



# 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

## INFLUÊNCIA DO ÓLEO NACIONAL PESADO NA CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS

J. P. S. E. Machado<sup>1</sup>, H. F. G. de Abreu<sup>1</sup>, Ana V. C. Sobral<sup>1</sup> e H. B. de Sant'Ana<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Ceará (UFC) - Departamento de Engenharia Mecânica e Produção  
Campus do Pici, Centro de Tecnologia, Bloco 714 - CEP: 60455-760 Fortaleza – Ceará  
Tel.: (0XX85) 288-9632, Fax.: (0XX85) 288-9636  
e-mail: [jpufmec@bol.com.br](mailto:jpufmec@bol.com.br), [avladia@secrel.com.br](mailto:avladia@secrel.com.br), [hamilton@ufc.br](mailto:hamilton@ufc.br)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Ceará (UFC) - Departamento de Engenharia Química  
Campus do Pici, Centro de Tecnologia, Bloco 709 - CEP: 60455-760 Fortaleza – Ceará  
Tel.: (0XX85) 288-9611, Fax.: (0XX85) 288-9601  
e-mail: [hbs@ufc.br](mailto:hbs@ufc.br)

**Resumo** - O aço inoxidável austenítico (316L) é bastante utilizado na indústria de petróleo por reunirem boas propriedades a temperaturas elevada e boa resistência à corrosão. Em contrapartida, o aço inoxidável duplex tem propriedades superiores ao aço inoxidável 316L por possuírem duas fases: uma austenítica ( $\delta$ ) e outra ferrítica ( $\gamma$ ). O petróleo, devido a sua composição química e a presença de diversas impurezas, tais como: compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, organometálicos, água, sais minerais e areia, apresenta um elevado grau de corrosividade. Este aspecto exige dos diversos tipos de materiais empregados nas unidades de destilação e de processamento do petróleo uma elevada resistência à corrosão, notadamente, àquela causada pela ação dos ácidos naftênicos e pela presença de compostos sulfurados. No presente trabalho, foi estudada a influência do óleo nacional pesado na corrosão dos aços inoxidáveis 316L e duplex UNSS 31803. Foram realizados tratamentos térmicos em dois níveis de temperatura (300 e 400° C) em períodos de 4 horas para ambos os aços estudados. Para a caracterização das amostras pré e pós-tratamentos térmicos foram utilizadas a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva de raio-X (EDAX). Foi observado que o aço inoxidável 316L é mais susceptível a corrosão por pites do que o aço inoxidável duplex.

Palavras-chave: aços inoxidáveis duplex e 316L, corrosão, óleo nacional pesado

**Abstract** - High temperature corrosion plays an important role in the selection of material on industry with main applications on equipment ranging from gas turbines to reactors. The principal modes of high temperature corrosion frequently responsible for equipment problems are oxidation, sulfidation and nitration. 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 comparative results between corrosion resistance of 316L and duplex stainless steel in national heavy crude oil. It was observed by visual inspection pitting corrosion in the 316L steel samples. The nature of the corrosion was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray diffraction. The results indicated that pitting corrosion is observed in the 316L steel.

Keywords: 316L and duplex stainless steel, corrosion, petroleum

## 1. Introdução

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 destilação e de processamento do petróleo, uma elevada resistência à corrosão, notadamente àquela causada pela ação dos ácidos naftênicos e dos compostos sulfurados (Nelson, 1985).

Os ácidos naftênicos são ácidos orgânicos, derivados de hidrocarbonetos alquil-cicloparafínicos, da família dos ácidos carboxílicos (-COOH). No entanto, o termo “ácido naftênico” refere-se a todos os ácidos carboxílicos derivados do petróleo, em geral ácidos graxos, durante o processo de refino.

Não se sabe ao certo, qual a quantidade de ácidos naftênicos existente no petróleo. Existem registros de que já foram identificados até 1500 compostos naftênicos em um petróleo cru proveniente da Califórnia (Wauquier, 1998).

O grau de agressividade do ácido depende do seu peso molecular. O seu índice de acidez diminui gradualmente com o aumento do seu peso molecular, reduzindo, portanto, a sua ação corrosiva. A experiência tem mostrado que a maior quantidade de ácidos naftênicos se concentra nas frações pesadas, de maior ponto de ebulição. Contudo, esta parte dos ácidos naftênicos não possui a acidez mais elevada.

Vale salientar que um dos aspectos mais importantes da corrosão por ácidos naftênicos é que ela é causada por uma mistura de ácidos quimicamente indefinida, e que as espécies e seus respectivos teores podem variar num determinado petróleo, sem haver métodos adequados de análise química para uma correta caracterização. Por isso, o estudo deste tipo de ataque corrosivo torna-se bastante complexo e difícil.

A corrosão naftênica se manifesta de dois modos distintos. Um ocorre em função de variáveis de projeto e de processo, tais como a velocidade, a turbulência, a vaporização, a temperatura e o tipo de material. O outro ocorre quando há condensação das frações. Independente do modo de corrosão, o produto é sempre um naftenato metálico, solúvel em óleo.

No presente trabalho, é estudada a influência do óleo nacional pesado na corrosão dos aços inoxidáveis 316L e duplex UNS 31803, visto que o fluido representa um meio corrosivo bastante agressivo para os aços inoxidáveis em geral. Foram realizados tratamentos térmicos em dois níveis de temperatura (300 e 400° C) por um período de 4 horas para ambos os aços testados. Para a caracterização 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 óleo cru foi caracterizado quanto à densidade, ponto de fluidez, viscosidade e teor de enxofre.

## 2. Metodologia Experimental

### 2.1. Caracterização do óleo cru

Óleo 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 índice de enxofre foi determinado num aparato da Horiba, modelo SLFA1100 H. Os resultados destas análises são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Análise físico-química do óleo cru estudado

Análise físico-química	
Densidade, ° API	14,8
Ponto de fluidez, °C	-3
Viscosidade 37,8 °C, cSt	8244
Viscosidade 50,0 °C, cSt	1928
Teor de enxofre, % m/m	0,79

### 2.2. Tratamentos térmicos

As amostras foram submetidas a um tratamento térmico (em dois níveis de temperatura: 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, que visa simular o tempo de retenção do petróleo cru numa torre de destilação. Estudos com períodos superiores a quatro horas ficaram impossibilitados, por dificuldades operacionais (perdas por evaporação, controle de temperatura, dentre outros).

Os tratamentos térmicos foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) da Universidade Federal do Ceará, com a utilização de um aparato de medida de ponto de fulgor (Koehler modelo K13990) com termostato para controle da temperatura, como mostrado na Figura 1.

As amostras foram tratadas termicamente em um meio de óleo nacional pesado inicialmente à temperatura ambiente para posterior aquecimento até as temperaturas indicadas na Tabela 2. Ao atingir as temperaturas indicadas,

foram adicionadas novas amostras de cada 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.



Figura 1. Aparelho ponto de fulgor

Tabela 2. Resumo dos ensaios térmicos realizados

Ensaio	Amostra	Temperatura (°C)
1	AISI 316L	Amb-300
2	AISI 316L	300
3	DUPLEX	Amb-300
4	DUPLEX	300
5	AISI 316L	Amb-400
6	AISI 316L	400
7	DUPLEX	Amb-400
8	DUPLEX	400

## 2.2. Caracterização dos aços inoxidáveis

As amostras utilizadas no trabalho foram retiradas de uma amostra tubular de aço inoxidável austenítico do tipo AISI 316L e de chapas de aço inoxidável duplex, cujas composições são apresentadas na Tabelas 3.

Tabela 3. Composição química (% em peso) do aço inoxidável AISI 316L e Duplex UNSS 31803

Aço	Si	Mn	Ni	Cu	Cr	P	Mo	Co	C	S	N	Nb	Al	Sn	Ce
316L	0,43	1,19	11,28	0,38	17,20	0,03	2,11	0,20	0,03	0,002	-	-	-	-	-
Duplex	0,45	1,48	5,59	0,28	22,22	0,02	3,08	0,13	0,02	0,001	0,18	0,21	0,003	0,01	0,02

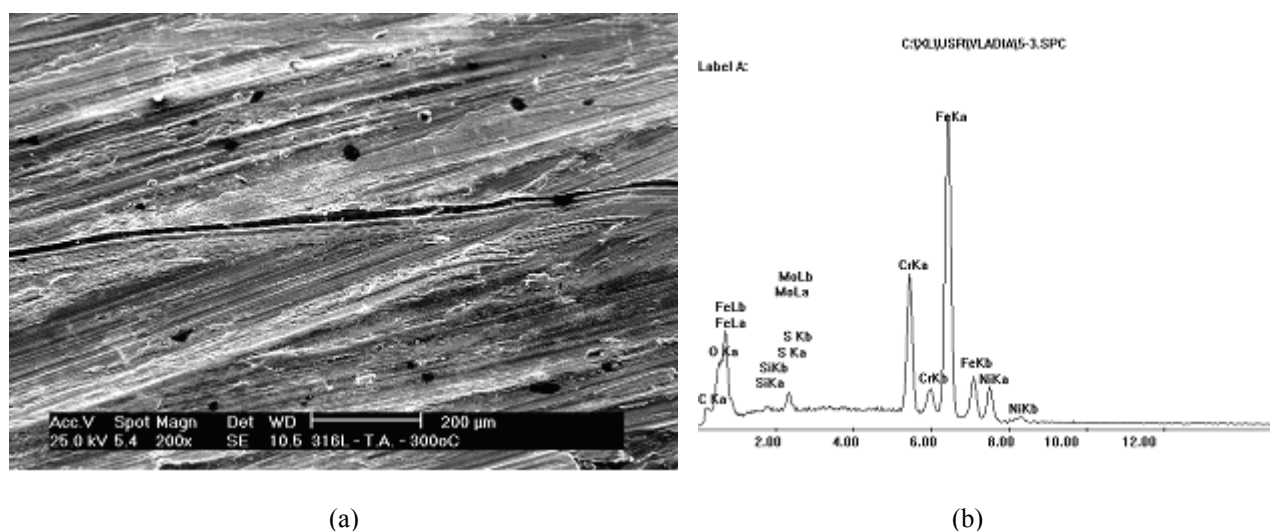
## 2.3 - Caracterização após tratamento térmico

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

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1 - Micrografias após ensaios em altas temperaturas

A Figura 2 apresenta a microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável 316L após tratamento térmico à 300° C durante 4 horas em fluido petrolífero, onde se pode observar claramente a impregnação do óleo em toda a superfície. A análise de energia dispersiva de raio X (Figura 2b), indica picos de oxigênio, enxofre e carbono provenientes do petróleo e o ferro proveniente do material base. Pode-se observar que o pico do oxigênio tem um tamanho significativo, mostrando que houve um processo de corrosão do óleo impregnado em alguns pontos da superfície, o que evidencia a corrosão por pites causada por cloretos proveniente do petróleo (Avery, 1991). Observa-se que a geometria do pites varia (Figura 2) e em alguns locais os pites não se difundiram totalmente.

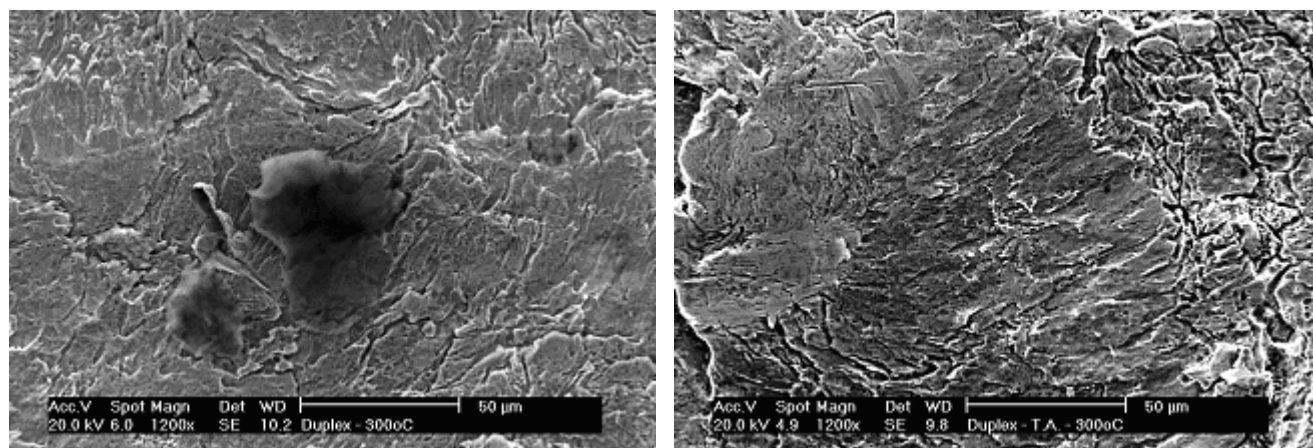


(a)

(b)

Figura 2. (a) Microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável 316L após tratamento térmico a 300° C durante 4 horas em fluido petrolífero e (b) EDAX.

As Figuras 3a e 3b apresentam a análise de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex após tratamento térmico durante 4 horas em fluido petrolífero a 300° C e a temperatura ambiente – 300° C. No processo indicado pela Figura 3a o material sofreu um aquecimento e gases agressivos evaporaram, diante disso o processo de corrosão não fora tão evidente. Em contrapartida, na Figura 3b a amostra foi colocada no início do aquecimento até atingir a temperatura de 300° C e os gases que evaporam em temperaturas inferiores à 300°C contribuíram para uma maior agressividade na amostra em estudo, evidenciando a quebra de uma camada passiva de óxido e uma precipitação de ferro proveniente do material base e uma forma de corrosão uniforme (Charles,1994).



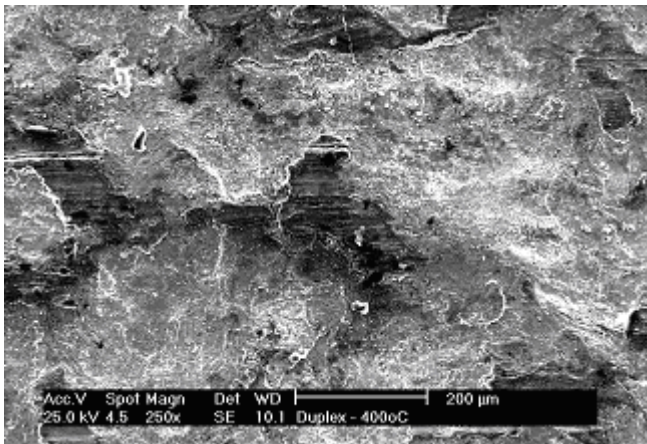
(a)

(b)

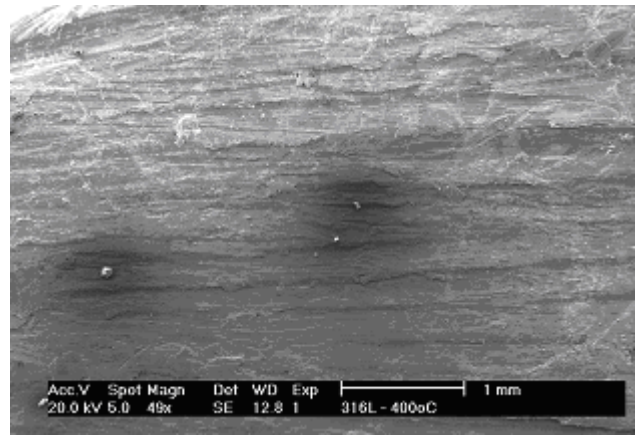
Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex após tratamento térmico durante 4 horas em fluido petrolífero (a) 300° C e (b) temperatura ambiente – 300° C.

Nas Figuras 4a e 4b faz-se uma análise comparativa das amostras de aços inoxidáveis duplex e 316L, em que se pode observar que o aço duplex apresenta uma forma de corrosão uniformemente característica (Figura 4a), já o aço 316L uma tendência à corrosão por pites, extremamente agressiva e localizada (Figura 4b), (Cândido *et al.*, 1995)

Já as Figuras 5a e 5b mostram as análises de microscopia eletrônica de varredura e de energia dispersiva de raio-X (EDAX), respectivamente, para o aço inoxidável duplex em meio corrosivo de petróleo nacional à temperatura ambiente até 400° C, evidenciando picos de oxigênio e enxofre e ferro e cromo no material base (Pinol-Luez, 2000 e Sobral, 2000). A micrografia mostra uma corrosão evidentemente uniforme e uma camada de óxido.

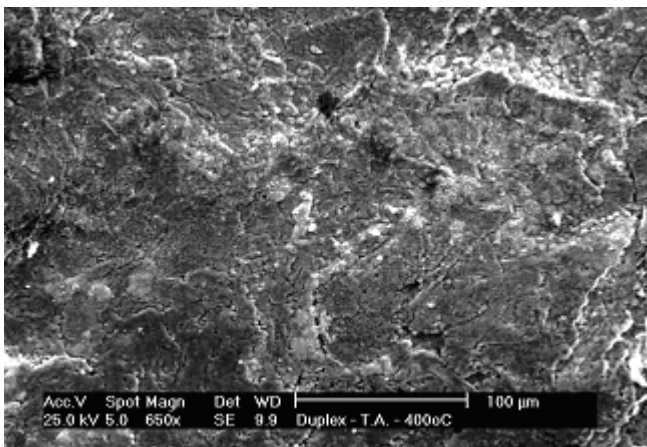


(a)

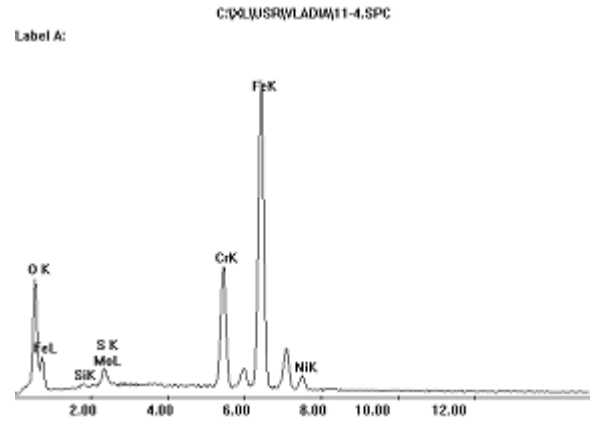


(b)

Figura 4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável em meio corrosivo de petróleo nacional à temperatura de 300°C (a) Duplex e (b) 316L.



(a)

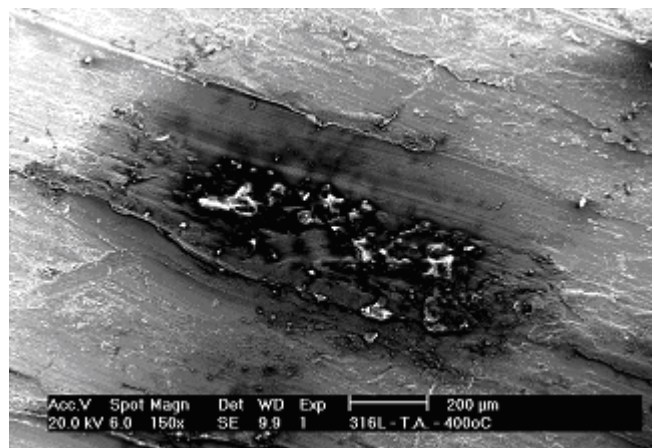


(b)

Figura 5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável duplex em meio corrosivo de petróleo nacional à temperatura ambiente até 400°C.



(a)



(b)

Figura 6. Microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável 316L após tratamento térmico durante 4 horas em fluido petrolífero temperatura ambiente - 400°C em diferentes aumentos (a) 50x e (b) 150x.

As Figuras 6a e 6b apresentam o aço inoxidável 316L em diferentes aumentos 50x e 150x, respectivamente, onde se pode notar claramente a impregnação localizada do fluido na amostra de aço inoxidável 316L evidenciando mais uma vez a tendência à corrosão por pites (Sobral, 2000). Com o aumento de 2500x, Figura 7, pode-se comprovar o pico de oxigênio na amostra e um precipitado bastante significativo.

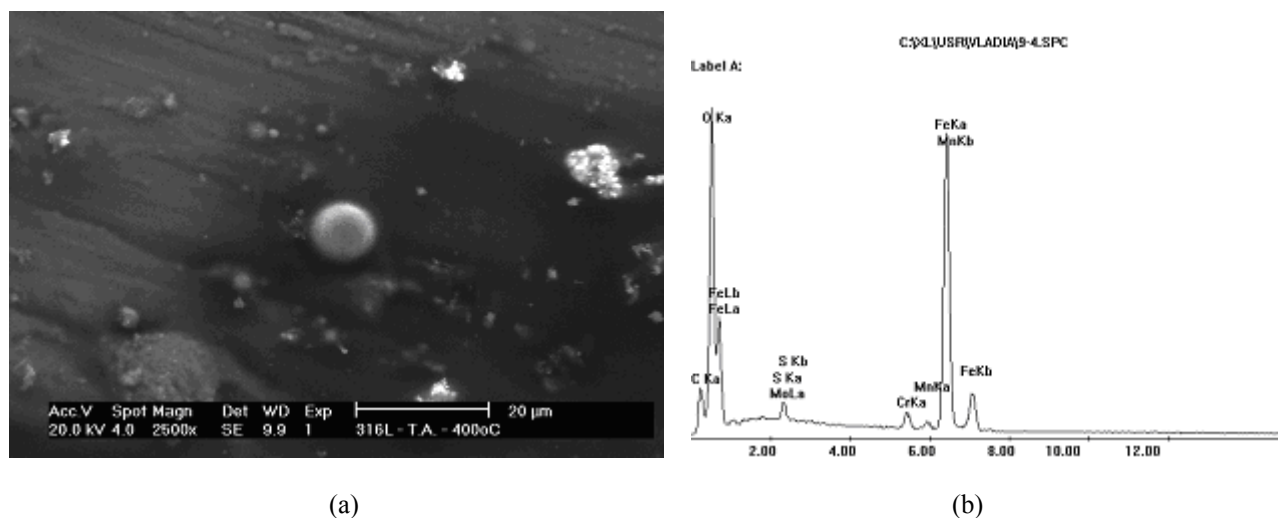


Figura 7. (a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 316L em meio corrosivo de petróleo nacional à temperatura ambiente até 400° C e (b) EDAX correspondente à figura 7a.

#### 4. Conclusões

- No aço inoxidável duplex houve uma impregnação do óleo nacional pesado em toda a superfície da amostra, ao contrário do que se pode observar no aço inoxidável 316L que ocorreu uma impregnação localizada;
- Pela microscopia eletrônica de varredura e pelo EDAX, identificou-se uma forma de corrosão localizada por pites para o aço inoxidável 316L;
- Para o aço inoxidável duplex a corrosão foi uniforme e pouco predominante, havendo a formação de uma camada de óxido em toda a superfície;
- Os resultados obtidos para 4 horas de imersão diferem daqueles observados em torres de destilação operacionais, onde os aços duplex não são necessariamente superiores aos aço inoxidáveis 316L, tendo sido observado, inclusive, corrosão acentuada após quatro meses de operação.

#### 5. Referências Bibliográficas

- NELSON, W.L. Petroleum Refinery Engineering, Fourth Edition. McGraw-Hill Book Company, Singapura. ISBN: 0-07-Y66493-9, 1985.
- WAUQUIER, J.P. Crude Oil Petroleum Products Process Flowsheets 1, First Edition. Éditions Technip, Paris, 1998.
- AVERY, R. E. Resist Chlorides, retain strength and ductility with duplex stainless steel alloys. Nickel Development Institute – NiDI Reprint Series nº 14019, 5 p., 1991.
- SOBRAL, A.V.C. “Estudo da corrosão em aços inoxidáveis sinterizados com revestimentos polimérico”, Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais – Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.
- CHARLES, J.: Duplex Stainless Steels 94 4th Int. Conf, Glasgow, Escócia, 1994, TWI Abington Publishing, Abington, Cambridge, Inglaterra 1994.
- CÂNDIDO, Luiz C. *et al.* Estudo da Corrosão Sob Tensão do Aço Inoxidável Duplex, Em Cloretos, Empregando Impedância Eletroquímica - 50º Congresso Anual da ABM, São Pedro, SP. 1995
- PINOL-LUEZ, A. IZA-MENDIA, A. e GUTIERREZ, I.  $\delta/\gamma$  Interface Boundary Sliding as a Mechanism for Strain Accommodation during Hot Deformation in a Duplex Stainless Steel. Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 31A, 2000.