

COMPORTAMENTO CORROSIVO DE AÇOS INOXIDÁVEIS UTILIZADOS COMO REVESTIMENTOS EM REFINARIAS DE PETRÓLEO

Alex Maia do Nascimento
alexmn@pop.com.br

Ana Vlândia Cabral Sobral-Santiago
avladia@secrel.com.br

Hosiberto Batista de Sant'Ana
hbs@ufc.br

João Paulo Sampaio Eufrásio Machado
joaoufc@pop.com.br

Cleiton Carvalho Silva
cleitonufc@yahoo.com.br

Resumo

Várias são as operações unitárias utilizadas na indústria do petróleo nos processos de separação, citam-se: destilação, absorção, adsorção, dentre outros. Dentre estes, o mais importante é o processo de destilação, que representa o coração da indústria petrolífera. Dada às características intrínsecas do petróleo pesado nacional (composição, presença de contaminantes, etc), este propicia condições favoráveis para aumento da cinética dos processos de corrosão. Este fator intervém diretamente na escolha dos materiais a serem instalados. No presente trabalho, foi estudada a influência do petróleo pesado nacional na corrosão do aço inoxidável AISI 444 e do AISI 304. Buscando entender o efeito da temperatura na corrosão do referido aço, foram realizados tratamentos térmicos em três níveis de temperatura (200, 300 e 400°C) em períodos de 4 horas. Para a caracterização das amostras após os ensaios, foram utilizadas a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise de energia dispersiva de raios-X (EDAX). Os resultados evidenciaram a presença de trincas da camada de óxido superficial, o que ocasionou uma perda na resistência à corrosão do material.

Palavras-chave: aço inoxidável, AISI 444, petróleo.

Abstract

In the petroleum processing industries we use different chemical, physical or biological process and break them down into a serie of separate and distinct steps called unit operations. The most important method of separating petroleum is distillation, and hence the products should be compared with one another in the order of their boiling ranges. Corrosion cost refiners thousands of dollars each year. Sulfide and acid corrosion, atmospheric oxidation, naphthenic acids, and high temperature oxidation are the principal mechanisms involved in the corrosion process. Stainless steels are commonly used in high temperature applications in order to exploit the economic advantages they offer, together with their generally good oxidation resistance. This work depicts results the corrosion resistance of AISI 444 stainless steel in national heavy crude oil. The nature of the corrosion was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray dispersion(EDAX).

Keywords: stainless steel, AISI 444, petroleum.

1 Introdução

A importância do petróleo em nossa sociedade, tal como está atualmente organizada, é extensa e fundamental. O petróleo não é apenas uma das principais fontes de energia utilizadas pela humanidade. Além de sua importância como fornecedor de energia, os seus derivados são a matéria-prima para a manufatura de inúmeros bens de consumo, e, deste modo, têm um papel cada dia mais presente e relevante na vida das pessoas.

A concepcao de um mundo sem as comodidades e benefícios oferecidos pelo petróleo implicaria na necessidade de uma total mudança de mentalidade e hábitos por parte da populacao, numa total reformulacao da maneira como a nossa sociedade funciona (NEIVA, 1983).

Nesse contexto, a etapa de refino  o coracao da indústria de petróleo, pois sem a separacao em seus diversos componentes, o petróleo, em si, possui pouco ou nenhum valor prático e comercial.

Este trabalho resultou da necessidade de definirem os materiais a serem utilizados como revestimentos nos diversos equipamentos das operacoes unitárias em uma refinaria de petróleo pesado, além de evitar custos associados a intervencoes e a paradas de producao.

Dada a presença de diversas impurezas encontradas no petróleo, tais como: compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, organometálicos, água, sais minerais e areia; este apresenta um elevado grau de corrosividade. Este aspecto exige dos diversos tipos de materiais empregados nas unidades de destilacao e de processamento do petróleo, uma elevada resistência  corrosão, notadamente àquela causada pela acao dos ácidos naftnicos, dos compostos sulfurados e oxidacao a altas temperaturas (NELSON, 1985).

A corrosividade destes compostos passou a ser importante em funcao do processamento crescente de petróleo do tipo pesado, característico dos poços nacionais. Hoje se pode afirmar que a grande maioria dos petróleos nacionais tem características ácidas, pois apresentam IAT (ndice de acidez total) superior a 0,5 mg KOH/g de óleo, obtido pela norma ASTM D 664 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1996).

Os compostos sulfurados so os principais responsáveis pelo aumento da corrosividade do petróleo, sendo o sulfeto de hidrógeno (H₂S) a substância mais agressiva dentre os sulfurados.

De modo geral, estas impurezas agem quase que exclusivamente em temperaturas elevadas e a única forma de minimizar seu ataque corrosivo  através da selecao adequada dos materiais dos equipamentos, tubulacoes e acessórios. O cromo, elemento importante na composicao dos aços inoxidáveis,  um elemento de liga imprescindível nos aços utilizados nas unidades de destilacao (CHARLES, 1987).

Trabalhos realizados previamente por MACHADO *et al* (2003a,b,c) e MACHADO *et al* (2004) comprovaram que a temperatura de tratamento influencia diretamente sobre o início da corrosão, bem como na severidade do processo de corrosão, assim como identificou que o processo de oxidacao  o primeiro a ocorrer sobre a superfície do material seguido da formacao de sulfeto de ferro.

O aço inoxidável ferrítico AISI 444  comparado ao aço inoxidável austenítico AISI 316L, dada a sua excelente resistência  corrosão, além de possuir muito boa resistência  corrosão sob tensão. A aplicacao do aço AISI 444 como revestimento de torres de destilacao degradadas, vem sendo estudada, em substituicao ao aço AISI 316L, normalmente empregado em revestimentos.

No presente trabalho,  estudada a influência do óleo pesado nacional na corrosão dos aços inoxidáveis AISI 444 e AISI 304. Foram realizados tratamentos térmicos em três níveis de temperatura (200, 300 e 400 C) por um período de 4 horas. Para a caracterizacao das amostras, antes e após os tratamentos térmicos, foram utilizadas a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva de raio-X (EDAX). O leo cru foi caracterizado quanto  densidade, ponto de fluidez, viscosidade e teor de enxofre.

2 Procedimento Experimental

2.1 Caracterizacao do leo Cru

O leo cru foi fornecido pela LUBNOR/PETROBRAS sem qualquer pré-processamento. A densidade foi determinada por intermédio de um densímetro (Anton-Paar, modelo DMA 4500). O ponto de fluidez foi determinado num equipamento da ISL, modelo CPP 5GS. A viscosidade do óleo foi obtida num viscosímetro Koehler, modelo K23378. Já o ndice de enxofre fora determinado num aparato da Horiba, modelo SLFA1100 H. Os resultados destas análises são apresentados na Tab. (1).

Tabela 1 - Análise físico-química do óleo cru estudado.

Ensaio	leo
Densidade, API	12,6
Ponto de fluidez, C	9
Viscosidade 50,0 C, cSt	3142
Teor de enxofre, % m/m	0,35

2.2 Tratamentos Térmicos

As amostras foram submetidas a um tratamento térmico (em três níveis de temperatura: 200, 300 e 400°C) com o objetivo de reproduzir as condições severas de trabalho dos aços em operações simuladas da coluna de destilação em meio de óleo nacional pesado por um período de tempo de 4h.

Os tratamentos térmicos foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) da Universidade Federal do Ceará, com a utilização de um aparelho de medida de ponto de fulgor (Koehler modelo K13990) com termostato para controle da temperatura.

As amostras foram tratadas termicamente em um meio de óleo nacional pesado, inicialmente à temperatura ambiente, para posterior aquecimento até as temperaturas indicadas na Tab. (2). Ao atingir as temperaturas indicadas, foram adicionadas novas amostras do aço inoxidável para caracterização dos efeitos do aquecimento e do choque térmico na corrosão do material. As amostras permaneceram em tratamento por 4h, quando foram retiradas para resfriamento em temperatura ambiente.

Tabela 2 - Resumo dos ensaios térmicos realizados.

Ensaio	Amostra	Temperatura(°C)
1	AISI 304	Amb – 200
2	AISI 304	200
3	AISI 444	Amb – 200
4	AISI 444	200
5	AISI 304	Amb – 300
6	AISI 304	300
7	AISI 444	Amb – 300
8	AISI 444	300
9	AISI 304	Amb – 400
10	AISI 304	400
11	AISI 444	Amb – 400
12	AISI 444	400

2.3 Caracterização dos Aços Inoxidáveis

O aço inoxidável, AISI 444, utilizado na realização deste trabalho apresenta a composição química mostrada na Tab. (3).

Tabela 3 - Composição química (% em peso) do aço inoxidável AISI 444 e do AISI 304.

Aço	Si	Mn	Ni	Cu	Cr	P	Mo	Co	C	S	V
304	0,41	1,385	8,10	0,091	18,09	0,026	0,027	0,067	0,03	0,002	0,038
444	0,38	0,16	0,18	0,035	17,46	0,025	1,74	0,023	0,014	0,002	0,052

2.4 Caracterização Após Tratamento Térmico

As amostras após tratamento passaram por uma limpeza (utilizando tolueno e n-pentano), para posterior caracterização realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e análise dispersiva de raios-X (EDAX), de forma a avaliar a forma de corrosão presente e a influência do óleo pesado nas amostras.

3 Resultados e Discussão

A Figura 1 e a Figura 2 apresentam a análise de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 4 horas, em fluido petrolífero a temperatura ambiente–200°C e a 200°C. No processo indicado pela Fig. 1 o fluido sofreu um aquecimento inicial e gases agressivos evaporaram, e não contribuíram para um processo de corrosão mais evidente. Em contrapartida, na Fig. 2 a amostra foi colocada no início do aquecimento até atingir a temperatura de 200°C e os gases que evaporam em temperaturas inferiores à 200°C contribuíram para uma maior agressividade na amostra em estudo,

evidenciando a quebra de uma camada de óxido, uma precipitaao de ferro proveniente do material base e uma forma de corrosão uniforme.

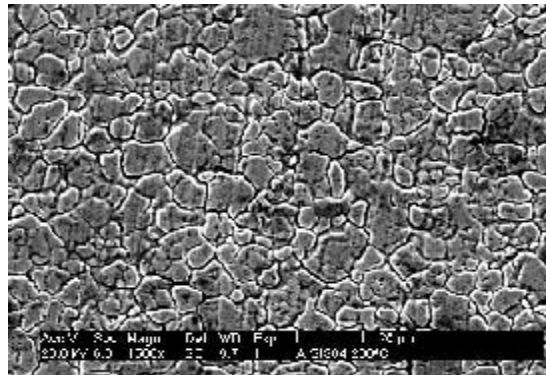


Figura 1 - Microscopia eletronica de varredura após tratamento térmico durante 4 horas em fluido petrolífero do aço inoxidável AISI 304  200 C (1500x)

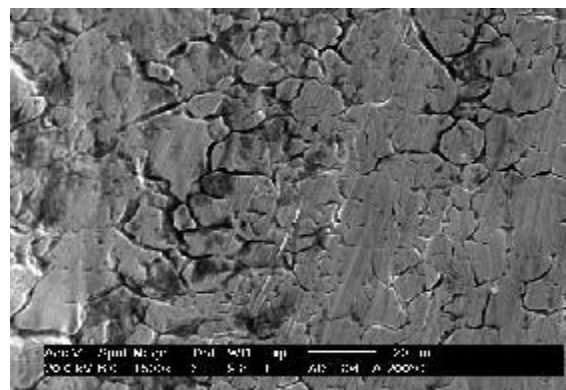


Figura 2 - Microscopia eletronica de varredura após tratamento térmico durante 4 horas em fluido petrolífero do aço inoxidável AISI 304 a partir da temperatura ambiente (1500x).

Em todas as amostras para as diferentes temperaturas, observamos o início de uma segregaao de impurezas nos contornos de grão do aço inoxidável AISI 304. Este problema irá ocasionar a diminuiao da resistência a corrosão nas áreas adjacentes ao contorno de grão, problema este conhecido como corrosão intergranular (TAVARES, 1997).

A Figura 3 apresenta o comportamento do aço inoxidável AISI 444 tratado termicamente  temperatura de 200C com aumento de aproximadamente 50x, onde se pode notar claramente uma impregnaao localizada, em forma de pontos, do fluido na amostra de aço inoxidável, evidenciando uma tendência  corrosão por pites (SOBRAL, 2000).

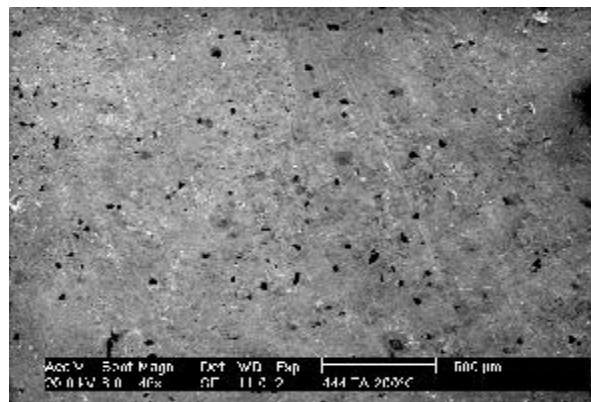


Figura 3 – Migrografia do aço inoxidável AISI 444  200C(aumento:48x).

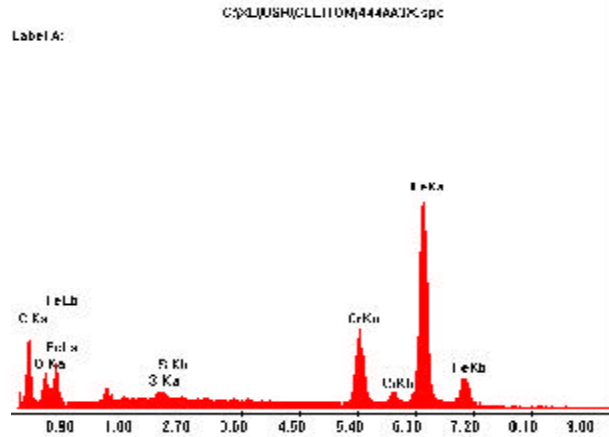


Figura 4 – Análise de Energia Dispersiva de Raios-x(EDAX) do aço AISI 444 à 200°C.

A Figura 4 mostra a análise de energia dispersiva de raios-x para a superfície da Fig. 3, onde podemos identificar, além dos materiais base do aço inoxidável, a presença de enxofre (S) e um teor de carbono acima do normal, provavelmente proveniente do óleo aderido à superfície. A análise de EDAX também evidenciou a presença (em pequenas proporções) de oxigênio, o que torna esta região susceptível de sofrer um processo de degradação por via oxidativa.

A Figura 5 apresenta a micrografia para o aço inoxidável AISI 444 tratado termicamente a 300°C, em aumento de 50x. Por análise de varredura no material, podemos identificar na região (A), mostrada pela Fig. 6, através de análise dispersiva de raios-x da Fig. 7 a presença de cloretos provenientes do óleo pesado nacional (AVERY, 1991).

POURBAIX (1974) ressalta que a presença do íon cloreto pode reduzir a estabilidade da camada de óxido formado sobre o metal ou impedir a sua formação. Eles penetram no material através de falhas na rede cristalina onde se dispersam. Esta dispersão causa um aumento da permeabilidade da película e, portanto, a perda da capacidade protetora do material.

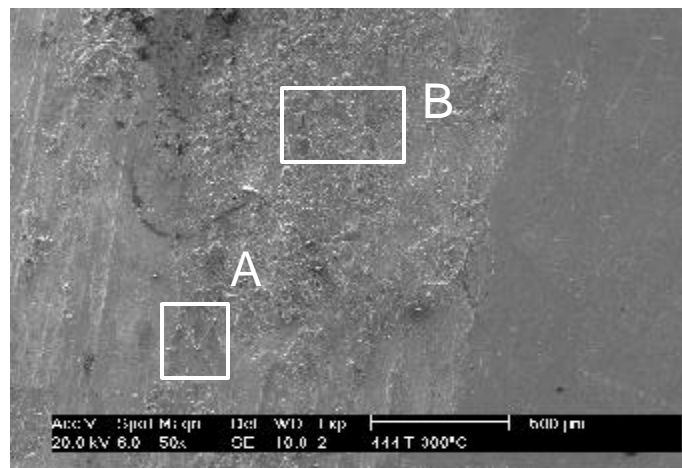


Figura 5 – Micrografia do aço inoxidável AISI 444 à 300°C(aumento:50x) .

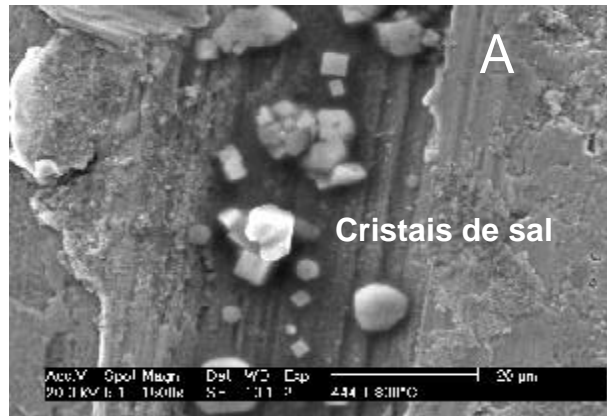


Figura 6 – Micrografia do ão inoxidável AISI 444  300°C(aumento:1500x).

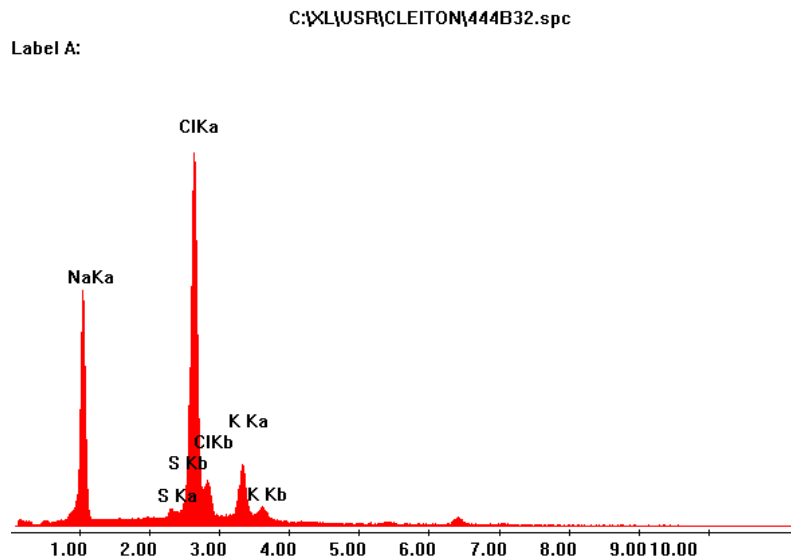


Figura 7 – Análise de Energia Dispersiva de Raios-x(EDAX) do ão AISI 444  300°C na Região A.

A Figura 8 apresenta a micrografia e a Fig. 9 a análise dispersiva de raios-x para a região (B). Foi observada a formaao de uma camada de óxido proveniente de uma reaao de oxidaao.

Quando há a formaao de um camada de óxido na superfície de um metal exposto  atmosfera oxidante,  necessário que haja um fenomeno de difusão através da película de óxido, para que possa ocorrer o crescimento desta (SCHULTZE, 1978).

Também notamos a formaao de uma morfologia trincada na camada de óxido. O aparecimento destas trincas ocorre principalmente devido  diferença do coeficiente de dilataao térmica entre o óxido e o metal.

O aparecimento destas irá resultar na perda de resistência a corrosão, pois os elétrons do material base que representam áreas anódicas tenderão a migrar para as áreas catódicas da película. Essa diferença de potencial dará início a corrosão do ão inoxidável (CALLISTER, 2002)

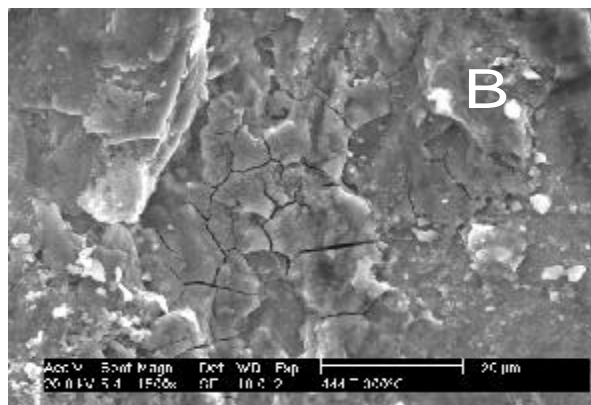


Figura 8 – Micrografia do aço inoxidável AISI 444 à 300°C(aumento:1500x).

Também identificamos na região B picos de oxigênio (em proporção superior à encontrada para o tratamento térmico à 200°C), enxofre, ferro e cromo no material base (PINOL-LUEZ, IZA-MENDIA e GUTIERREZ, 2000).

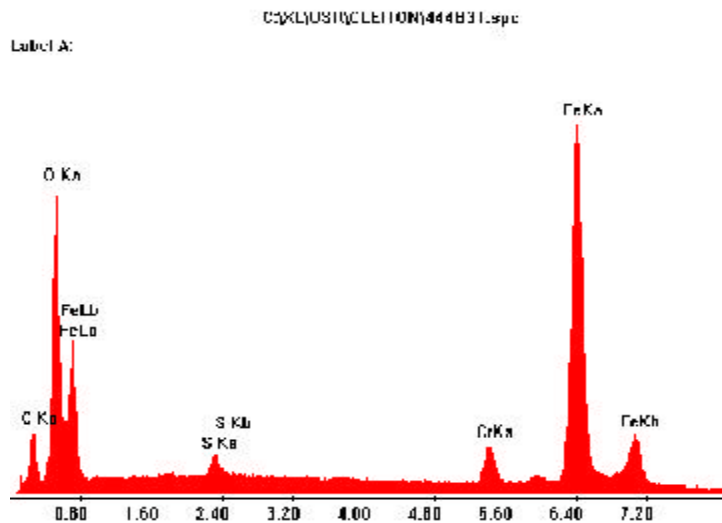


Figura 9 – Análise de Energia Dispersiva de Raios-x(EDAX) do aço AISI 444 à 300°C na Região B.

4 Conclusões

- Para tratamentos a 200°C, não foi identificada uma forma evidente de corrosão, mas a presença de compostos sulfurados do petróleo em contato com este material, por períodos maiores e temperaturas mais elevadas, irá gerar perda na resistência a corrosão;

- Em todas as amostras do aço inoxidável AISI 304, para as diferentes temperaturas, observamos o início de uma segregação de impurezas nos contornos de grão;

- As impurezas presentes no óleo pesado nacional como o NaCl podem gerar danos aos materiais, devido à presença do íon cloreto;

- Para aumentar a resistência à oxidacao dos aços inoxidáveis, a altas temperaturas, seria necessária a adicao de elementos de liga na sua composicao ou a aplicacao de revestimentos de silício ou alumínio (mais utilizado).

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao LACAM / MEV-UFC pela realizacao das análises de microscopia eletrônica. Ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL-UFC) pela realizacao dos tratamentos térmicos,  ACESITA pelo fornecimento do aço e ao CNPq, FINEP e ANP pelo suporte financeiro.

Referências

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 664 – 95*. Standard test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. *Annual Book of ASTM Standards*, West Conshohocken, v. 05.01, 1996.
- AVERY, R. E. Resist chlorides, retain strength and ductility with duplex stainless steel alloys. Toronto: Nickel Development Institute, 1991. (*NiDI Reprint Series* no 14019)
- CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introducao*. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 406 p.
- CHARLES, B. B. Properties of polymeric nano-composites via reactive extrusion and super-critical carbon dioxide processing. *Materials Science and Engineering*, London, v. 107, p. 151-159, Jan. 1987.
- MACHADO, J. P. S. E. et al. Aos inoxidáveis AISI 304 e AISI 444 em ambiente de refino de petróleo nacional. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 58., 2003, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: ABM, 2003. p. 403-411.
- MACHADO, J. P. S. E. et al. Estudo da corrosão de aços inoxidáveis em petróleo nacional. *Petro & Química*, São Paulo, n. 250, p. 70-75, jul. 2003.
- MACHADO, J. P. S. E. et al. Influência do óleo nacional pesado na corrosão de aços inoxidáveis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: UERJ, 2003. 1 CD-ROM.
- MACHADO, J. P. S. E. et al. Efeito do ciclo térmico de soldagem sobre a resistência  corrosão da zona afetada pelo calor do aço inoxidável AISI 444 em ambiente de refino. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 3., 2004, Belém. *Anais...* Belém: ABCM/UFPA/UEPA, 2004. 1 CD-ROM.
- NEIVA, J. *Conheça o petróleo*. 4. ed. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1983.
- NELSON, W. L. *Petroleum refinery engineering*. 4th ed. Singapura: McGraw-Hill, 1985.
- PINOL-LUEZ, A.; IZA-MENDIA, A.; GUTIERREZ, I. Interface boundary sliding as a mechanism for strain accommodation during hot deformation in a duplex stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions*, Pittsburgh, v. 31A, p. 1671, June 2000.
- POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. *NACE*, Houston, n. 1, p. 168-176, Jan. 1974.
- SCHULTZE, J. W. Passivity of metals. *Electrochemical Society*, Princeton, v. 34, n. 8, p. 82, Aug. 1978.
- SOBRAL, A. V C. *Estudo da corrosão em aços inoxidáveis sinterizados com revestimento polimérico*. 2000. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- TAVARES, S. S. M. *O maravilhoso mundo dos aços inoxidáveis*. Apostila do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense. Niterói, 1997. Mimeografado.

SOBRE OS AUTORES

Alex Maia do Nascimento

Técnico em Mecânica Industrial formado pela Escola Técnica Federal do Ceará em 2000.2. Graduado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Ceará em 2003.2. Atualmente cursa o doutorado em Engenharia de Fabricação na Universidade de Campinas(UNICAMP).

Ana Vlândia Cabral Sobral-Santiago

Graduada em Química industrial com pós-graduação em Química Inorgânica pela Universidade Federal de Santa Catarina. Doutorado em Engenharia Mecânica com área de concentração em Engenharia de Materiais – Metalurgia/Corrosão e Doutorado sanduíche na Universidade Complutense de Madrid – Espanha. Atualmente está como professora visitante no Departamento de Engenharia Mecânica e Produção da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Hosiberto Batista de Sant’Ana

Graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte(UFRN) com pós-graduação em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas(UNICAMP). Doutorado em Química Física do Petróleo pela Université Blaise Pascal, UBP na França. Atualmente está como professor adjunto do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará (UFC).

João Paulo Sampaio Eufrásio Machado

Técnico em Mecânica Industrial formado pela Escola Técnica Federal do Ceará em 2000.2. Atualmente cursa o 8º semestre de Engenharia Mecânica na Universidade Federal do Ceará (UFC), onde desenvolve atividades de pesquisa na área de Corrosão na Indústria do Petróleo.

Cleiton Carvalho Silva

Técnico em Mecânica Industrial formado pela Escola Técnica Federal do Ceará em 2000.2. Atualmente é estagiário da LUBNOR-PETROBRAS e bolsista da ANP (Agência Nacional do Petróleo). Cursa o último semestre de Engenharia Mecânica na UFC.