

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo da Influência do Número de Acidez Total e Teor
de Enxofre Total nas Frações Destiladas no Processo
de Corrosão em Aços do Tipo AISI 1020 e AISI 316**

Vinícius Mansur Dose Lage de Almeida

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2014**

Vinícius Mansur Dose Lage de Almeida

Estudo da Influência do Número de Acidez Total e Teor de Enxofre Total nas Frações Destiladas no Processo de Corrosão em Aços do Tipo AISI 1020 e AISI 316

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Eustaquio Vinicius Ribeiro de Castro

**VITÓRIA
2014**

Estudo da Influência do Número de Acidez Total e Teor de Enxofre Total nas Frações Destiladas no Processo de Corrosão em Aços do Tipo AISI 1020 e AISI 316

Vinícius Mansur Dose Lage de Almeida

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado (a) em 21/08/2014 por:

Prof. Dr. Eustaquio Vinicius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof^a. Dra. Margarida Juri Saeki
Universidade Estadual Paulista
Júlio Mesquita Filho – Unesp - Botucatu

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Agosto de 2014.

Aos meus pais, Eduardo e Cristina,
por todo amor, força e incontestável apoio.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela sabedoria e discernimento.

Aos meus amados pais, Cristina e Eduardo, por toda paciência que tiveram comigo, por todo amor e força, por toda motivação e amizade que me deram durante toda minha vida.

Ao meu irmão, Victor, por estar sempre presente.

Ao Prof. Dr. Eustaquio Vinicius Ribeiro de Castro pela amizade, confiança e oportunidade de crescimento profissional e pessoal.

A banca, Dr. Marcos e Dra. Margarida.

A Carolina Souza por todo amor e companheirismo.

A equipe do NCQP/LabPetro por toda amizade, em especial a Suzy e o Carlão.

A equipe da Destilação, Robert, Tamires, Flora, Gui e Ivo.

Aos amigos Guilherme Dalmaschio, Vinicius Celante, Ivo Wehr, Josué Alves e Pedro Vitor pela amizade e rodas de buteco.

A Marina Gomes e Raphael Pontes, pela amizade sincera e apoio.

Ao Jairo e ao LUCCAR pelas análises de MEV.

Ao Paulinho pelos DRX.

Ao PPGQUI/UFES pela oportunidade.

A FINEP e CAPES pelo financiamento.

Ao CENPES/PETROBRAS.

A todos que contribuíram de alguma maneira em minha formação pessoal e profissional.

Quantas vezes não acreditamos em nós mesmos,
perdemos chances e oportunidades,
deixamos para trás objetivos e ideais
sem nos darmos conta do quanto somos capazes,
todos os sonhos podem dar certo
se você não ficar parado e ir a luta e for esperto....

(Mesmo Ideal – Lion Jump)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Curva de Destilação do Petróleo.....	23
Figura 2: Compostos Naftênicos. (a) Ciclopentano, (b) Metilciclopentano, (c) etilciclohexano.....	36
Figura 3: Estruturas de ácidos naftênicos.	37
Figura 4: Provável mecanismo de ativação e/ou passivação da corrosão naftênica.....	39
Figura 5: Estruturas químicas dos principais composto de enxofre presentes no petróleo.	44
Figura 6: Fluxograma de trabalho.	50
Figura 7: Diagrama do Cupom de Aço 1020: a) visão superior do corpo de prova; b) visão em profundidade.	54
Figura 8: Diagrama do Cupom de Aço 316: a) visão superior do corpo de prova; b) visão em profundidade.	55
Figura 9: Fluxograma do Procedimento de Perda de Massa.	58
Figura 10: Comparação das Curvas PEV dos óleos A, B e C.	64
Figura 11: Distribuição da Acidez nos Cortes, antes do reator.	68
Figura 12: Distribuição dos Compostos Sulfurados nos Cortes, antes do reator.	69
Figura 15: Comparação da distribuição da acidez nos cortes, antes e após o reator.	73
Figura 16: Comparação da distribuição dos compostos sulfurados nos cortes, antes e após o reator.....	73
Figura 17: Taxas de corrosão para os derivados dos óleos A, B e C.	78
Figura 18: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte A-1. (a), (b) e (c) Ampliação de 100, 1000 e 3000x; (d), (e), (f) Ampliação de 100, 1000 e 3000x.	81
Figura 19: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte A-4. (a) Ampliação de 100x; (b) e (c) Ampliação de 1000 e 3000x; (d) e (e) Ampliação de 1000 e 3000x.....	82
Figura 20: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte A-6. (a) Ampliação de 100x; (b) e (c) Ampliação de 1000 e 3000x; (d) e (e) Ampliação	

de 1000 e 3000x.....	83
Figura 21: MEV para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Corte A-6. (a) Ampliação de 100x; (b) Ampliação de 1000x; (c) Ampliação de 3000x.	84
Figura 22: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte B-1. (a) Ampliação de 100x; (b) e (c) Ampliação de 1000 e 3000x; (d) e (e) Ampliação de 1000 e 3000x.....	85
Figura 21: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte B-4. (a) Ampliação de 100x; (b) Ampliação de 1000x; (c) Ampliação de 3000x.	86
Figura 22: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte B-6. (a) Ampliação de 100x; (b) Ampliação de 1000x; (c) Ampliação de 3000x.	86
Figura 25: MEV para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Corte B-1. (a) Ampliação de 100x; (b) Ampliação de 1000x; (c) Ampliação de 3000x.	87
Figura 26: MEV para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Corte B-6. (a) Ampliação de 100x; (b) Ampliação de 1000x; (c) Ampliação de 3000x.	87
Figura 27: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte C-1. (a) Ampliação de 100x; (b) e (c) Ampliação de 1000 e 3000x; (d) e (e) Ampliação de 1000 e 3000x.....	88
Figura 28: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte C-4. (a) Ampliação de 100x; (b) e (c) Ampliação de 1000 e 3000x; (d) e (e) Ampliação de 1000 e 3000x.....	89
Figura 29: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte C-6. (a), (b) e (c) Ampliação de 100, 1000 e 3000x; (d), (e) e (f) Ampliação de 100, 1000 e 3000x.	90
Figura 30: MEV para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Corte C-6. (a) Ampliação de 100x; (b) Ampliação de 1000x; (c) Ampliação de 3000x.	91
Figura 31: DRX para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Cortes A-1 ao A-3.	93
Figura 32: DRX para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Cortes A-4 ao A-6.	93
Figura 33: DRX para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Cortes A-1 ao A-3.	94
Figura 34: DRX para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Cortes A-4 ao A-6.	95
Figura 35: DRX para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Cortes B-1 ao B-3.	

.....	96
Figura 36: DRX para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Cortes B-4 ao B-6.	
.....	96
Figura 37: DRX para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Cortes B-1 ao B-3.	
.....	97
Figura 38: DRX para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Cortes B-4 ao B-6.	
.....	98
Figura 39: DRX para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Cortes C-1 ao C-3.	
.....	99
Figura 40: DRX para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Cortes C-4 ao C-6.	
.....	99
Figura 41: DRX para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Cortes C-1 ao C-3.	
.....	100
Figura 42: DRX para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Cortes C-4 ao C-6.	
.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição Elementar do Óleo Cru.	18
Tabela 2: Tipos de Sulfetos de Ferro.	47
Tabela 3: Características Físico-Químicas das amostra de pretróleo.	53
Tabela 4: Temperaturas de Corte e de Trabalho na Autoclave.	56
Tabela 5: Valores Adotados para Variáveis.	58
Tabela 6: Características Físico-Químicas das amostras de petróleo.	61
Tabela 7: Dados da Destilação Laboratorial, óleo A.	62
Tabela 8: Dados da Destilação Laboratorial, óleo B.	62
Tabela 9: Dados da Destilação Laboratorial, óleo C.	63
Tabela 10: Caracterização das Frações do Petróleo A, antes reator.	66
Tabela 11: Caracterização das Frações do Petróleo B, antes reator.	67
Tabela 12: Caracterização das Frações do Petróleo C, antes reator.	68
Tabela 13: Caracterização das Frações do Petróleo A, após reator.	70
Tabela 14: Caracterização das Frações do Petróleo B, após reator.	71
Tabela 15: Caracterização das Frações do Petróleo C, após reator.	72
Tabela 16: Taxas de corrosão dos aços 1020 e 316 para o óleo A.	75
Tabela 17: Taxas de corrosão dos aços 1020 e 316 para o óleo B.	76
Tabela 18: Taxas de corrosão dos aços 1020 e 316 para o óleo C.	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI – American Iron and Steel Institute

API – American Petroleum Institute

ATE – Alto Teor de Enxofre

ASTM – American Society Test and Method

BTE – Baixo Teor de Enxofre

DRX – Difractometria de Raios X

HTHC – High Temperature Hydrogen Sulfide Corrosion

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

LUCCAR – Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins

LabPetro – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NAT – Número de Acidez Total

NCQP – Núcleo de Competências em Química do Petróleo

TEA – Temperatura Equivalente Atmosférica

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S/A.

PEV – Ponto de Ebulição Verdadeiro

RESUMO

Os danos causados pelos processos corrosivos em equipamentos presentes nas refinarias de petróleo, durante as destilações, foram descritos inicialmente em 1920. Inúmeras são as referências reportando estudos de processos corrosivos envolvendo tanto os ácidos naftênicos como os compostos sulfurados; em contrapartida, raras são as fontes de estudo envolvendo simultaneamente ambos. Neste trabalho, escolheram-se dois tipos de óleos: um óleo A - com alto teor de enxofre e um petróleo B - com elevada acidez. Fez-se então um *blend* 50/50 em volume - obtendo assim o óleo C - para verificar a influência tanto da acidez quanto dos teores de enxofre nos processos corrosivos pelos cortes destes óleos. Após a destilação das três amostras, os derivados obtidos foram caracterizados e submetidos aos testes laboratoriais de corrosão. Os cortes do petróleo A apresentaram teores de enxofre e taxas de corrosão crescentes em função do aumento da temperatura final dos derivados, apresentando uma corrosão máxima de 1,66 mm/ano e produtos de corrosão como troilita (FeS) e pirrota (Fe_{1-x}S). As frações de B apresentaram altos valores de NAT na faixa de temperatura de 220-400 °C, enquanto as taxas de corrosão foram de 0,83 mm/ano para esta faixa de temperatura; os produtos de corrosão encontrados foram o óxido de ferro (Fe₂O₃) e goetite (α-FeOOH). Por fim, os derivados do *blend* C, apresentaram propriedades intermediárias aos cortes anteriores o que corroborou para taxas de corrosão menores de 0,50 mm/ano até uma temperatura de 300 °C, expondo assim, a eficiência em utilizar a técnica de misturas de petróleos para o refino.

Palavras-chaves: Petróleo. Destilação. Frações. Corrosão. Número de Acidez Total. Teor de Enxofre Total.

ABSTRACT

The damage caused by corrosive equipment present in oil refineries, during distillation processes, were first described in 1920. In the literature, extensive references are reporting studies of corrosive processes involving both naphthenic acids such as sulfur compounds, however, very few sources of study involving simultaneously these both. In this study, we chose two types of oils: The oil "A" - high in sulfur; and oil "B" - with high acidity. Then there was made a blend 50/50 by volume - so getting the oil "C" - in order to check the influence of both acidity as the sulfur in the corrosion process by cutting these oils. After distillation of the three samples, the derivatives were characterized and subjected to laboratory corrosion tests. The cuts of "A" oil showed levels of sulfur and corrosion rates increased in relation to the final temperature of derivatives, it was presented a maximum corrosion rate of 1,66 mm/year and corrosion products such as troilite (FeS) and pyrrhotite (Fe_{1-x}S). Fractions of "B" showed high values of TAN in a temperature range of 220-400 °C and corrosion rates were 0,83 mm/year for this range of temperature; the corrosion products found were iron oxide (Fe₂O₃) and goetite (α-FeOOH). Finally, derivatives of blend "C" had properties intermediaries which corroborating to the cuts of this oil presented rates less than 0,50 mm/year up to temperature of 300 °C, thus exposing the efficiency in utilizing the technique of mixtures of oils for refining.

Keyword: Crude Oil. Distillation. Cuts. Corrosion. Total Acid Number. Sulfur Content.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. PETRÓLEO	18
1.2. DESTILAÇÃO	21
1.3. CORROSÃO	25
1.3.1. CORROSÃO POR VIA ÚMIDA	29
1.3.2. CORROSÃO POR VIA SECA	30
1.3.3. FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PELÍCULAS DE OXIDAÇÃO	31
1.3.4. MONITORAMENTO DA CORROSÃO	34
1.4. ÁCIDOS NAFTÊNICOS	36
1.5. COMPOSTOS DE ENXOFRE	43
2. OBJETIVOS	49
2.1. OBJETIVO GERAL	49
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	49
3. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	50
3.1. AMOSTRAS DE PETRÓLEO	50
3.2. DESTILAÇÃO LABORATORIAL	50
3.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	51
3.3.1. DENSIDADE E °API	51
3.3.2. NÚMERO DE ACIDEZ TOTAL (NAT)	52
3.3.3. TEOR DE ENXOFRE TOTAL	52
3.4. ENSAIOS DE CORROSÃO	53
3.4.1. PREPARO DOS CUPONS	54
3.4.2. TESTES DE IMERSÃO	55
3.4.3. DECAPAGEM	57

3.4.4. PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE VARIAÇÃO DE PERDA DE MASSA.....	57
3.4.5. CÁLCULO DA TAXA DE CORROSÃO.....	58
3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	59
3.6. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
4.1. AMOSTRAS DE PETRÓLEO.....	60
4.2. DESTILAÇÃO DOS PETRÓLEOS.....	61
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES.....	64
4.3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES ANTES DO ENSAIO DE CORROSÃO.....	65
4.3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES APÓS OS ENSAIOS DE CORROSÃO.....	69
4.4. ENSAIOS DE PERDAS DE MASSAS.....	73
4.5. ESTUDO DA SUPERFÍCIE.....	79
4.5.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	79
4.5.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X – DRX.....	91
5. CONCLUSÕES.....	102
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
ANEXO.....	110

1. INTRODUÇÃO

No refino, o fracionamento do petróleo é realizado nas unidades de destilação sob pressão atmosférica e a vácuo, nas quais os óleos crus são separados em frações. Sem esta separação, o petróleo em si, possui pouco ou nenhuma utilização prática. Esta mesma separação pode ser realizada em um sistema de destilação em escala laboratorial utilizando as normas ASTM D 2892 (2013) e ASTM D 5236 (2013). Por meio destas destilações são gerados dados para a construção da curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro), que permite estimar os rendimentos dos produtos que serão obtidos no refino e com isso otimizar as condições operacionais das torres de destilação. Deste processo laboratorial também são obtidas as frações destiladas que podem ser utilizadas para o estudo de suas propriedades físico-químicas, muitas delas relacionadas com os danos estruturais causados nas refinarias. Em destaque encontra-se o número de acidez total (NAT) e o teor de enxofre total, os quais são considerados os principais responsáveis pelos processos de corrosão.

Na etapa do refino os processos corrosivos, principalmente por ácidos naftênicos, são mais pronunciados nas unidades de destilação atmosférica e a vácuo, as quais se utilizam de altas temperaturas de operação.

A corrosão em equipamentos presentes nas refinarias de petróleo durante as destilações foi descrita inicialmente em 1920 (ZEINALOV et. al, 2008) e desde então, a indústria petrolífera tem se preocupado principalmente contra a corrosão naftênica (PIEHL, 1987; GUTZEIT, 1977; DERUNGS, 1956).

A maioria das pesquisas relacionadas à corrosão e ácidos naftênicos existentes tem lidado com tentativas de correlacionar os resultados de testes laboratoriais simples com pesquisas industriais (TURNBULL et. al, 1998). Com o desenvolvimento da produção de petróleo e das refinarias ao longo dos anos, problemas relacionados à corrosão começaram a se ampliar e tornaram-se um dos pontos mais cruciais na indústria petrolífera. Assim, atualmente há um interesse renovado neste problema devido à variável qualidade e custo dos óleos.

A corrosão provocada pelos ácidos naftênicos está relacionada a uma série de fatores, entre eles o número de acidez total (NAT) no óleo cru, a

estrutura, massa molar e ponto de ebulição destes, bem como pela forma com que estes se distribuem nas frações destiladas (ALVISI, 2002).

Segundo LU et. al (2007), alguns esforços para minimizar ou evitar este tipo de corrosão podem ser:

1. Mistura com óleos de baixo teor de ácidos para reduzir o Número de Acidez Total (NAT);

2. Uso de materiais resistentes à corrosão, os quais são relativamente caros, na construção de tubulações e equipamentos;

3. Hidrogenação e hidrocraqueamento para transformar os ácidos naftênicos.

Experiências na área têm mostrado que os principais locais atacados pela corrosão são os componentes de bombeamento e de linhas de transferência de óleos das refinarias, tais como: tubulações, válvulas e comportas, trocadores de calor, tubulações de leves, seções de bolha, alimentadores, unidades de refluxo das torres de fracionamento, entre outros. Além disso, acidentes relacionados com processos de corrosão resultam em quebra de equipamentos e perdas econômicas, tornando-se assim necessário o estudo das causas e a natureza desse tipo de corrosão (ZEINALOV et. al, 2008).

Em estudos e ocorrências passadas houve dificuldades para diferenciar se as corrosões observadas em altas temperaturas eram provocadas devido aos ácidos naftênicos ou enxofre. Atualmente sabe-se que este tipo de corrosão está associado principalmente ao Número de Acidez Total (NAT), porém, sua ação corrosiva é diretamente influenciada pela presença de enxofre no óleo bem como pela temperatura (YÉPEZ, 2005; PIEHL, 1987).

O enxofre é o contaminante de maior predominância que pode estar presente em vários tipos de petróleo ou em seus derivados na forma de compostos orgânicos tais como tiofenos, mercaptanas, sulfatos alquílicos, sulfetos (R-S-R'), dissulfetos (R-SS-R') ou sulfóxidos (R-SO-R'), onde R e R' referem-se a qualquer grupo alifático ou aromático. Sua presença é indesejável por diversas razões entre as quais se destacam a corrosão (RIAZI, 2005).

As concentrações e os tipos de compostos de enxofre são variáveis de acordo com as características de cada petróleo, sendo que a estabilidade e a complexidade destes compostos aumentam nos derivados mais pesados do óleo. A concentração de enxofre está associada com a presença de compostos pesados e aromáticos, ou seja, as frações com alto teor de moléculas aromáticas ou com elevados pontos de ebulição, podendo-se citar compostos que apresentam anéis tiofênicos e estruturas condensadas. Normalmente apresentam teores consideráveis de sulfurados, enquanto que nas frações de baixo ponto de ebulição, predominam, preferencialmente, estruturas alifáticas (MELLO, 2007). Os teores de enxofre variam, também, de acordo com a maturação do petróleo, ou seja, poços mais recentes são normalmente mais ricos em enxofre, tendo o teor de enxofre total gradativamente diminuído devido à degradação de compostos sulfurados instáveis, principalmente os não-tiofênicos (SCHULZ et. al, 1999).

A corrosão pode ser associada à deterioração de um material por ação química do meio ambiente. Diferentes tipos de materiais são suscetíveis a corrosão, tais como: madeira, concreto, metais, cerâmicas, plásticos, entre outros.

A indústria petrolífera utiliza-se de metais e ligas metálicas nas mais diversas etapas do processo produtivo do petróleo, desde a extração até o refino e distribuição. Estes metais estão expostos a sérios fatores potencialmente corrosivos, em especial a alta concentração de sulfetos e ácidos naftênicos. As transformações químicas e estruturais decorrentes destes processos corrosivos alteram as propriedades mecânicas do metal deixando-o inadequado para o uso. Desta forma estes metais tornam-se susceptíveis a desgastes levando, conseqüentemente, à ocorrência de vazamentos, os quais são responsáveis por graves prejuízos financeiros, acidentes pessoais e ambientais.

No processamento do óleo, a corrosão associada com estruturas ácidas e outros componentes presentes, como compostos oxigenados, sulfurados e nitrogenados, é um problema comumente reportado. Desta forma para entender a origem deste comportamento corrosivo, é importante conhecer o perfil do óleo bem como as espécies presentes, as quais podem ser

consideradas responsáveis pelos ataques corrosivos (LAREDO et. al, 2004).

1.1. PETRÓLEO

A ocorrência e o uso do petróleo, derivados de petróleo, óleo pesado e betume, bem como o desenvolvimento de novas tecnologias na área não são assuntos modernos, sendo seu uso conhecido desde as civilizações antigas (SPEIGHT, 2002). O petróleo é uma das substâncias mais consumidas pelo homem no presente momento. Ele é usado como principal fonte de energia para a indústria, aquecimento, transporte e também fornece matéria-prima para a indústria petroquímica para a produção de polímeros, plásticos e outros produtos (RIAZI, 2005).

Petróleo, que significa literalmente “óleo de pedra”, é o termo usado para descrever uma variedade de fluídos, ricos em hidrocarbonetos, acumulados em reservatórios subterrâneos. O petróleo (também chamado de óleo cru) varia drasticamente de cor, odor, composição, propriedades de fluxo e características que refletem a diversidade das suas origens e formações (SPEIGHT, 2002).

Essencialmente, o petróleo é formado por uma mistura de moléculas complexas, constituído predominantemente por hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos – heterocompostos (GARY e HANDWERK, 2001). A composição elementar do óleo cru pode ser vista na Tabela 1.

Tabela 1: Composição Elementar do Óleo Cru.

Elemento	Porcentagem em Massa
Carbono	84 – 87
Hidrogênio	11 – 14
Enxofre	0 – 3
Nitrogênio	0 – 0,6

Fonte: Gary, Handwerk, 2001.

O termo hidrocarbonetos é usado para moléculas constituídas apenas por átomos de carbono e hidrogênio. Já heterocompostos são compostos que, além de carbono e hidrogênio, possuem também um ou mais heteroátomos, como enxofre, nitrogênio, oxigênio, vanádio, níquel ou ferro (ALTGELT e BODYSZYNSKI, 1993).

De acordo com SPEIGHT (2002), os hidrocarbonetos presentes no petróleo bruto são classificados em quatro tipos: parafínicos, naftênicos,

aromáticos e oleofínicos.

- Parafinas incluem alcanos normais e ramificados;
- Naftênos é um termo específico para a indústria do petróleo que se refere aos hidrocarbonetos saturados cíclicos (cicloalcanos);
- Aromáticos (referentes ao petróleo) incluem todos os hidrocarbonetos contendo um ou mais anéis benzênicos presentes na estrutura do composto.
- Olefinas são alcanos normais e ramificados que possuem uma ou mais ligações dupla ou tripla entre carbonos e são formadas durante o processamento de desidrogenação das parafinas e dos naftenos (GARY e HANDWERK, 2001).

Compostos parafínicos, olefínicos e naftênicos são chamados também compostos alifáticos – não apresentam anéis de ressonância (RIAZI, 2005).

Embora não seja diretamente derivado da composição, os termos petróleo leve e pesado, doce e ácido fornecem nomenclaturas convenientes para descrever óleo e conseqüentemente sua qualidade. Por exemplo, o petróleo leve é geralmente rico em componentes de baixo ponto de ebulição e moléculas cerosas. O petróleo pesado contém maiores proporções de compostos com maior ponto de ebulição, mais compostos aromáticos e maiores quantidades de heteroátomos presente. O petróleo pesado é mais viscoso do que o petróleo leve e exige métodos sofisticados de recuperação (SPEIGHT, 2002).

Aspectos gerais da qualidade do petróleo são avaliados através da medição das propriedades físicas, como: densidade relativa (gravidade específica), índice de refração e viscosidade; ou por meio de testes empíricos, como ponto de escoamento ou a estabilidade de oxidação que são destinados a se relacionar com o comportamento durante seu uso (SPEIGHT, 2002).

As propriedades mais importantes de um óleo bruto são: a sua densidade (ou gravidade API), a sua distribuição do ponto de ebulição (curva de destilação) e sua viscosidade (SPEIGHT, 2002). Tais ensaios são imprescindíveis para agregar valor ao óleo.

A densidade dos óleos de petróleo é expressa em termos de densidade API versus sua gravidade específica, que está relacionada com a gravidade específica de tal forma que um aumento na gravidade API corresponde a um decréscimo na gravidade específica. O grau API e pode ser calculada a partir da densidade utilizando a seguinte equação:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{densidade}} - 131,5 \quad (1)$$

Na equação (1), a densidade e a gravidade API referem-se ao peso por unidade de volume a 15,5 °C (60 °F) em relação à água a 15,5 °C (60 °F). A densidade do petróleo bruto pode variar para mais ou para menos (GARY e HANDWERK, 2001).

A distribuição do ponto de ebulição, perfil de ebulição, ou ensaio de destilação fornece o rendimento dos diferentes cortes destilados e normalmente são determinadas propriedades das frações obtidas nestes cortes a fim de valorar o petróleo e seus produtos.

A destilação e densidade são mensuráveis e dão uma rápida primeira avaliação do petróleo. Apesar de ser um método caro e demorado, a destilação é um ensaio privilegiado, pois indica a quantidade de derivados que podem ser do petróleo. O teor de enxofre, o número acidez total e outras propriedades cruciais do óleo também são possíveis de determinar e traçam o perfil do óleo (SPEIGHT, 2002).

No estado bruto, o petróleo possui um baixo valor agregado, mas quando refinado fornece seus produtos e estes sim possuem alto valor financeiro no mercado. Os produtos petrolíferos têm uma ampla variedade de usos que variam desde combustíveis gasosos a lubrificantes quase sólidos para máquinas. Os combustíveis derivados do petróleo contribuem aproximadamente com um sexto da oferta total de energia mundial e são usados não só para os combustíveis de transporte, mas também para o aquecimento de edifícios e moradias. Além disso, o resíduo de muitos processos do refino, como o asfalto, é hoje um produto de valor utilizado em superfícies de estradas, materiais de construção, impermeabilização e usos diversos (SPEIGHT, 2002).

1.2. DESTILAÇÃO

Após o processamento de campo e as operações primárias necessárias, o óleo bruto produzido é enviado para uma refinaria, onde é aquecido em um forno e introduzido numa torre de destilação atmosférica a qual promove a separação dos constituintes do óleo dando origem aos produtos derivados de petróleo (GARY e HANDWERK, 2001; RIAZI, 2005).

No ensaio preliminar do petróleo, como parte do processo de inspeção, o método de destilação é usado frequentemente para dar uma indicação aproximada do intervalo de destilação do petróleo bruto (ASTM D 2892-13). Este reduz o número enorme de moléculas diferentes, limitando o seu tamanho (número de carbonos), bem como a sua diversidade estrutural em cada fração (ALTGELT e BODYSZYNSKI, 1993).

A divisão do óleo cru em uma série de cortes estreitos facilita a sua comparação com outros produtos brutos, como carvão mineral ou óleo de xisto. Sem a destilação prévia em cortes específicos, tais comparações de amostras diversas têm muito menos significado (ALTGELT e BODYSZYNSKI, 1993). Além disso, é mais fácil distinguir, separar e analisar as classes de compostos diferentes em um curto corte de destilação do que em um amplo corte ou no próprio óleo cru. Outra vantagem da destilação é a eliminação das interações entre as moléculas grandes e pequenas que poderão interferir em separações e análises subsequentes pela sua natureza química (ALTGELT e BODYSZYNSKI, 1993).

Normalmente, sete frações fornecem a base para uma razoável avaliação das propriedades da destilação do óleo:

1. Gás, faixa de ebulição: < 15,5 °C
2. Gasolina (nafta leve), intervalo de ebulição: 15,5 - 149 °C
3. Querosene (nafta média), intervalo de ebulição: 149 - 232 °C
4. Gasóleo, intervalo de ebulição: 232 - 343 °C
5. Gasóleo leve de vácuo, intervalo de ebulição: 343 - 371 °C
6. Gasóleo pesado de vácuo, intervalo de ebulição: 371 - 566 °C

7. Resíduo de destilação, faixa de ebulição: > 566 °C

A terminologia desses cortes é vinculada pela sua utilidade e muitas vezes têm pouca relação com a composição da mesma (SPEIGHT, 2002).

O processo de refino passou de uma destilação em batelada simples no final do século XIX para uma série de processos complexos que atualmente são utilizados nas refinarias modernas. Estes processos podem ser geralmente divididos em três etapas principais: separação, conversão, acabamento. A separação é uma parte essencial do refino. Dentre as diferentes técnicas utilizadas nesta etapa a mais importante é a destilação, a qual ocorre em uma coluna de destilação, onde os compostos são separados com base na diferença de seus pontos de ebulição (RIAZI, 2005).

Os compostos puros possuem um valor único de ponto de ebulição. No entanto, para as misturas complexas como o petróleo, a vaporização de seus compostos ocorre em faixas de temperatura que variam desde o ponto de ebulição do componente mais volátil até o ponto de ebulição do componente menos volátil. Portanto, o ponto de ebulição de uma mistura definida, pode ser representado por um número de pontos de ebulição dos componentes existentes na mistura em relação à sua composição.

Os hidrocarbonetos presentes no óleo bruto possuem pontos de ebulição entre -160 °C (ponto de ebulição do metano) a mais de 600°C, referente ao ponto de ebulição de compostos pesados. A ligação carbono-carbono presente nos hidrocarbonetos decompõe-se em temperaturas em torno de 350 °C. Este processo é chamado craqueamento, e é indesejável durante o processo de destilação, uma vez que muda a estrutura de hidrocarbonetos e o perfil do óleo (RIAZI, 2005).

Desta forma o ensaio de destilação é realizado à pressão atmosférica até a temperatura de 300 °C no balão de destilação para evitar que esta decomposição térmica aconteça (SPEIGHT, 2002). Por esta razão, os compostos tendo pontos de ebulição acima de 310 °C são chamados de resíduos atmosféricos e são submetidos, após o término desta etapa, a destilação a vácuo. Conforme estabelecido pela norma, a pressão trabalhada em uma coluna de destilação laboratorial a vácuo é de 2 a 100 mmHg, onde os

hidrocarbonetos são destilados à temperaturas inferiores (RIAZI, 2005).

O fracionamento do petróleo é iniciado laboratorialmente pelo ensaio chamado de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) descrito pela norma ASTM D 2892 e ASTM D 5236. Desta forma, para certa quantidade de petróleo com composição desconhecida, o ponto de ebulição pode ser apresentado por uma curva de temperatura versus porcentagem em volume ou porcentagem em peso da mistura vaporizada (RIAZI, 2005). Esta curva obtida é conhecida como Curva PEV, Figura 1.

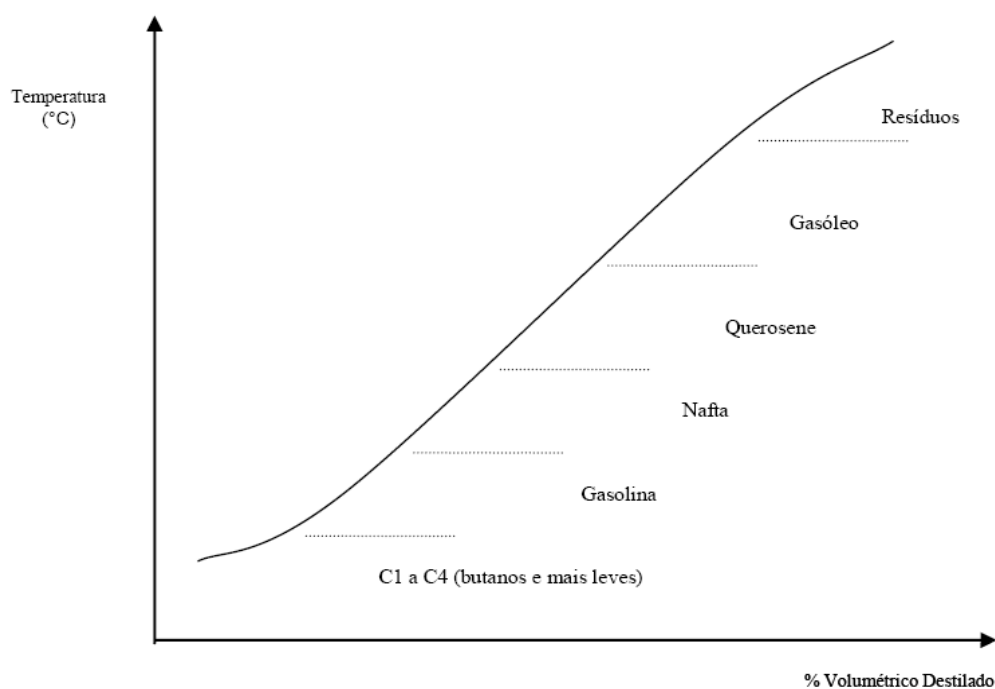


Figura 1: Curva de Destilação do Petróleo.
Fonte: Uller (2007).

O ensaio de destilação segundo a norma ASTM D 2892 utiliza uma coluna de fracionamento, com uma eficiência de 14-18 pratos teóricos operando a uma taxa de refluxo de 5:1 (ASTM D 2892-13).

A diferença de volatilidade existente entre os componentes da mistura é a força motriz efetiva da separação neste processo. O agente que promove esta separação é o calor, aliado aos internos (recheios) do equipamento de separação.

Após a etapa de destilação, as frações e o resíduo podem ser estudados por ensaios laboratoriais, tais como: massa específica, teor de enxofre, viscosidade, número de acidez total, e diversos outros ensaios para uma melhor avaliação dos produtos obtidos (SPEIGHT, 2002).

1.3. CORROSÃO

A corrosão é um fenômeno de interface que afeta materiais orgânicos e principalmente materiais inorgânicos (GEMELI, 2001). Consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associada a esforços mecânicos (NUNES, 2007) e manifesta-se através de reações químicas irreversíveis acompanhadas da dissolução de um elemento químico do material para o meio corrosivo ou da dissolução de uma espécie química do meio no material. (GEMELI, 2001)

A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos (como os aços ou as ligas de cobre) ou não metálicos (como plástico, cerâmicos ou concretos) (NUNES, 2007).

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo. A mesma está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam (GENTIL, 2012).

Independente dos mecanismos envolvidos nos processos corrosivos, esses são mais eficientes nos materiais metálicos onde os problemas de corrosão são mais frequentes. Isso se deve principalmente a dois fatores (GEMELI, 2001):

- os materiais metálicos se distinguem dos demais por apresentarem um conjunto de propriedades que são mais adequadas à maioria das aplicações nos diversos setores de atividade;

- de modo geral, os materiais metálicos são mais sensíveis aos meios corrosivos do que os materiais cerâmicos ou poliméricos;

A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais. Tornando-o inadequado para o uso (GENTIL, 2012).

Devido ao uso em grande escala dos materiais metálicos, as perdas provocadas pela corrosão são elevadas mesmo se a velocidade da reação é pequena. Estima-se que a corrosão destrua 25 % da produção mundial de aço

por ano, o que corresponde a várias (5 a 7) toneladas por segundo (GEMELI, 2001).

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias químicas, petrolífera, petroquímica, naval, entre outras. As perdas econômicas que atingem essas atividades podem ser classificadas em diretas e indiretas (GENTIL, 2012).

A importância do estudo da corrosão está em se evitar os danos causados pelos processos corrosivos, que podem estar relacionados à (NUNES, 2007):

- perda de materiais que são danificados e conseqüentemente substituídos;
- paradas operacionais programadas ou não que ocasionem lucros cessantes;
- vazamentos e derramamentos de produtos, com conseqüente perda de tais produtos, acidentes com incêndios no caso de inflamáveis e danos ao meio ambiente;
- consumo das reservas de minérios e de energia para produção de materiais que irão substituir os danificados por corrosão.

É comum classificar estes custos em diretos e indiretos. Os custos diretos são aqueles atribuídos aos proprietários ou operadores das estruturas, fabricantes de produtos e fornecedores de serviços (NUNES, 2007). Os custos das perdas diretas (substituição de máquinas, equipamentos e materiais corroídos) são menores do que o custo das perdas indiretas: reparo, perda de produção e de produtos, contaminação. Além disso, os custos indiretos envolvem as medidas de proteção (revestimentos, proteção catódica ou anódica, utilização de materiais mais resistentes à corrosão e, portanto, mais caros) e medidas de prevenção (superdimensionamento, inspeções e manutenção envolvendo mão-de-obra especializada). A corrosão desperdiça matéria-prima e, indiretamente, energia (GEMELI, 2001).

Com base nestes aspectos, os custos da corrosão são elevados e muitas vezes incomensuráveis quando se tem um processo corrosivo não

controlado. Por outro lado, os custos da aplicação dos métodos de proteção resultam em grandes benefícios, especialmente no que concerne a preservação do meio ambiente (NUNES, 2007).

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo dos processos corrosivos (GENTIL, 2012). As formas segundo as quais a corrosão pode se manifestar são definidas principalmente pela aparência (morfologia) da superfície corroída (NUNES, 2007). A caracterização segundo a morfologia auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção. Sendo as principais (GENTIL, 2012; NUNES, 2007):

a) Corrosão uniforme: quando a corrosão se processa de modo aproximadamente uniforme em toda a superfície atacada, é chamada, por alguns, de corrosão generalizada. Esta forma é comum em metais que não formam película protetora, como resultados do ataque em toda a extensão do material.

b) Corrosão por placas: quando os produtos de corrosão formam-se em placas que se desprendem progressivamente. Localiza-se em regiões da superfície metálica e não em toda sua extensão, formando placas com escavações. É comum em metais que formam películas inicialmente protetoras, mas que, ao se tornarem espessas, fraturam e perdem aderência, expondo o metal a novo ataque.

c) Corrosão Alveolar: quando o desgaste provocado pela corrosão se dá sob a forma localizada, com o aspecto de crateras. A corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro. É frequente em metais formadores de películas semi-protetoras ou quando se tem corrosão sob depósito, como no caso da corrosão por aeração diferencial.

d) Corrosão Puntiforme/Pite: quando o desgaste se dá de forma muito localizada e de alta intensidade, geralmente com profundidade maior que o diâmetro e bordos angulosos. São cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que seu diâmetro. A

corrosão por pite é frequente em metais formadores de películas protetoras e em geral passivadas, que, sob ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados, os quais tornam-se ativos, possibilitando corrosão muito intensa. Exemplo comum é representado pelos aços inoxidáveis austeníticos em meios que contenham cloretos. Em alguns processos corrosivos pode ocorrer dificuldade de se caracterizar se as cavidades formadas estão sob a forma de placas, alvéolos ou pites, criando divergência de opiniões.

e) Corrosão intergranular ou intercristalina: quando o ataque se manifesta no contorno dos grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos; ocorre no caso dos aços inoxidáveis austeníticos sensitizados, expostos a meios corrosivos.

f) Corrosão transgranular ou transcristalina: quando o fenômeno se manifesta sob a forma de trincas que se propagam pelo interior dos grãos do metal, como no caso da corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeníticos.

Considerando-se como oxidação-redução todas as reações químicas que consistem em ceder ou receber elétrons, podem-se considerar os processos de corrosão como reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Logo, a corrosão é um modo de destruição do metal, progredindo através de sua superfície (GENTIL, 2012). Os processos corrosivos devem-se essencialmente a dois tipos de corrosão (NUNES, 2007):

a) corrosão eletroquímica (corrosão úmida);

- presença de água líquida;
- temperatura abaixo do ponto de orvalho;
- formação de pilhas ou células eletroquímicas.

b) corrosão química (corrosão seca):

- ausência de água líquida;
- temperatura acima do ponto de orvalho;

- interação direta entre o metal e o meio.

A corrosão úmida representa o ataque em presença de um eletrólito aquoso, contrariamente à corrosão seca, que representa a corrosão na ausência de um eletrólito líquido. Na literatura, a expressão corrosão seca é, às vezes, utilizada para designar a corrosão em temperaturas elevadas (GEMELLI, 2001).

No mecanismo eletroquímico ocorrem reações químicas que envolvem transferências de carga ou elétrons através de uma interface ou eletrólito: são os casos de corrosão observados em materiais metálicos quando em presença de eletrólitos, podendo os eletrólitos estarem solubilizados em água ou fundido. Já no mecanismo químico, há reações químicas diretas entre o material metálico, ou não metálico, e o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica, ao contrário do mecanismo eletroquímico (GENTIL, 2012).

1.3.1. CORROSÃO POR VIA ÚMIDA

Todo tipo de corrosão que ocorre em presença de umidade faz parte da chamada *corrosão úmida*. Esta ocorre por um mecanismo eletroquímico e atinge principalmente os metais expostos em ambientes externos que ficam em contato com o ar atmosférico, submersos (em parte ou totalmente) no solo, na água de rios e mares e no subsolo (poços e minas de extração).

Em ambientes fechados, muitas máquinas, equipamentos e ferramentas trabalham em contato com soluções aquosas. Nesses ambientes, a água de condensação é, muitas vezes, responsável pela formação de filmes líquidos sobre os materiais.

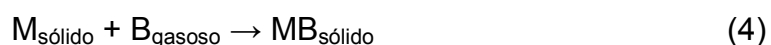
A umidade, juntamente com a presença de sais e poluentes gasosos, forma uma solução eletrolítica, ou seja, uma solução que contém íons. Essa solução aquosa é, portanto, condutora de eletricidade e é chamada de eletrólito. A corrente elétrica é assegurada pelo transporte de íons na solução.

Na corrosão úmida o material metálico encontra-se em contato com um eletrólito. A reação de corrosão ocorre na interface entre sólido e o eletrólito. Em certos casos, os produtos de corrosão formam filmes finos e compactos

que isolam o material do eletrólito. Nesse caso têm-se duas interfaces: uma interface interna *metal/filme* e uma interface externa *filme/eletrólito* (GEMELI, 2001).

1.3.2. CORROSÃO POR VIA SECA

A corrosão seca pode ser definida como o ataque de um metal (M) por um gás (ou vapor) (B). O produto formado é resultado então de uma reação química heterogênea gás (ou vapor)-metal.



O produto formado depende do material, da temperatura e da pressão parcial do(s) gás (ou fases) oxidante(s). Pode ser um óxido, um sulfeto, um sulfato ou um halogeneto. Dependendo da temperatura, o produto de corrosão pode volatilizar ou fundir-se. Nesse caso, o ataque do metal é acelerado e o seu tempo de vida torna-se muito limitado (GEMELI, 2001).

A corrosão seca se manifesta em muitas aplicações, principalmente na indústria química e metalúrgica (reatores químicos, fornos de incineração, extração, refino, conformação e tratamento térmico de metais) e na produção e transformação de energia (turbinas a gás, câmaras de combustão e motores a combustão). A corrosão química é um produto da era industrial e ocorre em equipamentos que trabalham aquecidos, tais como fornos, caldeiras, unidades de processo, etc.

Os processos corrosivos de natureza química ocorrem, normalmente, na ausência de água ou em temperaturas elevadas (temperatura acima do ponto de orvalho da água). (NUNES, 2007). Pode ocorrer por um mecanismo químico ou eletroquímico. Na ausência de películas, ou seja, no início da reação ou quando os produtos de corrosão são voláteis ou formam filmes muito porosos, têm-se a corrosão química. Por outro lado, na presença de filmes finos tem-se um mecanismo eletroquímico.

Na interface interna do óxido (metal/óxido), o metal se oxida e os cátions tendem a se difundir para a superfície externa do filme. Os elétrons liberados pelo metal na interface interna do óxido se difundem para a sua interface

externa (metal/gás). Nessa interface o oxigênio se reduz ao receber os elétrons. Os ânions O^{2-} formados tendem, em seguida, a se difundir para a interface interna do óxido (GEMELI, 2001).

Fazendo uma comparação com as pilhas eletroquímicas clássicas, a interface interna do óxido pode ser considerada um anodo, a interface externa do óxido um catodo e o óxido um eletrólito. No entanto, ao contrário das pilhas clássicas, o óxido é ao mesmo tempo eletrólito (condutor iônico) e condutor eletrônico.

A reação de oxidação ocorre mesmo à temperatura ambiente, porque os metais não são termodinamicamente estáveis. No entanto, o estudo da corrosão não se limita apenas à aplicação das leis clássicas da termodinâmica, pois tal aplicação não leva em conta outros fatores como: certo número de fatores de caráter químico, eletroquímico, metalúrgico, estrutural ou mecânico que podem intervir simultaneamente durante o processo de corrosão. Desse modo o estudo experimental é indispensável para prever o comportamento do material em serviço (GEMELI, 2001).

1.3.3. FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PELÍCULAS DE OXIDAÇÃO

A quase totalidade dos metais usados industrialmente, bem como suas ligas, é suscetível de sofrerem corrosão quando exposta a agentes oxidantes como, oxigênio, enxofre, halogênios, dióxido de enxofre, gás sulfídrico e vapor de água.

O material metálico em contato com a atmosfera oxidante corrói-se quimicamente pela transferência direta dos elétrons que cada átomo do metal cede a átomos do oxidante. A película do óxido formado, à temperatura ambiente, em geral, é muito tênue, fina e de difícil percepção. Com o aquecimento essa película vai aumentando e podem-se observar, entre certas espessuras, cores que resultam da interferência da luz refletida nas superfícies superior e inferior da película de óxido.

Metais que apresentam vários estados de oxidação como, por exemplo, ferro, cobre, cobalto e manganês podem formar películas constituídas de

camadas de óxidos de diferentes composições.

A resistência à corrosão seca dos materiais metálicos depende da formação de uma camada passivante que isola o material do meio agressivo, constituindo uma barreira contra a difusão das espécies iônicas e eletrônicas.

As propriedades da película formada entre o metal e o meio corrosivo determinam a velocidade de corrosão. Entre as principais propriedades que devem ser levadas em consideração para julgar a ação protetora podem ser citadas (GENTIL, 2012):

- volatilidade: nos casos em que a película formada é volátil;
- resistividade elétrica: quando elevada, dificulta a difusão de elétrons, retardando a corrosão;
- transporte catiônico: o movimento de cátions será tanto mais difícil quanto menos lugares vazios existirem na rede catiônica;
- aderência: observa-se que, quanto mais tênue, mais aderente é a película, o que vai depender da natureza da superfície do metal e da semelhança cristalográfica entre o metal e o produto de corrosão;
- plasticidade: é importante, pois quanto mais plástica a película, mais difícil a sua fratura e, conseqüentemente, maior proteção;
- solubilidade: películas solúveis nos meios corrosivos não são protetoras. Os óxidos são geralmente insolúveis em atmosfera seca, líquidos não aquosos aerados ou água destilada aerada. Entretanto, em presença de certas substâncias e temperaturas elevadas pode-se verificar a solubilização de óxidos nos fundentes.
- porosidade: quanto menos porosa for a película, menor a difusão através dela e logo maior a sua ação protetora;

O mérito de uma determinada liga em resistir às altas temperaturas no meio corrosivo, especialmente as exposições longas, vai depender naturalmente da proteção dada pela película contra a difusão e da aderência contínua dessa película no material metálico.

O uso das ligas resistentes à altas temperaturas vai depender da

resistência química da liga, da resistência mecânica da liga nas condições de emprego, da facilidade de usinagem e do preço da liga.

A boa resistência a oxidação, aliada as boas propriedades mecânicas e facilidade de fabricação, é responsável pela grande aplicação das ligas de Cr-Fe. Como exemplos podem ser citadas as aplicações de aços contendo (GENTIL, 2012):

- 4 a 9 % de Cr: muito usadas por sua resistência a oxidação, em equipamentos de refinarias;
- 4 a 30 % de Cr: usadas em fornos e queimadores, alta resistência a corrosão;

Na indústria petrolífera, principalmente no setor do refino, no processo de destilação é encontrado frequentemente o fenômeno corrosivo da sulfetação. Este processo se dá pela reação direta do enxofre, oriundo do H_2S e outros compostos sulfurados, com a superfície metálica. Dependendo do teor de enxofre no petróleo, a corrosividade naftênica poderá ser grandemente afetada.

Alguns autores atribuem a camada de sulfeto de ferro, formada pela ação do ataque do H_2S à superfície metálica, um efeito inibidor ou retardador da corrosão naftênica. BRUYAN *apud* JAMBO e FOFANO (2009) classifica a corrosão naftênica em três tipos (I, II, III) quanto ao teor de enxofre (principalmente H_2S) no cru:

- Tipo I: os compostos de enxofre presentes têm pouco ou nenhum efeito sobre a corrosão naftênica;
- Tipo II: a sulfetação é acelerada pelos ácidos naftênicos;
- Tipo III: a corrosão naftênica é inibida pelo H_2S pela formação de filme estável de sulfeto de ferro.

Estes fatores combinados podem justificar o porquê da corrosão ser severa em determinados locais, enquanto que em sua vizinhança pouco ou nenhum ataque é observado. Entretanto, tem-se ainda a dificuldade de prever, com toda a certeza, se a corrosão irá ocorrer ou não, tendo-se como base somente a análise das variáveis de processo (JAMBO e FOFANO, 2009).

1.3.4. MONITORAMENTO DA CORROSÃO

O monitoramento da corrosão consiste na utilização de técnicas que permitam avaliar de forma preventiva ou eventualmente corretiva o desenvolvimento de processos corrosivos que venham afetar a integridade de equipamentos ou instalações e conseqüentemente a sua confiabilidade operacional. Esta monitoração pode ser efetuada com vistas à tomada de ações preventivas. Neste caso, com o acompanhamento *in loco* do processo corrosivo podem-se ampliar os tempos de campanha e principalmente prover medidas corretivas (NUNES, 2007).

No estudo da corrosão, as técnicas de análise de superfícies são muitas vezes indispensáveis para se identificarem os produtos de reação que aderem à superfície do material. De acordo com o tipo de ensaio de corrosão, os filmes podem ser observados durante ou após o ensaio. De modo geral, no estudo da corrosão úmida os corpos de prova são analisados após os ensaios de corrosão; já na corrosão seca, é possível analisar e acompanhar a evolução da reação desde o início do processo.

Com as técnicas de caracterização existentes é possível analisar e acompanhar a composição química de filmes de qualquer espessura. Para o estudo de filmes espessos, geralmente obtidos na corrosão a temperaturas elevadas, utilizam-se com bastante frequência as técnicas de análise usadas em metalurgia. Elas apresentam um poder de penetração da ordem de vários micrômetros – bem superior, portanto, as técnicas de análise de superfície. Distinguem-se então as principais técnicas (GEMELI, 2001):

- microscopia eletrônica de varredura;
- microanálise por dispersão de energia ou por comprimento de onda;
- difração de raios X;

Sobre os filmes finos, as técnicas de análise de superfície mais usadas são as seguintes:

- espectroscopia de fotoelétrons;
- espectroscopia de elétrons Auger;
- espectroscopia de massa de íons secundários.

O princípio geral dessas técnicas de caracterização consiste em enviar um feixe de elétrons, raios X (fótons) ou íons, chamados de *fonte de excitação*, sobre o material em estudo, chamado de *alvo*. A interação desse feixe de ondas ou de partículas com os átomos ou íons do sólido provoca uma perturbação superficial. Em resposta, o sólido também emite elétrons, fótons ou íons, chamados de *sinais*, que são detectados e analisados pelo equipamento. Além de técnicas usuais, imperativo se faz o acompanhamento das unidades via técnicas de inspeção de equipamentos e de monitoração da corrosão, principalmente nas regiões mais susceptíveis a este tipo de ataque.

1.4. ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Os ácidos naftênicos estão presentes em muitos óleos, em quantidades variáveis e são considerados os principais responsáveis pela corrosão em tubulações e torres de destilação nas refinarias. Em áreas específicas para a produção de petróleo - Califórnia, Venezuela, Índia, China e Rússia - foram observados historicamente a presença de elevadas concentrações destes ácidos. Mais recentemente, têm-se incluído algumas regiões que outrora não eram historicamente conhecidas por apresentarem altos níveis de ácidos naftênicos, como o Mar do Norte, África Ocidental, México e a costa do Brasil (KANE e CAYARD, 2002). Os ácidos naftênicos são encontrados, predominantemente, em óleos imaturos, biodegradados, em óleos pesados e águas residuárias geradas no processo de extração do betume (GRUBER et. al., 2012).

Os Naftenos, um termo específico para a indústria do petróleo (SPEIGHT, 2002), são anéis ou hidrocarbonetos cíclicos saturados com a fórmula geral da C_nH_{2n} . Três tipos de compostos naftênicos podem ser observados abaixo, Figura 2:

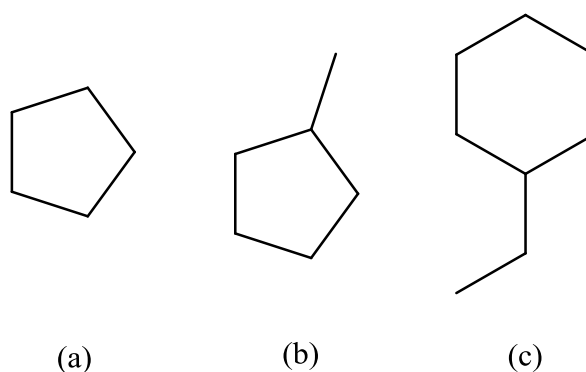


Figura 2: Compostos Naftênicos. (a) Ciclopentano, (b) Metilciclopentano, (c) etilciclohexano. Fonte: Riazi, 2005.

Estudos termodinâmicos mostram que os anéis naftênicos com cinco ou seis átomos de carbono são os hidrocarbonetos naftênicos mais estáveis. Geralmente, qualquer mistura de petróleo que tem compostos de hidrocarbonetos com cinco átomos de carbono também possuem compostos naftênicos. O conteúdo de compostos cicloparafínicos no petróleo pode variar até 60 % (RIAZI, 2005).

Já o que chamamos de ácidos naftênicos, consistem em uma mistura de diferentes compostos policíclicos possuindo um grupo carboxílico, podendo ter ligações insaturadas, anéis aromáticos e grupos hidroxila e fenol (GROYSMAN et. al., 2005). Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC*), o termo "ácidos orgânicos" se aplica a uma ampla gama de compostos orgânicos que contêm como ácido orgânico o radical -COOH:

- Ácidos alifáticos: RCOOH, onde R é uma cadeia linear ou ramificada;
- Ácidos aromáticos: ArCOOH, onde Ar é um anel benzênico ou anel benzênico substituído;
- Ácidos Naftênicos: XRCOOH, onde X é um anel cicloparafínico.

Exemplos de ácidos naftênicos podem ser observados na

Figura 3.

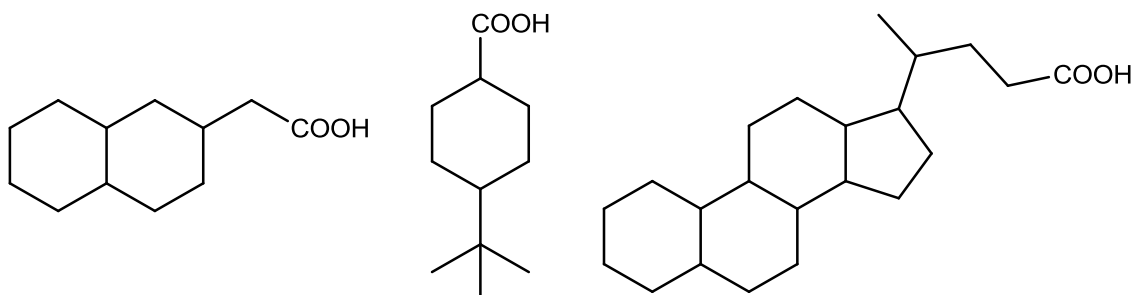


Figura 3: Estruturas de ácidos naftênicos.

Fonte: Albuquerque, 2005.

A estrutura fundamental dos ácidos naftênicos foi determinada na década de 1960, segundo BRIENT et. al (1995). De acordo com os autores, até 1955 somente dois ácidos naftênicos com 10 átomos de carbono haviam sido identificados. Desde então, devido às pesquisas desenvolvidas utilizando várias ferramentas analíticas, foi possível obter dados sobre a estrutura desse material, bem como descobrir que os processos de purificação, durante o processamento do petróleo, degradam os ácidos naftênicos (GRUBER et. al, 2012).

Ácidos naftênicos são componentes naturais de petróleo bruto, que

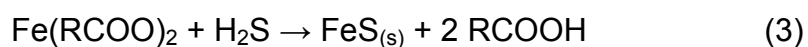
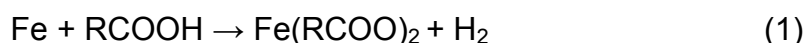
ocorre por todo o mundo e o percentual em que eles aparecem é cerca de 2 - 3 % em peso do óleo, podendo variar de acordo com sua origem e formação. Esses ácidos também estão presentes nas frações do petróleo, causando diversos problemas na qualidade do produto final e são considerados, atualmente, como principal fator responsável pelo problema da corrosão.

A mistura de ácidos carboxílicos presentes no petróleo é diretamente responsável pela sua acidez e corrosividade em fase líquida durante o processo do refino. (MOREIRA e TEIXEIRA, 2009; SILVA et. al, 2007; ZEINALOV et. al, 2008). No entanto, sabe-se que a acidez do petróleo não é causada somente pelos ácidos naftênicos, mas sim por todos os compostos de caráter ácido presentes no óleo ou aqueles que podem intensificar a corrosão. Estudos anteriores mostraram que o nitrogênio, enxofre e compostos aromáticos também são grandes contribuintes para a acidez e corrosividade do petróleo (LAREDO et. al, 2004; SILVA et. al, 2007).

A forma do processo corrosivo dependerá da sua localização na unidade de processo. Tubos de fornos, linhas de transferência, recheios e bandejas de torres, internos de bombas e válvulas são passíveis de sofrerem corrosão naftênica.

A perda uniforme de espessura ou corrosão localizada também pode ocorrer nas partes inferiores de bandejas e distribuidores onde existe condensação e forte concentração do ácido. Isto também pode ocorrer em regiões das paredes das torres, principalmente atmosférica e vácuo. Nas linhas de transferência, dependendo das velocidades, pode ocorrer rápido processo de corrosão-erosão (JAMBO e FOFANO, 2009).

A presença de enxofre, por exemplo, promove a corrosão por ácidos naftênicos de acordo com as seguintes reações que ocorrem simultaneamente:



A reação (1) é a reação de oxidação do Ferro pelo ataque direto dos ácidos naftênicos, RCOOH, presentes no petróleo ao revestimento de aço das

colunas (aço de baixo carbono), enquanto a reação (2) é responsável pela corrosão do sulfeto de hidrogênio, H_2S . Como produtos da corrosão, o naftenato de ferro, $Fe(ROO)_2$, é bem solúvel nos óleos e o sulfeto de ferro, FeS , cria uma película protetora sobre a superfície metálica através de reação (2). É importante ressaltar que o filme protetor criado pelo sulfeto de ferro não se forma a menos que o teor de enxofre do óleo seja pelo menos de 2 - 3 %. Pela reação (3), o naftenato de ferro dissolvido interage com sulfureto de hidrogênio para regenerar os ácidos naftênicos de petróleo e produzir sulfeto de ferro que se precipita no óleo, afetando sua qualidade (ZEINALOV et. al, 2008). Este mecanismo pode ser resumido através da Figura 4 (GRUBER et. al, 2012).

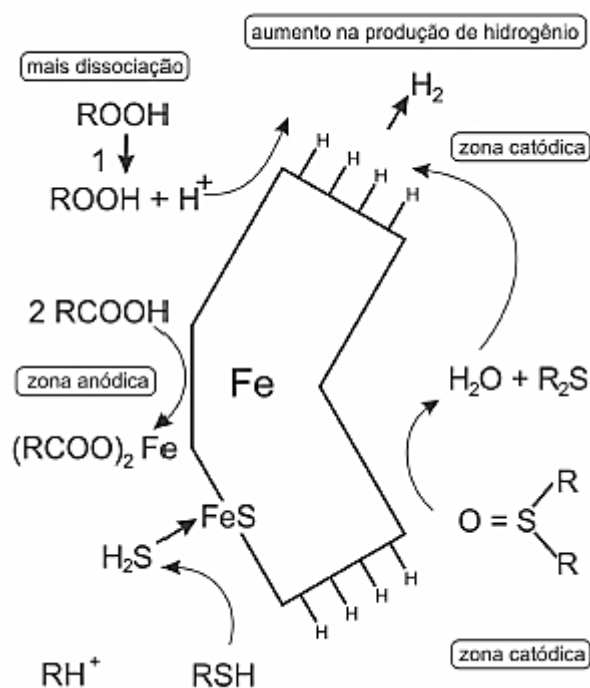


Figura 4: Provável mecanismo de ativação e/ou passivação da corrosão naftênica.
Fonte: Gruber et. al, 2012.

O modelo apresentado é o de oxidação direta semelhante à sulfetação. Contudo, alguns autores apresentam a corrosão naftênica com a participação de íons ferrosos e a dissociação do ácido naftênico na fase líquida de hidrocarboneto. Acredita-se, porém, que esta segunda opção seja menos provável, dada as altas temperaturas nas quais este processo corrosivo ocorre. Como dito anteriormente, mais provável seria a oxidação direta sem a formação de filme de oxidação diferentemente da que ocorre com a sulfetação

(JAMBO e FOFANO, 2009).

Este fato explicaria a aparência polida da peça corroída e a não formação de produto de corrosão visível. Entretanto, se ocorressem reações tipicamente eletroquímicas o processo final seria praticamente o mesmo, posto que se admitiu que houve a dissociação do ácido naftênico, com a formação de seu ânion e de um hidrônio. No caso o fenômeno ocorre apenas na superfície metálica, somando-se aos fenômenos de adsorção as etapas químicas e eletroquímicas do processo corrosivo (JAMBO e FOFANO, 2009).

No passado, existiam algumas dificuldades para diferenciar se as corrosões observadas em altas temperaturas eram provocadas pelos ácidos naftênicos ou à presença de enxofre. Atualmente, sabe-se que este tipo de corrosão por ácidos naftênicos está associado principalmente ao número de acidez total (NAT), ao teor de enxofre e a temperatura (LAREDO et. al, 2004).

O número de acidez total (NAT) é definido pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) como a quantidade de base, expresso em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar os componentes ácidos em 1 grama de óleo (ASTM D 664-11a). É basicamente uma medida de todos os componentes ácidos, incluindo os ácidos naftênicos e compostos de enxofre (FUHR et. al, 2007).

Existem dois ensaios ASTM para a determinação da acidez do óleo, a ASTM D 974 e a ASTM D 664. O método ASTM D 974-08 é um procedimento colorimétrico que determina o ponto final da titulação com KOH pela mudança da cor de um indicador. ASTM D 664-11a é um teste potenciométrico, onde o ponto final de titulação é estabelecido pelo ponto de inflexão na curva potenciométrica. Ambos os testes permitem a determinação do número de ácido forte e do número de acidez total. Os ácidos carboxílicos aparecem no número de acidez total, mas não no número de ácido forte. Como o número de ácido forte para a maioria dos petróleos é zero, o número de acidez total é geralmente considerado como sendo a medida de ácidos carboxílicos, isto é, de ácidos naftênicos, do petróleo (PIEHL, 1987).

A norma ASTM D 664-11a é atualmente o método mais utilizado. No entanto, não se mensura somente a acidez orgânica, mas também se incluem

nesta acidez gases ácidos, tais como ácido sulfídrico (H_2S) e gás carbônico (CO_2), e os sais solúveis, como cloretos de cálcio e magnésio ($CaCl_2$ e $MgCl_2$ respectivamente). Além disso, resultados precisos exigem o uso de certas precauções não implícitas no procedimento de ensaio. Água de produção ou sedimentos no petróleo podem influenciar drasticamente no resultado de acidez. Para evitar esses tipos de interferência, as amostras precisam ser previamente amostradas e preparadas (PIEHL, 1987).

A indústria petrolífera normalmente tem utilizado a análise de NAT de um óleo como uma medida de sua corrosividade, embora isso não tenha sido comprovado. Historicamente, petróleos com baixo NAT foram considerados "seguros" para o processamento nas refinarias, enquanto aqueles com NAT acima dos limites arbitrários foram desprezados pelo mercado. Os valores de NAT no intervalo de 0,1 a 3,5 são comuns, mas em situações particularmente graves foram encontrados valores de NAT superiores a 10 para as frações de petróleo (KANE e CAYARD, 2002). Óleos brutos com valores de NAT superiores a $0,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ e suas frações destiladas com valores de NAT acima de $1,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ tem sido considerados corrosivos (DETTMAN et. al, 2009), entretanto, a experiência comercial revela que, embora este teste possa ser suficiente para fornecer uma indicação se um dado óleo pode ser corrosivo ou não, é um pobre indicador quantitativo da gravidade esperada de corrosão. Foi observado que óleos brutos com valores bastante baixos de NAT eram comparáveis no comportamento corrosivo com outros óleos com altos valores de NAT, enquanto outros petróleos com altos valores de NAT têm sido menos corrosivos (LAREDO et. al, 2004).

Apesar desta contradição, o NAT tornou-se uma especificação a respeito do petróleo para produtores e refinadores. Altos valores de NAT normalmente tendem a ser mal vistos e resultar em baixos preços (FUHR et. al, 2007). Em 1956, alguns autores já haviam chamado a corrosão por ácidos naftênicos como "uma velha inimiga da indústria petrolífera" (ZEINALOV et. al, 2008).

Estima-se que cada unidade de NAT corresponda a uma depreciação de US\$ 0,50 por barril no valor de mercado do petróleo, independentemente de outros fatores (SILVA et. al, 2007). A existência de petróleos depreciados no mercado internacional em função do NAT elevado, sem que isto de fato resulte

em taxas de corrosão acentuadas, abre a perspectiva de aquisição dos chamados “crus de oportunidade”. A correta identificação destes crus dependerá da habilidade do refinador em prever a real taxa de corrosão que estará sujeitando em suas unidades ao processá-lo. No caso de uma empresa integrada, como a Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS), ainda há a vantagem adicional de se alocar petróleos nacionais ou importados eventualmente ácidos da maneira mais adequada em função do parque de refino (ALBUQUERQUE, 2005).

As duas variáveis mais importantes que afetam a corrosão de um material por ácidos naftênicos são temperatura e quantidade de ácido presente. Estes ácidos presentes no óleo estão distribuídos de maneira distinta em diferentes frações do petróleo. Em óleos brutos, os ácidos abrangem uma vasta gama de ebulição mais comumente atingindo uma concentração máxima no gasóleo pesado onde a temperatura do óleo está na faixa de 220 - 400 °C (GROYSMAN et. al, 2005; PIEHL, 1987; TURNBULL et. al, 1998).

Algumas ações podem ser levadas a cabo visando diminuir os efeitos provocados pela presença de ácidos naftênicos nos diferentes tipos de óleos cru, tais como (JAMBO e FOFANO, 2009):

- Extração dos ácidos naftênicos
- Neutralização
- Mistura (“*Blending*”)
- Injeção de Inibidores de Corrosão
- Seleção de Materiais

Portanto, mostra-se importante realizar previsões relativas à agressividade dos ácidos naftênicos presentes no petróleo e em suas frações e aos materiais construtivos dos equipamentos de uma planta de destilação, através do nível de acidez presente no próprio petróleo, bem como, pelo modo com que se distribui nas várias frações (ALVISI, 2002).

1.5. COMPOSTOS DE ENXOFRE

Os compostos de enxofre estão entre os mais importantes contaminantes do petróleo e sua formação está diretamente ligada à própria formação do óleo.

Embora estes compostos estejam presentes em uma variedade de estruturas, as condições durante a formação e maturação de um reservatório podem provocar a existência preferencial de algumas formas. A variedade de compostos sulfurados deve-se a grande capacidade do enxofre de fazer ligações químicas (SPEIGHT, 2002).

Os teores de enxofre variam de acordo com a maturação do petróleo, ou seja, poços mais recentes são normalmente mais ricos em enxofre, tendo o teor de enxofre total gradativamente diminuído devido à degradação de compostos sulfurados instáveis, principalmente os não-tiofênicos (SCHULZ et al, 1999).

Os petróleos que apresentam teores de enxofre inferiores a 1 (% m/m), são classificados como baixo teor de enxofre (BTE) e usualmente conhecidos como “óleo doce” (*sweet*), enquanto que os óleos que apresentam teores superiores a 1 (% m/m) são classificados como alto teor de enxofre (ATE) e conhecidos como “óleo ácido” (*sour*) (JÚNIOR, 200-).

Os compostos sulfurados presentes no petróleo podem ocorrer na forma de sulfeto de hidrogênio (H_2S), mercaptanas, tiofenóis, cicloalcanotióis, tiofenos, benzotiofenos, alquilbenzotiofenos, podendo ainda, apresentar-se na forma de enxofre elementar (Figura 5) (SIMANZHENKOV, 2003).

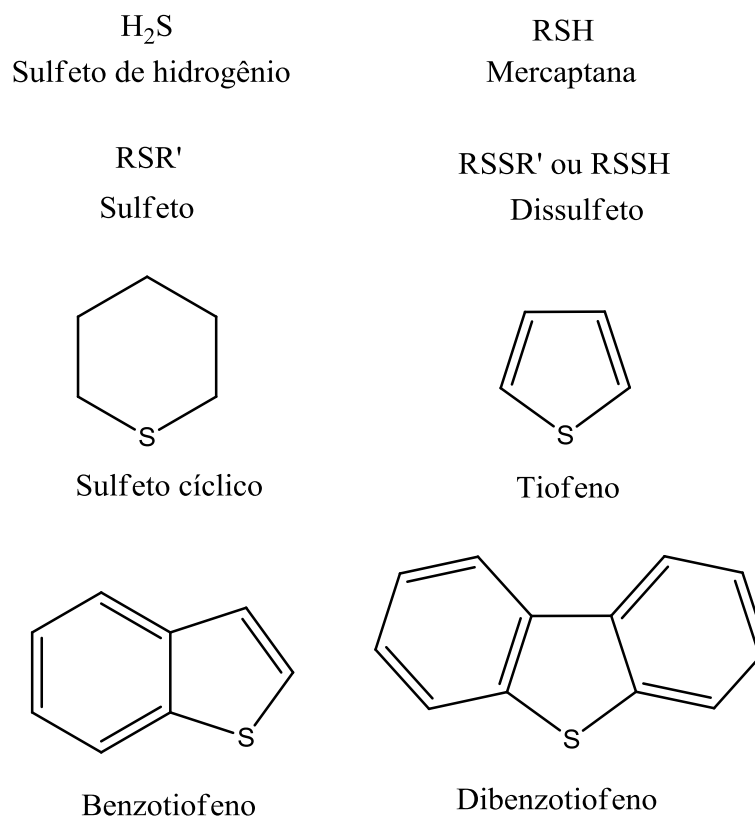


Figura 5: Estruturas químicas dos principais composto de enxofre presentes no petróleo.

As concentrações e os tipos de compostos de enxofre são variáveis de acordo com as características de cada petróleo, sendo que a estabilidade e a complexidade destes compostos aumentam nos derivados mais pesados do óleo.

Durante o processamento dos petróleos, moléculas de H_2S presentes, tendem a se concentrar nas frações mais leves, devido ao seu baixo peso molecular. Frações com pontos de ebulição mais altos contêm, relativamente, mais compostos de enxofre e, além disso, estes compostos possuem peso molecular mais elevado (DALMASCHIO et. al, 2014). Enquanto que nas frações de baixo ponto de ebulição predominam, principalmente, estruturas alifáticas, nas frações com ponto de ebulição mais elevado são encontrados, principalmente, compostos que contém anéis tiofênicos e estruturas condensadas, mais difíceis de serem degradados. As frações mais pesadas presentes na gasolina e no diesel são benzotiofenos alquilados, dibenzotiofenos e alquil-dibenzotiofenos (MELLO, 2007; SPEIGHT, 2002).

Os compostos de enxofre presentes nos combustíveis (petróleo, carvão e derivados) e em vários meios ocasionam processos corrosivos que, pela importância, merecem destaque especial. Tais processos são especialmente aqueles devido à formação de condensados ácidos em dutos de gases em unidades de processos pela ação do H_2S , ácidos naftênicos e politiônicos (NUNES, 2007).

O enxofre encontrado no petróleo é responsável por diversos problemas, sendo os principais: poluição atmosférica, devido à liberação de dióxido de enxofre e a influência do teor de enxofre nos processos de corrosão junto aos ácidos naftênicos.

A variedade de compostos de enxofre presentes em cada fração de petróleo e a diversidade de petróleos existentes dificulta a elaboração de medidas que previnam, com eficiência, a corrosão associada aos sulfurados (CANCIAN, 2010).

A indústria do petróleo é um dos setores onde há grande incidência de problemas associados a processos de corrosão, que podem ocorrer nas etapas de extração do óleo e do gás, durante o transporte, em operações de refino e, também, na estocagem dos produtos finais (CARDOSO et. al, 2005). Os compostos sulfurados são responsáveis pelo caráter corrosivo dos produtos de petróleo e envenenamento de catalisadores dos processos de transformação. Assim, o impacto econômico gerado pelos compostos de enxofre no petróleo estende-se desde o armazenamento, processamento, transporte e o mais importante, à qualidade do combustível gerado. A combustão dos derivados de petróleo promove a oxidação de compostos de enxofre, gerando SO_2 e SO_3 , gases poluentes da atmosfera.

A influência que este exerce sobre a corrosão naftênica é uma das principais causas do processo de desgaste em unidades de refino, porém, sua ação corrosiva é diretamente influenciada pela presença de enxofre no óleo.

Os ácidos naftênicos presentes no petróleo são um dos principais responsáveis pelo processo de corrosão, no entanto, a sua atividade corrosiva é diretamente influenciada pela presença de enxofre no petróleo. O processo corrosivo inicia-se nos materiais ferrosos em temperaturas que variam de 260 a

500 °C. O H₂S gerado com o aquecimento do petróleo reage com a superfície do aço formando um filme de sulfeto que pode agir como protetor ou contribuir para o aumento das taxas de corrosão. Entretanto, a sulfetação pode ocorrer mesmo em temperatura ambiente, na verdade ela só se torna relevante à medida que a temperatura aumenta, contudo vários fatores como velocidades e outros processos corrosivos podem contribuir para a sua cinética. Este é o caso do sistema de topo de torres de destilação que operam em temperaturas em torno de 100 °C. Em tais sistemas, normalmente, a sulfetação ocorre em paralelo com a condensação ácida do ácido clorídrico (HCl) oriunda de cloretos contidos no petróleo (JAMBO e FOFANO, 2009).

De acordo com as funcionalidades dos compostos de enxofre, eles podem: inibir, auxiliar ou não afetar a corrosão por acidez naftênica. Por exemplo, H₂S e mercaptanas são muito reativos frente ao ferro; já os tiofenos são pouco reativos; por sua vez, os sulfóxidos são responsáveis por aumentar o processo de corrosão, uma vez que sua presença previne a formação de camadas protetoras sobre o ferro (YÉPEZ, 2005).

Os compostos de enxofre reagem diretamente com o metal formando filmes de sulfetos. A película é constituída, então, parcial ou totalmente, pelo sulfeto metálico. Estes filmes podem ser protetores ou não dependendo das suas características de aderência e permeabilidade. Contudo, outros fatores devem ser considerados: a velocidade, turbulência e teor de enxofre na carga do forno (JAMBO e FOFANO, 2009; GENTIL, 2012).

SMITH *apud* SUN e NESIC (2007) propuseram o mecanismo mais provável da corrosão de H₂S descrito abaixo:

- Inicialmente o H₂S difunde-se para a superfície do aço;
- Após essa primeira etapa, o H₂S reage com o aço para formar uma camada de *mackinawite* sobre a superfície;
- Em seguida a camada *mackinawite* dissolve-se em Fe(HS)⁺ e HS⁻;
- Fe(HS)⁺ difunde-se para longe da superfície do aço;
- Por fim, mais H₂S difunde-se para reagir com o aço exposto dando início ao ciclo.

Este processo de corrosão continua produzindo finas camadas de *mackinawite*, que continuamente forma-se e dissolve-se. SMITH *apud* SUN e NESIC (2012) propôs esta explicação para a formação de *mackinawite* e sugeriram que existem condições de fronteira entre a região de diferenciação de produtos de corrosão *mackinawite* e dos outros produtos de corrosão. No entanto, em seus estudos, as reais condições de contorno de transição de fase não foram relatadas. A partir da discussão acima, pode-se observar que muitos tipos de sulfetos de ferro podem se formar em ambientes de H₂S (SUN e NESIC, 2007). As principais estruturas relacionadas à corrosão por compostos de enxofre podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2: Tipos de Sulfetos de Ferro.

Nome	Fórmula
Amorfo	FeS
Cúbico	FeS
Troilite	FeS
Mackinawita	Fe _{1+x} S
Pirrotita	FeS _{1+x} ou Fe _{1-x} S
Smitita	Fe _{3+x} S ₄
Greigita	Fe ₃ S ₄
Sulfeto Férrico	Fe ₂ S ₃
Pirita	FeS ₂
Marcassita	FeS ₂

Fonte: Sun, Nestic, 2012.

Na literatura, parece haver um consenso de que uma camada *mackinawite* forma-se primeiramente sobre a superfície do aço, tal como um produto de corrosão por H₂S. Em outros casos, a camada de *mackinawite* foi encontrada como a espécie predominante sob outros produtos de sulfeto de ferro (SUN e NESIC, 2007). No entanto, não há nenhuma clara relação estabelecida entre a natureza da camada de sulfeto e o processo de corrosão subjacente. Entre os sulfetos de ferro, *mackinawite* é o sulfeto de ferro predominante que se forma sobre a superfície de aço geralmente como um precursor de outros tipos de sulfetos (SUN e NESIC, 2007).

Desta maneira, os processamentos do petróleo no sentido de remoção dos compostos de enxofre são necessários devido aos graves problemas de

corrosão associados à presença destes e aos grandes impactos ambientais provenientes da emissão desregrada de compostos de enxofre provenientes de fontes antropogênicas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi verificar a influência dos ácidos e compostos de enxofre presentes em frações destiladas de petróleo no processo de corrosão em aços do tipo aço carbono (AISI1020) e aço inox (AISI 316).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Monitorar o processo de corrosão por ensaios de perda de massa;
- Determinar as propriedades físico-químicas das frações;
- Determinar a distribuição dos ácidos naftênicos e compostos de enxofre nas frações;
- Determinar em que faixa de temperatura da Curva PEV os processos de corrosão por acidez naftênica e compostos sulfurados são mais evidenciados;
- Correlacionar as taxas de corrosão com o número de acidez total e teor de enxofre;
- Caracterizar os produtos de corrosão formados por difratometria de raios x e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para a obtenção dos dados experimentais, o conhecimento de como foram gerados e até mesmo a reprodução dos mesmos, esta seção destina-se a apresentação dos equipamentos e métodos que foram utilizados para a execução do presente trabalho, assim como a descrição da metodologia para alcançar os objetivos propostos. Um fluxograma de trabalho pode ser observado na Figura 6.

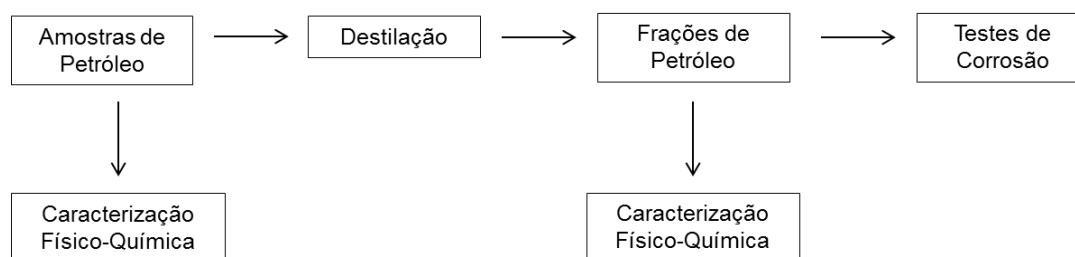


Figura 6: Fluxograma de trabalho.

3.1. AMOSTRAS DE PETRÓLEO

Três amostras de petróleo foram utilizadas neste estudo e foram nominadas óleo A, óleo B e óleo C, sendo este último um *blend* (mistura) dos óleos A e B. O óleo C é uma mistura de 50 % v/v dos petróleos A e B. Para sua preparação, as bombonas contendo os respectivos óleos foram resfriados por uma noite em geladeira para evitar a perda de componentes leves. Avolumou-se 5,0 L do óleo A e 5,0 L do óleo B utilizando uma proveta com capacidade de 1,0 L. As duas partes foram adicionadas em uma bombona de 10,0 L e homogeneizadas.

3.2. DESTILAÇÃO LABORATORIAL

As amostras escolhidas para a realização deste trabalho foram destiladas segundo a *American Society of Test and Materials* (ASTM) D 2892 e D 5236. Os ensaios foram feitos nas dependências do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP)/LabPetro localizado na

Universidade Federal do Espírito Santo.

A destilação atmosférica segue a norma ASTM D 2892 e foi realizada numa unidade automática de destilação modelo *AUTODEST 800AC* da empresa *i-Fischer*. O processo de destilação foi feito basicamente em três etapas. Inicialmente, a pressão atmosférica de 760 Torr, aqueceu-se o óleo progressivamente até uma temperatura final de 310 °C. Após essa temperatura, ocorre o fenômeno de *craqueamento*, por isso, é necessário continuar o ensaio a uma pressão reduzida. Desta forma, a amostra foi resfriada e submetida novamente ao aquecimento sob uma pressão de 100 Torr. O processo foi feito mais uma vez sob pressão de 2 Torr, atingindo assim uma temperatura final de corte de 400 °C (temperatura equivalente atmosférica – TEA). Nas etapas sob pressão de 760 e 100 Torr, utilizou-se uma taxa de refluxo de 5:1 e na última etapa, 2 Torr, empregou-se uma taxa de refluxo de 2:1.

A destilação a vácuo, regida pela norma ASTM D 5236, foi realizada também em uma unidade automática de destilação modelo *AUTODEST 860AC* da empresa *i-Fisher*. Carregou-se a unidade com o resíduo da destilação atmosférica e aplicou-se um aquecimento progressivo ao óleo. O processo de destilação a vácuo segue a mesma linha do processo realizado na destilação atmosférica, com algumas diferenças. As pressões utilizadas são 1,0; 0,3 e 0,1 Torr e atingiu-se uma temperatura final de 565 °C TEA.

3.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

3.3.1. DENSIDADE E °API

As medidas de densidade foram realizadas de acordo com o método ASTM D 5002 (2013) utilizando o densímetro digital modelo DMA 5000 (Anton Paar). O ajuste do equipamento foi realizado a cada nova série de medidas garantindo com isso o funcionamento correto do mesmo.

O equipamento foi programado à temperatura de 20 °C, para análises dos cortes leves. Já os cortes mais pesados foram injetados a uma temperatura de 40 °C, devido à possibilidade de entupimento da célula de análise.

Os valores de densidade encontrados foram convertidos para 20 °C e o °API foi calculado.

Os ensaios foram feitos nas dependências do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP)/LabPetro localizado na Universidade Federal do Espírito Santo.

3.3.2. NÚMERO DE ACIDEZ TOTAL (NAT)

O Número de Acidez Total (NAT) segundo a norma ASTM D 664 é determinado através da titulação potenciométrica utilizando uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,1 mol.L⁻¹ e solubilizando sua amostra em um determinado solvente.

As amostras foram dissolvidas em uma mistura de tolueno e propan-2-ol contendo uma pequena quantidade de água. Na análise potenciométrica utilizou-se um eletrodo de membrana contendo uma solução de cloreto de lítio saturada em etanol e como titulante uma solução previamente padronizada de hidróxido de potássio 0,1000 mol.L⁻¹ em meio alcoólico.

O resultado obtido é expresso em mg KOH.g⁻¹ de amostra. O instrumento utilizado para a determinação dos resultados foi um potenciometro Titrande Mod. 809 (Metrohm). Os ensaios foram feitos nas dependências do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP)/LabPetro localizado na Universidade Federal do Espírito Santo.

3.3.3. TEOR DE ENXOFRE TOTAL

A determinação de Teor de Enxofre Total foi feito de acordo com a norma ASTM D 4294. Este método baseia-se na espectrometria de fluorescência por raios X de energia dispersiva. A amostra é colocada em um cilindro e irradiada por um tubo de raios X. A radiação-X característica excitada resultante é medida, e a contagem acumulada destas é comparada com as contagens previamente obtidas para os padrões de calibração. O equipamento analisador de enxofre utilizado foi o modelo SLFA-2800, da marca HORIBA.

Antes do início das análises foram construídas curvas de calibração que abrangem os valores de 50 a 40.000 ppm, utilizando o modo automático de construção de curvas de calibração do equipamento. As curvas foram construídas com os seguintes parâmetros: tipo de regressão linear; tempo de medida de 100 segundos; e número de 3 repetições por célula.

Para as análises dos petróleos, cortes e resíduos estudados neste trabalho, foi montada uma célula de amostra (*HORIBA Instruction Manual*) e os seguintes parâmetros foram configurados no equipamento: modo automático de seleção da curva de calibração, tempo de medida de 100 segundos e 3 repetições para cada célula de amostra. Os resultados utilizados foram a média dos valores das 3 repetições que é fornecido automaticamente pelo equipamento.

Os ensaios foram feitos nas dependências do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP)/LabPetro localizado na Universidade Federal do Espírito Santo.

Na Tabela 3 pode ser visto as características das três amostras de petróleo utilizadas neste estudo.

Tabela 3: Características Físico-Químicas das amostra de pretróleo.

Amostra	°API	Densidade 20/4 (g.cm ⁻³)	NAT (mg KOH.g ⁻¹)	Enxofre (% m/m)
A	31,3	0,8655	0,09	2,06644
B	27,3	0,8872	1,66	0,37177
C	29,5	0,8749	0,81	1,16475

3.4. ENSAIOS DE CORROSÃO

O estudo da corrosão causada pelo petróleo e seus derivados na indústria petrolífera é comumente realizado pelo acompanhamento de corpos de provas *in situ* nas linhas de produção ou em análises laboratoriais.

O principal procedimento adotado para avaliação do poder corrosivo de diversas substâncias é padronizado pela norma ASTM G 31-72. Esta descreve os procedimentos aceitos e os fatores que influenciam a testes de corrosão de imersão de laboratório, particularmente os ensaios de perda de massa.

3.4.1. PREPARO DOS CUPONS

Os corpos de provas (cupons de corrosão) utilizados na avaliação do poder corrosivo das frações foram de dois tipos: aço carbono e aço inox.

O aço carbono escolhido para o trabalho foi o aço de classificação AISI C1020. Este tipo de aço é uma ferro-liga com 0,2 % de carbono adicionado à sua composição. O cupom possui uma área total de 1,08 cm² e pode-se observar o diagrama do mesmo na Figura 7.

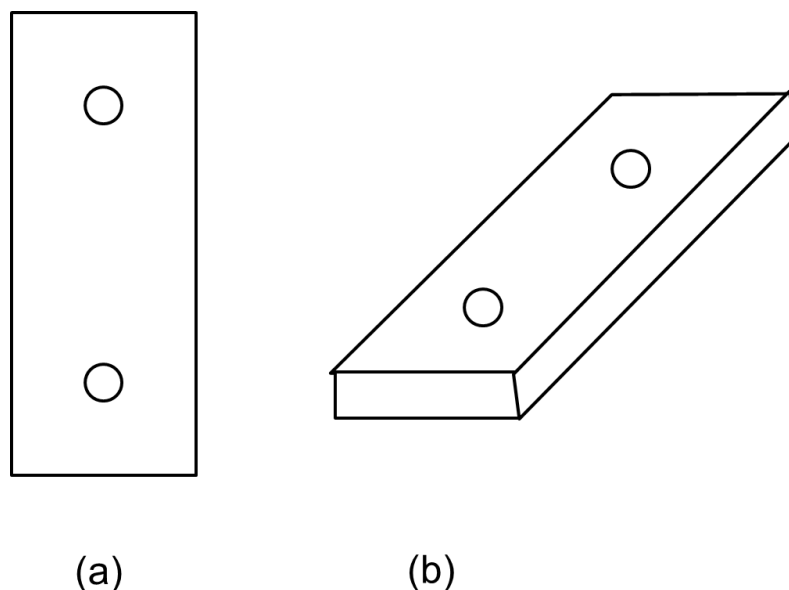


Figura 7: Diagrama do Cupom de Aço 1020: a) visão superior do corpo de prova; b) visão em profundidade.

O aço inox utilizado foi do tipo inox austenítico de classificação AISI 316. Este tipo de aço é uma liga metálica do tipo Fe-Ni com aproximadamente 0,08 % de Carbono e 14 % de Níquel adicionado à sua composição. O cupon possui uma área total de 17,93 cm² e pode-se observar o diagrama do mesmo na Figura 8.

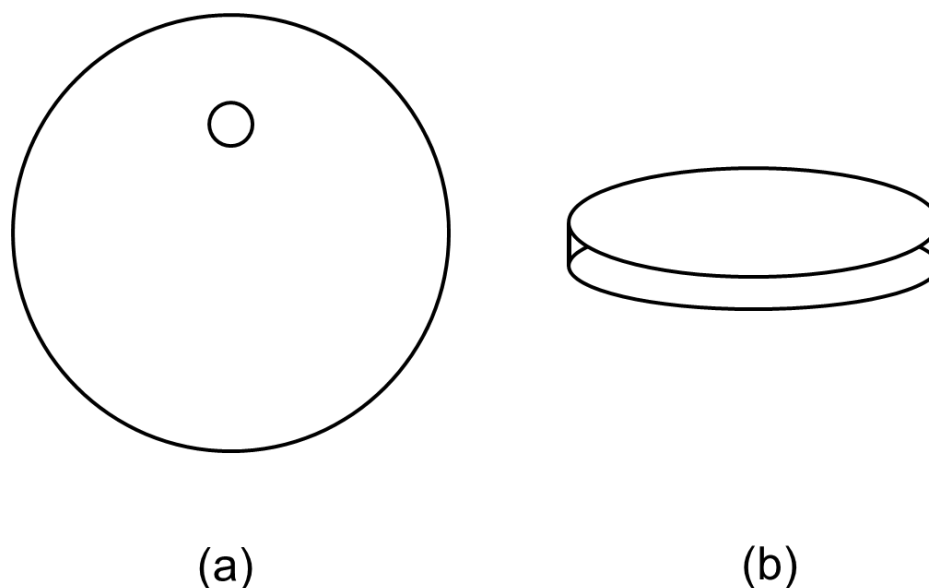


Figura 8: Diagrama do Cupom de Aço 316: a) visão superior do corpo de prova; b) visão em profundidade.

Antes de iniciar os testes de imersão, os corpos de provas precisaram ser previamente preparados para o ensaio. Lixaram-se todos os corpos de prova utilizando lixas d'água de granulometria 100, 400, 600, 1200. Começou-se pela lixa d'água de 100 e progrediu até a de granulometria 1200. Ao fim do procedimento, como última etapa de polimento dos cupons, utilizou-se uma solução de suspensão de alumina $0,3 \mu\text{m}$. Este procedimento é realizado para garantir a melhor superfície possível para os ensaios de corrosão.

Após a etapa de polimento dos cupons, quatro foram selecionados, dois aços carbonos e dois aços inox. Os mesmos foram pesados com uma precisão de $0,0001 \text{ g}$, desta maneira definiram-se as massas iniciais (m_0) de cada corpo de prova para posterior cálculo das taxas de corrosão.

3.4.2. TESTES DE IMERSÃO

Os testes de imersão consistiram no contato dos cupons com frações a serem estudadas. Para estes testes, utilizou-se uma Autoclave da Parr, modelo 4843, o qual possui um cilindro confeccionado em aço inox AISI 316L e capacidade de 1,5 L.

Cinco parâmetros precisaram ser definidos antes do início das corridas: temperatura; tempo; quantidade de amostra; número de cupons e tipo;

Os tipos de corpos de prova escolhidos foram aços do tipo aço carbono (AISI C1020) e aço inox (AISI 316). Foram utilizados quatro cupons, dois de cada tipo de aço. Dois cupons (um 1020 e um 316) serviram para realização do ensaio da decapagem e os outros dois cupons foram encaminhados para a caracterização do produto de corrosão formado.

Devido ao tamanho da autoclave (capacidade de 1,5 L), por questões de segurança, utilizou-se uma quantidade de amostra de 0,3 L a 0,5 L dependendo da quantidade obtida no processo de destilação.

As temperaturas de trabalho foram determinadas escolhendo-se como referência a temperatura final de corte de cada fração. Assim, programou-se a autoclave para atingir 60 % da temperatura das frações. As temperaturas de trabalho podem ser observadas na Tabela 4.

Tabela 4: Temperaturas de Corte e de Trabalho na Autoclave.

Frações	Temperatura Final de Corte (°C)	Temperatura Autoclave (°C)
1	100	60
2	200	120
3	300	180
4	400	240
5	500	300
6	550	330

Para verificar um comportamento corrosivo expressivo, adotou-se uma semana (168 h) como tempo de ensaio. A marcação do mesmo iniciou-se assim que o reator fosse selado e dado início ao aquecimento. O término do ensaio foi realizado assim que passou as 168 h do mesmo. Uma mesma rampa de aquecimento foi adotada para todos os dezoito ensaios.

3.4.3. DECAPAGEM

Após o ensaio de imersão, realizou-se o teste de perda de massa (decapagem) para verificar a variação de massa ocorrida durante a análise. Esta decapagem é realizada utilizando dois tipos de soluções: uma solução de Clark e uma solução de ácido nítrico. Esta é utilizada para os cupons de aços 316 e aquela para os aços 1020.

3.4.3.1. SOLUÇÃO DE CLARK

Pesou-se em uma balança analítica 50,00 g de SnCl_2 e 20,00 g de SbCl_3 para o preparo de um litro de solução de Clark. Dissolveu-se os dois sais em HCl concentrado e avolumou-se com o mesmo ácido até atingir-se o volume final de 1,00 L.

3.4.3.2. SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO

A solução de ácido nítrico utilizada para a decapagem dos cupons de aço inox foi uma solução 10 % v/v.

3.4.4. PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE VARIAÇÃO DE PERDA DE MASSA

Após o término do teste de imersão cada corpo de prova foi limpo com querosene e seguidamente com acetona. Após o processo de secagem, o qual foi feito utilizando um soprador térmico, verificou-se a massa do corpo de prova utilizando uma balança analítica ($\pm 0,0001$ g). Separaram-se três bequeres com os seguintes conteúdos: 1) solução de decapagem; 2) água destilada; 3) acetona.

Mergulhou-se cada corpo de prova por um período de cinco segundos em cada solução na ordem descrita (1, 2 e 3). Após secagem, pesou-se o cupom. Tal procedimento foi realizado inúmeras vezes até o cupom apresentar três massas seguidas iguais. Adotou-se esse valor de massa como massa final

(m_f). O procedimento total pode ser observado no fluxograma da Figura 9.

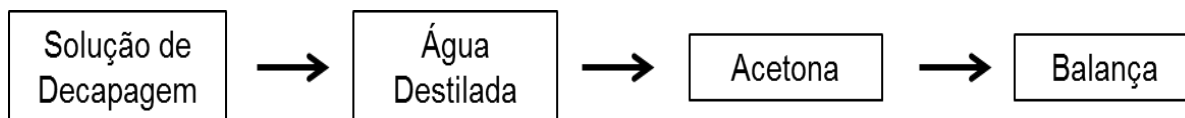


Figura 9: Fluxograma do Procedimento de Perda de Massa.

3.4.5. CÁLCULO DA TAXA DE CORROSÃO

Segundo a ASTM G 31-72, a equação utilizada para calcular a taxa de corrosão de uma determinada substância sobre um metal ou liga metálica segue a Equação 2:

$$\text{Taxa de Corrosão} = \frac{(K \times W)}{(A \times T \times D)} \quad (2)$$

No qual,

K = constante;

T = tempo de exposição (em horas);

A = área do corpo de prova (cm^2);

W = perda de massa (g);

D = densidade do corpo de prova (g.cm^{-3});

Assim, para a determinação das taxas de corrosão deste trabalho, os valores adotados para as variáveis da Equação 2 estão descritos na

Tabela 5 para os aços carbono e inox, respectivamente. Os valores da constante K foram adotados de tal forma que a unidade da taxa de corrosão fosse mm/ano.

Tabela 5: Valores Adotados para Variáveis.

Aço	Constante K	Perda de Massa - W (g)	Área (cm^2)	Tempo (horas)	Densidade (g.cm^{-3})
1020	$8,76 \times 10^4$	($m_0 - m_f$)	1,08	168,0	7,86
316	$8,76 \times 10^4$	($m_0 - m_f$)	17,93	168,0	7,98

3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O imageamento dos produtos de corrosão nos cupons foi realizado pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Utilizou-se um microscópio eletrônico JEOL JSM 6610 LV. A radiação utilizada foi de 20 kV e foram geradas três imagens para cada corpo de prova nas ampliações de 100, 1000 e 3000 vezes. Até ser realizado o ensaio de microscopia, os corpos de provas retirados do reator foram mantidos imersos em querosene para evitar exposição dos mesmos ao ar atmosférico.

Os ensaios foram feitos no Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR), localizado na Universidade Federal do Espírito Santo, campus de Maruípe.

3.6. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os ensaios de raios X, para a identificação dos possíveis produtos de corrosão, foram feitos utilizando um equipamento de difração de raios X da Bruker, modelo D8 Discover. As análises foram realizadas com ângulo inicial e final de incidência de radiação de 10° e de 110°, respectivamente, a uma velocidade de varredura de 0,2°.min⁻¹. A radiação foi obtida através de um filamento de cobre (CuK α). Até ser realizado o ensaio de microscopia, os corpos de provas retirados do reator foram mantidos imersos em querosene para evitar exposição dos mesmos ao ar atmosférico.

Os ensaios foram feitos nas dependências do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP)/LabPetro localizado na Universidade Federal do Espírito Santo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção encontram-se todos os resultados obtidos durante a realização deste estudo, bem como a tentativa de correlacionar a corrosão em unidades de destilação pelos teores de ácidos naftênicos e enxofre total. Os ácidos naftênicos e os compostos sulfurados, muitas vezes existem simultaneamente no petróleo bruto e durante o processo de refino, a corrosão por ácido naftênico e a corrosão por enxofre podem ocorrer concomitantemente. Além disto, estes reagem uns sobre os outros em todo o processo de destilação do óleo (HUANG et. al, 2012).

A corrosão pelos ácidos naftênicos e compostos de enxofre têm sido estudados principalmente em separado por outros pesquisadores, desta maneira a proposta deste trabalho foi estudar os dois simultaneamente a fim de verificar a influência de um sobre o outro.

4.1. AMOSTRAS DE PETRÓLEO

Três amostras de petróleo foram escolhidas para realização do estudo proposto, as amostras A, B e C, sendo essa última um *blend* 50 % em volume das amostras A e B.

Comumente encontra-se na literatura um conflito entre as amostras com alto número de acidez e alta concentração de compostos sulfurados. Estes responsáveis pelas películas protetoras e aquelas responsáveis pelos problemas de corrosão.

Diante deste cenário, resolveu-se escolher uma amostra com um teor de enxofre considerável (amostra A), outra com uma elevada acidez (amostra B), e fez-se um *blend* de ambas as amostras para verificar o comportamento entre as duas características (amostra C). Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6: Características Físico-Químicas das amostras de petróleo.

Amostra	°API	Densidade 20/4 (g.cm ⁻³)	NAT (mg KOH.g ⁻¹)	Enxofre (% m/m)
A	31,3	0,8655	0,09	2,06644
B	27,3	0,8872	1,66	0,37177
C	29,5	0,8749	0,81	1,16475

Os óleos A e B são óleos leves, com °API de 31,3 e 27,3, respectivamente. O óleo A, conforme previsto, possui uma acidez de 0,09 mg KOH.g⁻¹ e um elevado teor de enxofre, 2,0664 % m/m. Em contrapartida, o óleo B possui uma elevada acidez, 1,66 mg KOH.g⁻¹ aproximadamente e um baixo teor de compostos sulfurados, 0,3717 % m/m. Por fim, o petróleo C – um *blend* das duas amostras anteriores – apresentou características intermediárias conforme já era previsto. A densidade obtida foi de 0,8749 g.cm⁻³, a qual está entre as densidades do óleo A e B. Os teores de acidez e enxofre apresentaram a mesma tendência, sendo que para este foi de 1,16475 % m/m e aquele de 0,8056 mg KOH.g⁻¹.

Assim, diante das características obtidas da amostra C, infere-se que o *blend* foi bem preparado, garantindo desta forma uma amostra de características intermediárias entre uma de acidez elevada e outra de teor de enxofre elevado.

4.2. DESTILAÇÃO DOS PETRÓLEOS

Após a primeira etapa, deu-se início ao processo de destilação laboratorial dos três óleos. As amostras escolhidas foram destiladas segundo a norma técnica *American Society of Test and Materials (ASTM) D 2892 e D 5236*. Definiram-se seis temperaturas de corte para garantir quantidade em volume suficiente de cada fração para a caracterização das mesmas, e posteriormente, a realização dos ensaios de perda de massa (corrosão).

Assim, três destilações foram realizadas utilizando sistemas automáticos descritos na metodologia. Observando-se os resultados para o petróleo A, é possível verificar que à medida que a temperatura de corte aumenta os valores das densidades das frações crescem (

Tabela 7). Feito o balanço de massas o mesmo teve perda abaixo de 0,5 %, evidenciando assim que o ensaio de destilação realizado para a amostra A foi realizado da maneira correta.

Tabela 7: Dados da Destilação Laboratorial, óleo A.

Petróleo	Fração	Temperatura Final de Corte (°C)	Porcentagem Massa (%)	Porcentagem Volume (%)	Densidade 20/4 (g.cm ⁻³)	°API
A	1	100,0	6,3	8,1	0,6713	77,8
	2	200,0	15,8	18,0	0,7567	54,5
	3	300,0	16,8	17,7	0,8182	40,6
	4	400,0	17,5	17,3	0,8739	29,7
	5	500,0	33,6	13,4	0,9260	21,6
	6	550,0	14,6	5,7	0,9456	17,5

Os resultados obtidos para as amostras B e C, observadas nas Tabelas 8 e 9, respectivamente, seguem a mesma tendência apresentada pelo petróleo A. Desta forma, também se pode afirmar que os ensaios dessas amostras forneceram resultados satisfatórios.

Analisando-se a Tabela 9, nota-se que os resultados para o óleo C são intermediários aos resultados obtidos para as outras duas amostras, A e B. Vê-se que tanto os valores de densidade, quanto os valores para o °API estão entre os valores obtidos para os petróleos A e B. Além disso, é possível ver que o rendimento para esta destilação, tanto em massa quanto em volume está entre os dois valores para A e B.

Tabela 8: Dados da Destilação Laboratorial, óleo B.

Petróleo	Fração	Temperatura Final de Corte (°C)	Porcentagem Massa (%)	Porcentagem Volume (%)	Densidade 20/4 (g.cm ⁻³)	°API
B	1	100,0	3,7	4,8	0,6976	70,0
	2	200,0	11,0	12,5	0,7871	47,4
	3	300,0	15,1	15,9	0,8555	33,2
	4	400,0	17,0	16,9	0,9000	25,1
	5	500,0	18,4	17,5	0,9334	19,5
	6	550,0	6,1	5,7	0,9423	18,1

Tabela 9: Dados da Destilação Laboratorial, óleo C.

Petróleo	Fração	Temperatura Final de Corte (°C)	Porcentagem Massa (%)	Porcentagem Volume (%)	Densidade 20/4 (g.cm ⁻³)	°API
C	1	100,0	5,0	6,5	0,6788	75,6
	2	200,0	13,2	15,1	0,7700	51,3
	3	300,0	16,0	16,9	0,8359	37,0
	4	400,0	17,4	17,2	0,8871	27,3
	5	500,0	15,4	14,4	0,9281	20,3
	6	550,0	7,3	6,7	0,9440	17,8

Diante dos resultados de cada destilação foi possível a construção das curvas de ponto de ebulição verdadeiro (Curva PEV) para cada óleo. Essa é de extrema importância visto que diante da mesma é possível prever a quantidade de produtos obtidos para cada óleo.

Constrói-se uma curva de destilação representando no eixo das abcissas o rendimento em porcentagem massa ou volume obtido durante o ensaio versus a temperatura final de cada corte no eixo das ordenadas. Assim, quanto menor for a inclinação da curva – mais próxima do eixo X, maior será o rendimento do óleo para valores baixos de temperatura, o que conseqüentemente fornece uma quantidade maior de produtos valorados no mercado atual, como os combustíveis – gasolina, querosene e diesel. Desta maneira, conclui-se que esse é um óleo leve ou médio. Em contrapartida, quanto maior for a inclinação da curva de destilação – maior distância do eixo X – menos quantidade de produtos serão retirados a temperaturas baixas, desta maneira, infere-se que a amostra processada é um óleo mais pesado, fornecendo assim produtos mais pesados (maiores ponto de ebulição), como óleos lubrificantes e gasóleo.

As curvas PEV para as três amostras de petróleo podem ser observadas na Figura 10.

É sabido que o petróleo A possui 31,3 °API, enquanto os óleos B e C possuem °API de 27,3 e 29,5, respectivamente. Desta maneira, era esperado que a destilação da amostra A possuísse um rendimento maior se comparado às outras duas amostras.

A curva para o óleo B está acima das outras duas curvas, o que também

era esperado visto que o seu $^{\circ}$ API é menor do que aos demais óleos. O *blend* (óleo C), por possuir características intermediárias, situou-se entre as curvas de destilação para os petróleos A e B.

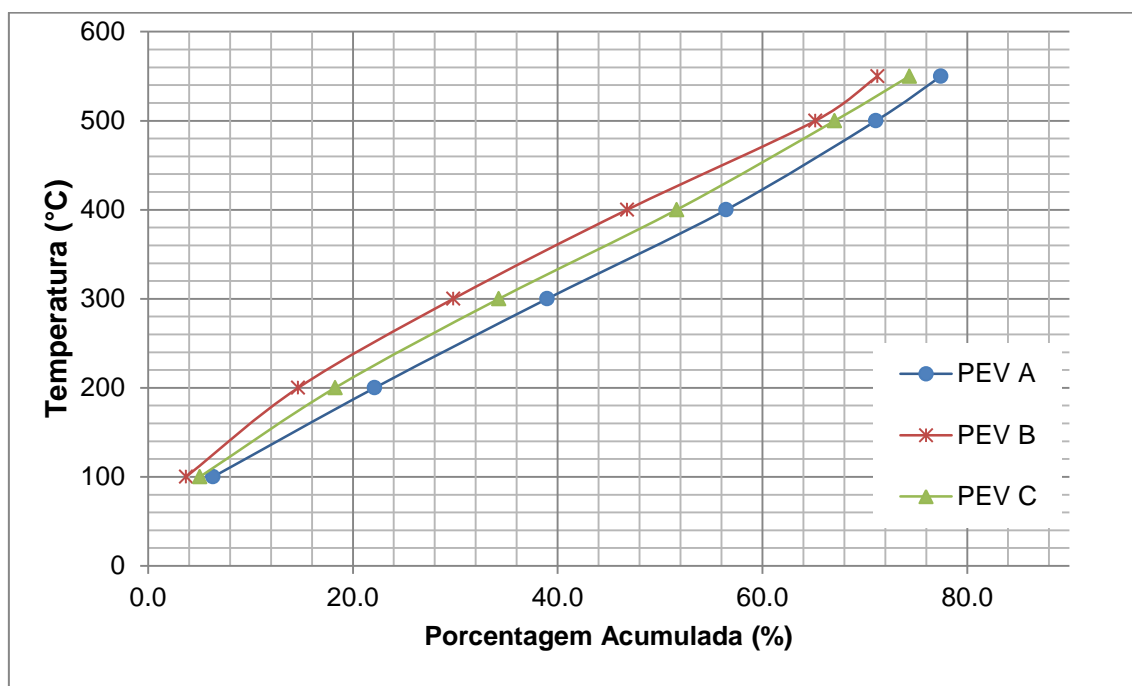


Figura 10: Comparação das Curvas PEV dos óleos A, B e C.

Ao final do processo de destilação, cada petróleo forneceu seis frações. Assim, tinha-se em posse um total de dezoito frações para realizar a caracterização físico-química e os testes de corrosão. Esses foram submetidos aos ensaios de caracterização para verificar as características de cada produto obtido.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES

Os ensaios que envolveram a caracterização das frações foram todos desenvolvidos no LabPetro/UFES. Realizou-se os ensaios de densidade, acidez total e teor de enxofre, dando uma importância maior aos ensaios de acidez e enxofre a fim de verificar a distribuição da acidez e dos compostos sulfurados nos produtos obtidos.

Esta etapa de estudo foi dividida em duas partes, a primeira parte de determinação das características dos cortes foi realizada antes do ensaio de corrosão, no qual se submete os produtos em um reator sob pressão e

temperatura controlada – esse é um ensaio destrutivo. Após o ensaio de corrosão das frações, realizaram-se novamente a caracterização das mesmas para verificar a mudança de alguma propriedade devido aos processos de corrosão.

4.3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES ANTES DO ENSAIO DE CORROSÃO

Foram realizados três ensaios para determinar as propriedades dos cortes: Densidade e °API; Número de Acidez Total (NAT) e Teor de Enxofre Total, todos segundo os métodos padronizados pela ASTM e descritos no capítulo da metodologia.

Escolheram-se esses quatro parâmetros por serem importantes na determinação da qualidade dos produtos de petróleo. A densidade juntamente com o °API fornece uma ideia inicial da composição do produto obtido pela destilação. Menores valores de densidade ou alto °API indicam produtos leves – hidrocarbonetos e outros compostos simples – maiores valores de densidade ou baixo °API apontam para produtos mais pesados – hidrocarbonetos e demais compostos mais complexos.

O número de acidez total (NAT) está relacionado diretamente aos componentes ácidos que constituem o petróleo e conseqüentemente seus produtos. Por serem considerados os principais responsáveis pela corrosão em tubulações e torres de destilação nas refinarias, sua determinação torna-se de extrema importância (KANE e CAYARD, 2002). Apesar dos ácidos naftênicos presentes no óleo e em seus derivados serem considerados responsáveis pelo processo corrosivo, a sua atividade corrosiva é diretamente influenciada pela presença de enxofre no petróleo (YÉPEZ, 2005). Desta maneira, torna-se essencial a determinação do Teor de Enxofre Total na amostra.

Assim, os valores dos ensaios realizados antes do teste de corrosão para os dezoito cortes podem ser vistos nas Tabelas 10, 11 e 12, para os óleos A, B e C, respectivamente.

Uma vez que o petróleo A (apresentou $0,0906 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ de acidez e

2,0664 % m/m de enxofre) esperava-se que seus derivados apresentassem baixos valores para o ensaio de acidez e altos valores para o teor de enxofre. De fato, todos os cortes apresentaram valores abaixo do limite de detecção para o ensaio de acidez (menores que $0,05 \text{ mg.KOH.g}^{-1}$).

Os teores de enxofre encontrados foram crescentes ao longo das frações de 1 até 6. Esta apresentou 3,2382 % m/m de enxofre e aquela 0,0029 % m/m. Tais valores são consistentes de acordo com a literatura na qual reporta que durante o processamento dos petróleos, moléculas de H_2S presentes, tendem a se concentrar nas frações mais leves, devido ao seu baixo peso molecular. (MORAIS et. al, 2010). Frações com pontos de ebulição mais altos contêm, relativamente, mais compostos de enxofre e, além disso, estes compostos possuem peso molecular mais elevado.

Tabela 10: Caracterização das Frações do Petróleo A, antes reator.

Antes do Ensaio de Perda de Massa					
Petróleo	Fração	Acidez (mg KOH.g^{-1})	Enxofre (% m/m)	Densidade 20/4 (g.cm^{-3})	°API
A	1	<0,05	0,0029	0,6713	77,8
	2	<0,05	0,0496	0,7567	54,5
	3	<0,05	0,6600	0,8182	40,6
	4	<0,05	2,1363	0,8739	29,7
	5	<0,05	2,7200	0,9206	21,6
	6	<0,05	3,2382	0,9456	17,5

Desta maneira, enquanto que nas frações de baixo ponto de ebulição predominam, principalmente, estruturas alifáticas, nas frações com ponto de ebulição mais elevado são encontrados principalmente, compostos que contêm anéis tiofênicos e estruturas condensadas, mais difíceis de serem degradados, sendo que as frações mais pesadas presentes na gasolina e no diesel apresentam, basicamente, benzotiofenos alquilados, dibenzotiofenos e alquil-dibenzotiofenos (MELLO, 2007; SPEIGHT, 2002).

Ao contrario do óleo A, a amostra B apresentou uma acidez de $1,66 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ e $0,3718 \text{ % m/m}$ de enxofre. Esperava-se que seus derivados possuíssem baixos valores para os teores de enxofre e resultados de acidez elevados.

De acordo com PIEHL (1987), os ácidos naftênicos presentes no óleo estão distribuídos de forma distinta em diferentes frações do petróleo. Em óleos brutos, os ácidos abrangem uma vasta gama de ebulição comumente atingindo uma concentração máxima no gasóleo pesado no qual a temperatura do óleo está na faixa de 220 - 400 °C. Assim, pode-se observar na Tabela 11 que os cortes do petróleo B seguiram o mesmo comportamento descrito na literatura, apresentando maior acidez nos corte de 300 °C e 400 °C.

Na fração 1 foram encontrados ácidos e/ou compostos de enxofre em teores abaixo dos limites de detecção dos métodos. A distribuição dos compostos sulfurados teve a mesma tendência apresentada para o primeiro petróleo (A), assim, mesmo apresentando baixas concentrações, atingiu-se um máximo de 0,5323 % m/m na última fração.

Tabela 11: Caracterização das Frações do Petróleo B, antes reator.

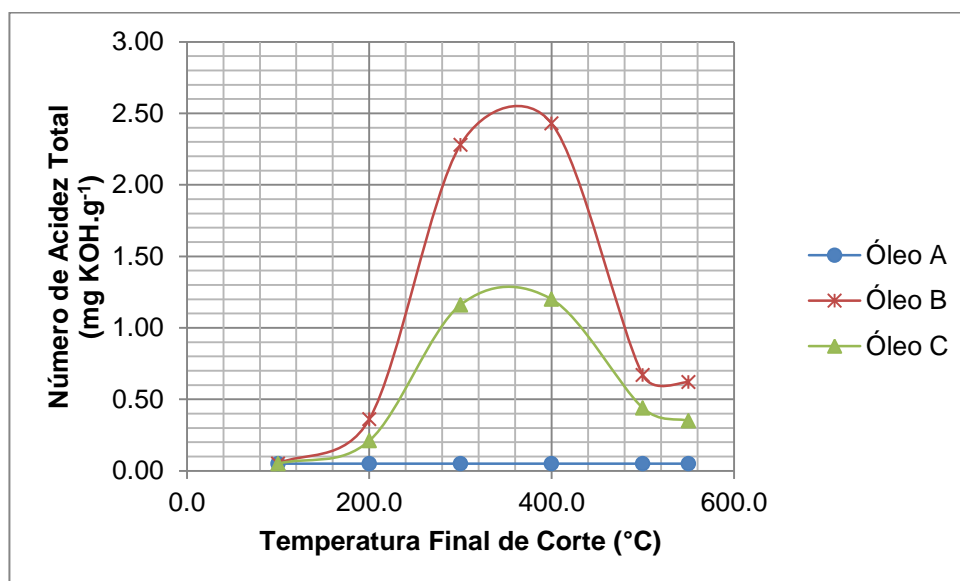
Antes do Ensaio de Perda de Massa					
Petróleo	Fração	Acidez (mg KOH.g⁻¹)	Enxofre (% m/m)	Densidade 20/4 (g.cm⁻³)	°API
B	1	<0,05	<LD	0,6976	70,0
	2	0,36	0,0146	0,7871	47,4
	3	2,28	0,0926	0,8555	33,2
	4	2,43	0,3514	0,9000	25,1
	5	0,67	0,4477	0,9334	19,5
	6	0,62	0,5323	0,9423	18,1

Por último, realizaram-se os ensaios para os cortes provenientes do óleo C, o qual apresentou um teor de enxofre total de 1,1648 % m/m e acidez de 0,81 mg KOH.g⁻¹. A distribuição dos compostos sulfurados e ácidos para essa amostra seguiram a mesma tendência observada nos produtos oriundos dos petróleos A e B. O NAT teve maior concentração nas frações 3 e 4 enquanto os compostos sulfurados aumentavam de concentração a medida que aumentava-se a complexidade dos cortes. Tal comportamento encontrado é condizente com o que se é reportado na literatura e conforme dito anteriormente (PIEHL, 1987).

Tabela 12: Caracterização das Frações do Petróleo C, antes reator.

Antes do Ensaio de Perda de Massa					
Petróleo	Fração	Acidez (mg KOH.g ⁻¹)	Enxofre (% m/m)	Densidade 20/4 (g.cm ⁻³)	° API
C	1	<0,05	0,0024	0,6788	75,6
	2	0,21	0,0358	0,7700	51,3
	3	1,16	0,3736	0,8359	37,0
	4	1,20	1,2001	0,8871	27,3
	5	0,44	1,4231	0,9281	20,3
	6	0,35	1,6852	0,9440	17,8

Em posse dos resultados encontrados, foram feitos dois gráficos: um para a distribuição dos compostos sulfurados e outro para os componentes ácidos em função da temperatura final de corte. No eixo das ordenadas determinou-se o NAT para este e o teor de enxofre total para aquele. Desta maneira, pode-se observar nas Figuras 11 e 12 a distribuição dos ácidos e teor de enxofre, respectivamente. Observa-se na Figura 11 que todas as frações oriundas do petróleo A distribuíram-se na base do gráfico devido ao fato das mesmas apresentarem baixíssimos níveis de acidez – todas tiveram resultado abaixo do limite de detecção do método. Os cortes advindos do petróleo B possuem acidez elevada em relação aos outros produtos, com exceção do corte 1, o qual em todos os petróleos apresentou valores abaixo do limite de detecção do método.

**Figura 11:** Distribuição da Acidez nos Cortes, antes do reator.

A distribuição do teor de enxofre total nos cortes – pode ser observado

na Figura 12 - teve um comportamento diferente ao da acidez. A curva de distribuição para o óleo A manteve-se acima dos demais petróleos, enquanto que o óleo B situou-se próximo da base do gráfico. Esta distribuição era previsível visto que as frações de A apresentaram resultados de teor de enxofre com valores maiores que os cortes de B.

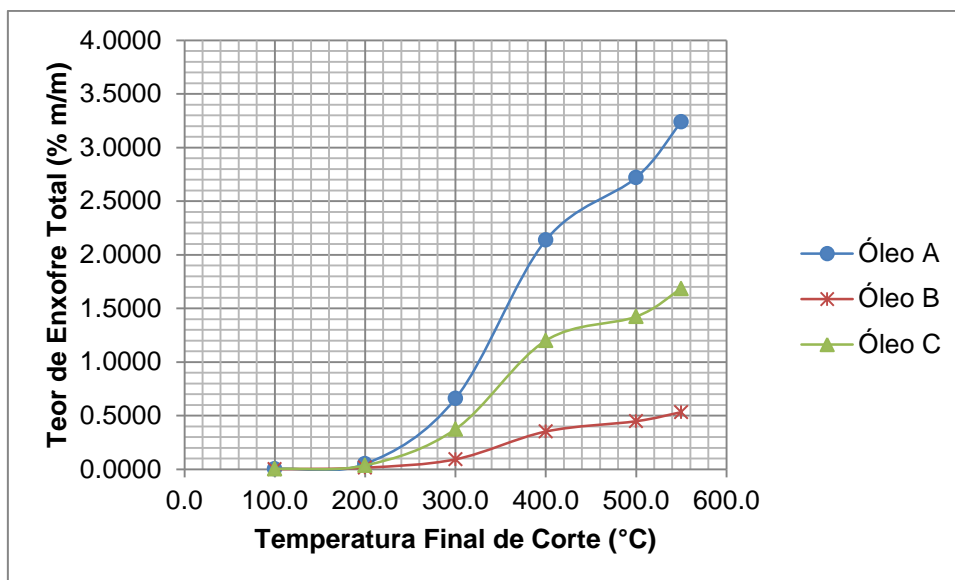


Figura 12: Distribuição dos Compostos Sulfurados nos Cortes, antes do reator.

A curva de distribuição tanto da acidez quanto dos compostos sulfurados para os produtos do óleo C manteve-se acima da curva e abaixo para o óleo A e óleo B, respectivamente. Tal comportamento deve-se ao fato do petróleo C ser um *blend* 50 % v/v de ambos os óleos. Assim, o resultado proposto no início do trabalho foi obtido com sucesso, o qual era produzir cortes com características intermediárias para verificar a influência de ambos os parâmetros nos processos de corrosão.

4.3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES APÓS OS ENSAIOS DE CORROSÃO

Finalizado os testes de perda de massa, foi necessário realizar todos os ensaios de caracterização dos dezoitos cortes com objetivo de verificar se ocorreu alguma mudança nos parâmetros estudados. Assim, fizeram-se novamente as análises para determinar a Densidade e °API, Número de Acidez Total (NAT) e Teor de Enxofre Total. Os resultados obtidos para os cortes dos

três óleos A, B e C podem ser visualizados nas Tabelas 13, 14 e 15, respectivamente.

Confrontando os dados após os ensaios de corrosão com os obtidos anteriormente, nota-se que grande parte permaneceu inalterada. Entretanto, alguns resultados apresentaram diferenças, conforme discutidos abaixo.

Os cortes do óleo A não tiveram variação nos resultados para acidez, visto que todos permaneceram com o NAT abaixo do limite de detecção do método. As frações 1, 4, 5 e 6 apresentaram um acréscimo nos seus valores de enxofre total. Tal comportamento é justificável pelo aumento da concentração dos compostos sulfurados, visto que o resultado é reportado % m/m e no ensaio de perda de massa trabalha-se com variações de temperatura, assim pode ter ocorrido volatilização de muitos compostos orgânicos. Em relação aos dados de densidade e °API, apenas os cortes 1 e 6 apresentaram significativas variações. Ambos tiveram um aumento nos valores de densidade e diminuição do °API, isso ocorre, pois existe a degradação de alguns compostos e volatilização de outros devidos às temperaturas utilizadas no estudo.

Tabela 13: Caracterização das Frações do Petróleo A, após reator.

Depois do Ensaio de Perda de Massa					
Petróleo	Fração	Acidez (mg KOH.g ⁻¹)	Enxofre (% m/m)	Densidade 20/4 (g.cm ⁻³)	° API
A	1	<0,05	0,0154	0,6739	77,0
	2	<0,05	0,0600	0,7581	54,1
	3	<0,05	0,6531	0,8179	40,7
	4	<0,05	2,2282	0,8737	29,8
	5	<0,05	2,8386	0,9193	21,8
	6	<0,05	3,4246	0,9398	18,5

Os derivados do petróleo B apresentaram comportamentos diferentes em relação ao petróleo A. Os cortes 5 e 6 mostraram uma diminuição tanto nos valores de NAT quanto nos valores de enxofre total. O decréscimo da acidez nos cortes ocorreu provavelmente devido a duas causas: primeiro pode ser atribuído principalmente à degradação térmica dos ácidos visto que se trabalhava em altas temperaturas – 300 e 330 °C, respectivamente. GOMES e GUIMARÃES (2009) relataram a presença dos ácidos metanóico e etanóico em

topo de sistemas de destilação de petróleo, que supostamente foram gerados por degradação térmica de ácidos pesados.

A outra causa vem da corrosão dos cupons pelos ácidos, causando assim uma diminuição na concentração dos compostos ácidos no meio. Já a diminuição no enxofre total, por estar presente em baixa quantidade, deve-se provavelmente ao favorecimento dos processos corrosivos dos ácidos naftênicos, mostrando assim que os compostos de enxofre presentes atuam diretamente na corrosão (YÉPEZ, 2005).

Em relação aos dados de densidade e °API, apenas o primeiro corte apresentou variação significativa, o qual seguiu a mesma tendência dos derivados do petróleo A.

Tabela 14: Caracterização das Frações do Petróleo B, após reator.

Depois do Ensaio de Perda de Massa					
Petróleo	Fração	Acidez (mg KOH.g ⁻¹)	Enxofre (% m/m)	Densidade 20/4 (g.cm ⁻³)	°API
B	1	<0,05	0,0170	0,7018	68,8
	2	0,36	0,0189	0,7869	47,4
	3	2,28	0,1219	0,8570	32,9
	4	2,43	0,3479	0,9010	24,9
	5	0,48	0,4214	0,9338	19,4
	6	0,32	0,4770	0,9420	18,1

Os resultados obtidos para os cortes do óleo C tiveram o mesmo comportamento descrito para os óleos A e B. Os teores de enxofre tiveram um pequeno aumento nos resultados, justificável devido às temperaturas de trabalho. Já os resultados de NAT tiveram os mesmos resultados, com exceção dos dois últimos cortes, devido, provavelmente, a degradação térmica dos ácidos naftênicos e aos processos corrosivos que envolvem os mesmos.

Tabela 15: Caracterização das Frações do Petróleo C, após reator.

Depois do Ensaio de Perda de Massa					
Petróleo	Fração	Acidez (mg KOH.g ⁻¹)	Enxofre (% m/m)	Densidade 20/4 (g.cm ⁻³)	° API
C	1	<0,05	0,0056	0,6808	74,9
	2	0,21	0,0416	0,7698	51,3
	3	1,16	0,3672	0,8358	37,0
	4	1,20	1,2519	0,8869	27,4
	5	0,30	1,4867	0,9264	20,6
	6	0,20	1,7419	0,9255	20,8

Todas as frações oriundas dos três petróleos – A, B e C, mantiveram a mesma distribuição tanto para os ácidos naftênicos quanto para os compostos sulfurados. Estes continuaram a apresentar uma maior concentração à medida que a temperatura se eleva, e aqueles continuaram a ter maior concentração na faixa de temperatura de 220 a 400°C. Além disso, a curva de distribuição tanto da acidez quanto dos compostos sulfurados para os produtos do óleo C manteve-se acima da curva e abaixo para o óleo A e óleo B, respectivamente.

Para verificar melhor a diferença dos resultados obtidos, representaram-se os dados em dois gráficos semelhantes aos apresentados anteriormente. Assim, enquanto na Figura 13 observa-se a distribuição da acidez dos óleos A, B e C antes e depois dos ensaios de perda de massa, na Figura 14 vê-se a distribuição do teor de enxofre total.

Nota-se pelos gráficos que as curvas de distribuição, tanto para acidez quanto para o enxofre, mantiveram-se próximas umas das outras, existindo um pequeno distanciamento entre elas nos últimos cortes, 5 e 6, respectivamente.

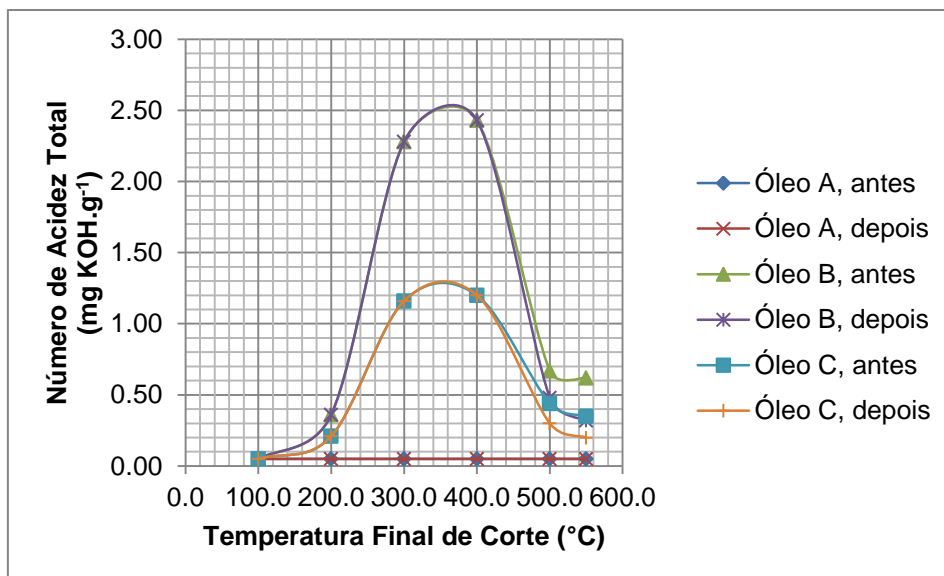


Figura 13: Comparação da distribuição da acidez nos cortes, antes e após o reator.

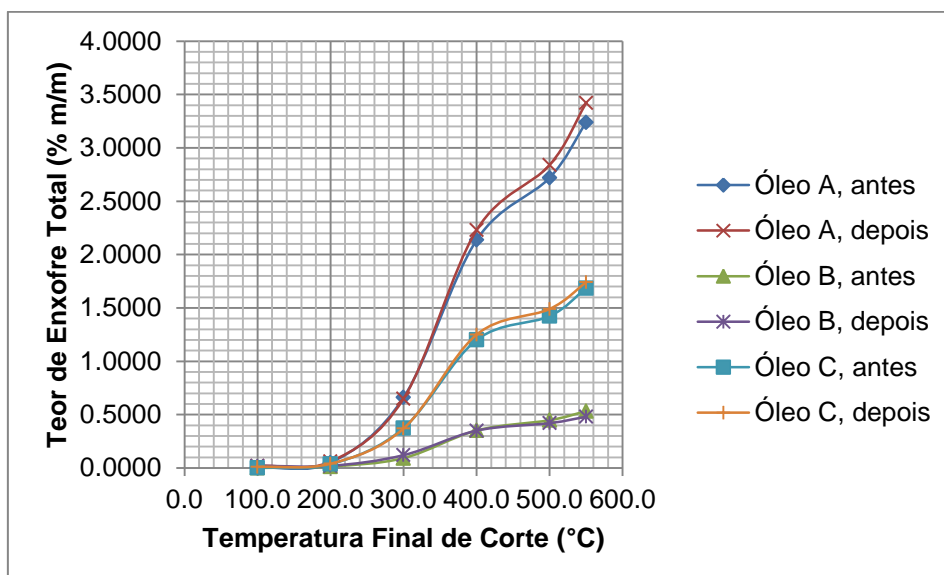


Figura 14: Comparação da distribuição dos compostos sulfurados nos cortes, antes e após o reator.

4.4. ENSAIOS DE PERDAS DE MASSAS

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias químicas, petrolífera, petroquímica, naval, entre outras. (GEMELI, 2001; GENTIL, 2012).

Diante do uso em grande escala dos materiais metálicos e das perdas provocadas pelos processos corrosivos, o monitoramento da corrosão se torna

imprescindível. Essa consiste na utilização de técnicas que permitam avaliar de forma preventiva ou eventualmente corretiva o desenvolvimento de processos corrosivos que venham afetar a integridade de equipamentos ou instalações e conseqüentemente a sua confiabilidade operacional (NUNES, 2007).

O estudo da corrosão causada pelo petróleo e seus derivados na indústria do petróleo é comumente realizado pelo acompanhamento de corpos de provas *in situ* nas linhas de produção ou em análises laboratoriais. Assim, o principal procedimento adotado para avaliação do poder corrosivo de diversas substâncias é padronizado pela norma ASTM G 31-72. Essa descreve os procedimentos aceitos e os fatores que influenciam nos testes de corrosão de imersão de laboratório, particularmente os ensaios de perda de massa. Todos os parâmetros adotados para os ensaios de corrosão estão descritos no capítulo de metodologia.

Realizou-se o ensaio de corrosão para todos os dezoito cortes utilizando como cupons de teste os aços do tipo AISI 1020 e AISI 316. O aço de classificação AISI 1020, conhecido como aço-carbono, foi escolhido por ser um material bem estudado, além de ser um ponto de referência em relação às taxas de corrosão.

Para o comportamento dos processos corrosivos, escolheu-se como alternativa ao aço-carbono o aço AISI 316, conhecido como aço-inox. Esse normalmente é o principal substituto ao aço-carbono em pontos de elevada corrosão devido sua maior resistência a este tipo de processo destrutivo. Além da escolha dos tipos de aços empregados, foi necessário determinar as temperaturas de trabalho. Assim, escolheu-se 60 % da temperatura final de cada corte com a finalidade de simular as condições nas torres de destilação. Desta forma, garantia-se que uma parte dos produtos encontrava-se na fase gasosa, outra na fase líquida e ainda haveria um equilíbrio entre as fases.

As taxas de corrosão dos aços 1020 e 316 encontradas para as frações provenientes dos petróleos A, B e C podem ser vistas nas Tabelas 16, 17 e 18, respectivamente. Verifica-se que os cortes do óleo A apresentaram taxas de corrosão maiores à medida que se aumenta a complexidade dos mesmos – isso em relação ao aço 1020. O corte 3 foi aquele que apresentou menor taxa de corrosão, 0,19 mm/ano, enquanto o processo corrosivo mais severo foi

encontrado no último corte, o qual apresentou uma taxa de 1,66 mm/ano.

Pelos resultados obtidos, observa-se que até o terceiro derivado as taxas de corrosão mantiveram-se abaixo de 0,50 mm/ano. A partir deste ponto, observa-se o aumento nas taxas de corrosão dos derivados do óleo A. Tal comportamento induz que a corrosão pode estar ligada tanto ao aumento da concentração e complexidade dos compostos de enxofre presentes, como pela temperatura.

As espécies contendo enxofre no óleo são muitas vezes corrosivas, no entanto, seu produto de corrosão, o sulfeto de ferro pode agir formando uma película protetora sobre a superfície do metal. Os tipos de espécies de enxofre, a concentração de compostos de enxofre, e a metalurgia são todos fatores comuns conhecidos que afetam o processo corrosivo por enxofre. (VIJAYA et. al, 2009).

Os cupons de teste referentes ao aço-inox apresentaram baixas variações de massa e conseqüentemente taxas de corrosão nulas. Desta maneira, sob as condições testadas, o aço-inox mostrou-se eficiente como substituto do aço carbono em linhas nas quais são processados óleos sulfurados.

Tabela 16: Taxas de corrosão dos aços 1020 e 316 para o óleo A.

Petróleo	Fração	AISI 1020		AISI 316	
		Variação de Massa (g)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Variação de Massa (g)	Taxa de Corrosão (mm/ano)
A	1	0,0058	0,36	0,0008	0,00
	2	0,0075	0,46	-0,0004	0,00
	3	0,0031	0,19	0,0002	0,00
	4	0,0141	0,87	0,0000	0,00
	5	0,0150	0,92	-0,0001	0,00
	6	0,0271	1,66	0,0000	0,00

O petróleo B teve um comportamento diferente em relação ao óleo A para os aços carbonos. Enquanto este apresentava um máximo de corrosão nos derivados mais pesados, aquele apresentou maiores taxas de corrosão nos cortes mais leves. Assim, observou-se que o corte 1 teve uma taxa de

corrosão de 5,48 mm/ano e o mínimo atingido foi de 0,40 mm/ano no quinto derivado.

O comportamento encontrado é esperado, pois à medida que se aumenta a temperatura de corte dos derivados maior é a complexidade dos mesmos, assim, infere-se que os compostos presentes no corte 1, por serem mais simples, possuem uma maior mobilidade em relação aos presentes no corte 6. Além disso, o impedimento estrutural da carbonila é mínimo nos componentes simples (FREITAS et. al, 2013; DALMASCHIO et. al, 2014).

SLAVCHEVA et. al (1999) investigaram a correlação entre a estrutura molecular do ácido naftênico e seu poder corrosivo. Segundo o autor as taxas de corrosão aumentam com o peso molecular de estruturas de ácido naftênico simples, mas diminuiu quando as estruturas moleculares tornam-se maiores e mais complicadas. Desta maneira, com base nestas observações experimentais, o impedimento estérico diminuiu a corrosão dos ácidos através da prevenção da adsorção das moléculas destes sobre a superfície do metal. Portanto, petróleos com valores NAT semelhantes ou idênticos levariam a diferentes efeitos corrosivos.

Em relação aos cupons de teste referentes ao aço inox, os cortes do óleo B também apresentaram baixas variações de massa e conseqüentemente taxas de corrosão baixas. Desta maneira, sob as condições testadas, o aço inox mostrou-se também eficiente como substituto do aço carbono em linhas nas quais são processados óleos com elevada acidez.

Tabela 17: Taxas de corrosão dos aços 1020 e 316 para o óleo B.

Petróleo	Fração	AISI 1020		AISI 316	
		Varição de Massa (g)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Varição de Massa (g)	Taxa de Corrosão (mm/ano)
B	1	0,0892	5,48	-0,0011	0,00
	2	0,0183	1,12	0,0030	0,01
	3	0,0187	1,15	-0,0008	0,00
	4	0,0135	0,83	-0,0005	0,00
	5	0,0065	0,40	0,0000	0,00
	6	0,0134	0,82	-0,0010	0,00

As taxas de corrosão para os derivados do petróleo C, em relação ao aço carbono, mantiveram-se próximas de 0,50 mm/ano para todos os cortes com exceção do sexto derivado, o qual apresentou uma corrosão de 3,28 mm/ano. Tais resultados podem ser vistos na Tabela 18.

A corrosão pelos ácidos naftênicos é um processo corrosivo não-aquoso e pode ser retardado pelos compostos contendo enxofre nas frações de petróleo sob a forma de sulfetos solúveis. Eles podem formar uma camada de sulfeto de ferro nas superfícies metálicas e potencialmente oferecer um grau de proteção contra o ataque dos ácidos naftênicos. No entanto, esses sulfetos podem ser corrosivos, pois a espessura da película de sulfeto de ferro pode ser removida durante o processamento do óleo (BOTA et. a., 2010).

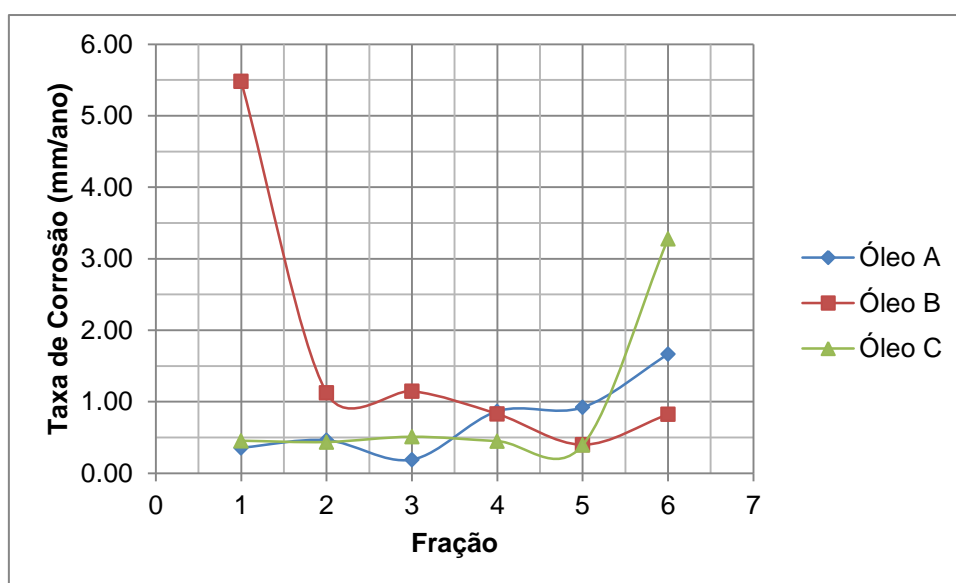
Segundo PIEHL (1987), as escalas de sulfeto de ferro formados nas torres de destilação e trocadores de calor possuem um importante papel protetor contra ataques corrosivos dos ácidos naftênicos. Ele sugeriu que há uma competição entre os processos de corrosão do H₂S e os ácidos naftênicos e as variações nas taxas de corrosão são dependentes das concentrações entres estes compostos.

O comportamento intermediário entre as taxas de corrosão do óleo sulfurado e do ácido – petróleo A e B, respectivamente, demonstrou que o método de misturar óleos para o processamento, conhecido como *blend*, mostra-se eficaz como alternativa contra a corrosão nas linhas de produção. A exceção encontrada no último corte, no qual tanto os componentes ácidos quanto os sulfurados concorrem para o aumento dos processos corrosivos em temperaturas acima de 300 °C. Por fim, os cupons de teste do aço-inox para os derivados do óleo C apresentaram baixas variações de massa e conseqüentemente taxas de corrosão baixas. Assim, sob as condições testadas, o aço inox mostrou-se também eficiente como substituto do aço carbono em linhas nas quais são processados óleos *blendados*.

Tabela 18: Taxas de corrosão dos aços 1020 e 316 para o óleo C.

Petróleo	Fração	AISI 1020		AISI 316	
		Variação de Massa (g)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Variação de Massa (g)	Taxa de Corrosão (mm/ano)
C	1	0,0074	0,45	0,0001	0,00
	2	0,0071	0,44	0,0002	0,00
	3	0,0083	0,51	-0,0001	0,00
	4	0,0073	0,45	0,0001	0,00
	5	0,0064	0,39	-0,0001	0,00
	6	0,0534	3,28	-0,0013	0,00

Com a intenção de verificar melhor os resultados obtidos, plotou-se as taxas de corrosão para os derivados em um gráfico. Pode-se observar pela Figura 15 que a curva de corrosão dos cortes de A é crescente, enquanto que a de B é decrescente. O efeito de *blend* dos dois óleos mostra-se eficiente já que pela curva do óleo C constata-se que as taxas de corrosão mantêm-se baixas em relação aos dois óleos de origem, com exceção do último corte.

**Figura 15:** Taxas de corrosão para os derivados dos óleos A, B e C.

Os resultados experimentais demonstram que é difícil prever as propriedades da película de sulfeto de ferro formada e as taxas de corrosão com base exclusivamente no conteúdo da concentração de ácido naftênico e o teor de enxofre em frações de petróleo. No entanto com base nesses dados experimentais, é possível desenvolver um protocolo de teste para avaliar o poder corrosivo de cada derivado do óleo bruto.

4.5. ESTUDO DA SUPERFÍCIE

No estudo dos processos corrosivos, as técnicas de análise de superfícies são indispensáveis para se identificarem os produtos de reação que se aderem à superfície do material. De acordo com o tipo de ensaio de corrosão, os filmes podem ser observados durante ou após a realização do ensaio. Com as técnicas de caracterização existentes é possível analisar e acompanhar a formação de filmes de qualquer espessura. Para o estudo de filmes espessos, geralmente obtidos na corrosão a temperaturas elevadas, utilizam-se com bastante frequência as técnicas de análise usadas em metalurgia (GEMELI, 2001).

4.5.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. Desta maneira, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Além disso, permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica (DEDAVID et. al, 2007).

Assim, as imagens dos produtos de corrosão nos cupons foi realizado pela técnica da MEV, no qual foram geradas três imagens para cada corpo de prova nas ampliações de 100, 1000 e 3000 vezes. Serão discutidas apenas algumas imagens devido a grande quantidade obtida. Todas as imagens feitas podem ser consultadas no Anexo A deste trabalho.

4.5.1.1. FRAÇÕES DO ÓLEO A

Foram escolhidos os cortes 1, 4 e 6 do petróleo A para a discussão das imagens obtidas. Assim, pode-se ver o comportamento gradativo do processo corrosivo, inicialmente na fração mais leve até a mais pesada.

Pode-se observar a superfície dos aços carbonos nas Figuras 16, 17 e 18 para os cortes 1, 4 e 6, respectivamente. Na Figura 19, observa-se somente o imageamento do cupom do corte 6 para o aço inox.

No corte 1 do petróleo A (A-1) verifica-se duas regiões de branda corrosão no corpo de prova para este corte (Figura 16 - região a e d), e suas respectivas ampliações (b - c; e - f, ampliações de 100, 1000 e 3000 vezes, respectivamente). Os produtos de corrosão encontrados são indícios de uma corrosão por compostos sulfurados, segundo MACHADO, et. al (2006), a presença de enxofre pode ser uma indicação de corrosão provocada por ácidos, como o sulfúrico (H_2SO_4) e sulfeto de hidrogênio (H_2S), o que pode originar-se a partir de reações entre os compostos sulfurados.

Os produtos de corrosão formados pela atividade do enxofre nos metais de ferro tais como o aço, são, normalmente, sulfeto de ferro, tais como o *troilite* (FeS), *pirita* e *marcassite* (Fe_2S). Tais sulfetos podem estar associados aos óxidos, que formam uma película que cobre a superfície do aço exposto ao ataque.

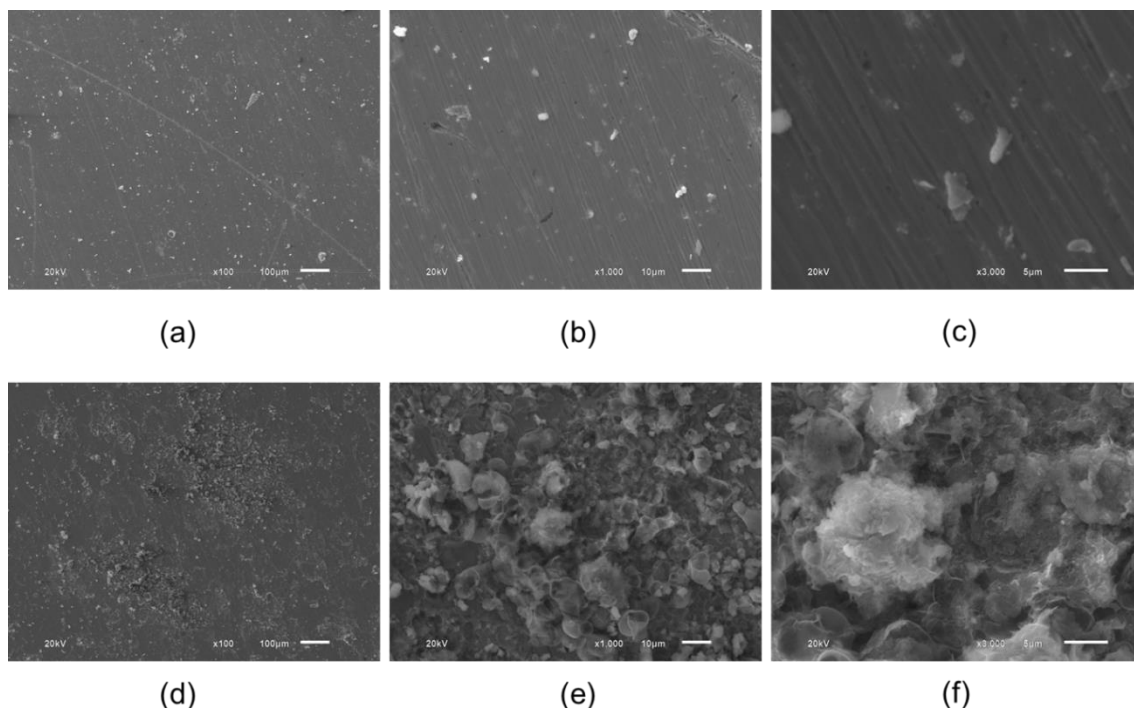


Figura 16: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte A-1. (a), (b) e (c) Ampliação de 100, 1000 e 3000x; (d), (e), (f) Ampliação de 100, 1000 e 3000x.

Na Figura 17 observam-se os produtos de corrosão para o quarto corte do petróleo A (A-4). Pelos resultados, verifica-se uma maior quantidade de estruturas de produtos de corrosão, portanto infere-se que ocorreu uma maior corrosão em comparação ao corte A-1.

De acordo com MEDVEDEVA (2000), este tipo de corrosão é classificado como um processo corrosivo do tipo “corrosão sulfeto de hidrogênio em altas temperaturas” - HTHC. O HTHC ocorre geralmente sob a influência de sulfeto de hidrogênio (H_2S), o qual pode estar presente em operações no qual o petróleo é processado com concentrações elevadas de enxofre. Quando aquecida a uma temperatura superior a $260\text{ }^\circ\text{C}$, este tipo de óleo promove a decomposição de compostos sulfurados e a formação do H_2S . Tal processo de corrosão é baseado na reação entre o sulfeto de hidrogênio e a superfície do metal (SILVA et. al, 2007).

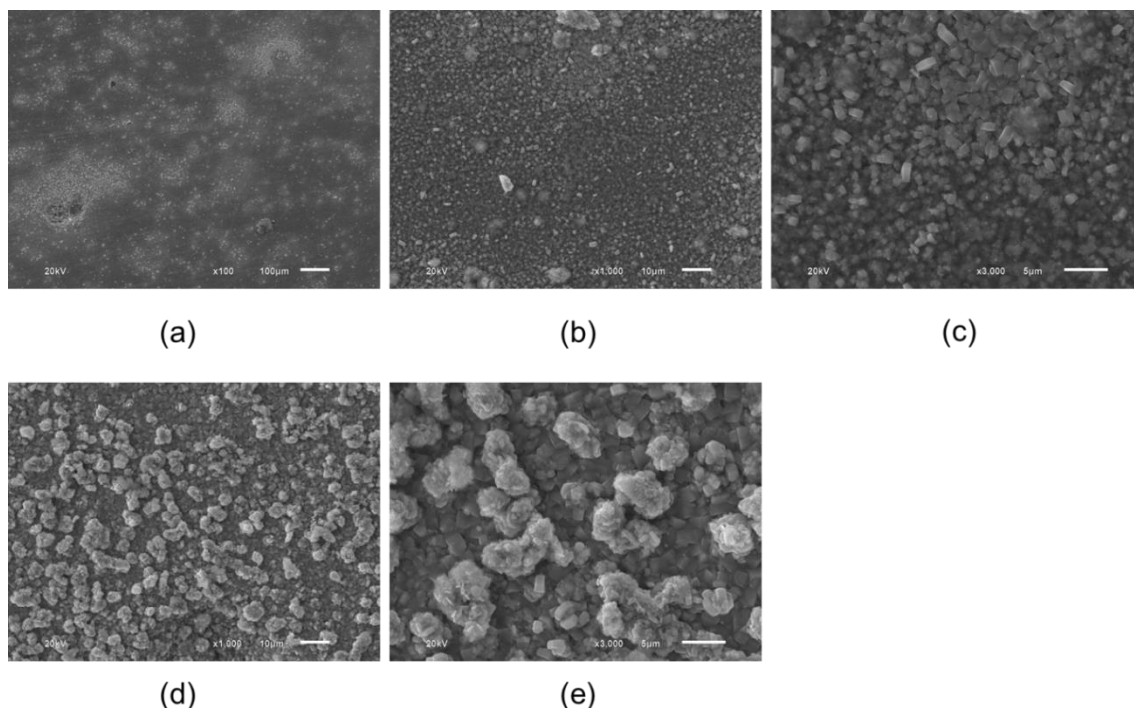


Figura 17: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte A-4. (a) Ampliação de 100x; (b) e (c) Ampliação de 1000 e 3000x; (d) e (e) Ampliação de 1000 e 3000x.

Por último, na Figura 18, pode-se observar o processo de corrosão do sexto corte do petróleo A (A-6). Verifica-se uma grande quantidade de produtos de corrosão se comparado aos cortes anteriores (A-1 e A-4). Segundo SILVA et. al. (2009) a morfologia da película do sulfeto de ferro é fina e formada por inúmeras partículas aglomeradas muito finas, o que é observado na Figura 18.

Na temperatura de 300 °C as principais substâncias corrosivas são associadas também aos compostos sulfurados. Tal fato corrobora para o comportamento corrosivo verificado nos testes de corrosão, o qual mostrou que frações mais leves possuem uma baixa taxa de corrosão se comparadas às frações mais pesadas. Tal comportamento é verificado pelos testes de corrosão e reafirmados pelos resultados dos MEV obtidos, nos quais pode-se confrontar os produtos formados sobre a superfície do aço com as taxas obtidas.

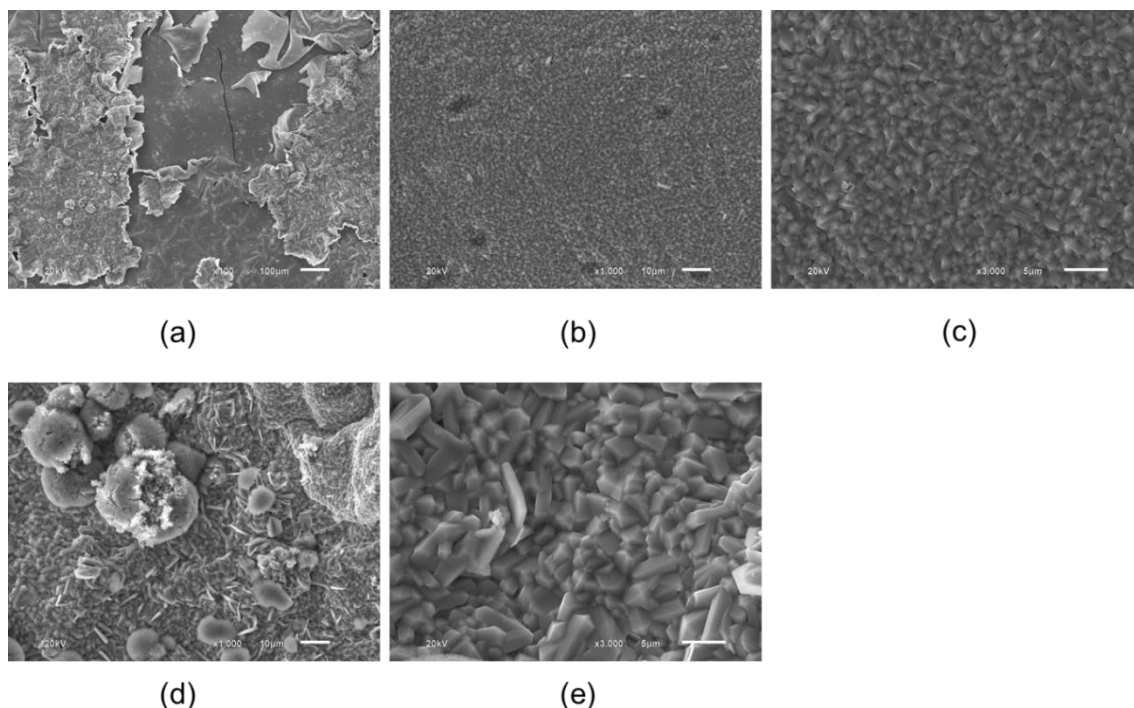


Figura 18: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte A-6. (a) Ampliação de 100x; (b) e (c) Ampliação de 1000 e 3000x; (d) e (e) Ampliação de 1000 e 3000x.

Os testes de corrosão envolvendo os cupons de aço-inox não apresentaram nenhuma taxa de corrosão. Entretanto, realizou-se o MEV para verificar a superfície dos aços. O único que apresentou algum produto de corrosão foi o proveniente do sexto corte do petróleo A (A-6), o qual pode ser observado na Figura 19.

Constata-se que apesar de possuir uma taxa de corrosão nula (0 mm/ano) apresenta alguma corrosão, mesmo que seja pequena. De acordo com a característica da camada formada e comparada com a literatura, conclui-se que é um produto derivado de enxofre.

A película de corrosão é pouca ou quase nenhuma para os aços-inox, pois o sulfeto de ferro é quase completamente dissolvido no meio, entretanto as películas com maior teor de sulfeto de molibdênio e cromo tendem a aumentar. Nestes casos, a película do produto com maior teor de cromo e de molibdênio pode oferecer uma melhor proteção para o metal (HUANG et. al, 2012).

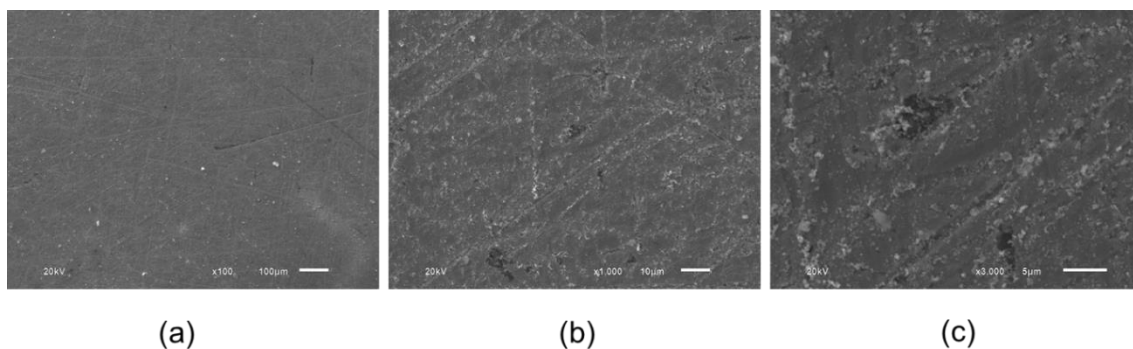


Figura 19: MEV para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Corte A-6. (a) Ampliação de 100x; (b) Ampliação de 1000x; (c) Ampliação de 3000x.

4.5.1.2. FRAÇÕES DO ÓLEO B

Seguindo o mesmo procedimento adotado previamente ao petróleo A, para o óleo B foram também escolhidos os cortes 1, 4 e 6 para a discussão das imagens obtidas. Assim, pode-se ver o comportamento gradativo do processo corrosivo, inicialmente na fração mais leve até a mais pesada.

Uma vez que a análise da superfície do material foi feita, foi possível identificar a formação de partículas de óxido em várias áreas do material. Na Figura 20 observa-se o primeiro corte do petróleo B (B-1), o qual apresentou uma grande quantidade de produtos de corrosão, diferente se comparado ao corte A-1 do óleo A. De acordo com as características dos produtos formados infere-se que tais são provenientes do ataque dos ácidos naftênicos. Estruturas semelhantes podem ser encontradas na literatura, as quais são designadas como "bola de algodão", típico da goetite (α -FeOOH) (MACHADO et. al, 2006).

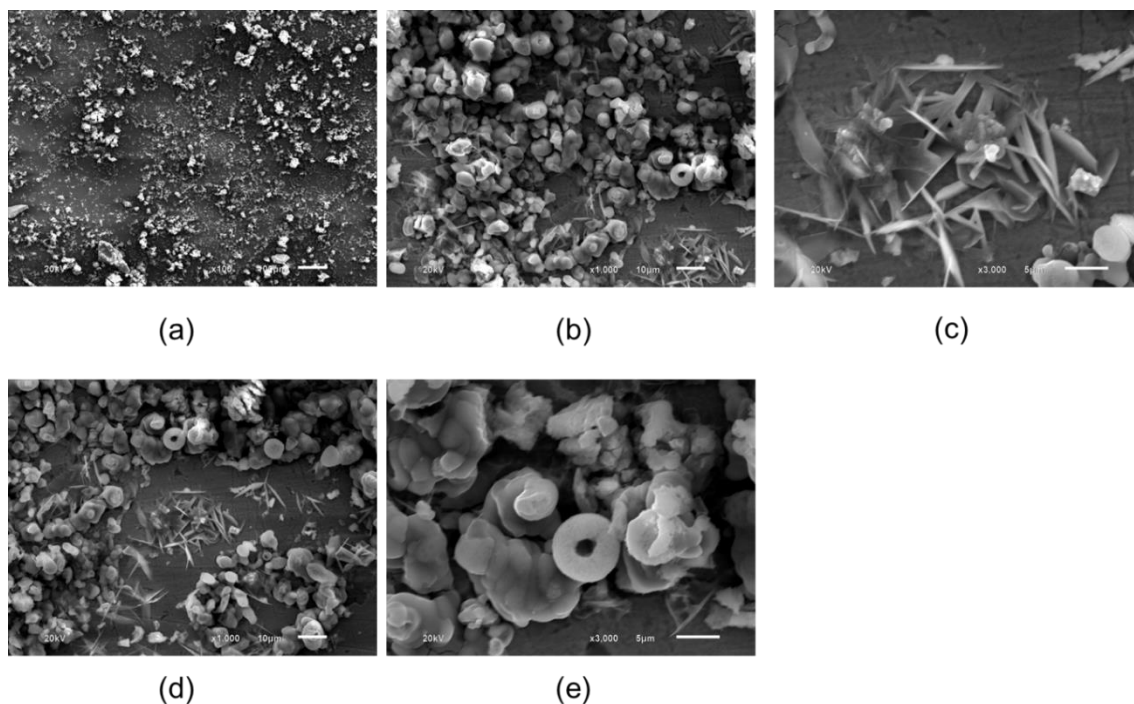


Figura 20: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte B-1. (a) Ampliação de 100x; (b) e (c) Ampliação de 1000 e 3000x; (d) e (e) Ampliação de 1000 e 3000x.

As imagens para os cortes 4 e 6 do óleo B (B-4 e B-6, respectivamente) podem ser observados nas Figuras 21 e 22. Ao contrário do visto para o óleo A, no qual se viu um processo corrosivo gradativo, as frações do petróleo B tiveram um comportamento contrário. Enquanto o corte B-1 teve uma grande formação de produtos de corrosão, os cortes B-4 e B-6 apresentaram uma diminuição gradativa.

Observa-se na Figura 21 uma corrosão uniforme da fração B-4. As estruturas formadas seguem a mesma tendência apresentada pelo primeiro corte, entretanto há menos ocorrências. Na Figura 22 quase não há produtos de corrosão observáveis se comparado às imagens dos cortes anteriores, mas ainda sim é possível visualizar uma fina camada de óxido formado.

Pelas análises de MEV obtidas é possível inferir os comportamentos corrosivos observados nos testes de corrosão. Confrontando ambos os resultados vê-se que as taxas de corrosão obtidas são relacionáveis com os produtos formados sobre a superfície do aço.

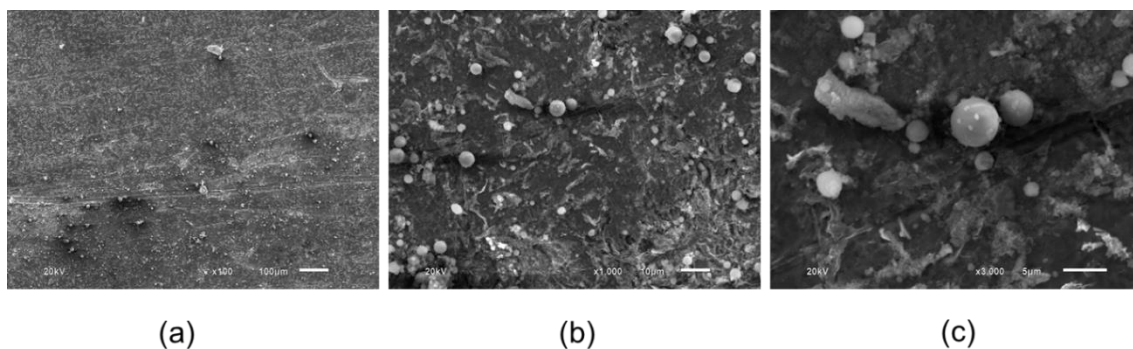


Figura 21: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte B-4. (a) Ampliação de 100x; (b) Ampliação de 1000x; (c) Ampliação de 3000x.

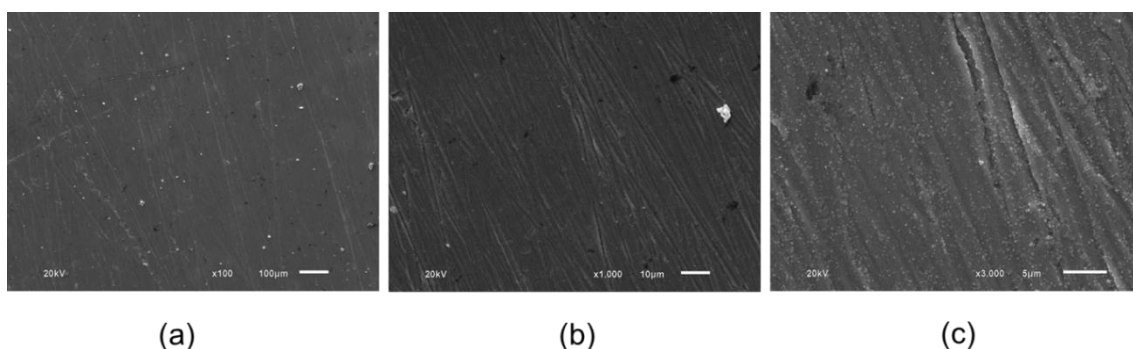


Figura 22: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte B-6. (a) Ampliação de 100x; (b) Ampliação de 1000x; (c) Ampliação de 3000x.

Seguindo a mesma tendência que os cortes do óleo A, os testes de corrosão envolvendo os cupons de aço-inox não apresentaram nenhuma taxa de corrosão para os cortes do petróleo B. Entretanto, também realizou-se o MEV para verificar a superfície dos aços. Para efeitos de comparação, escolheram-se as imagens do primeiro e último corte, B-1 e B-6, respectivamente.

Na Figura 23 observam-se as imagens dos cupons provenientes do primeiro corte, enquanto na Figura 24 do último corte. Comparando as duas imagens obtidas, verifica-se que a corrosão pelos compostos mais leves (entende-se primeiro corte) foi pontual enquanto que dos compostos mais pesados apresentaram uma corrosão mais uniforme.

Constata-se que apesar de possuir também uma taxa de corrosão nula (0 mm/ano) estes testes apresentam algum tipo de produto de corrosão, mesmo sendo pequena a quantidade, como pode ser observado pelas imagens.

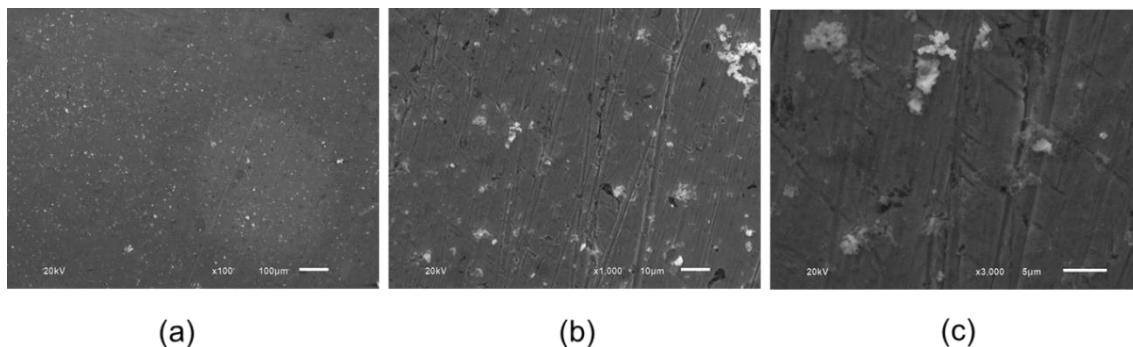


Figura 23: MEV para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Corte B-1. (a) Ampliação de 100x; (b) Ampliação de 1000x; (c) Ampliação de 3000x.

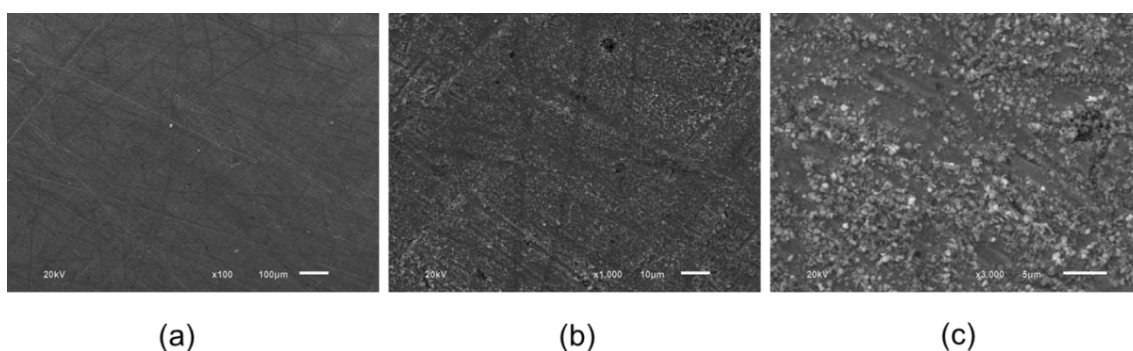


Figura 24: MEV para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Corte B-6. (a) Ampliação de 100x; (b) Ampliação de 1000x; (c) Ampliação de 3000x.

4.5.1.3. FRAÇÕES DO ÓLEO C

Por fim, escolheram-se os cortes 1, 4 e 6 para a discussão das imagens obtidas referentes ao óleo C. Assim, pode-se ver o comportamento gradativo do processo corrosivo, inicialmente na fração mais leve até a mais pesada.

Nos três cortes é possível verificar a competição entre os processos corrosivos provenientes dos ácidos naftênicos e dos compostos contendo enxofre. Em algumas regiões é possível verificar camadas de sulfetação, enquanto em outras observam-se estruturas características de óxidos formados.

O corte C-1 pode ser observado na Figura 25, na qual se vê que existe alguma estrutura de óxido formado (C-1 - a). Comparando esta imagem com a mesma obtida para o corte B-1, infere-se que o método de "*blendar*" (misturar) os óleos de características diferentes mostra-se eficiente, visto que a taxa de corrosão diminuiu (de 5,48 mm/ano para 0,45 mm/ano). Tal acontecimento é

justificável pela possível formação da camada de sulfeto de ferro, a qual agiu como um método de proteção à frente dos ataques dos ácidos naftênicos.

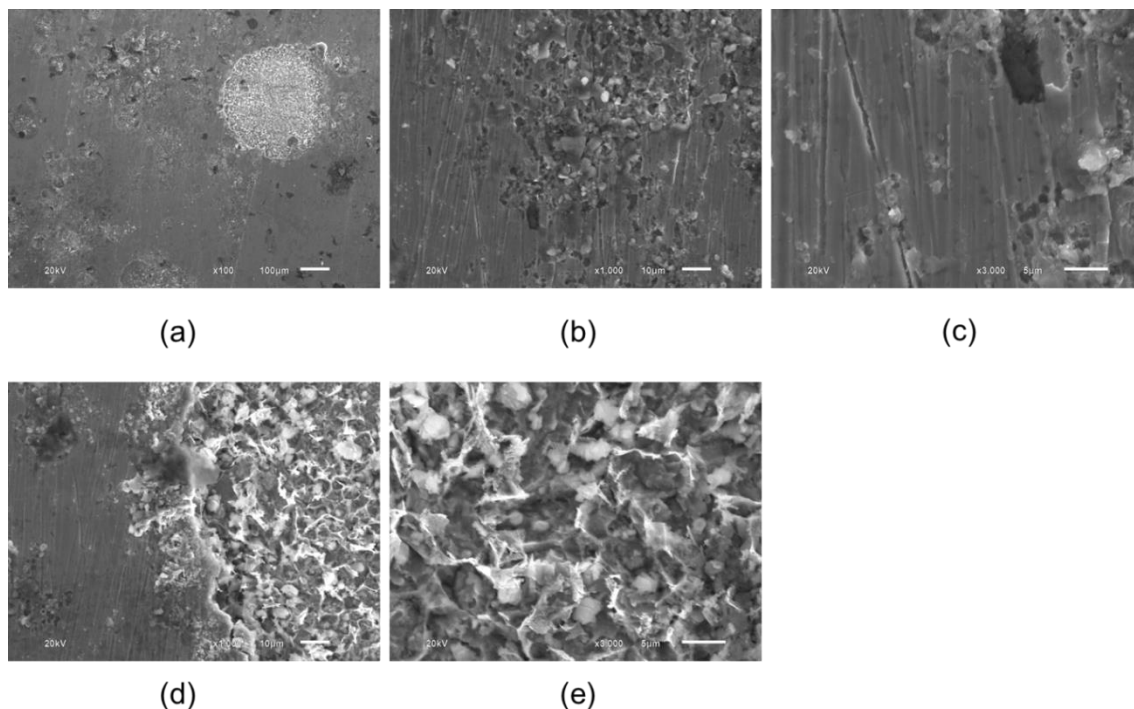


Figura 25: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte C-1. (a) Ampliação de 100x; (b) e (c) Ampliação de 1000 e 3000x; (d) e (e) Ampliação de 1000 e 3000x.

Na Figura 26 podem-se observar as superfícies corroídas provenientes do quarto corte do óleo C (C-4). Assim, verifica-se que se mantém a mesma tendência observada para o corte anterior. Entretanto, é possível constatar que as películas de corrosão formadas possuem uma espessura maior. Outro aspecto visto é a formação da camada de corrosão formada ser predominantemente de compostos sulfurados. Isso é inferido a partir das características da película formada. Contudo, ainda observa-se a formação da estrutura chamada “bola de algodão” (Figura 18 - c), típico da goetite (α -FeOOH) (MACHADO et. al, 2006).

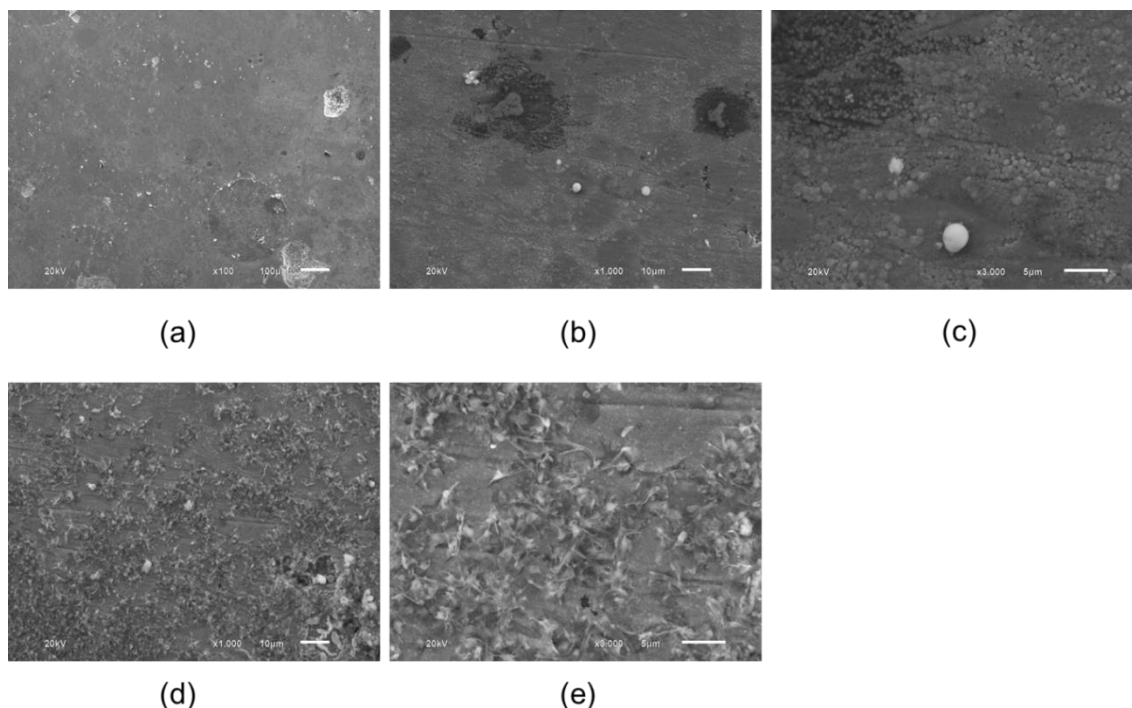


Figura 26: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte C-4. (a) Ampliação de 100x; (b) e (c) Ampliação de 1000 e 3000x; (d) e (e) Ampliação de 1000 e 3000x.

Ao contrário dos cortes anteriores do óleo C, do primeiro ao quinto, o último corte não teve a mesma tendência apresentada anteriormente. Este mostrou um alto poder corrosivo, atingindo uma taxa de corrosão de 3,28 mm/ano. Desta maneira, é possível inferir que a altas temperaturas, os compostos sulfurados e os ácidos naftênicos concorrem para um mesmo resultado.

KANE e CAYARD (2002) demonstraram que a corrosão por enxofre e pelo ácido naftênico é um processo contínuo. Com uma variação contínua do teor de enxofre, o ácido naftênico apresenta uma corrosividade diferente. O principal responsável, o H_2S , poderia inibir a corrosão do ácido naftênico apenas quando o teor de H_2S está em uma faixa apropriada. No entanto, quando o teor de sulfeto de hidrogênio excede um determinado valor, as camadas protetoras de sulfeto são erodidas pelo líquido em alta velocidade, causando erosão-corrosão e a corrosão do ácido naftênico é acelerada (HUANG et. al, 2012). Assim, na Figura 27 podem-se observar tanto as estruturas provenientes do processo corrosivo dos compostos sulfurados tanto as estruturas de corrosão dos ácidos naftênicos.

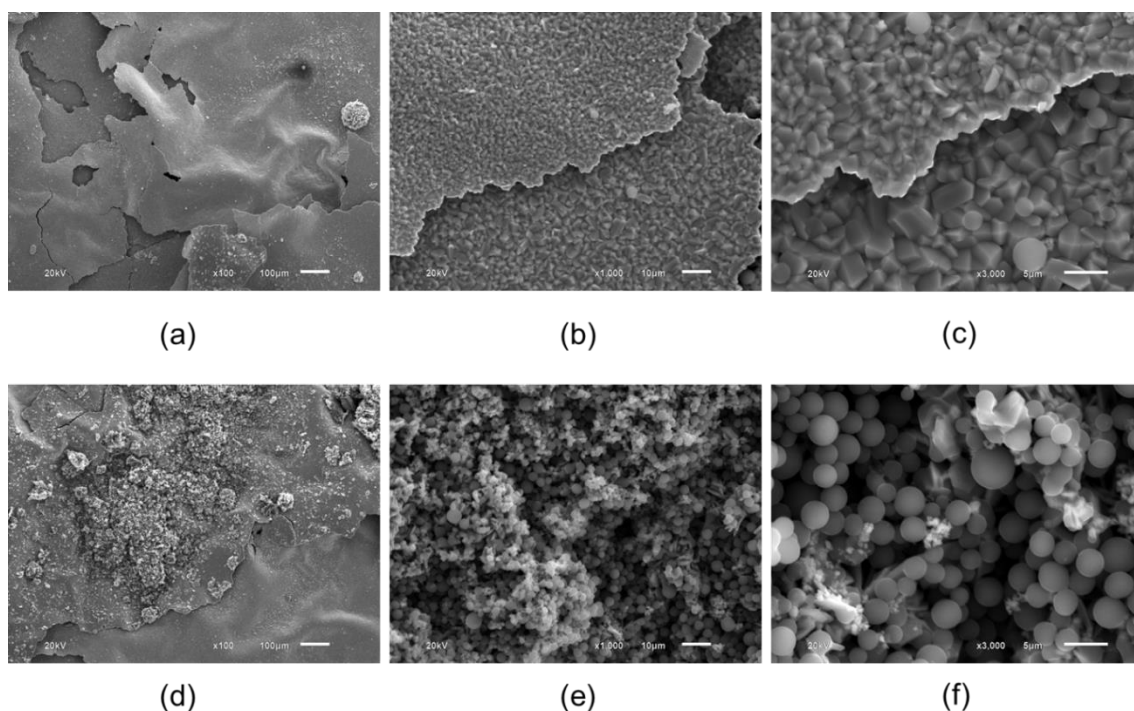
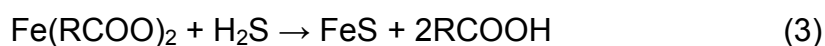
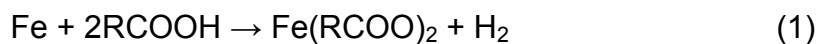


Figura 27: MEV para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Corte C-6. (a), (b) e (c) Ampliação de 100, 1000 e 3000x; (d), (e) e (f) Ampliação de 100, 1000 e 3000x.

Em termos gerais, as reações envolvendo a corrosão pelos ácidos naftênicos são tipicamente reportadas da seguinte maneira:



Pode-se notar na equação (1) que os naftenatos de ferro formados são solúveis e a superfície do metal está livre de qualquer película de produtos de corrosão. No entanto, na presença de H_2S ou outro composto sulfurado, um filme de sulfeto de ferro pode ser formado na superfície, oferecendo, em alguns casos, um pouco de proteção para a superfície do aço (equações 2 e 3) (SILVA et. al, 2009).

Diferente de todas as imagens obtidas anteriormente para os outros cortes (A, B e C), o sexto corte do óleo C (C-6) apresentou um severo ataque ao aço-inox. Mesmo apresentando uma taxa de corrosão nula, pela Figura 28 observa-se a superfície do metal. Verifica-se que tanto estruturas advindas de

compostos de enxofre bem como de estruturas provenientes dos ácidos naftênicos estão presentes na superfície do aço-inox.

Comparando estes resultados com os resultados obtidos por SILVA et. al (2009), infere-se que as partículas são óxido de ferro com uma morfologia globular. Segundo o autor, a camada apresenta uma composição química mais complexa, em que, para além de oxigênio e ferro, uma grande quantidade de cromo, enxofre, níquel e potássio pode ser encontrada.

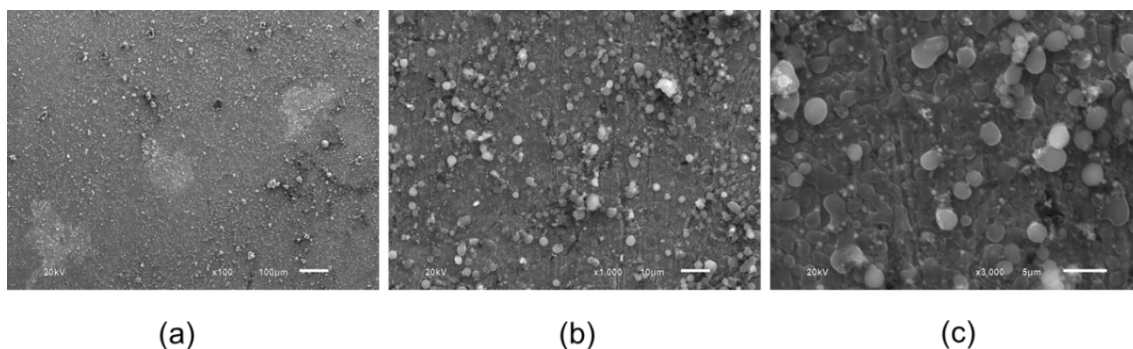


Figura 28: MEV para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Corte C-6. (a) Ampliação de 100x; (b) Ampliação de 1000x; (c) Ampliação de 3000x.

4.5.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X – DRX

A fim de confirmar as indicações obtidas pelo ensaio de MEV, utilizou-se a técnica de difratometria de raios X para a identificação dos possíveis produtos de corrosão formados na superfície dos aços.

4.5.2.1. FRAÇÕES DO ÓLEO A

4.5.2.1.1. Cupons de Aço AISI 1020

Nas Figuras 29 e 30 podem-se observar os difratogramas dos cupons de aço-carbono para os testes de corrosão nos cortes do óleo A. Os difratogramas dos cupons 1, 2 e 3 – mostrados na Figura 29 – não indicam nenhum pico referente a produtos derivados de enxofre, somente picos característicos do aço-carbono (ficha de identificação nº 6-696). Desta maneira, pode-se inferir que as quantidades de enxofre apresentadas nestes cortes não foram suficientes para formar algum produto de corrosão nas temperaturas

trabalhadas.

Os difratogramas dos cupons 4, 5 e 6 – mostrados na Figura 30 – apresentam, além dos picos característicos do aço-carbono, picos próprios de alguns produtos de corrosão provenientes do ataque de compostos de enxofre (fichas de identificação n° 29-726, n° 37-477 e n° 29-723).

De acordo com SMITH *apud* SUN e NESIC (2007), os principais tipos de sulfeto encontrados em ambientes corrosivos contém H_2S . Em temperaturas elevadas existe a predominância de troilita (FeS), macassita (FeS_2) e também pirrotita ($Fe_{1-x}S$) (CRAIG, 2002), tal comportamento é visto no corte 6, no qual observa-se picos característicos da pirrotita. Ainda de acordo com o mesmo autor, nos casos em que a concentração de H_2S é muito elevada, pode haver a formação de uma camada muito complexa composta de Mackinawite ($Fe_{1+x}S$), troilita (FeS) ou pirrotita ($Fe_{1-x}S$), coberto por uma camada de macassita (FeS_2) ou de pirita (FeS_2) (CRAIG, 2002; SILVA et. al, 2007).

Entre os sulfetos de ferro que podem ser formados sobre a superfície do aço, Mackinawite é o sulfeto de ferro predominante que se forma sobre a superfície de aço geralmente como um precursor de outros tipos de sulfetos (SUN e NESIC, 2007). Portanto, pelos resultados de raios X para os cortes do óleo A, tais picos indicam que a camada de corrosão encontrada na superfície destes corpos de prova é provavelmente formada por compostos contendo enxofre. Assim, pelo DRX observa-se que varias são as formas de FeS encontradas.

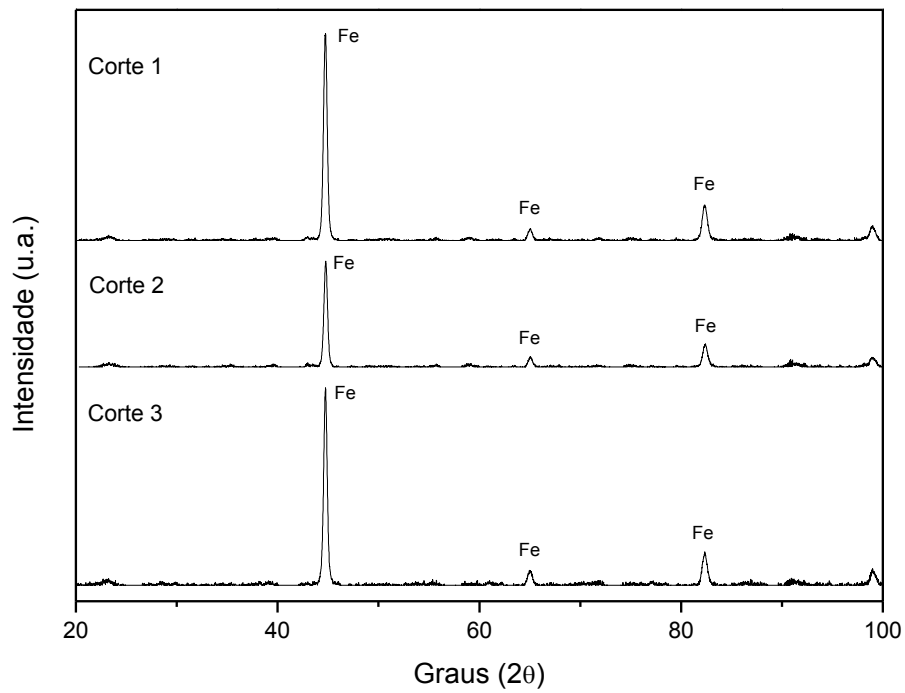


Figura 29: DRX para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Cortes A-1 ao A-3.

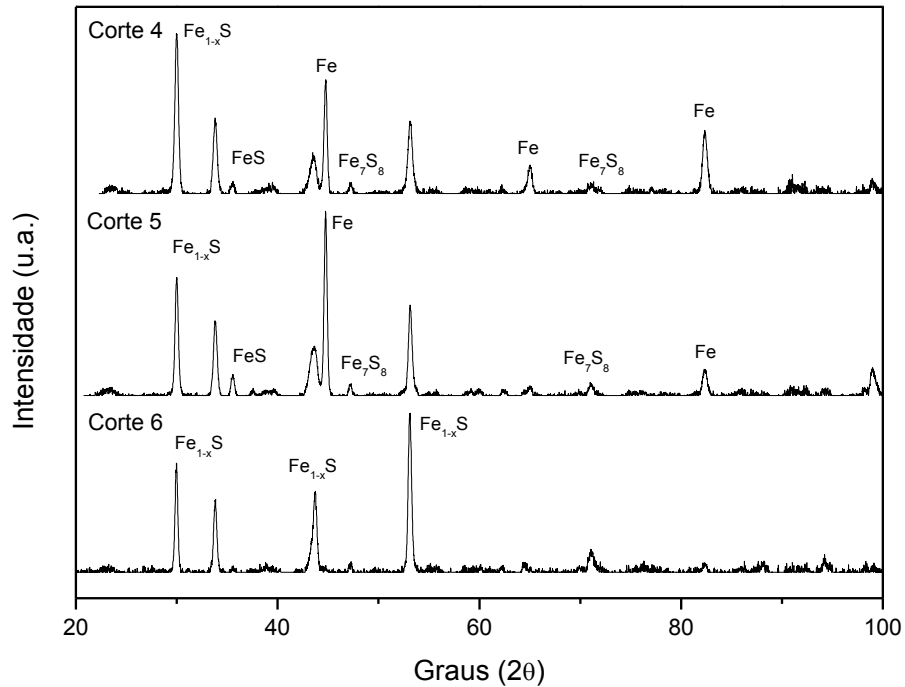


Figura 30: DRX para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Cortes A-4 ao A-6.

4.5.2.1.2. Cupons de Aço AISI 316

Diante dos resultados obtidos pelos testes de corrosão e posterior análise de MEV das superfícies dos aços-inox, já era esperado que os difratogramas apresentassem somente os picos característicos referentes ao aço-inox. Desta forma, todos os cupons de corrosão apresentaram o mesmo resultado desde o primeiro corte até o último. Observam-se somente os picos característicos do $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ e $\text{C}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}$ (fichas de identificação n° 44-1293 e n° 47-1405). Estes podem ser observados nas Figuras 31 e 32.

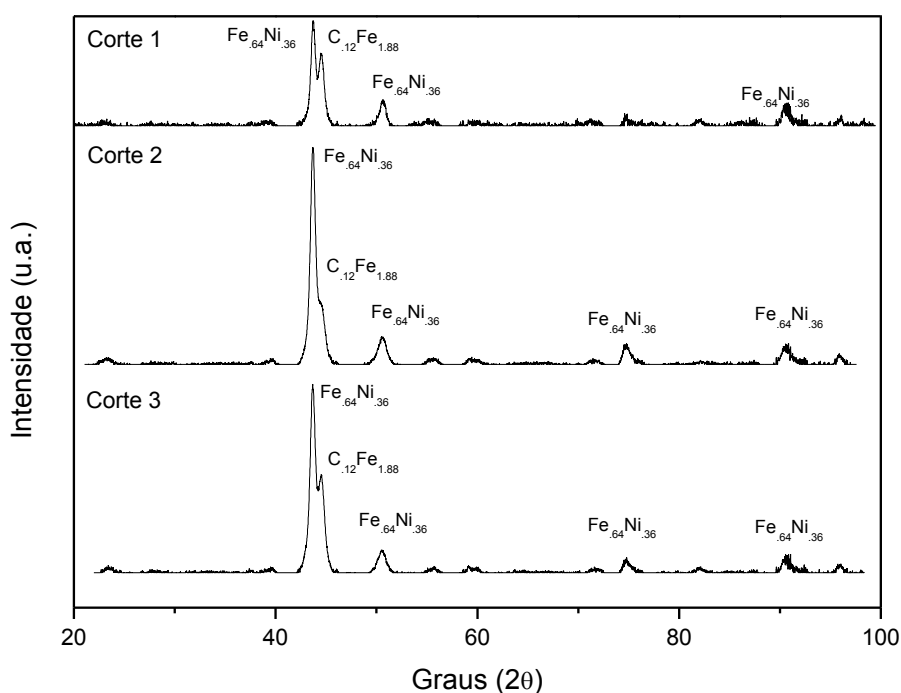


Figura 31: DRX para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Cortes A-1 ao A-3.

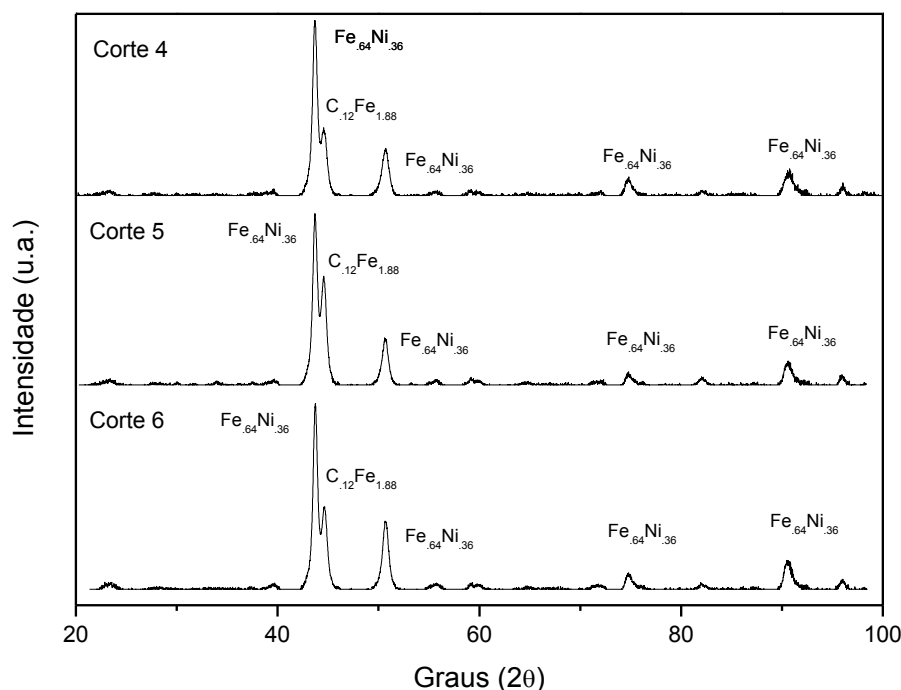


Figura 32: DRX para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Cortes A-4 ao A-6.

4.5.2.2. FRAÇÕES DO ÓLEO B

4.5.2.2.1. Cupons de Aço AISI 1020

Os difratogramas para os cupons de aço-carbono advindos dos testes de corrosão das frações do petróleo B podem ser observados nas Figuras 33 e 34. Pelos difratogramas dos cupons 1, 2 e 3 – mostrados na Figura 33 – observa-se que não há indicação de nenhum pico referente a produtos de enxofre, somente os picos característicos do aço-carbono e um pico indicativo da presença de óxido de ferro, Fe_2O_3 (fichas de identificação n° 2-1047 e n° 2-1165).

Já os difratogramas dos cupons 4, 5 e 6 – mostrados na Figura 34 – apresentam, além dos picos característicos do aço-carbono, picos de menores intensidades entre 20 e 45°. Tais picos indicam que a camada de corrosão encontrada na superfície destes corpos de prova é provavelmente formada por compostos de óxido de ferro, além de dois picos indicativos da presença de FeS (ficha de identificação n° 37-477).

Desta maneira, apesar da baixa concentração de compostos sulfurados

na última fração, devido à alta temperatura de trabalho do ensaio (330 °C), existe o ataque de compostos contendo enxofre.

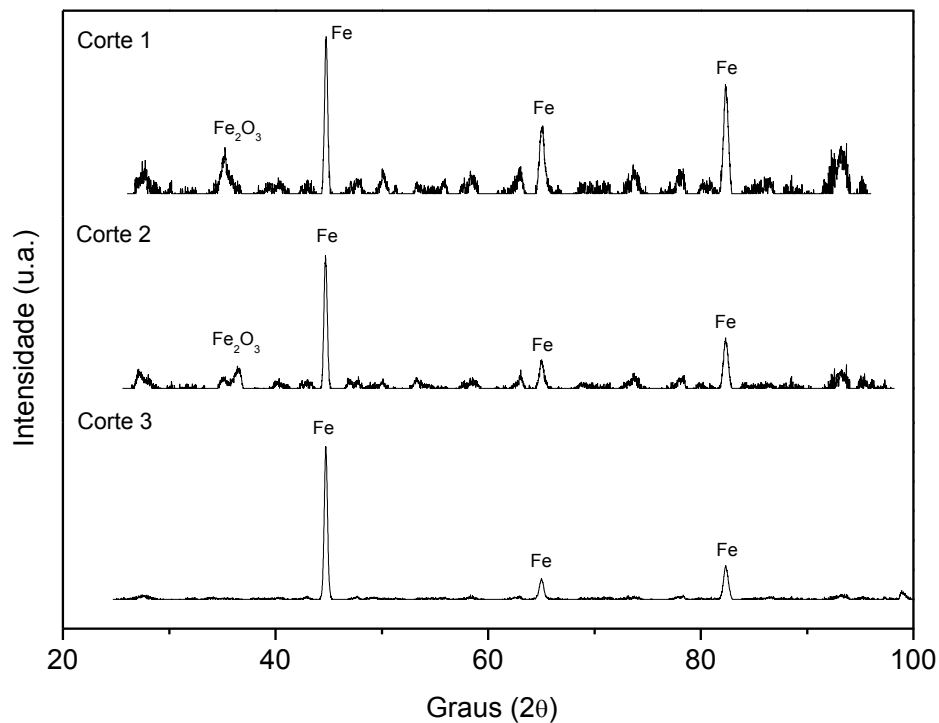


Figura 33: DRX para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Cortes B-1 ao B-3.

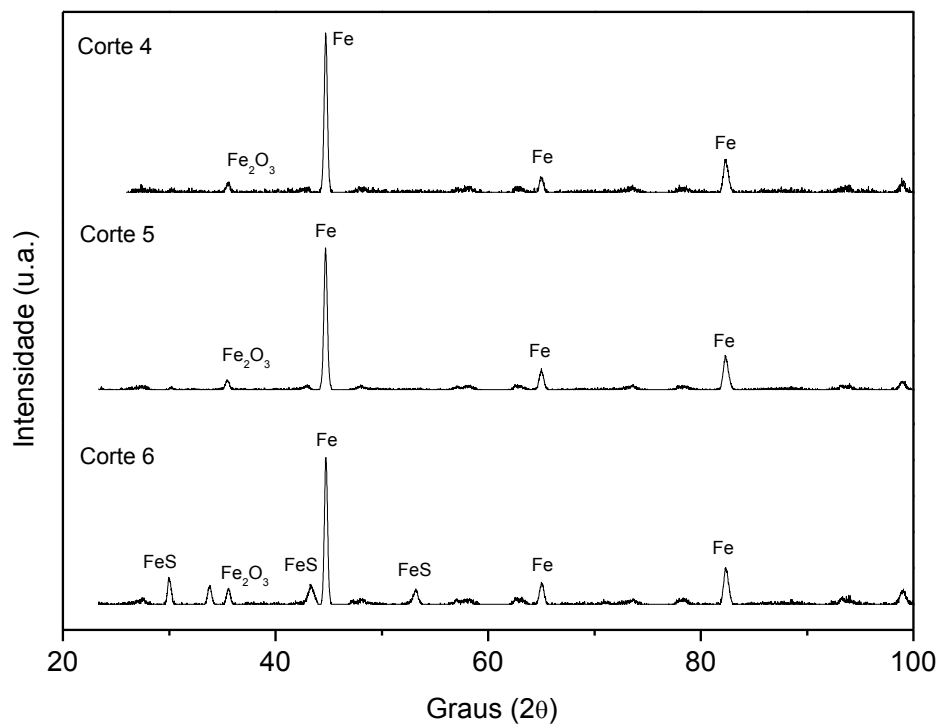


Figura 34: DRX para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Cortes B-4 ao B-6.

4.5.2.2.2. Cupons de Aço AISI 316

Os testes utilizando aço-inox apresentaram os mesmos resultados anteriormente discutidos para os cortes do óleo A. Tal comportamento também já era esperado visto que estes apresentaram taxas de corrosão nula. Desta forma, todos os cupons de corrosão apresentaram a mesma tendência desde o primeiro até o último corte. Na Figura 35 observam-se os dados dos cortes 1 ao 3, enquanto na Figura 36 os cortes 4 ao 6.

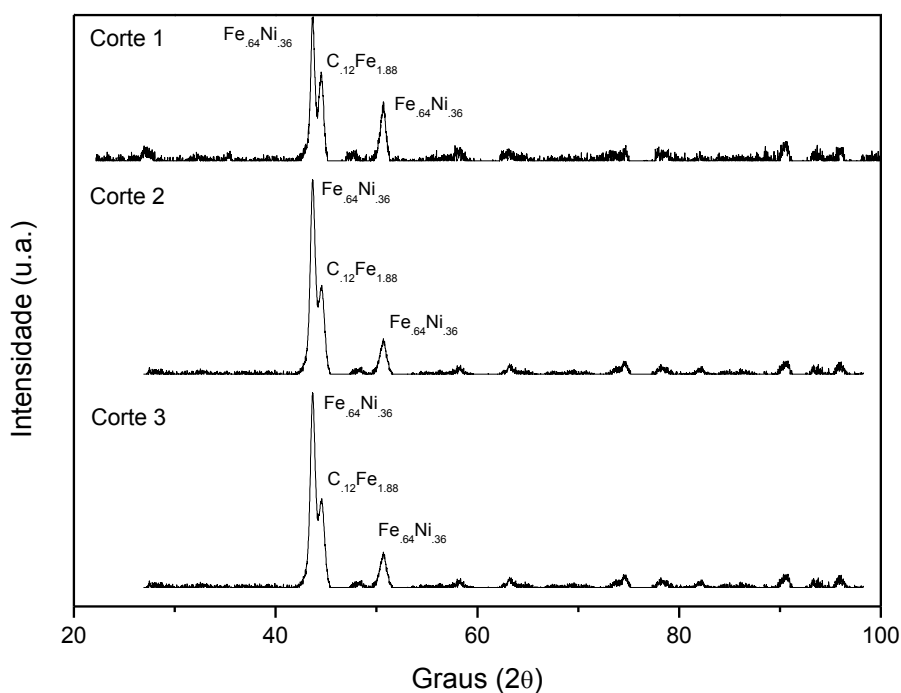


Figura 35: DRX para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Cortes B-1 ao B-3.

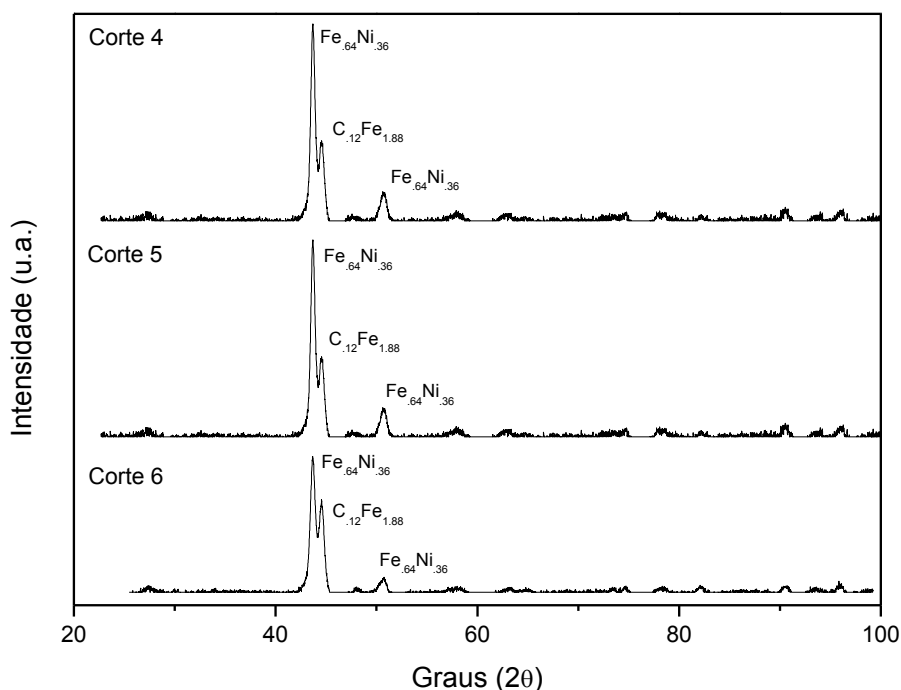


Figura 36: DRX para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Cortes B-4 ao B-6.

4.5.2.3. FRAÇÕES DO ÓLEO C

4.5.2.2.1. Cupons de Aço AISI 1020

Nas Figuras 37 e 38 podem-se observar os difratogramas para os cupons de aço-carbono para os testes de corrosão nos cortes do óleo C. Os difratogramas dos cupons 1, 2 e 3 – mostrados na Figura 37 – não mostram nenhum pico referente a produtos de enxofre e nem ao óxido de ferro, somente os picos característicos do aço-carbono.

Comparando este fato ao comportamento encontrado para os cortes de A e B, verifica-se que o método de misturar os óleos (*blend*) ajuda a prevenir o ataque e conseqüentemente a formação de produtos de corrosão advindos do óleo B. Já os difratogramas dos cupons 4, 5 e 6 – mostrados na Figura 38 – apresentam picos característicos de produtos de enxofre. Observa-se a formação de uma película espessa devida a diminuição da intensidade do pico de Fe. Além disso, vê-se o mesmo comportamento que o corte A-6, no qual existe a formação de uma camada muito complexa composta de Mackinawite (Fe_{1+x}S), troilita (FeS) ou pirrotita (Fe_{1-x}S), coberto por uma camada de

macassita (FeS_2) ou de pirita (FeS_2) (CRAIG, 2002; SILVA et. al., 2007).

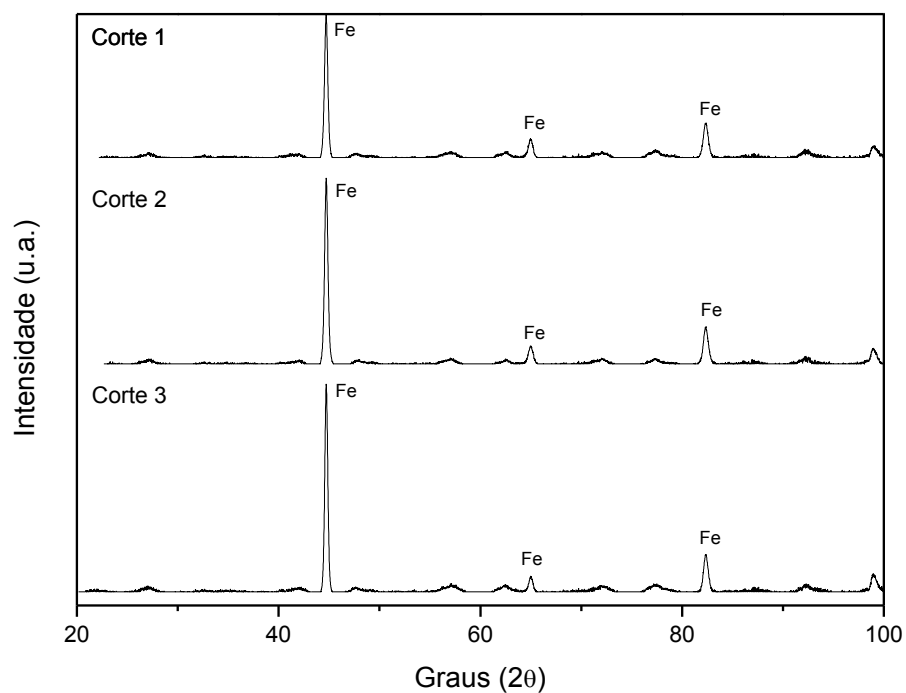


Figura 37: DRX para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Cortes C-1 ao C-3.

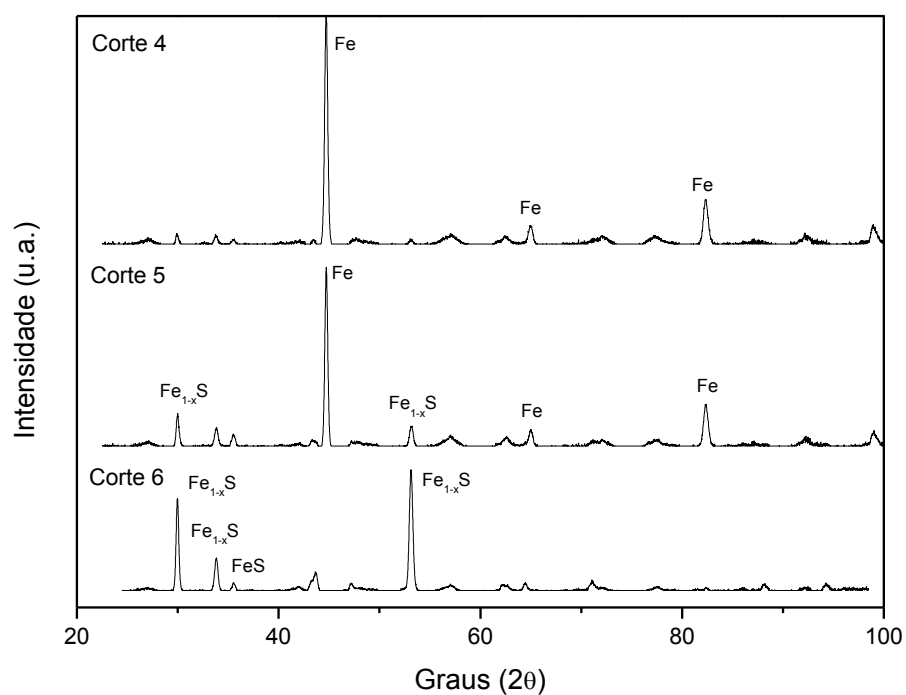


Figura 38: DRX para o aço 1020 após o ensaio de corrosão; Cortes C-4 ao C-6.

4.5.2.2.2. Cupons de Aço AISI 316

Pelos resultados obtidos pelos testes de corrosão e posterior varredura das superfícies dos aços-inox, era esperado que os difratogramas apresentassem somente os picos característicos referentes ao aço-inox. Assim, todos os cupons de corrosão apresentaram a mesma tendência. Estes podem ser observados nas Figuras 39 e 40. Observa-se somente os picos característicos do $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ e $\text{C}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}$.

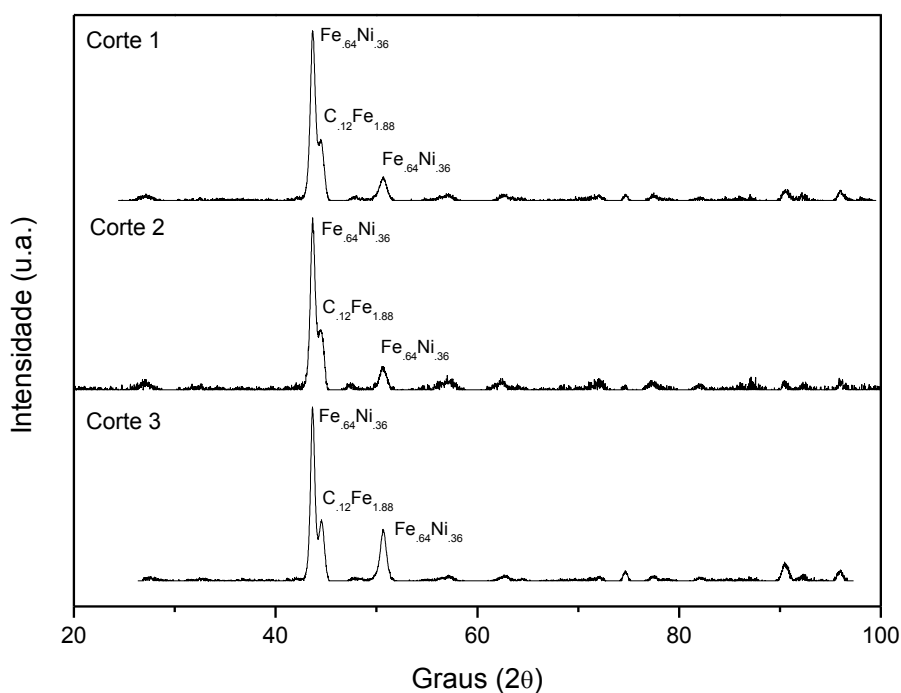


Figura 39: DRX para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Cortes C-1 ao C-3.

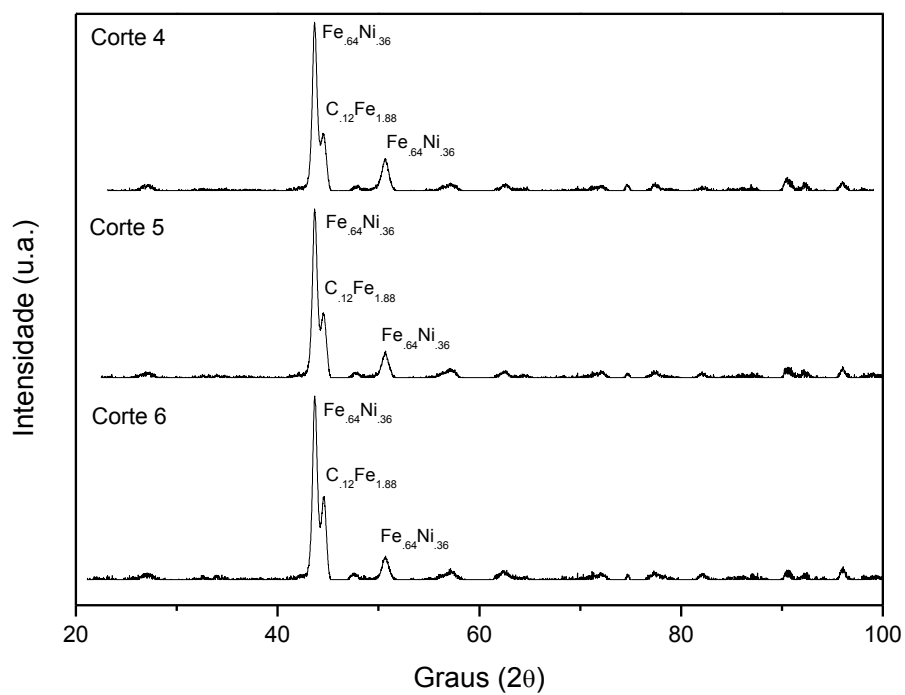


Figura 40: DRX para o aço 316 após o ensaio de corrosão; Cortes C-4 ao C-6.

5. CONCLUSÕES

Na etapa do refino os processos corrosivos, principalmente por ácidos naftênicos, são mais pronunciados nas unidades de destilação, as quais utilizam altas temperaturas de operação.

Por meio do processo de destilação laboratorial foi possível a obtenção de cortes provenientes de petróleos com características distintas, na tentativa de simular os problemas encontrados na indústria do petróleo em relação aos fenômenos de corrosão.

Os cortes do petróleo A (maior teor de enxofre) apresentaram produtos de corrosão distintos com o aumento da temperatura de trabalho, sendo evidenciado que de acordo com o teor de enxofre, os filmes formados nos cupons de aço-carbono apresentaram características diferentes. As taxas de corrosão para essas frações foram crescentes a medida que aumentou-se o teor de enxofre, atingindo 1,66 mm/ano no último corte. Os principais produtos de corrosão encontrados sob a superfície do aço foram derivados de FeS como: marcassita e pirita.

Os cortes oriundos do petróleo B (alta acidez), as taxas de corrosão foram mais acentuadas, atentando-se aos diferentes tipos de compostos ácidos presentes nos cortes, sendo que estes acompanham a característica de acidez elevada do óleo cru. O primeiro corte apresentou alto poder corrosivo com uma taxa de 5,48 mm/ano. Os principais produtos identificados sob a superfície do aço foram o Fe_2O_3 e a goetite ($\alpha\text{-FeOOH}$), estrutura característica do ataque por ácidos naftênicos.

Para a análise do óleo C, tem-se que os ácidos naftênicos e os compostos sulfurados concorrem no processo de corrosão nos cupons de aço-carbono, visto que tal óleo apresenta características intermediárias de acidez e teor de enxofre. As taxas de corrosão permaneceram em torno de 0,50 mm/ano, salvo a última fração, a qual atingiu uma taxa de 3,28 mm/ano. A camada de corrosão vista sob a superfície dos corpos de prova foram as mesmas observadas nas frações anteriores. Estavam presentes os produtos de corrosão pelos ataques dos compostos de enxofre, bem como pelo ataque dos ácidos naftênicos.

Os cupons de aço-inox testados mostraram-se mais resistentes à corrosão do que aqueles de aço-carbono, sendo esta, uma informação valiosa para a indústria do petróleo que busca uma diminuição dos prejuízos econômicos em relação aos fenômenos corrosivos.

Por meio do método de *blend* de óleos distintos, constatou-se uma forma eficiente de reduzir significativamente as características indesejáveis, em especial a corrosão, nas etapas de processamento do óleo.

Os resultados experimentais demonstram que é difícil prever as propriedades da película de sulfeto de ferro formada e as taxas de corrosão com base exclusivamente no conteúdo da concentração de ácido naftênico e o teor de enxofre em frações de petróleo. No entanto com base nesses dados experimentais, é possível desenvolver um protocolo de teste para avaliar o poder corrosivo de cada derivado do óleo bruto.

A utilização de somente uma técnica para a avaliação do poder corrosivo não é conclusiva, sendo necessário um conjunto de análises e o confronto dos resultados para melhor avaliação. Os testes de perda de massa se mostraram ineficientes para determinar se houve algum tipo de ataque sob a superfície dos aços-inox. A técnica de microscopia (MEV) permitiu observar as estruturas de corrosão formadas, entretanto não permitiu identificar qual tipo de produto foi formado. Por fim, a técnica de difratometria de raios X possibilitou identificar as principais estruturas formadas quando o filme era espesso; a formação de finos filmes não foi identificada (como pode ser visto para os aços-inox).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTM Method D 2892. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum: (15-Theoretical Plate Column). West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2013.
2. ASTM Method D 4294. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2010.
3. ASTM Method D 5002. Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2013.
4. ASTM Method D 5236. Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures – Vacuum Potstill Method. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2013.
5. ASTM Method D 664-11a. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2011.
6. ASTM Method G 31-72. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2004.
7. ALBUQUERQUE, F. C.; CINTRA, R. H.; SILVA, M. T.; BRAGA, C. M. S.; SILVA, A. P. O.; ANDRADE, G. H.; MOURA, B. R.; PEREIRA, R. C. L.; GUIMARÃES, R. C. L.; SILVA, P. N. Estudo de Metodologias para Determinação de Ácidos Naftênicos de Petróleos Nacionais In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2004, Salvador - BA.
8. ALTGELT, K. H.; BODUSZYNSKI, M. M. Composition and analysis of heavy of petroleum fractions. New York: Marcel Dekker, Inc, 1993. 24, 26 p.
9. ALVISI, P. P. Ocorrência de Corrosão Naftênica em Carcaça de Bomba de Diesel Leve. In: 22º Congresso de Corrosão, 2002, Salvador - BA.
10. BOTA, G. M.; QU, D.; NESIC, S. Naphthenic Acid Corrosion of Mild Steel in

the Presence of Sulfide Scales Formed in Crude Oil Fractions at High Temperature. In: Corrosion 2010, Nace International, USA. Paper No. 10353.

11. BRIENT, J. A.; WESSNER, P. J.; DOLY, M. N. **Encyclopedia of Chemical Technology**; Kroschwitz, J. I., ed.; John Wiley & Sons: New York, 1995.

12. CANCIAN, R. V., **Estudo da Distribuição de Enxofre em Frações Destiladas de Petróleos e Análise Multivariada das Frações**. 2010. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo.

13. CARDOSO, S. P.; REIS, F. A.; MASSAPUST, F. C.; COSTA, J. F.; TEBALDI, L. S.; ARAÚJO, L. F. L.; SILVA, M. V. A.; OLIVEIRA, T. S.; GOMES, A. C. P.; HOLLAUER, E. Avaliação de Indicadores de uso Diverso como Inibidores de Corrosão. *Química Nova*, vol. 28, no. 5, 756-760, 2005.

14. CRAIG, B. Corrosion products analyses—a road map to corrosion in oil and gas productions. *Materials Performance*. vol. 41 (8), 56–58, 2002.

15. DALMASCHIO, G. P.; MALACARNE, M. M.; ALMEIDA, V. M. D. L.; PEREIRA, T. M. C.; GOMES, A. O.; CASTRO, E. V. R.; GRECO, S. J.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Characterization of Polar Compounds in a true boiling point distillation system using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Fuel*, vol. 115, 190-202 p., 2014.

16. DERUNGS, W.A. Naphthenic Acid Corrosion – An Old Enemy Of The Petroleum Industry, *Corrosion* 12: 41, 1956.

17. DETTMAN, H. D.; LI, N.; LUO, J. Refinery Corrosion, Organic Acid Structure, and Athabasca Bitumen. In: Corrosion, 2009, USA.

18. DEVAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras**. Ed. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007. 9-11 p.

19. FREITAS, S.; MALACARNE, M. M.; ROMÃO, W.; DALMASCHIO, G. P.; CASTRO, E. V. R.; CELANTE, V. G.; FREITAS, M. B. J.G. Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy. *Fuel*, vol 104, 656-663 p., 2013.

20. FUHR, B.; BANJAC, B.; BLACKMORE, T.; RAHIMI, P. Applicability of Total

Acid Number Analysis to Heavy Oils and Bitumens. *Energy Fuels*, 21, 1322-1324, 2007.

21. GARY, J. H.; HANDWERK, G. E. Petroleum Refining: Technology and Economics. 4. th. New York: Marcel Dekker, Inc, 2001. 23 p.

22. GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Ed. LTC. 2001. 106-110, 159, 161 p.

23. GENTIL, V. **Corrosão**. 6° Ed. Ed. LTC, 2012. 1, 45, 45, 57-59, 126-130, 349.

24. GOMES, A. O., GUIMARÃES, R. C. L. Naphthenic acids thermal degradation. In: 10th Annual International Conference Petroleum Phase Behavior and Fouling, 2009, Rio de Janeiro, RJ.

25. GROYSMAN A.; BRODSKY, N.; PENER, P. GOLDIS, A.; SAVCHENKO, N. Study of Corrosiveness of Acidic Crude Oil and Its Fractions. *Materials Performance*, vol. 44, p. 34–39, 2005.

26. GRUBER, L. D. A., DAMASCENO, F. C., CARAMÃO, E. B., JACQUES, R. A., GELLER, A. M., CAMPOS, M. C. V. Ácidos naftênicos no petróleo. *Química Nova*, 35(7), 1423-1433, 2012.

27. GUTZEIT, J. Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refineries. *Materials Performance*. 16, 24-35, 1977.

28. HUANG B. S.; YIN, W. F.; SANG, D. H.; JIANG, Z. Y. Synergy Effect of Naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. *Applied Surface Science*, 256, 664-670, 2012.

29. JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. **Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle**. Ed. Ciência Moderna Ltda., 2009. 142-147, 195-197 p.

30. JÚNIOR, G. Processamento Primário de Petróleo/Noções de Processo e Refino. Apostila de Curso, UFS e UNIT [S.I.; s.n.; 200-]. Disponível em: <http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostila/engenheiro_do_petroleo/processamento-primario.pdf>. Acesso em: 23 de Abril de 2014.

31. KANE, R. D.; CAYARD, M. S. A Comprehensive Study on Naphthenic Acid Corrosion. In: Corrosion, 2002, Texas – USA.

32. LAREDO, G. C.; LÓPEZ, C. R.; ÁLVAREZ, R. E.; CANO, J. L. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils. *Fuel*, 83, 1689-1695, 2004.
33. LU, J. R.; XU, X. R.; YANG, J. Y.; GAO, J. S. Reduction of the Total Acid Number of Crude Oil with Basic Solution. *Petroleum Science and Technology*, vol. 25, pp. 1415–1427, 2007.
34. MACHADO, J. P. S. E.; SILVA, C. C.; SOBRAL-SANTIAGO, A. V. C.; SANT'ANA, H. B.; FARIAS, J. P. Effect of Temperature on the Level of Corrosion Caused by Heavy Petroleum on AISI 304 and AISI 444 Stainless Steel. *Materials Research*, vol. 9, No. 2, 137-142, 2006.
35. MEDVEDEVA, M. L. Materials Science and Corrosion Protection: Specifics of High-Temperature Corrosion Processes During Oil Recovery. *Chemical and Petroleum Engineering*, vol. 36, No. 11-12, 2000.
36. MELLO, P. A. **Determinação de Enxofre em Petróleo Pesado, Resíduo de Vácuo e Coque por ICP OES após Combustão Iniciada por Microondas em Sistema Fechado.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2007. 110 p.
37. MORAIS, V.S.; FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R.; MOTA, M. F. B.; MALACARNE, M. M.; MORIGAKI, M. K. Investigating Petroleum Profiles and Composition of Petroleum Fractions by Means of Sulfur Analyses. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. vol. 4, n. 1. 035-042. 2010
38. MOREIRA, A. P. D.; TEIXEIRA, A. M. R. F. An Investigation on the Formation of Calcium Naphthenate from Commercial Naphthenic Acid Solutions by Thermogravimetric Analysis. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 3 (2), 51-56, 2009.
39. NUNES, L. P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão.** Ed. Interciência, 2007. 1-4, 49-52, 55, 91, 135, 137, 255, 259, 260, 285-288 p.
40. PIEHL R. L. Naphthenic Acid Corrosion in Crude Distillation Units. *Materials Performance*, 27, 37-43, 1987.
41. RIAZI, M. R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions.** 1° Ed. Philadelphia: ASTM International, 2005, 2-4, 7-9, 31, 88, 89 pp.

42. SCHULZ, H.; BÖHRINGER, W.; OUSMANOV, F.; WALLER, P. Refractory sulfur compounds in gas oils. *Fuel Processing Technology*, 61, p. 5-41, 1999.
43. SILVA, C. C.; MACHADO, J. P. S. E.; SOBRAL-SANTIAGO, A. V. C.; SANT'ANA, H. B.; FARIAS, J. P. High-temperature Hydrogen Sulfide Corrosion on the Heat-Affected Zone of the AISI 444 stainless steel caused by Venezuelan Heavy Petroleum. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 59, 219-225, 2007.
44. SILVA, C. C.; FARIAS, J. P.; SANT'ANA, H. B. Evaluation of AISI 316L Stainless Steel Welded Plates in Heavy Petroleum Environment. *Materials and Design*, vol. 30, 1581-1587, 2009.
45. SIMANZHENKOV, V.; IDEM, R. Crude Oil Chemistry. New York: Marcel Dekker, 2003.
46. SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A.; Review of Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refining, *Br. Corros. J.*, 34 (2), 125-131, 1999.
47. SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. 1º Ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2002, 1-3, 7,10, 13, 40, 41 p.
48. SUN, W.; NESIC, S. A Mechanistic model of Uniform Hydrogen Sulfide/Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel. In: Corrosion 2007, Nace International, USA. Paper No. 07655.
49. TURNBULL, A.; SHONE, B.; SLAVCHEVA, E.. Factors Controlling Naphthenic Acid Corrosion. *Corrosion*, vol. 54, No. 11, pp. 922-930, 1998.
50. ULLER, V. C. **Oportunidades e Desafios da Colocação de Óleos Brasileiros no Mercado Internacional: O Refino e o Mercado Norte-Americano de Combustíveis**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. 226 p.
51. VIJAYA, K.; QU, D.; NESIC, S. Experimental Study of Concurrent Naphthenic Acid and Sulfidation Corrosion. In: 17th International Corrosion Congress, 2009, Nace International, USA. Paper No. 2764.
52. YÉPEZ, O. Influence of Different Sulfur Compounds on Corrosion due to Naphthenic Acid. *Fuel*, 84, 97-104, 2005.

53. ZEINALOV, E. B.; ABBASOV, V. M.; ALIEVA, L. I. Petroleum Acids and Corrosion. *Pet. Chem.*, 49 (3), 185-192, 2009.

ANEXO

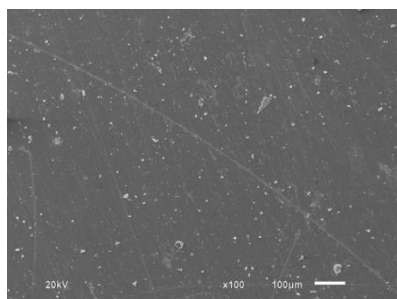
ANEXO A

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

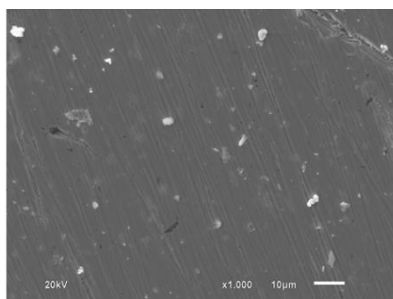
1. PETRÓLEO A

1.1. CUPONS DE AÇO CARBONO

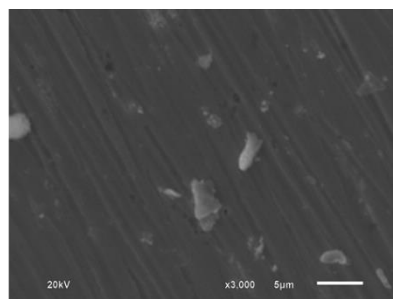
a) Fração 1:



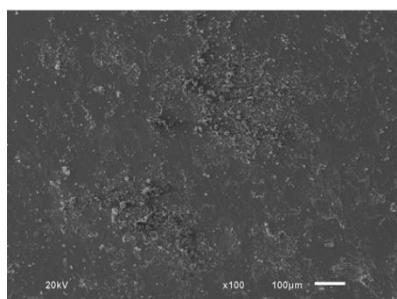
(a)



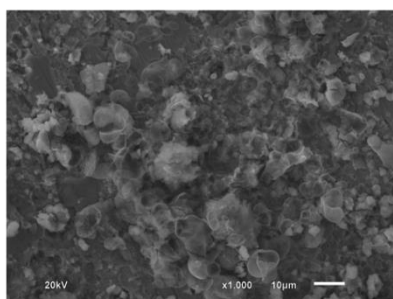
(b)



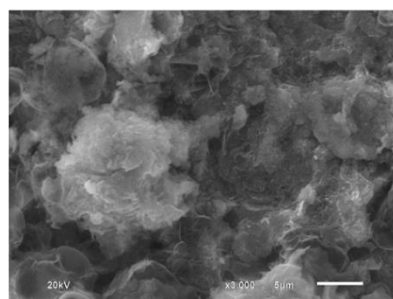
(c)



(d)

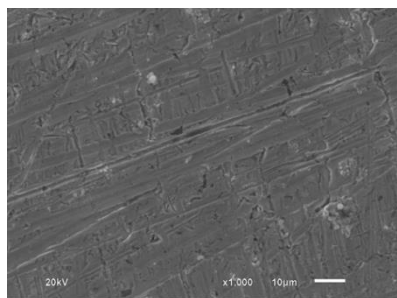


(e)

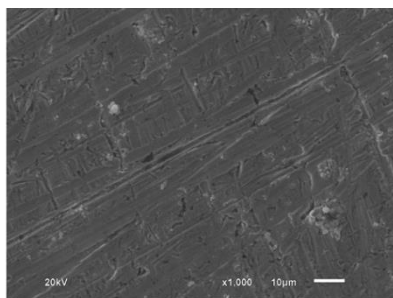


(f)

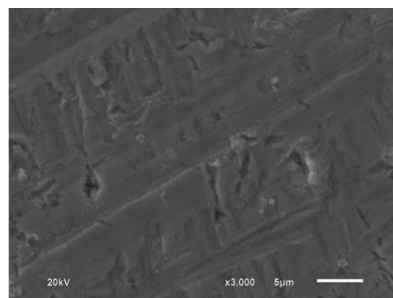
b) Fração 2:



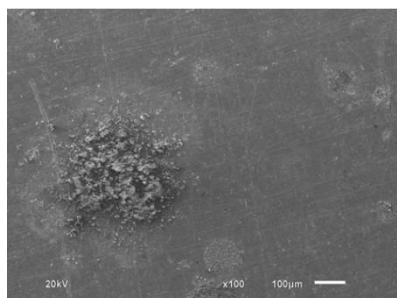
(a)



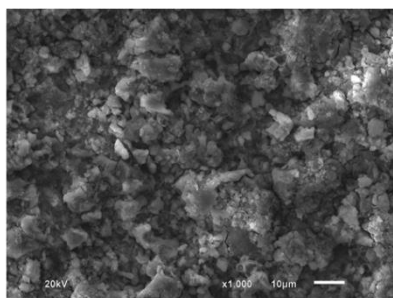
(b)



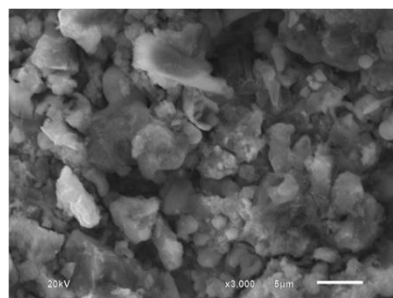
(c)



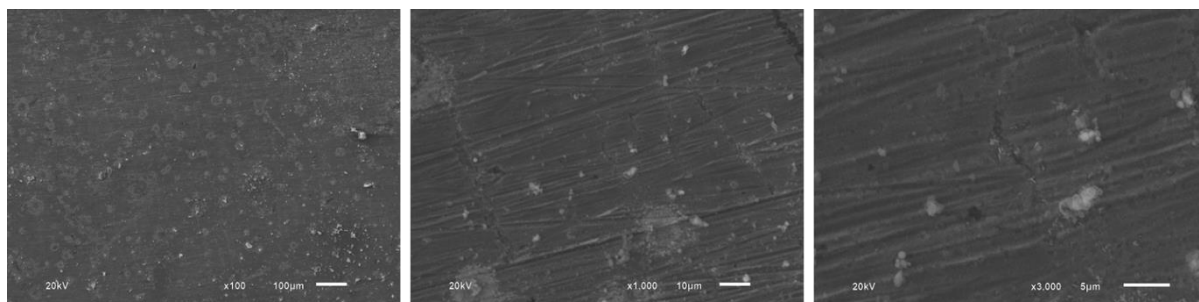
(d)



(e)



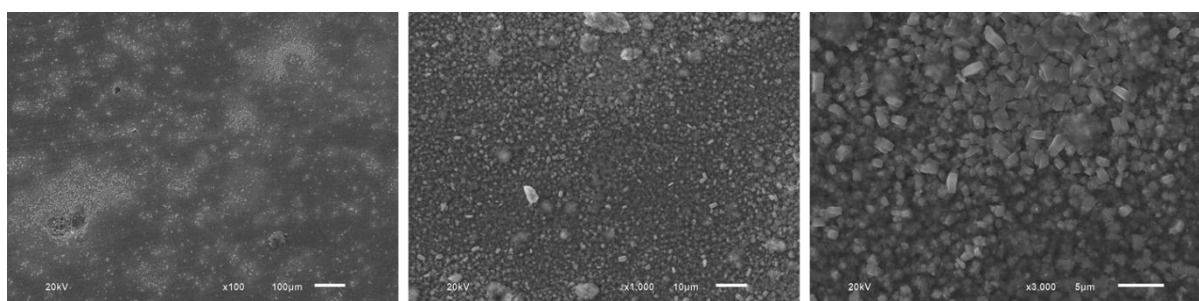
(f)

c) Fração 3:

(a)

(b)

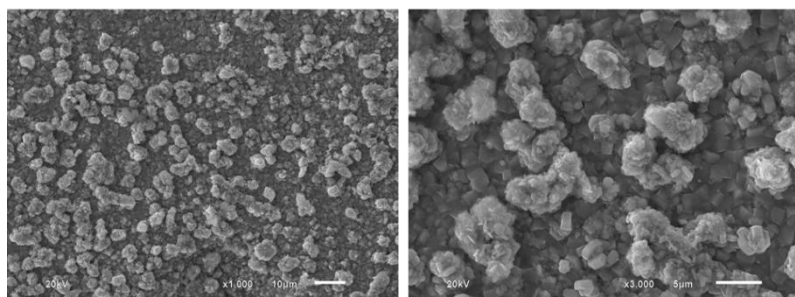
(c)

d) Fração 4:

(a)

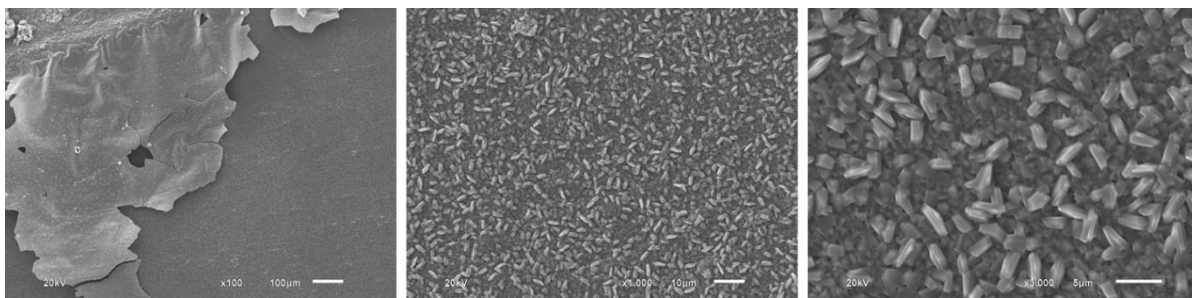
(b)

(c)



(d)

(e)

e) Fração 5:

(a)

(b)

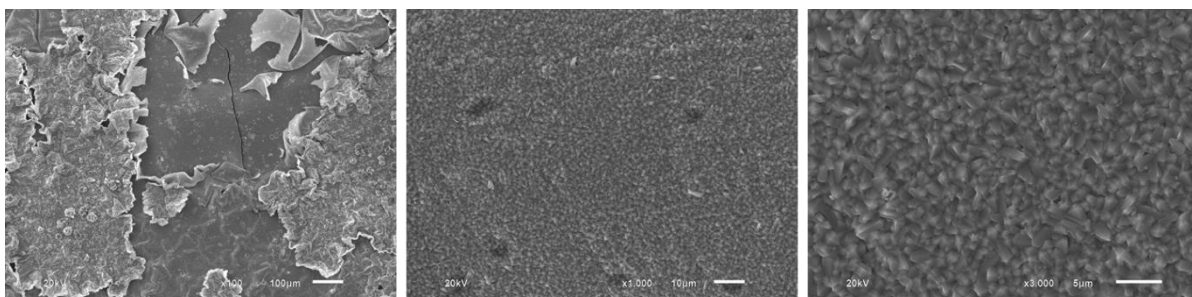
(c)



(d)

(e)

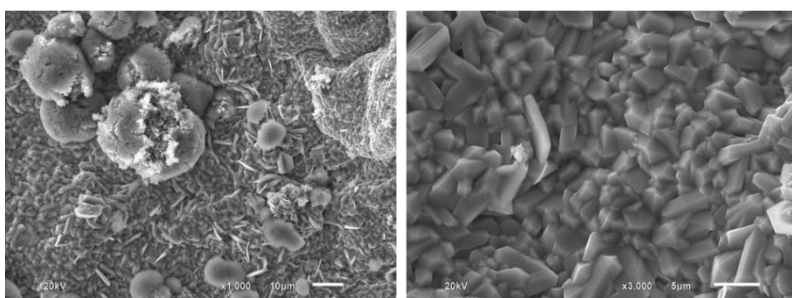
(f)

f) Fração 6:

(a)

(b)

(c)

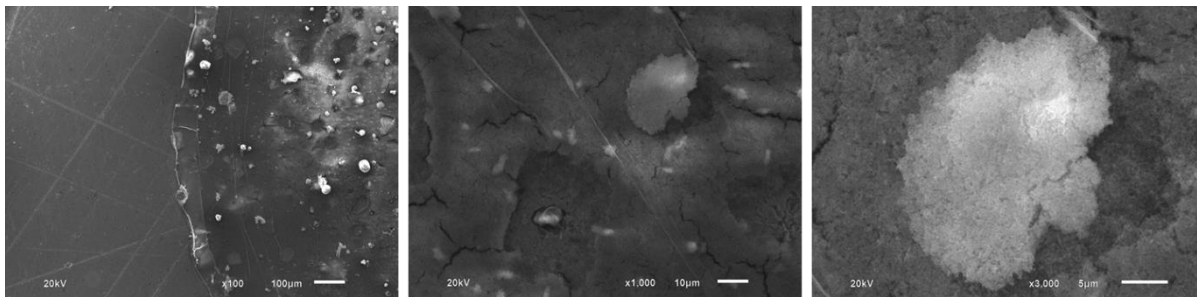


(d)

(e)

1.2. CUPONS DE AÇO-INOX

a) Fração 1

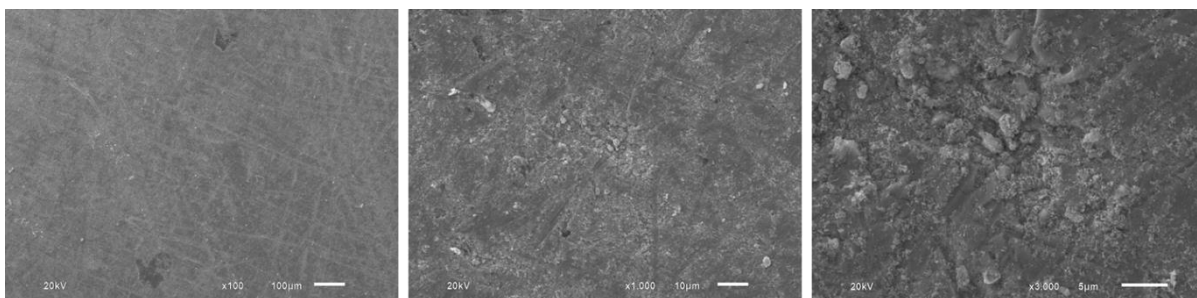


(a)

(b)

(c)

b) Fração 5

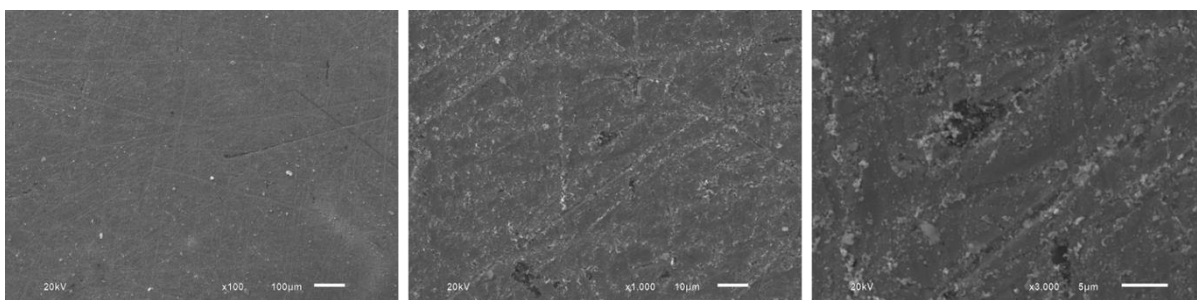


(a)

(b)

(c)

c) Fração 6



(a)

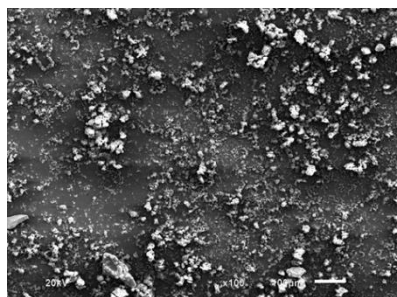
(b)

(c)

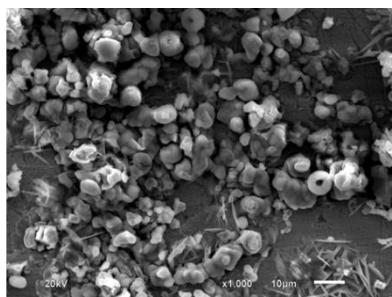
2. PETRÓLEO B

2.1. CUPONS DE AÇO CARBONO

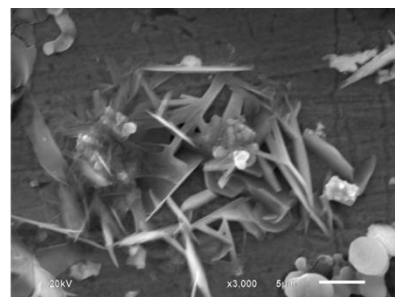
a) Fração 1:



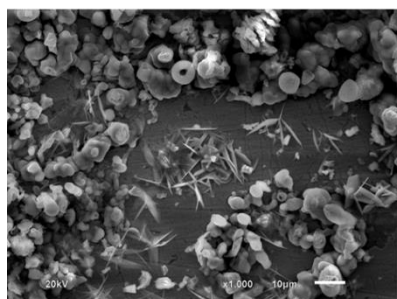
(a)



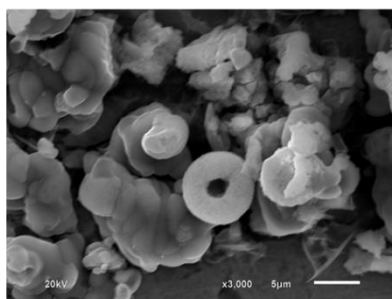
(b)



(c)

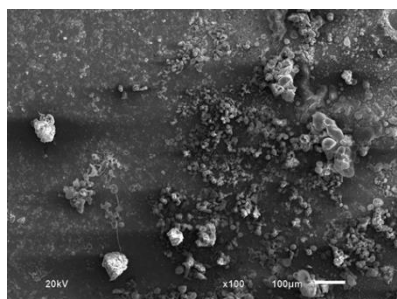


(d)

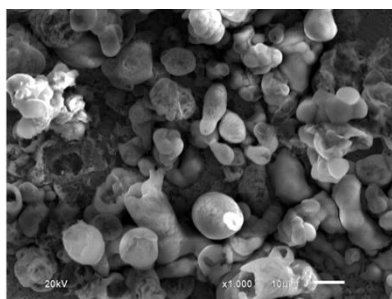


(e)

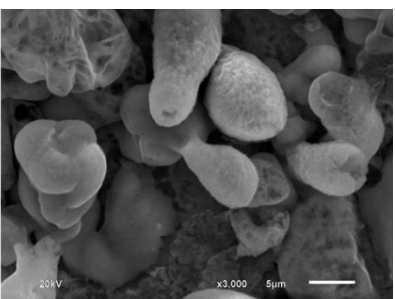
b) Fração 2:



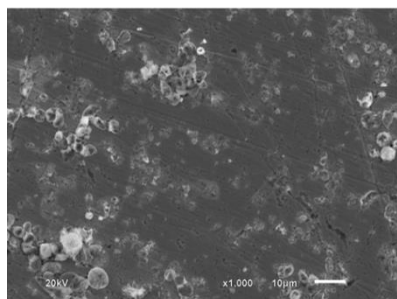
(a)



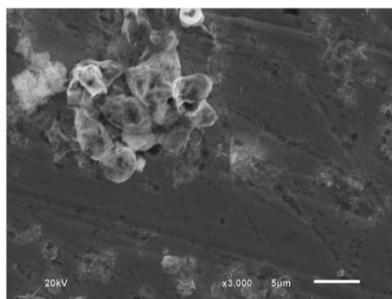
(b)



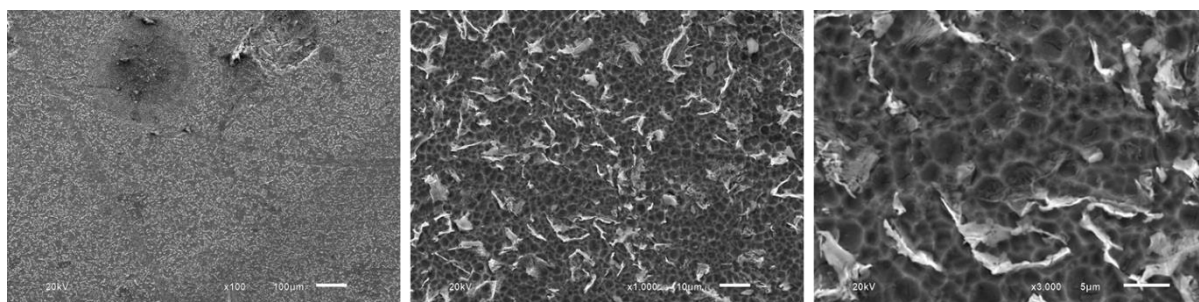
(c)



(d)



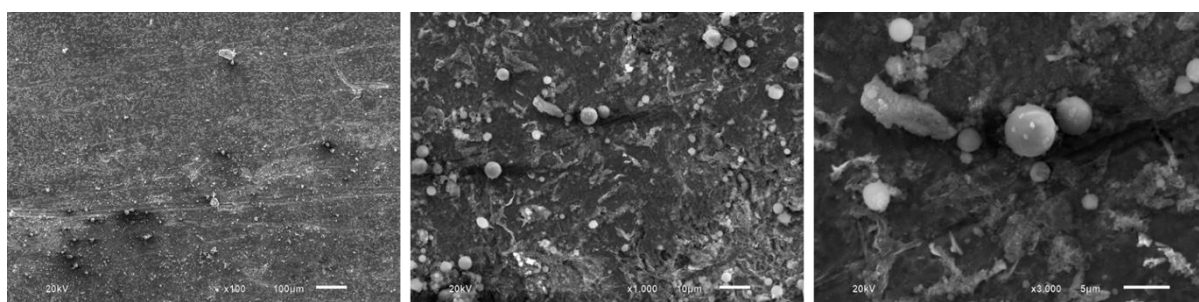
(e)

c) Fração 3:

(a)

(b)

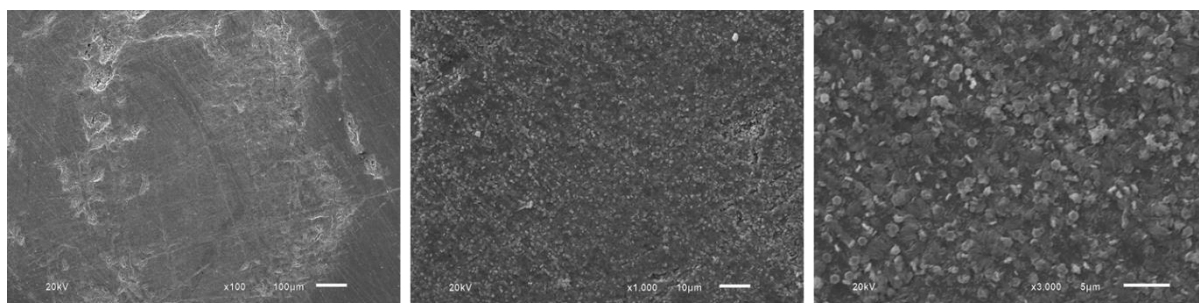
(c)

d) Fração 4:

(a)

(b)

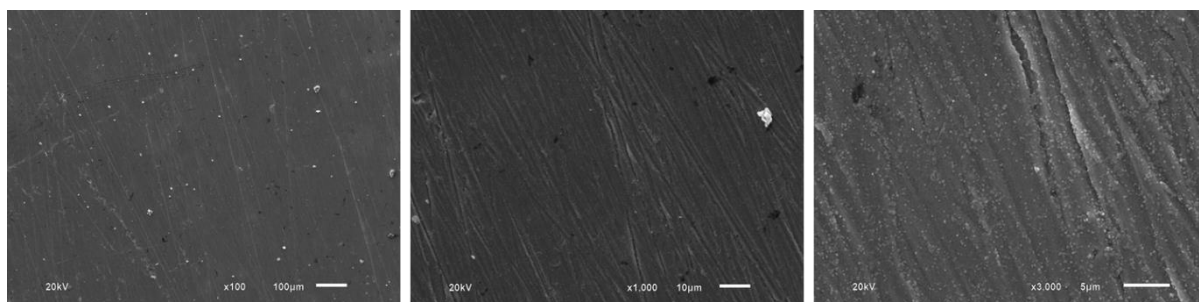
(c)

e) Fração 5:

(a)

(b)

(c)

f) Fração 6:

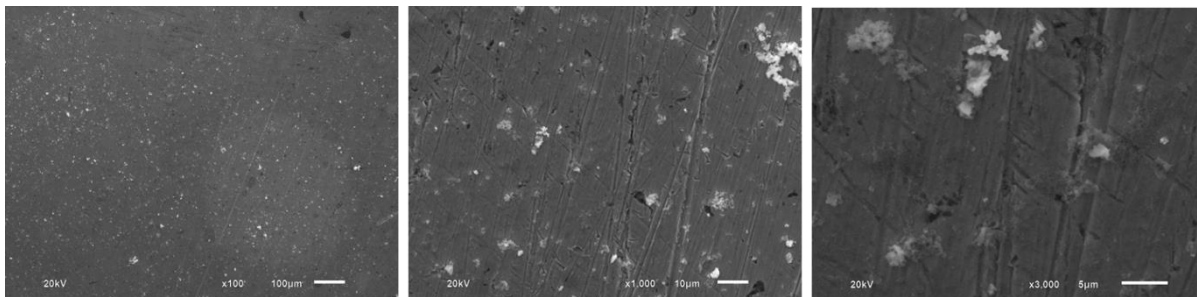
(a)

(b)

(c)

2.2. CUPONS DE AÇO-INOX

a) Fração 1:

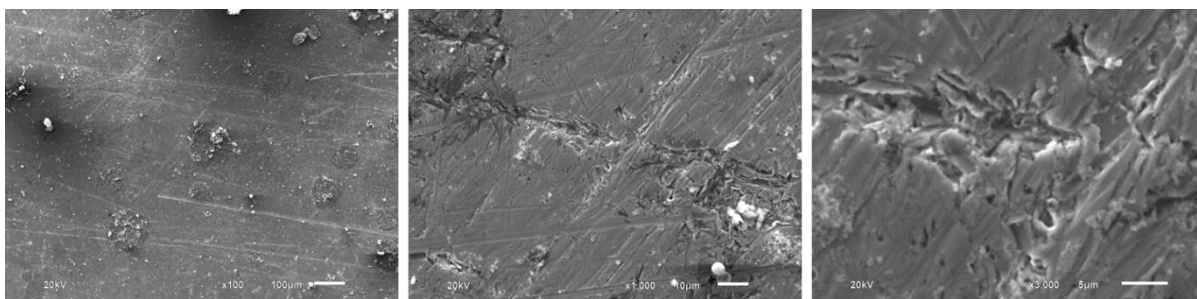


(a)

(b)

(c)

b) Fração 3:

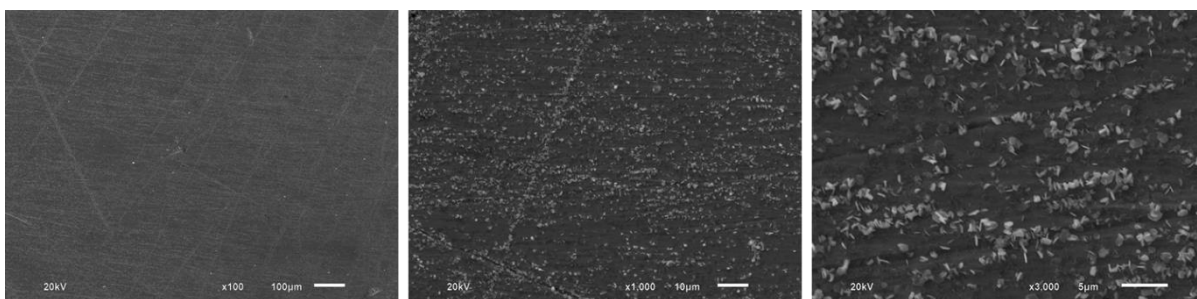


(a)

(b)

(c)

c) Fração 5:

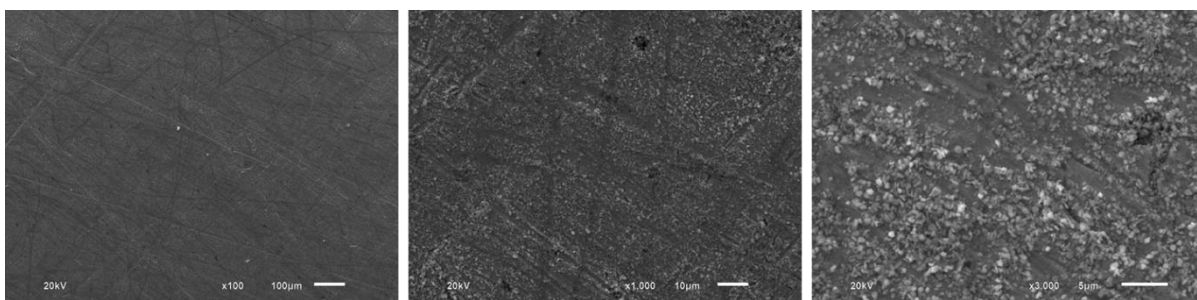


(a)

(b)

(c)

d) Fração 6:



(a)

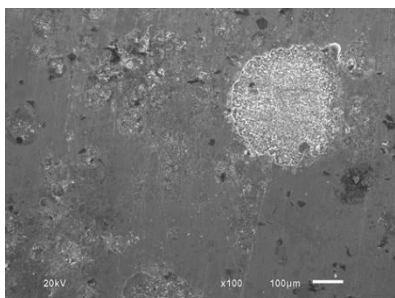
(b)

(c)

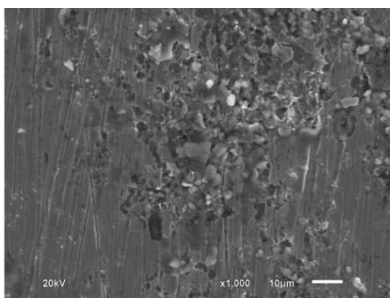
3. PETRÓLEO C

3.1. CUPONS DE AÇO CARBONO

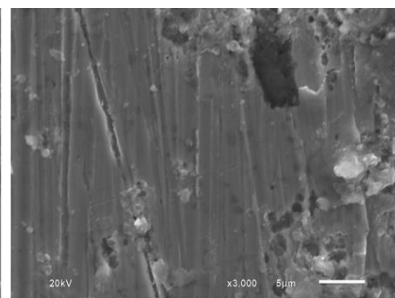
a) Fração 1:



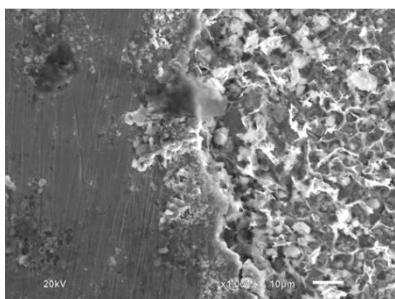
(a)



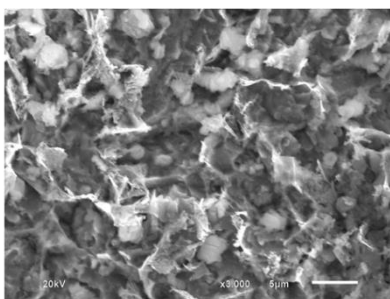
(b)



(c)

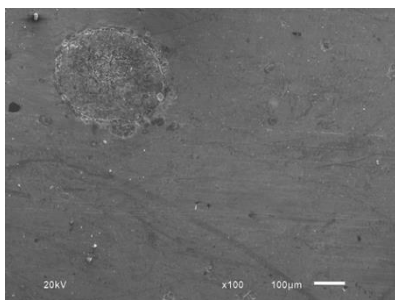


(d)

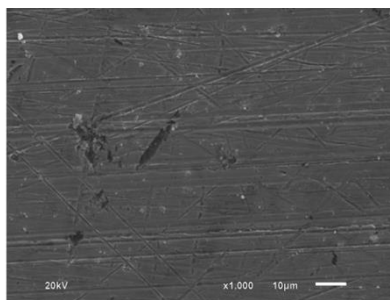


(e)

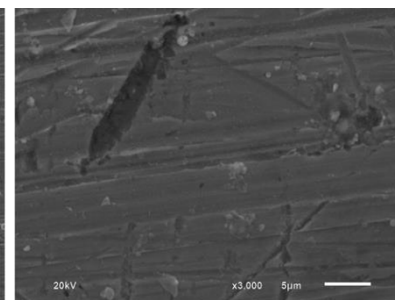
b) Fração 2:



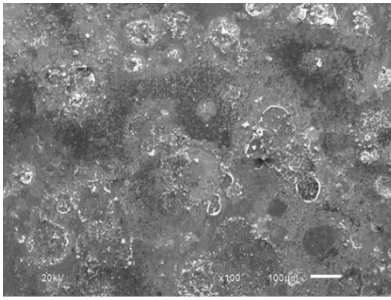
(a)



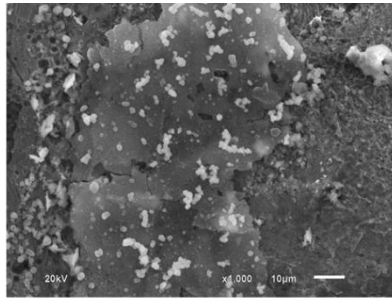
(b)



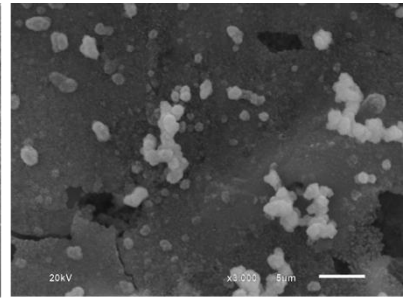
(c)

c) Fração 3:

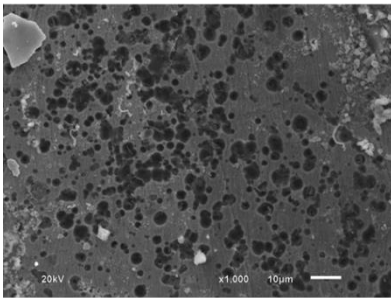
(a)



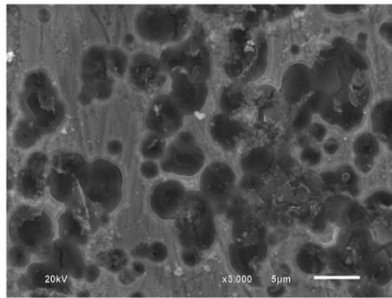
(b)



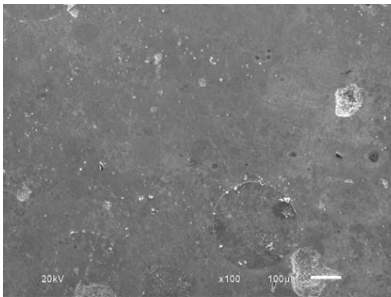
(c)



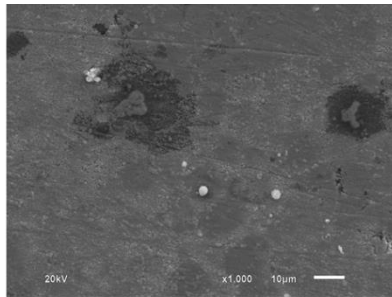
(d)



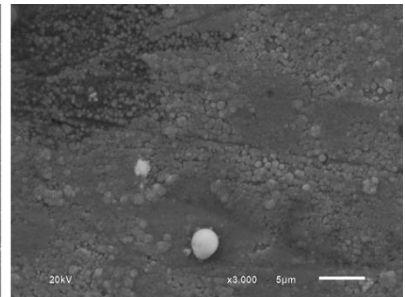
(e)

d) Fração 4:

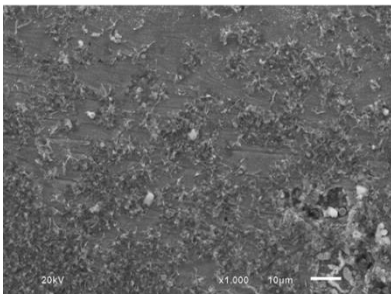
(a)



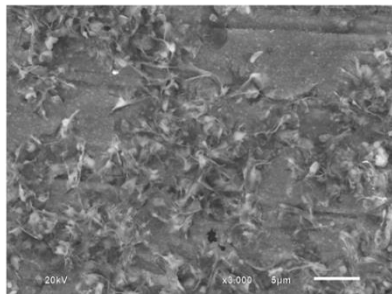
(b)



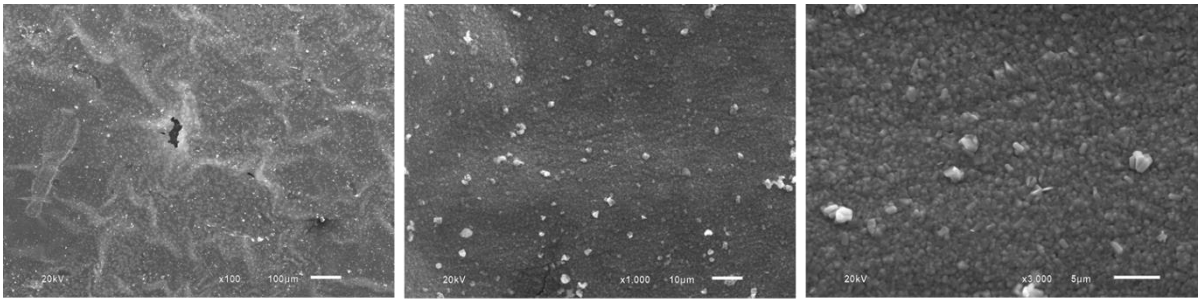
(c)



(d)



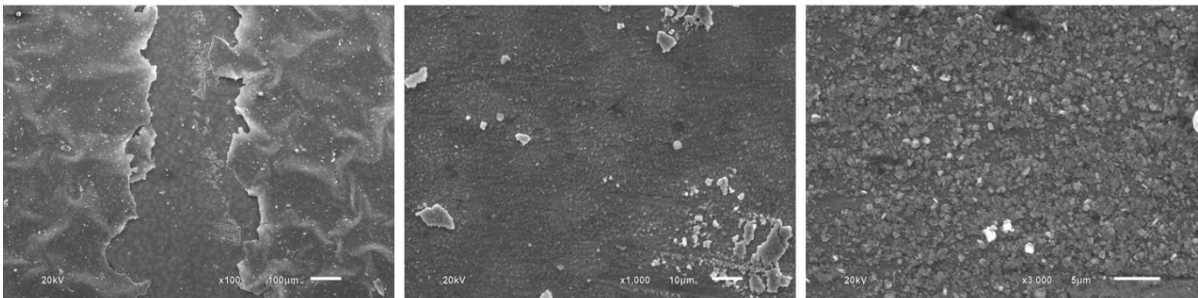
(e)

e) Fração 5:

(a)

(b)

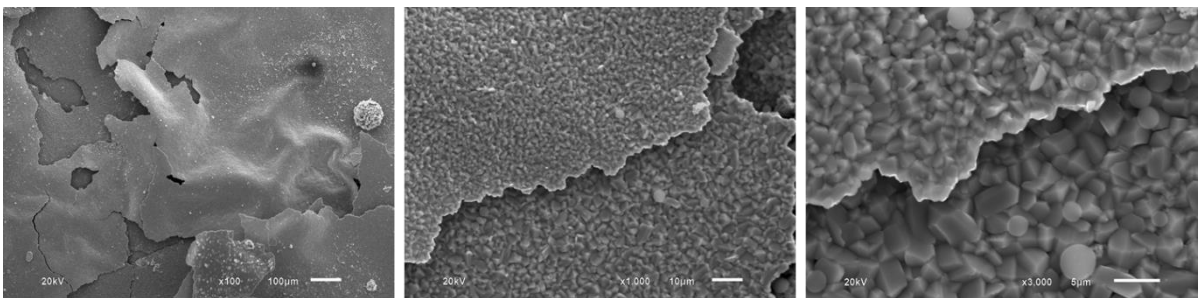
(c)



(d)

(e)

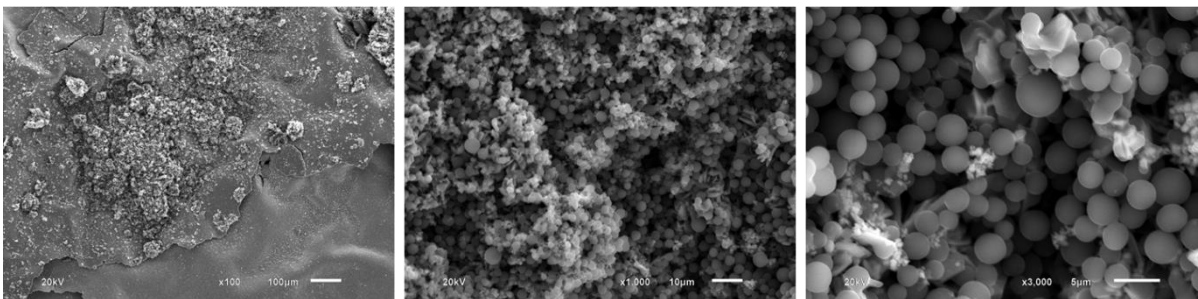
(f)

f) Fração 6:

(a)

(b)

(c)



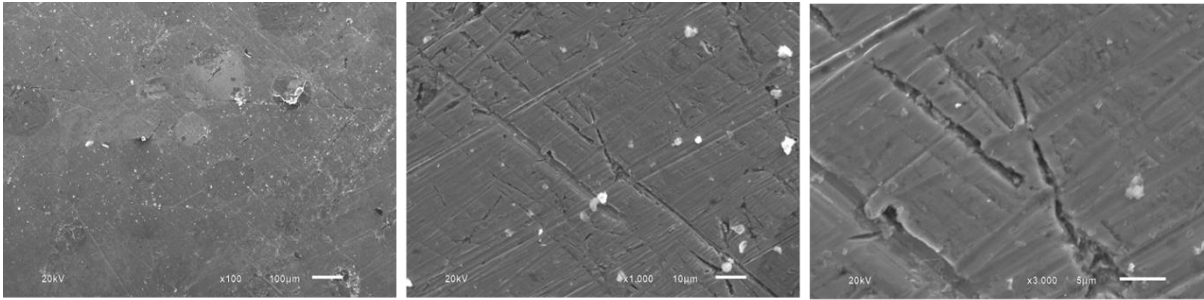
(d)

(e)

(f)

3.2. CUPONS DE AÇO-INOX

a) Fração 1:

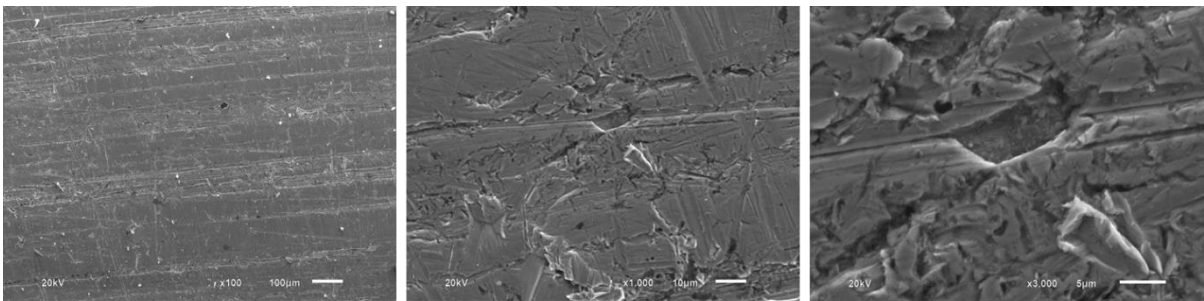


(a)

(b)

(c)

b) Fração 2:

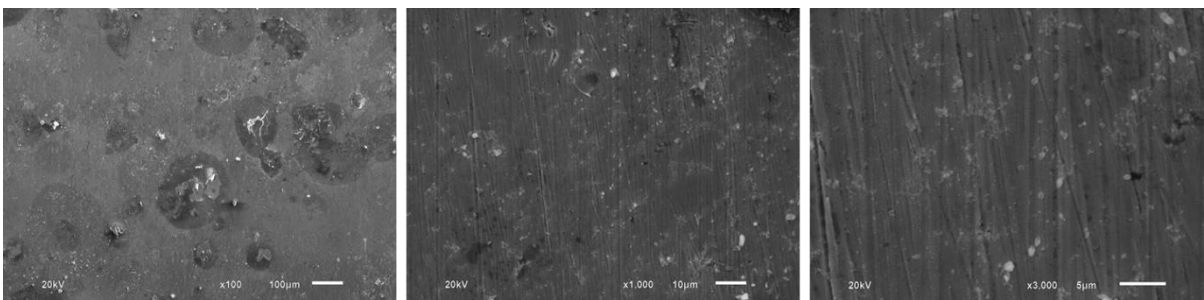


(a)

(b)

(c)

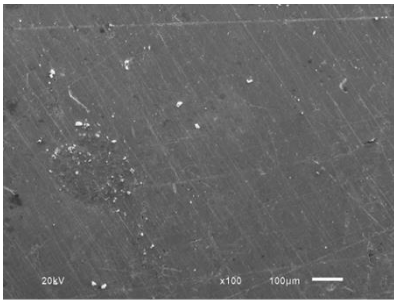
c) Fração 3:



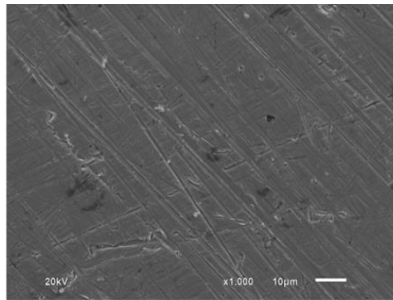
(a)

(b)

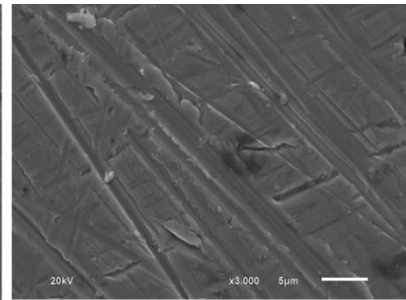
(c)

d) Fração 4:

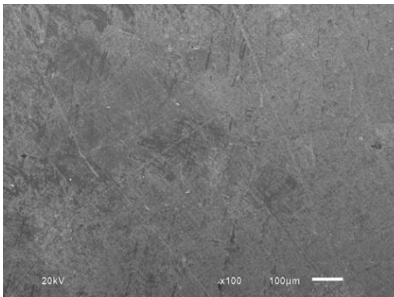
(a)



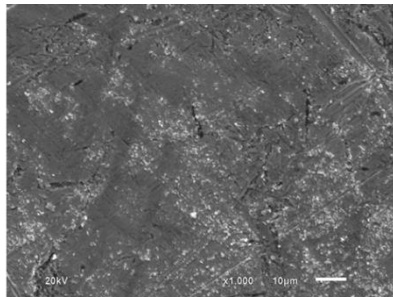
(b)



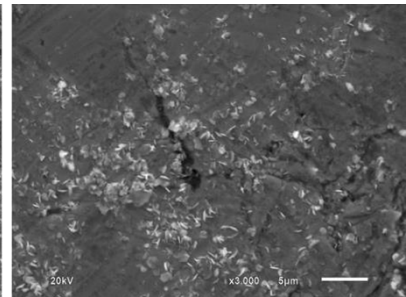
(c)

e) Fração 5:

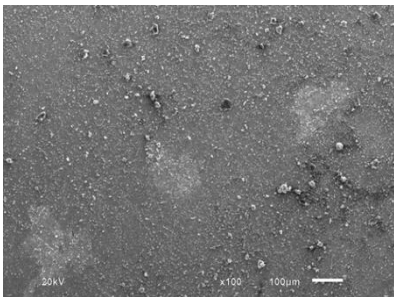
(a)



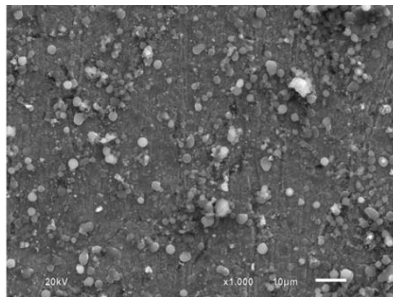
(b)



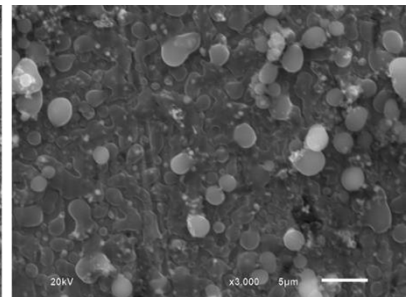
(c)

f) Fração 6:

(a)



(b)



(c)