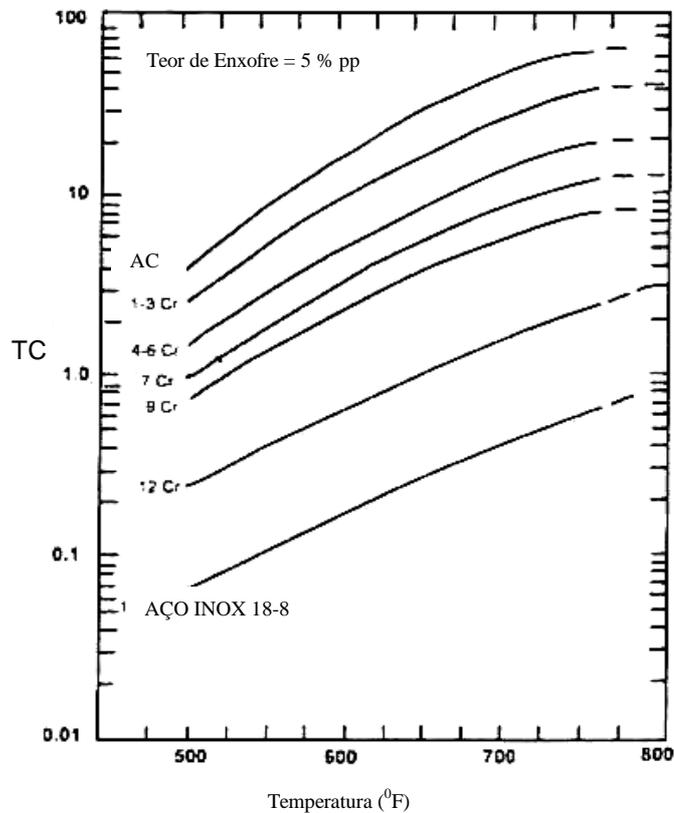
A energia de formação do sulfeto pode ser calculada através da Energia Livre de Gibbs, conforme a seguinte equação (2), apresentada por **Jambo [10]**.

$$\Delta G^0_{(\text{FeS})} = -17055 + 3,62 T \text{ Log } T - 14,99 T \quad [298-412 \text{ K}] \quad (2)$$

Segundo o documento **API 571 [11]**, a taxa de corrosão é acelerada a partir de 260 °C (500 °F), atingindo um máximo em torno de 370 °C (700 °F), dependendo do teor de enxofre (S) e da composição química do metal.

Em geral, se aceita que a resistência a sulfetação é determinada pelo teor de cromo presente na liga. Quanto maior o teor de cromo, maior é a resistência à corrosão. Os aços inoxidáveis da série 300, tais como 304, 316, 321 e 347 são recomendados para aplicação em regiões críticas de corrosão [11], embora tais aços, por conter Ni, podem apresentar sulfetações.

A figura 3, indicada no **Metal Handbook [12]**, a seguir, mostra o efeito do aumento da temperatura, % Cr e teor de S na taxa de corrosão.



TC - taxa de corrosão ($\text{pol} \times 10^{-3}/\text{ano}$)

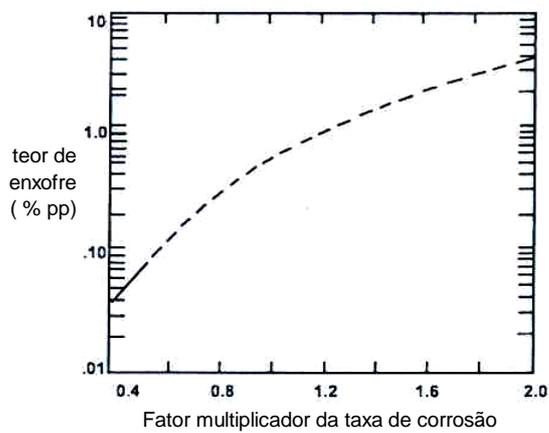


FIGURA 3 – Curvas de Mc Conomy modificadas mostrando o típico efeito da temperatura na sulfetação de aços [12].

Outro fator de influência é a formação do filme de sulfeto, pois a taxa de corrosão varia em função do nível de aderência e integridade da camada. Para as condições

operacionais em unidades de destilação e ensaios realizados por **Paiva [1]**, os tipos de sulfetos que são normalmente formados variam da Pirita (FeS_2) á Troilita (FeS).

Segundo **Helle [5]**, a estabilidade do filme depende dos teores de cromo (principalmente), manganês, alumínio e molibdênio. Devido ao cromo, são formados cristais do tipo Cr_2S_3 ou FeCr_2S_4 , que são mais densos e protetores que os filmes de FeS .

Em ambientes que contêm H_2 e H_2S , presentes em processos de hidrotreatamento de derivados, o hidrogênio promove a formação de cristais de CrS que são menos protetores que tipo Cr_2S_3 . Nestas condições são recomendados materiais de alto Cr (austeníticos) e de preferência estabilizados (TP 321 e TP 347).

Pesquisa-se, atualmente, materiais alternativos que não são susceptíveis a sulfetação, como o óxido de Nióbio, aplicado por aspersão térmica sobre substratos tanto em aços comuns quanto em aços inoxidáveis. Os resultados desta tecnologia têm-se mostrado promissores [7].

A velocidade de fluxo, também, afeta a taxa de corrosão. Quando a velocidade ultrapassa o valor de 75 m/s. **Kohle [13]** alerta que a probabilidade de ocorrência da corrosão-erosão aumenta consideravelmente.

A tabela 1, a seguir, mostra a influência da velocidade na taxa de corrosão do aço carbono em um forno de Destilação Atmosférica.

TABELA 1 – Influência da velocidade na taxa de corrosão do aço carbono sujeito a sulfetação [1].

MATERIAL	TEMPERATURA (°C)	VELOCIDADE (m/s)	TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)
Aço carbono	277	3,3	0,55
	310	9,0	0,92
	310	19,5	1,35

II.2.2 – Morfologia da corrosão

Dependendo das condições de serviço, a morfologia do dano mais freqüente é a corrosão uniforme, porém, conforme visto acima, em áreas de alta velocidade pode ocorrer corrosão associada à erosão [11].

Normalmente a camada de sulfeto cobre toda a superfície exposta ao meio e o depósito pode ser fino ou espesso dependendo dos fatores críticos mencionados no item II.2.1.

II.2.3 – Prevenção e mitigação

Atualmente, a maneira mais usual de prevenir a sulfetação é a utilização de materiais com elevado teor de cromo. Tubulações e equipamentos construídos com material inoxidável da série 300 são adequados para condições extremas de ataque corrosivo. Para condições moderadas, são aceitáveis as especificações 5 % Cr – ½ % Mo ou 9 % Cr – 1 % Mo.

As condições de processo devem ser monitoradas, principalmente em relação a temperatura e teor de H₂S. As inspeções devem ser executadas periodicamente, utilizando

as técnicas de inspeção visual, medição de espessura por ultra-som e radiografia em tubulações, principalmente as de pequeno diâmetro (menor ou igual a 1 ½ pol).

É importante que seja garantida a composição química dos materiais à serem instalados, através de inspeção de recebimento, testes de identificação de ligas e efetiva execução da rastreabilidade dos materiais durante a instalação no campo.

II.3 – CORROSÃO NAFTÊNICA

A corrosão naftênica é outra forma de corrosão em alta temperatura.

Os principais parâmetros do processo corrosivo são:

- Acidez do petróleo
- Tipo de ácido naftênico
- Teor de enxofre
- Temperatura
- Turbulência e velocidade de fluxo
- Grau de vaporização e existência de fluxo bifásico
- Composição química do material

Em função dos diversos parâmetros envolvidos, a experiência tem mostrado que existe dificuldade de prever taxas de corrosão reais nos equipamentos somente com dados de laboratório. Os Refinadores tem relatado que cada unidade de processo tem seu histórico e que nem todas as unidades apresentam corrosão nos mesmos locais.

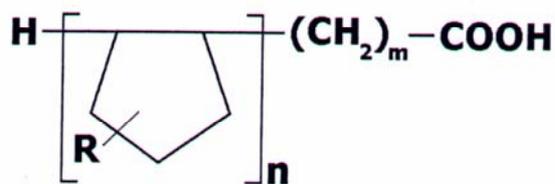
II.3.1 – Fatores críticos

II.3.1.1 – Ácidos naftênicos

São conhecidos por ácidos naftênicos, misturas de ácidos carboxílicos derivados de hidrocarbonetos aquil-cicloparafínicos [14] [15], que apresentam ponto de ebulição na faixa de 177 a 343 °C e pesos moleculares variando de 200 a 700 g/mol [6] [14] [15]. Ácidos com baixo peso molecular são os mais agressivos [16] [17].

Os ácidos encontram-se dissolvidos no petróleo e cortes em composição e quantidade variadas e se concentram nas frações mais pesadas. Estudos efetuados na Petrobras indicam que, para alguns petróleos nacionais, o pico de concentração ocorre na faixa do gasóleo pesado (fração correspondente a destilação à vácuo), enquanto que em outros, o pico se dá na faixa do diesel pesado (fração correspondente a destilação atmosférica).

A formula geral dos ácidos naftênicos pode ser representada, conforme **Dresser** [18].



onde: n= numero de anéis $m \geq 1$ R = radicais alifáticos

FIGURA 4 – Estrutura típica de um ácido naftênico [18]

Os ácidos naftênicos mais comuns são derivados do ciclopentano [19][20], cuja formula é a seguinte:

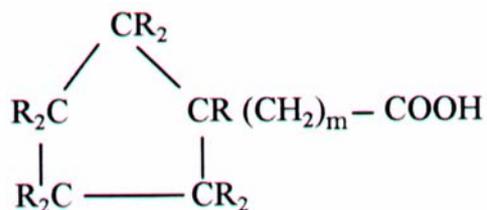


FIGURA 5 – Estrutura dos ácidos naftênicos derivados do ciclopentano [19] [20]

Os petróleos contêm uma grande quantidade indefinida de ácidos naftênicos. **Seifert** [21] reportou a identificação de 1500 compostos presentes em um cru Venezuelano. Como a corrosividade do meio é bastante influenciada pelo tipo de ácido, trabalhos técnicos estão sendo realizados com o intuito de caracterizar os diversos ácidos por tipo de petróleo. São trabalhos bastantes complexos e de custo elevado[1].

II.3.1.2 – Medida do teor de acidez naftênica

A acidez total (IAT) do petróleo e derivados é medida através das normas **ASTM D-974** [22] e **ASTM D-664** [23].

Tanto a norma ASTM D-974 (titulação calorimétrica) quanto a norma ASTM D-664 (titulação potenciométrica) determinam a acidez total medida pela quantidade de hidróxido de Potássio (KOH), consumido em mg, necessário para neutralizar 1 (um) grama de ácido.

Piehl [3] alertou que um dos inconvenientes destes ensaios é que são medidos os ácidos naftênicos e todos os outros componentes ácidos, tais como: ácidos graxos (fórmicos e acéticos) e ácidos inorgânicos (H₂S e HCl), como já mencionado no tópico I acima.

A norma ASTM D-664 é a mais utilizada, porém apresenta valores de 30 a 80% maiores que os obtidos pelo ASTM D-974. A tabela 3, conforme **Piehl [3]**, mostra esta comparação.

TABELA 2 – Comparação entre as normas ASTM D-664 e D-974 [3]

PETRÓLEO	IAT (mg KOH/g)	
	ASTM D-664	ASTM D-974
South Belridge	9,0	6,4
Cymric Heavy	8,2	6,5
Cymric Heavy	8,0	6,4
Midway Special	8,4	6,4

De acordo com **Derungs [2]**, deve-se considerar um petróleo ácido quando esse apresentar IAT igual ou superior a 0,5 mg KOH/g. Porém, trabalhos apresentados por **Kane [24]** e **Jayaraman [25]** mostraram a ocorrência de corrosão em meios que apresentaram IAT de 0,3 mg KOH/g.

Piehl [3] considera o índice crítico de 1,5 mg KOH/g, pelo ASTM D-974, para cortes (derivados). Como os valores da norma ASTM D-664 (mais utilizada) são superiores que os valores da norma D-974, estima-se que o índice crítico passaria do valor de 2,0 mg KOH/g se calculados pelo D-664.

Os resultados obtidos por **Piehl [3]**, observados na figura 6, indicam que para o aço carbono a corrosão se inicia a partir da acidez de 1,8 mg KOH/g. Vale ressaltar que esta conclusão não tem sido verificada na prática com petróleos nacionais, pois são encontrados casos de corrosão no aço carbono com IAT's mais baixos [6].

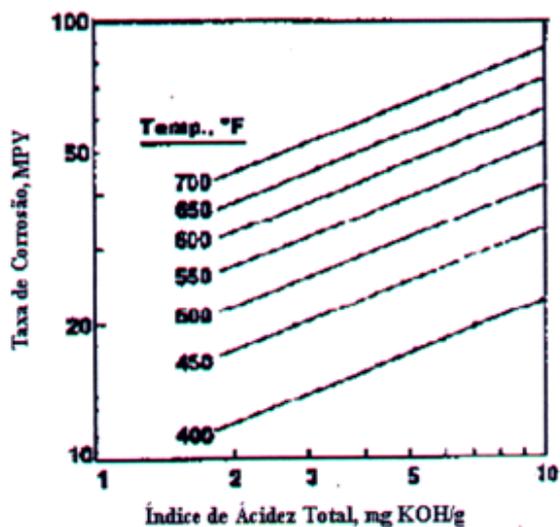


FIGURA 6 – Influência do IAT nas taxas de corrosão do aço carbono, utilizando dados de campo [3].

Como o índice IAT mede todos os tipos de ácidos, já comentado anteriormente, existe a possibilidade de ocorrência de desvios entre a taxa esperada e a taxa de corrosão real de campo.

Considerando este fato, **Haynes [26]** apresentou uma metodologia de isolar e medir somente os ácidos naftênicos, denominada NAT (Naftenic Acid Titration), metodologia esta ainda não normalizada.

O gráfico da figura 7 mostra a relação entre o NAT e o IAT de uma mistura de petróleos do Mar do Norte.

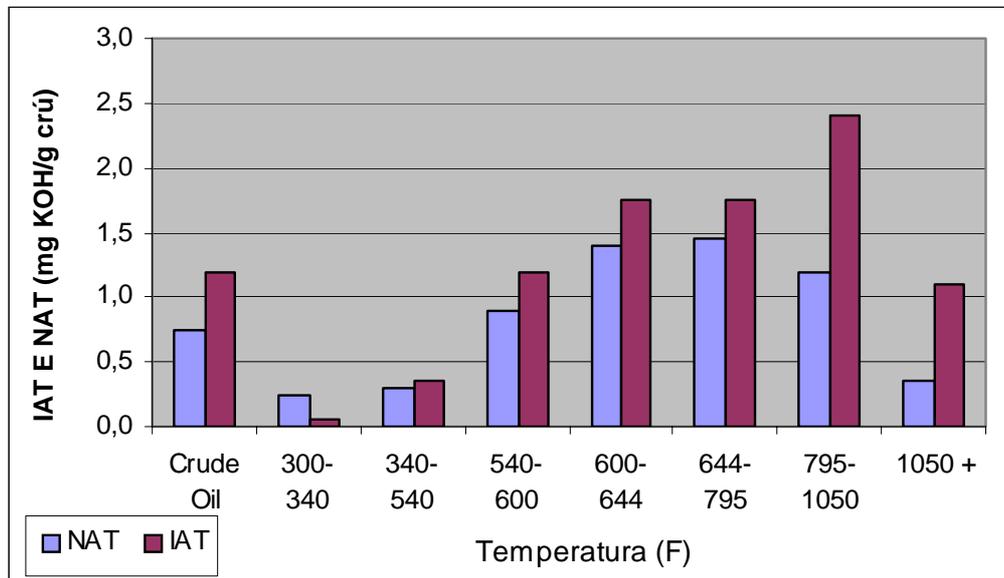


FIGURA 7 – Gráfico comparativo entre medidas de acidez naftênica de petróleos do Mar do Norte [26]

Em função da necessidade de melhor entender o processo corrosivo, os Refinadores tem trabalhado para ao desenvolvimento de metodologias internas que permitam medir a acidez exclusivamente naftênica.

Petrobras (*) desenvolveu um procedimento interno de separação e medida somente dos ácidos naftênicos, que está em implantação, consistindo na extração dos ácidos por meio de um absorvente e posterior medida do extrato através de espectroscopia por infravermelho.

O resultado desta metodologia é o NAN (Número de Acidez Naftênica) que é calculado conforme a seguinte equação:

$$NAN = \frac{2 C_T IAT_{NA}}{1000 W} \quad (3)$$

Onde:

CT é a concentração total mássica dos ácidos naftênicos

IAT_{NA} é o índice de acidez total da mistura de ácidos naftênicos, usado como padrão

W é a massa do petróleo ou derivado

II.3.1.3 – Influência da temperatura do fluído

Como já mencionado, a corrosão naftênica é favorecida com o aumento da temperatura. Dependendo do tipo do material, a taxa de corrosão se inicia a partir de um determinado valor até atingir um máximo. Após este pico, a corrosividade se reduz devido a decomposição dos ácidos ou a formação de coque.

A figura a seguir, segundo **Heller [27]** e **Paiva [1]**, relaciona, em função da temperatura, a taxa de corrosão registradas em literaturas para 5 diferentes ligas.

(*) Procedimento interno desenvolvido pela PETROBRAS/ CENPES/QUÍMICA

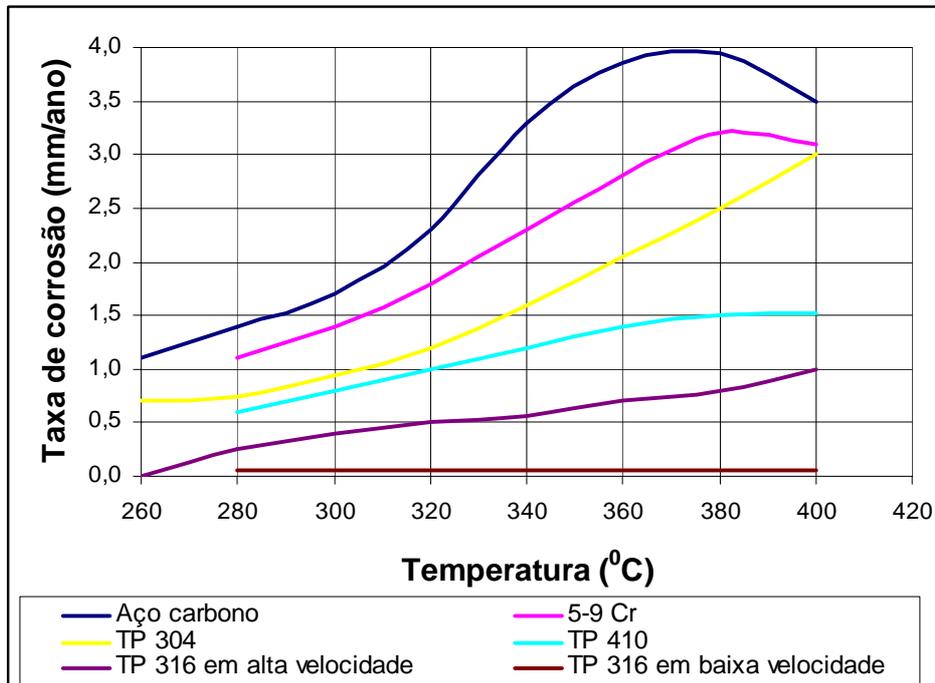


FIGURA 8 – Taxas de corrosão de ligas ferrosas em função da temperatura [1] [27]

Em diversos trabalhos técnicos, observamos que não há consenso na faixa de temperatura crítica. **Paiva [1]** elaborou a tabela 3, que mostra as temperaturas de início, máximo e término, retiradas de 13 trabalhos elaborados sobre este assunto.

TABELA 3 – Relação das faixas de temperatura críticas de corrosão [1]

REFERÊNCIA	TEMPERATURA (°C)		
	INÍCIO	MÁXIMO	LIMITE
[3] [28]	220	280	400
[35]	225 a 250	300 a 320	
[13]	220	340	
[36]	216	260 a 288	370 a 400
[37]	220	270 a 280	
[24] [29]	220	270 a 280	400
[12]	230		345
[34]	230	270	400
[15] [30]	220		400
[40]	230		400 a 430

O documento **API 571[11]** relata, também, que a corrosão naftênica pode ocorrer em temperaturas próximas a 177 °C (350 °F).

De modo geral, os Refinadores tem considerado como crítica para a corrosão naftênica a faixa de temperatura de 200 °C a 400 °C. Todos os equipamentos e tubulações sujeitos a estes níveis de temperatura são definidos como “locais de troca”, onde novos materiais são utilizados em substituição aos originais de projeto.

II.3.1.4 – Influência da velocidade de escoamento

Está comprovado que existe forte influência da velocidade na taxa de corrosão naftênica. Esta influência foi estudada por **Blanco [20]**, cujos dados estão indicados na tabela 4.

TABELA 4 – Influência da velocidade de escoamento na taxa de corrosão [20].

Velocidade (m/s)	Material	Local	Taxa de corrosão (mm/ano)
73	AC	Curvas	12
	5Cr – 1/2Mo	Curvas	2
	9Cr – 1Mo	Curvas	0,7
26	AC	Curvas	6,0
		Trecho reto	0,6
	5Cr – 1/2Mo	Curvas	0,6
	AISI 316	Curvas	0,0

É esperado que a velocidade de escoamento interfira na taxa de corrosão, já que quanto maior a velocidade maior a possibilidade de remoção de produtos de corrosão que poderiam se formar com características protetoras, principalmente o filme de sulfeto.

Jayraman et alli [25] cita que o aço carbono apresenta corrosão somente com velocidades superiores a 25 m/s, enquanto que, para aços inoxidáveis AISI 316 a corrosão é evidenciada em velocidades superiores a 120m/s.

Já **Simon [28]** reportou taxas de corrosão de 0,5 a 1,5 mm/ano no aço carbono que operava entre 240 °C a 300 °C, velocidade de 5 m/s e IAT na faixa de 2,0 a 3,7 mg KOH/g. Nas condições onde a velocidade passou a ser de 20 m/s, a taxa de corrosão aumentou 15 vezes.

Nos casos onde o escoamento não é uniforme e apresenta turbulência, aumenta consideravelmente a probabilidade de ocorrer corrosão localizada severa. **Derungs [2]** relata que, em sua maioria, locais de alta turbulência apresentam corrosão severa e em locais vizinhos, livres de turbulência, ocorre somente corrosão leve.

Conforme **API 571 [11]**, os locais típicos de turbulência podem ser verificadas nas curvas de saída de fornos, linhas de transferência e mudanças geométricas acentuadas em acessórios de tubulação , conforme figura a seguir.

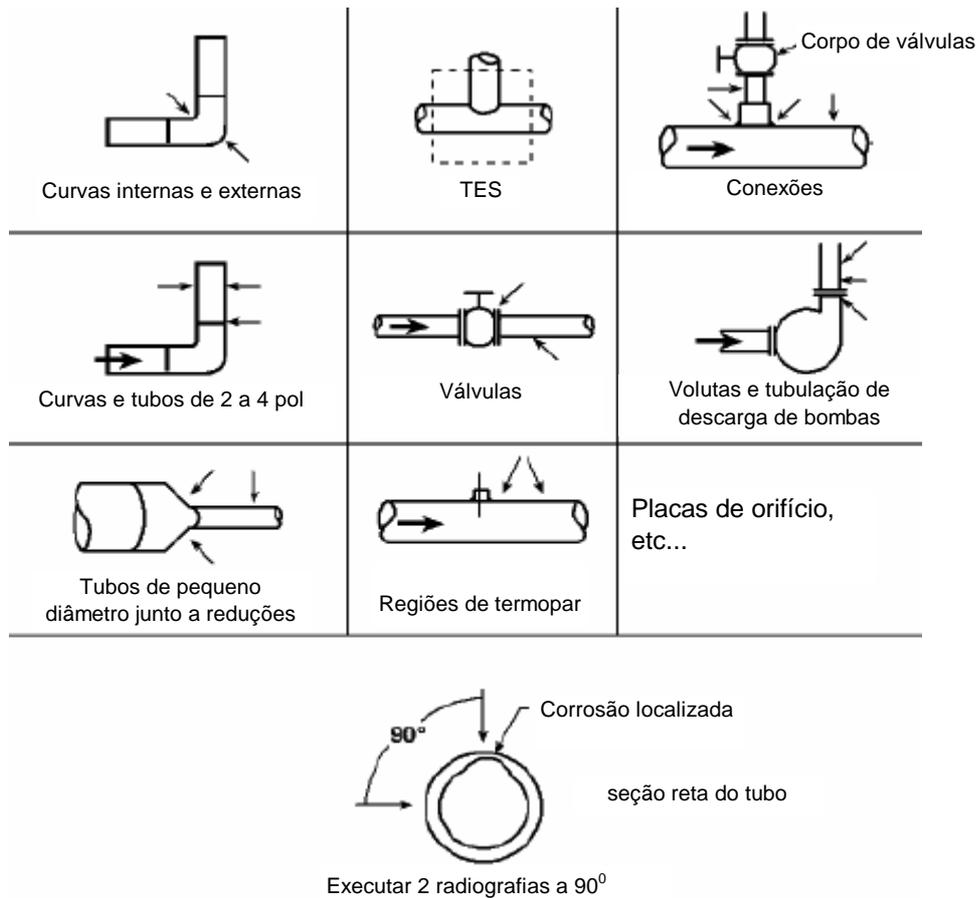


FIGURA 9 – Locais preferenciais de corrosão por turbulência em tubulações [11].

Segundo **Kane [24]** e **Tebbal [29]**, além da velocidade, deve-se considerar também as tensões de cisalhamento na parede do equipamento. **Kane [24]** efetuou estudos com diversas velocidades, pressões parciais de H₂S, IAT's e tipo de material, com o objetivo de determinar a velocidade crítica onde ocorre o impingimento.

II.3.1.5 – Grau de vaporização

A definição de qual fase, líquido, vapor ou interface, apresenta maior agressividade naftênica ainda não está plenamente esclarecida. **Derungs [2]** considera difícil diferenciar a corrosividade do petróleo no estado líquido ou vapor.

Gutzeit [30] demonstrou que, para o aço ao carbono, a fase líquida é mais corrosiva do que a fase vapor, a partir de testes de coupons expostos em fase líquida e vapor sujeitas a temperaturas de 249 a 304 °C e IAT's na faixa de 1 a 47 mg KOH/g, conforme tabela 5 a seguir.

TABELA 5 – Taxas de corrosão do aço carbono, observados em coupons expostos a fase líquida e fase vapor [19] [30]

TEMPERATURA (°C)	IAT		TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)	
	INICIAL	FINAL	FASE LÍQUIDA	FASE VAPOR
249	9,6	8,3	0,87	0,47
	18,5	16,3	1,61	1,17
	29,0	23,8	3,21	1,43
	36,6	32,2	5,47	1,60
	47,0	40,3	6,85	2,03
277	2,0	0,8	0,23	0,20
	5,0	2,0	0,17	0,15
	9,6	4,7	0,72	0,87
	18,5	7,3	1,77	2,22
	29,0	11,7	1,95	2,40
	36,6	15,1	4,57	3,93
	47,0	19,9	7,33	1,87
304	9,6	1,0	0,63	1,08
	18,5	1,3	1,49	7,17
	29,0	1,7	2,61	6,17
	36,6	1,0	3,23	9,15
	47,0	1,5	5,07	7,69

Por outro lado, **Tandy [31]** demonstrou que a fase vapor apresenta nível de corrosividade superior ao da fase líquida. Outro trabalho, elaborado por **Scattergood [15]** afirmou que a corrosão é mais severa na interface líquido-vapor.

Quanto maior o grau de vaporização maior é a corrosividade do meio em função do aumento da concentração de ácidos na fase vapor; aumento da erosão causada pelas gotículas de líquido presente no vapor e aumento da velocidade de escoamento.

A experiência industrial mostra que a corrosão mais severa ocorre nas condições de fluxo bifásico, principalmente nas linhas de saída de fornos e linhas de transferência, e com maior intensidade quando ocorre mudança de fase como a vaporização e a condensação.

II.3.1.6 – Composição química do metal

Dos elementos químicos presentes no aço, o Molibdênio (Mo) tem grande influência na resistência à corrosão naftênica. Quanto maior seu teor, maior a resistência à corrosão.

A figura 8 mostra que, para uma mesma temperatura, a taxa de corrosão reduz com o aumento de um elemento de liga no aço, principalmente o teor de Mo. Nesta curva, podemos observar que o aço inoxidável AISI 316, que possui teor de Mo na faixa de 2 a 3 % conforme norma **ASTM A 240 [32]** apresenta taxa desprezível.

Aços com maiores teores de cromo apresentam resistência à corrosão naftênica, além da resistência a sulfetação já mencionada. Podemos observar na figura 8, que a taxa de corrosão de materiais com maiores teores de cromo decresce.

Baptista [6] efetuou vários testes em autoclave com os petróleos e cortes nacionais, onde podemos observar a mesma ordem de resistência à corrosão indicada na figura 8 por Heller. Os resultados dos testes na autoclave sem troca de óleo estão mostrados a seguir.

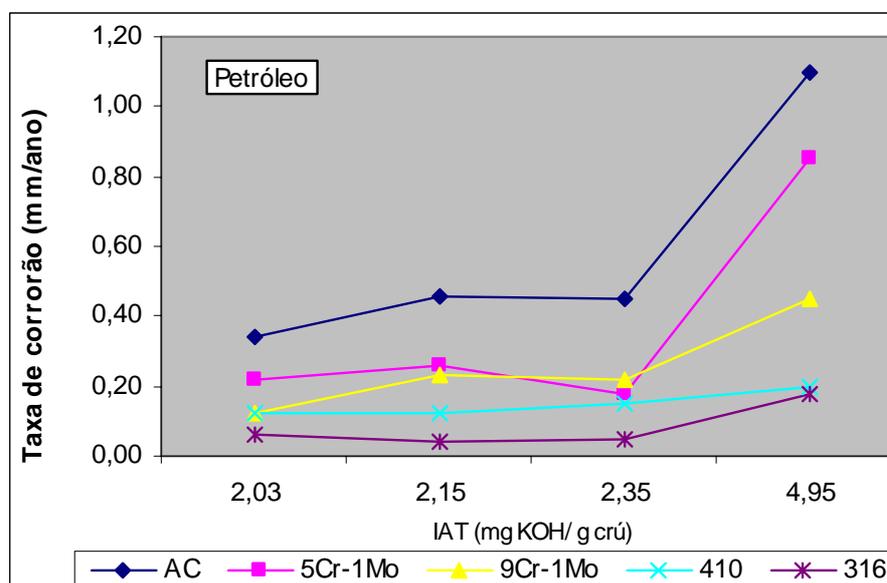


FIGURA 10 – Taxas de corrosão dos materiais versus IAT em ensaios na autoclave, sem troca de óleo – Temperatura: 320⁰C e pressão: 2,5 kgf/cm² [6]

O teor acima de 2,5% de Mo é aceito como referência para regiões críticas, porém, a prática mostra que é difícil adquirir das Siderúrgicas aços com a especificação TP 316 que atendam a este valor de referência, devido ao custo da matéria prima. Em função deste fato, os Refinadores têm utilizado, para regiões críticas, o aço TP 317, cuja especificação [32] determina teores de Mo na faixa de 3 a 4 %.

Conforme mencionado em II.2.1, a utilização de revestimentos a base de óxidos de Nióbio e Tântalo, aplicados por aspersão térmica, pode ser encarada como uma alternativa viável tecnicamente aos aços inoxidáveis.

Com efeito, **Carvalho** [7] demonstrou, através de ensaios de laboratório e de campo, que materiais ferríticos revestidos com óxido de Nióbio indicaram taxas de corrosão inexpressivas quando submetidos à ataque naftênico, devido à formação de uma camada aderente, protetora e quimicamente inerte ao meio corrosivo, conforme figura 11 a seguir:

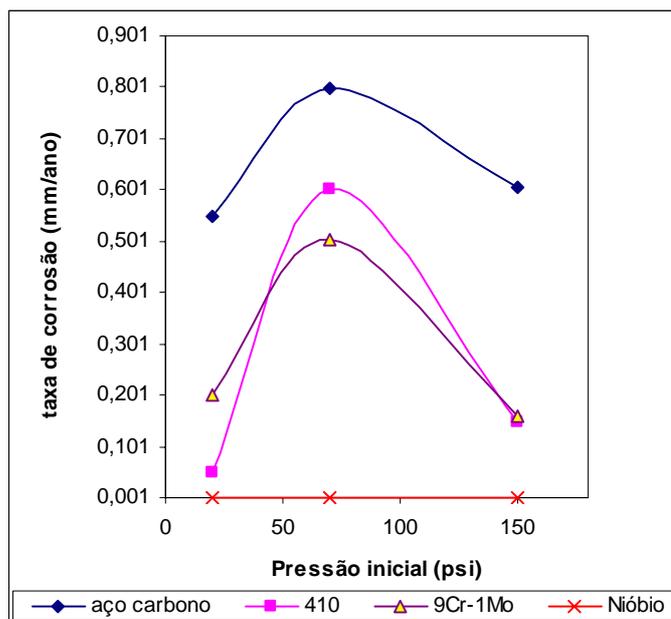


FIGURA 11 – Comportamento do Nb e aço em ensaios no autoclave [7]

II.3.1.7 – Interação Sulfetação e Corrosão Naftênica

Como a maioria dos petróleos e derivados apresentam compostos de enxofre e acidez naftênica e que os dois tipos de ataque corrosivo ocorrem em temperaturas superiores a 200 °C e nos mesmos locais, existe uma grande interação entre os dois processos corrosivos.

Como já mencionado em II.2, o ataque por compostos de S, principalmente o H₂S, forma um filme de FeS, conforme equação (1). Por outro lado, a corrosão naftênica é

caracterizada por um produto de corrosão solúvel no meio, o naftenato de Fe, ou de outro metal, e portanto não aderido na superfície metálica.

De modo geral, para metais ferríticos, a interação entre os dois processos ocorre a partir da reação entre o aço e o ácido naftênico, formando o naftenato de Fe conforme equação (4) a seguir. Por sua vez, o naftenato de Fe formado reage com o H₂S, regenerando o ácido naftênico e precipitando o FeS, conforme equação (5). O ácido naftênico regenerado voltará a reagir com o Fe, dando reinício ao processo.



onde R é um radical aquil-cicloparafínico



Graig Jr [33] estudou o efeito da camada de sulfeto formada pela sulfetação em relação a corrosão naftênica e classificou a corrosão em três tipos:

- Sulfetação pura
- Corrosão naftênica pura
- Corrosão mixta

Graig Jr. definiu o índice NACI, que é dado pela razão entre a taxa de corrosão, expressa em mpy e a massa do produto de corrosão por unidade de área, expressa em mg/cm². Como a massa do produto aparece no denominador da razão, valores baixos do índice NACI são tipicamente sulfetações, enquanto que valores elevados são típicos de corrosão naftênica. A tabela 6 informa o critério utilizado por Graig.

TABELA 6 – Critério para estudo da Corrosão naftênica [33]

NACI	TIPO DE CORROSÃO
5-10	Sulfetação, ou talvez, oxidação
10-100	Naftênica moderada, talvez inibida pela sulfetação
100 OU MAIOR	Naftênica intensa

Os resultados obtidos por **Babaian-Kibala et ali [34]**, através de estudos de coupons em laboratório, ilustram a aplicabilidade desta regra.

Zapelini [19] efetuou estudos em autoclave com enxofre na faixa de 0 a 2% e ácido naftênico comercial na faixa de 0 a 10 mg KOH/g, com o objetivo de estudar a interação entre os dois processos. Foi evidenciado que a camada de FeS atua como um inibidor da corrosão naftênica até um determinado valor de enxofre. A ação inibidora passa por um máximo, dependendo do teor de enxofre, IAT e temperatura. Para valores de enxofre acima deste máximo a corrosividade se agrava e a taxa de corrosão cresce novamente.

II.3.2- Morfologia da Corrosão

Dependendo do nível de velocidade e agressividade do meio, o metal atacado apresenta uma superfície limpa, sem produtos de corrosão e com depressões com bordas bem definidas.

A figura 12, conforme **Zappellini [19]**, mostra o aspecto da corrosão sob regime turbulento

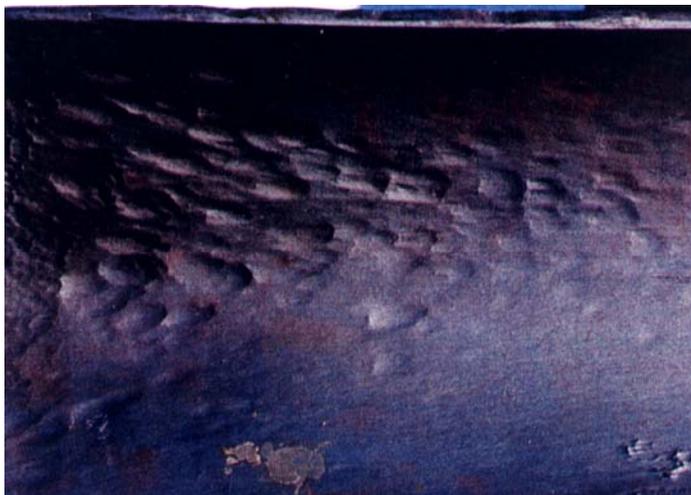


FIGURA 12 – Aspecto da corrosão em tubulações sob regime turbulento [19]

Em casos de baixa velocidade, tais como em costado de torres, o principal mecanismo de ataque é por condensação. Neste caso, os componentes de equipamentos apresentam corrosão alveolar, que podem ser agrupados ou isolados, conforme figura 13 a seguir.



FIGURA 13 – Aspecto da corrosão por condensação é costado de Torre

Componentes internos de Torres, também são atacados, conforme as fotos a seguir.



FIGURA 14 – Aspecto da corrosão em internos de Torres de Processo

II.3.3 – Unidades e equipamentos afetados

Como mencionado anteriormente, as principais unidades de processo da Indústria do Petróleo são a Destilação Atmosférica e a Destilação à Vácuo. Nestes tipos de unidades, conforme o **API 571 [11]**, as principais áreas críticas são: tubos de fornos de aquecimento da carga das seções Atmosférica e à Vácuo, linhas de transferência, linhas de Gasóleo pesado e de Reciclo e em algumas vezes as linhas de Gasóleo Leve.

As figuras 15 e 16 a seguir, apresentadas por **Bagdasarian et alli [4]**, mostram os diagramas esquemáticos da unidade e a indicação das regiões críticas de corrosão.

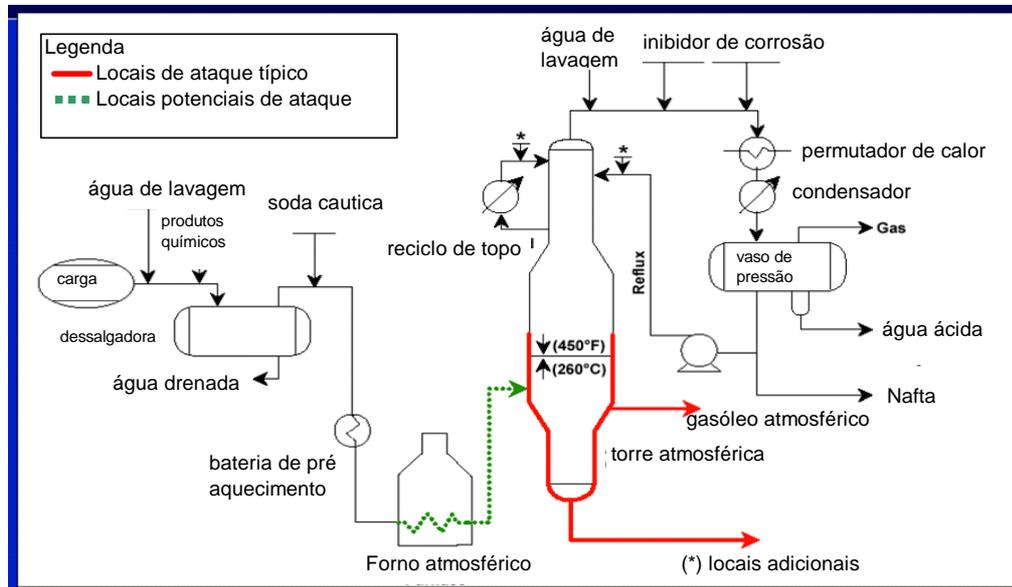


FIGURA 15- Regiões críticas da seção Atmosférica [4]

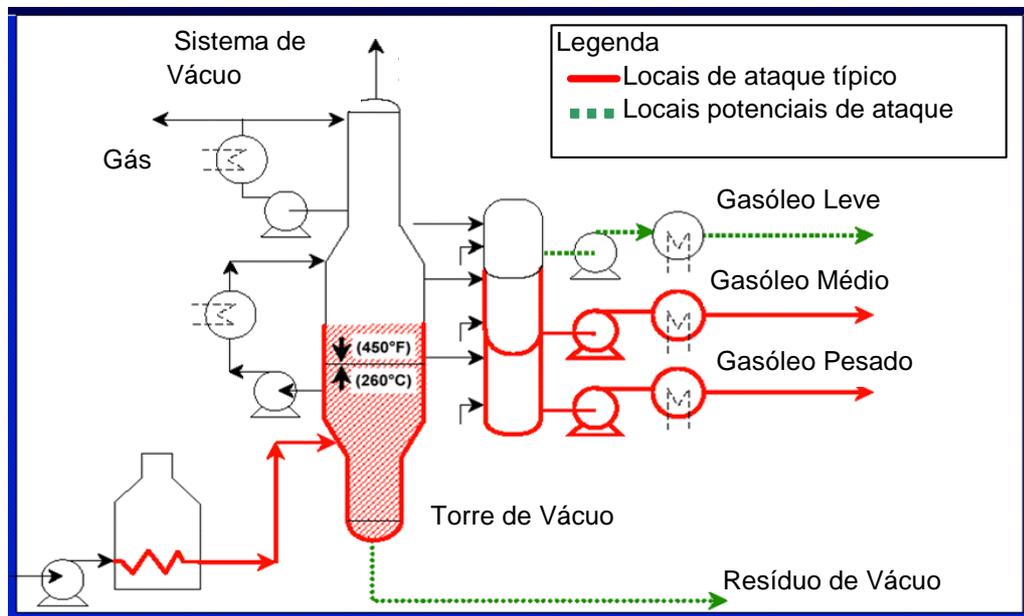


FIGURA 16- Regiões críticas da seção à Vácuo [4]

Outros trabalhos apresentados [24] [26] indicaram como críticas as mesmas áreas mostradas nas figuras 15 e 16 acima.

Dependendo do nível de acidez dos derivados, pode ocorrer corrosão em outras unidades de processo, tais como Coque, Hidrotratamento de derivados (HDT) e Craqueamento Catalítico (UFCC). Segundo API 571 [11], já foram reportados casos em linhas de carga de HDT e Coque.

Conforme mencionado em II.3, cada unidade de processo possui seu próprio histórico de corrosão em função da carga processada, condições operacionais e características geométrica dos equipamentos e tubulações. Em função deste fato, é de suma importância que cada Refinador possua um sistema de coleta de informações que preserve os dados históricos das unidades, pois, em algumas situações, as simulações de laboratório não traduzem a realidade de campo.

II.3.4 – Prevenção e Mitigação

Algumas ações podem ser levadas a cabo visando diminuir os efeitos provocados pela presença de ácidos naftênicos nos diferentes tipos de cru, tais como: extração dos ácidos naftênicos, mistura de crus ("blending"), injeção de inibidores de corrosão, substituição de materiais de componentes dos equipamentos e neutralização dos ácidos do petróleo.

A seguir descreveremos, resumidamente, as ações mais utilizadas pelos Refinadores para controle da corrosão.

II.3.4.1 Mistura de crus

A redução da acidez para um valor aceitável, através da mistura de petróleos com alto e com baixo índice de acidez, é um método muito utilizado, principalmente pelas refinarias que processam diferentes tipos de crus. Entretanto, é preciso ter-se muito cuidado com os tipos de petróleo que irão compor a mistura, já que esta nem sempre é benéfica. Por exemplo, quando se mistura um petróleo pesado de alto IAT com petróleo leve de baixo IAT, aumenta-se a quantidade de fase vapor, conseqüentemente a velocidade, podendo ocorrer um expressivo aumento na corrosão.

É prática usual a utilização de mistura de petróleos principalmente no que se refere aos petróleos nacionais, pois além dos problemas decorrentes de sua alta acidez naftênica, há limitação de seu percentual na mistura devido à problemas operacionais e características físicas dos equipamentos.

II.3.4.2 - Injeção de inibidores de corrosão

Muitos estudos têm sido realizados nos últimos anos sobre inibidores para combate à corrosão por ácidos naftênicos e os fabricantes de inibidores têm mostrado resultados no desenvolvimento de novos produtos. Um destes trabalhos foi apresentado por **Haynes [26]**.

Os Refinadores utilizam a seguinte estratégia, dependendo se a unidade processa de modo contínuo ou não petróleos ácidos [4]:

- a) Uso contínuo de Petróleos ácidos:
 - » Geralmente usado até a alteração metalúrgica
 - » Usado quando o ataque é limitado e pode ser monitorado
 - » Usado quando o petróleo é moderadamente corrosivo

b) Uso intermitente de Petróleos Ácidos

»Usado somente quando a taxa de corrosão é excessiva (baseado na monitoração)

Outro ponto importante é o elevado custo do inibidor, sendo recomendado a realização de um estudo custo-benefício em relação à troca de material.

Algumas refinarias dos Estados Unidos, que processam crus venezuelanos, têm utilizado inibidores de corrosão por períodos curtos (próximos à parada de manutenção), para manter a Refinaria operando até a parada programada, quando então fazem as mudanças metalúrgicas necessárias.

II.3.4.3- Adaptações metalúrgicas

Conforme já mencionado, os materiais que possuem teor de Mo acima de 2,5 % são resistentes à corrosão e devem ser instalados em regiões críticas. Materiais 5 %Cr – 1/2 % Mo ou 9% Cr – 1% Mo podem ser instalados em regiões com nível de corrosão moderadas.

Outra opção é o uso de revestimentos a base de óxido de Nióbio, conforme mencionado em II.3.1.6.

A troca de materiais deve ser efetuada de maneira criteriosa, para que esta resulte em uma relação custo x benefício favorável. Nas refinarias venezuelanas, por exemplo, são especificados diferentes materiais para linhas de transferência.

- Velocidades baixas: 5 %Cr – 1/2 % Mo
- Velocidades moderadas: 9% Cr – 1% Mo
- Velocidades críticas: TP 316 ou TP 317.

II.3.5 – Inspeção e monitoração

A inspeção de equipamentos e tubulações tem sido realizada utilizando-se os métodos tradicionais de inspeção visual e medição de espessura por ultra-som. Nos casos de tubulação, principalmente em as de pequeno diâmetro ($\leq 1\frac{1}{2}$ ”), onde se espera corrosão localizada, a radiografia tem sido mais eficiente, conforme indicado pelo **API 571** [11].

Em relação à monitoração, os métodos mais utilizados são: perda de massa e técnica de resistência elétrica.

Os ensaios por perda de massa, através carretéis com discos de vários materiais instalados no interior de torres ou através de sondas retrateis instaladas em tubulações, são largamente utilizados.

O ensaio por perda de massa consiste na determinação da quantidade de metal destruído pela corrosão, pesando-se a amostra após remoção de todo o produto de corrosão sobre sua superfície e subtraindo este de seu peso original. O método utilizado para o ensaio é o prescrito pelo **ASTM G - 01-99** [38].

A principal desvantagem deste método é que o ensaio por perda de massa mede uma taxa de corrosão média no período de exposição, sendo portanto necessário definir corretamente este período em função da expectativa da taxa de corrosão. Segundo **Groysman e Hiram** [39], primeiramente os coupons devem ser instalados por 30 dias e no caso a taxa de corrosão for pequena, este período deve ser estendido para 60 ou 190 dias.

A monitoração através da técnica de Resistência Elétrica, por sua vez, possui a vantagem da leitura da taxa de corrosão com uma periodicidade menor que o ensaio por perda de massa. Este sistema pode ser instalado na condição “on line”, onde a leitura é realizada pelo painel da Casa de Controle da Unidade de Processo.

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

$$R_s = \rho \cdot (L/A) \quad (6)$$

Onde:

R_s – resistência do elemento sensor

ρ = 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

Na prática, o sistema é constituído de uma sonda e um transmissor onde existe um conjunto de resistências formando uma ponte de Wheatstone. Quando há corrosão, a espessura do elemento sensor varia e R_s aumenta. O transmissor, então, regula a sua saída de corrente em função da variação de R_s , sendo que 4 mA indica sonda nova e 20 mA indica o final da vida da sonda [1]

A taxa de corrosão, então é calculada utilizando o valor em mA de saída do transmissor por unidade de tempo.

Conforme **Paiva [1]**, ensaios de campo comprovaram que as sondas de resistência elétrica foram excelentes ferramentas na detecção do ataque naftênico. Porém, as escolhas dos locais onde as sondas serão instaladas é fator determinante para a leitura da correta taxa de corrosão que se deseja medir.

II.4 – CARACTERÍSTICAS DAS CAMADAS SUPERFICIAIS DE AÇOS INOXIDÁVEIS E LIGAS DE NÍQUEL (NI) – CROMO (CR)

A elevada resistência a oxidação e corrosão a alta temperatura de aços Inoxidáveis e Ligas de Ni-Cr é decorrente da formação de óxidos de elevada estabilidade e resistência aos meios mais agressivos existentes na Indústria. São formados, principalmente, óxidos de Cromo, Ferro e Níquel, dependendo da composição química dos aços.

A formação de um óxido M_xO_y ocorre em um metal M se a Energia Livre de Formação (ΔG^0) da seguinte reação for negativa.



A Energia Livre de Formação do óxido depende da temperatura do meio, atividade dos reagentes e produtos da reação acima e da pressão parcial de O_2 . Quando um metal e o óxido coexistirem no sistema a suas atividades serão unitárias e o ΔG^0 é dado por:

$$\Delta G^0 = RT \ln P_{O_2} \quad (8)$$

Ou seja, conhecendo a pressão parcial de Oxigênio no meio é possível prever se um óxido irá formar ou não a partir de seu ΔG^0 . Para tal, são elaborados gráficos de ΔG^0 x temperatura x pressão parcial de O_2 , que auxiliam a determinação se um determinado óxido é mais provável de ocorrer que outro.

Diversas teorias tem sido elaboradas para explicar os complexos mecanismos de crescimento da película de oxidação. A mais citada é a teoria de Wagner que define que as espécies envolvidas (cátions e ânions) se difundem pela camada e a velocidade de crescimento obedece, dentre outras, as Leis de Velocidade Parabólica.

Idealmente, os óxidos formados devem possuir as características listadas a seguir:

- ser resistente ao transporte de cátions e ânions entre o metal e o meio;

- ser livre de imperfeições tais como: trincas e poros, que possibilitem o contato direto do metal com o meio.

- ser livre de tensões mecânicas na temperatura de operação
- ser aderente ao metal e resistente a descolamentos durante ciclos térmicos;
- possuir reduzida solubilidade e volatilidade em meios corrosivos.

Outros fatores metalúrgicos influenciam na formação de camadas superficiais tais como: pureza da liga, tamanho de grão, grau de trabalho a frio, textura, acabamento superficial, dentre outros.

II.4.1 – Natureza dos óxidos encontrados nos Aços Inoxidáveis.

A natureza dos óxidos formado em aços inoxidáveis é complexa e existem diversos trabalhos à respeito deste assunto.

Em temperaturas baixas e meios oxidantes, são formados Cr_2O_3 e outros óxidos de Ferro tais como: FeO , Fe_2O_3 e Fe_3O_4 [41].

O aumento do teor de Cromo interfere na difusão dos cátions de Fe pela camada superficial, aumentando a resistência a oxidação dos aços [41]

Se o óxido formado for rico em Fe, este cresce mais rápido que o óxido rico em Cromo [41].

Testes realizados em ambientes oxidantes em várias temperaturas indicaram que a camada externa formada possui composição de $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$ enquanto que foram encontrados óxidos de Cr-Fe na camada interna [42].

Aços TP 304 apresentaram óxidos de Cr_2O_3 e FeCr_2O_4 quando oxidados ao ar a 1073^0K [43]

Testes com ligas de Fe-26% Cr com PO_2 a 10^{-3} Torr e 600^0C mostraram camada dupla com Fe_2O_3 na camada externa e $\alpha \text{Cr}_2\text{O}_3$ na camada interna [42].

A adição de Ni aumenta a resistência a oxidação. Estudos efetuados em aços Fe-Cr-Ni entre 1143 a 1473⁰K indicaram o aumento desta resistência quando a composição do aço apresentou valores de 11 a 36% em massa de Cromo e 10% em massa de Ni [43].

A adição de Molibdênio aumenta a resistência à corrosão por pites. Estudos indicaram que átomos de Mo reagem com o metal nas áreas ativas onde existem falhas na camada superficial. Com isto a atividade destas áreas decresce possibilitando a formação de uma camada mais uniforme e estável. Vários estudos foram realizados e um deles indicou a formação de FeMoO₄. [42].

A adição de Al, formando AL₂O₃, melhora a resistência à oxidação por dificultar a difusão de elétrons pela camada superficial [44]

O aumento do teor de Cr em aços inoxidáveis sujeitos a sulfetação aumenta a resistência a este tipo de ataque, através da formação preferencial de Cr₂S₃ ao invés de CrS.

O aumento do teor de Ni em meios que contem Enxofre é deletério em função da maior probabilidade de formação de sulfeto de níquel em função do aumento de temperatura, além da possível formação de um eutético de baixo ponto de fusão, como por exemplo, o Ni₂S₂ que se funde a 645⁰C [44].

II.4.2 – Natureza dos óxidos encontrados nos Aços Ni-Cr.

Estágios iniciais de oxidação de ligas de NiCr a temperaturas entre 500 e 1000⁰C formam preferencialmente óxidos de NiO. Para oxidações mais prolongadas, óxidos de Cr₂O₃ também são formados [45].

Em ligas de Ni-Mo oxidadas na faixa de 800 a 1000⁰C, a camada é dupla com NiO localizado externamente e MoO₂ e NiO na camada interna [45].

Oxidação ao ar de ligas Ni-Cr TP 600 a temperaturas entre 300 e 600⁰C e baixas pressões de O₂ promoveu a formação de camada dupla em que óxidos de Fe se localizaram usualmente na camada externa. A pressão parcial de O₂ afeta a quantidade de NiO no filme[42].

Camadas superficiais de ligas TP 600 e 800 em ambientes de NaOH apresentaram camada interna de óxido de Cromo e externa de Ni(OH)₂ [42].

A figura esquemática a seguir mostra a seção de um óxido formado sobre liga de Ni-Cr oxidada entre 800 e 1000⁰C [45].

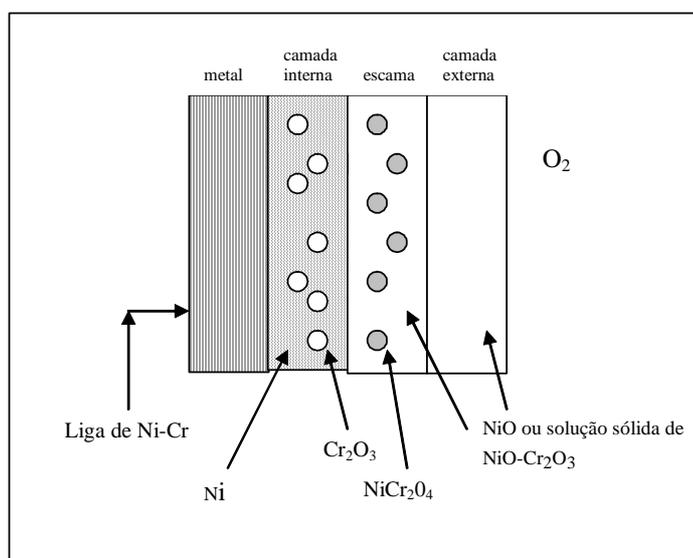


FIGURA 17 – Ilustração esquemática da seção de um óxido formado sobre uma liga de Ni-Cr oxidada a 800-1000⁰C [45].

O aumento do teor de Ni dificulta a difusão na camada de óxido. Testes realizados em aços Ni-18% Cr a 850⁰C em 100% de O₂ mostraram que, após 40 h., a redução da taxa de oxidação foi máxima quando o teor de Ni estava em 35% [46].

Em aços Ni-Cr a inclusão de Molibdênio (até 10%), Zircônia (até 5%) e Tântalo (até 5%) foram benéficos para a resistência a sulfetação. Estes elementos enriquecem a camada de CrS e dificultam a formação de novas camadas [46].

O efeito deletério do Ni em ambientes que contém enxofre é mais crítico que nos aços inoxidáveis em função do teor mais elevado deste elemento químico no aço Ni-Cr [43].

II.4.3 - Técnicas de análise de superfície

Para efeito desta tese, foram utilizadas as técnicas de XPS e RBS, que descrevemos resumidamente a seguir.

II.4.3.1 – Análise por XPS (X RAYS PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY)

A técnica por XPS se baseia no efeito fotoelétrico descrito por Einstein no início do século XX. Nesta técnica, uma fonte de RX, gera um feixe que interage com a amostra. Quanto um fóton é absorvido pela amostra, ocorre a ejeção de um elétron de menor energia do que o Raio X.

O elétron ejetado tem energia cinética dada pela equação a seguir, onde $h\nu$ é a energia dos raios-X, E_L a energia dos elétrons ejetados e ϕ a função trabalho do analisador usado para coletar os elétrons:

$$E_c = h\nu - E_L - \phi \quad (9)$$

Medindo E_c e conhecendo-se tanto a energia do Raio X e a função do trabalho do analisador (calibrado usando-se uma amostra padrão de ouro) pode-se determinar a energia de ligação dos elétrons (E_L), característica de cada elemento, e com isto determinar a espécie atômica e seu estado químico.

Os analisadores utilizados para análise dos fotoelétrons são de dois tipos: analisador cilíndrico concêntrico e analisador hemisférico. Estes analisadores consistem em duas placas paralelas com um campo elétrico aplicado entre elas de forma que apenas elétrons com uma dada energia cinética atravessem o analisador sem colidir com as placas. É possível trabalhar de dois modos para fazer a varredura de todas as energias de interesse: a primeira é variando o campo elétrico entre as placas e a segunda é mantê-lo fixo e variar a energia do elétron por meio de um campo elétrico aplicado na entrada do analisador. O

equipamento de XPS possui ainda uma lente eletrostática com o objetivo de focalizar os elétrons na entrada do analisador.

A necessidade de termos superfícies limpas obriga que as medidas de XPS sejam feitas em ultravácuo, pressões tipicamente de 10^{-9} Torr, para evitar contaminação superficial.

A espessura da camada próxima a superfície que pode ser analisada por XPS é de 6 nm em função das degradações da energia cinética dos elétrons provocadas por múltiplas colisões.

Os resultados são apresentados por gráfico onde o eixo x é a energia de ligação (entre de 100 a 1000 eV) e o eixo y a medida da contagem por eventos. Cada elemento químico é identificado pelo seu pico em relação a sua energia de ligação.

A técnica de XPS possui sensibilidade para detectar uma monocamada produzida por passivação de um substrato que apresenta diferente estrutura química da camada. A técnica também detecta todos os importantes elementos químicos envolvidos na corrosão, inclusive o fosfatos, cloretos e sulfetos com concentração de até 0,1% [41].

Porém, a principal limitação da técnica é a detecção de hidrocarbonetos (hidretos, hidratos etc.). Para estes elementos, métodos alternativos devem ser empregados tais como espectrograma de massa (SIMS) ou micro análise nuclear.

II.4.3.2 – Análise por RBS (RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY)

Na técnica de análise de superfície por RBS, partículas monoenergéticas de um feixe de ions, normalmente de H^+ ou He^+ , colidem com átomos de uma amostra, provocando a transferência de energia da partícula incidente para o átomo estacionário.

Após este evento, a identidade do átomo alvo é determinada pela taxa de redução da energia resultante desta colisão, sendo que, a redução de energia depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo.

Identificando o átomo alvo, sua densidade ou átomos/cm² pode ser determinado a partir da medição do número total de partículas A para um certo número Q de partículas incidentes.

É possível, também, determinar a distância à superfície do local onde ocorreu a colisão através da perda de energia da partícula em seu percurso no interior da amostra.

O método de RBS pode analisar filmes de 20 a 500 nm de espessura.

Um espectro de RBS é um gráfico da intensidade (taxa de contagens) em função das partículas detectadas. O gráfico é um histograma onde o eixo das abscissas é dividido em 512 ou 1024 canais. Cada canal corresponde a um pequeno intervalo de energia, da ordem de 5 KeV/canal, e a altura do canal no espectrograma indica o n° de eventos com energia correspondente ao respectivo canal e está associado com o elemento químico a ser analisado. Esta correlação é obtida com a utilização de métodos interativos e programas de computador que permitem simular espectros de RBS para uma dada composição e estrutura a amostra.

Os resultados das análises de XPS e RBS pertinentes serão apresentados no capítulo V.3.

CAPÍTULO III

PLANEJAMENTO DA TESE

Em função das questões colocadas no Capítulo I, foi elaborado o planejamento objetivando atender aos seguintes objetivos:

1. Descrever os principais desafios tecnológicos atuais e futuros para o processamento dos petróleos nacionais, relacionados ao controle da corrosão em Unidades de Destilação Atmosférica e à Vácuo;
2. Elucidar, sob o ponto de vista fenomenológico, os fatores metalúrgicos que promovem a resistência à corrosão naftênica de aços normalmente utilizados nas Unidades de Processo, com relação a influência do teor de Molibdênio no filme de passivação, através de testes em autoclave, utilizados em teses anteriores [1] [6] [7], de materiais inoxidáveis comerciais que apresentam variados teores de Molibdênio;
3. Definir os principais requisitos metalúrgicos necessários para a especificação de materiais resistentes a elevados índices de acidez naftênica;
4. Propor a necessidade de trabalhos futuros para o atendimento das metas de processamento de petróleo nacional para a próxima década.

Para tal, esta tese foi desenvolvida em três principais etapas.

A primeira etapa teve como principal meta medir taxas de corrosão em laboratório utilizando aços comerciais utilizados em refinarias através de ensaios utilizando petróleos com várias níveis de acidez naftênica.

Para a realização dos testes de laboratório, foi utilizada uma autoclave [47] que possibilita a simulação das principais condições das Unidades de Processo em Refinarias,

tais como: internos de torres, tubulação de produtos e tubos/casco de permutadores de calor. Segundo [1], [6] [7] e [47], os resultados da autoclave apresentaram resultados com boa reprodutividade.

Foi considerada a seguinte matriz de testes:

TABELA 7 – Matriz de testes utilizada no trabalho experimental

MATERIAL	TP 410	TP 316	TP 317	INCONEL 625
ESPECIFICAÇÃO ASTM	A-240	A-240	A-240	B-446
TEOR DE Mo (%)	0	2 a 3	3 a 4	8 a 10

PETRÓLEO	Petróleo natural				Petróleo natural aditivado com ácido comercial				
ACIDEZ (mg KOH/g)	3,0	4,5	8,6	9,8	3,0	4,5	6,0	8,0	10,0
FASE	LÍQUIDO E VAPOR				LÍQUIDO E VAPOR				

Para a realização dos testes, foram coletadas amostras de petróleo provenientes da Bacia de Campos e adquirido ácido naftênico comercial utilizado por **Zapelini [19]**.

A segunda etapa consistiu da realização de análise de superfície dos corpos de prova sem decapagem, retirados da autoclave, através das técnicas RBS e XPS. Esta etapa teve por objetivo avaliar os elementos químicos presentes na camada de corrosão e realizar uma comparação com os dados de taxas de corrosão observadas no Laboratório.

Para a terceira etapa, foi realizado um levantamento do atual histórico de três Refinarias, totalizando cinco Unidades de Processo. As unidades avaliadas foram

escolhidas considerando o porte e o atual percentual de petróleos promotores da corrosão naftênica em suas respectivas cargas.

CAPÍTULO IV

TRABALHO EXPERIMENTAL

IV.1 – EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

IV.1.1 – Equipamento do Laboratório de corrosão

O sistema de ensaio por corrosão naftênica é composto por uma autoclave, suportes giratórios para os corpos de prova instalados na região de líquido, suporte fixo para corpo de prova para a região de vapor, tanques de alimentação e descarte, balança de precisão, sistema de bombeio e sistema de controle e aquisição de dados, conforme fluxograma mostrado na figura a seguir:

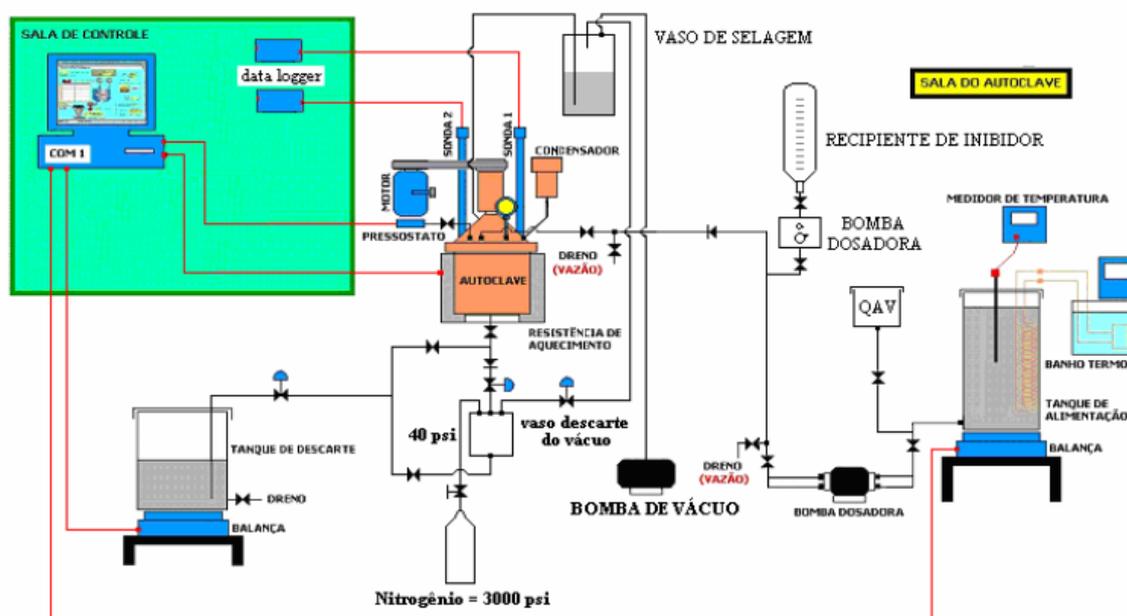


FIGURA 18 – Fluxograma do sistema de ensaio de laboratório [47]

O sistema foi projetado para pressões entre 300 mm Hg até 2068 mm Hg e temperatura máxima de 350° C obtida através e resistências elétricas instaladas externamente ao corpo do equipamento.

O sistema, também, possui equipamentos para retroalimentação contínua do fluido de teste, de modo a minimizar as oscilações da acidez do meio durante a realização dos testes.

A autoclave propriamente dita foi confeccionada em Hasteloy C-276 e possui capacidade de 10 litros. A figura 19 mostra a vista geral do sistema.



FIGURA 19 – Vista geral da autoclave para ensaios de laboratório [47]

Na tampa da autoclave, foi instalado um carrossel giratório que permite a fixação de até 8 corpos de prova que são submetidos a fase líquida e com velocidades tangenciais de até 12 m/s. Na tampa estão instalados também duas sondas de Resistência Elétrica (ER), cujos dados são coletados pelo sistema de aquisição de dados mencionado acima. A figura 20 mostra tanto o carrossel quanto as sondas de ER.

Embora a geometria e a condição operacional dos sensores sejam diferentes dos corpos de prova, o uso destes sensores tem por objetivo coletar a tendência da taxa de corrosão e de servir de parâmetro comparativo com demais ensaios realizados em trabalhos anteriores no CENPES.

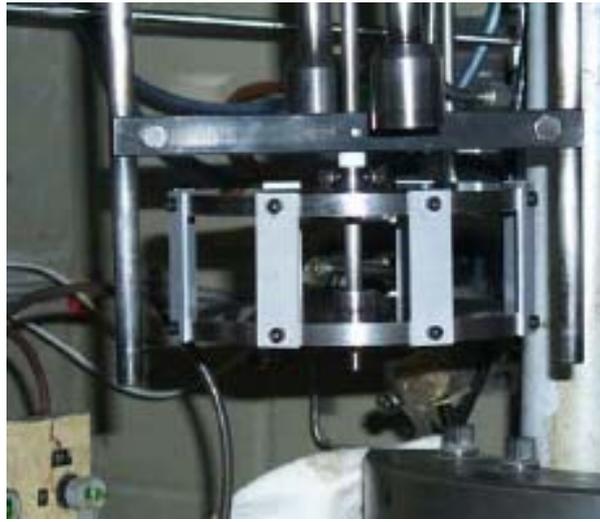


FIGURA 20 – Detalhe da tampa com o carrossel e sensores de corrosão da autoclave [47]

Para a determinação de taxas de corrosão na fase vapor, o sistema possui um condensador que fica localizado na parte superior, onde 6 corpos de prova ficam expostos aos vapores provenientes do aquecimento do fluido de teste. No condensador, os vapores são resfriados a 57°C , com o objetivo de simular as condições de campo.

O sistema possui um tanque de alimentação e um tanque de descarte. As balanças de precisão de cada tanque controlam a quantidade de óleo que circula na autoclave.

Para controle operacional do sistema e aquisição de dados, é utilizado um controlador lógico que possui as seguintes principais funções:

- Controle da temperatura e pressão do fluido
- Controle do tempo de ensaio
- Controle da quantidade de óleo alimentado e descartado
- Aquisição dos dados de monitoração via sensores ER

Todos os dados dos ensaios são armazenados em um servidor específico para o Sistema.

IV.1.2 – Equipamentos de análise de superfície

Os ensaios de RBS e XPS foram realizados no laboratório de Física da PUC (Pontifícia Universidade Católica).

Para o ensaio de RBS, foi utilizado o acelerador eletrostático tipo Van de Graaff de 4 MV de fabricação da High Voltage Engineering modelo KN4000 que produz feixes de He^+ de 2.0 MeV com correntes na amostra de 40 nA. O detector fica posicionado a 165° com relação ao feixe incidente.

A figura a seguir mostra o detalhe da câmara para análise por RBS

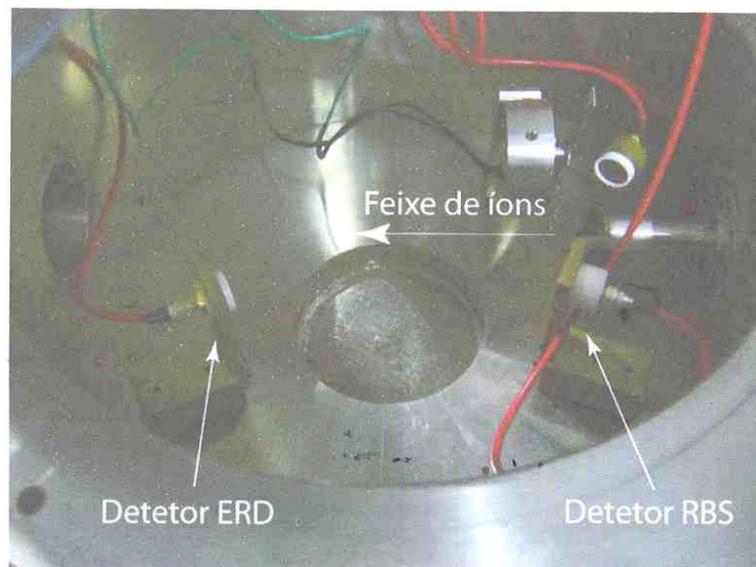


FIGURA 21: Detalhe da câmara de espalhamento para análise por RBS

Para a técnica de XPS, o equipamento utilizado possui analisador, de fabricação da VG, modelo CLAM IV, tipo hemisférico com um raio de 1,25 m como mostra a figura 22. O equipamento possui, também, nove detectores de elétrons do tipo Channeltron, o que garante uma boa estatística para a medida mesmo quando estamos trabalhando com alta resolução em energia.

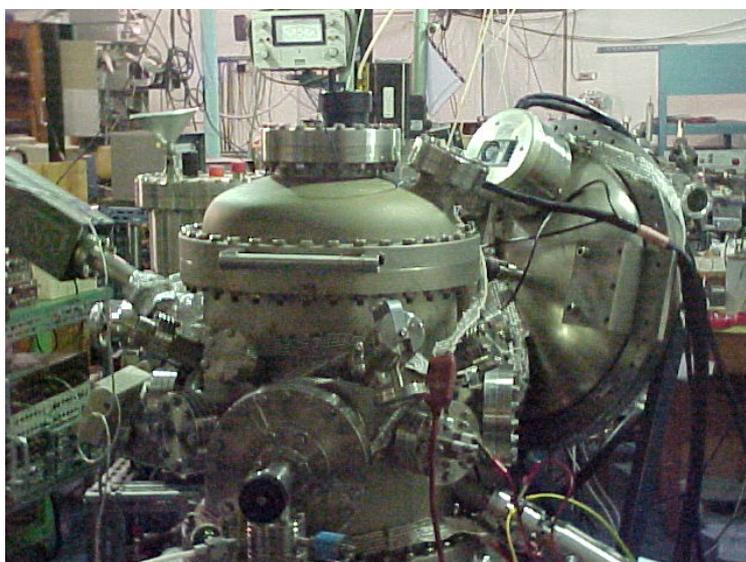


FIGURA 22: Detalhe da câmara de análise por XPS.

IV.1.3 – Materiais dos corpos de prova

Os materiais utilizados para a confecção dos corpos de prova apresentam a seguinte composição química:

TABELA 8 – Composição química do material dos corpos de prova

MATERIAL	%C	%Si	%P	%S	%Mn	%Mo	%Ni	%Cr	%Cu	%Nb	%Fe
TP 410	0,04	0,32	0,025	<0,01	0,44	0,03	0,21	13,35	0,02	<0,01	85,55
TP 316	0,03	0,49	0,036	0,001	1,41	2,11	10,54	17,02	0,06	<0,01	68,20
TP 317	0,02	0,44	0,031	0,001	1,65	3,09	13,47	18,52	0,25	<0,01	62,34
Inconel 625	0,07	0,03	0,006	0,005	0,08	10,00	63,58	22,20	0,21	<0,02	3,80

Os corpos de prova possuem dimensões de 70 x 20 x 2 mm e 79 x 12 x 2 mm utilizados para os testes na fase líquida e na fase vapor respectivamente. A figura 23 a seguir mostra o detalhe dos corpos de prova.



FIGURA 23 – Detalhe dos corpos de prova (fase líquida e fase vapor)

IV.1.4 – Características dos fluídos de teste

Como já mencionado, foram utilizados dois grupos de fluídos de teste.

O primeiro grupo refere-se ao petróleo natural sem adição de qualquer aditivo e o segundo grupo refere-se a uma grande parcela de petróleo natural com baixa acidez, com adição de ácido naftênico comercial na proporção adequada com o objetivo de atingir o índice de acidez desejado.

Para a caracterização das propriedades destes fluídos foram utilizados os seguintes métodos de ensaio:

- °API: ASTM D-4052 [48]

- IAT (mg KOH/g cru): ASTM D 664 [23]
- NAN (mg KOH/g): **Procedimento interno Petrobras**
- S (%) : ASTM D 4294 [49]
- Densidade: ASTM D 4053 [48]
- Viscosidade: ASTM D 445 [49]

IV.1.4.1 – Petróleo Natural

Os petróleos naturais 1 a 5, cujas características estão indicadas na tabela a seguir, são oriundos de poços da Bacia de Campos à exceção do petróleo 3 que é de origem Venezuelana.

TABELA 9 – Características dos fluídos de teste com petróleo natural

Características	Fluído de teste				
	1	2	3	4	5
°API	16,8	11,4	12,2	13,7	14,0
IAT (mg KOH/g)	3,18	4,68	6,90	8,6	9,8
NAN (mg KOH/g)	2,83	3,47	-	7,76	8,63
S total (%)	0,57	0,96	3,10	0,35	0,31
Densidade	0,9517	0,9865	0,9847	0,9706	0,9690
Viscosidade (cSt) (40°C)	575,6	4661	1934	5610	3465

IV.1.4.2 –Petróleo Natural aditivado com Ácido Naftênico comercial

O petróleo natural utilizado para compor os fluídos definidos na tabela 11, possui as seguintes características:

- °API: 19,3
- IAT (mg KOH/g): 0,99
- S (%): 0,77
- Densidade: 0,9349

- Viscosidade (sCt): 252,4 (30^oC)

O ácido naftênico comercial, especificado na tabela 10 a seguir, foi adquirido da empresa Miracema-Noudex Industria Química LTDA, situada em Campinas – SP.

TABELA 10 – Características do Ácido Comercial

Características técnicas	Métodos de	Valores
Aspecto	visual	transparente
Cor ASTM	ASTM D -1500	3 (máx)
Viscosidade SSU, 100 °C	ASTM D-88	30-50
Viscosidade SSU, 40 °C	ASTM D-88	100-300
Teste de corrosão em lâmina de	ASTM D-130	1 a (máx.)
Ponto de Fluidez °C	ASTM D -97	-7°C (máx)
Ponto de Fulgor °C	ASTM D-92	120 °C (min.)
Índice de Acidez	ASTM D 664	240-290
Peso Específico a 25 °C	ASTM D 1298	0,95 -0,98

Para a utilização deste produto, **Zapelini [19]** efetuou testes comparativos com o petróleo Nacional Marlim, cujos resultados indicaram similaridade entre os produtos

Para se atingir a acidez desejada para o fluído de teste, foi realizada a mistura física entre o petróleo natural e o ácido comercial em uma bombona de 50 L. Para a determinação do volume de ácido foi utilizada a seguinte equação:

$$V_{ac} = [V_t \times (IATe - IATp)] / (IATac - IATp) \quad (10)$$

Onde:

V_{ac} = Volume do ácido

V_t = Volume total da mistura

IATe = índice de acidez do ensaio

IATp = Índice de acidez do petróleo

IATac = Índice de acidez do ácido

A tabela a seguir informa as características medidas das misturas finais utilizadas nos ensaios.

TABELA 11 - Características dos fluídos com Petróleo Natural aditivado de Ácido Naftênico comercial

Fluído de teste	6	7	8	9	10	11
Quantidade de ácido (ml / 50 l de mistura)	367	578	648	922	1195	1653
°API	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2
IAT (mg KOH/g)	3,12	4,35	4,75	6,34	7,92	10,58
NAN (mg KOH/g)	2,41	2,14	3,27	3,19	2,80	8,25
S total (%)	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
Densidade	0,9419	0,9460	0,9473	0,9526	0,9578	0,9666
Viscosidade (sCt- 30°C)	253,1	253,6	253,9	254,2	254,8	255,7

IV.1.5 – Especificação das sondas de corrosão

Foram instaladas em todos os ensaios sondas de corrosão em 5 Cr (*) e TP 316.

O sensor em TP 316 foi escolhido com o objetivo de coletar informações para posterior comparação de tendência em relação aos resultados de perda de massa. O sensor em 5 Cr foi escolhido por apresentar resultados confiáveis em tese anterior, elaborada por **PAIVA [1]** e servir de comparação entre os resultados desta tese em relação aos resultados das demais teses que foram realizadas com a autoclave [6] [7].

As sondas utilizadas foram fabricadas pela CORMON com as seguintes especificações:

- Sondas CPE RC 30 FH 120 B03 – 316
- Sondas CPE RC 30 FH 120 B27 – 5 Cr

(*) 5 Cr = composição química : 5 % Cr – 0,5 % Mo – 0,10% C – 0,50% Mn - 0,20% Ni -0,01 % P- 0,015 % S- 0,25%- Si

IV.2 – MÉTODOS

IV.2.1 – Procedimento de execução dos testes de laboratório

Para a realização dos testes de laboratório foram utilizadas as seguintes condições operacionais:

- Pressão da autoclave: 250 psi (1,72 MPa)
- temperatura de teste: 340⁰ C na fase líquida
57⁰ na fase vapor (condensador)
- tempo de teste: 93 a 95 horas
- Rotação do carrossel: 1200 rpm, o que corresponde a uma velocidade tangencial de 12 m/s, segundo **Paiva [1]**

Estas condições operacionais foram definidas em função dos resultados obtidos em ensaios da autoclave, realizados para trabalhos anteriores, que apresentaram valores de taxas de corrosão mais compatíveis com os encontrados no campo.

A seguir descrevemos o procedimento de ensaio

- Jateamento dos corpos de prova previamente selecionados (3 por tipo de material) com micro esferas de vidro para remoção de carepas de laminação ou corte que poderiam mascarar os ensaios;
- Instalação dos corpos de prova nos carrosséis tanto na fase líquida quanto na fase vapor e posterior fechamento da autoclave;
- Teste preliminar pneumático da autoclave para verificação de vazamentos;
- Desaeração com argônio e início do teste;
- Após cada ensaio, todo o sistema é limpo com querosene e sempre após cada 2 ensaios é realizada uma limpeza química com solução de ácido Nítrico (HNO₃) a 10% por 2 horas em temperatura de 60⁰ C. Tal limpeza tem por objetivo evitar acúmulo de sulfeto na parede do autoclave, o que poderia comprometer os resultados dos testes.

- Retirada dos corpos de prova e encaminhamento para os testes de perda de massa (2 corpos de prova por tipo de material) e para análise de superfície (1 corpo de prova por tipo de material).

IV.2.2 – Procedimento para cálculo da taxa de corrosão

IV.2.2.1 – Perda de Massa

Inicialmente todos os corpos de prova foram submetidos ao processo de decapagem, conforme o procedimento indicado na norma **ASTM G1 [38]**:

- Solução de ácido Nítrico na proporção de 1:10 (volume por volume) de água destilada;
- temperatura de 60° C
- Tempo de 20 min
- Lavagem final com sabão abrasivo e secagem

Para o cálculo de perda de massa foi utilizada a norma **ASTM G1 [38]**, conforme a seguinte equação:

$$TC \text{ (mm/ano)} = (k \times W) / (A \times T \times D) \quad (11)$$

Onde: K = constante (87.600)

T – Tempo de exposição (horas)

A = Área do corpo de prova (cm²)

W – perda de massa (g)

D – densidade do CP (g/cm³)

A tabela 12 a seguir indica as densidades (D) utilizadas no cálculo da perda de massa, conforme equação (11).

TABELA 12 – Densidade dos corpos de prova para cálculo de Perda de Massa

MATERIAL	DENSIDADE (g/cm ³)
TP 410	7,75
TP 316	8,03
TP317	8,03
INCONEL 625	8,44

IV.2.2.2 – Corrosão Localizada

Todos os corpos de prova, que apresentaram corrosão localizada, tiveram a profundidade máxima de pites medida por Microscópio calibrado.

A taxa de corrosão localizada foi determinada pela seguinte equação, conforme procedimento interno da PETROBRAS:

$$TC \text{ (mm/ano)} = (P_p \times K) / T \quad (12)$$

Onde: P_p = Profundidade máxima de Pite (mm)

K = constante (8760)

T – Tempo de exposição (horas)

IV.2.3 – Procedimento para análise de superfície

Antes de qualquer análise, os corpos de prova foram cortados de modo a que ficassem com tamanho compatíveis (20 x 10 mm) para a montagem nas câmaras de análise.

As superfícies foram limpas em acetona em ultrassom à temperatura ambiente durante 1 hora. Em seguida foram colocadas em um banho de clorofórmio para remover a camada de petróleo. Não foram submetidos a qualquer ensaio abrasivo, como forma de preservar a superfície a ser analisada.

Após esta limpeza, os corpos de prova foram instalados nas câmaras de ensaio.

Segundo os procedimentos normais para limpeza dos corpos de prova de análise de superfície, o uso de solvente orgânico e ultra-som, além do contato com o ar, possuem interferência mínima nos resultados dos ensaios.

CAPÍTULO V

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os tópicos a seguir apresentam os resultados obtidos em relação ao corpos de prova de laboratório:

- Corrosão uniforme;
- Corrosão localizada;
- Análise de superfície

Ao final, estão registrados os resultados obtidos durante o levantamento de campo de três Refinarias de petróleo da Petrobras.

V.1 – CORROSÃO UNIFORME OBTIDA NOS TESTES DE LABORATÓRIO.

Os resultados dos ensaios de perda de massa estão apresentados a seguir em quatro tabelas distintas, além dos resultados dos sensores de corrosão instalados na tampa da autoclave.

V.1.1 – Resultados obtidos nos ensaios com Petróleo Nacional Puro

As Tabelas 13 e 14 refere-se aos testes de laboratório utilizando petróleo natural conforme os meio 1 a 5 da tabela 9.

TABELA 13 – Condições dos ensaios utilizando Petróleo Natural

MEIO	CÓDIGO DO ENSAIO (*)	TEMPO DE ENSAIO (HORAS)	IAT INICIAL (1)	IAT FINAL (1)	IAT MÉDIO (1)	PRESSÃO (psi)	TEMP (°C)	ROTAÇÃO DO CARRETEL (RPM)
1	68	95	3,18	1,87	2,53	250	340	1200
1	67	97,3	3,18	1,99	2,59	250	340	1200
2	69	95,5	4,68	1,97	3,33	250	340	1200
2	79	93	4,68	2,55	3,62	250	340	1200
2	70	97,5	4,68	2,67	3,68	250	340	1200
3	87	92,7	6,9	3,2	5,05	250	340	1200
3	88	95,5	6,9	4,13	5,51	250	340	1200
4	91	93,0	8,6	5,2	6,90	250	340	1200
5	76	95	9,8	5,37	7,59	250	340	1200
5	75	94	9,8	6,16	7,98	250	340	1200

(1) mg KOH/g

(*) O código do ensaio é apenas uma referência laboratorial sem nenhuma conotação normativa

TABELA 14 – Resultados de taxa de corrosão dos ensaios utilizando Petróleo Natural

CÓDIGO DO ENSAIO	MEIO	IAT médio (*)	%S	TAXA DE CORROSAO (mm/ano)				
				VALORES	TP410	TP316	TP317	Inconel 625
67	1	2,59	0,57	MINIMO	0,0862	0,0251	0,0143	
				MÉDIO	0,0980	0,0257	0,0155	
				MÁXIMO	0,1101	0,0263	0,0167	
68	1	2,53	0,57	MINIMO				0,0029
				MÉDIO				0,0043
				MÁXIMO				0,0057
69	2	3,33	0,96	MINIMO	0,5253	0,1539	0,0502	
				MÉDIO	0,5278	0,1635	0,5210	
				MÁXIMO	0,5302	0,1730	0,0539	
79	2	3,73	0,96	MINIMO	0,4338			
				MÉDIO	0,4493			
				MÁXIMO	0,4648			
70	2	3,68	0,96	MINIMO				0,0079
				MÉDIO				0,0091
				MÁXIMO				0,0103
87	3	5,07	3,10	MINIMO	0,1758	0,0468	0,0150	
				MÉDIO	0,1811	0,0489	0,0150	
				MÁXIMO	0,1874	0,0510	0,0150	
88	3	5,49	3,10	MINIMO				0,0049
				MÉDIO				0,0072
				MÁXIMO				0,0095
91	4	6,90	0,35	MINIMO	0,1227	0,0164	0,0122	0,0047
				MÉDIO	0,1245	0,0225	0,0145	0,0049
				MÁXIMO	0,1263	0,0285	0,0168	0,0050
76	5	7,59	0,31	MINIMO				0,0057
				MÉDIO				0,0059
				MÁXIMO				0,0060
75	5	7,98	0,31	MINIMO	1,1387	0,0493	0,0140	
				MÉDIO	1,1553	0,0528	0,0142	
				MÁXIMO	1,1718	0,0562	0,0143	

(*) mg KOH/g

A tabela 15 a seguir mostra os resultados dos sensores de RE, com material 5Cr e TP 316.

TABELA 15 – Resultados de taxa de corrosão dos sensores de RE dos ensaios utilizando Petróleo Natural

MEIO	CÓDIGO DO ENSAIO	IAT MÉDIO (*)	TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)	
			5% Cr	TP 316
1	68	2,53	0,370	0,038
1	67	2,59	0,280	0,034
2	69	3,33	0,450	0,165
2	79	3,62	0,600	0,300
2	70	3,68	0,370	0,120
3	87	5,10	0,600	0,030
3	88	5,50	0,800	0,020
4	91	6,90	0,060	0,015
5	76	7,59	0,100	0,080
5	75	7,98	0,100	0,020

(*) mg KOH/g

Os resultados acima estão indicados nas figuras a seguir

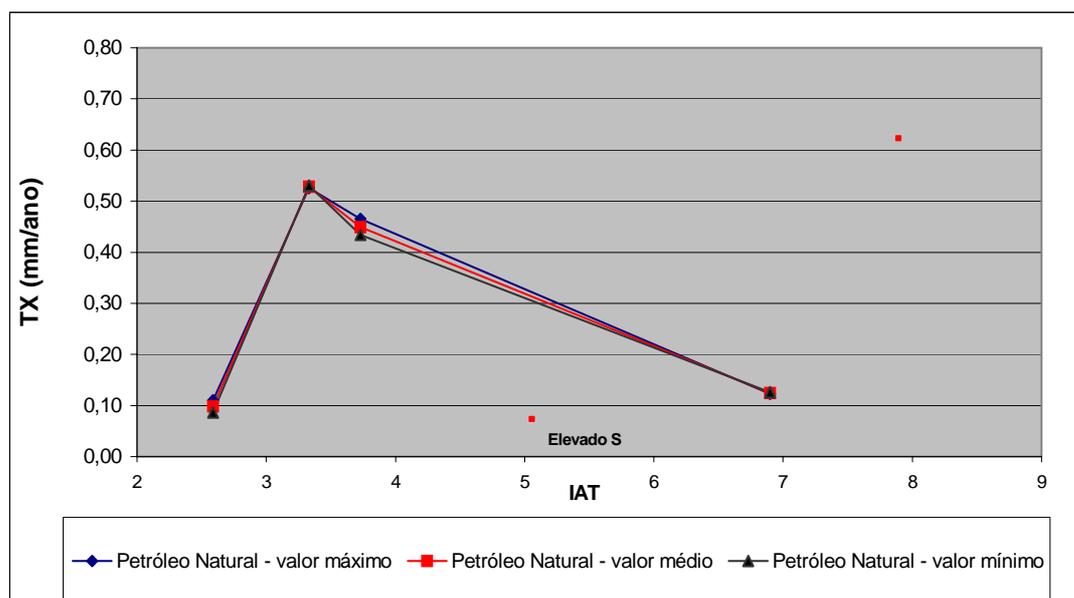


FIGURA 24 – Taxa de Corrosão por perda de massa para o aço TP 410 nos testes de petróleo natural

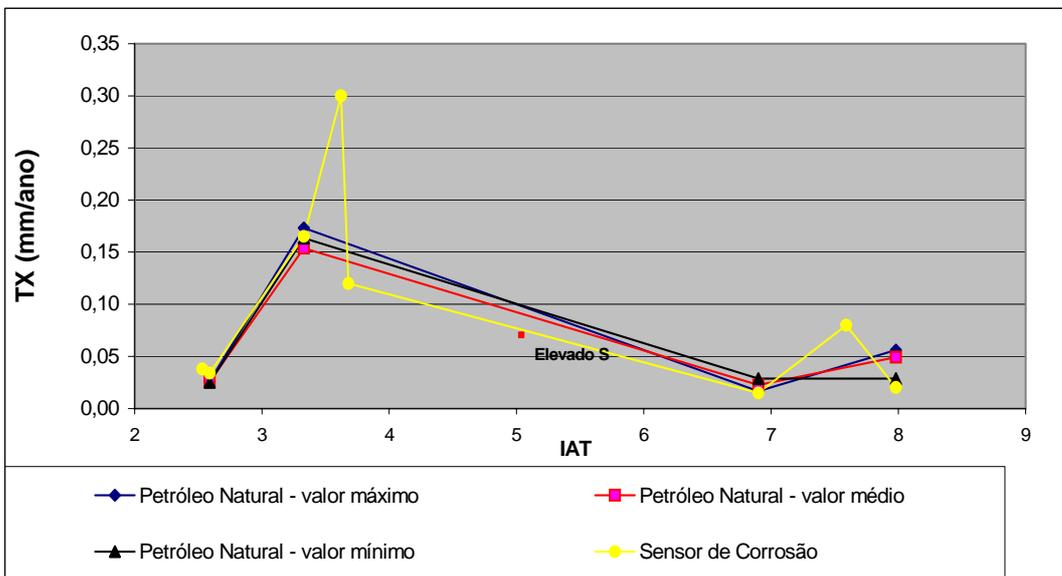


FIGURA 25 – Taxa de Corrosão por perda de massa para o aço TP 316 nos testes de petróleo natural

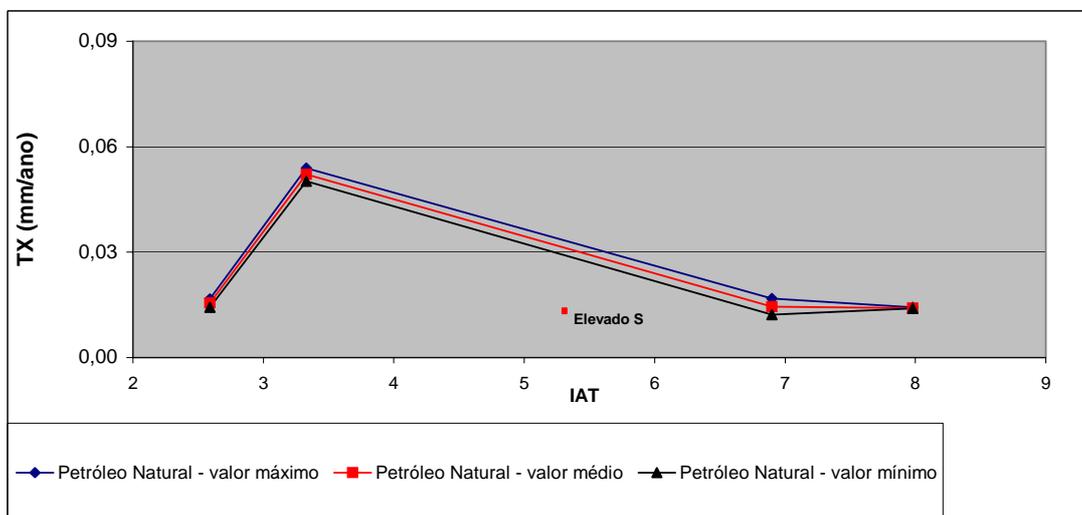


FIGURA 26 – Taxa de Corrosão por perda de massa para o aço TP 317 nos testes de petróleo natural

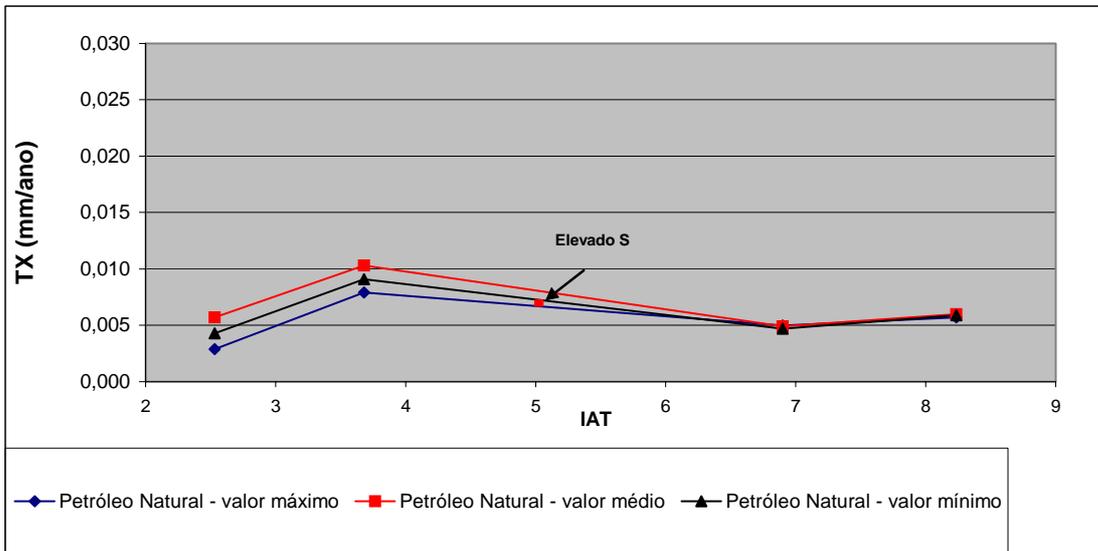


FIGURA 27– Taxa de Corrosão por perda de massa para o aço Inconel 625 nos testes de petróleo natural

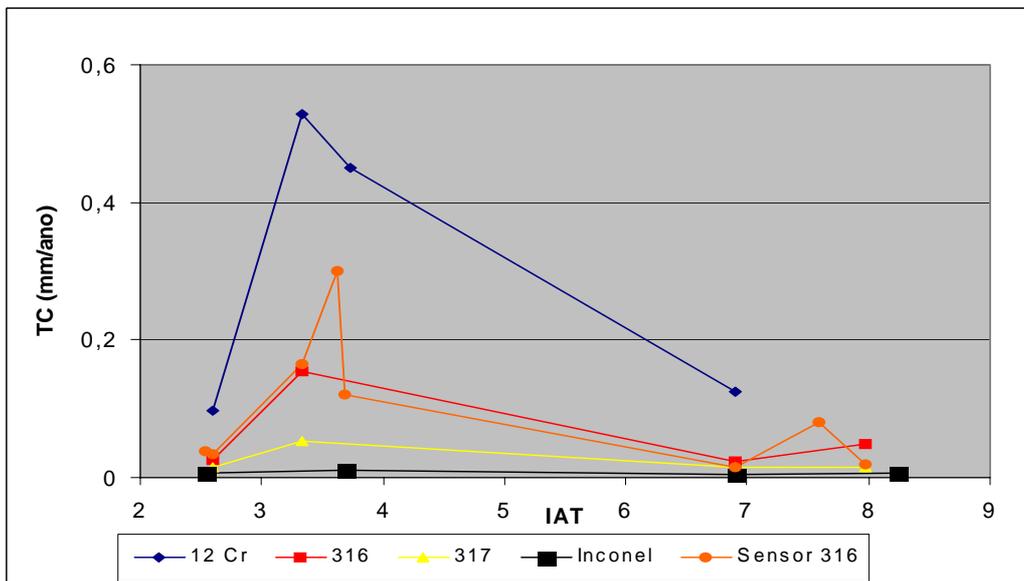


FIGURA 28 – Comparativo das taxas de corrosão para todos os materiais submetidos a petróleo natural

Os gráficos acima demonstram que:

- O material TP 410 apresenta valores de taxas de corrosão superiores ao demais materiais, enquanto que o Inconel 625 apresenta taxas de corrosão desprezíveis. Os materiais TP 316 e TP 317 apresentam valores intermediários, nesta ordem. Os valores apresentados estão compatíveis com os valores encontrados nas demais teses, utilizando o mesmo equipamento.

- Os testes efetuados com enxofre mais elevado ($S = 3,1\%$), apresentaram resultados inferiores aos esperados com baixo enxofre, demonstrando a influência passivadora deste elemento, conforme comentado no capítulo III.

- Em todos os testes, foi verificada uma elevação da taxa de corrosão com o aumento do teor da acidez na faixa entre o IAT = 3,0 a 4,0 mg KOH/g. Para IATs mais elevados, ocorreu uma diminuição da taxa de corrosão.

Este comportamento também foi constatado nas sondas de corrosão, conforme figura 25.

V.1.2 Ensaio com petróleo natural aditivado com ácido comercial

Todos os resultados dos ensaios de perda de massa (tabelas 16 e 17) , quanto dos sensores de RE (tabela 18) são apresentados a seguir.

TABELA 16 – Condições dos ensaios utilizando petróleo natural aditivado com ácido comercial.

CÓDIGO DO ENSAIO	MEIO	TEMPO DE ENSAIO (HORAS)	IAT INICIAL (*)	IAT FINAL (*)	IAT MÉDIO (*)	PRESSÃO (psi)	TEMP (°C)	ROTAÇÃO CARRETEL (RPM)
83	6	86	3,26	3,12	3,19	250	340	1200
84	7	93	4,43	2,49	3,41	250	340	1200
77	8	91,5	4,75	2,31	3,53	250	340	1200
82	9	93	6,34	2,90	4,62	250	340	1200
81	10	92	7,92	3,67	5,80	250	340	1200
78	11	93	10,58	5,33	7,96	250	340	1200

(*) mg KOH/g

A seguir apresentamos os resultados de taxa de corrosão uniforme, obtidas no laboratório.

TABELA 17 – Resultados de taxa de corrosão dos ensaios utilizando petróleo natural aditivado com ácido comercial.

CODIGO DO ENSAIO	MEIO	IAT médio (*)	%S	VALORES	TAXA DE CORROSAO (mm/ano)			
					TP410	TP316	TP317	Inconel 625
83	6	3,19	0,71	MINIMO	0,2295	0,0326	0,0211	
				MÉDIO	0,2334	0,0328	0,0217	
				MÁXIMO	0,2372	0,0330	0,0223	
84	7	3,41	0,71	MINIMO				0,0158
				MÉDIO				0,0184
				MÁXIMO				0,0209
77	8	3,53	0,71	MINIMO	2,4232	0,6598	0,1752	
				MÉDIO	2,5398	0,6616	0,5295	
				MÁXIMO	2,6563	0,6633	0,8838	
82	9	4,62	0,71	MINIMO				0,0093
				MÉDIO				0,0106
				MÁXIMO				0,0119
81	10	5,80	0,71	MINIMO	0,2053	0,0435	0,0394	
				MÉDIO	0,2101	0,0628	0,0427	
				MÁXIMO	0,2148	0,0820	0,0459	
78	11	7,96	0,71	MINIMO	0,1197	0,0282	0,0138	
				MÉDIO	0,1216	0,0291	0,0144	
				MÁXIMO	0,1234	0,0300	0,0149	

(*) mg KOH/g

A mesma metodologia de utilização de sondas de corrosão em 5 Cr e TP 316 foi utilizada para os ensaios com petróleo natural aditivado com ácido comercial, cujos resultados estão indicados a seguir:

TABELA 18 – Resultados de taxa de corrosão dos sensores de RE dos ensaios utilizando petróleo natural aditivado com ácido comercial.

MEIO	CÓDIGO DO ENSAIO	IAT MÉDIO (*)	TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)	
			5% Cr	TP 316
6	83	3,19	0,60	0,07
7	84	3,41	0,45	0,02
8	77	3,53	0,30	0,40
9	82	4,62	0,75	0,07
10	81	5,80	0,40	0,03
11	78	7,96	0,40	0,20

(*) mg KOH/g

Os gráficos apresentados a seguir mostram os resultados descritos nas tabelas 16, 17 e 18 acima.

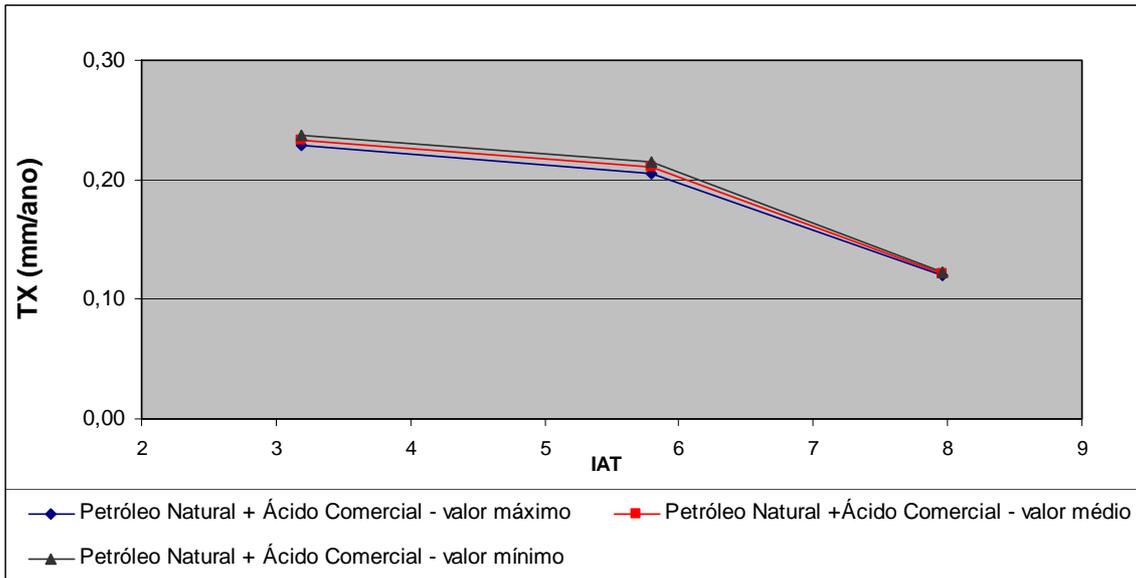


FIGURA 29– Taxa de Corrosão por perda de massa para o aço TP 410 nos testes de petróleo natural aditivado com ácido comercial.

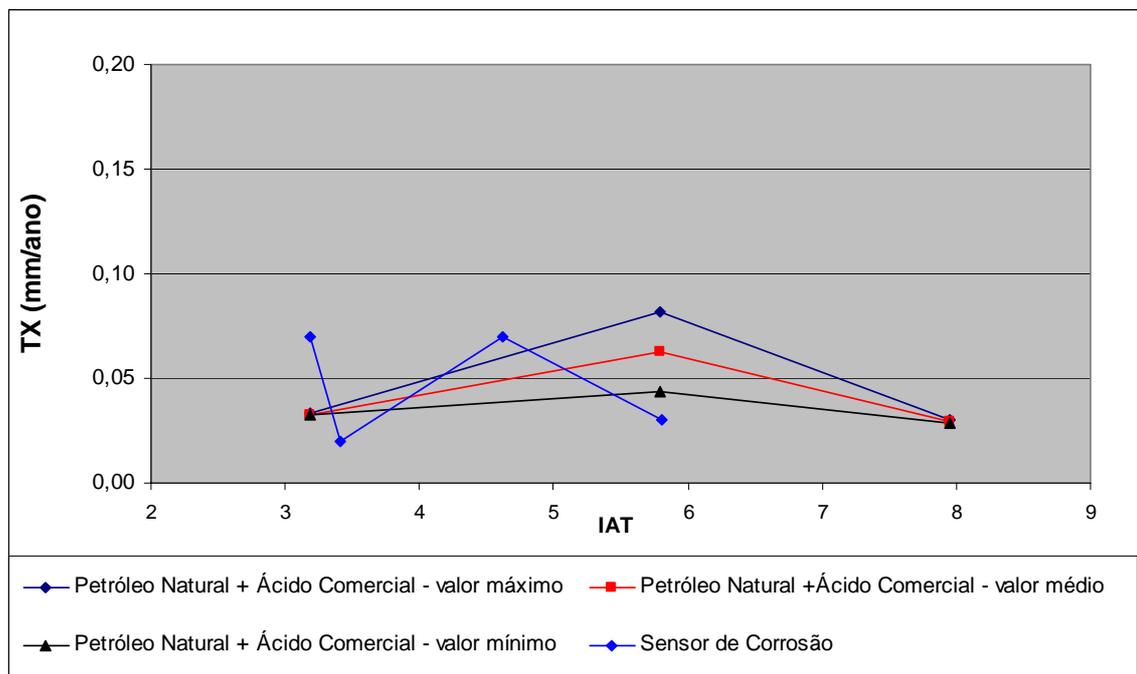


FIGURA 30 – Taxa de Corrosão por perda de massa para o aço TP 316 nos testes de petróleo natural aditivado com ácido comercial

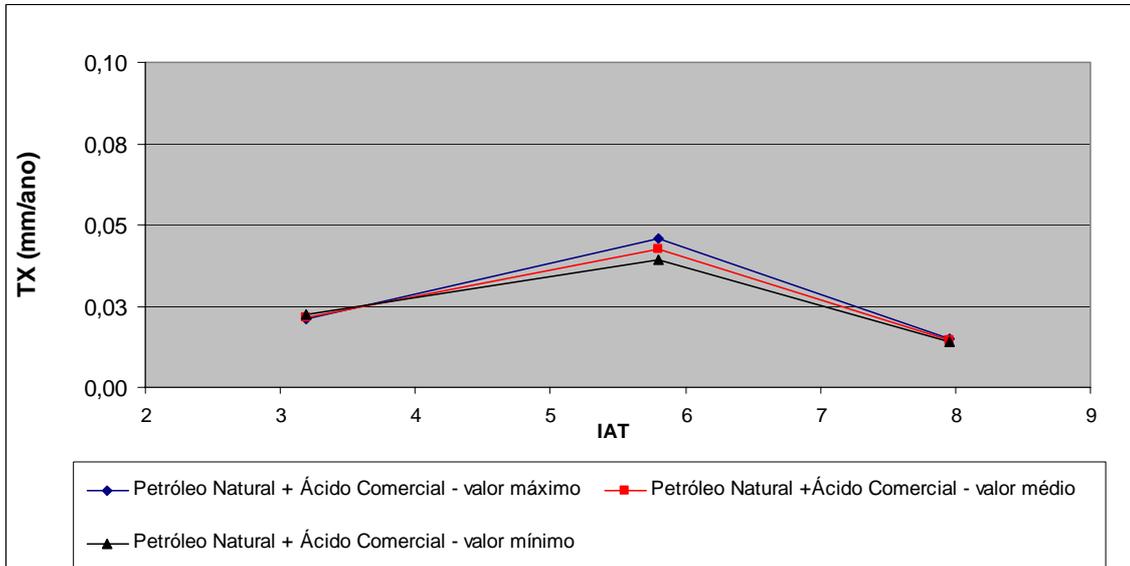


FIGURA 31– Taxa de Corrosão por perda de massa para o aço TP 317 nos testes de petróleo natural aditivado com ácido comercial

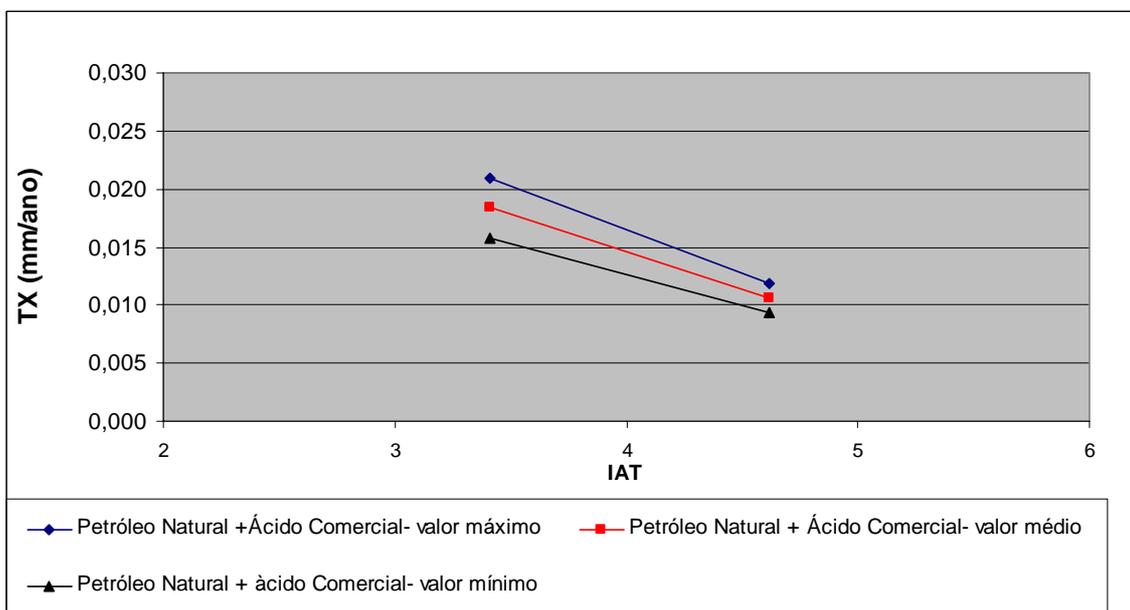


FIGURA 32 – Taxa de Corrosão por perda de massa para o aço Inconel 625 nos testes de petróleo natural aditivado com ácido comercial

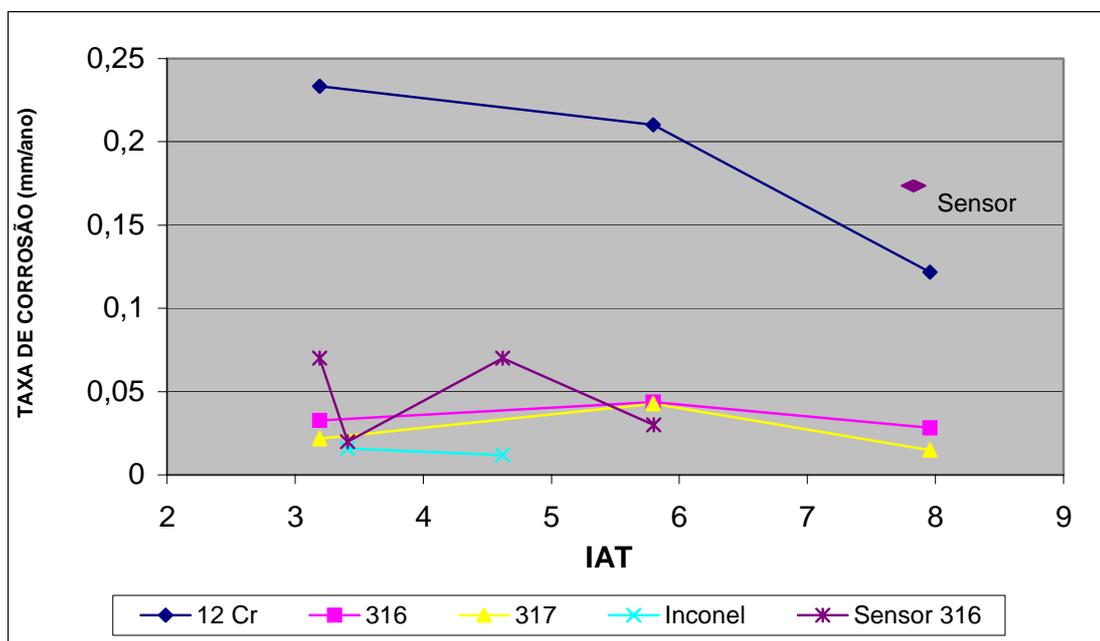


FIGURA 33 – Comparativo de taxas de corrosão para todos os materiais submetidos a petróleo natural aditivado com ácido comercial.

Podemos observar nos gráficos acima que o nível de taxa de corrosão encontradas nos ensaios com ácido comercial foram menores que as taxas encontradas nos ensaios somente com petróleo natural.

Comparativamente, os materiais apresentaram as mesmas condições que nos ensaios anteriores, com o aço TP 410 com taxas superiores aos demais materiais e o aço Inconel 625 com taxas desprezíveis.

V.1.3 – Análise dos resultados dos testes de perda de massa

Analisando criticamente os resultados encontrados em todos os testes de perda de massa, a constatação mais significativa foi a queda da corrosividade para petróleos com elevada acidez, **o que contradiz com os resultados das teses anteriores.**

Para a definição das hipóteses mais prováveis que poderia explicar esta queda, foram tecidas as seguintes considerações:

- Menor agressividade dos ácidos presentes nos petróleos utilizados com elevada acidez.

Esta consideração pode ser válida, já que o índice de acidez IAT mede todos os ácidos presentes e foram utilizados diferentes tipos de petróleos nos ensaios efetuados. Como já mencionado no capítulo III, a agressividade do meio é influenciada pela quantidade e tipo de ácidos naftênicos presentes no petróleo. Ácidos que apresentam pesos moleculares mais baixos são os mais agressivos.

O meio mais prático de caracterizar a acidez naftênica é a medida do NAN, já que a caracterização propriamente dita é bastante complexa.

De modo a verificar os valores de NAN, considerando os diversos petróleos testados, foi elaborada a seguinte figura que indica os dados comparativos do NAN, conforme tabela 9 e 11.

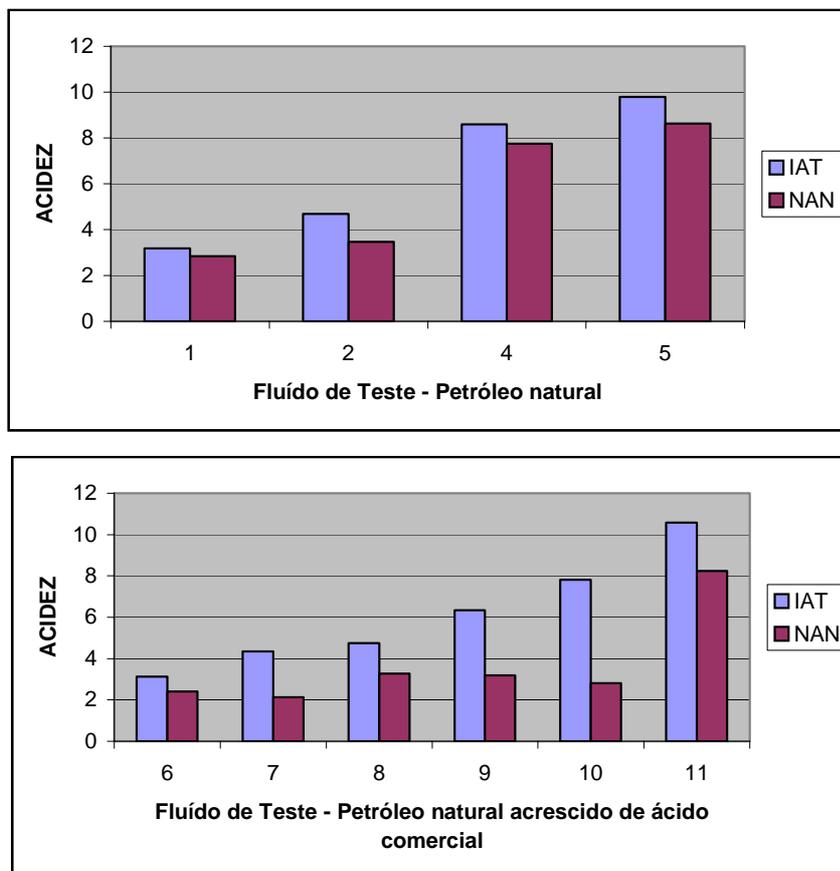


FIGURA 34 – Dados comparativos do Número de Acidez Naftênica

Podemos observar que não houve coerência dos dados medidos, principalmente com relação aos fluídos com ácido comercial. Nestes casos, esperava-se que os valores de NAN fossem praticamente equiparados com os valores de IAT em função da predominância de ácidos de origem naftênica presentes no ácido comercial.

Em função destes comentários, não há, portanto condições, de validar esta hipótese apenas com a medida do NAN. Vale ressaltar que esta metodologia ainda está em implantação na Petrobras.

Independente da não caracterização do NAN, esta hipótese deve ser considerada, pois conforme mencionado, a taxa de corrosão é influenciada pelo tipo e quantidade de ácido naftênico.

- Degradação térmica dos fluídos de teste durante os ensaios

Outra hipótese que poderia estar contribuindo na redução da corrosividade é a degradação térmica dos ácidos durante o ensaio a temperatura elevada e a conseqüente redução do IAT.

A metodologia de realizar o ensaio com circulação de ácido na autoclave tem por objetivo reduzir este efeito. Mesmo assim, podemos observar nas tabelas 13 e 15 que esta redução ocorreu em todos os ensaios realizados.

Em ambas as condições (petróleo natural e petróleo natural aditivado com ácido comercial) a redução do IAT nos ensaios em que as taxas de corrosão foram máximas variou de 42 a 58 % e para os ensaios com elevada acidez (IAT >6,0) esta redução variou de 37 a 47 %. Portanto, apenas por este parâmetro não é possível caracterizar influência significativa desta degradação nas taxas de corrosão encontradas.

A confirmação das hipóteses de redução da agressividade devido às características dos ácidos presentes ou devido à degradação térmica desses mesmos ácidos carece de uma definição e implantação de uma metodologia confiável de caracterização de ácidos, metodologia que ainda está em desenvolvimento.

- Aumento da Viscosidade

A viscosidade do fluído influencia na velocidade tangencial do meio junto ao corpo de prova. Quanto maior for a viscosidade menor será a velocidade tangencial e conseqüentemente menor a taxa de corrosão.

Podemos observar que pela tabela 9 que ocorre uma tendência dos petróleos mais ácidos serem mais viscosos. A exceção a esta regra é o fluído 5 (IAT= 9,8), que mesmo possuindo maior acidez e menor viscosidade que o fluído 2 (IAT= 4,68), está apresentado taxas de corrosão inferiores encontrados nos testes realizados no fluído 2.

Além desta constatação, a viscosidade dos meios com petróleos naturais acrescidos de ácido comercial, conforme tabela 11, se manteve constante e mesmo assim podemos observar uma redução da taxa de corrosão para aço TP 410.

- Efeito inibidor do ácido naftênico

Este efeito foi relatado por **Zapelini [19]** a partir dos ensaios efetuados com teores de enxofre elevados e constantes. Os testes em material 5 Cr -1 Mo, em meios que contem 2,0 % S, mostraram que a para temperaturas de 275 °C a taxa de corrosão reduz de 2,93 mm/ano (IAT=0) para 1,03 mm/ano (IAT=10).

Zapelini considera que uma possível ação dos ácidos naftênicos sobre a corrosão sulfídrica constitui um fato novo e inesperado, embora a literatura relate esta ação em sistemas aquosos e não aquosos a temperaturas relativamente baixas.

Babaian-Kibala [34] registrou para um mesmo teor de Enxofre (2,4 %) a taxa de corrosão do aço carbono a 260°C reduziu de 0,138 mm/ano para 0,08 mm/ano enquanto que a porcentagem de acidez subiu de 0,33 para 0,48%. Os resultados de NACI indicaram a formação de uma camada de sulfeto de Fe mais protetora.

Devemos considerar, porém que os dados relatados acima foram referentes a teores elevados de enxofre e com materiais ferríticos, o que diferem dos testes atuais.

Por fim, os resultados das análises de superfície não indicaram alteração significativa que pudesse explicar esta hipótese.

- Tempo de ensaio

O tempo de ensaio influencia na coesão dos pites. Quanto maior o tempo de ensaio, maior é a possibilidade da ocorrência desta coesão, o que aumentaria a sensibilidade do ensaio de perda de massa.

Como veremos adiante, apenas 22 % dos corpos de prova apresentaram pites, considerando o tempo de ensaio médio de 95 horas. Porém, este tempo foi decidido em função dos resultados apresentados nas demais teses e em função da quantidade de ensaios necessários e o prazo para realizá-los.

Para confirmação desta hipótese, ensaios de longa duração são requeridos

V.2 – CORROSÃO LOCALIZADA OBTIDA NOS TESTES DE LABORATÓRIO.

V.2.1 – Taxas de corrosão

Observamos que apenas 22,3 % corpos de prova testados apresentaram corrosão localizada (pites). Deste total, 67% ocorreram nos corpos de prova instalados na fase vapor (condensador) e 33 % nos instalados na fase líquida.

A tabela 19 a seguir indica os valores de taxas de corrosão localizada para os corpos de prova ensaiados

TABELA 19 – Resultados de taxa de corrosão localizada dos ensaios utilizando Petróleo Natural

CÓDIGO DO ENSAIO	IAT (*)	MEIO	material	CP	Tempo (h)	Profund.m máxima de pits (mm)	Taxa corrosão (mm/ano)
69	3,33	VAPOR	TP 316	316-27	95,5	0,025	2,29
			TP 410	410 b4-43	95,5	0,080	7,34
			TP 410	410 b4-44	95,5	0,088	8,07
75	7,98	VAPOR	TP 410	B4-45	94	0,115	10,72
			TP 316	316-30	94	0,025	2,33
		LÍQUIDO	TP 317	317-17	94	0,020	1,86
77	3,53	VAPOR	TP410	B4-47	91,5	0,040	3,83
			TP316	316-32	91,5	0,034	3,26
			TP317	317	91,5	0,016	1,53
		LÍQUIDO	TP 410	4-99	91,5	0,022	2,11
			TP410	4-98	91,5	0,033	3,16
			TP317	317-19	91,5	0,045	4,31
78	7,96	VAPOR	TP 316	316-33	93	0,023	2,17
			TP 317	317-17	93	0,030	2,83
			TP410	B-4-48	93	0,025	2,35
		LÍQUIDO	TP 317	317-23	93	0,035	3,30
			TP317	317-22	93	0,011	1,04
79	3,73	VAPOR	TP 410	4-52	93	0,098	9,23
			TP 410	4-53	93	0,116	10,93
		LÍQUIDO	TP 410	4-104	93	0,045	4,24
			TP410	4-54	92	0,047	4,48
81	5,80	VAPOR	TP 410	4-55	92	0,038	3,62
			TP317	317-21	92	0,020	1,90
			LÍQUIDO	TP316	316	92	0,015
83	3,18	VAPOR	TP 410	4-106	92	0,020	1,90
			TP 410	4-57	86	0,033	3,36
		LÍQUIDO	TP316	316-39	86	0,015	1,53
87	5,07	VAPOR	TP316	316-76	86	0,010	1,02
			TP316	316 -44	92,5	0,030	2,84
			TP317	317-23	92,5	0,020	1,89
			TP 410	4-59	92,5	0,132	12,50
91	6,90	VAPOR	TP 410	4-60	92,5	0,130	12,31
			TP 410	4-63	93	0,093	8,76

(*) mg KOH/g

V.2.2 – Aspecto visual dos pites

Com o objetivo de registrar uma visão geral dos corpos de prova no que concerne ao aspecto físico da superfície submetida aos testes da Autoclave, colocamos a seguir a figura 35 como referência.

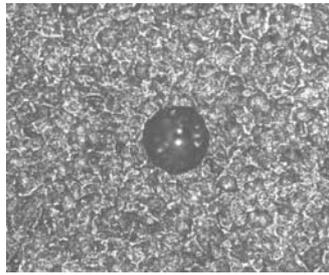


IAT= 4,5 fase vapor IAT= 4,5 – fase vapor IAT = 7 fase líquida

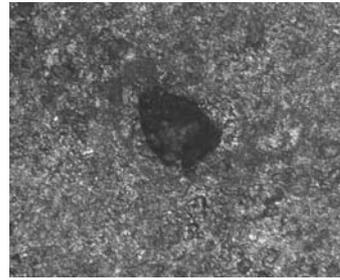
FIGURA 35 – Vista geral dos corpos de prova que apresentaram corrosão localizada

Todos os pites que apresentaram a maior profundidade foram fotografados através de microscópio com aumento de 100 x.

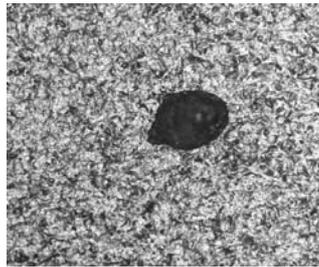
Segue a seguir as respectivas fotografias dos três mais críticos pites de cada material, a exceção do Inconel que não apresentou este tipo de ataque.



E-69 – IAT = 3,33

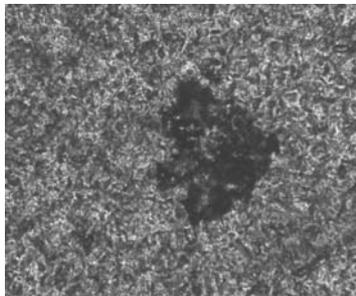


E-79 – IAT=3,73

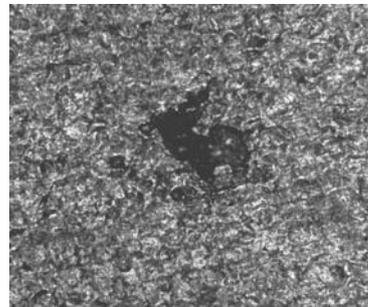


E-75 – IAT = 7,98

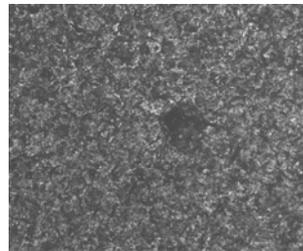
FIGURA 36– Microscopia dos pites referente ao material TP 410 fase vapor



E-69 – IAT = 3,33

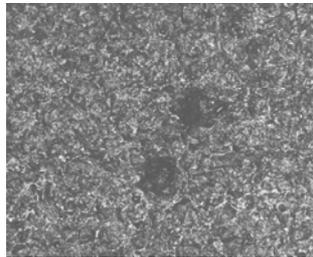


E77 – IAT = 3,53

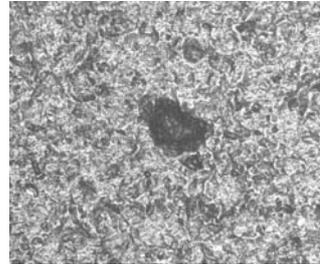


E-87 – IAT = 5,07

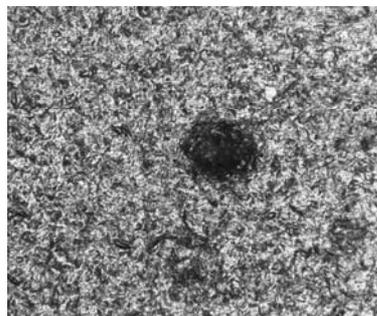
FIGURA 37 – Microscopia dos pites referente ao material TP 316 fase vapor



E-87 – IAT = 5,07



E-81 – IAT = 5,80



E-78 – IAT = 7,96

FIGURA 38 – Microscopia dos pites referente ao material TP 317 fase vapor

V.2.3 – Índice de criticidade

De modo a avaliar a criticidade do ataque corrosivo por tipo de material, foi realizada uma classificação numérica, definida como Índice de Criticidade (IC).

Primeiramente foram atribuídos fatores ponderais (p) conforme definido a seguir, em função da área que apresenta pites em relação à área total do corpo de prova.

A: peso (P) = 5 (área com pites correspondente a 60% da área total do CP)

B : peso(P) = 3 (área com pites entre 30 a 60% da área total do CP)

C: peso (P) = 1 - área com pites menor que 30% da área total

O parâmetro denominado Índice de Criticidade (IC), possui a fórmula indicada a seguir.

$$IC = \Sigma (P \times n) \quad (13)$$

onde: n é o número de corpos de prova que apresentam pites por classe de material

P é o fator ponderal definido acima

Analisando por microscopia todos os corpos de prova que apresentaram pites, consolidamos os resultados da aplicação deste critério na tabela a seguir:

TABELA 20 – Índice de Criticidade dos corpos de prova que apresentaram corrosão localizada

Índice de Criticidade								
material	410		316		317		Inconel	
condição	vapor	liquido	vapor	liquido	vapor	liquido	vapor	liquido
A	25	5	10					
B	6					3		
C	5	3	8	3	4	3		
IC	36	8	18	3	4	6	0	0

O gráfico a seguir sintetiza dos resultados acima apresentados.

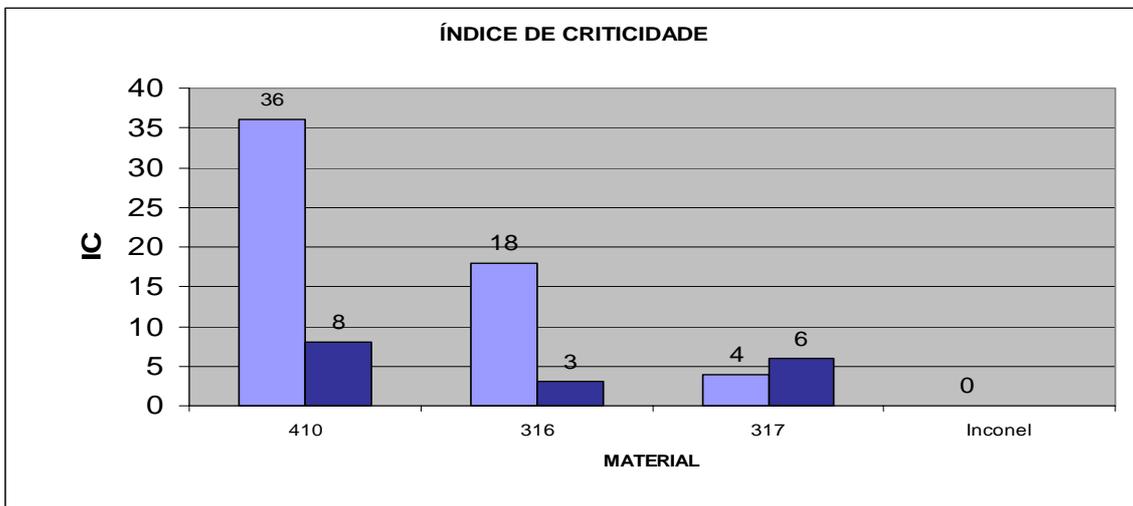


FIGURA 39 – Consolidação do índice de Criticidade por tipo de material testado

Os resultados acima mostram que:

- A fase vapor se mostrou mais crítica que a fase líquida à exceção do material TP 317. Estes resultados demonstram que para corrosão localizada tem maior probabilidade de ocorrer em fase vapor, o que se verifica na prática, já que a corrosão de internos de torres de processo (cujos meios não possuem velocidade) é predominante por pites. Pelo procedimento de teste, os gases saem da autoclave propriamente dita e são resfriados a 57° C no condensador sem que ocorra o efeito da velocidade pois os corpos de prova estão estáticos na autoclave.

- O material TP 410 apresenta maior IC, significando que o mesmo não é adequado para aplicação em acidez elevada. Veremos à frente que este material também apresenta taxas de corrosão mais elevadas que os demais materiais

- Os resultados do TP 316 indicam que o IC mais elevado na fase vapor que o material TP 317.

- O material Inconel 625 não apresentou qualquer tipo de corrosão localizada nos corpos de prova ensaiados.

Considerando os resultados apresentados na tabela 19 acima, colocamos a seguir, em gráfico, os resultados mais significativos em termos de taxa máxima de corrosão (TP 410, TP 316 e TP 317 fase vapor)

V.2.4 – Resultados de corrosão localizada no material TP 410 fase vapor

A figura a seguir mostra os resultados de profundidade máxima de pites observados nos corpos de prova em material TP 410

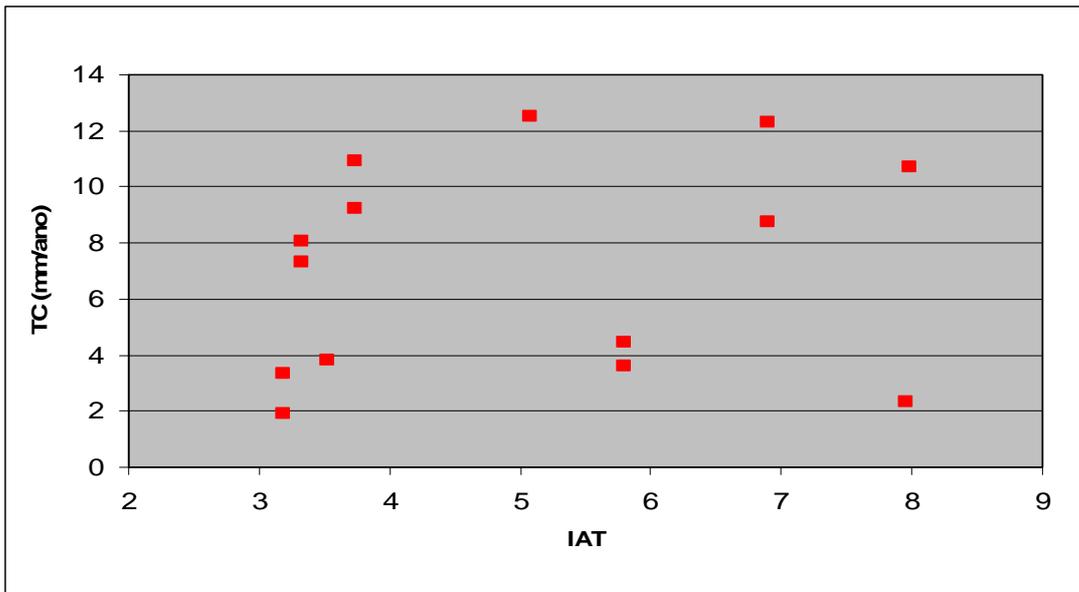


FIGURA 40– Taxa de corrosão localizada do TP 410 fase vapor

Podemos observar que não existe correlação linear entre os pontos, que representam a distribuição das profundidades máximas de pites. Porém, é importante ressaltar que **57 % dos resultados possuem valores acima de 6,0 mm/ano**, valores estes incompatíveis com os tempos esperados de campanha para os equipamentos de processo.

Segundo **AZIZ [50]**, uma das possíveis razões para esta perda de reprodutividade dos dados de profundidade máxima de pite pode estar relacionada a um grande número de variáveis consideradas de menor importância que se comportam de forma randômica e que interferem no resultado. Estas variáveis menos críticas podem ser falhas microscópicas, comportamento do filme de óxido, dentre outras.

Segundo **AZIZ [50]**, foi observado que a distribuição de pites em uma larga quantidade de amostras de Alumínio pode ser aproximadamente representada pela Distribuição de Poisson, enquanto que, as medidas de profundidades máximas de pites, a teoria estatística de Valores Extremos é aplicável.

Para esta tese, em função do reduzido espaço amostral não foi possível analisar estatisticamente os resultados de profundidades máximas de pites. Para o caso dos corpos de prova em TP 410, foi possível verificar se os pites encontrados se ajustam estatisticamente a uma distribuição de Poisson, foi realizada a medição de todos os pites neste material e elaborado a tabela 21 que relaciona a frequência versus profundidade de pites.

TABELA 21: Frequência de profundidades de pites em corpos de prova material TP 410 submetidos a testes da autoclave.

Profundidade de PITES	RANK	Média da Faixa	FREQUÊNCIA					
			Ensaio					
			E-69 IAT=3,33	E-79 IAT=3,73	E-81 IAT=5,80	E-87 IAT=5,01 (S alto)	E-91 IAT=6,9	E-78 IAT=7,96
0,020-0,035	0	0,027	55	37	34	4	0	22
0,036-0,050	1	0,043	95	62	12	18	0	19
0,051-0,065	2	0,058	85	85	8	14	0	20
0,066-0,080	3	0,073	15	50	0	6	0	7
0,081-0,095	4	0,088	9	25	0	5	3	5
0,096-0,110	5	0,103	0	4	0	2	1	3
0,111-0,125	6	0,118	0	1	0	1	1	1

O gráfico da figura 41, mostra a curva de distribuição de profundidade de pites em relação a frequência encontrada por cada teste.

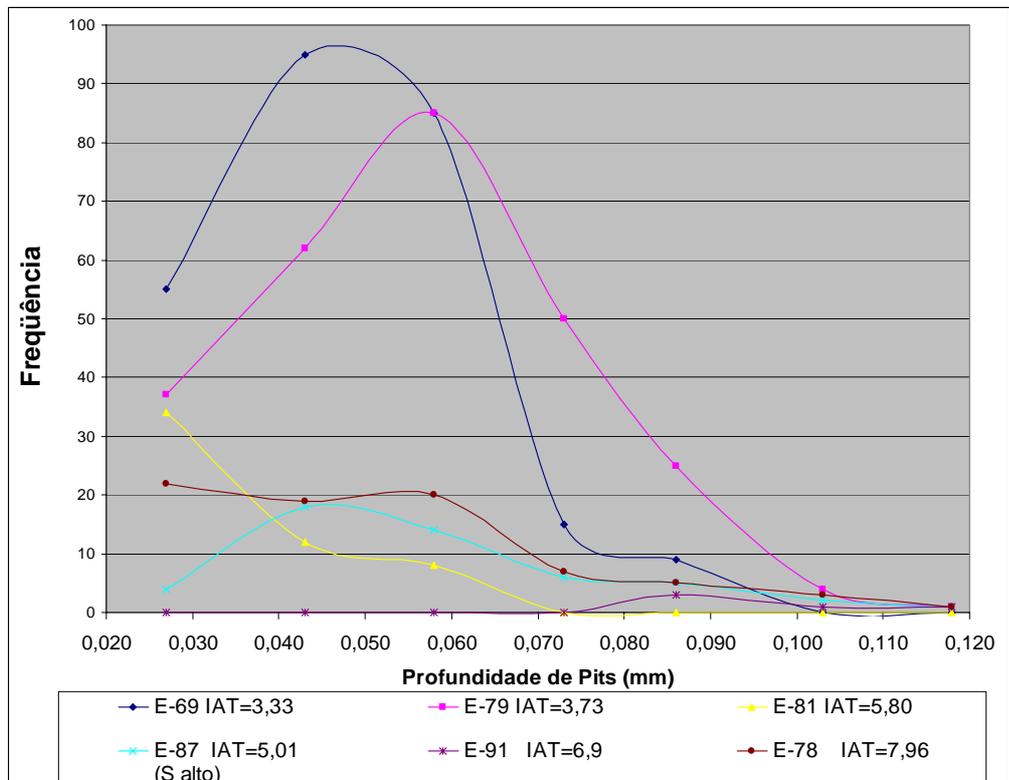


FIGURA 41– Curva de distribuição de profundidade de pites dos corpos de prova em TP 410 fase vapor

De modo a verificar se estes dados se ajustam na Distribuição de Poisson foi realizado o teste de aderência para o seguinte teste de hipóteses:

H_0 : A distribuição é Poisson

H_1 : A distribuição não é Poisson

Para o teste de aderência foi utilizado como critério de aceitação a Distribuição χ_2 . Para tal foi realizado o cálculo das frequências esperadas pela Distribuição de Poisson e verificado o valor de χ_2 calculado com o valor de χ_2 determinado na tabela com risco α de 5%.

Os resultados estão consolidados na tabela a seguir

TABELA 22: Teste de Aderência para verificação da distribuição de pites nos corpos de prova TP 410.

TESTE DE ADERÊNCIA ($\alpha = 5\%$)											
E-69 IAT=3,33		E-79 IAT=3,73		E-81 IAT=5,80		E-87 IAT=5,01 (S alto)		E-91 IAT=6,9		E-78 IAT=7,96	
fesp	fobs	fesp	fobs	fesp	fobs	fesp	fobs	fesp	fobs	fesp	fobs
68,10	55	39,43	37	32,15	34	7,20	4	Não atendido o critério de fesp>5		17,29	22
90,97	95	74,97	62	16,67	12	13,80	18			25,83	19
60,76	85	71,28	85	5,18	8	13,24	14			19,29	20
27,06	15	45,18	50			8,47	6			14,52	16,00
11,99	9	21,48	25			6,12	8				
		10,76	5								
gl	4	gl	5	gl	2	gl	4	gl		gl	3
χ^2_{tab}	9,48	χ^2_{tab}	11,07	χ^2_{tab}	5,99	χ^2_{tab}	9,48	χ^2_{tab}		χ^2_{tab}	7,81
χ^2_{cal}	18,47	χ^2_{cal}	9,2	χ^2_{cal}	2,94	χ^2_{cal}	4,02	χ^2_{cal}		χ^2_{cal}	3,26
H ₀	RJ	H ₀	AC	H ₀	AC	H ₀	AC	H ₀		H ₀	AC

Legenda: AC - Hipótese nula aceita
 RJ - Hipótese nula rejeitada
 fesp - frequência esperada
 fobs - frequência observada

Podemos observar na tabela que na maioria dos corpos de prova, a distribuição dos pites obedece a lei de distribuição de Poisson, com o risco de 5%. O teste E-81 não apresentou quantidade de pites suficiente para que fosse realizado o teste de hipóteses. O ensaio E-68 foi o único que resultou em rejeição à hipótese nula.

V.2.5–Corrosão localizada no material TP 316 fase vapor

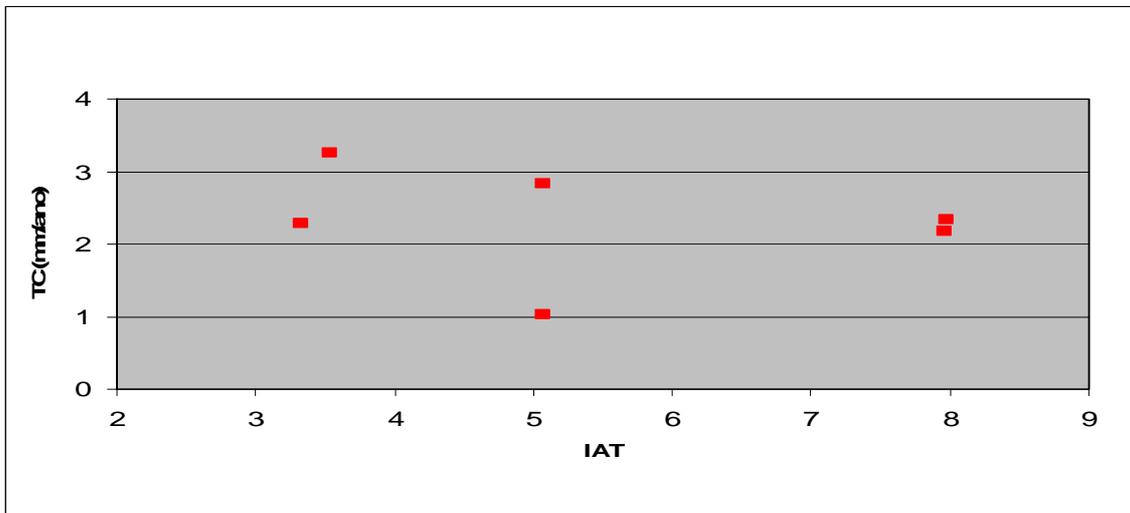


FIGURA 42 – Taxa de corrosão localizada do TP 316 fase vapor

Em comparação aos resultados encontrados para o material TP 410 na fase vapor, o material TP 316 apresentou resultados bastante favoráveis. É importante destacar que os valores encontrados na faixa de 1,02 a 3,26 mm/ano são valores superiores aos encontrados para a taxa de corrosão uniforme, cujo valor máximo foi de 0,66 mm/ano. Novamente a correlação linear não foi atingida.

V.2.6 – Corrosão localizada no material TP 317 fase vapor

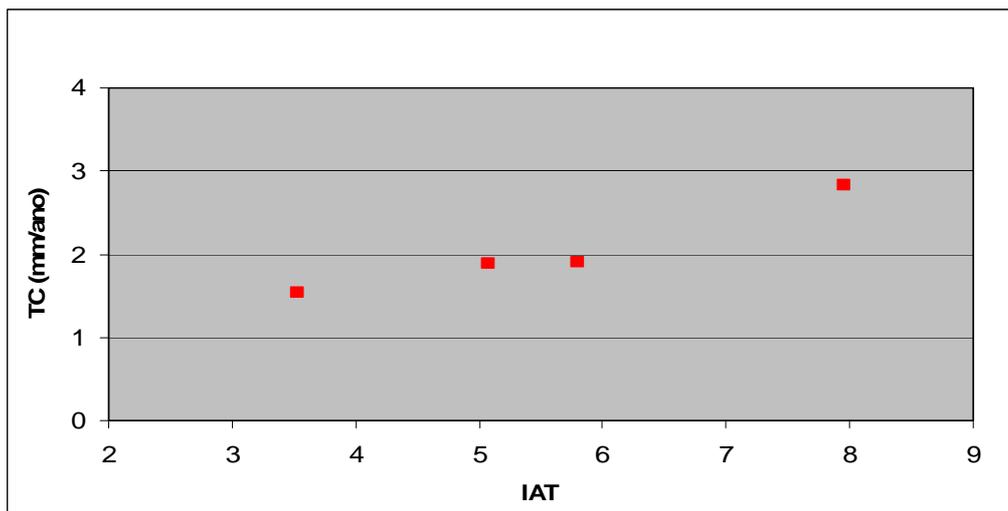


FIGURA 43 – Taxa de corrosão localizada do TP 317 fase vapor

Para o aço TP 317, a figura acima mostra que as taxas de corrosão localizada, em sua maioria, apresentam valores inferiores a 2,0 mm/ano e que este ataque ocorreu em uma reduzida quantidade de corpos de prova.

Em comparação com o material TP 316, mundialmente utilizado, o material TP 317 apresentou taxas de corrosão uniforme quanto localizada menores, sendo portanto recomendável em primeira instância e com toda a prudência que a complexibilidade da corrosão naftênica exige, para a utilização em ambientes com índices de acidez elevados.

V.3 – ANÁLISE DE SUPERFÍCIE DOS CORPOS DE PROVA DE LABORATÓRIO

Os resultados relatados neste capítulo foram coletados do relatório técnico emitido por Freire [52].

V.3.1 – Análise por RBS

O resultado, mostrado na figura 44 a seguir é o espectro obtido a partir de um corpo de prova de aço 316 antes de ser submetido a qualquer tratamento.

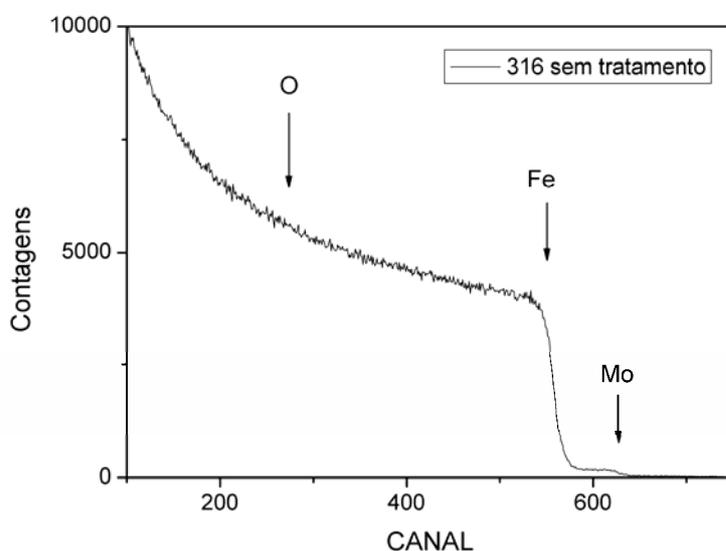


FIGURA 44: Espectro RBS obtido a partir de um corpo de prova de aço 316 antes de ser submetido a qualquer tratamento.

Na figura estão indicadas as posições de alguns elementos encontrados na superfície da amostra, a saber, oxigênio, ferro e molibdênio. Vale lembrar que a técnica não tem resolução em massa para separar o níquel do ferro. O espectro não mostra também nenhum sinal significativo correspondente à presença de carbono ou oxigênio na superfície.

Na figura 45 é mostrado um espectro obtido de uma amostra do mesmo aço após ser submetido ao ensaio 69 (petróleo natural com IAT de 3,3 mg KOH/g).

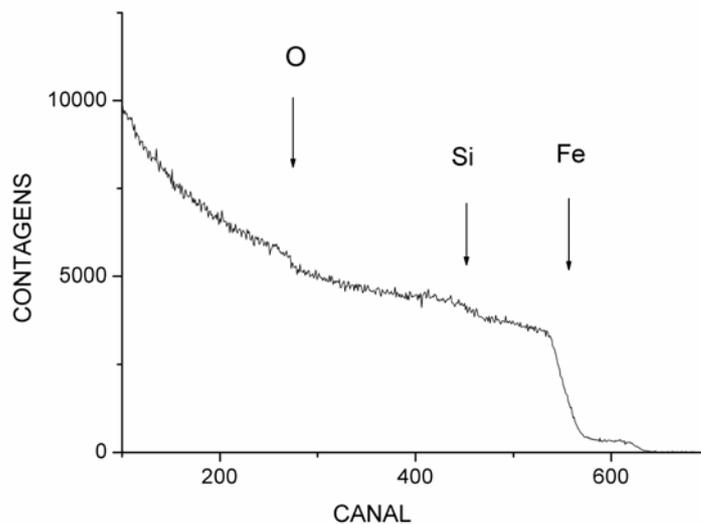


FIGURA 45: Espectro RBS obtido a partir de um corpo de prova de aço 316 após de ser submetido ao ensaio 69.

Fica claro a presença na superfície da amostra de grandes quantidades de oxigênio e silício, provenientes do tratamento por jato de partículas de sílica (SiO_2) a que foram submetidos os corpos de prova antes dos ensaios da autoclave. Isso inviabiliza a análise da presença de camadas de óxidos a partir da concentração de oxigênio na superfície ainda que usando técnicas nucleares de maior sensibilidade. Os resultados obtidos para os diferentes materiais inoxidáveis (TP 410, TP 316 e TP 317) foram os mesmos.

Com relação ao Inconel 625, a figura a seguir mostra a maior concentração de molibdênio, que aparece por volta do canal 650. Também para este material, a presença de Sílica influenciou negativamente no resultado do ensaio.

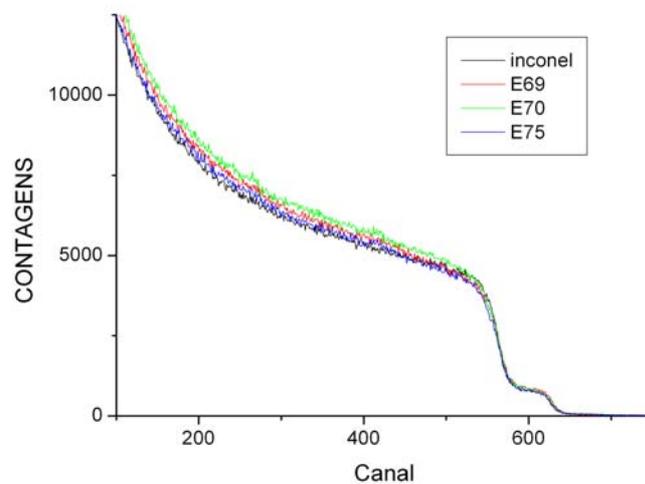


FIGURA 46: Espectros RBS obtidos a partir de corpos de prova de Inconel. Para efeitos de comparação, os espectros obtidos do corpo de não corroído também são mostrados.

Outro ponto de destaque é a ausência de carbono (que estaria indicado por volta do canal 200) o que mostra que o procedimento de limpeza removeu parcela significativa do óleo originalmente presente na amostra. Entretanto, não pode ser descartada a presença de camadas finas de óleo, espessuras menores que 30 nm, dada a baixa sensibilidade da técnica de RBS para elementos leves presentes na superfície de amostras de metal.

Como principais comentários sobre a análise de RBS, temos:

- A remoção de óleo foi bem sucedida reduzindo significativamente a quantidade do contaminante na superfície das amostras submetidas a ensaios.
- O tratamento com jato de sílica deixa resíduos na superfície da amostra, revelado pela presença de oxigênio e silício nos espectros de RBS. Isto impede a quantificação de qualquer possível camada de óxidos a partir do perfil de concentração de oxigênio.
- O perfil de molibdênio em todas as amostras ficou inalterado, mostrando que a camada modificada tem espessura menor que a resolução em profundidade da técnica, que no caso de amostras de metal e para a geometria de detecção utilizada, é de 20 nm.

- Para a segunda série de ensaios decidiu-se não fazer a análise por RBS em função da contaminação mencionada acima.

V.3.2 – Análise por XPS

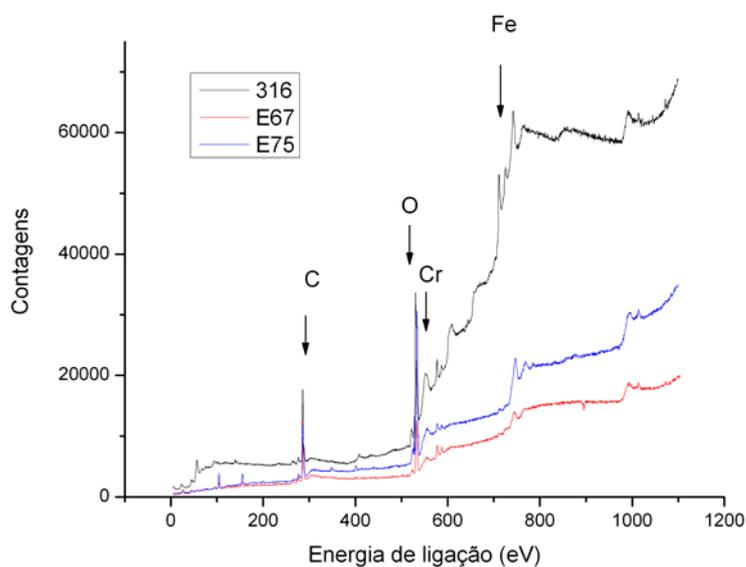
São dois os tipos de medidas que foram realizadas. A primeira de baixa resolução permite a obtenção do espectro completo e a partir deste espectro a identificação dos elementos presentes na superfície da amostra. A segunda de alta resolução e que consiste na análise detalhada do fotópico de cada elemento o que permite medir largura de linha e distância entre picos, características estas que permitem a determinação do estado químico destes elementos.

Um exemplo típico da primeira medida são os espectros apresentados nas Figuras 47 a 50, onde os resultados da análise de corpos de prova estão apresentados.

Na figura 47, as setas indicam a posição de alguns elementos que se destacam nos espectros: carbono por volta de 280 eV de energia de ligação e oxigênio por volta de 530 eV de energia de ligação. A intensidade dos picos é proporcional à concentração dos elementos na superfície da amostras. A presença de carbono e oxigênio é muito comum nos espectros de XPS e isso decorre do fato da amostra ter sido exposta ao ar antes de ser introduzida na câmara de análise. Em condições normais as amostras são submetidas a um processo de desgaste *in-situ* por meio de feixes de íons (argônio de 3-5keV) de modo a remover esta contaminação superficial. No presente caso isso não foi possível já que nestas operações não há como garantir que uma parte da camada da superfície da amostra e que é o objeto de estudo em questão não está sendo removida.

Nos espectros obtidos nas amostras não foi feito qualquer desbaste iônico e a intensidade do sinal de carbono reflete, além da contaminação ambiental, a presença de resíduos de óleo que não foram totalmente removidos pela limpeza em ultrassom.

Os sinais de oxigênio e do silício em torno de 100eV são provenientes de duas fontes: esferas de sílica que ficam implantadas na superfície da amostras após a limpeza por jato de sílica antes dos ensaios na autoclave e a contaminação com óleo e a exposição ao ar antes da mesma ser introduzida na câmara de XPS. **Esta contaminação interferiu significativamente na análise quantitativa da composição superficial dos corpos de prova.**



Nota: Para efeitos de comparação, o espectro obtido do corpo de não corroído também é mostrado. Os degraus sucessivos que são observados no espectro são devidos ao espalhamento múltiplo dos fotoelétrons na camada superficial da amostra. Os fotopicos mais importantes estão indicados por setas.

FIGURA 47: Espectros XPS obtidos a partir de corpos de prova de aço 316 submetidos a diversos ensaios da Autoclave.

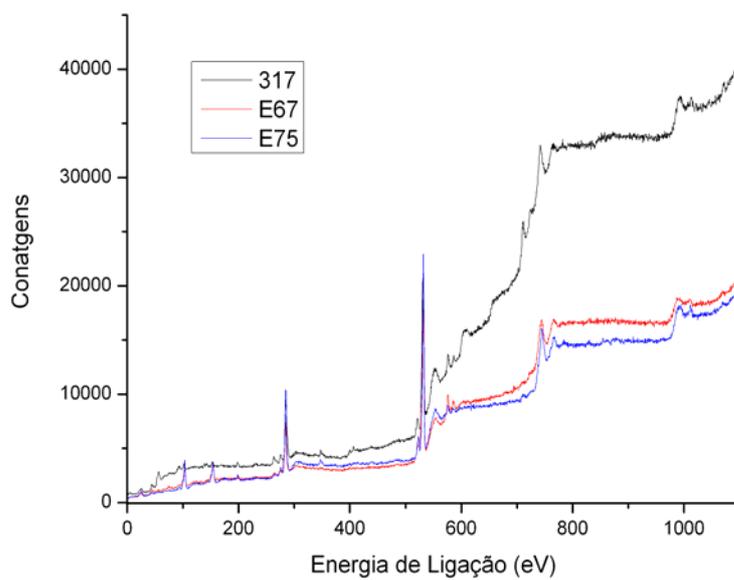
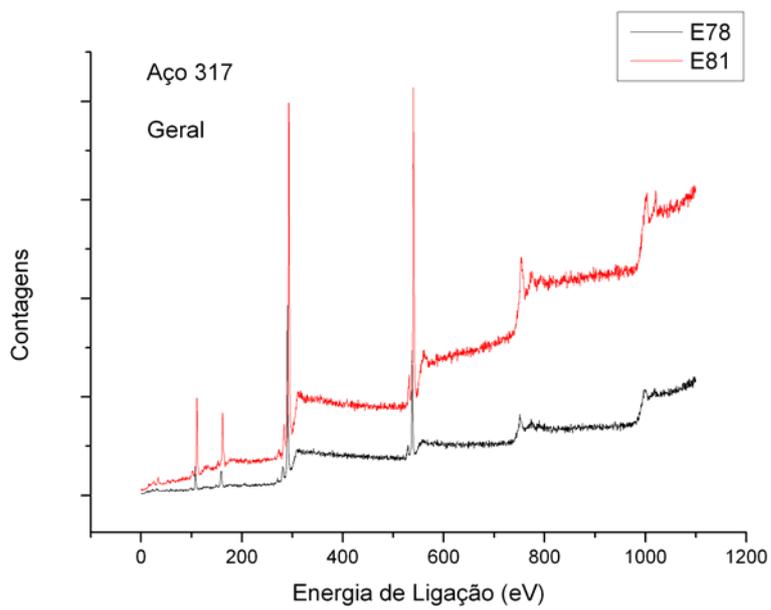


FIGURA 48: Espectros XPS obtidos a partir de corpos de prova do aço TP 317 submetidos a diversos ensaios da Autoclave.

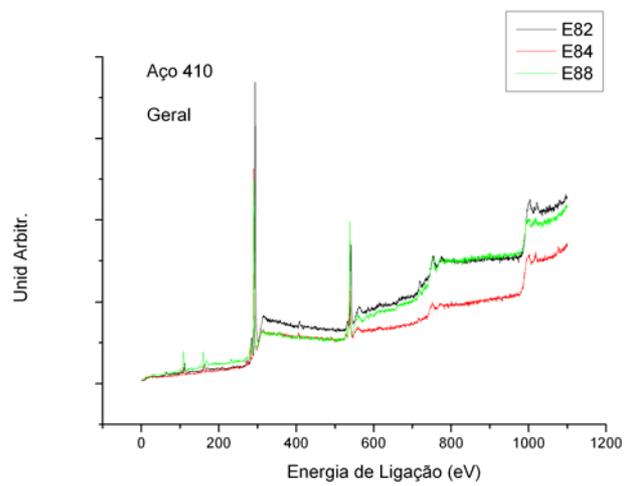
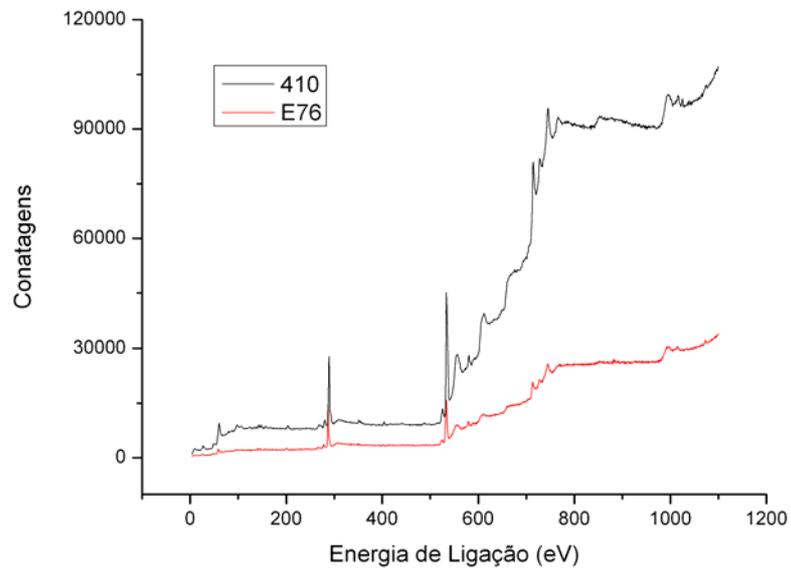


FIGURA 49: Espectros XPS obtidos a partir de corpos de prova de aço 410 submetidos a diversos ensaios da Autoclave.

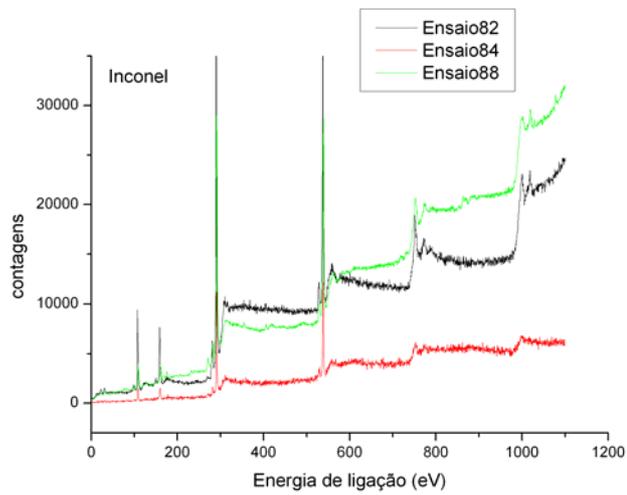
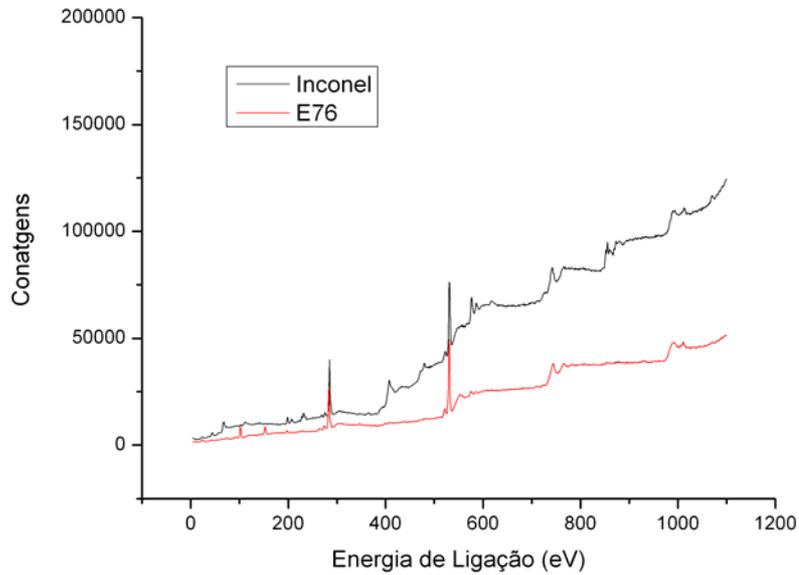


FIGURA 50: Espectros XPS obtidos a partir de corpos de prova de Inconel submetidos a diversos ensaios da Autoclave.

A análise a seguir foi realizada considerando os elementos de interesse para o estudo do processo de corrosão naftênica, a saber, ferro e cromo em todas as amostras de TP 316 e TP 317, molibdênio e níquel nas amostras de Inconel. Os picos de carbono e oxigênio, apesar de medidos não acrescentam informação relevante ao entendimento do processo de corrosão ocorrido em vista da contaminação presente. A posição do pico do carbono é usada como uma calibração em energia dos demais espectros.

Não foram detectados sinais de enxofre nas amostras. Vale ressaltar que mesmo não sendo detectado enxofre, não significa que não houve sulfetação, principalmente no ensaio E-87 (com 3,1 % de S), pois a técnica de XPS possui baixa sensibilidade para a detecção deste elemento químico (S).

V.3.2.1 – Análise da superfície do material TP 316

A figura a seguir mostra o espectro relativo ao cromo em corpos de prova de aço TP 316. Os espectros estão deslocados de modo a facilitar a sua visualização. Da distância entre os picos é possível determinar a família de óxido dominante: Cr_2O_3

Cromo

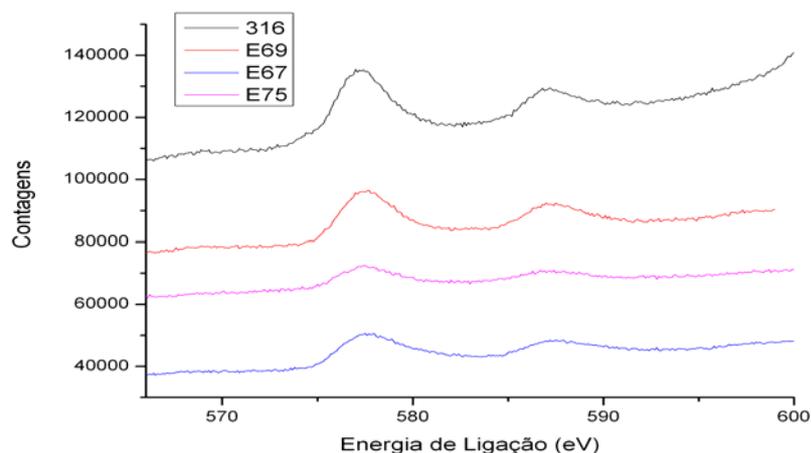


FIGURA 51: Espectros XPS do cromo obtidos a partir de corpos de prova de aço 316 submetidos a diversos ensaios na Autoclave.

Dos espectros acima, fica claro também que a intensidade do sinal do cromo não é afetada de modo significativo pelo ataque corrosivo a que foram submetidas as amostras. Esse fato pode ser interpretado como sendo um indicativo de que o cromo fica preservado na superfície do material.

Na figura a seguir mostramos o espectro relativo ao ferro em corpos de prova de aço 316. Foi determinada a família de óxido dominante: Fe_2O_3 . Os espectros estão deslocados de modo a facilitar a sua visualização.

Ao contrário do observado para o cromo, o sinal do ferro praticamente desaparece em todos os ensaios realizados.

Ferro

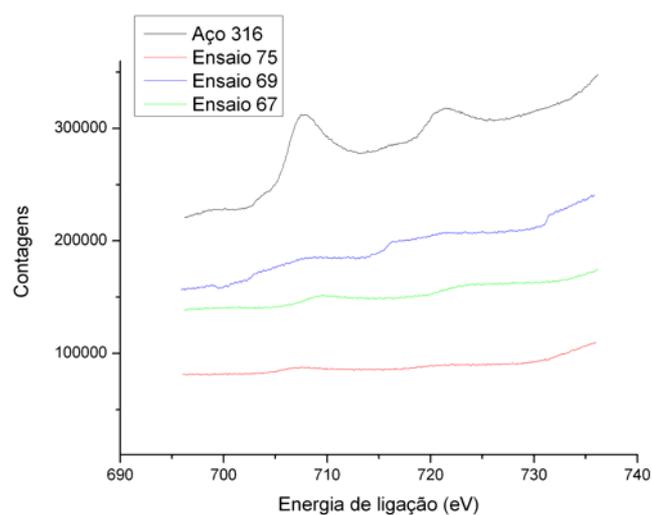


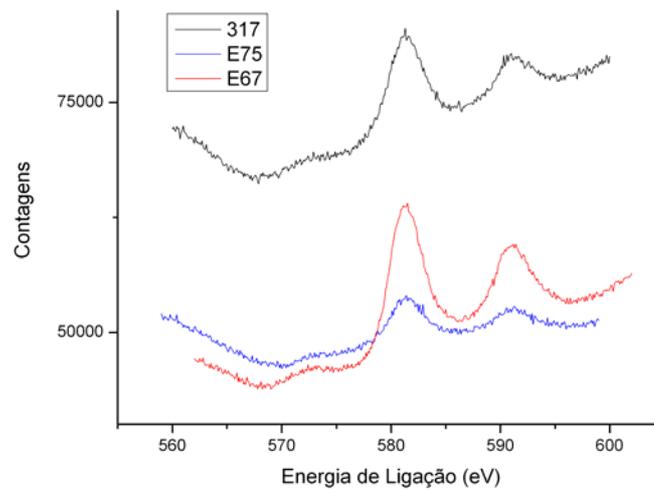
FIGURA 52: Espectros XPS do ferro obtidos a partir de corpos de prova de aço TP 316.

Resultados semelhantes foram obtidos para os demais corpos de prova do mesmo material.

V.3.2.2 – Análise da superfície do material TP 317

A seguir mostramos os espectros obtidos de algumas amostras selecionadas de aço TP 317.

Cromo



Ferro

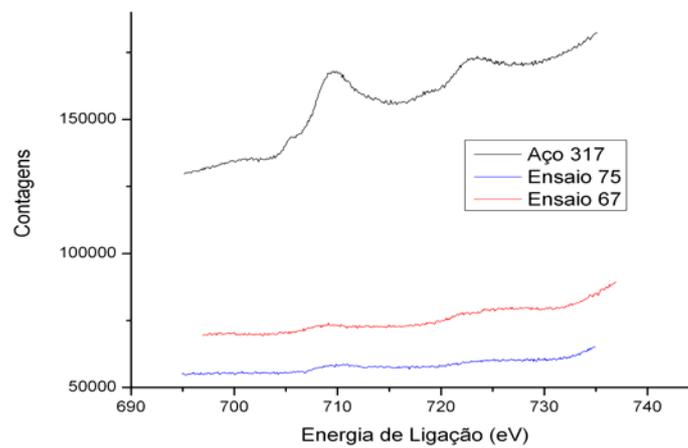
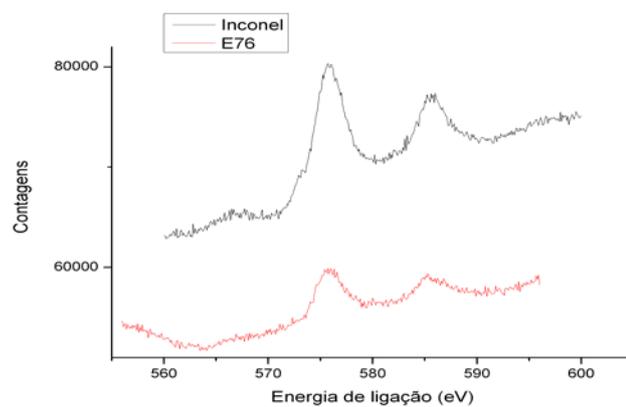


FIGURA 53: Espectros XPS do Cromo e Ferro obtidos a partir de corpos de prova de aço 317 submetidos a diversos ensaios de corrosão.

Podemos observar na figuras 53 acima que o resultado da análise do material TP 317 foi semelhante ao material TP 316, pois o teor de cromo não reduz enquanto que ocorre a redução do teor de Fe.

V.3.2.3 – Análise de superfície do material Inconel 625

Cromo



Ferro

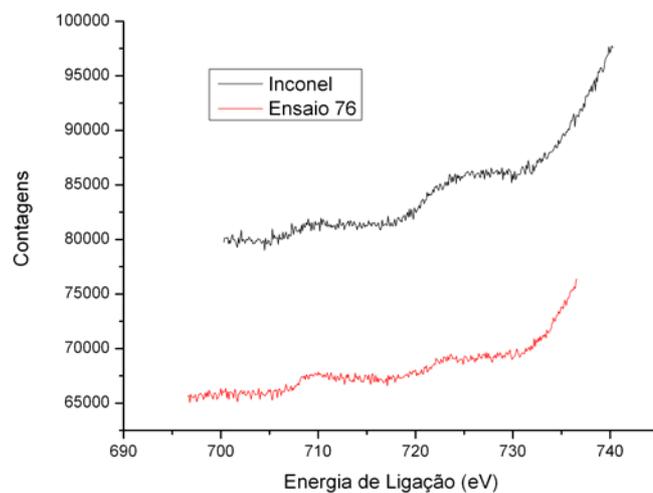


FIGURA 54: Espectros XPS obtidos a partir de corpos de prova de Inconel.

Quanto às amostras de Inconel, temos um comportamento um pouco diferente, com o cromo, sempre na forma de óxido, aproximadamente constante e alguma redução do ferro, também oxidado. Esse comportamento foi observado para todas as amostras. A não redução do ferro pode ter sido influenciado pela reduzida quantidade deste elemento na composição química do material.

A significativa presença de molibdênio na liga faz com que seja necessária a análise desse elemento. Entretanto, não é trivial a correlação entre o molibdênio e os demais elementos. Na figura 55 mostramos a análise da amostra submetida ao ensaio 76 onde o molibdênio desaparece completamente.

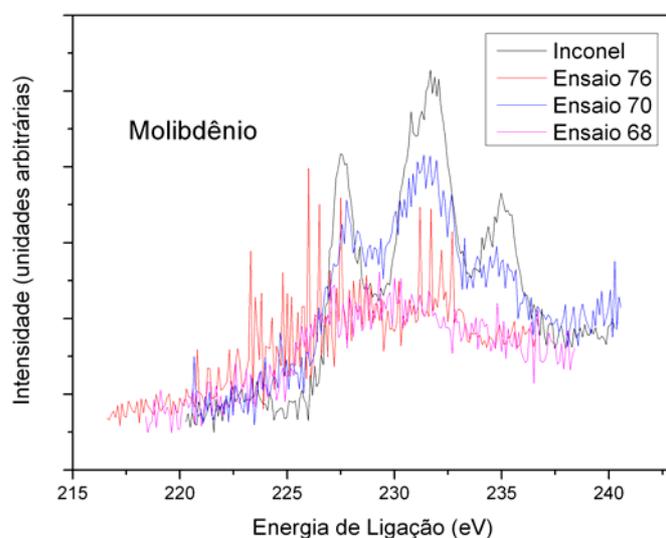


FIGURA 55: Espectros XPS do Molibdênio obtidos a partir de corpos de prova de Inconel.

A seguir mostramos uma seqüência de espectros de molibdênio obtidos a partir de corpos de prova submetidos a diferentes ensaios. Assim, se encontramos molibdênio na

amostra submetida aos ensaios 70 e 88, ela está praticamente ausente nas amostras submetidas aos ensaios 76, 68, 82 e 84.

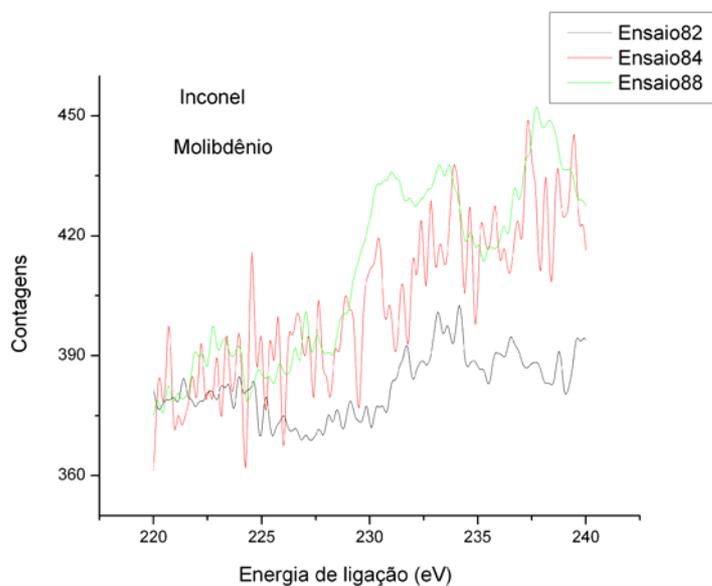


FIGURA 56: Espectros XPS do Molibdênio obtidos a partir de corpos de prova de Inconel submetidos a diversos ensaios.

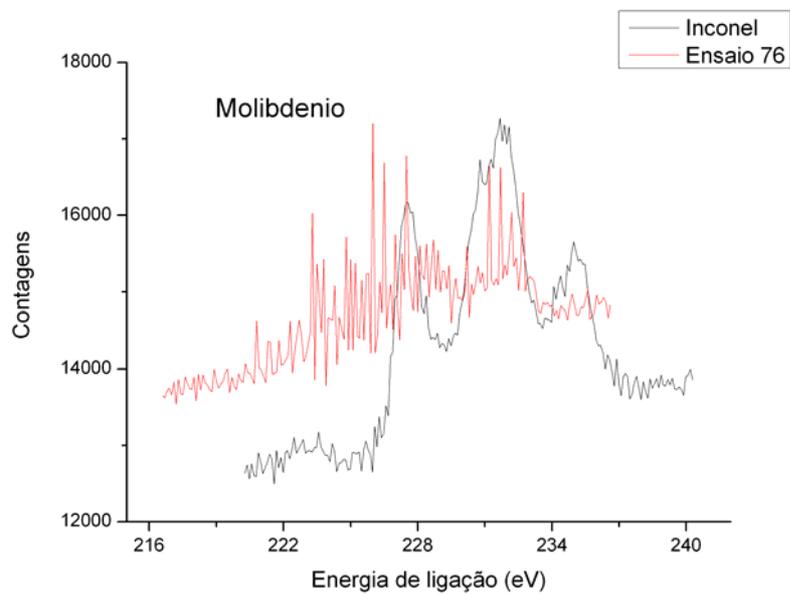


FIGURA 57: Espectros XPS do Molibdênio obtido a partir de corpos de prova de Inconel submetidos a diversos ensaios

NÍQUEL

Para o caso do Inconel, observamos a redução do teor de Níquel na camada superficial. A figura 58 mostra os resultados obtidos na análise do ensaio 76 .

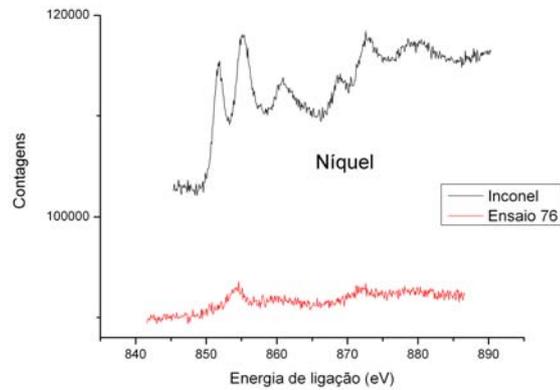


FIGURA 58: Espectros XPS do níquel obtidos a partir de corpos de prova de Inconel submetidos ao ensaio E76

Este comportamento também foi observado nos ensaios E68 e E70 (como ilustra a Figura 59), e ensaios E82, E84 e E88.

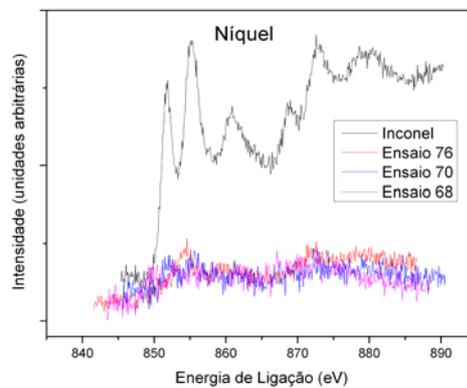


FIGURA 59: Espectros XPS do níquel obtidos a partir de corpos de prova de Inconel submetidos a diversos ensaios na Autoclave

V.3.2.4– Discussão dos resultados de análise de superfície para todos os materiais testados.

A partir dos espectros de XPS é possível obter a composição da superfície das amostras, desde que se usem os fatores de sensibilidade para cada elemento. Para isso foi considerado as áreas do fotópico correspondente a cada elemento (após a subtração do fundo usando o programa XPSPEAK41) e corrigi-la pelo fator correspondente. Assim a concentração é dada por

$$N_j = A_j/S_j / \sum_i (A_i/S_i) \quad (19)$$

onde A_j é a área do fotópico de interesse e S_j o seu fator de sensibilidade. Os fatores usados são os que se encontram no relatório técnico elaborado por **Freire [52]**

A contaminação superficial, pelo carbono e pelo silício, já comentada anteriormente, sendo relevante, faz com que tenhamos erros importantes na determinação destas concentrações relativas e os resultados devem ser tomados como sendo apenas uma tendência e não como a concentração propriamente dita. Por isso, foi considerada a redução percentual em relação ao teste em branco e não o valor real calculado.

A tabela, a seguir, mostra esta redução percentual por elemento químico e por ensaio.

TABELA 23: Redução percentual em relação ao teste em branco dos elementos químicos encontrados nas amostras ensaiadas.

Material	ensaio	Redução percentual em relação teste em branco (%)			
		Mo	Cr	Fe	Ni
INCONEL	E68	50,0	0,0	0,0	80,0
	E70	62,5	0,0	0,0	80,0
	E76	100,0	0,0	0,0	80,0
	E82	50,0	0,0	0,0	84,0
	E84	100,0	0,0	50,0	80,0
TP 317	E67	nota 1	0,0	81,3	nota 1
	E69	nota 1	0,0	90,0	nota 1
	E75	nota 1	0,0	50,0	nota 1
TP 316	E67	nota 1	0,0	87,5	nota 1
	E69	nota 1	0,0	79,2	nota 1
	E75	nota 1	0,0	81,7	nota 1

(1)No caso dos aços 317 e 316, o sinal do níquel e do Molibidênio está da ordem do limite de detecção da técnica para amostras de aço, em especial, devido à contaminação com petróleo e sílica.

Estes resultados corroboram com os resultados descritos em V.3.2.1 a V.3.2.3, ou seja:

- não foi detectada a redução do Cromo em nenhum ensaio;
- houve redução em torno de 80% de Ni nos corpos de prova de Inconel 625;
- houve redução de Fe, que variou entre 50 e 90%, em todas as amostras dos materiais TP 316 e TP 317. Este comportamento não foi observado no Inconel
- a avaliação do Ni e do Mo para os materiais TP 316 e TP 317 não foi realizada em função do limite de detecção da técnica de XPS;
- houve redução de Mo, entre 50% e 100%, nas amostras de Inconel. Em função de o molibdênio ser o elemento químico central desta tese, foi elaborado um comparativo da redução percentual do teor deste elemento em relação ao teste em branco versus o IAT do respectivo teste, conforme ilustra a figura 60 a seguir.

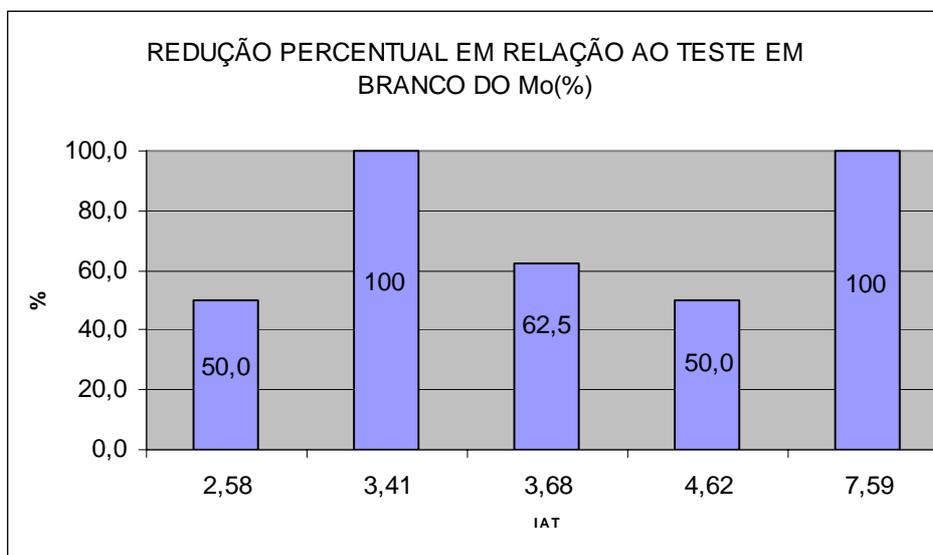


FIGURA 60: Redução percentual de molibdênio da camada de Inconel

As considerações descritas a seguir têm por objetivo explicar os resultados obtidos na tabela 23. Porém, em função da característica da camada (fina e solúvel), das limitações da técnica empregada e da influência das contaminações que ocorreram nos corpos de prova, estas hipóteses devem ser melhor analisadas em teses futuras.

- Caso do aço Inoxidável

Como já mencionado no capítulo II, vários trabalhos mostram que camadas superficiais que contém cromo apresentam características protetoras e aderentes [41] e [42]. Como as análises de superfície não detectaram remoção do cromo em todos os ensaios efetuados, é de se esperar que esta camada de cromo se mantêm estável na presença do ácido naftênico, protegendo o material.

Já a remoção de grande quantidade de Fe, conforme mostrado na tabela 23, indica que está ocorrendo a formação de naftenato de Fe solúvel ao meio, resultante da reação do Fe metálico e do ácido naftênico, resultados estes coerentes como mencionado em II.3.1.7.

Com relação ao molibdênio e o níquel, é se esperar que estes se comportem como elementos promotores da integridade da camada superficial. Os resultados obtidos de perda de massa e de corrosão localizada comprovam esta hipótese, já que quanto maior a quantidade de Mo e Ni na liga maior é a resistência a corrosão encontrada nos ensaios da autoclave.

Vale lembrar que a avaliação do teor de Mo e Ni para os materiais TP 316 e TP 317 não pode ser realizada em função do limite de detecção da técnica de XPS, porém, a hipótese acima mencionada possui respaldo em dados de literatura.

- Caso do aço Inconel 625

A camada superficial desta especificação difere da camada do aço inoxidável, conforme mencionado no capítulo II. Normalmente camadas ricas em cromo se localizam junto à superfície metálica, enquanto que as camadas intermediárias são ricas em molibdênio e as externas ricas em níquel [42] e [45].

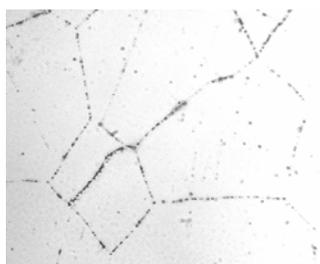
O resultado encontrado na tabela 23, de que não houve redução do teor de cromo nos testes efetuados reforça a mesma consideração descrita para este elemento no aço inoxidável, ou seja, camadas de cromo são estáveis.

A não redução do teor de Fe, também indicada na tabela 23, pode estar relacionada com a reduzida quantidade deste elemento na composição química do Inconel 625 e a conseqüente reação preferencial do ácido naftênico com os demais elementos de maior quantidade na liga (Mo e Ni).

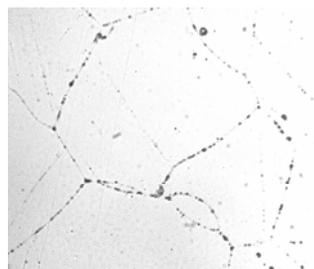
O comportamento do Ni e do Mo parece ser o mesmo que o comportamento do Fe no aço inoxidável, já que houve remoção destes elementos em todas as análises de superfície efetuadas, conforme tabela 23. Neste caso a formação de naftenatos de níquel e de molibdênio, solúveis ao meio, deve ser considerada.

Pelos resultados apresentados, podemos observar que a reação entre o ácido naftênico e o molibdênio metálico está ocorrendo em menor proporção que a reação com o níquel. Porém, conforme figura 60, não houve relação entre a acidez do petróleo e a solubilização deste elemento.

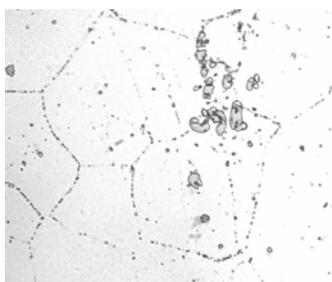
De modo a avaliar se ocorreu alguma forma de degradação metalúrgica no Inconel 625, tal como corrosão intergranular em decorrência de sensitização, que pudesse indicar a razão da redução de Mo e Ni, foram realizadas as metalografias de corpos de prova em branco e dos ensaios E 70 (IAT= 3,68) e E-76 (IAT= 7,59), conforme mostra a figura 61 a seguir.



E-70



E-76



Corpo de prova em branco

FIGURA 61 – Micrografias no Inconel 625

As metalografias indicaram a ocorrência de precipitação carbonetos nos contornos de grão em todas as amostras ensaiadas, inclusive no teste em branco.

Este resultado sugere que ocorreu uma falha no tratamento de solubilização durante a fabricação da chapa, já que podemos verificar o mesmo nível de precipitação ocorreu tanto nos corpos de prova testados na autoclave quanto no corpo de prova sem nenhum ataque corrosivo (em branco). Esta consideração é reforçada pelo fato de que para a família do Inconel 600, a sensitização ocorre entre 540 a 760 °C, temperatura esta superior ao utilizado na autoclave (340°C), o que reforça a hipótese de ocorrência de naftenatos de Ni e Mo.

Neste momento é importante colocar uma questão. Havendo perda de Ni e Mo na camada superficial e que não foram encontradas alterações metalúrgicas após os ensaios, qual é o razão para que o Inconel 625 apresente taxa de corrosão, tanto uniforme quanto localizada, desprezível em relação aos demais materiais testados.

Para tal, é necessário tecer alguns comentários.

- 1- Comparando-se as composições químicas dos materiais, observamos que o Inconel apresenta teores de Ni e Mo mais elevados, teor de Fe reduzido e teor de Cr similares aos teores destes elementos nos inoxidáveis TP 316 e TP 317, conforme tabela 8.
- 2- A redução da taxa de corrosão somente pela redução do teor de ferro não se justifica, pois, podemos observar nas tabelas 8 e 23 que os teores e os níveis de redução do Ni no Inconel e do Fe no Inoxidável são similares para o mesmo período de tempo de teste, indicando que a cinética de corrosão do ácido naftênico com o Ni do Inconel e do Fe no Inox são similares.
- 3- Por exclusão, devemos considerar a importância do papel de Ni e do Mo na redução da taxa de corrosão, já que o cromo é estável em relação aos meios estudados.

Em função das considerações acima mencionadas, sugerimos o seguinte modelo para explicar a reduzida taxa de corrosão no Inconel 625 em relação aos inoxidáveis TP 316 e TP 317.

Pelo fato do Inconel possuir elevados teores de Ni e Mo, parte destes elementos enriquece a camada de cromo, melhorando a sua integridade, através de cristais de Mo-Cr e Ni-Cr, que permanecem na camada e a conseqüente reduzida corrosividade e outra parte destes elementos estaria formando naftenatos de Ni e Mo, que são solúveis ao meio, fato este constatado nas análises de superfície.

Por ser este um estudo pioneiro, pois não há trabalhos recentes de análise de superfície em aços sujeitos a corrosão naftênica, este modelo deve ser validado através de novos ensaios, incluindo a alteração no procedimento de preparação dos corpos de prova de modo a não prejudicar os resultados das técnicas de análise superficiais.

V.4 – LEVANTAMENTO DE DADOS DE CAMPO

Para o levantamento dos dados de campo, foram selecionadas cinco unidades de Destilação de três Refinarias diferentes. Os principais critérios de escolha foram as atuais capacidades operacionais e o processamento de mais de 50% de petróleos ácidos nacionais participantes da carga.

A Tabela 24 apresenta as principais informações sobre as Refinarias e Unidades de Destilação Atmosférica e à Vácuo pesquisadas.

TABELA 24– Capacidade Operacional das Unidades de Processo pesquisadas

REFINARIA	UNIDADE	CARGA DE REFERÊNCIA (m ³ /d) (1)
A	A1	3000
	A2	10.000
B	B1	27.000
	B2	27000
C	C1	36.000

(1) m³/d – m³ de petróleo processado por dia

Para a análise dos dados obtidos, foi necessária a determinação da acidez a que os materiais estiveram submetidos. Para tal, foi levantado o perfil de processamento no último ano visando a determinação da carga padrão para cada Refinaria.

Para o cálculo da acidez por corte, os petróleos processados foram agrupados em 6 grupos de características semelhantes. A tabela 25 a seguir indica as principais propriedades de cada grupo.

TABELA 25– Características dos Grupos de Petróleos processados pela Refinarias pesquisadas

GRUPO	^o API	IAT (mg KOH/g)	% S	Viscosidade@30 ^o C (cSt)	Massa Específica
1	25,5	0,66	0,47	45,4	0,90
2	28,3	0,15	0,44	25,69	0,88
3	19,6	1,09	0,67	233,3	0,93
4	17,8	3,01	0,68	593,0	0,94
5	16,6	0,43	,040	96,5	0,89
6	38,7	0,06	1,08	4,01	0,83

A carga padrão, que representa a proporção média por grupo na carga da Unidade, encontrada para cada Refinaria está definido na tabela 26:

TABELA 26– Carga padrão por Refinaria.

GRUPO	REFINARIA A	REFINARIA B	REFINARIA C
1	-	4,4%	3,2%
2	30,0%	4,3%	4,0%
3	56,3%	61,7%	69,2%
4	1,0%	2,7%	-
5	4,2%	-	12,0%
6	8,5%	26,9%	11,6%

A partir destas cargas padrões de cada Unidade, foi determinada a acidez por corte utilizando um simulador que considera a acidez, densidade e rendimento operacional de cada corte produzido pelo respectivo grupo de petróleo. Estes valores estão registrados na tabela 27 a seguir.

Além destas informações, foram coletadas informações da existência ou não de histórico de corrosão, condições operacionais, especificação de materiais existentes e taxas de corrosão dos principais sistemas de tubulação e serpentinas de fornos atmosféricos e de Vácuo.

Os dados encontrados estão divididos em:

- Levantamento de ocorrência de corrosão (capítulo V.4.1)
- Dados de taxas de corrosão (capítulo V.4.2)

V.4.1 - Levantamento de ocorrência de corrosão

A Tabela 27 consolida todas as informações de condições operacionais, materiais e existência ou não de histórico. Vale ressaltar que, todas as situações, onde houve necessidade de reparos com ou sem alteração de especificação de material, foram classificadas como tendo histórico (letra S na tabela). Não foram registradas situações onde o nível de corrosão encontrado foi classificado como de pequena monta.

TABELA 27– Consolidação dos históricos das Unidades de Processo pesquisadas

HISTÓRICO														
Refinaria		A					B					C		
Unidade		IAT (1)	U-A1		U-A2		IAT (1)	U-B1		U-B2		IAT (1)	U-C1	
Carga de referência (m ³ /d)			3000		10.000			27.000		27.000			36.000	
LOCAL	TEMPER. (°C)		MAT (2)	HIST (S/N)	MAT (2)	HIST (S/N)		MAT (2)	HIST (S/N)	MAT (2)	HIST (S/N)		MAT (2)	HIST (S/N)
Tubos da radiação forno atmosférico	385	0,72	5	N	5	N	0,81	9	S	9	S	0,84	9	S
Linha de transferência forno torre atmosférica	380	0,72	5	N	316	N	0,81	316	S	316	S	0,84	316	S
Tubos da radiação forno de Vácuo	425	0,87	5	N	5	S	1,04	5	S	9	S	1,01	9	S
Linha de transferência forno torre atmosférica	400	0,87	5	N	316	N	1,04	316	N	316	N	1,01	316	N
Internos da torre de Vácuo região GOL (3)	180	1,27	405	N	304	S	1,38	410	N	410	N	1,54	AC	S
Lining do Costado da região de GOL (3)	180	1,27	405	N	AC	S	1,38	AC	N	AC	N	1,54	AC	S
Internos da torre de Vácuo região GOP (4)	280	1,25	405	N	304	N	1,50	410	N	410	N	1,50	304	S
Lining do Costado da torre de Vácuo região GOP (4)	280	1,25	405	N	405	N	1,50	410	N	410	N	1,50	405	S
Internos da torre de Vácuo região GOR (5)	380	1,30	405	N	304	N	1,54	410	N	410	N	1,57	304	S
Lining do Costado da torre de Vácuo região GOR (5)	380	1,30	405	N	405	N	1,54	410	N	410	N	1,57	405	S
Lining do Costado da torre de Vácuo região entrada de carga	400	1,30	405	N	405	N	1,54	410	N	410	N	1,57	405	N
Internos da torre de Vácuo região de RV (6)	360	0,52	405	N	304	N	0,60	AC	N	AC	N	0,58	405	N
Lining do Costado da torre de Vácuo região de RV (6)	360	0,52	405	N	405	N	0,60	AC	N	AC	N	0,58	405	N

(1) mg KOH/g cru

(2) Legenda: AC (aço carbono), 5 (5%Cr), 9 (9Cr), 304 (Inox TP 304), 316 (Inox TP 316), 405 (Inox TP 405) e 410 (Inox TP 410)

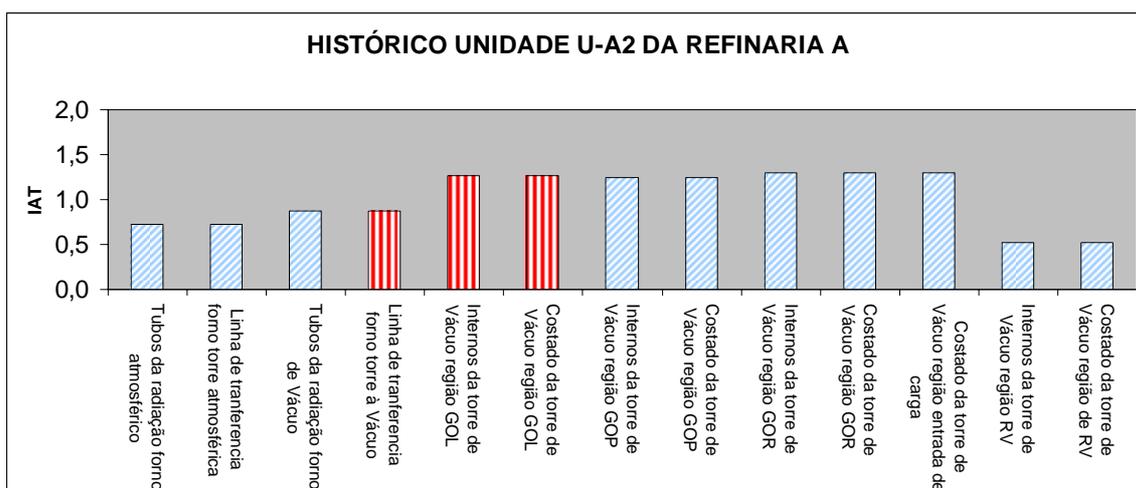
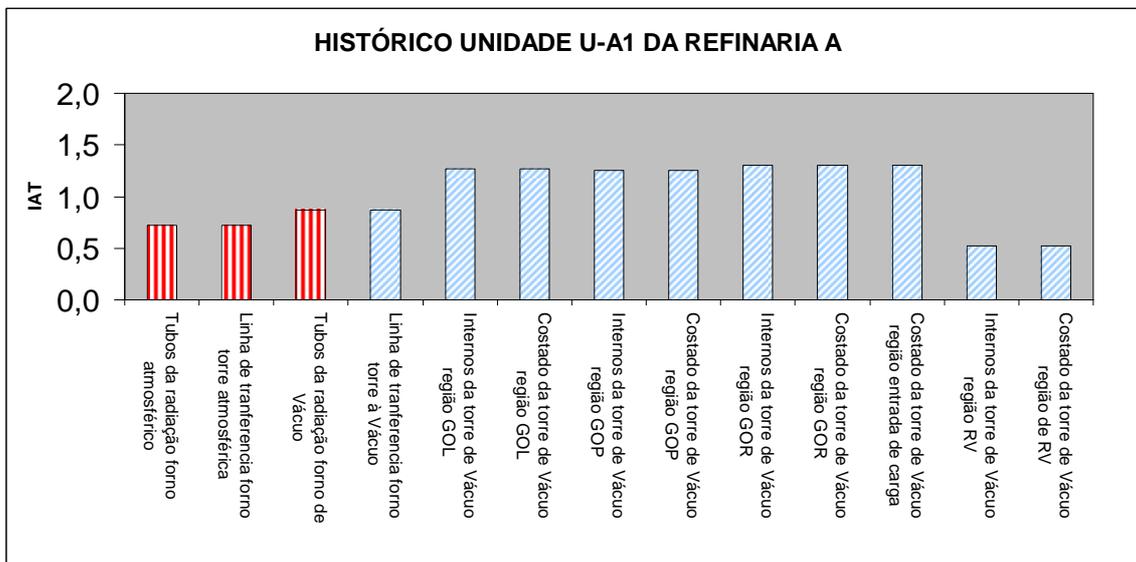
(3) GOL - Gasóleo Leve

(4) GOP - Gasóleo Pesado

(5) GOR - Gasóleo de Reciclo

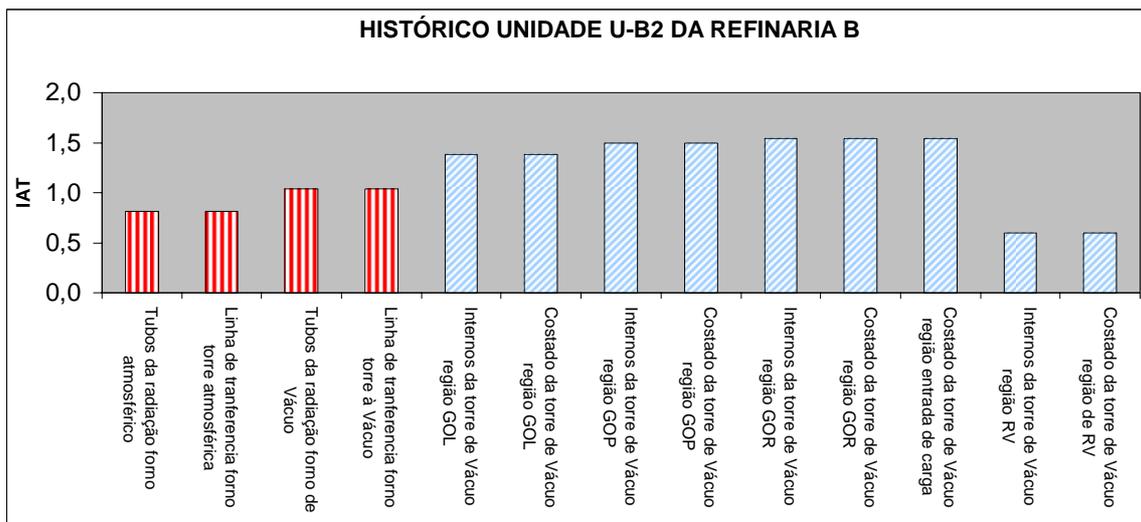
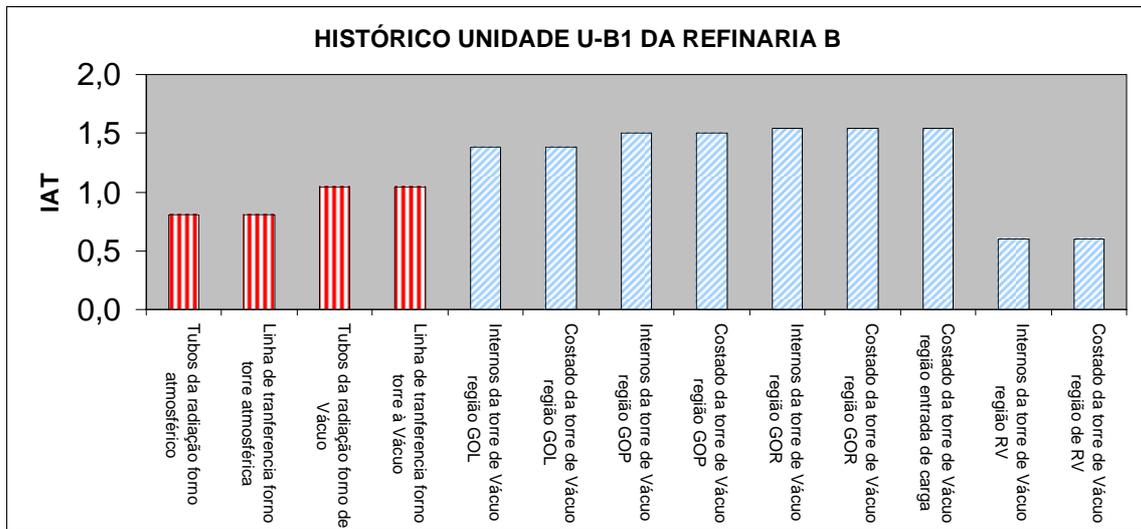
(6) RV - Resíduo de Vácuo

De modo a permitir uma visão mais apurada dos dados mostrados na tabela 26 acima, foram elaborados gráficos que mostram o histórico por Unidade e a comparação entre mesmas regiões de Unidades diferentes.



Legenda: Com histórico de corrosão naftênica
 Sem histórico de corrosão naftênica

FIGURA 62 - Histórico de corrosão naftênica da Refinaria A



Legenda: Com histórico de corrosão naftênica
 Sem histórico de corrosão naftênica

FIGURA 63 - Histórico de corrosão naftênica da Refinaria B

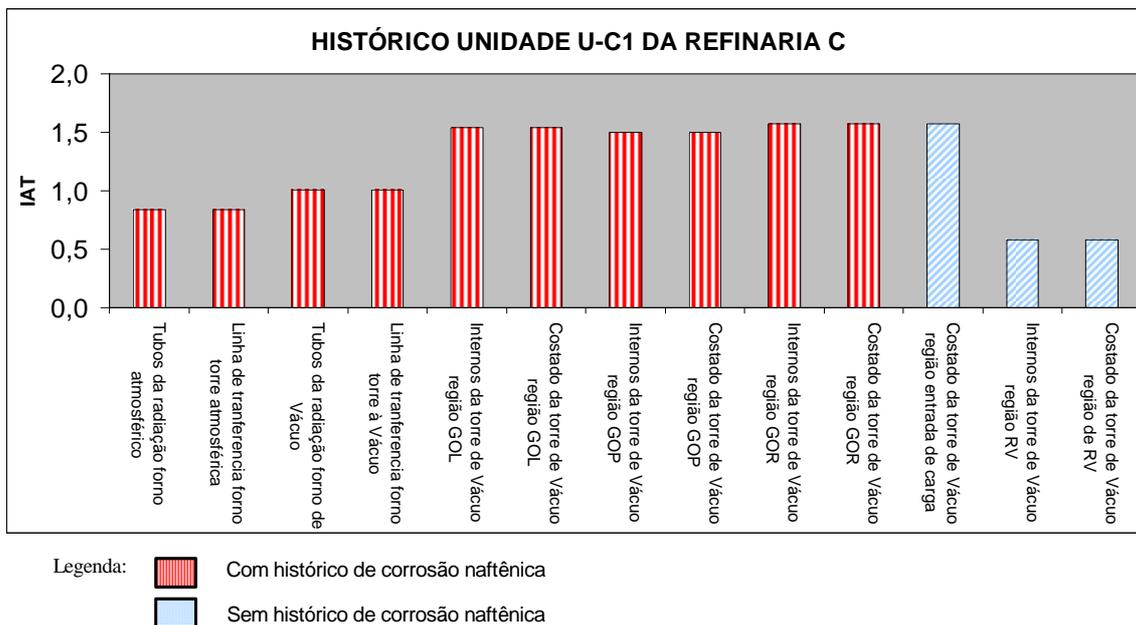


FIGURA 64 - Histórico de corrosão naftênica da Refinaria C

Alguns pontos importantes merecem destaque em função dos gráficos apresentados.

O primeiro é a importância da determinação da acidez por corte. Os petróleos processados tendem a concentrar nas frações de Gasóleos, podendo chegar a índices superiores a 1,5 mg KOH/g nestas frações, quanto o petróleo está na faixa de 0,7 a 0,8 mg KOH/g. Esta informação é muito importante para a definição dos locais para a monitoração em operação e para inspeção em paradas de manutenção.

O segundo ponto é a influência da velocidade. Mesmo apresentando índices de acidez inferiores as frações mais ácidas, os tubos de radiação e linhas de transferência, tanto do Forno Atmosférico quanto Forno de Vácuo, apresentaram histórico de corrosão na maioria das Unidades pesquisadas. Nestes locais a velocidade chega na ordem de 50 a 70 m/s, quanto nas demais áreas não ultrapassa a valor de 7 m/s.

O terceiro ponto é que aparentemente a Refinaria C é a mais problemática que as demais Unidades, mesmo processando nível de acidez equivalente. Uma possível explicação é que a Unidade C1 é a que apresenta maior capacidade de processamento, levando a crer que a mesma opera em condições operacionais mais agressivas que as demais Unidades.

Por fim, foi confirmada que as áreas que apresentam histórico nas Unidades pesquisadas são as mesmas indicadas em bibliografia, existente, como mencionado em II.3.3.

Porém, nem todas as Unidades apresentam corrosão nos mesmos locais críticos e para mostrar este comentário, foram elaborados os gráficos a seguir, onde são agrupadas as informações de histórico por cada região apresentada nos gráficos apresentados nas figuras a seguir.

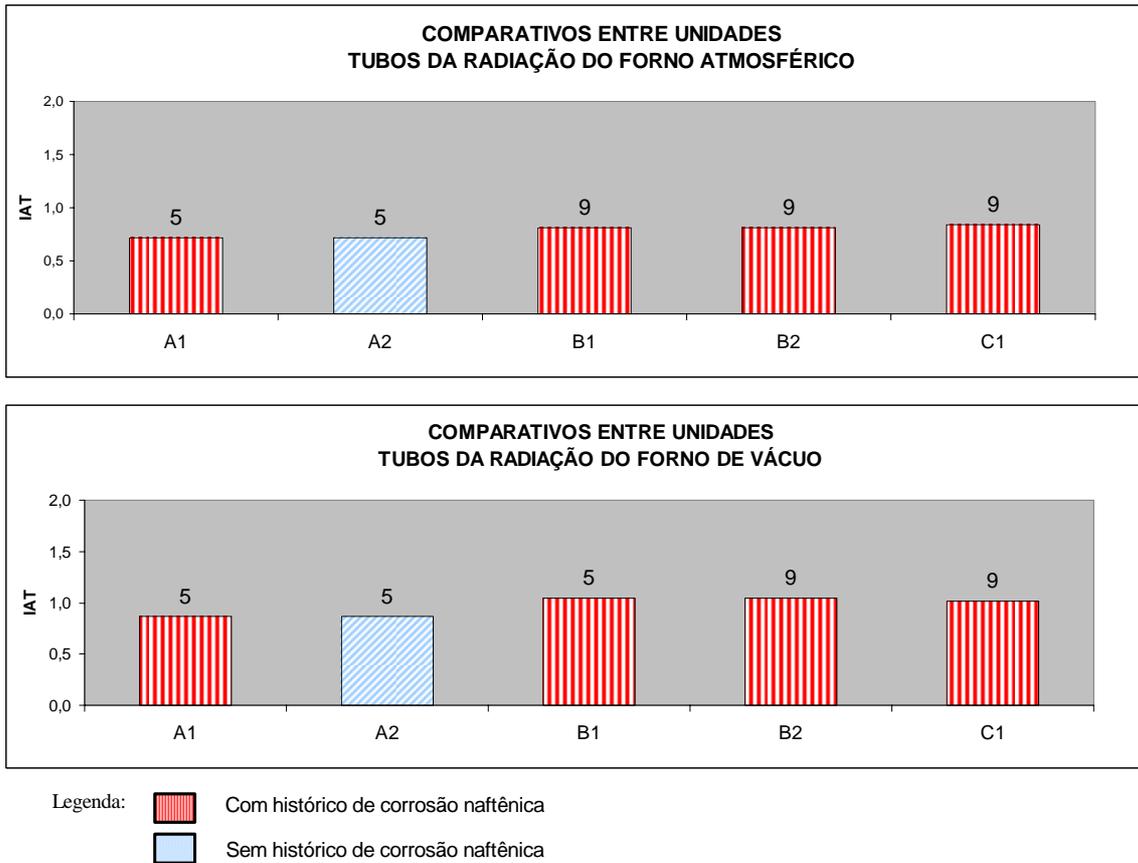


FIGURA 65 - Comparativo entre Unidades de Processo de histórico de corrosão naftênica em tubos de radiação de Fornos Atmosféricos e de Vácuo.

Os materiais utilizados em tubos de radiação são 9Cr-1 Mo e 5Cr -1/2 Mo. De uma maneira geral, em todas as Unidades apresentaram histórico nestas regiões à exceção da Unidade A2 Não foi reportado corrosão nos tubos dos Fornos Atmosféricos e de Vácuo nesta Unidade mesmo possuindo o mesmo material (5Cr) e processando o mesmo nível de acidez que a Unidade A1

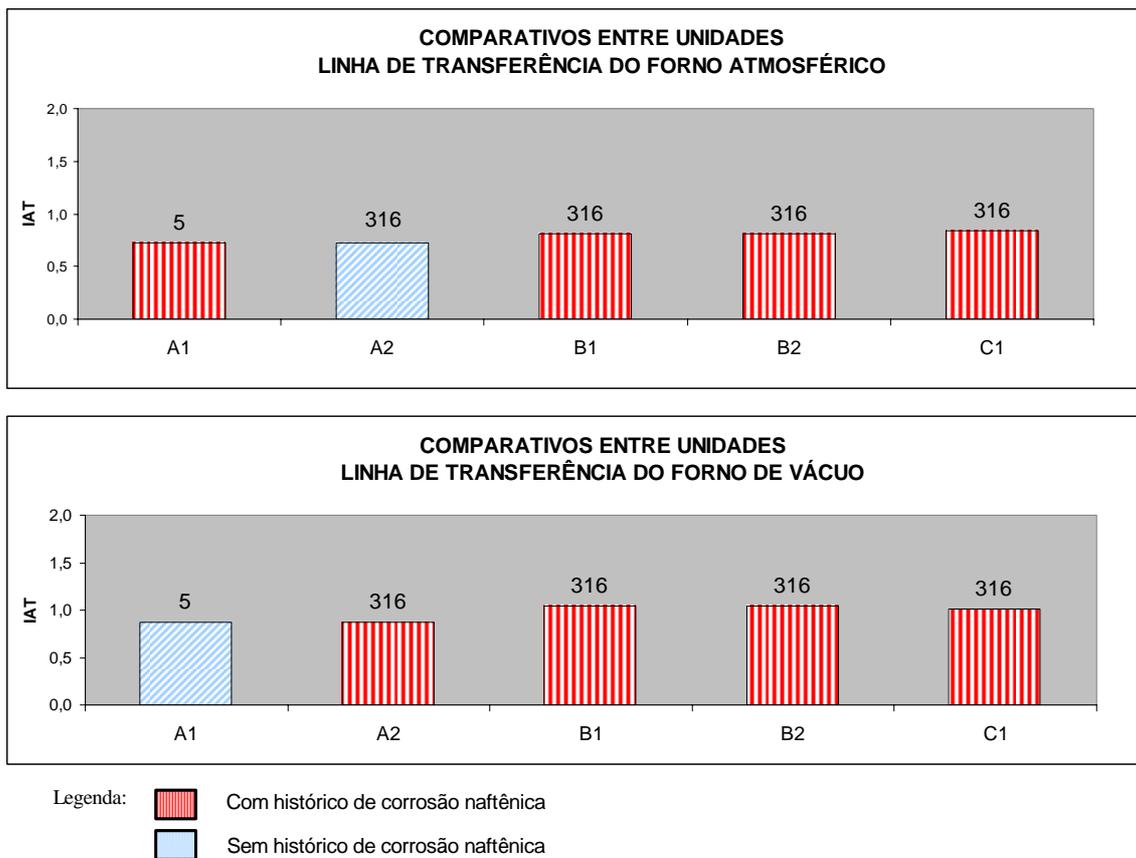
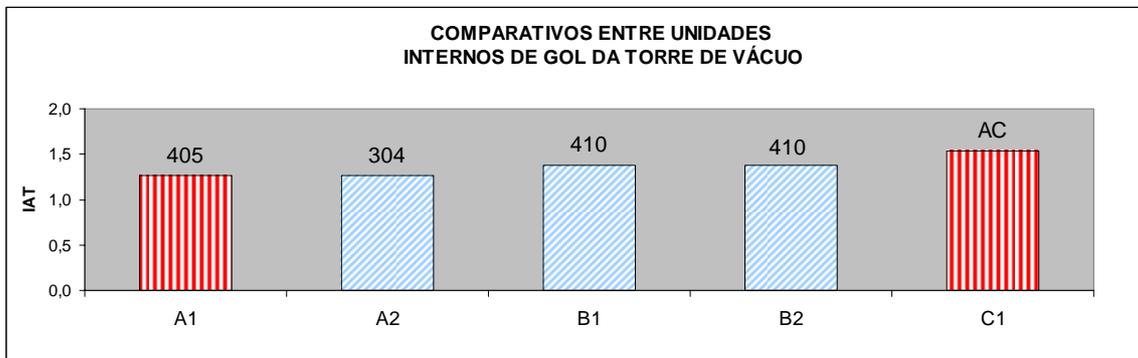
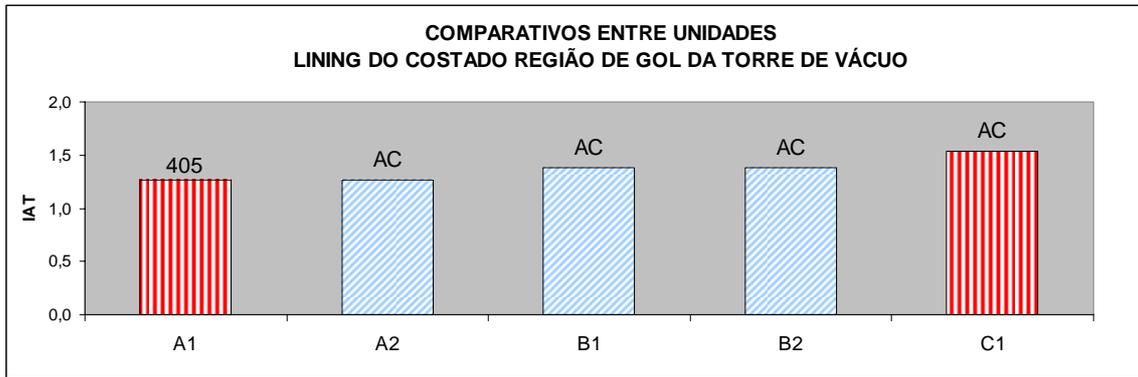


FIGURA 66 - Comparativo entre Unidades de Processo de histórico de corrosão naftênica em Linhas de Transferência de Fornos Atmosféricos e de Vácuo.

Do mesmo modo que nos gráficos anteriores, podemos observar a existência de histórico em Linhas de Transferência na maioria das Unidades, mesmo em linhas cujos materiais são Inox TP 316. Pelas informações obtidas, os trechos em Inox TP 316 estão localizados junto à saída dos fornos tanto na Refinaria B, quanto na Refinaria C. As taxas de corrosão nestes trechos estão detalhadas mais adiante.



Legenda: Com histórico de corrosão naftênica
 Sem histórico de corrosão naftênica

FIGURA 67 - Comparativo entre Unidades de Processo de histórico de corrosão naftênica no costado e internos da seção de Gasóleo Leve da Torre de Vácuo.

Estes gráficos mostram histórico de corrosão tanto em aço Inox TP 405 quanto em aço carbono. O aspecto da corrosão é característico de corrosão por condensação. Nestas regiões não são observados sinais característicos de corrosão naftênica regida por velocidade, conforme figura 68 a seguir.

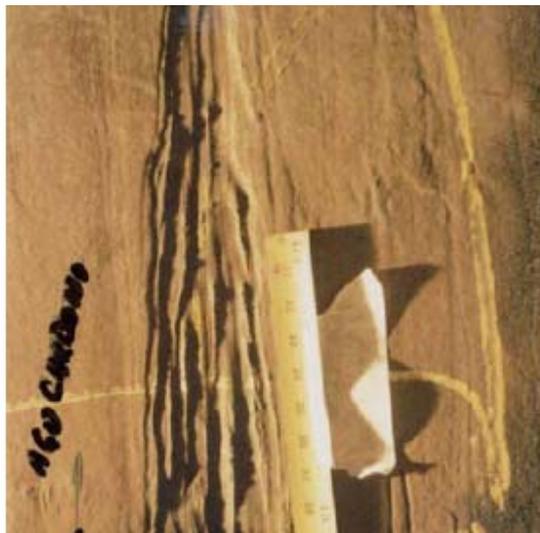
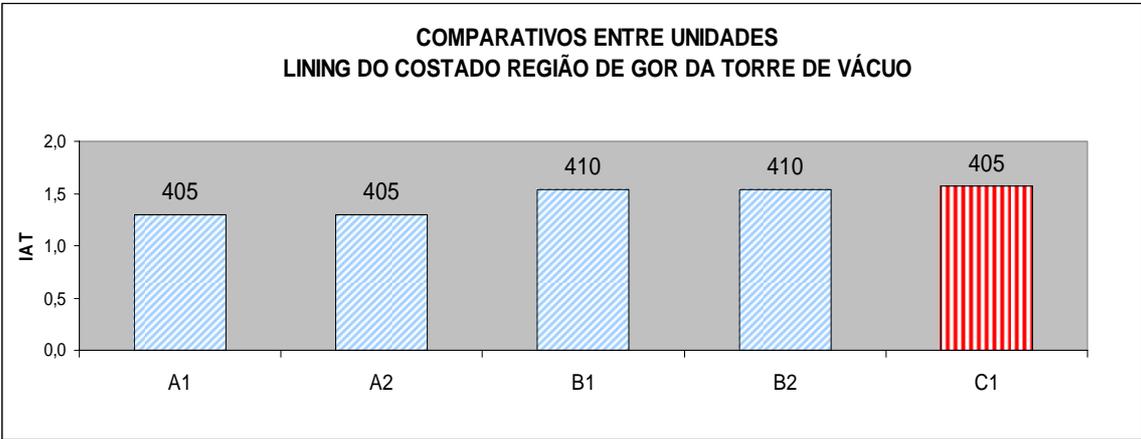
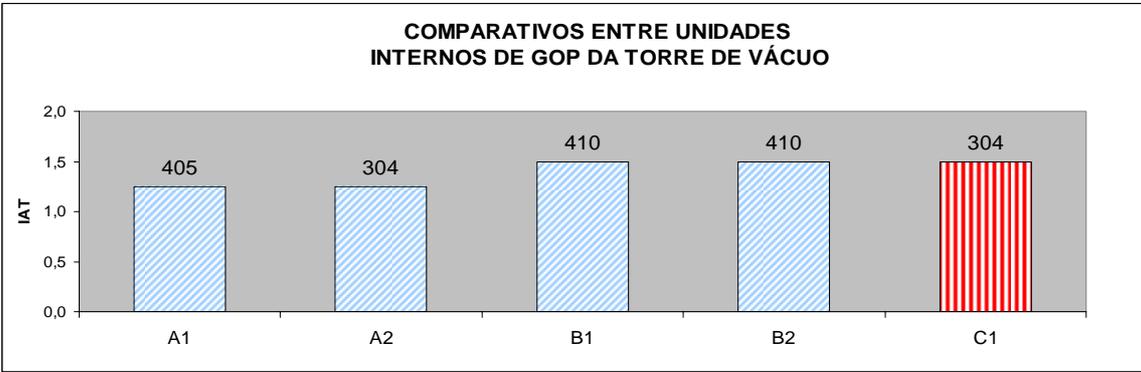
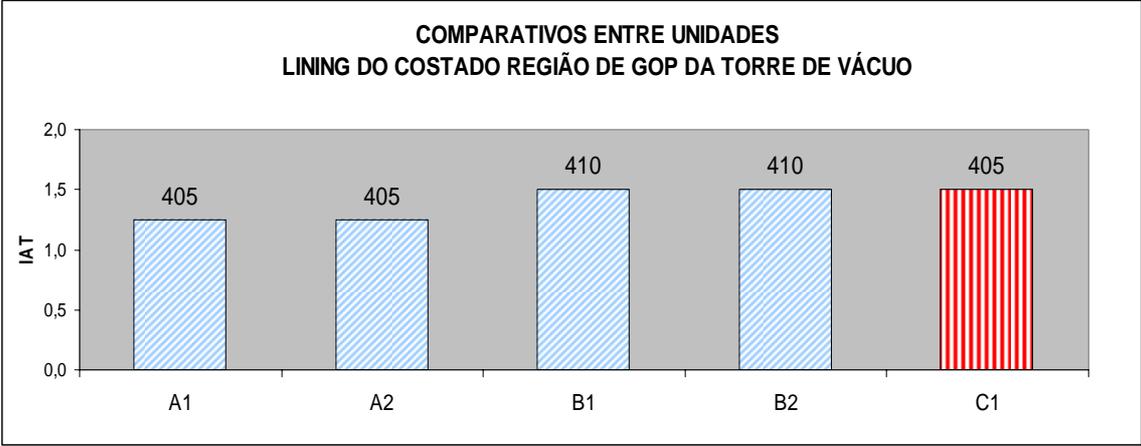


FIGURA 68 – Aspecto corrosivo do Costado de GOL da Refinaria A.

Outro ponto que merece destaque é a temperatura do meio nesta região que está na ordem de 180 °C, valor este inferior aos valores considerados como início da corrosão naftênica de vários autores e consolidados na tabela 3 do capítulo II. 3.1.3 (220 °C).



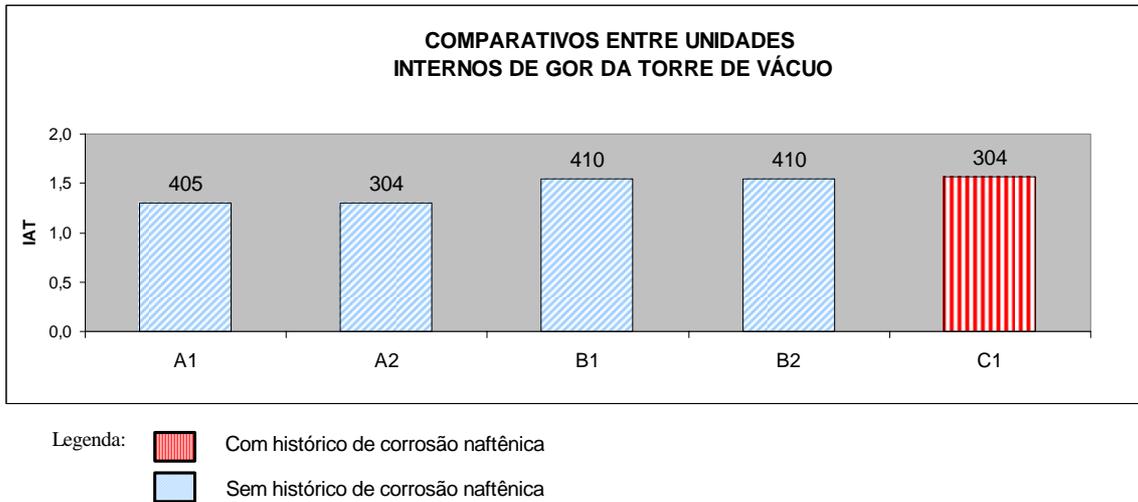


FIGURA 69 - Comparativo entre Unidades de Processo de histórico de corrosão naftênica no costado e internos da seção de Gasóleo Pesado e Gasóleo de Reciclo da Torre de Vácuo.

Podemos verificar que, mesmo as regiões apresentado índice de acidez e temperatura de operação superiores a região de GOL, as Torres de Vácuo das Refinarias pesquisadas não apresentaram histórico de corrosão, à exceção da Unidade C1.

Este histórico contradiz a bibliografia que indica esta região como crítica, conforme mostrado pelo **API 571 [11]** e por **Bagdasarian et alli [4]**. Esta condição, também contradiz o histórico de outras Unidades de Processo da própria Petrobras, segundo informações recebidas por este Refinador.

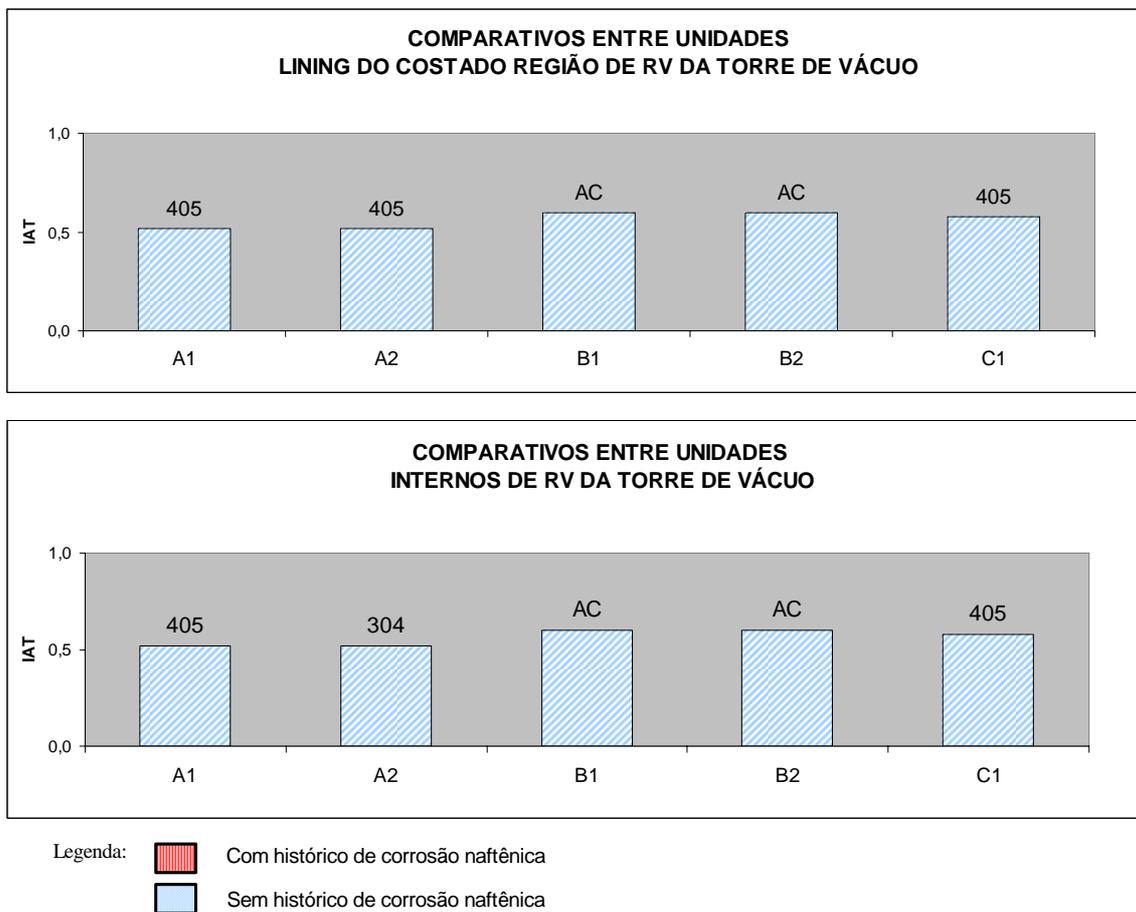


FIGURA 70 - Comparativo entre Unidades de Processo de histórico de corrosão naftênica no costado e internos da seção Resíduo de Vácuo da Torre de Vácuo.

Em todas as Unidades pesquisadas não encontramos histórico de corrosão naftênica nesta região, mesmo em materiais aço carbono. Este fato, previsto em literatura, é atribuído à elevada temperatura de operação (acima de 390°C) e a conseqüente degradação dos ácidos naftênicos. Segundo informação da Petrobras, nestas regiões é de se esperar, também, corrosão sulfídrica.

V.4.2 – Taxas de corrosão em sistemas de tubulação e tubos de fornos

A tabela a seguir mostra as taxas de corrosão características de cada sistema, levantados nos relatórios de medição de espessura por ultra-som.

TABELA 28– Taxas de corrosão de campo em linhas e tubos de fornos

TAXA DE CORROSÃO DE CAMPO																	
Refinaria			A						B						C		
Unidade			U-A1			U-A2			U-B1			U-B2			U-C1		
Componente	Temp. (°C)	Veloc. (m/s)	Material	IAT	TX (mm/ano)												
Tubos e curvas da radiação forno atmosférico	385	50-65	5	0,72	0,05	5	0,72	0,18	9	0,81	3,30	9	0,81	0,05	316	0,84	0,37
Linhas de saída forno atmosférico	380	50-65	316	0,72	0,11	5	0,72	0,07	316	0,81	1,80	316	0,81	0,65	316	0,84	0,38
Linha de transferência forno torre atmosférica	380	50-65	316	0,72	0,02	5	0,72	0,10	316	0,81	0,03	316	0,81	0,12	316	0,84	0,26
Tubos e curvas da radiação forno de Vácuo	425	50-70	5	0,87	0,18	5	0,87	0,32	5	1,04	0,20	5	1,04	0,40	5	1,01	0,32
Linha de saída forno de Vácuo	400	50-70	5	0,87	0,09	5	0,87	0,16	5	1,04	0,40	5	1,04	0,40	9	1,01	0,09
Linha de GOL	180	1 a 4	AC	1,27	0,22	AC	1,27	0,12	AC	1,50	0,18	AC	1,50	0,28	AC	1,54	0,33
Linha de GOP	280	1 a 7	5	1,25	0,50	AC	1,25	0,23	AC	1,50	1,48	AC	1,50	0,43	5	1,50	1,19
Linha de GOR	380	1 a 3	5	1,30	0,38	AC	1,30	0,80	5	1,54	1,06	5	1,54	0,91	5	1,57	0,41
linha de RAT	290	1 a 4	5	0,87	0,19	5	0,87	0,05	5	1,04	0,25	5	1,04	0,25	5	1,01	0,08
Linha de Resíduo de Vácuo	360	0,7 a 4	5	0,52	0,13	5	0,52	0,19	AC	0,60	0,12	AC	0,60	0,12	5	0,58	0,34

(1) IAT (mg KOH/g)

(2) Legenda: AC (aço carbono), 5 (5%Cr), 9 (9Cr), 304 (Inox Tp 304), 316 (Inox TP 316), 405 (Inox TP 405) e 410 (Inox TP 410)

Podemos observar que em sistemas de alta velocidade (tubos de fornos e linhas de transferência), as taxas em material TP 316 estão superiores aos encontrados nos ensaios de perda de massa, mesmo com acidez inferior ao utilizado como fluido de teste. A autoclave não possui condições operacionais compatíveis com as velocidades encontradas nestas regiões.

VI - CONCLUSÕES

Com a abordagem realizada nesta tese, foi atendido os principais objetivos propostos no que se refere a elucidação, sob o ponto de vista fenomenológico, os fatores metalúrgicos que promovem a resistência à corrosão naftênica de aços normalmente utilizados nas Unidades de Processo e a definição dos principais requisitos metalúrgicos necessários para a especificação de materiais resistentes a elevados índices de acidez naftênica.

A seguir descrevemos as principais conclusões obtidas durante este trabalho:

6.1 – Os testes de perda de massa e medição de profundidade de pites, mostraram que o aço TP 410, que contem teores reduzidos de molibdênio (0,03%) e níquel (0,21%), não é adequado para o uso com ambientes de acidez naftênica elevada.

Esta conclusão é relevante e reforça a necessidade da utilização de materiais mais nobres nas Unidades de Refino que processam ou irão processar petróleos com elevada acidez.

6.2 – O aço TP 317 apresentou taxas de corrosão uniforme e localizada inferiores ao aço TP 316. Os dados desta tese indicam a acidez limite de 3,3 mg KOH/g para o material TP 316.

6.3 - O aço Inconel 625 apresentou valores de corrosividade uniforme e localizada desprezíveis. Todos estes resultados são referentes a velocidade de 12 m/s, velocidade esta definida para o equipamento da laboratório.

6.4 – A tendência de redução da taxa de corrosão uniforme para petróleos com acidez acima de 4,7 mgKOH/g está em desacordo com os trabalhos anteriores realizados na mesma autoclave [1], [6] e [7]. Vale ressaltar que nenhum destes trabalhos utilizou como meios petróleos de elevada acidez. Pela avaliação das possíveis causas que podem ter

influenciado esta redução da corrosividade, os tipos de ácidos presentes e o reduzido tempo de execução do teste são as hipóteses mais prováveis de terem ocorrido. Um possível efeito da concentração do ácido naftênico deve ser melhor estudado.

6.5- Os valores de taxas de corrosão localizada obtidos por medição de profundidades de pites foram muito superiores aos valores obtidos pelo método de perda de massa, à exceção do Inconel 625 que não apresentou este tipo de corrosão. Assim, a decisão de troca de material com base na taxa de corrosão medida somente pelo método por perda de massa pode conduzir a erro.

6.6 – A análise de superfície por XPS indicou que houve remoção do Ferro, Níquel e Molibdênio na camada do filme superficial. A possível formação de naftenatos destes elementos químicos, solúveis ao meio, necessita ser melhor estudada.

6.7 – O efeito benéfico do teor de molibdênio e de níquel na resistência à corrosão foi caracterizado através da menor corrosividade encontrada em aços com maiores teores de Mo, mesmo sujeitos a acidez elevada.

6.8 – A contaminação de silício e carbono decorrentes do jateamento de micro esferas de vidro durante a preparação dos corpos de prova e dos resíduos de petróleo na superfície influenciaram negativamente nos resultados de XPS e RBS (principalmente), pois não foi possível determinar a correta concentração dos principais elementos químicos encontrados.

Como estas técnicas se mostraram promissoras, recomenda-se que se invista em desenvolver um procedimento que as viabilize.

6.9 – O levantamento de campo confirmou que cada Unidade de Processo possui seu próprio histórico de corrosão. Esta conclusão reforça a necessidade de que cada Refinador possua sistemas de registro de informações que preserve este histórico.

6.10 – O material TP 316, operando em condições de alta velocidade entre 40 e 70 m/s, apresentou taxas de corrosão superiores ao verificado em laboratório (12 m/s), mesmo em condições de níveis de acidez inferiores ao testado nesta tese.

6.11 – Conclui-se que estudos de caracterização de ácidos e medição confiável de acidez naftênica são requeridos.

VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

7.1 – Avaliação do efeito da velocidade do fluido

Como os resultados de campo em Refinarias mostraram que, nos componentes, sujeitos a velocidades elevadas, a taxa de corrosão no aço TP 316 foi superior ao medido nos corpos de prova de laboratório, faz-se necessária a realização de um estudo hidrodinâmico e análise dimensional de modo a adequar os métodos laboratoriais que permitam simular as condições operacionais, principalmente de altas velocidades, reais de campo.

7.2- Avaliação do efeito do tipo de ácido naftênico

Sabe-se que o tipo de ácido influencia na taxa de corrosão e os métodos existentes até o momento de caracterização e medição dos ácidos presentes em cada tipo de petróleo não se mostraram confiáveis.

Uma melhor avaliação do efeito do tipo de ácido pode aumentar a precisão na estimativa da taxa de corrosão prevista para ocorrer no equipamento.

7.3- Avaliação do efeito da acidez por corte (derivados)

Pelos dados levantados de distribuição de acidez por corte, foi constatado que normalmente os cortes mais ácidos possuem acidez mais elevada que o petróleo propriamente dito. Portanto, é necessário prosseguir os testes de corrosividade a partir da destilação dos cortes dos petróleos mais ácidos utilizados nesta tese.

7.4 – Avaliação do efeito da concentração do ácido naftênico.

Uma das constatações que está em desacordo com as teses anteriores é a redução da taxa de corrosão uniforme para aços sujeitos aos petróleos com acidez superior a 4.5 mg KOH/g. Uma das hipóteses é o provável efeito da concentração do ácido naftênico na taxa de corrosão dos materiais testados, efeito este que necessita ser melhor estudado.

7.5 – Estudo da camada superficial dos materiais.

Um dos pontos mais relevantes desta tese é a utilização de técnicas de análise de superfície para avaliação da composição da camada superficial. Como ocorreram contaminações de Silício e Carbono que dificultaram os resultados, estudos para evitar tais contaminações e novos testes de análise superficial são necessários. Os motivos que levaram a redução de elementos químicos presentes na camada superficial podem ser determinados a partir da implantação da metodologia sugerida.

7.6 – Análise estatística da corrosão localizada

Os resultados mostraram que a corrosão localizada é mais crítica em condições de elevada acidez que a corrosão uniforme, porém não foi obtida correlação entre os dados medidos nos testes de laboratório.

Um aumento do tamanho amostral e um estudo estatístico dos dados pode levar a determinação de um modelo matemático para previsão de corrosividade em função do material, condições operacionais e acidez do médio, modelo este muito útil para estudos de processamento de petróleo que serão produzidos no futuro.

CAPÍTULO VIII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PAIVA, G.J.M., “As Técnicas de Perda de Massa e de Resistência Elétrica na Análise da Corrosão Naftênica em Laboratório e em Campo”, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1999.
- [2] DERUNGS, W.A., “*Naphthenic Acid Corrosion – An Old Enemy of the Petroleum Industry*”, Corrosion/56, vol 12, nº 12, 1956.
- [3] PIEHL, R.L., “*Naphthenic Acid Corrosion in Crude Distillation Units*”, Materials Performance, vol. 27, nº 1, 1988; Corrosion/87, paper nº 196, 1988.
- [4] BAGDASARIAN, A. et ali., “*Refining High Acid Crude*”, Chevron Texaco – High Acid Crude Seminar, Houston, USA, 2002.
- [5] HELLE, H.P.E., “*High Temperature Corrosion*”, In: HELLE,H.P.E., Guideline for Corrosion Control in Crude Distillation Units, 2nd edition, chapter 3, Delf, Holland, New Plantation, 1994.
- [6] BAPTISTA, I.P., “*Comportamento do aço carbono, 5%Cr-1/2%Mo, 9% Cr-1%Mo, AISI 410, AISI 316 na Presença de Óleos Contendo Ácidos Naftênicos*”, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.
- [7] CARVALHO, L.J., “*Estudo do Comportamento do Nióbio em Presença de Petróleo com Elevado Teor de Acidez*”, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1998.

- [8] CHAINHO, J.A.P., “*Processos de Deterioração de Equipamentos em Refinarias*”, Petrobras/Ceinsp, Rio de Janeiro, 1989.
- [9] SLATER, J.E., et ali., «*High Temperature Crude Oil Corrosivity*”, Battelle Columbus Laboratories, Columbus, USA, 1974.
- [10] Jambo, H.C., “*Noções de Corrosão*”, Petrobras/Ceinsp, Rio de Janeiro, 2003
- [11] API RP 571, “*Damage Mechanisms in the Refining Industry*”, American Petroleum Institute, pp 5.19 – 5.22, 2003.
- [12] ASM METALS HANDBOOK, “*Corrosion in Petroleum Refining and Petrochemical Operations*”, vol. 13, ASM International Material, USA.
- [13] KOHLE, E.E., “*Corrosion in Petroleum Refineries*”, Petrochem Brennst Chem., vol 27, n°6, pp. 301-305, 1974.
- [14] LOCHTE, H.L., “*Petroleum Acids and Bases*”, Chemical Publishing, 1st edition, New York, 1955.
- [15] SCATTERGOOD, G.L., et ali., “*Naphthenic Acid Corrosion – An Update of Control Methods*”, Corrosion/87, paper n° 197, 1987.
- [16] SZPROSMKI, A.J., “*Corrosion and its Inhibition in Refinery Industry, part I – Economic Importance and Types of Corrosion*”, Ochr. Przed.Koroz., vol 31, n° 12, pp 304-309, 1988
- [17] HENDRIK, J.B., “*Naphthenic Acid Corrosion in Synthetic Fuels Production*”, Corrosion/98, paper n° 576, 1998.

- [18] DRESSLER, H., “*Naphthenic Acid*”, In: KIRK, R.E., *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 15, 3rd edition, pp. 304-309, John Wiley & Sons, 1981.
- [19] ZAPELINI, A., “*Interação entre Ácidos Naftênicos e Compostos Sulfurados Contidos nos Petróleos*”, Tese de M.Sc., ITA, São José dos Campos, 1996.
- [20] BLANCO, E.F., et ali., “*Corrosion por Ácidos Naftênicos em el Procesamiento de Algunos Crudos Venezuelanos*”, XXVIII Reunión de Expertos – ARPEL, México, 1997.
- [21] SEIFERT, W.K., “*Carboxylic Acid Corrosion*”, *Hydrocarbon Processing*, vol. 51, n° 8, pp. 75, 1972.
- [22] ASTM D 974 – 95, “*Acid and Base Number by Color Indication Titration*”, In: *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 05.01, American Society for Testing and Materials, 2001.
- [23] ASTM D 664 – 95, “*Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*”, In: *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 05.01, American Society for Testing and Materials, 1995.
- [24] KANE, R.D., “*A Comprehensive Study on Naphthenic Acid Corrosion*”, Corrosion/02, paper n° 02555, 2002.
- [25] JAYARAMAN, A., et ali., “*Naphthenic Acid Corrosion in Petroleum Refineries. A Review*”, *Revue de L’Institut Français de Prétrole*, vol.41, n° 2, pp. 265-274, 1986.
- [26] HAYNES, D., “*Opportunities for Asia Pacific Refiners in Processing High TAN Crude Feedstocks*”, ARTC-2002, Bangkok, Thailand, 2002.

- [27] HELLER, J.J., “*Corrosion of Refinery Equipment by Naphthenic Acid*”, *Materials Protection*, vol. 2 n° 9, 1963.
- [28] SIMON, H., “*Aspectos de la Corrosion em el Precesamiento de Crudos Pesados*”, XXXVI Reunião de Expertos – ARPEL, Rio de Janeiro, 1980.
- [39] TEBBAL, S., et ali., “*Review of Critical Factors Affecting Crude Corrosivity*”, *Corrosion/96*, paper n° 603, Denver, 1996.
- [30] GUTZEIT, J., “*Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refineries*”, *Material Performance*, vol. 16, n°10, pp. 24-35, 1997.
- [31] TANDY, E.R., “*Inspection Of Refinery Equipment*”, vol.10, n° 5, 1954.
- [32] ASTM A-240 – Rev. A, “*Standard Specification for Chromium and Chromium – Nickel Stainless Steel Plate, Sheet and Strip for Pressure Vessel and General Applications*”, In: *Annual Book of ASTM Standards*”, vol. XXX, American Society for Testing and Materials, XXX
- [33] GRAIG JR, H.L., “*Naphthenic Acid Corrosion in the Refinery*”, *Corrosion/95*, paper n° 333, 1995.
- [34] BABAIAN-KIBALA, E. et ali., “*Naphthenic Acid Corrosion in Refinery Settings*”, *Materials Performance*, vol. 32, n° 4, pp. 50-55, 1993.
- [35] DANILOV,B., “*The Control of Corrosion in Refinery Distillation Crude Units*”, *Anti Corrosion*, vol.21, n° 5, pp. 15-17, 1974.

- [36] ZETHMEISL, M.J., *Naphthenic Acid Corrosion and It's Control*", Corrosion/96, paper n° 218, Denver, 1996.
- [37] YUAN, Z.et ali., " Study on the Source of Iron Found in the Hydrocraker Feedstocks", *Shiyou Lianghi Yio Huagong*, vol. 16, n°2, pp. 19-24, 1995.
- [38] ASTM G 01-99, "*Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens*", In: *Annual Book of ASTM Standards*", vol. 05.01, American Society for Testing and Materials, 1995.
- [39] GROYSMAN, A., "Corrosion Monitoring and Control in Refinery Process Units", Corrosion/97, paper n° 512, 1997.
- [40] GRAIG Jr, H.L., "Temperature and Velocity Effects in Naphthenic Acid Corrosion", Corrosion/96, paper n° 603, Denver, 1996.
- [41] SCHÜTZE, M.. *Protective Oxide Scale and their Breakdown*, 1 ed., England, John Wiley & Sons, 1991.
- [42] McIntyre, N.S., CHAN, T.C., "Uses of Auger and X-ray photoelectron spectroscopy in Corrosion Science". In: Briggs, D., Seah, M.P., *A Practical Surface Analysis*, 2 ed., chapter 10, *England*, John Wiley and Sons, 1990.
- [43] KHATAK, H.S., RAJ, B., *Corrosion of Austenitic Stainless Steel*, 1 ed., Cambridge, UK, Woodhead Publishing Limited, 2002
- [44] GENTIL, V., *Corrosão*, 2ª ed., Rio de Janeiro, Editora Guanabara, 1982.

- [45] RAMANATHAN, L.V., *Corrosão e seu Controle*, 1 ed., São Paulo, Brasil, Hermus Editora Ltda.
- [46] SMITH, G.D., " The role of Protective Scales in Enhancing Oxidation Resistance, Inco Alloys International Inc, New York, EUA.
- [47] BAPTISTA, Ilson, E. et ali., " Sistema e Metodologia de Avaliação da Corrosividade Naftênica em Laboratório ", Conferencia sobre Tecnologia de Equipamentos - COTEQ, paper COTEQ 228_03, Florianopolis, SC, 2003.
- [48] ASTM D 4052, "*Standard Test Method for Density and Relative Liquids by Digital Density Meter*", In: Annual Book of ASTM Standards", vol 05.01 , American Society for Testing and Materials, 1996.
- [49] ASTM D 4294, "*Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-Rays Fluorescence Spectrometry*", In: Annual Book of ASTM Standards", vol. **05.01**, American Society for Testing and Materials, 2003.
- [50] ASTM D 445, "*Standard Test for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids*", In: Annual Book of ASTM Standards", vol. 05.01, American Society for Testing and Materials, 2004.
- [51] AZIZ, P.M., "Aplication of The Statistical Theory of Extreme Values To The Analysis of Maximum Pit Depth Data for Aluminum", Corrosion/56, EUA, 1956.
- [52] FREIRE Jr, L., Relatório Técnico: Avaliação Química Superficial de Aços Submetidos a Ambientes Corrosivos, Departamento de Física da PUC-RJ, Rio de Janeiro, 2005.