



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Marcio Franklin Oliveira

**Estudo de corrosão em sistema simulado de retortagem para
processamento de folhelhos pirobotuminosos**

Rio de Janeiro
2011

Marcio Franklin Oliveira

Estudo de corrosão em sistema simulado de retortagem para processamento de folhelhos pirobetuminosos

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção de título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof^a. DSc. Lilian Ferreira de Senna
Prof^a. DSc. Dalva Cristina Baptista do Lago

Rio de Janeiro
2011

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

O48 Oliveira, Marcio Franklin.
Estudo de corrosão em sistema simulado de retortagem para processamento de folhelhos pirobetuminosos. / Marcio Franklin Oliveira. – 2011.
131f.
Orientador: Lilian Ferreira de Senna.
Orientador: Dalva Cristina Baptista do Lago.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.
1. Xisto Oleoginoso - Teses. 2. Corrosão – Teses. 3. Enxofre – Teses. 4. Aço – Teses. 5. Pirólise – Teses. I. Senna, Lilian Ferreira. II. Lago, Dalva Cristina Baptista. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.
CDU 620.193.4

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Marcio Franklin Oliveira

Estudo de corrosão em sistema simulado de retortagem para processamento de folhelhos pirobetuminosos.

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção de título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 31 de outubro de 2011.

Banca Examinadora:

Prof.: D.Sc. Lilian Ferreira de Senna (Orientadora)
Instituto de Química da UERJ

Prof.: D.Sc. Dalva Cristina Baptista do Lago (Orientadora)
Instituto de Química da UERJ

Prof.: D.Sc. Eliane D'Elia
Instituto de Química da UFRJ

Prof.: D.Sc. Egberto Pereira
Faculdade de Geologia da UERJ

Prof.: D.Sc. Fátima Maria Zanon Zontin
Instituto de Química da UERJ

Rio de Janeiro

2011

DEDICATÓRIA

À minha família pela dedicação, paciência e comprometimento durante todo o processo de concepção e elaboração deste trabalho.

Uma especial dedicatória ao meu pai, Antonio Franklin de Oliveira (*in memorium*) e minha mãe, Ailda Fonseca de Oliveira (*in memorium*) , pelos exemplos de dedicação, esforço para superar dificuldades e amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus por permitir a concretização de um sonho.

À minha querida e amada esposa, Claudia Hosana Barros da Silva, por toda compreensão e paciência durante todas as fases desta caminhada para obtenção do título de Mestre.

À minha família que soube compreender as dificuldades enfrentadas de modo que esta etapa de minha vida fosse alcançada.

À minhas orientadoras, Prof^a. DSc. Lilian Ferreira de Senna e Prof^a. DSc. Dalva Cristina Baptista do Lago, pelo apoio, orientação, paciência e cobrança, que foram fundamentais para que o trabalho fosse bem desempenhado.

Aos professores, coordenadores e corpo administrativo do PPGEQ – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, por todo o apoio, paciência e conhecimento compartilhado que permitiu que o trabalho fosse desenvolvido sem percalços.

À equipe do LEC – Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, pela ajuda e apoio para execução dos ensaios experimentais, bem como a paciência e a excelente convivência.

Ao INOG – Instituto Nacional de Óleo e Gás, na pessoa do Prof. DSc. René Rodrigues, pelo apoio do projeto que permitiu a execução e confecção do trabalho.

À FGEL/UERJ – Faculdade de Geologia da UERJ, especificamente ao DEPA – Departamento de Estratigrafia e Paleontologia, na pessoa do Prof. DSc. Egberto Pereira, que forneceu informações básicas ao projeto, além de permitir as análises referentes à MEV e EDS, que permitiram a execução do trabalho.

AO CNPQ – Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento, pelo auxílio financeiro com a bolsa de desenvolvimento tecnológico que facilitou o trabalho de pesquisa.

A todas as pessoas que de um jeito ou de outro auxiliaram e torceram de modo que esta empreitada fosse bem sucedida.

Existe somente uma idade para a gente ser feliz, somente uma época na vida de cada pessoa em que é possível sonhar e fazer planos e ter energia bastante para realizá-los a despeito de todas as dificuldades e obstáculos.

Uma só idade para a gente se encantar com a vida e viver apaixonadamente e desfrutar tudo com toda intensidade sem medo nem culpa de sentir prazer.

Fase dourada em que a gente pode criar e recriar a vida à nossa própria imagem e semelhança e vestir-se com todas as cores e experimentar todos os sabores e entregar-se a todos os amores sem preconceito nem pudor.

Tempo de entusiasmo e coragem em que todo desafio é mais um convite à luta que a gente enfrenta com toda disposição de tentar algo NOVO, de NOVO e de NOVO, e quantas vezes for preciso.

Essa idade tão fugaz na vida da gente chama-se PRESENTE e tem a duração do instante que passa.

Mário Quintana

RESUMO

OLIVEIRA, Marcio Franklin. *Estudo de corrosão em sistema simulado de retortagem para processamento de folhelhos pirobotuminosos*. 2011. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química. Rio de Janeiro. RJ. 2011.

O aço inoxidável é amplamente utilizado em sistemas para processamento e obtenção de derivados de folhelhos pirobotuminosos. Em função dos problemas de corrosão, originários da composição química dos folhelhos e do processamento em si, são gastos anualmente valores expressivos em manutenção e paradas programadas para reparos nestes sistemas. O presente trabalho busca estudar o processo de corrosão do aço inoxidável AISI 304L em meio simulado de retortagem de folhelhos, em condições de alta temperatura e em presença de elevados teores de enxofre, orgânico e inorgânico, empregando técnicas microscópicas e eletroquímicas. Os resultados mostraram que a temperatura influencia diretamente no processo de corrosão do aço, causando modificação na camada externa de óxidos. Este processo é agravado com a presença de sulfetos no meio, havendo formação, principalmente, de sulfetos de ferro sobre a superfície do aço inoxidável AISI 304L e conseqüente aumento do processo de corrosão. Foi observado que o enxofre de origem orgânica promove maior destruição da camada de óxido protetor do aço e aumento na formação do filme de sulfeto aderido à superfície deste material. Verificou-se ainda que o processo corrosivo é predominantemente químico, sendo o filme formado considerado protetor, do ponto de vista eletroquímico, no meio eletrolítico estudado.

Palavras-chave: Folhelhos pirobotuminosos. Retortagem. Corrosão. Enxofre. Aço AISI 304L.

ABSTRACTS

Stainless steel is widely used in systems for processing and obtaining of derivatives of oil shale. Due to the corrosion problems, are spending significant amounts in maintenance and shutdowns for repairs annually in processing these materials. The present work aims to study the corrosion process of stainless steel AISI 304 in simulated media of shale retorting under conditions of high temperature and elevated levels of sulfur, organic and inorganic, using electrochemical and microscopic techniques. The results showed that temperature directly influences the corrosion process of steel, causing modification in the outer layer of oxides with formation of iron sulfides on the surface of steel AISI 304L and consequent increase the corrosion process. This process is enhanced with the presence of sulfur in the simulated media. It was observed that the organic sulfur was a precursor and a catalyst for the studied corrosion process, promoting greater destruction of the protective oxide layer of steel and increase in the formation of iron sulfide deposits on the surface of this material. It was found that the corrosion process is predominantly chemical, with small contribution of electrochemical processes.

Keywords: Shale. Retorting. Corrosion. Sulfur. Steel AISI 304L.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Distribuição dos principais países e reservas de folhelhos. | 27 |
| Figura 2: Distribuição das principais reservas de folhelhos pirobetuminosos no Brasil. 1.Irati-PR/SC/RS; 2.Vale do Paraíba-SP; 3.Maraú-BA ;4.Formação Santa Brígida-BA; 5.Alagoas; 6.Ceará; 7.Codó-MA e 8.Curuá-PA/AM/AP..... | 28 |
| Figura 3: Mapa de estratigrafia da área Paleosul 5 SM-PR. Análise de material em temos de:(A) % massa Carbono Orgânico Total (COT); (B) % massa Enxofre (S) e (C) % massa Resíduo Inorgânico (RI)..... | 29 |
| Figura 4: Detalhe da mina de extração da formação de Irati..... | 31 |
| Figura 5: Esquema resumido do processamento de folhelhos pirobetuminosos (PETROSIX, 2010.)..... | 33 |
| Figura 6: Diagrama do processamento de folhelhos por processo de combustão.... | 35 |
| Figura 7: Diagrama de bloco do processamento de folhelhos por processo de gaseificação. | 37 |
| Figura 8: Diagrama do processamento de folhelhos por processo de retortagem – Unidade U-230 Petrosix. | 38 |
| Figura 9: Sumário das principais inter-relações entre os sulfetos em soluções aquosas..... | 48 |
| Figura 10: Diagramas de bloco com interações entre componentes no processo de retortagem e possíveis compostos a serem formados. | 49 |
| Figura 11: Diagrama de distribuição para o H ₂ S em meio aquoso, para uma concentração de 0,10 mol/L. | 51 |
| Figura 12: Esquema mostrando o ataque do H ₂ S sobre superfície de aços carbonos. | 52 |
| Figura 13: Dimensionamento dos corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L..... | 56 |
| Figura 14: Esquema de aquecimento sob refluxo usado nos experimentos para simular as condições de retortagem..... | 60 |
| Figura 15: Vista geral do microscópio eletrônico de varredura – CARL ZEISS EVO MA 10. (DEPA – FGEL – UERJ). | 62 |
| Figura 16: Vista geral do microscópio estereoscópio OLYMPUS SZ61. | 64 |
| Figura 17: (A) Fotografia do potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N utilizado nestes ensaios; (B) Exemplo de ensaio de polarização realizado com uma célula de trabalho confeccionada para esta finalidade. | 64 |
| Figura 18: (A) Eletrodo de trabalho confeccionado a partir do corpo de prova previamente ensaiado no experimento de retortagem simulada; (B) Célula de trabalho montada com os três eletrodos. | 65 |
| Figura 19: Difratômetro de raios-X – RIGAKU MINIFLEX II. | 67 |
| Figura 20: Imagens esteroscópicas do aço inoxidável AISI 304L como recebido (A) e corpos de prova após a ação dos meios e condições reacionais: (B) OM 235; (C) OM 235 FeS; (D) OM 235 McS; (E) OM 235 McS+FeS; (F) OM 325; (G) OM 325 FeS; (H) OM 325 McS; (I) OM 325 McS+FeS; (J) OM 410; (K) OM 410 FeS; (L) OM 410 McS; (M) OM 410 McS+FeS. | 70 |

| | |
|---|----|
| Figura 21: Micrografia de superfície do aço inoxidável AISI 304L – 5000X conforme recebido. (A) Novo. B – Após decapagem. | 71 |
| Figura 22: Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X: Aço inoxidável AISI 304L não ensaiado. (A) Imagem MEV – 2500X; (B) Mapeamento: ferro; (C) Mapeamento: cromo; (D) Mapeamento: níquel. | 72 |
| Figura 23: Difratoograma de raios-X do aço AISI 304L, conforme recebido. | 72 |
| Figura 24: Micrografia das superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, obtidas por MEV, após ensaio em óleo parafínico PBS-33, nas seguintes condições: A – OM 235. B – OM 325. C – OM 410. (Aumento de 5000X). | 74 |
| Figura 25: Mapeamento dos elementos principais dos corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L, ensaiados em meio reacional de óleo parafínico PBS-33. (A) OM 235. (B) OM 325. (C) OM 410. 1 – Imagem. 2 – Ferro. 3 – Cromo. 4 – Níquel. 5 – Enxofre. (Aumento de 2500X). | 75 |
| Figura 26: Difratoograma de raios-X das superfícies dos corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L em meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33, nas temperaturas estudadas de 235 °C, 325 °C e 410 °C. | 76 |
| Figura 27: Micrografias das superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, após ensaio em óleo mineral parafínico PBS-33 e decapagem dos depósitos formados, nas seguintes condições: (A) OM 235. (B) OM 325. (C) OM 410. (Aumento de 5000X). | 78 |
| Figura 28: Micrografia das superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, após ensaio em óleo mineral parafínico PBS-33 contendo FeS, nas seguintes condições: (A) OM 235 FeS. (B) OM 325 FeS. (C) OM 410 FeS. (Aumento de 5000X). | 79 |
| Figura 29: Mapeamento de elementos por EDS, corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L em meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33 contendo FeS. A – OM 235 FeS. B – OM 325 FeS. C – OM 410 FeS. 1 – Imagem. 2 – Ferro. 3 – Cromo. 4 – Níquel. 5 – Enxofre. (Aumento de 2500X). | 80 |
| Figura 30: Difratoograma de raios-X dos corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L em meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33 contendo contaminação de sulfeto de ferro, nas temperaturas estudadas de 235 °C, 325 °C e 410 °C. | 82 |
| Figura 31: Micrografia das superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, obtidas por MEV, após ensaio em óleo mineral parafínico PBS-33 contendo FeS e decapagem dos depósitos formados, nas seguintes condições: A – OM 235 FeS. B – OM 325 FeS. C – OM 410 FeS. (Aumento de 5000X). | 83 |
| Figura 32: Micrografia das superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, obtidas por MEV, após ensaio em óleo mineral parafínico PBS-33 contendo 2-mercaptopiridina, nas seguintes condições: A – OM 235 McS. B – OM 325 McS. C – OM 410 McS. (Aumento de 5000X). | 84 |
| Figura 33: Mapeamento de elementos por EDS, corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L em meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33 contendo | |

| | | |
|------------|---|-----|
| | 2-mercaptopiridina. A – OM 235 McS. B – OM 325 McS. C – OM 410 McS. 1 – Imagem. 2 – Ferro. 3 – Cromo. 4 – Níquel. 5 – Enxofre. (Aumento de 2500X). | 85 |
| Figura 34: | Difratograma de raios-X. Análise comparativa de corpos de prova em meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33 contendo contaminação de 2-mercaptopiridina, nas temperaturas estudadas de 235 °C, 325 °C e 410 °C. | 87 |
| Figura 35: | Micrografia das superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, obtidas por MEV, após ensaio em óleo mineral parafínico PBS-33 contendo 2-mercaptopiridina e decapagem dos depósitos formados, nas seguintes condições: A – OM 235 McS. B – OM 325 McS. C – OM 410 McS. (Aumento de 5000X). | 89 |
| Figura 36: | Micrografia das superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, obtidas por MEV, após ensaio em óleo mineral parafínico PBS-33 contendo FeS e 2-mercaptopiridina, nas seguintes condições: A – OM 235 McS+FeS. B – OM 325 McS+FeS. C – OM 410 McS+FeS. (Aumento de 5000X). | 90 |
| Figura 37: | Mapeamento de elementos por EDS, corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L em meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33 contendo 2-mercaptopiridina e sulfeto de ferro. A – OM 235 McS+FeS. B – OM 325 McS+FeS. C – OM 410 McS+FeS. 1 – Imagem. 2 – Ferro. 3 – Cromo. 4 – Níquel. 5 – Enxofre. (Aumento de 2500X). | 91 |
| Figura 38: | Difratograma de raios-X. Análise comparativa de corpos de prova em meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33 contendo contaminação de 2-mercaptopiridina e sulfeto de ferro, nas temperaturas estudadas de 235 °C, 325 °C e 410 °C. | 93 |
| Figura 39: | Micrografia das superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, obtidas por MEV, após ensaio em óleo mineral parafínico PBS-33 contendo 2-mercaptopiridina e sulfeto de ferro, submetidos à decapagem dos filmes formados, nas seguintes condições: A – OM 235 McS+FeS. B – OM 325 McS+FeS. C – OM 410 McS+FeS. (Aumento de 5000X). | 95 |
| Figura 40: | Microscopia Eletrônica de Varredura Amostras após ensaios – 5000X. A – OM 235. B – OM 325. C – OM 410. D – OM 235 FeS. E – OM 325 FeS. F – OM 410. G – OM 235 McS. H – OM 325 McS. I – OM 410 McS. J – OM 235 McS+FeS. OM 325 McS+FeS. L – OM 410 McS+FeS. | 97 |
| Figura 41: | Microscopia Eletrônica de Varredura Amostras após ensaios e decapagem – 5000X. A – OM 235. B – OM 325. C – OM 410. D – OM 235 FeS. E – OM 325 FeS. F – OM 410. G – OM 235 McS. H – OM 325 McS. I – OM 410 McS. J – OM 235 McS+FeS. OM 325 McS+FeS. L – OM 410 McS+FeS. | 98 |
| Figura 42: | Curvas de polarização do aço inoxidável AISI 304L em mistura de meio reacional OM+McS (após processamento) e eletrólito suporte, em diferentes temperaturas. | 102 |

| | |
|---|-----|
| Figura 43: Curvas de polarização do aço inoxidável AISI 304L em eletrólito de suporte, após ensaios em óleo mineral parafínico PBS-33 na ausência e presença de contaminantes (sulfeto de ferro e/ou 2-mercaptopyridina), na temperatura de 235 °C. | 103 |
| Figura 44: Curvas de polarização do aço inoxidável AISI 304L em eletrólito suporte, após ensaios em óleo mineral parafínico PBS-33 na ausência e presença de contaminantes (sulfeto de ferro e/ou 2-mercaptopyridina), na temperatura de 325 °C. | 104 |
| Figura 45: Curvas de polarização do aço inoxidável AISI 304L em eletrólito suporte, após ensaios em óleo mineral parafínico PBS-33 na ausência e presença de contaminantes (FeS e/ou McS), na temperatura de 410 °C. | 106 |
| Figura 46: Densidade de corrente de corrosão obtida por extrapolação das curvas de Tafel nos ensaios com eletrólito suporte. | 108 |
| Figura 47: Taxa de corrosão obtida a partir dos parâmetros de Tafel nos ensaios com eletrólito de suporte. | 108 |
| Figura 48: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X Aço AISI 304L. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Espectro de EDS. F – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída o Espectro de EDS. | 125 |
| Figura 49: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 235. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS. | 125 |
| Figura 50: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 325. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS. | 126 |
| Figura 51: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 410. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS. | 126 |
| Figura 52: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 235 FeS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS. | 127 |
| Figura 53: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 325 FeS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS. | 127 |

| | |
|---|-----|
| Figura 54: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 410 FeS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS. | 128 |
| Figura 55: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 235 McS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS. | 128 |
| Figura 56: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 325 McS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS Área 1. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS Área 1. H – Espectro de EDS Área 2. I – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS Área 2. | 129 |
| Figura 57: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 410 McS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análisesemi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS. | 129 |
| Figura 58: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 235 McS+FeS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS. | 130 |
| Figura 59: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 325 McS +FeS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS Área 1. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS Área 1. H – Espectro de EDS Área 2. I – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS Área 2. | 130 |
| Figura 60: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 410 McS+FeS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS. | 131 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1: Análise de faixas de composição típica, em termos de enxofre, nos folhelhos pirobetuminosos e produtos de processamento..... | 30 |
| Tabela 2: Características do gás formado no processo de gaseificação, em função do agente gaseificante. | 36 |
| Tabela 3: Principais características dos processos de retortagem comercialmente em uso mundialmente. | 40 |
| Tabela 4: Fontes de enxofre encontradas no processo de retortagem de folhelhos. | 46 |
| Tabela 5: Tipos de sulfetos de ferro (Origem Mineral) encontradas nos folhelhos pirobetuminosos. | 47 |
| Tabela 6: Condições operacionais de retortagem, mecanismo e prováveis fatores determinantes dos danos. | 53 |
| Tabela 7: Composição química do aço inoxidável AISI 304L testado. | 55 |
| Tabela 8: Resultado de Análise PBS-33 – REDUC..... | 57 |
| Tabela 9: Concentrações dos componentes de cada meio reacional. | 58 |
| Tabela 10: Denominação final de cada condição de trabalho e dos respectivos corpos de prova..... | 61 |
| Tabela 11: Condições dos ensaios de polarização. | 66 |
| Tabela 12: Resultados dos ensaios gravimétricos para os meios reacionais na temperatura de 410 °C. | 100 |
| Tabela 13: Tabela de $I_{\text{corrosão}}$ e taxa de corrosão, extraídos das curvas de polarização do aço inoxidável AISI 304L, por extrapolação de Tafel, após processamento nos meios e temperaturas sob estudo, em eletrólito suporte. | 107 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|--------|---|
| A | Ampere. |
| AISI | <i>American Iron and Steel Institute.</i> |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis. |
| ASTM | <i>Assosiation Standart Techinal Methods.</i> |
| CCC | Cúbico de Corpo Centrado. |
| CEPA | Centro de Ensino e Pesquisas Aplicada – USP. |
| CFC | Cúbico de Face Centrada. |
| CONAMA | Conselho nacional do Meio Ambiente. |
| COT | Carbono Orgânico Total. |
| DEPA | Departamento de Estratigrafia e Paleontologia – FGEL – UERJ. |
| E | Potencial elétrico. |
| EDS | Espectroscopia de Energia Dispersiva de RX. |
| EJD | Eletrodo de junção dupla. |
| FGEL | Faculdade de Geologia – UERJ. |
| GLX | Gás liquefeito de Xisto. |
| IBAMA | Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais e Renováveis. |
| IAT | Índice de Acidez Total. |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura. |
| P.A. | Para Análise. |
| PVC | Poli Cloreto de Vinila. |
| pH | Potencial Hidrogênio iônico. |
| RI | Resíduo Inorgânico. |
| RX | Raio X. |
| SE | Elétron Secundário. |
| UERJ | Universidade Estadual do Estado do Rio de Janeiro. |
| V | Volt. |

LISTA DE SIMBOLOS

- + Adição.
- Subtração.
- = Igualdade.
- % Percentagem.
- @ Arroba.
- Maior que.
- Menor que.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| INTRODUÇÃO | 22 |
| 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 26 |
| 1.1. Folhelhos pirobetuminosos | 26 |
| 1.2. Processamento de folhelhos pirobetuminosos | 31 |
| 1.2.1. <u>Processo de combustão</u> | 34 |
| 1.2.2. <u>Processo de gaseificação</u> | 35 |
| 1.2.3. <u>Processo de retortagem</u> | 37 |
| 1.3. Estudos de corrosão em processo de retortagem e processamento de petróleo | 41 |
| 1.3.1 <u>Principais agentes corrosivos para aços inoxidáveis na indústria do petróleo e no processamento de folhelhos</u> | 42 |
| 1.3.2 <u>Efeito da presença de compostos de enxofre na corrosão do aço inoxidável na indústria de petróleo e no processamento de folhelhos</u> | 45 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS | 55 |
| 2.1. Corpos de prova | 55 |
| 2.2. Meios reacionais | 56 |
| 2.3. Condições reacionais | 59 |
| 2.4. Caracterização dos corpos de prova | 62 |
| 2.4.1. <u>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS)</u> | 62 |
| 2.4.2. <u>Microscopia estereoscópica</u> | 63 |
| 2.4.3. <u>Ensaio de polarização</u> | 64 |
| 2.4.4. <u>Difração de raios X</u> | 66 |
| 2.4.5. <u>Ensaio de perda e ganho de massa</u> | 67 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 69 |
| 3.1. Caracterização morfológica e microestrutural das superfícies dos corpos de prova submetidos aos ensaios de retortagem simulada | 69 |
| 3.2. Caracterização eletroquímica da superfície dos corpos de prova submetidos aos ensaios reacionais | 101 |
| 4. CONCLUSÕES | 110 |
| 4.2 Sugestões de trabalhos futuros | 112 |
| 4.3 Trabalhos apresentados em congressos | 113 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 114 |

| | |
|--|-----|
| ANEXO 1- Certificado de Qualidade Aço AISI 304L – AcerlorMittal | 123 |
| ANEXO 2 - Certificado de Ensaio PBS-33 - PETROBRAS | 124 |
| ANEXO 3 – Análise Semi-Quantitativas de EDS dos Corpos de Prova em Contato com os Meios Recionais | 125 |

INTRODUÇÃO.

A sociedade moderna necessita crescentemente do uso de derivados de petróleo para fabricação de materiais básicos para o cotidiano, além de ser fonte de energia. Verifica-se, porém, um decréscimo nas reservas atuais de petróleo, bem como nas descobertas de novas reservas em nível mundial, causando por consequência, dificuldades para a obtenção de derivados (VICTER, 2008). Como o petróleo é um recurso limitado e não renovável, vêm sendo buscadas alternativas viáveis de substituição ou o uso de fontes não convencionais para a produção de derivados de petróleo, a fim de suprir a demanda crescente destes produtos. (RODRIGUES, 1995).

Os folhelhos pirobetuminosos, comumente conhecidos como xisto, são alternativas empregadas em diversas partes do mundo, sendo uma excelente fonte de hidrocarbonetos. Atualmente, o Brasil detém a segunda maior reserva deste material, perdendo apenas para os EUA. Segundo Victer (2008) , o Brasil processa cerca de 320 toneladas por hora de folhelhos, gerando 3.800 barris/dia de óleo, 75 toneladas de enxofre, 45 toneladas de gás liquefeito de xisto (GLX) e 110 toneladas de gás de refinaria, para uso industrial. Embora sejam valores pequenos, comparados com o refino de petróleo (1.900.000 barris/dia), esta fonte alternativa dentro de poucos anos pode se tornar uma ótima oportunidade de uso, e a compreensão do processo, de problemas operacionais e de manutenção, pode levar à redução significativa de custos.

Os folhelhos pirobetuminosos são formações geológicas com acúmulo de material orgânico que não sofreu total processamento na natureza para a formação do petróleo. Neste caso, a matéria orgânica foi comprimida, mas não conseguiu chegar a temperaturas que propiciassem a formação do petróleo (RODRIGUES, 1995). Além de material orgânico, os folhelhos apresentam basicamente material mineral como argilas, quartzo, carbonatos, sulfatos e pirita. O processamento de folhelhos visa extrair, por meio de pirólise, derivados de petróleo. Porém, a presença de enxofre também é elevada, na ordem de 4 % (em massa), sendo basicamente distribuída na forma de pirita (60-70 %, em massa), sulfatos (5-10 %, em massa) e compostos orgânicos (20-30 %, em massa). (BURNHAM e TAYLOR, 1982).

O enxofre presente nos folhelhos causa problemas variados de corrosão, tanto no ciclo de mineração, como na etapa de pirólise e nos subprodutos gerados. Assim como ocorre na indústria de petróleo, tanto equipamentos como partes auxiliares do processo são fabricados com aço inoxidável, sendo empregados diversos tipos deste aço, de acordo com o processamento envolvido. Embora seja utilizado como principal material na indústria do petróleo, o aço inoxidável sofre corrosão gerando elevados custos de manutenção dos equipamentos e sistemas. (CABÓ, 2001; CABÓ, 2002).

Diversos estudos são feitos anualmente, buscando compreender o processo de corrosão no processamento de folhelhos, com avaliação de propriedades mecânicas dos materiais de construção e de componentes (FOFANO, SOUZA E SUSIN, 2002) ou simulando as condições operacionais de trabalho. Porém, tais estudos geralmente avaliam características eletroquímicas destes materiais em meio aquoso (OLIVEIRA, 2008), o qual é diferente daquele encontrado no processamento real dos folhelhos, buscando entender a formação de corrosão e avaliar o uso dos materiais em questão por extrapolação de resultados.

Como os custos operacionais e de manutenção são elevados no processo de retortagem, compreender o funcionamento do fenômeno de corrosão no processo, pode levar à redução de custos, bem como auxiliar a desenvolver produtos que melhor se adequem à produção de derivados de petróleo a partir de folhelhos pirobetuminosos. Deste modo, o presente estudo propõe uma metodologia que possa avaliar o processo de corrosão que ocorre durante a operação de retortagem de folhelhos pirobetuminosos, bem como contribuir para um melhor entendimento da interação entre os compostos de enxofre presentes no meio operacional e a superfície do aço inoxidável.

A fim de estudar este processo, utilizou-se o aço inoxidável AISI 304L, que é geralmente empregado em diversos processos da indústria de petróleo. Buscou-se trabalhar com sistema simulado, em refluxo, utilizando óleo mineral como carga base, contaminando-o com teores de compostos inorgânico de enxofre e compostos orgânicos de enxofre, de modo a reproduzir os valores de contaminação do sistema de retortagem dos folhelhos pirobetuminosos. Neste estudo, foram avaliadas as temperaturas de operação que pudessem descrever o processo de retortagem de folhelhos, sendo utilizados os valores de 235 °C, 325 °C e 410 °C.

Para avaliação das condições de corrosão e superfície do aço inoxidável AISI 304L foram utilizadas as seguintes técnicas.

- Microscopia Eletrônica de Varredura, para avaliar a condição da superfície em função da ação dos meios corrosivos.
- Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X, para analisar qualitativamente a superfície após ação corrosiva.
- Difração de Raios-X, para estudar a superfície do material após corrosão e avaliar os produtos formados pela identificação das fases cristalinas formadas, bem como suas características químicas.
- Ensaios de Polarização, para avaliar e estudar as características eletroquímicas da superfície do material avaliado, em meio não aquoso, utilizando-se dos próprios meio reacionais e mistura de solventes orgânicos.

Assim, têm-se como os objetivos específicos deste estudo:

- A. Compreender como a temperatura influencia o processo corrosivo no processo de retortagem de folhelhos pirobetuminosos.
- B. Estudar como o enxofre, encontrado em compostos orgânicos e inorgânicos, atua no processo de corrosão sobre aço inoxidável AISI 304L em condições simulando a retortagem de folhelhos pirobetuminosos.

Para melhor compreender este estudo, a dissertação foi dividida em capítulos. Na primeira parte têm-se a Introdução, onde se faz a apresentação do trabalho e os objetivos a serem alcançados. Em seguida, é feita uma Revisão Bibliográfica, no Capítulo 1, a fim de propiciar uma fundamentação teórica e acadêmica dos processos e assuntos relacionados com o trabalho. No Capítulo 2 são apresentados os Materiais e Métodos, onde é feita a descrição de metodologia e equipamentos aplicados ao estudo. O Capítulo 3 (Resultados e Discussão) mostra os resultados obtidos através das técnicas de análise, as discussões e avaliações destes resultados, bem como sua inserção no cenário de pesquisa sobre o tema da dissertação. Finalmente, apresenta-se no Capítulo 4, as Conclusões e as Sugestões de trabalhos futuros, bem como trabalhos apresentados em congresso. Todas as

Referências usadas nesta dissertação estão dispostas nas Referências Bibliográficas.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

1.1 Folhelhos pirobetuminosos.

Devido às necessidades crescentes de fontes de combustíveis e derivados de petróleo, as grandes companhias petrolíferas e governos de países produtores de petróleo têm sistematicamente procurado executar ações para garantir tanto um aumento da produção como um aumento de reservas de petróleo que possam garantir esse fluxo crescente e necessário de produção. O consumo de carvão mineral, que com o advento uso do petróleo vinha se reduzindo, voltou a ser incrementado a partir da primeira crise do petróleo, na década de 1970, como alternativa energética. Investimentos têm sido também direcionados para a obtenção de insumos energéticos de origem vegetal. (FINE, 2007).

Os folhelhos pirobetuminosos, mais conhecidos como xistos pirobetuminosos, são alguns dos insumos energéticos que também voltaram a ser explorados após a primeira crise do petróleo, sendo considerados como uma opção para o fornecimento de petróleo. (VICTER, 2008). Folhelhos pirobetuminosos são formações geológicas com acúmulo de matéria orgânica, que por processo geológico, não sofreu suficiente ação da temperatura a fim de que esta matéria orgânica fosse convertida em petróleo (RODRIGUES, 1995). As formações geológicas de folhelhos são sedimentares, compostas de argila, quartzo, carbonatos, sulfatos, sulfetos, sílica e matéria orgânica, dependendo do ambiente de deposição e idade geológica. Esta composição é bem variada, tanto na profundidade quanto na extensão do depósito.

Como a matéria orgânica encontrada nas formações de folhelhos não sofreu aquecimento suficiente de modo a gerar petróleo, há necessidade de fornecer uma quantidade de energia para conversão desta matéria orgânica em petróleo, a fim de produzir material economicamente viável. Tal material torna-se uma boa alternativa para a produção de produtos como combustíveis, nafta, GLP, além de produzir enxofre e diversos insumos e aditivos principalmente para indústria de asfalto (PETROSIX, 2010).

As ações iniciais para a exploração de folhelhos pirobetuminosos vêm sendo usadas anteriormente à exploração de petróleo e o processamento dos folhelhos foram iniciados juntamente com os trabalhos de exploração do carvão mineral durante a primeira revolução industrial (RODRIGUES, 1995). As dificuldades

inerentes aos diversos processos, notadamente os altos custos de mineração e de recuperação de solos minerados, contribuíram para dificultar a expansão dessa atividade, bem como a abundância das reservas de petróleo e o desenvolvimento destas indústrias. Após o evento que passou a ser denominado "segundo choque do petróleo", ocorrido na década de 1970, a elevação dos preços do petróleo serviram como incentivo para ações mais intensas na exploração dos folhelhos pirobetuminosos. (FINE, 2007). Assim, diversos países não produtores de petróleo de fonte convencional ou com baixas reservas, exploram esta alternativa de obtenção de derivados de petróleo, com processamentos dos mais variados para folhelhos, carvão e hulha. (VICTER, 2008).

A Figura 1 mostra a localização das principais reservas de folhelhos pirobetuminosos pelo mundo e os principais países que contêm tais reservas.



Figura 1: Distribuição dos principais países e reservas de folhelhos.

Fonte: <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/oxisto/index.asp>.

O Brasil apresenta reservas das mais variadas, sendo sua concentração na área de maior exploração encontrada no sul do país, na Formação Irati (Santa Catarina, Paraná, Rio Grande do Sul).

Na Figura 2, pode ser vista a distribuição das reservas de folhelhos pirobetuminosos no Brasil. Verificam-se a larga extensão dessas localidades, os estados onde se encontram reservas e possibilidades de exploração deste recurso,

dependendo sempre de avaliação econômica e levantamentos de impacto ambiental.



Figura 2: Distribuição das principais reservas de folhelhos pirotetuminosos no Brasil. 1.Irati-PR/SC/RS; 2.Vale do Paraíba-SP; 3.Maraú-BA ;4.Formação Santa Brígida-BA; 5.Alagoas; 6.Ceará; 7.Codó-MA e 8.Curuá-PA/AM/AP.

Fonte: <http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/xisto.html>.

Como são mostradas na Figura 2, as formações de folhelhos seguem a seguinte distribuição segundo sua idade geológica. (CEPA,1999).

1. Folhelho PERMIANO -> Formação Irati – Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.
2. Folhelho TERCIÁRIO -> Vale do Paraíba – São Paulo.
3. Folhelho CRETÁCEO -> Maraú – Bahia.
4. Folhelho PERMIANO -> Formação Santa Brígida – Bahia.
5. Folhelho CRETÁCEO -> Alagoas.
6. Folhelho CRETÁCEO -> Ceará.
7. Folhelho CRETÁCEO -> Formação Codó-Maranhão.
8. Folhelho DEVONIANO -> Formação Curuá-Pará, Amazonas e Amapá.

Devido à grande variação de cada formação geológica, e suas composições básicas, principalmente em termos de matéria orgânica, faz-se necessário determinar as condições e áreas ideais de extração. Para isso, utiliza-se a análise estratigráfica do terreno, de modo a caracterizar em perfil, as quantidades de carbono orgânico de cada formação rochosa, verificando a possibilidade de presença de material economicamente viável para exploração de folhelho (BERGAMASCHI, RODRIGUES e PEREIRA, 2010).

Na Figura 3 apresenta-se, como exemplo, um perfil estratigráfico de uma área da Formação Irati, chamada Paleosul 5. Esta figura mostra a condição da rocha, através de testemunho, isto é, uma amostragem do conteúdo rochoso com auxílio de sonda, retirando uma amostra de forma cilíndrica e que, após análise, descreve a composição de rochas de acordo com a profundidade (FONSECA, 2005). A Formação Irati fica delimitada entre as profundidades de 37,5 m e 85,0 m.

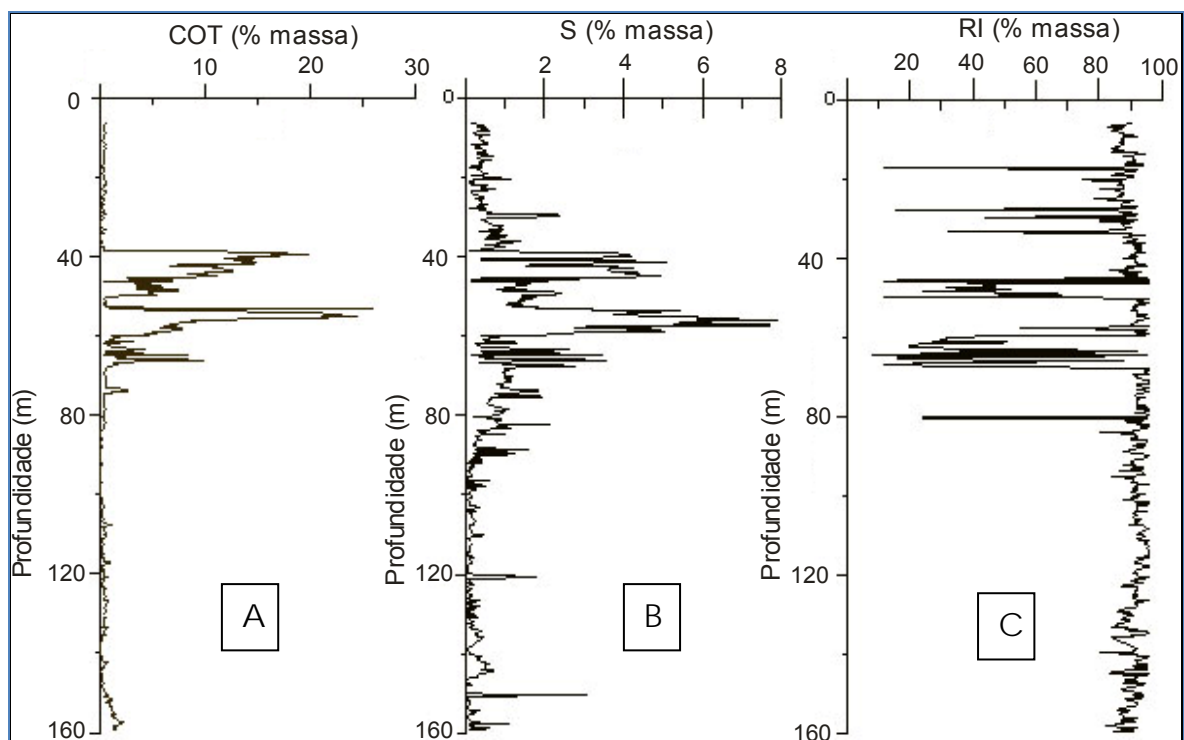


Figura 3: Perfil estratigráfico da área Paleosul 5 SM-PR. Análise de material em termos de: (A) % massa Carbono Orgânico Total (COT); (B) % massa Enxofre (S) e (C) % massa Resíduo Inorgânico (RI).

Fonte: Adaptado de FONSECA, 2005.

Observa-se, na Figura 3-A, a composição da matéria orgânica, que é a reserva de material que pode ser processado para geração de derivados de

petróleo. É possível verificar que elevados teores de enxofre são detectados concomitantemente quando a matéria orgânica está presente (Figura 3-B). Este enxofre é oriundo de fontes mineral e orgânica, estando presente em maior quantidade na forma de compostos inorgânicos de enxofre. Nota-se que a concentração de enxofre e de matéria orgânica é bem variada com a profundidade e, também, com a localidade, sendo difícil fixar valores específicos. Considera-se, portanto, faixas médias de valores.

No caso da Formação Irati, tem-se uma faixa de profundidade aproximadamente 6,5 m (entre 40,0 m e 46,5 m da superfície) com valor de enxofre de 4 % (em massa) e 12 % (em massa) de carbono orgânico total, sendo esta a faixa de trabalho de interesse atual por parte da Petrosix, subsidiária da PETROBRÁS S/A, responsável pela produção de derivados de folhelhos no Brasil. Apresenta-se nesta formação uma segunda área de trabalho, porém de menor interesse comercial, de aproximadamente 3,5 m (entre 56,0 m e 60,0 m), contendo cerca de 6,5 % (em massa) de enxofre e 15 % (em massa) de carbono orgânico total. (EPIFANIO, 2009).

Diversos pesquisadores (FERREIRA *et al*, 2007; BURNAHM e TAYLOR, 1982; FRUCHTER *et al*, 1980; ARRO, PRIKK e PIHU, 2003), buscaram caracterizar e identificar a distribuição de composição química, principalmente em termos de enxofre e matéria orgânica, nos diversos materiais gerados no processamento do folhelho pirobetuminoso, como GLX (gás liquefeito de xisto), gasóleo, água de retortagem e resíduo sólido de retortagem. Todos concordam que essa caracterização é difícil, devido à complexidade mineral, bem como a grande variação entre reservas, até mesmo em uma única localização.

A distribuição típica de enxofre nos derivados de folhelhos após processamento, obtida por estes autores, é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Análise de faixas de composição típica, em termos de enxofre, nos folhelhos pirobetuminosos e produtos de processamento.

| Folhelho (% massa) | Resíduo de Retortagem (% massa) | Óleo de Retortagem (% massa) | Água de Retortagem (% massa) | Gás de Retortagem (% massa) |
|-----------------------|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 0,6 a 4 | 70-80 | 8-15 | 0-2 | 12-17 |

Fonte: Adaptados dos valores de Ferreira *et al* (2007), Burnahm e Taylor (1982), Fruchter *et al* (1980) e Arro, Prikk e Pihu (2003).

É possível verificar, conforme já mencionado, a grande variação de teores de enxofre nos folhelhos pirobetuminosos, tendo em vista sua origem, formação e localização, tanto em termos de profundidade como de posição geográfica. Os valores da Tabela 1 servem como base de avaliação do folhelho pirobetuminoso da Formação Irati e da distribuição do enxofre nos diversos produtos formados a partir do processamento desse folhelho.

1.2 Processamento de folhelhos pirobetuminosos.

Para o processamento do folhelho pirobetuminoso, utiliza-se processo de mineração de lavra a céu aberto. (OLIVEIRA, 2008). Na Figura 4, pode-se ver um detalhe da Formação Irati mostrando a disposição do solo para um processamento de mineração que segue padrões de trabalho em lavras a céu aberto.



Figura 4: Detalhe da mina de extração da formação de Irati.
Fonte: EPIFANIO, 2009.

É possível notar as duas áreas, camada superior (6,5 m) e camada inferior (3,5 m), de onde é feita a retirada de folhelhos para o processamento industrial. A camada superior é a de maior interesse econômico, pelo fato de apresentar maior espessura. Isso facilita o processamento, além de evitar a coleta de material inerte. A camada inferior tem espessura pequena e apresenta teores de matéria orgânica maior, embora seja de maior dificuldade de mineração. As demais camadas (solo, argila, rocha intermediária e a camada intermediária) são materiais inertes que não têm valor comercial, servindo apenas para recomposição do solo após o processo de mineração. (EPIFÂNIO, 2009)

O processamento do folhelho pirobotuminoso pode ser dividido em duas etapas básicas: extração e tratamento do minério, e o processamento propriamente dito, também chamado retortagem. As técnicas de tratamento do minério podem ser divididas em duas categorias (QIAN e WANG, 2006):

- Técnicas de superfície (*ex situ*): quando o folhelho é retirado do solo por mineração convencional e processado em instalações de superfície. Processo em uso no Brasil e na maioria dos países que processam folhelhos.

- Técnica de subsuperfície (*in situ*): quando os derivados de folhelho são retirados do solo e processados no próprio local da jazida. Neste processo os derivados de folhelhos sejam extraídos diretamente do solo sem a necessidade de mineração do local. Normalmente é injetado vapor superaquecido e sobre pressão na formação rochosa, gerando os derivados de folhelhos dentro da própria rocha e sendo extraídos junto com o vapor. Este processo vem sendo desenvolvido, principalmente nos Estados Unidos, devido aos problemas ambientais comuns às atividades de mineração convencional, porém ainda sem aplicação industrial de grande escala.

Na Figura 5 tem-se o esquema do processamento do folhelho pirobotuminoso usado na Formação Irati, onde é possível ter uma ideia do tratamento de minério efetuado *ex situ*. O material retirado por lavra segue para tratamento do minério de superfície, onde é britado e classificado de modo que o folhelho tenha uma granulometria entre 11 mm e 85 mm. Esse tratamento visa proporcionar melhor eficiência no processamento de retortagem, ou seja, melhor extração de derivados por pirólise. As características principais do folhelho após tratamento são (PETROSIX, 2010):

- Densidade aparente: 1,17 t/m³.
- Tamanho máximo da partícula (material britado): 85 mm.
- Umidade média: 5,0 % (em massa).

O minério nestas condições é processado com a finalidade de aproveitamento da energia ou do material contido no folhelho.

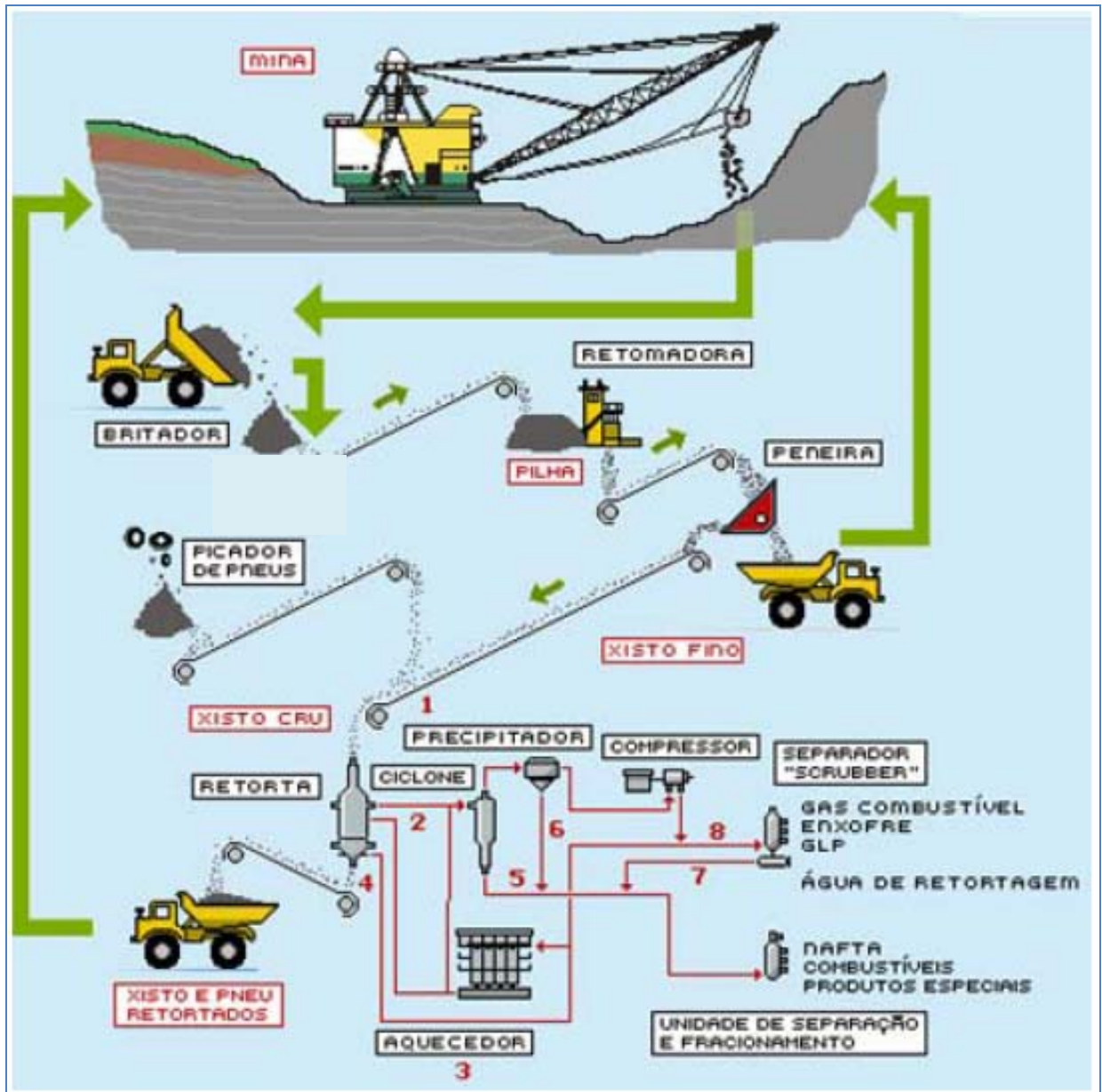


Figura 5: Esquema resumido do processamento de folhelhos pirotetuminosos (PETROSIX, 2010.)

Fonte: <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/oxisto/index.asp>.

Três tipos de processamento são geralmente empregados, sendo selecionados em função das características e da forma de deposição do folhelho, do

tipo do produto que se deseja obter e de outros fatores operacionais e econômicos associados (QIAN e WANG, 2006):

- Processo de combustão – em uso principalmente pela Estônia, Canadá e Estados Unidos;
- Processo de gaseificação – em uso principalmente pela China e Estados Unidos;
- Processo de retortagem ou pirólise – em uso principalmente pela Estônia, Estados Unidos e Brasil.

Como não é o objetivo desta dissertação tecer comentários mais profundos sobre os processamentos anteriormente citados, será apresentada aqui uma breve descrição dos mesmos. Para maior detalhamento destes processos, sugerem-se as referências Qian e Wang (2006), e Petrosix (2010).

1.2.1. Processo de combustão.

A combustão é um processo de oxidação rápida, em alta temperatura, dos elementos combustíveis contidos no folhelho, de forma a liberar a energia química sob forma de calor. O processo visa primordialmente a geração de energia, embora sejam formados outros subprodutos. Os calores gerados, que normalmente acompanham o resíduo e o gás de combustão, são recuperados sob as mais variadas formas, e destinam-se basicamente a processos de aquecimento, geração de vapor ou geração de termoelectricidade.

Na Figura 6, observa-se o diagrama do processo de combustão, onde se gera energia elétrica, sendo o vapor gerado em excesso, aproveitado em outros processos para aquecimento. (PETROSIX, 2010).

Tendo em vista a presença de compostos sulfurados, como sulfetos e derivados organossulfurados, durante o processo de combustão, há a formação de compostos poluentes como o SO_x nas correntes gasosas, os quais devem ser eliminados antes de serem lançados na atmosfera. Existem várias metodologias que permitem a remoção destes compostos que, apesar de onerarem o conjunto, produzem subprodutos à base de enxofre, que são matérias-primas para fertilizantes e outras indústrias. A cinza da queima também é aproveitada como matéria química na fabricação de cimentos. (QIAN e WANG, 2006; MELLO, 2007 e PETROSIX, 2010).

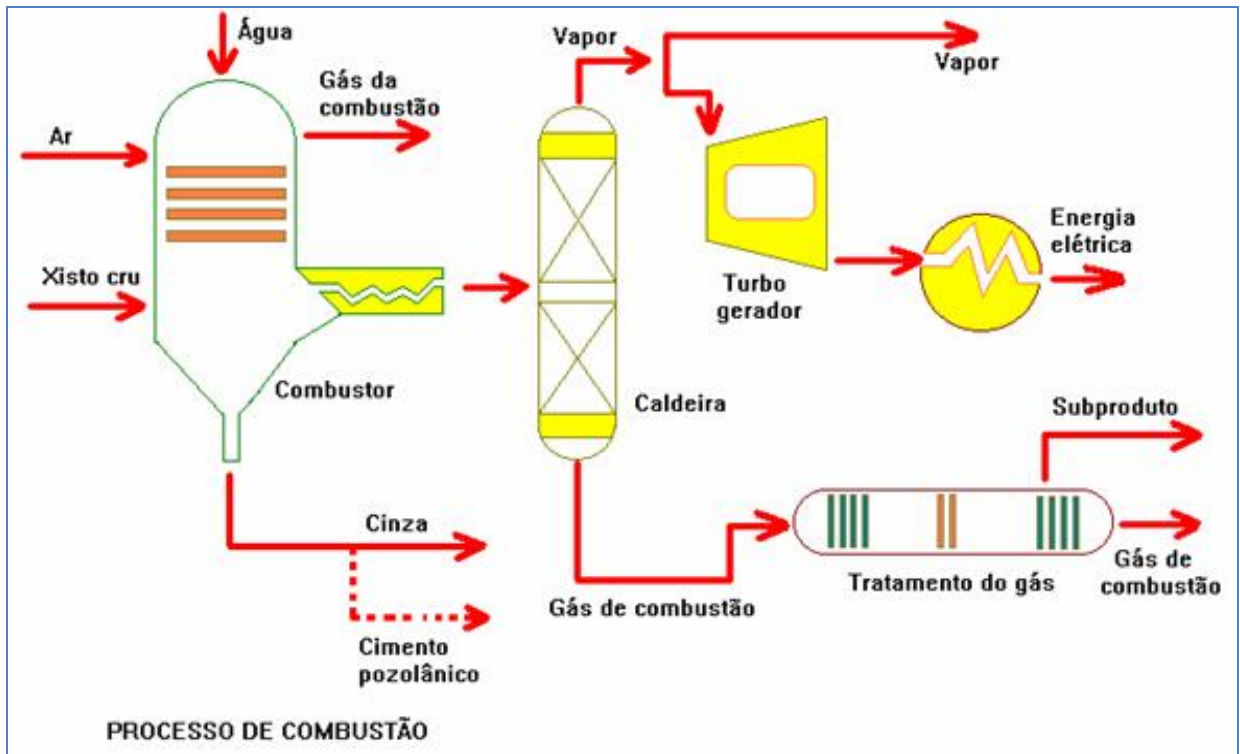


Figura 6: Diagrama do processamento de folhelhos por processo de combustão.
Fonte: Base dados PETROSIX, 2010.

1.2.2. Processo de gaseificação.

O folhelho, à semelhança de outros combustíveis fósseis, constitui-se numa fonte natural de matéria orgânica e por isso pode ser aproveitado no processo de gaseificação. O processo de gaseificação visa, fundamentalmente, a obtenção de gases a partir de uma fonte de carbono orgânico existente em material sólido. O produto deste processamento resulta da reação entre a matéria orgânica e um agente gaseificante. Os gases produzidos, de fácil manuseio, são aproveitados para fins energéticos ou na indústria petroquímica. (QIAN e WANG, 2006 e PETROSIX, 2010)

Dependendo do tipo do folhelho, o agente gaseificante e o nível térmico do processo são ajustados, obtendo-se diversos tipos de gases para diferentes aplicações. Na Tabela 2 estão descritas as características de dois tipos de gases que podem ser formados no processamento de folhelhos por gaseificação.

Tabela 2: Características do gás formado no processo de gaseificação, em função do agente gaseificante.

| GÁS DE GASEIFICAÇÃO DO FOLHELHO | | |
|---|-------------------------------|-------------------------------|
| Produto | Gás de baixo poder calorífico | Gás de médio poder calorífico |
| N ₂ %(em volume) | 40/50 | - |
| CO %(em volume) | 14/30 | 20/60 |
| H ₂ %(em volume) | 16/25 | 30/50 |
| CO ₂ %(em volume) | 4/15 | 6/30 |
| CH ₄ %(em volume) | 0/6 | 9/10 |
| Poder Calorífico (Kcal/m ³) | 800 – 1600 | 2700 – 3600 |
| Agente Gaseificante | Vapor d'água + ar | Vapor d'água + oxigênio |

Fonte: Base de dados PETROSIX, 2010.

É importante ressaltar que diversos tipos de agentes gaseificantes podem ser usados em função do seu poder gaseificante, facilidade de produção de gás a partir de folhelhos, sendo os principais:

- Ar e Vapor.
- O₂ e Vapor.
- H₂ e Vapor.
- Vapor apenas.

Na Figura 7 é apresentado o diagrama de blocos para este tipo de processamento. Conforme pode ser visto no diagrama, o processo de gaseificação é uma excelente fonte de gás combustível para geração de energia e gás de síntese para petroquímicas e fertilizantes.

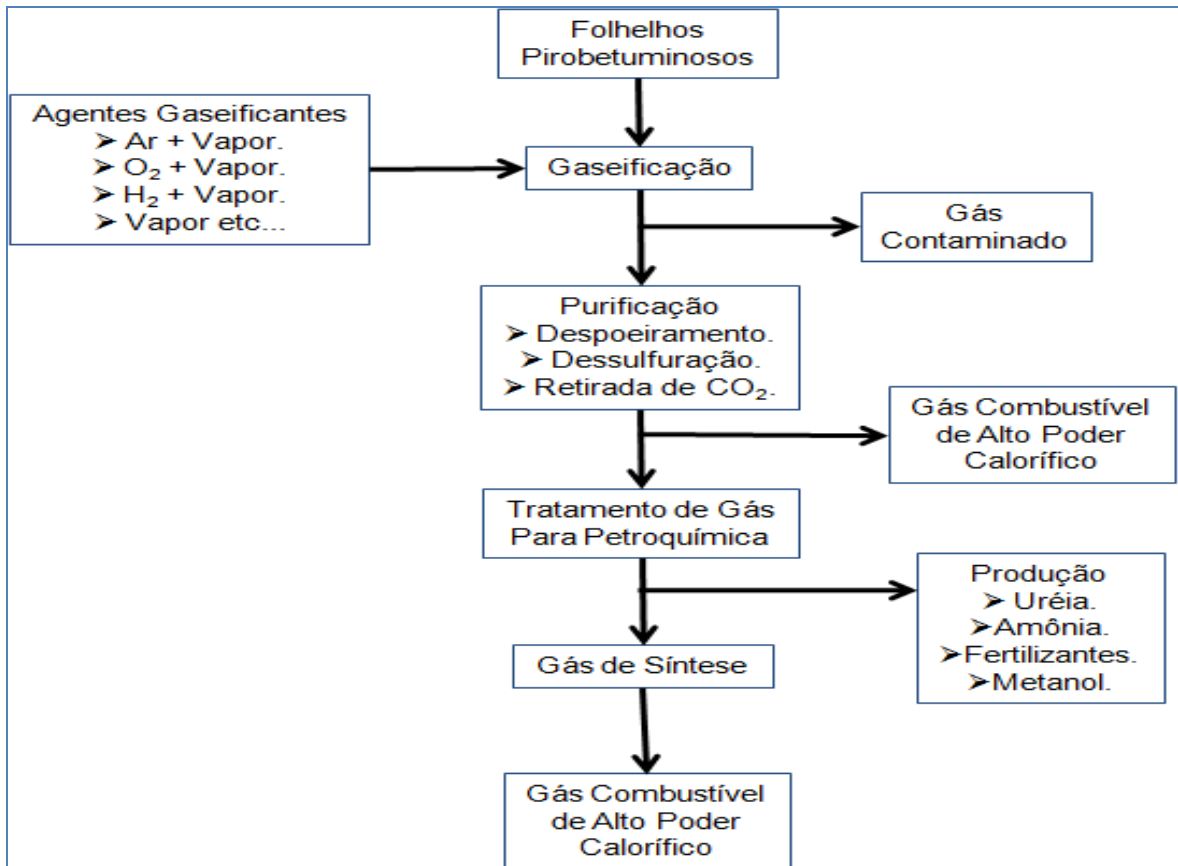


Figura 7: Diagrama de bloco do processamento de folhelhos por processo de gaseificação.

Fonte: Base dados PETROSIX, 2010.

1.2.3. Processo de retortagem.

Na Figura 8 é apresentado o esquema do processo de retortagem da unidade U-230 da Petrosix em São Mateus do Sul – PR, subsidiária da Petrobras S/A, que processa folhelhos para obtenção de derivados de petróleo.

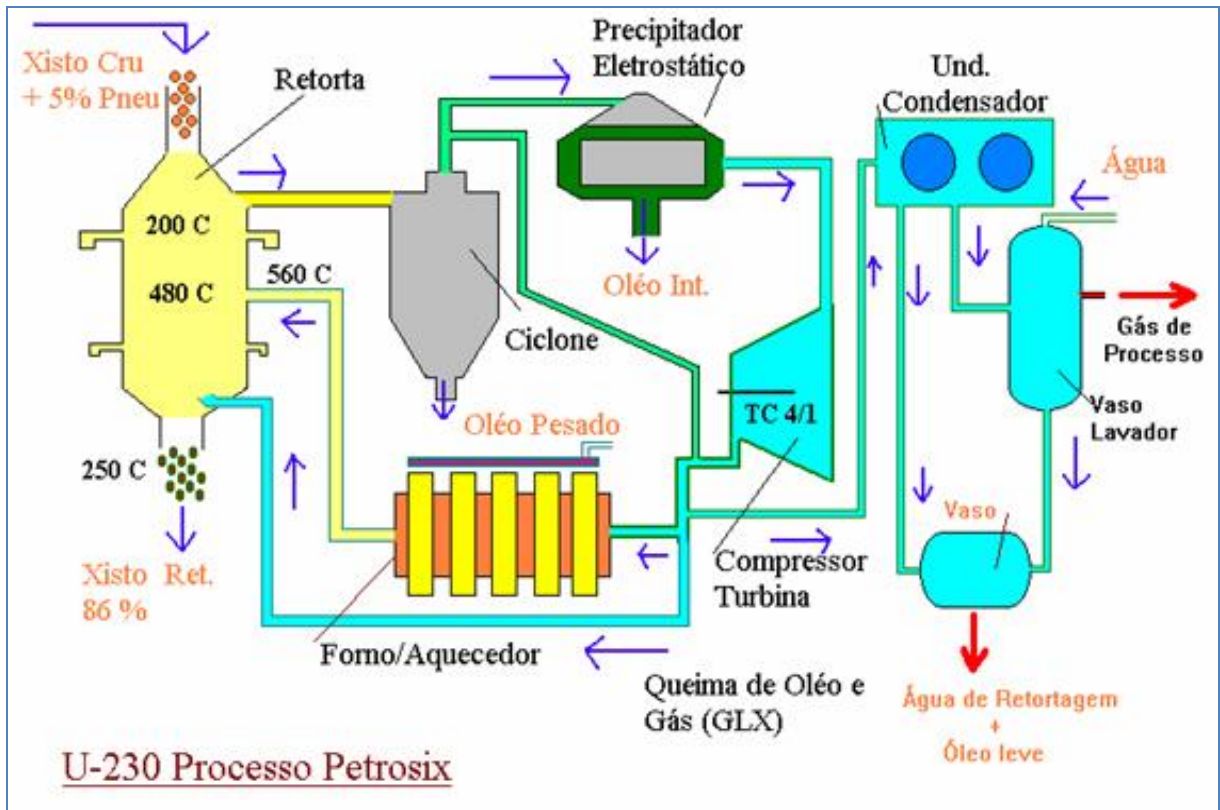


Figura 8: Diagrama do processamento de folhelhos por processo de retortagem – Unidade U-230 Petrosix.

Fonte: Base dados PETROSIX, 2010.

De acordo com os dados da Petrosix, o folhelho processado e classificado na unidade de preparação de sólidos é adicionado e misturado a uma carga de pneus usados pré-triturados, com proporção de 95/5 (folhelho/pneu). Esta é uma excelente alternativa de destinação dos pneus usados, conforme orienta o CONAMA (1999) e o IBAMA (2002). A mistura é alimentada continuamente pela parte superior da retorta por meio de um mecanismo que permite a selagem do vaso e, ao mesmo tempo, a distribuição de carga de uma maneira uniforme no topo do leito de folhelho no interior da retorta. (EPIFÂNIO, 2009).

O escoamento da mistura reacional se dá por gravidade, atravessando as zonas de secagem (topo da retorta, 200 °C), aquecimento (zona intermediária entre o topo e injeção de gases, 350 °C), retortagem (zona de injeção de gases, 480 °C) e resfriamento (zona baixa da retorta, 250 °C). Na zona de retortagem, o folhelho sofre uma decomposição térmica, liberando a matéria orgânica nele contida sob a forma de óleo e gases.

O calor de retortagem é suprido por uma corrente gasosa a temperatura elevada (reciclo quente, com temperatura de 560 °C), que entra no nível médio da retorta (zona de retortagem), onde se mistura com uma segunda corrente, que é injetada pelo fundo da retorta (reciclo frio, com temperatura de 250 °C), tendo como finalidade a recuperação do calor sensível do folhelho que foi retortado.

Nas zonas de secagem e aquecimento, a massa gasosa ascendente cede calor para o folhelho, resfriando-se e resultando na condensação de vapores de óleo e na conseqüente formação de uma fina neblina, que é captada pelos ciclones e pelo precipitador eletrostático, constituindo o óleo pesado do processo.

O gás, que contém cerca de 1 % (em volume) de H₂S, isento de neblina, passa então para o compressor, dividindo-se em três correntes:

- Corrente de reciclo frio -> que retorn para o fundo da retorta.
- Corrente de reciclo quente -> aquecida em forno a 600 °C, retornando para a retorta na zona de retortagem.
- Corrente condensável -> última corrente enviada a um condensador, onde se separa a fração condensável que constitui o óleo leve.

O folhelho exaurido da matéria orgânica é retirado do fundo da retorta através de um sistema de selagem hidráulica, onde se incorpora água para o resfriamento e posterior rejeito. O mesmo, depois de resfriado é devolvido à área minerada a ser reabilitada.

Os gases incondensáveis, efluentes deste sistema, são encaminhados para Unidade de Tratamento de Gás para a recuperação de GLX (Gás Liquefeito de Folhelho), dessulfuração de enxofre e produção do gás combustível.

Atualmente, o óleo produzido no Brasil é vendido diretamente para as indústrias e também para a Refinaria de Araucária - Petrobras. Todo o óleo leve (nafta) é processado pela refinaria, produzindo gasolina. O GLX e o enxofre são vendidos diretamente para terceiros. (EPIFÂNIO, 2009)

Atualmente, existem cinco tipos de processamento de folhelhos por retortagem mundialmente empregados: *Chinese Generator*, *Kiviter*, *Galoter* e *Alberta Taciuk* (QIAN e WANG, 2006), além do, desenvolvido pela Petrosix – Brasil, que foi descrito. As principais características destes processamentos são apresentadas na Tabela 3. É importante ressaltar que dentre estes processamentos, aquele

desenvolvido pela Petrosix apresenta o melhor aproveitamento energético, além da obtenção de produtos mais nobres, como nafta e óleo leve, bem como a recuperação de enxofre, a partir do H_2S gerado pelo processamento do folhelho. Devido à sua eficiência, este processo vem sendo vendido a diversos países como Canadá e EUA. (VICTER,2008).

Tabela 3: Principais características dos processos de retortagem comercialmente em uso mundialmente.

| Características | <i>Chinesa Generator</i> | <i>Kiviter</i> | <i>Galoter</i> | <i>Alberta Taciuk</i> | Petrosix |
|--------------------------|---|--|---|---------------------------------------|---|
| Processamento Ton/dia | 100 | 1000 | 3000 | 6000 | 6200 |
| Configuração | Cilíndrico Vertical | Cilíndrico Vertical | Cilíndrico Horizontal | Cilíndrico Horizontal | Cilíndrico Vertical |
| Processo | Redutor | Oxidativo | Oxidativo | Oxidativo | Redutor |
| Eficiência (%) | 65 | 75-80 | 85-90 | 85-90 | 90 |
| Principais Produtos | Combustível de baixa caloria, Gás, Coque. | Combustível de baixa caloria, Químicos, Gás, Coque. | Combustível de alta caloria, Gás, Químicos, Coque. | Óleo leve, Óleo Pesado, Gás. | Combustível de alta caloria, Gás, Nafta, Óleo Leve, Enxofre. |

Fonte: Adaptado de QIAN e WANG, 2006.

No processo petrosix, devido a elevada formação de H_2S , este é oxidado de forma a gerar enxofre, sendo este um importante subproduto deste processo. Nos demais processamentos, sendo principalmente oxidativos, não há formação de H_2S , logo não havendo formação de enxofre como subproduto.

Esta dissertação tratará dos problemas de corrosão do aço inoxidável que ocorrem em processamento de folhelhos pirobetuminosos por processo de retortagem. Contudo, em função da similaridade dos meios reacionais e da pouca quantidade de dados sobre corrosão de aços inoxidáveis no meio escolhido, algumas analogias serão efetuadas entre a corrosão no processamento de folhelhos e o processamento de petróleo.

1.3 Estudos de Corrosão em Processo de Retortagem e Processamento de Petróleo.

Segundo Gentil (2003), os materiais em geral, podem apresentar processos corrosivos dependendo do meio onde estejam aplicados. Diferentes tipos de processos de corrosão podem ser observados, sendo estes:

- ✓ Processo eletroquímico: onde ocorrem reações químicas que envolvem transferência de carga e elétrons através de uma interface entre o material/eletrólito.
- ✓ Processo químico: onde ocorrem reações químicas diretas, entre o material metálico e/ou não-metálico, com o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica.

Como os processos corrosivos são muito variados e dependem do material estudado, de condições operacionais de processo e dos meios onde estes materiais estão expostos, o estudo destes fatores é primordial de modo que seja possível compreender os fenômenos. No processamento de folhelhos pirobotuminosos (retortagem), o meio corrosivo é orgânico, apresentando baixa condutividade. Logo, espera-se que os processos de corrosão devam ser predominantemente químicos.

Estudos de Cabó (2001) mostraram que na indústria do petróleo, carvão e folhelhos, bem como o processamento destes produtos, o aço inoxidável é o material mais empregado. O tipo de aço inoxidável utilizado em cada caso depende da temperatura de operação: os aços ferríticos são utilizados em condições de temperatura acima de 600 °C; os aços austeníticos têm emprego em temperaturas abaixo de 600 °C, devido a problemas de sensitização, que é a precipitação de carbeto de elementos de liga (no caso, cromo, principalmente) nos contornos de grão, em função da temperatura de trabalho. Os aços sensitizados, quando estão em contato com determinados meios, em particular meios ácidos sofrerão corrosão. Como o empobrecimento do cromo ocorre nas adjacências dos contornos de grão, esse tipo de corrosão é conhecido como corrosão intergranular. (CABÓ, 2002).

Devido às condições operacionais, temperatura e pressão da retortagem, a retorta e as partes de sustentação do sistema são normalmente construídas com

aço inoxidável austenítico. (FOFANO, SOUZA e SUSIN, 2002). É válido ressaltar, contudo, que atualmente o uso de aço duplex vem aumentando, com o desenvolvimento de novas ligas comerciais. (CABÓ, 2002).

1.3.1 Principais agentes corrosivos para aços inoxidáveis na indústria do petróleo e no processamento de folhelhos.

Cabó (2002) descreve os principais agentes corrosivos dos aços inoxidáveis presentes na indústria do petróleo:

- ✓ Hidrogênio.
- ✓ Cloretos.
- ✓ Ácidos politiônicos.
- ✓ Ácidos naftênicos.
- ✓ H₂S.

O hidrogênio geralmente causa problemas nos processos de hidrogenação, onde é utilizado para tratamento de correntes de derivados de petróleo, principalmente na redução de enxofre. Pode ocorrer a possibilidade de difusão do hidrogênio atômico na estrutura dos aços inoxidáveis causando corrosão por fragilização por hidrogênio, principalmente em estruturas ferríticas, quando se trabalha com altas temperaturas. Outro inconveniente do hidrogênio é a ação sobre camadas de sulfetos compactas normalmente mais estáveis, promovendo porosidade por difusão nestes depósitos e facilitando com isto a penetração de agentes corrosivos. (CABÓ, 2002 e GENTIL, 2003).

Os cloretos estão associados a três formas de corrosão nos aços inoxidáveis: corrosão sob tensão, corrosão por pites e corrosão por frestas. (GENTIL, 2003). Os diferentes tipos de aços inoxidáveis comportam-se diferentemente em relação aos meios contendo cloreto: enquanto os aços inoxidáveis ferríticos são imunes à corrosão sob tensão em meios com cloretos, não necessitando de tratamentos térmicos posteriores à fabricação para conseguir esta imunidade, os aços austeníticos são menos resistentes a este tipo de corrosão. Quanto à resistência à corrosão por pites e por frestas, o melhor desempenho pode ser verificado para os aços inoxidáveis austeníticos, principalmente devido à facilidade de repassivação destes aços. Por outro lado, os aços ferríticos necessitam conter molibdênio e ser estabilizados para obter alta resistência à corrosão. Ainda assim, os baixos teores

de níquel presentes nestas ligas fazem com que sua capacidade de repassivação seja menor que a dos austeníticos. (CABÓ, 2002 e GENTIL, 2003).

Os ácidos politiônicos têm sua formação relacionada a ambientes onde há presença e/ou evolução de H_2S , em água e pressões de moderadas a altas, acima de 2 atm. Estas condições são muito comuns nos mais diversos processos da indústria de petróleo. Tais ácidos atacam principalmente os aços inoxidáveis austeníticos quando sensitizados, devido à formação de precipitados de carbeto de elementos de liga (no caso, cromo, principalmente) nos contornos de grão, em função da temperatura de trabalho. Já os aços inoxidáveis ferríticos estabilizados não sofrem sensitização e assim não estão sujeitos à corrosão pela ação dos ácidos politiônicos. (CABÓ, 2002 e GENTIL, 2003).

Os ácidos naftênicos compreendem uma mistura complexa de ácidos carboxílicos que ocorre naturalmente no petróleo no mundo todo, como produto de sua extensiva oxidação. Essa mistura pode conter uma mistura complexa de ácidos carboxílicos, com grande variedade de estruturas, variando dos ácidos saturados alifáticos até aqueles aromáticos e poliaromáticos, podendo também apresentar em sua estrutura outros átomos, como por exemplo, enxofre e nitrogênio (CLEMENTE e FEDORAK, 2005; RIAHI, POURHOSSEIN e GANJALI, 2010). Os ácidos naftênicos presentes no petróleo e correntes de seus derivados têm ação corrosiva sobre os equipamentos do processo de refino, diminuindo sua durabilidade e desempenho.

Estudos desenvolvidos por diversas empresas de petróleo mostraram que teores de acidez (medidos na forma de Índice de Acidez Total - IAT) acima de 0,5 mg de KOH/g podem gerar corrosão. Correntes de derivados de petróleo com valores de IAT acima de 2 mg de KOH/g exigem que os aços inoxidáveis utilizados em contato com estes produtos possuam teores mais elevados de Cr, Mo e Ni. Este modo de corrosão depende do tipo de ácido naftênico presente no meio.

Normalmente, ácidos de menor massa molar e de maior grau de dissociação, como os ácidos acético, cítrico, fórmico, láctico e oxálico, por exemplo, têm ação corrosiva diminuída em aços inoxidáveis austeníticos, sendo mais prejudiciais aos aços ferríticos. Os ácidos de alta massa molar não oferecem problemas de corrosividade para ambos os tipos de aços inoxidáveis, devido seu baixo grau de dissociação. Os maiores problemas, portanto, são verificados com os ácidos de massa molar intermediária (CABÓ, 2002 e YÉPEZ, 2003).

O H_2S ataca os aços em geral, inclusive os aços inoxidáveis, formando camadas superficiais de sulfetos metálicos. A agressividade deste ataque diminui com o aumento do teor de cromo no aço, sendo considerados valores acima de 15 % (em massa) limites adequados para conferir proteção satisfatória, pois as camadas de óxidos formados (Cr_2O_3) passam a ser estáveis diminuindo a velocidade de difusão e ataque. Porém, em altas temperaturas, os elevados teores de cromo favorecem à sensitização, facilitando o processo de corrosão por H_2S . Os aços que contêm molibdênio em sua composição são mais resistentes à corrosão por H_2S , em função da formação de MoS_2 , o que ajuda a formar camadas mais compactas, melhorando sua proteção anticorrosiva. (CABÓ, 2002 e GENTIL, 2003).

Extrapolando estes dados para o processo de retortagem de folhelhos pirobetuminosos, é possível considerar que os problemas devido a cloretos são inexistentes, pois as concentrações de cloreto no meio de retortagem são praticamente nulas ($\ll 100$ ppb) (FERREIRA *et al*, 2007, BURNAHM e TAYLOR, 1982, FRUCHTER *et al.*, 1980, e ARRO, PRIKK e PIHU, 2003). O hidrogênio também não deve causar problemas de corrosão, pois na retortagem não ocorre a evolução e/ou a injeção deste gás, o que poderia gerar os problemas já citados.

Os ácidos naftênicos estão presentes na matéria orgânica que sofre pirólise. Porém, em sua maioria, são de massa molar maior, devido à baixa deterioração desta matéria orgânica (RODRIGUES, 1995) e, assim, de baixa ação corrosiva. É visto também que na pirólise de folhelhos as temperaturas são elevadas e os produtos formados são em sua maioria de alto peso molecular. Também como já visto os aços inoxidáveis austeníticos têm boa resistência a estes materiais. (SILVA, 2007 e YÉPEZ, 2005)

Os ácidos politiônicos podem ser formados no processo de retortagem devido à presença de água e H_2S em vários dos processos de retortagem anteriormente citados. Porém, no processo avaliado (Petrosix), este ácido tem sua incidência reduzida, visto que, neste tipo de processamento o folhelho sofre uma secagem na zona de entrada da retortagem, em temperaturas de 200 °C. Além disso, como a pressão de trabalho é atmosférica, mesmo com a presença de H_2S produzido na pirólise, a formação destes ácidos é desfavorecida, pois haveria a necessidade de pressões de moderadas a altas para que tais ácidos pudessem ser estabilizados (PETROSIX, 2010). No processo de retortagem, as temperaturas de trabalho variam na faixa de 200-480 °C. Assim, somente na zona de entrada de gases de reciclo

quente (560 °C – temperatura dos gases) a temperatura de trabalho seria próxima àquela que promove a sensitização da grande maioria dos aços inoxidáveis comerciais, como o aço inoxidável AISI 304L (NACE, 1997), o que poderia resultar em região propensa à corrosão por ácidos politiônicos, devido à temperatura neste ponto ser próxima à temperatura de sensitização do aço inoxidável AISI 304L. Porém, em função do que foi anteriormente exposto, a presença destes ácidos no processo em questão seria muito improvável. (CABÓ, 2002 e FOFANO, SOUZA e SUSIN, 2002).

No processo de retortagem, o H₂S gerado no processo pela decomposição de sulfetos e da pirólise da matéria orgânica pode ser considerado o maior agente corrosivo para o aço inoxidável. Como ressaltado anteriormente, o H₂S pode causar problemas de corrosão em grãos com formação de precipitados (aços sensitizados), além de atacar a própria liga. Aços inoxidáveis com alto teor de cromo são os mais resistentes ao ataque por H₂S, bem como aqueles estabilizados com molibdênio. Porém, quando sensitizados, mesmo estes aços têm sua resistência à corrosão prejudicada. Logo, a zona de retortagem, área de entrada do reciclo quente, seria a mais sensível a este ataque. (CABÓ, 2002; OLIVEIRA, 2008 e FOFANO, SOUZA e SUSIN, 2002).

1.3.2 Efeito da presença de compostos de enxofre na corrosão do aço inoxidável na indústria de petróleo e no processamento de folhelhos.

O enxofre é um elemento em comum no processamento de folhelhos e na indústria petrolífera, embora sua origem varie em cada caso. Na indústria de petróleo, os compostos orgânicos com enxofre e o H₂S estão mais presentes, enquanto no processamento de folhelhos a fonte inorgânica (mineral) é mais relevante. (BURNAHM e TAYLOR, 1982, e SPEIGHT, 2006).

Diversos autores vêm estudando os processos de corrosão do aço inoxidável, em presença de enxofre e derivados, que ocorrem nas indústrias de petróleo e petroquímica, principalmente, mas também naquelas de processamento de folhelhos (FOFANO, SOUZA e SUSIN, 2002; MELLO, 2007; NASCIMENTO *et al*, 2004; SILVA *et al*, 2005; OLIVEIRA, 2008 e YÉPEZ, 2005). Comparando os dois tipos de indústria, verifica-se que os estudos sobre o processamento de folhelhos pirobetuminosos são bastante limitados e pouco explorados. Isto ocorre porque tal processo é ainda pouco utilizado para obtenção de energia e de derivados de

petróleo, se comparados com aqueles presentes na indústria de petróleo e petroquímica. O processo de retortagem ainda é considerado como alternativo e com poucos investimentos. Em âmbito mundial, somente os países que estrategicamente possuem reservas elevadas de folhelhos pirobetuminosos e/ou tenham reservas de petróleo limitado ou inexistente, utilizam o folhelho como fonte de geração de produtos e energia (VICTER, 2010). Deste modo, os processos de corrosão que ocorrem na retortagem de folhelhos foram pouco estudados, sendo normalmente utilizados dados e informações extrapoladas dos estudos desenvolvidos na indústria petrolífera para as tomadas de decisão sobre paradas, limpeza e outras técnicas de mitigação e controle de corrosão (OLIVEIRA, 2008; SILVA e BRASIL, 2010; SILVA *et al*, 2005; PONTES e FOFANO, 1999; NASCIMENTO *et al*, 2004; MUDALI e NINGSHEN, 2002; MAINIER, SANDRES e TAVARES, 2007; MACHADO *et al*, 2006 e LEWAND, 2002).

Sabe-se, porém, que no processo de retortagem, bem como em outros processos da indústria do petróleo, em função da presença e do tipo de fonte de enxofre, ocorrem vários tipos de reações e estas facilitam a compreensão do processo corrosivo, sendo as mesmas discutidas mais adiante. As principais fontes de enxofre inorgânico e orgânico, presentes nos folhelhos estão descritas na Tabela 4, sendo sua maior concentração vinda da parte rochosa do folhelho. (BURNAHM e TAYLOR, 1982 e SPEIGHT, 2006).

Tabela 4: Fontes de enxofre encontradas no processo de retortagem de folhelhos.

| FONTE DE ENXOFRE | TIPO DE COMPOSTO QUÍMICO |
|------------------|---|
| Inorgânico | sulfetos de Ferro – Fe_xS_y |
| | sulfatos – $FeSO_4$, $CaSO_4$, $MgSO_4$, Na_2SO_4 , etc... |
| Orgânico | mercaptana (tiol) – R-SH |
| | tio-éster – R-S-R' |
| | di-tio-éster – R-S.S-R' |
| | tiofenos – Aromáticos contendo enxofre no anel |

R, R' = cadeia orgânica, podendo ser acíclica ou cíclica.

Fonte: Adaptado de Burnham e Taylor (1982).

Conforme avaliado por diversos autores (FERREIRA *et al.*, 2007; BURNAHM e TAYLOR, 1982; FRUCHTER *et al.*, 1980, e ARRO, Prikk e Pihu, 2003), a maior

concentração de enxofre nos folhelhos pirobetuminosos é de origem inorgânica, na forma de sulfetos, principalmente sulfetos de ferro. As formas de sulfetos de ferro que podem ser encontradas nos folhelhos são descritas na Tabela 5. (OLIVEIRA, 2008).

Tabela 5: Tipos de sulfetos de ferro (Origem Mineral) encontradas nos folhelhos pirobetuminosos.

| Substância | Mackinawita | FeS Cúbico | Pirrotita | Greigita | Smitita | Marcassita | Pirita |
|-------------------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------------|
| Fórmula | $\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$ | FeS | $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ | Fe_3S_4 | $\text{Fe}_{(3+x)}\text{S}_4$ | FeS_2 | FeS_2 |
| Varição Estequiométrica | x = 0,057 a 0,064 | 1/1 | x = 0,14 a 0,00 | 3/4 | x = 0 a 0,25 | Deficiente em S | Deficiente em S ou Fe |

Fonte: Adaptado de Oliveira (2008).

Segundo Smith e Miller *apud* Oliveira (2008), basicamente nos casos de sínteses de sulfetos de ferro (exceto na síntese de smitita, $\text{Fe}_{(3+x)}\text{S}_4$) a mackinawita ($\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$) é o composto inicialmente produzido e a grande maioria dos outros sulfetos de ferro são formados em solução aquosa a partir deste, como pode ser visto na Figura 9. É interessante observar que, no equilíbrio aquoso dos sulfetos de ferro, a formação da siderita (carbonato de ferro), ocorre pela associação com CO_2 dissolvido na água, que é o intermediário para a formação da smitita.

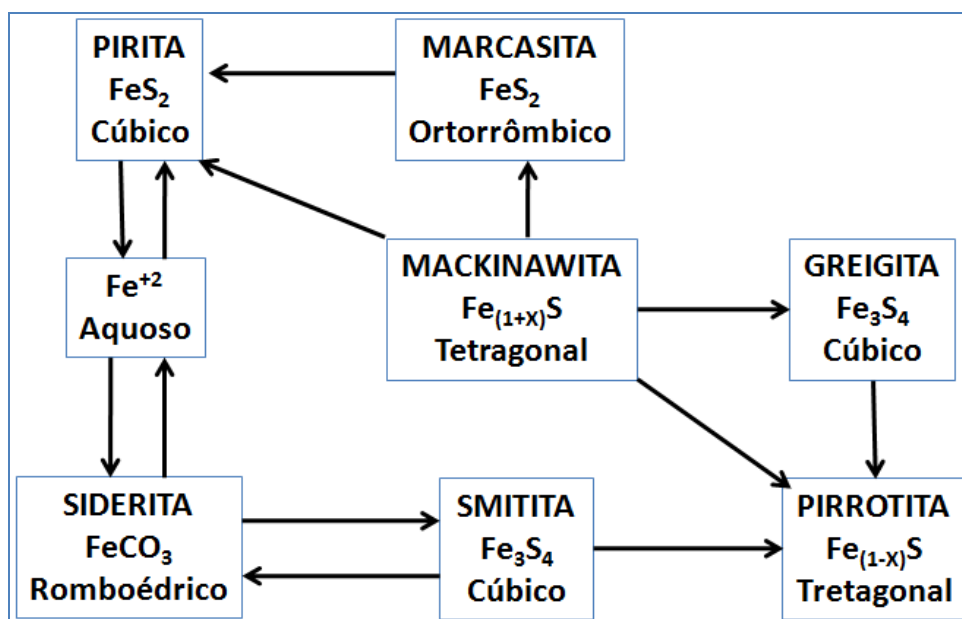


Figura 9: Sumário das principais inter-relações entre os sulfetos em soluções aquosas.

Fonte: Adaptado de SMITH E MILLER *apud* OLIVEIRA, 2008.

Segundo Oliveira (2008), a corrosão inicial dos aços inoxidáveis em geral por sulfeto de hidrogênio aquoso, a baixas temperaturas (temperatura ambiente), deve envolver a formação de até três tipos de monossulfetos de ferro: mackinawita, sulfeto ferroso cúbico e troilita (FeS hexagonal estequiométrica), onde a estabilidade segue a seguinte ordem:

TROILITA > MACKINAWITA > FeS cúbico

Embora não seja apresentada na Tabela 5, nem na Figura 9, a troilita parece ser uma fase estável no sistema Fe – S (SMITH E MILLER *apud* OLIVEIRA, 2008). Quanto ao sulfeto de ferro cúbico, poucas informações existem além do fato de ocorrer como produto de corrosão e de facilmente ser convertido à mackinawita, em meio aquoso.

É necessário ressaltar, contudo, que a grande maioria dos estudos envolvendo o sistema Fe – S, descrito na literatura é feita em meio aquoso (SMITH E MILLER *apud* OLIVEIRA, 2008). O mesmo ocorre com o diagrama de Pourbair para este sistema (ZAMANZADEH *apud* OLIVEIRA, 2008). O sistema Fe – S e as transformações de fase que podem existir a partir deste sistema em meio não aquoso (caso dos derivados de petróleo, por exemplo) não foram estudadas e/ou definidas até o momento. Este tipo de meio é complexo, formado por diferentes tipos de hidrocarbonetos, e com baixa condutividade elétrica. Assim, é necessário que seja feita uma extrapolação dos conhecimentos do sistema Fe – S em meio aquoso para tentar compreender os processos que ocorrem em meios não aquosos, como se tem na retortagem de folhelhos pirobetuminosos.

Tendo como base os dados de compostos presentes nos folhelhos pirobetuminosos e as condições de processamento dos mesmos (temperatura e pressão), Burnham e Taylor (1982) descreveram diversas proposições para as reações que podem estar ocorrendo no processo de retortagem, abrangendo tanto meios redutores e meios oxidantes. A Figura 10 mostra os esquemas dessas reações propostas, na forma de diagrama de bloco. As reações que poderiam

ocorrer em atmosfera de característica redutora estariam em acordo com aquelas possivelmente presentes no processo Petrosix.

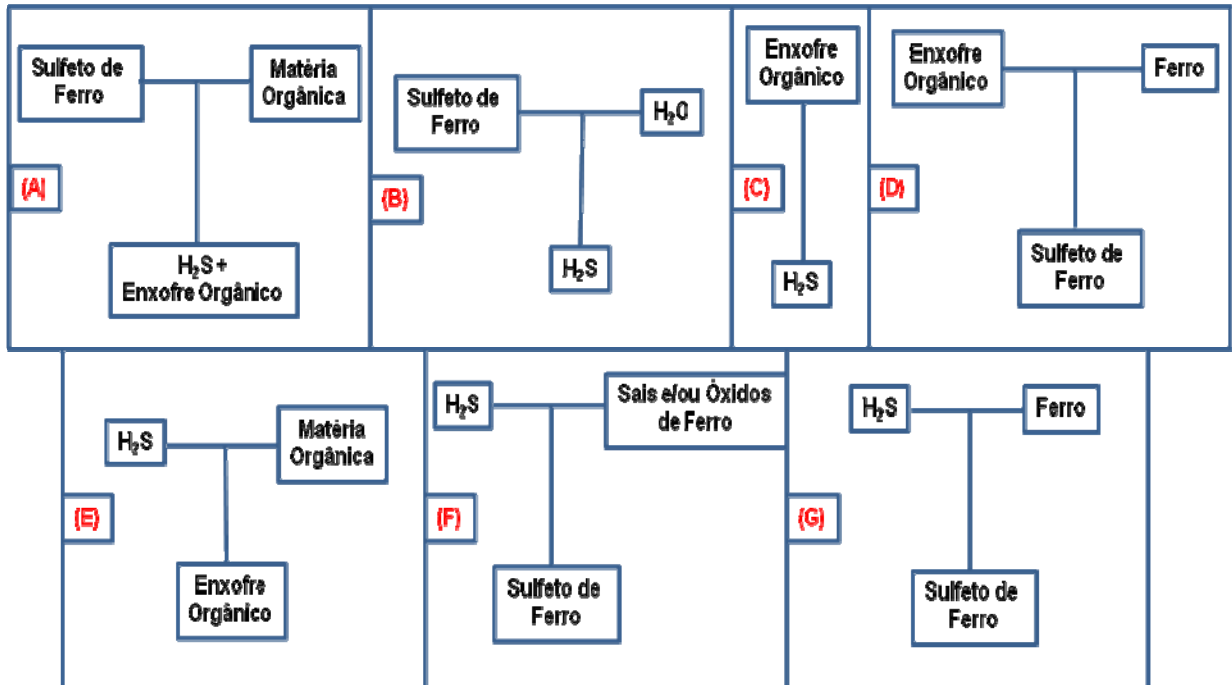


Figura 10: Diagramas de bloco com interações entre componentes no processo de retortagem e possíveis compostos a serem formados.

Fonte: Adaptado de BURNHAM e TAYLOR, 1982.

É possível observar que, basicamente, os sulfetos de ferro presentes nos folhelhos, por ação da temperatura do processo e na presença de matéria orgânica gerariam H_2S , bem como o enxofre orgânico, conforme visto na Figura 10-A. Este mesmo sulfeto em presença de água, também originaria gás sulfídrico (Figura 10-B). A matéria orgânica apresenta compostos de enxofre, como mercaptanas, tio-ésteres, di-tio-ésteres e tiofenos, os quais, por ação da temperatura no processo de pirólise, formariam H_2S (Figura 10-C). Supondo-se que o ferro presente no aço do equipamento também seja exposto ao enxofre orgânico durante o processamento, poderia haver formação de sulfetos de ferro (Figura 10-D). O H_2S formado pelas condições já citadas e nas condições operacionais poderia interagir também com a matéria orgânica, formando mais compostos sulfurados, como apresentado na Figura 10-E. Este gás também reagiria com sais e/ou óxidos de ferro, formando sulfetos de ferro (Figura 10-F). O ferro presente no aço do equipamento também seria exposto ao gás sulfídrico, gerando sulfetos de ferro (Figura 10-G).

Nas condições de retortagem e conforme Burnham e Taylor (1982) estudaram, verifica-se que há grande formação/evolução de H_2S , matéria-prima na produção de enxofre. Através dos processamentos de tratamento dos gases de saída do processo, provavelmente tem-se reações entre o material metálico da estrutura do equipamento e o H_2S , o que torna possível supor o H_2S como um dos principais agentes corrosivos do processo, similar ao que ocorre em processos na indústria do petróleo (SILVA *et al*, 2005). Observa-se ainda que há presença de enxofre na forma orgânica, os quais embora estejam em concentrações menores que os compostos inorgânicos de enxofre, são altamente ativos para os processos corrosivos, inclusive com possibilidade de formação de H_2S . (NASCIMENTO *et al*, 2004 e BALTRUS, GORMLEY e LINK, 2005)

Nas Figuras 10-D e 10-G, onde se verifica o provável ataque ao ferro existente nos aços constituintes dos equipamentos de processo promoverá a geração de um filme superficial de sulfetos de ferro. Um filme como este presente sobre uma superfície metálica, poderá ser ou não protetor dependendo da sua aderência, da porosidade e da condição do filme, bem como o meio que o conjunto substrato/filme está exposto. (YÉPEZ, 2005).

Em meios aquosos, a camada de sulfeto formada varia muito em composição e estequiometria, influenciando diretamente nas características do depósito e em sua provável ação inibidora ou não do processo corrosivo entre o meio reacional e o sistema substrato/filme. Diversos fatores podem influenciar a formação de filmes de sulfetos em superfícies metálicas, entre essas se resalta o pH, a composição do meio, temperatura de processamento, tipo de material metálico, entre outros. Estas condições operacionais e de meio podem alterar significativamente a estequiometria do depósito de sulfeto. (SMITH e MILLER *apud* OLIVEIRA, 2008; YÉPEZ, 2005 e BALTRUS, GORMLEY e LINK, 2005).

O diagrama de distribuição para o H_2S em meio aquoso, apresentado na Figura 11 (SKOOG *et al*, 2006), mostra o efeito do pH sobre as espécies contendo S^- em solução. Pode-se verificar que em menores valores de pH ($pH < 6$) a maior parte do H_2S está presente como uma espécie dissolvida em soluções aquosas. Os íons HS^- começam a aparecer em concentrações importantes na solução somente em $pH > 6$. Já os íons S^{2-} aparecem somente em soluções fortemente alcalinas $pH > 11$. Com base no diagrama da Figura 11 e conforme representado na Reação 1, verifica-se, portanto, que o decréscimo de pH favoreceria a dissolução dos produtos

de corrosão (sulfetos de ferro) e, provavelmente, tornaria o processo corrosivo mais intenso, por gerar H_2S no meio.

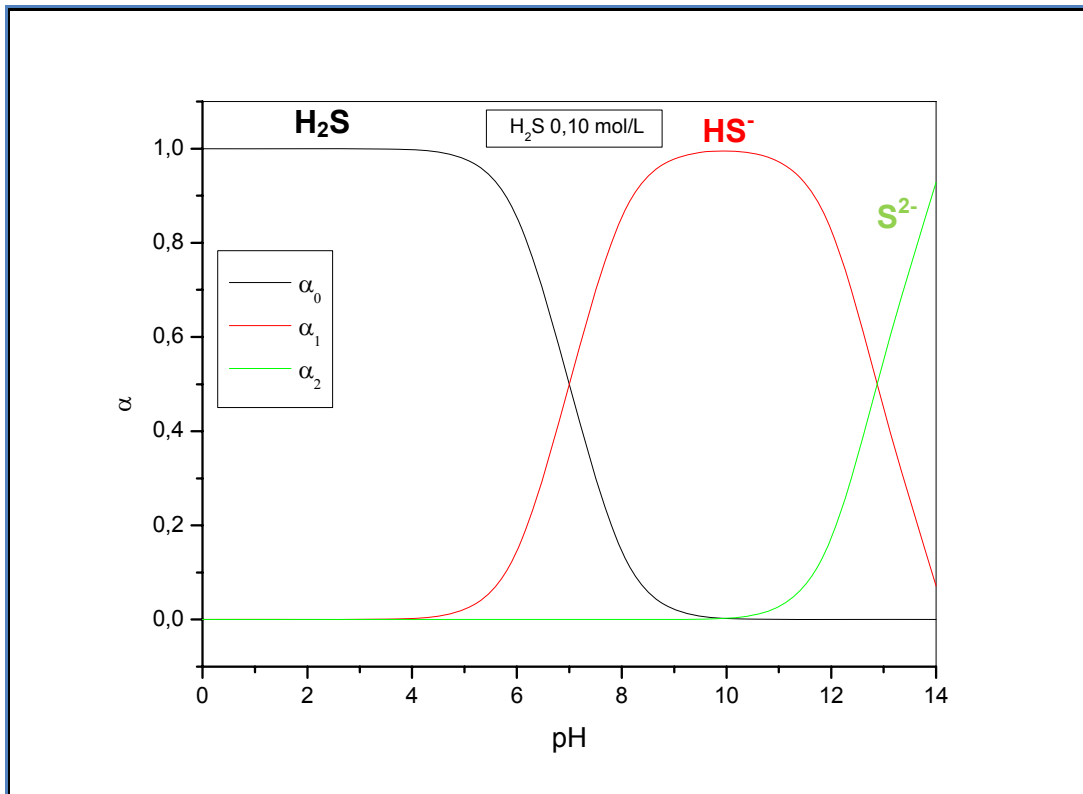
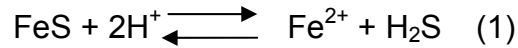


Figura 11: Diagrama de distribuição para o H_2S em meio aquoso, para uma concentração de $0,10 \text{ mol/L}$.

Fonte: Construído com base em SKOOG *et al*, 2006.

No caso da presente dissertação, porém, o meio corrosivo em questão é orgânico e a dissolução do filme, verificada em meio aquoso, é menos provável. De fato, segundo Yépez (2005), em processos encontrados na indústria de petróleo, o sulfeto de ferro formado deposita-se sobre a superfície do material do equipamento (no caso, aço carbono), atuando como uma barreira física entre este material e o meio reacional orgânico, o que atenuaria o processo de corrosão, caso o filme formado fosse aderente e não poroso, o que o autor não menciona.

A presença de H_2S no meio reacional também influencia nos processos corrosivos por esforços mecânicos em aços carbono e inoxidável, os quais são geralmente tensões de tração a que o material possa estar submetido, ou que sejam residuais ao processo de fabricação do mesmo (NASCIMENTO *et al*, 2004 e OLIVEIRA, 2008). Devido ao esforço mecânico, ocorrem alterações na composição

dos grãos do material, o que propicia o ataque do H₂S aos contornos dos mesmos, causando trincas e fraturas do tipo frágil. Um mecanismo geralmente aceito para o processo em meio aquoso é apresentado na Figura 12, onde ocorre um ataque por meio de hidrogênio atômico, formado pela dissociação do H₂S e do HS⁻, gerando H⁺. Este íon H⁺ se reduz por reação catódica e penetra nos contornos de grão, fragilizando o material. (MAINIER, SANDRES e TAVARES, 2007 e GENTIL, 2003).

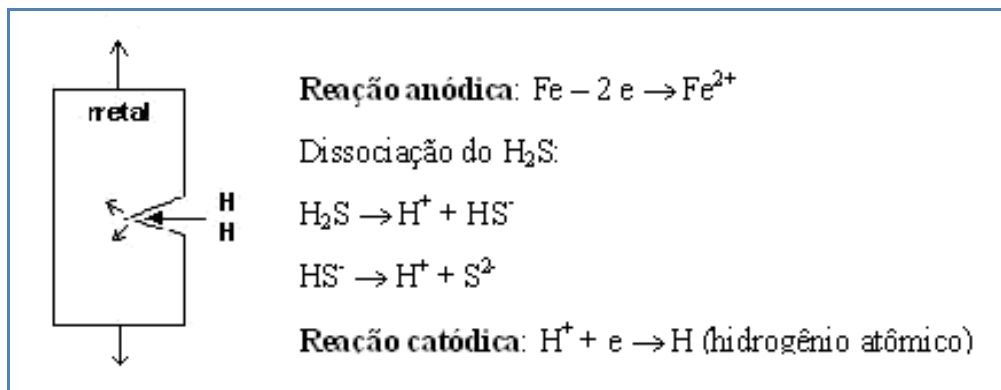


Figura 12: Esquema mostrando o ataque do H₂S sobre superfície de aços carbonos. Fonte: MAINIER, SANDRES e TAVARES, 2007.

No caso dos aços inoxidáveis, o fenômeno de sensitização ocorrido em temperaturas elevadas promove e favorece este tipo de ataque, devido à formação de precipitado de carbeto de cromo e da diferenciação de concentração destes nos contornos de grão (CABÓ, 2002).

Vários estudos foram desenvolvidos a fim de avaliar o fenômeno da corrosão sob esforços em processamento de petróleo e folhelho, envolvendo basicamente ensaios mecânicos e verificando as alterações das propriedades mecânicas dos materiais (BAYLOR *et al*, 1980; SILVA *et al*, 2005, e SILVA e BRASIL, 2010). Muitos trabalhos, porém, são realizados a partir das condições de operação em meio aquoso, simulando condensadores, trocadores de calor e arrefecedores, apresentando resultados que demonstram que o H₂S é altamente corrosivo aos aços em geral. (PONTES e FOFANO, 1999 e OLIVEIRA, 2008).

Outro fator a ser destacado é a temperatura de operação dos processos. Machado *et al* (2006) avaliaram a corrosão de aços inoxidáveis (ferrítico e austenítico) frente a derivados de petróleo em meio orgânico (petróleo cru) e em temperaturas variadas (200 °C, 300 °C e 400 °C). O estudo mostrou que a temperatura bem como os teores de enxofre e cloreto tem influência, acelerando o

processo corrosivo. Uma diferença de comportamento entre os aços inoxidáveis, austenítico e ferrítico também foi verificada: enquanto o sistema ferrítico não apresentou significativa mudança com o aumento da temperatura, o mesmo não pode ser verificado para o austenítico. Os autores observaram, porém, que a presença de cloretos, em conjunto com a temperatura, foi determinante para a corrosão dos dois tipos de aços estudados. Isso ocorreu porque tais estudos foram realizados em petróleo cru. Provavelmente, esse tipo de interação não ocorreria em processamento de folhelhos, devido à presença diminuta de cloreto nestes. (BURNAHM e TAYLOR, 1982).

Estudos de corrosão mais específicos do processo de retortagem foram realizados por Fofano, Souza e Susin (2002), focados nas falhas de corrosão ocorridas nos injetores de gás de reciclo quente na zona de retortagem no processo da Petrosix. (Tabela 6). Neste ponto o gás é injetado com temperatura de 560 °C na zona de retortagem, tendo temperatura de 480 °C no processo.

Tabela 6: Condições operacionais de retortagem, mecanismo e prováveis fatores determinantes dos danos.

| Condição | Mecanismo de dano | Probabilidade de Ocorrência | Fatores Determinantes |
|----------------------------|---|---|--|
| Em Serviço | Precipitação de Carbetos | Altamente provável | Temperatura, susceptibilidade microestrutural |
| | Ataque pelo H ₂ S (sulfetação) | Improvável | Temperatura, pressão parcial, susceptibilidade microestrutural |
| | Carbonetação | Improvável | Temperatura, gradiente de concentração, susceptibilidade microestrutural |
| | Precipitação de fases (sigma) | Improvável | Temperatura, susceptibilidade microestrutural |
| | Fluência | Provável | Temperatura, nível de tensão |
| Durante processo de parada | Corrosão sob tensão por ácidos politiônicos | Altamente provável (vinculado à precipitação de carbeto e fase sigma) | Concentração do agente corrosivo, susceptibilidade microestrutural |

| | | | |
|--|--|------------|--|
| | Corrosão sob tensão por H ₂ S | Improvável | Concentração do agente corrosivo, pressão parcial, suscetibilidade microestrutural |
|--|--|------------|--|

Fonte: Fofano, Souza e Susin (2002).

Na Tabela 6, os autores sugeriram diversos mecanismos de dano que poderiam estar envolvidos na corrosão, com base em relatórios técnicos da Petrosix. Neste estudo, foram feitas avaliações do material retirado da retorta durante a manutenção programada de troca de bicos injetores. É possível observar que os fatores principais listados são a alta temperatura de trabalho e a susceptibilidade dos aços inoxidáveis austeníticos em sofrerem sensitização (susceptibilidade microestrutural). Foi solicitado que esta frase fosse mudada Estudos de Baylor *et al* (1980), mostraram que a ação de ácidos politiônicos e a precipitação de carbeto são fatores favorecidos no processo de liquefação de carvão e folhelhos. Os estudos realizados em diversas condições de temperatura e com diferentes tipos de aços, carbono e inoxidáveis, mostraram principalmente que o aumento da temperatura intensifica o processo corrosivo. No processo Petrosix, avaliado nesta dissertação, o processo de retortagem opera com temperaturas numa faixa de 200 °C até 480 °C. A zona retortagem e os componentes avaliados por Fofano, Souza e Susin (2002) estão na região de maior temperatura, 480 °C e 560 °C (bico injetor), logo, pode-se verificar a influência de uma possível sensitização do material (temperatura de sensitização entre 500 e 550 °C), devido à precipitação de carbeto de cromo (durante a operação) e à corrosão gerada por alta temperatura, com posterior precipitação destes carbeto durante parada da unidade, corroborando os dados de Cabó (2002). Concordando ainda com os estudos de Baylor *et al* (1980), estes resultados (CABÓ, 2002) mostraram que, nas condições em questão (sem a presença de cloretos) o uso de aços austeníticos é favorecido frente aos aços ferríticos.

Com base na literatura, principalmente em processamento de petróleo, e extrapolando para as condições operacionais do processamento de folhelhos pirobetuminosos. Verifica-se que a temperatura tem uma contribuição importante no processo corrosivo, principalmente se estas forem próximas a temperatura de sensitização dos aços inoxidáveis (500 e 550 °C). A composição do material

processado, teores de enxofre (compostos inorgânicos e orgânicos contendo enxofre) e contaminantes, como água e cloretos, podem influenciar também o processo corrosivo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS.

2.1 Corpos de Prova.

A escolha do material, para os corpos de prova dos testes de avaliação de corrosão, foi feita com base nos dados disponíveis sobre os tipos de materiais utilizados no processamento de folhelhos pirobetuminosos e da indústria de refino de petróleo. Foi empregado o aço inoxidável AISI 304L, por ser austenítico, indicado para a o uso no processamento de retortagem de folhelhos e com teores de cromo elevados e níquel mediano. (FOFANO, SOUZA e SUSIN, 2002 e CABÓ, 2002).

O aço inoxidável AISI 304L, adquirido no comércio (fornecedor: AcelorMittal Inox do Brasil Ltda), foi retirado da Bobina 50918 / Corrida 942120G, atendendo à norma ASTM A 240 / A 240M (ASTM, 2010). A composição deste lote é descrita na Tabela 7, onde apenas os valores de elementos de liga são apresentados. O elemento ferro completa os valores de percentagem para 100 % (em massa).

Tabela 7: Composição química do aço inoxidável AISI 304L testado.

| C (%) em massa | Mn (%) em massa | Si (%) em massa | P (%) em massa | S (%) em massa | Cr (%) em massa | Ni (%) em massa | Mo (%) em massa | Ti (%) em massa | Cu (%) em massa | Co (%) em massa |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0,026 | 1,25 | 0,47 | 0,028 | 0,002 | 18,12 | 8,02 | 0,058 | 0,0035 | 0,09 | 0,146 |

Fonte: Retirado do Certificado de Qualidade AcelorMittal n° 619212, Anexo 1.

Para a confecção dos corpos de prova, utilizou-se uma chapa com 2 mm de espessura e dimensões mostradas na Figura 13.

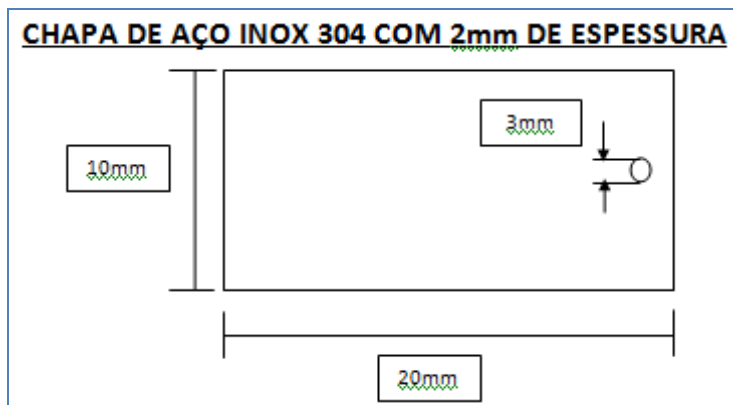


Figura 13: Dimensionamento dos corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L.

A fim de evitar problemas de sensitização durante o preparo do material, que influenciariam nos resultados, os cortes de largura e comprimento, foram feitos com guilhotina a frio. Os furos nos corpos de prova foram feitos com o auxílio de uma furadeira e refrigerados durante corte por fluido solúvel de usinagem. Estes trabalhos de preparação das amostras foram realizados pela empresa Indústria e Comércio MAEMFE Ltda.

Para retratar melhor as condições de operação do processamento de folhelhos, os corpos de prova não sofreram qualquer tratamento superficial, tal como lixamento e/ou polimento, mantendo-se a sua condição original. Os corpos de prova foram apenas submetidos à limpeza com xileno P.A (Vetec Química Fina Ltda), para retirada de resíduo de fluido de corte, e a posterior limpeza em meio de acetona P.A. (Vetec Química Fina Ltda), com auxílio de banho de ultrassom (Utraclean 700 – UNIQUE). Neste estudo foram preparados 120 corpos de prova a fim de efetuar-se os ensaios.

2.2 Meios reacionais.

Como as condições do processamento de retortagem de folhelhos pirobetuminosos apresentam uma variação grande de temperaturas na extensão do equipamento de retortagem (200 °C a 480 °C), utilizou-se um óleo mineral, representativo do material a ser gerado, com teor baixo de enxofre e alto ponto de fulgor, a fim de poder ser utilizada uma faixa de temperatura coerente com as condições variadas do processo de retortagem.

Foi selecionado um óleo básico, com classificação e especificações definidas pela ANP, e que atendesse às condições de teste efetuadas (ANP, 1999). Utilizou-

se o Óleo Parafínico Brighth Stock 150 (PBS-33), cedido pela empresa Castrol Brasil Ltda e produzido pela Petrobras S/A – REDUC – Refinaria Duque de Caxias, e estocado no tanque 2307612 em 01/03/2010, cujas características são apresentadas na Tabela 8. Os teores de enxofre, não são especificados no laudo, servindo apenas para controle do processo da refinaria. Obedecendo a Portaria ANP n° 16/09, este óleo deve apresentar valores menores que 0,03 % (em massa) de enxofre total, valor controlado internamente pela refinaria (ANP, 1999).

De modo a simular as contaminações de enxofre do processo de retortagem, foi utilizado o Sulfeto de Ferro (FeS), 99 % (em massa), como contaminante de composto inorgânico de enxofre, e a 2-Mercaptopiridina (C₅H₅NOS), 99 % (em massa), como contaminante de compostos orgânicos de enxofre, sendo ambos os reagentes fornecidos pela Sigma Aldrich. O sulfeto de ferro foi escolhido por ser um grande componente da parte mineral do folhelho, enquanto a 2-Mercaptopiridina foi selecionada em função de os compostos orgânicos de enxofre terem sua maior concentração na forma de mercaptanas, e por apresentar temperatura de ebulição (350 °C), a mais alta entre as mercaptanas encontradas no mercado.

Tabela 8: Resultado de Análise PBS-33 – REDUC.

| Característica | Método | Especificação | Resultado | Unidade |
|----------------------------------|---------|---------------|-------------------|----------|
| APARENCIA | VIS 000 | PASS (1) | PASS | N/A |
| COR ASTM | D 1500 | 6,5 max | L5,0 | N/A |
| VISCOSIDADE CINEMATICA A 40 GC | D 445 | Anotar | 460,9 | cSt |
| VISCOSIDADE CINEMATICA A 100 GC | D 445 | 30,6 a 34,8 | 30,30 (4) | cSt |
| INDICE DE VISCOSIDADE | D 2270 | 95 min | 95 | N/A |
| PONTO DE FULGOR | D 92 | 280 min | 308 | grau C |
| PONTO DE FLUIDEZ | D 97 | -3 max | -3 | grau C |
| INDICE DE ACIDEZ TOTAL | D 974 | 0,05 max | 0,01 | mg KOH/g |
| CINZAS | D 482 | 0,005 max | <0,0010 | % massa |
| RESIDUO DE CARBONO RAMSBOTTON | D 524 | 0,70 max | 0,61 | % massa |
| CORROSIVIDADE AO COBRE 3H 100 GC | D 130 | 1 max | 1 | N/A |
| DENSIDADE RELATIVA A 20/4 GC | D 4052 | Anotar (2) | 0,9012 | N/A |
| AGUA (KARL FISCHER) | D 1744 | Anotar | 87 (3) | mg/kg |

Notas:
- O produto atende aos requisitos especificados pela Portaria ANP n.129/ 99 de 30/08/99, republicada no D.O.U. de 30/09/99.
(1) PASS (PASSA) = Limpido.
(2) Ensaio nao faz parte da especificacao. Informacao para fins de faturamento.
(3) Ensaio realizado conforme método ASTM E-203 ou NBR 5758.
(4) Liberado sob concessão.

Fonte: Dados extraídos de Certificado de Ensaio N° 0727-10 G. Anexo 2.

A fim de avaliar cada tipo de contaminante de enxofre, bem como o comportamento do óleo básico frente às condições de temperatura elevada, as misturas realizadas visaram à obtenção de concentrações próximas de cada um dos tipos de contaminantes no folhelho (BURNHAM e TAYLOR, 1982). Na Tabela 9 são apresentadas as concentrações que foram utilizadas em cada meio reacional.

Tabela 9: Concentrações dos componentes de cada meio reacional.

| Meio Reacional | Óleo mineral % (em massa) | Sulfeto de Ferro % (em massa) | Mercaptana % (em massa) |
|----------------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| OM XXX | 100 | 0 | 0 |
| OM XXX FeS | 92 | 8 | 0 |
| OM XXX McS | 96 | 0 | 4 |
| OM XXX McS+FeS | 88 | 8 | 4 |

Onde: OM - Óleo Mineral; OM FeS - Óleo Mineral + Sulfeto de Ferro; OM McS - Óleo Mineral + Mercaptana e OM McS+FeS - Óleo Mineral + Mercaptana + Sulfeto de Ferro. Os dados “XXX”, encontrados na codificação da Tabela 9 são os códigos referentes às temperaturas empregadas em cada condição operacional (235 °C, 325 °C e 410 °C).

As concentrações escolhidas tiveram como base a Tabela 1, estimada a partir dos trabalhos de Ferreira *et al* (2007), Burnahm e Taylor (1982), Fruchter *et al* (1980) e Arro, Prikk e Pihu (2003), onde mostra-se a concentração e distribuição dos compostos de enxofre em processamento de folhelhos pirobetuminosos. Deste modo produziram-se meios que com cerca de 3 % (em massa) de compostos inorgânicos de enxofre e 1 % (em massa) de compostos orgânicos de enxofre, perfazendo 4 % em massa na condição com os dois tipos de contaminantes (OM McS+FeS). Este é um valor médio da lavra da Formação Irati – PR, onde os folhelhos pirobetuminosos são processados no Brasil. (RODRIGUES, 1995 e FONSECA, 2005).

2.3 Condições reacionais.

De modo a simular o processamento dos folhelhos pirobetuminosos, avaliando os efeitos de cada tipo de contaminante principal e da temperatura de operação, foram feitos experimentos nos meios designados na Tabela 9, em três valores de temperatura distintos (235 °C, 325 °C e 410 °C). Estes experimentos buscaram abranger a ampla faixa de temperaturas que está envolvida no processo de retortagem, bem como avaliar como cada contaminante interage no processo corrosivo.

Nestes experimentos, a temperatura de 235 °C procurou retratar as condições de entrada e saída da retortagem, enquanto que a temperatura intermediária de 325 °C foi usada com representativa para as zonas entre o topo e fundo da retortagem e a zona de injeção do reciclo quente (480 °C). Já a temperatura de 410 °C foi selecionada a fim de que o ponto de ebulição do óleo PSB-33 não fosse atingido. Embora limitasse a temperatura máxima de trabalho, este valor pode ser usado porque ainda se encontrava bem próximo daquele encontrado na zona de reciclo quente.

A fim de simular o processo de retortagem, empregou-se um sistema de aquecimento sob refluxo, mostrado na Figura 14. No balão de fundo redondo, de

250 mL e duas bocas esmerilhadas, foram adicionados 100 g de cada meio reacional descrito na Tabela 9. Após a adição dos meios, seis corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L previamente limpos, foram suspensos com fita de teflon e acondicionados em cada um dos meios reacionais estudados.

Na boca lateral do balão foi adaptado um termômetro de vidro com faixa de medição da temperatura de trabalho até 500 °C, o qual foi empregado para mensurar a temperatura do meio. A boca principal do balão foi então conectada a um condensador de bolas para realização de refluxo. O conjunto montado foi colocado em manta aquecedora FISATOM Classe 300 52E, com controle de temperatura, que foi responsável pelo aquecimento do sistema apresentado na Figura 14.



Figura 14: Esquema de aquecimento sob refluxo usado nos experimentos para simular as condições de retortagem.

A fim de que houvesse um tempo de residência razoável para que os processos corrosivos fossem observados, o conjunto foi mantido em refluxo nas temperaturas previamente definidas por um tempo de seis horas, deixando

posteriormente o conjunto resfriar em temperatura ambiente por um período de dezoito horas. Deste modo pretendia-se retratar as condições operacionais e o tempo de resfriamento relativo a uma parada do equipamento (FOFANO, SOUZA e SUSIN, 2002).

Em resumo, cada meio da Tabela 9, contendo os seis corpos de prova de aço inoxidável, foi aquecido em cada uma das temperaturas de operação descritas. Totalizando, foram efetuados 12 experimentos buscando retratar condições de temperatura e tipos de contaminantes de enxofre presentes nos folhelhos e no seu processamento.

Após cada experimento, os corpos de prova foram separados e sofreram limpeza com xileno P.A, para retirada de resíduos oleaginosos grosseiros. Posteriormente, os corpos de prova foram submetidos a banho de ultrassom com xileno P.A. e posteriormente acetona P.A., para refinar ainda mais o processo de limpeza.

Cada grupo de corpos de prova foi identificado então com as denominações finais descritas na Tabela 10, contendo o tipo de contaminante e temperatura de reação. Dos seis corpos de provas utilizados na retortagem simulada, dois foram empregados para ensaios de microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de raios X por energia dispersiva (MEV/EDS), análise de difração de raios-X (DRX) e estereomicroscopia. Os quatro corpos de prova restantes foram usados nos ensaios eletroquímicos de polarização.

Tabela 10: Denominação final de cada condição de trabalho e dos respectivos corpos de prova.

| Meio Reacional | Óleo Mineral | Sulfeto de Ferro | Mercaptana | Temperatura (°C) |
|-----------------|--------------|------------------|------------|------------------|
| OM 235 | X | - | - | 235 |
| OM 235 FeS | X | X | - | 235 |
| OM 235 McS | X | - | X | 235 |
| OM 235 McS+FeS | X | X | X | 235 |
| OM 325 | X | - | - | 325 |
| OM 325 FeS | X | X | - | 325 |
| OM 325 McS | X | - | X | 325 |
| OM 325 McS+FeS | X | X | X | 325 |
| OM 410 | X | - | - | 410 |
| OM 410 FeS | X | X | - | 410 |
| OM 410 McS | X | - | X | 410 |
| OM 410 McS+ FeS | X | X | X | 410 |

2.4 Caracterização dos Corpos de Prova.

2.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS).

A análise dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Laboratório de Microscopia do DEPA (Departamento de Estratigrafia e Paleontologia) da FGEL (Faculdade de Geologia) da UERJ (Universidade do Estado do Rio de Janeiro), utilizando um microscópio eletrônico CARL ZEISS modelo EVO MA 10 (Figura 15), equipado com filamento de tungstênio e detector de elétrons secundário (SE). Imagens de 1024 X 768 *pixels* foram adquiridas no modo de elétrons secundários, em alto vácuo ($P < 1,30 \times 10^{-3}$ Pa), com 20 kV de tensão.



Figura 15: Vista geral do microscópio eletrônico de varredura – CARL ZEISS EVO MA 10. (DEPA – FGEL – UERJ).

As micrografias das superfícies foram obtidas a partir dos corpos de prova em duplicata (antes e depois do processamento). Entre as amostras que foram processadas, duas foram escolhidas aleatoriamente, de modo a verificar a condição da superfície das mesmas após cada experimento realizado. O ensaio em branco (corpo de prova de aço inoxidável AISI 304L, não processado) teve por objetivo

servir como referência para comparação entre as superfícies com e sem a ação dos meio reacionais e da temperatura.

As amostras processadas, cujas superfícies haviam sido analisadas por MEV, foram posteriormente decapadas utilizando solução de Clark (1 L HCl + 50 g SnCl₂ + 20 g Sb₂O₃) (SILVA e BRASIL, 2010). O objetivo foi eliminar os depósitos formados na superfície dos corpos de prova, sendo os mesmos novamente avaliados por MEV/EDS.

Análises qualitativas das superfícies dos corpos de prova em questão foram também efetuadas com auxílio de um espectrômetro de raios X por energia dispersiva (EDS – IXRF System Inc.), de modo a identificar os produtos de corrosão na forma de depósitos na superfície de cada corpo de prova. O espectrômetro está acoplado ao MEV, sendo os resultados avaliados com o auxílio do *software* EDS2008 versão 6.0c (mesmo fabricante anteriormente citado).

2.4.2. Microscopia estereoscópica.

As superfícies dos corpos de prova antes da decapagem também foram observadas por estereomicroscopia. O objetivo destas análises visou a obtenção uma imagem mais macroscópica dos corpos de prova, buscando observar a condição geral dos mesmos e aparentes mudanças macroscópicas das superfícies. Utilizou-se para estes ensaios um microscópio estereoscópio OLYMPUS SZ61, mostrado na Figura 16, trabalhando com aumento de 4,7X. O microscópio foi acoplado a uma câmera digital MOTICAM 1000 de 1.3 Mpixel e *software* MOTIC PLUS versão 2.0 para captura das imagens.



Figura 16: Vista geral do microscópio estereoscópio OLYMPUS SZ61.

2.4.3. Ensaio de Polarização

Os ensaios de polarização visaram compreender os fenômenos ocorridos na superfície dos corpos de prova, no âmbito da corrosão eletroquímica. Para tanto foi empregado um Potenciostato / Galvanostato – AUTOLAB PGSTAT302N (Figura 17-A). Uma célula de acrílico revestida com PVC (poli cloreto de vinila) foi confeccionada para estes ensaios, conforme pode ser visto na Figura 17-B, onde também é observado um exemplo de um experimento de polarização.



Figura 17: (A) Fotografia do potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N utilizado nestes ensaios; (B) Exemplo de ensaio de polarização realizado com uma célula de trabalho confeccionada para esta finalidade.

O eletrodo de trabalho foi confeccionado com os corpos de prova ensaiados em cada meio reacional da Tabela 9, nas condições descritas na Tabela 10. Estes corpos de prova foram submetidos ao processo de limpeza já descrito, ligados a um fio de cobre para contato elétrico, e embutidos em massa epóxi, de modo que a área de contato com os meios eletrolíticos fosse de $1,0 \text{ cm}^2$. A Figura 18-A mostra, com detalhe, o eletrodo de trabalho montado. Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de dupla junção (Ag/AgCl ; LiCl em etanol 3M / KCl 3M Sat. c/AgCl – ANALION), e como contra-eletrodo foi usado uma espiral de platina. A célula eletroquímica com os eletrodos é apresentada na Figura 18-B.

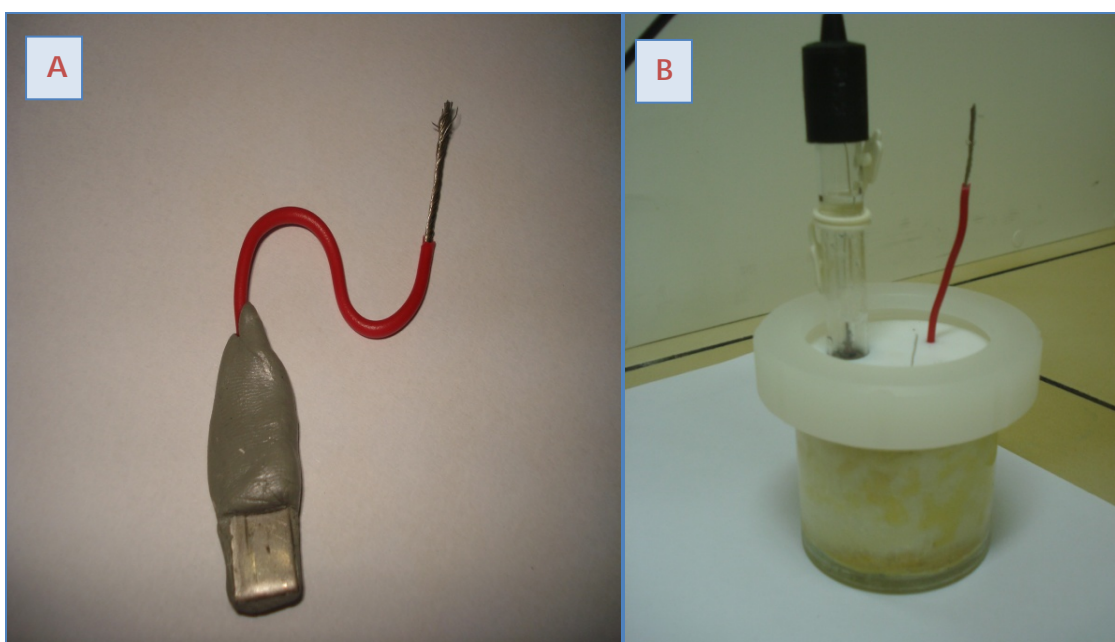


Figura 18: (A) Eletrodo de trabalho confeccionado a partir do corpo de prova previamente ensaiado no experimento de retortagem simulada; (B) Célula de trabalho montada com os três eletrodos.

Na célula eletroquímica foram adicionados os meios corrosivos estudados, os quais foram compostos pelos meios reacionais descritos na Tabela 10 após os ensaios que simularam o processo de retortagem. Devido à baixa condutividade destes meios, mesmo naqueles contendo os contaminantes de enxofre e ensaiados nas maiores temperaturas, foi necessário o uso de um solvente orgânico que melhorasse a condutividade e que também diminuísse a viscosidade do meio. Para

escolha inicial, buscou-se o eletrólito suporte utilizado para ensaios de acidez em óleos, nas normas ATSM D 974 (ATSM, 1998) e ASTM D 664 (ASTM, 1996), que se compõem de mistura de Tolueno : Álcool Isopropílico : Água na proporção de 100:99:1.

Contudo, a baixa solubilidade deste eletrólito no meio reacional provocou a necessidade de modificá-lo, a fim de evitar problemas como a separação de fase, mantendo, porém, condutividade e estabilidade suficientes para a realização dos ensaios eletroquímicos. O eletrólito suporte modificado encontrado foi uma mistura de xileno (P.A. – Vetec), álcool isopropílico (P.A. – Vetec) e água (destilada e deionizada), numa proporção de mistura, em volume, de 50 %, 49,5 % e 0,5 % respectivamente. Logo, todos os ensaios de polarização descritos nesta dissertação foram efetuados com este novo eletrólito suporte.

Inicialmente, os experimentos de polarização dos corpos de prova submetidos ao processo de retortagem foram realizados em 40 mL de uma mistura, em volume, contendo 25 % do respectivo meio reacional (onde o corpo de prova sob estudo havia sido ensaiado) e 75 % do eletrólito suporte. Posteriormente, outros corpos de prova foram preparados e polarizados em 40 mL do próprio eletrólito suporte. Para cada condição de estudo, os ensaios foram feitos em duplicata.

As condições empregadas nos ensaios de polarização, tanto para os ensaios em meio formado por eletrólito suporte puro, bem como na mistura de eletrólito suporte / meio reacional, foram definidas a partir de testes preliminares, e são descritas na Tabela 11. Devido à baixa condutividade do meio, mesmo em presença de solvente, foi necessário o uso de uma resistência de compensação de 195 K Ω para diminuir os erros oriundos da queda ôhmica dos meios. As densidades de corrente de corrosão e a taxa de corrosão foram obtidas, a partir das curvas de polarização, pela extrapolação de TAFEL. (WOLYNEC, 2003)

Tabela 11: Condições dos ensaios de polarização.

| Potencial de varredura ($V_{Ag/AgCl}$) | Velocidade de varredura (mV/s) | Resistência de compensação de queda ôhmica (K Ω) | Área do eletrodo de trabalho (cm ²) |
|--|--------------------------------|--|---|
| -2,0 a 2,0 | 5 | 195 | 1,0 |

2.4.4 Difração de raios X.

Análises de difração de raios X foram realizadas nos corpos de prova após as análises microscópicas e antes da decapagem dos mesmos. O uso desta técnica visou identificar a composição dos depósitos formados na superfície dos corpos de prova e caracterizar os mesmos. Para esta finalidade, utilizou-se um difratômetro de raios-X – RIGAKU MINIFLEX II (Figura 19). A varredura foi feita com valores de 2θ variando entre 20° a 120° , com velocidade de $0,1^\circ/\text{s}$ e fonte de Cu ($\lambda=1.54056 \text{ nm}$).



Figura 19: Difratômetro de Raio-X – RIGAKU MINIFLEX II.

2.4.5. Ensaio gravimétrico.

Os corpos de prova, submetidos aos meios simulados foram submetidos em banho de ultrassom com xileno e acetona, sendo pesados antes e depois do ensaio reacional com cada meio por seis horas, sofrendo decapagem com solução de Clark até alcançar-se peso constante. Os ensaios foram realizados em duplicata.

De modo a eliminar diferenças devido ao ataque ao aço inoxidável AISI 304L pela solução de Clark, foi feita a decapagem deste, sem que o mesmo passasse pelos meios reacionais, e os valores encontrados foram deduzidos para efeito de cálculo de perda de massa.

Para confecção dos resultados dos ensaios gravimétricos, têm-se os seguintes dados:

- m_i = massa inicial do substrato de aço antes do experimento (g).
- m_f = massa final do conjunto filme + substrato de aço, após o experimento (g).
- m_{ad} = massa do substrato após decaagem (g). Os valores de perda de massa foram calculados descontando-se o valor da perda de massa do aço inoxidável conforme recebido.
- A = área do corpo de prova (cm^2).
- $\rho_{\text{Aço}}$ = massa específica do aço inoxidável AISI 304L (g/cm^3).
- T_e = tempo de ensaio (s).

Para os cálculos de taxa de corrosão, ganho de massa e perda de massa foram utilizadas o seguinte equações:

$$\text{Taxa de corrosão}(\text{mm/ano}) = \frac{(m_i - m_{ad}) \times 87600}{A \times \rho_{\text{Aço}} \times T_e} \quad (1)$$

$$\text{Ganho de massa (g)} = (m_f - m_i) \quad (2)$$

$$\text{Perda de massa (g)} = (m_i - m_{ad}) \quad (3)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nesta dissertação, bem como as discussões e avaliação destes resultados.

3.1 Caracterização morfológica e microestrutural das superfícies dos corpos de prova submetidos aos ensaios de retortagem simulada.

Estes ensaios de caracterização buscaram avaliar a superfície dos corpos de prova que sofreram ação dos meios reacionais sob estudo, que simulavam condições de retortagem do folhelho pirobetuminoso. Desse modo, os corpos de prova retirados do sistema simulado, após os experimentos, foram avaliados morfológica e microestruturalmente, de modo a contribuir para a compreensão dos fenômenos ocorridos.

Inicialmente, os corpos de prova ensaiados em cada meio foram avaliados por estereomicroscopia, visando verificar a condição macroscópica das superfícies dos corpos de prova após a ação dos meios reacionais. Na Figura 20 são apresentadas imagens estereoscópicas de todos os corpos de prova, bem como amostra de aço inoxidável AISI 304L como recebido, para uma comparação efetiva de suas aparências. Pode-se verificar que as amostras referentes aos ensaios realizados à temperatura de 235 °C (Figuras 20-B, 20-C, 20-D e 20-E) não apresentam alterações em suas superfícies em relação àquela do aço inoxidável AISI 304L, independente do meio reacional utilizado (Figura 20-A). O aumento da temperatura de operação para 325 °C (Figuras 20-F, 20-G, 20-H e 20-I) e 410 °C (Figuras 20-F, 20-G, 20-H e 20-I) promove um escurecimento da superfície dos corpos de prova em relação à do aço inoxidável AISI 304L. Este escurecimento é mais intenso para o corpo de prova ensaiado em meio contendo sulfeto (Figura 20-G), indicando que provavelmente um filme deve ter sido formado. A espessura e a aderência desse filme parece ser função da temperatura e do tipo de meio agressivo a que o corpo de prova foi submetido.

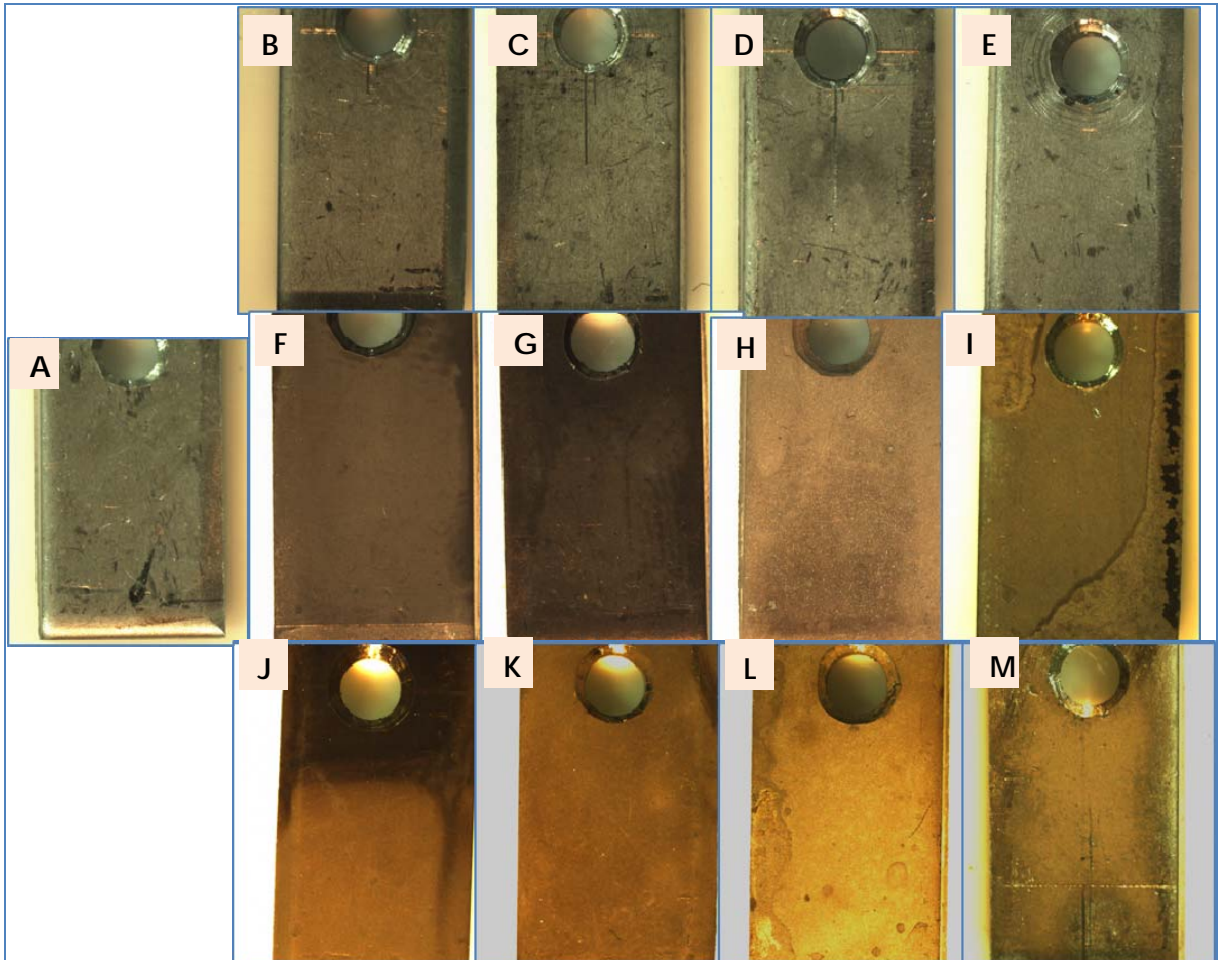


Figura 20: Imagens estereoscópicas do aço inoxidável AISI 304L como recebido (A) e corpos de prova após a ação dos meios e condições reacionais: (B) OM 235; (C) OM 235 FeS; (D) OM 235 McS; (E) OM 235 McS+FeS; (F) OM 325; (G) OM 325 FeS; (H) OM 325 McS; (I) OM 325 McS+FeS; (J) OM 410; (K) OM 410 FeS; (L) OM 410 McS; (M) OM 410 McS+FeS.

Apesar de diferenças de coloração e da aparência geral, indicarem a formação de filme superficial, não é possível ainda ter uma avaliação mais criteriosa sobre a forma como tais superfícies foram afetadas. A fim de melhor avaliar estas superfícies, fez-se necessária a análise microscópica, através de MEV/EDS, e microestrutural, por difração de raios-X, cujos resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

A fim de ser possível a realização de avaliações comparativas com os corpos de prova submetidos às condições de teste avaliadas nesta dissertação, são apresentadas, como referências, as micrografias das superfícies do aço inoxidável AISI 304L conforme recebido (Figura 21-A) e após decapagem por solução de Clark (Figura 21-B). É válido ressaltar que o tempo de decapagem foi variado de acordo com o estado do corpo de prova após o ensaio de retortagem simulada e as

condições reacionais a que o mesmo foi submetido. No caso do aço inoxidável AISI 304L, conforme recebido, foi utilizado um tempo de decapagem de 4 minutos, equivalente ao tempo máximo aplicado para que houvesse a eliminação dos depósitos formados na condição mais crítica, conforme será avaliado posteriormente neste trabalho.

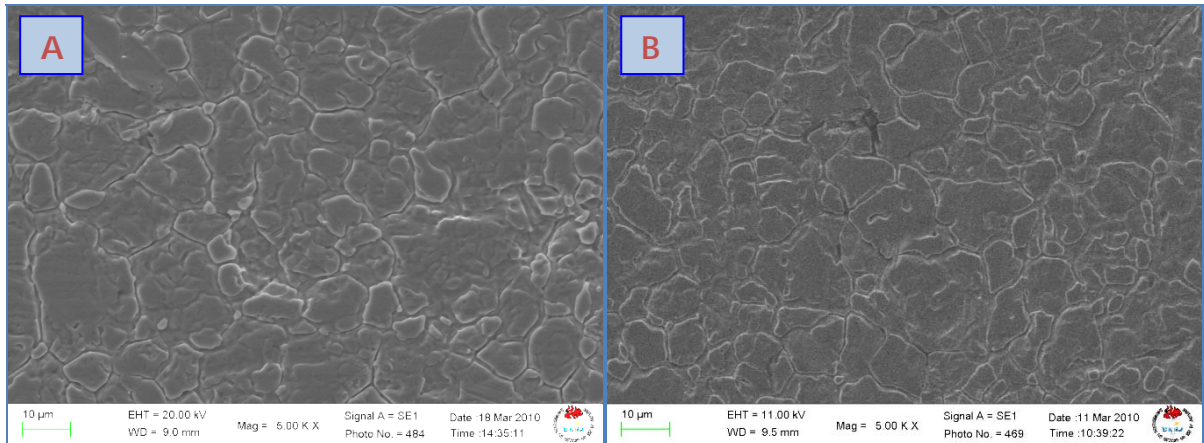


Figura 21: Micrografia de superfície do aço inoxidável AISI 304L – 5000X conforme recebido. (A) Novo. B – Após decapagem.

Na Figura 21-A percebe-se o tamanho dos grãos e os contornos de grãos com forma característica de um aço austeníticos (NEVES *et al*, 2009). Após a decapagem (Figura 21-B), não houve alteração significativa na superfície do aço inoxidável AISI 304L, indicando que mesmo em um longo tempo de exposição a um meio contendo cloretos (Solução de Clark), estes íons não afetaram a superfície do material sob estudo.

Além da visualização destas superfícies, foram realizadas análises de EDS visando à identificação e o mapeamento dos elementos mais significativos no aço inoxidável AISI 304L, a fim de que seja possível uma comparação com os corpos de prova submetidos aos testes especificados anteriormente. Vale a pena ressaltar que este tipo de análise é semi-quantitativo e restrito à área visualizada pelo feixe de elétrons do microscópio. A área de análise foi escolhida com base em observações obtidas em MEV, em condições de 2500X de aumento. Os resultados, apresentando o mapeamento de elementos significativos do aço inoxidável AISI 304L, podem ser observados na Figura 22. O laudo da empresa fornecedora do aço (Anexo 1) apresenta a seguinte composição para o aço: 71,78 % (em massa) de ferro, 18,12 % (em massa) cromo e 8,02 % (em massa) de níquel. Os resultados semi-

quantitativos de EDS completos da área analisada na Figura 21-A são apresentados no Anexo 3. Na Figura 22 pode ser vista o mapeamento de imagem por análise de EDS do aço inoxidável AISI 304L conforme recebido ainda não ensaiado.

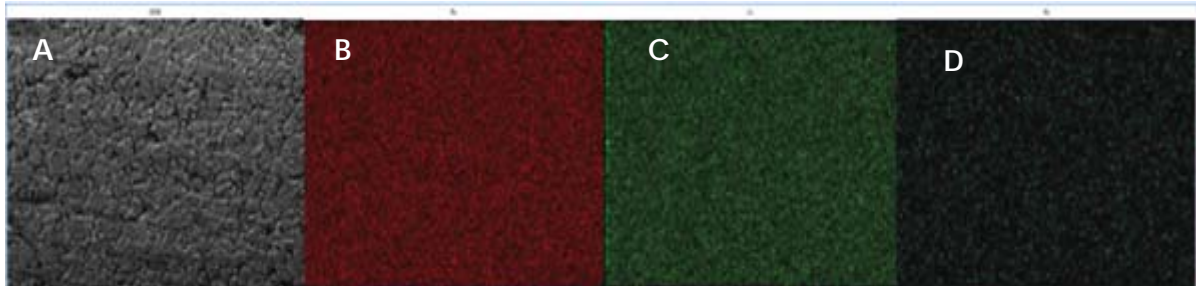


Figura 22: Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X: Aço inoxidável AISI 304L não ensaiado. (A) Imagem MEV – 2500X; (B) Mapeamento: ferro; (C) Mapeamento: cromo; (D) Mapeamento: níquel.

Em complemento as análises de MEV/EDS, foram efetuadas análises de difração de raios-X, de modo a verificar a microestrutura do aço inoxidável AISI 304L não ensaiado e compará-la também com os resultados obtidos para os corpos de prova submetidos aos ensaios de corrosão. O difratograma do aço inoxidável AISI 304L, conforme recebido é apresentado da Figura 23.

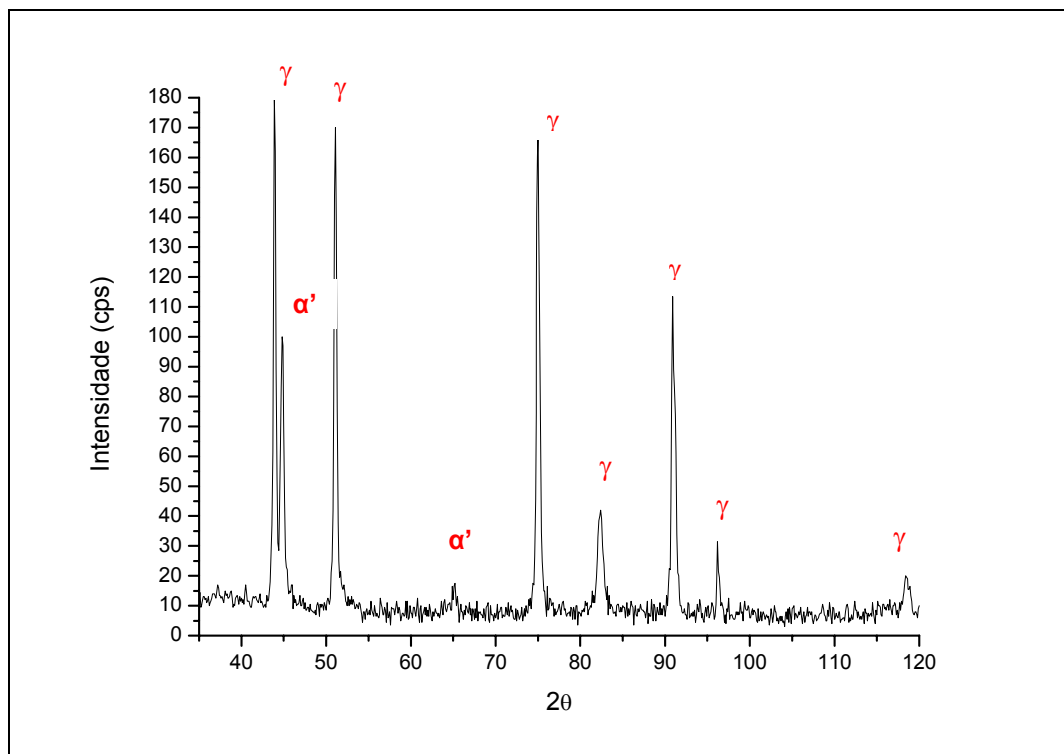


Figura 23: Difratograma de raios-X do aço AISI 304L, conforme recebido.

A Figura 23 mostra que o aço inoxidável AISI 304L utilizado nos ensaios apresenta uma fase γ (austenítica) e uma fase α' (martensítica) (SANTOS, 2008), não apresentando, portanto, fase homogênea austenítica, na matriz. O aço inoxidável AISI 304L, utilizado neste estudo, é comercializado na forma de bobina do material. Para isso, utiliza-se o processo de laminação quente de chapas, o que favorece a formação de fase martensítica, devido à temperatura de laminação (cerca de 900 °C) e ao resfriamento rápido das bobinas após a laminação (SANTOS, 2008; OCHOA, 2007 e NASCIMENTO *et al.*, 2010). A fim de minimizar a presença desta fase, o aço inoxidável AISI 304L, para algumas aplicações, sofre processo de solubilização para eliminação da fase martensítica. Porém, no caso das avaliações presentes nesta dissertação, o aço inoxidável AISI 304L, embora classificado como austenítico pelo fabricante, apresentava fase martensítica devido ao processamento de laminação. Os experimentos apresentados nessa dissertação foram realizados nestas condições, não havendo tratamentos de solubilização para a remoção da fase martensítica, similarmente ao que ocorre no processo de retortagem.

Após a caracterização morfológica e microestrutural do aço inoxidável AISI 304L não ensaiado, foram também analisadas por MEV as superfícies dos corpos de prova deste mesmo aço após um tempo de seis (6) horas submetidos às condições reacionais (meio e temperatura) descritos nas Tabelas 9 e 10. A área visualizada foi representativa da condição geral dos corpos de prova avaliados. É importante ressaltar que embora o meio em questão não esteja simulando um processo na indústria de petróleo, o processo de corrosão em processamento de folhelhos pirobetuminosos é pouco relatado na literatura (MACHADO *et al.*, 2006; TJOKRO *et al.*, 1993; KAMEL *et al.*, 2009 e BERNARDES, 2005). Assim, muitas das comparações dos resultados neste trabalho deverão ser feitas com resultados oriundos da indústria de petróleo.

A Figura 24 apresenta as imagens de MEV referente aos corpos de prova submetidos ao meio reacional com óleo parafínico PBS-33, sem contaminantes e nas temperaturas de 235 °C, 325 °C e 410 °C. Pode-se verificar que no menor valor de temperatura (Figura 24-A), não há alteração significativa na morfologia da superfície, em relação ao aço não ensaiado (Figura 21). Porém, a superfície dos corpos de prova sofre alteração conforme o aumento de temperatura, apresentando danos à integridade da camada em 325 °C (Figura 24-B). Observam-se, ainda, depósitos de material de aparência fina e relativamente homogênea na temperatura

de 410 °C (Figura 24-C), aparentando a presença de um filme na superfície do aço. Essa diferença, observada em MEV, não pode ser tão evidenciada nas imagens estereoscópicas (Figura 20).

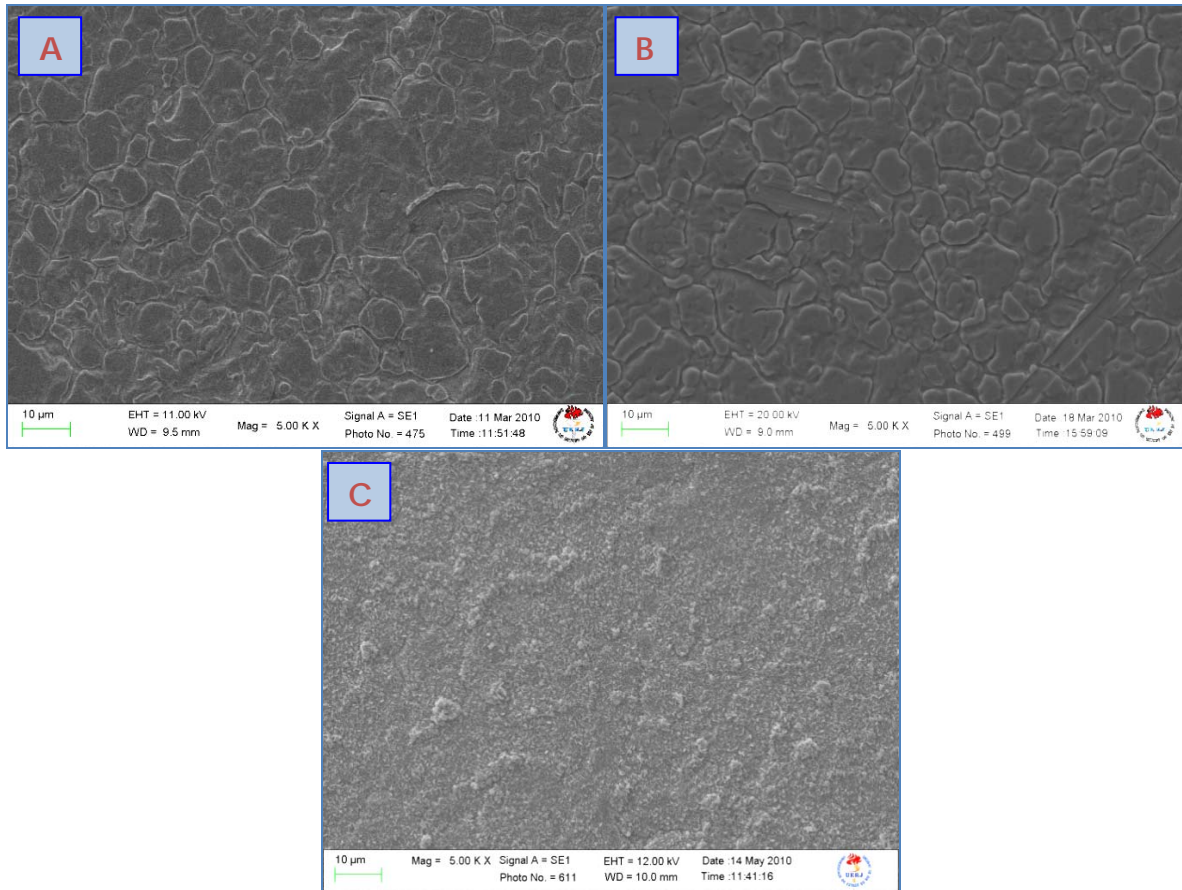


Figura 24: Micrografia das superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, obtidas por MEV, após ensaio em óleo parafínico PBS-33, nas seguintes condições: A – OM 235. B – OM 325. C – OM 410. (Aumento de 5000X).

Embora os meios reacionais utilizados nestes ensaios apresentassem apenas o óleo parafínico PBS-33, o qual foi estabelecido como ensaio em branco, este óleo apresenta ainda um baixo teor de enxofre, dentro de especificações técnicas para sua comercialização e uso (menor que 300 ppm). Logo, mesmo nestas condições percebe-se que há interação deste enxofre com a superfície do aço inoxidável AISI 304L, principalmente, com o aumento de temperatura. Este efeito pode ser melhor evidenciado pela análise do mapeamento dos elementos nas três temperaturas de operação, conforme apresentado na Figura 25, onde se percebe um aumento da intensidade do sinal do enxofre com a elevação da temperatura. Os demais elementos de liga (Fe, Cr e Ni) apresentam leve diminuição dos sinais, mas ainda

apresentando intensidades bem próximas daquelas do aço inoxidável AISI 304L como recebido (Figura 22). Isto caracteriza que o filme observado na Figura 24-C deve, provavelmente, ter baixa espessura e ser constituído por sulfetos dos metais componentes do aço. Corroborando os presentes resultados, Kamel *et al.* (2010), em experimentos realizados em petróleo cru, verificaram que, em temperaturas de 300 °C, não havia perda de massa, mas sim ganho de massa, através da formação de um filme nanométrico, contendo enxofre, na superfície do aço inoxidável AISI 304L.

Os espectros de EDX destes corpos de prova podem ser vistos no Anexo 3.

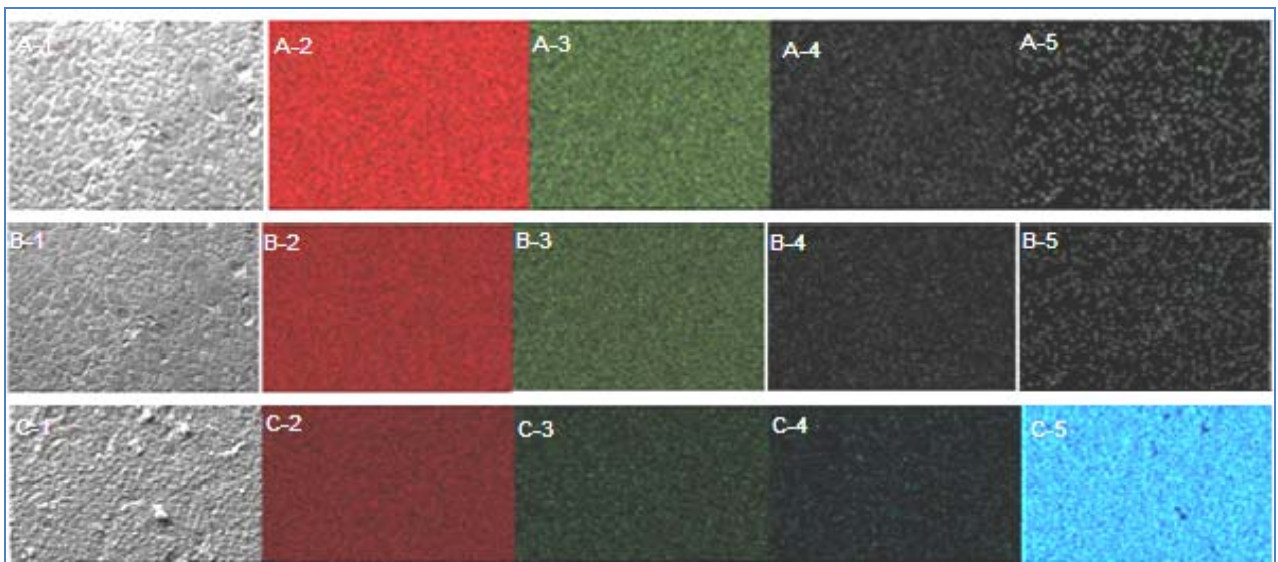


Figura 25: Mapeamento dos elementos principais dos corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L, ensaiados em meio reacional de óleo parafínico PBS-33. (A) OM 235. (B) OM 325. (C) OM 410. 1 – Imagem. 2 – Ferro. 3 – Cromo. 4 – Níquel. 5 – Enxofre. (Aumento de 2500X).

Nascimento *et al* (2004) mostraram que a temperatura tem parcela de contribuição considerável no processo corrosivo do aço inoxidável em meio de petróleo. Machado *et al* (2006), estudando o efeito do tratamento térmico de aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L em meio de petróleo, verificaram que a variação da temperatura entre 25 °C e 200 °C causava um ataque corrosivo preferencial nos contornos de grãos austeníticos praticamente revelando a microestrutura do material. Este comportamento foi verificado no presente estudo, de forma mais intensa, na amostra submetida a 325 °C. Similarmente ao que foi observado no presente trabalho, e apresentado nas Figuras 20 e 25 em temperaturas mais

elevadas (400 °C), Machado *et al* (2006) verificaram uma impregnação do óleo na superfície do aço, visualizando ainda a presença de enxofre por análise de EDS.

Na Figura 26 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras de aço inoxidável AISI 304L, após ensaios em óleo parafínico PBS-33, nas diferentes temperaturas estudadas.

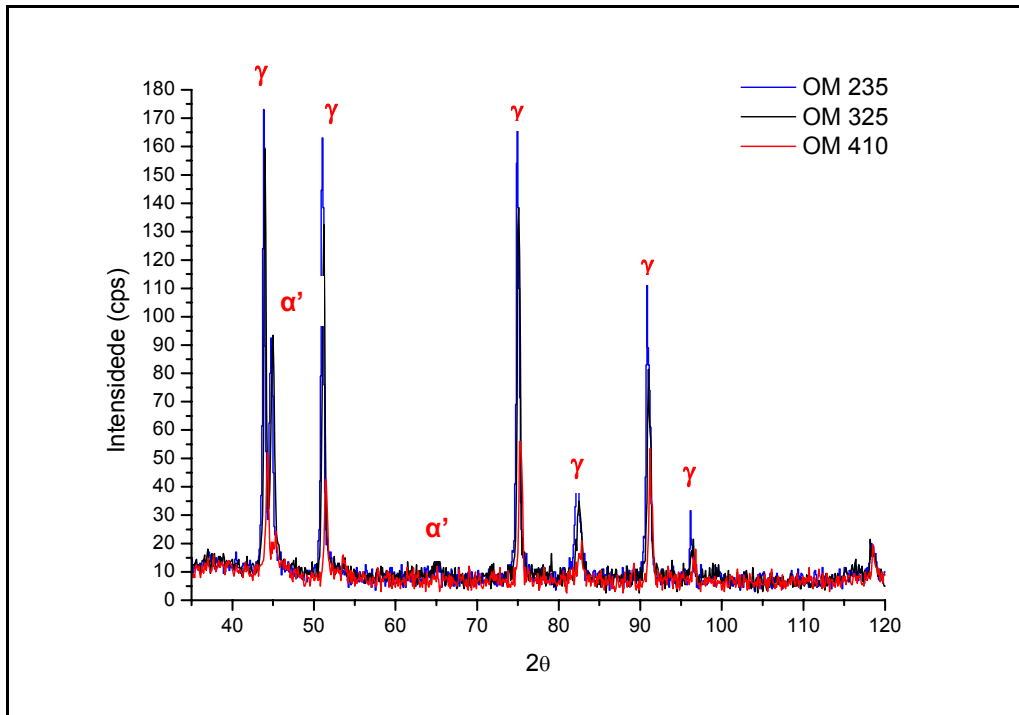


Figura 26: Difratograma de raios-X das superfícies dos corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L em meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33, nas temperaturas estudadas de 235 °C, 325 °C e 410 °C.

Através de análises de difração de raios X (DRX), Kamel *et al.* (2010) observaram, em seu estudo, que o enxofre na superfície do aço inoxidável AISI 304L exposto a óleo cru a 300 °C estava na forma de um filme de pirrotita, $Fe_{1-x}S$, um sulfeto não estequiométrico, onde x varia de 0 (FeS) a 0.125 (Fe_7S_8). Utilizando também espectrometria de fotoelétrons de raios X (XPS), os autores verificaram que este filme era aderente e de espessura nanométrica. Analisando a Figura 26, não há linhas de difração visíveis referentes à pirrotita. Este resultado era esperado, em função da espessura do filme obtido e do fato da técnica de DRX utilizada no presente trabalho não ser de baixo ângulo, onde a visualização da superfície seria privilegiada (SENNA, 1998). Contudo, é possível verificar que um filme foi formado com o aumento da temperatura, pelo decréscimo das intensidades das linhas de difração características do aço inoxidável AISI 304L (α' e γ). A aparente diminuição

da cristalinidade das superfícies dos corpos de prova pode estar relacionada à formação de um filme nanométrico, cuja espessura aumenta com a temperatura.

Após estas caracterizações, os corpos de prova foram decapados com solução de Clark, conforme detalhado na seção 3.4.1 (Capítulo de Materiais e Métodos). A Figura 27 apresenta as micrografias referentes aos corpos de prova submetidos ao meio reacional com óleo parafínico PBS-33, nas temperaturas usadas nesse estudo, sem contaminantes e após a ação de decapagem. O tempo de decapagem foi de 30 segundos (OM 235), 45 segundos (OM 325) e 1 minuto e 15 segundos (OM 410). O término da decapagem foi determinado quando foi atingida variação de massa constante.

A diferença entre os tempos de decapagem utilizados indica uma provável diferença na aderência do filme à superfície do aço, na sua espessura, bem como na área recoberta por este filme, em função da temperatura de operação. As Figuras 20 a 25 já mostravam um indicativo destas diferenças, corroborando com o fato da elevação da temperatura causar um aumento na espessura do filme formado.

A Figura 27 mostra que, realmente, há um efeito da temperatura no processo da formação dos produtos de corrosão na superfície do aço inoxidável: enquanto na menor temperatura (235 °C), na Figura 27-A, parece ter havido um ataque preferencial nos contornos de grão, conforme observado por Machado *et al* (2006) para o inoxidável AISI 304L em meio de petróleo, em 325 °C já se observa destruição dos grãos austeníticos e presença de pites, como ressaltado na Figura 27-B. Analisando os corpos de prova ensaiados a temperatura de 410 °C (Figura 27-C), observa-se uma variação em relação àqueles observados em 325 °C e que também pode ser vista nas Figuras 25 e 26. Através de análises de XPS, Kamel *et al.* (2010) mostraram que o filme que cobria a superfície do aço inoxidável AISI 304L exposto a óleo cru a 300 °C era formado por uma camada externa de pirrotita, contendo grãos de sulfeto de níquel, Ni_xS_y (NiS ou Ni_2S_3) e sobre uma camada interna de óxido de cromo de aproximadamente 4 nm. Esse filme interno de Cr_2O_3 foi considerado o responsável pelo decréscimo do processo de sulfidação do aço inoxidável. Considerando que o aumento da temperatura favorece as reações de corrosão associadas no processo em questão, é possível supor que, no presente trabalho, a camada interna de Cr_2O_3 , de espessura muito baixa para ser observado por DRX, também pudesse ter aumentado de espessura, diminuindo o ataque do sulfeto do meio reacional à superfície do aço inoxidável AISI 304L. Contudo, é válido

ressaltar que mais experimentos ainda são necessários para que sejam obtidas conclusões definitivas a respeito desse tópico.

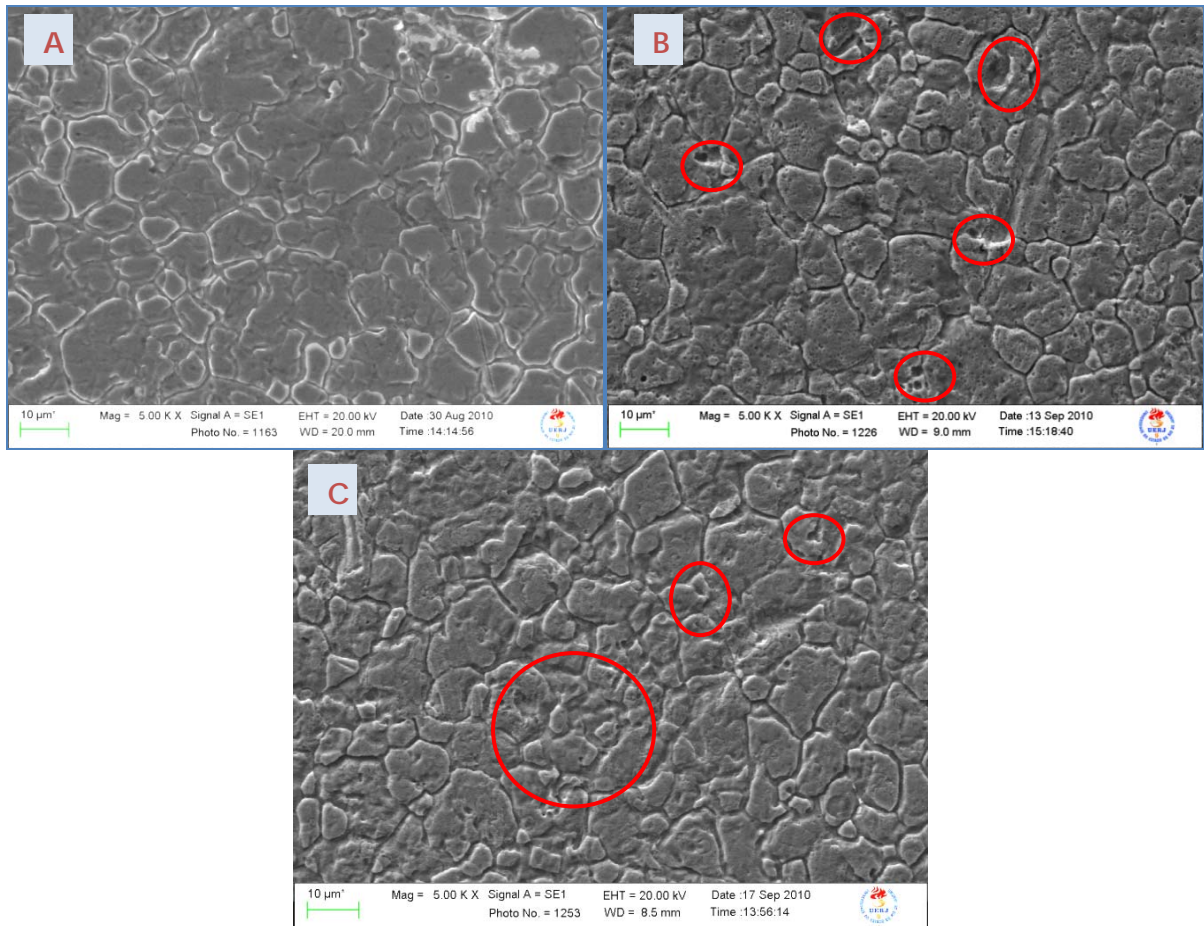


Figura 27: Micrografias das superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, após ensaio em óleo mineral parafínico PBS-33 e decapagem dos depósitos formados, nas seguintes condições: (A) OM 235. (B) OM 325. (C) OM 410. (Aumento de 5000X).

Após estes ensaios, em que o aço inoxidável AISI 304L foi caracterizado depois de ter sido submetido ao processamento em óleo mineral parafínico PBS-33 (ensaio em branco), foram realizadas as avaliações efetivas dos efeitos dos contaminantes presentes no processamento do folheto pirotetuminoso, sulfeto de ferro e mercaptana, em cada temperatura de operação estudada.

A Figura 28 apresenta as micrografias referentes aos corpos de prova submetidos ao meio reacional com óleo mineral parafínico PBS-33, com presença de sulfeto de ferro, nas temperaturas de 235 °C, 325 °C e 410 °C.

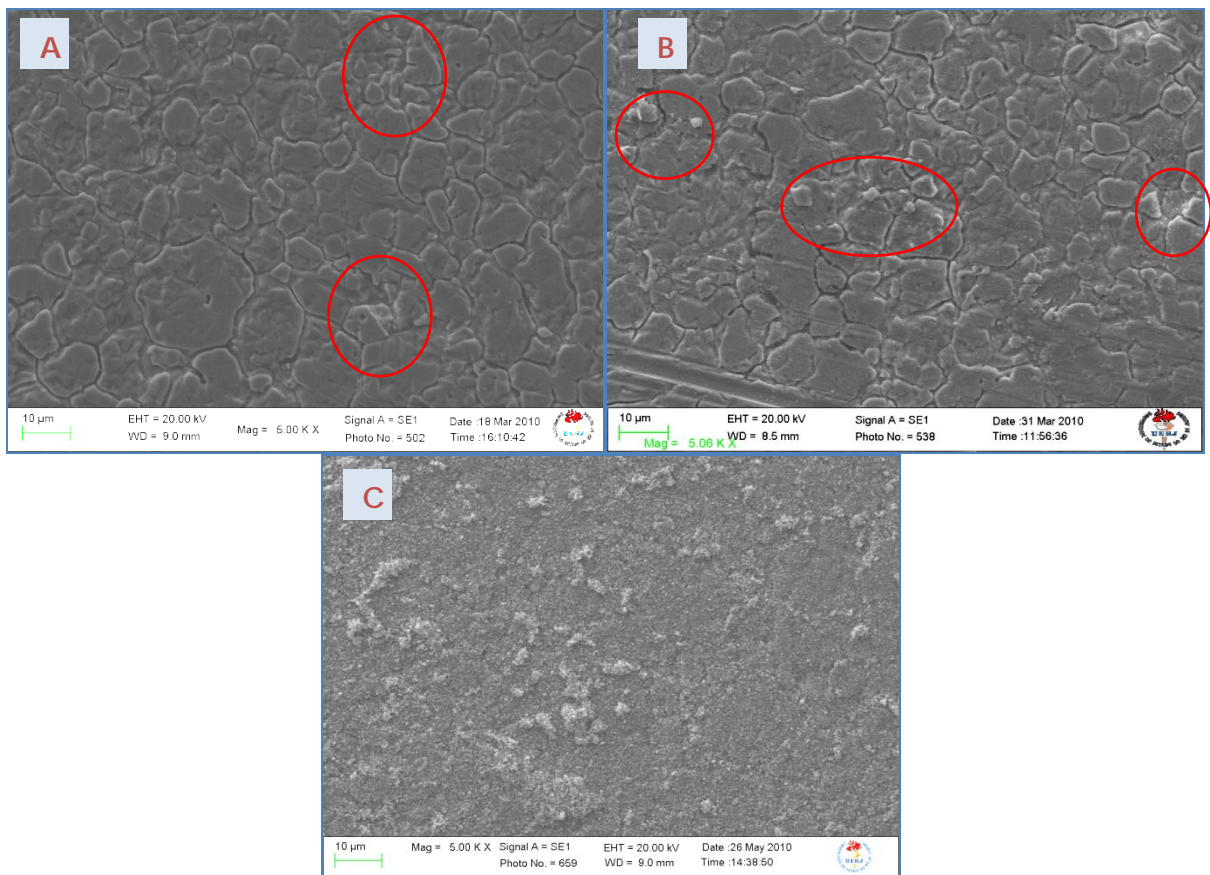


Figura 28: Micrografia das superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, após ensaio em óleo mineral parafínico PBS-33 contendo FeS, nas seguintes condições: (A) OM 235 FeS. (B) OM 325 FeS. (C) OM 410 FeS. (Aumento de 5000X).

Em baixas temperaturas de operação (Figura 28-A) não foram observadas grandes alterações frente às amostras de aço inoxidável AISI 304L em óleo mineral parafínico PBS-33 e sem FeS, com exceção de algumas áreas destacadas onde ocorreu uma destruição mais intensa do grão austenítico. O efeito do aumento da temperatura é mais uma vez observado, agora com maior intensidade, nas Figuras 28-B e 28-C, para as temperaturas de 325 °C e 410 °C, respectivamente. A superfície do aço inoxidável AISI 304L submetida à condição OM 325 FeS (Figura 28-B), apresenta o que parece ser uma fina camada de material depositado, o qual ainda permite a visualização dos contornos de grão do aço, inclusive com ataque do grão austenítico maior em relação à condição de temperatura de 235 °C, conforme destacado. Já para as análises da superfície originada da condição OM 410 FeS (Figura 28-C), observam-se produtos de corrosão em maior quantidade e tamanho,

quando comparados com às superfícies avaliadas a partir de condições de menor temperatura, no mesmo meio.

Os resultados corroboram a ação da temperatura como condição de fator de aceleração do processo corrosivo, conforme observado anteriormente para as amostras originárias dos experimentos realizados em óleo mineral parafínico PBS-33 sem contaminantes, concordando também com os resultados observados na literatura. (MACHADO *et al*, 2006 e NASCIMENTO *et al*, 2004). Contudo, é importante ressaltar que a quantidade do produto de corrosão formado, bem como a espessura do mesmo, parece ser maior que em óleo mineral parafínico PBS-33, principalmente, para o maior valor de temperatura estudado.

A Figura 29 mostra a imagem de EDS para o mapeamento de elementos dos corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L submetido ao meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33 contendo FeS, nas temperatura de 235 °C, 325 °C e 410 °C.

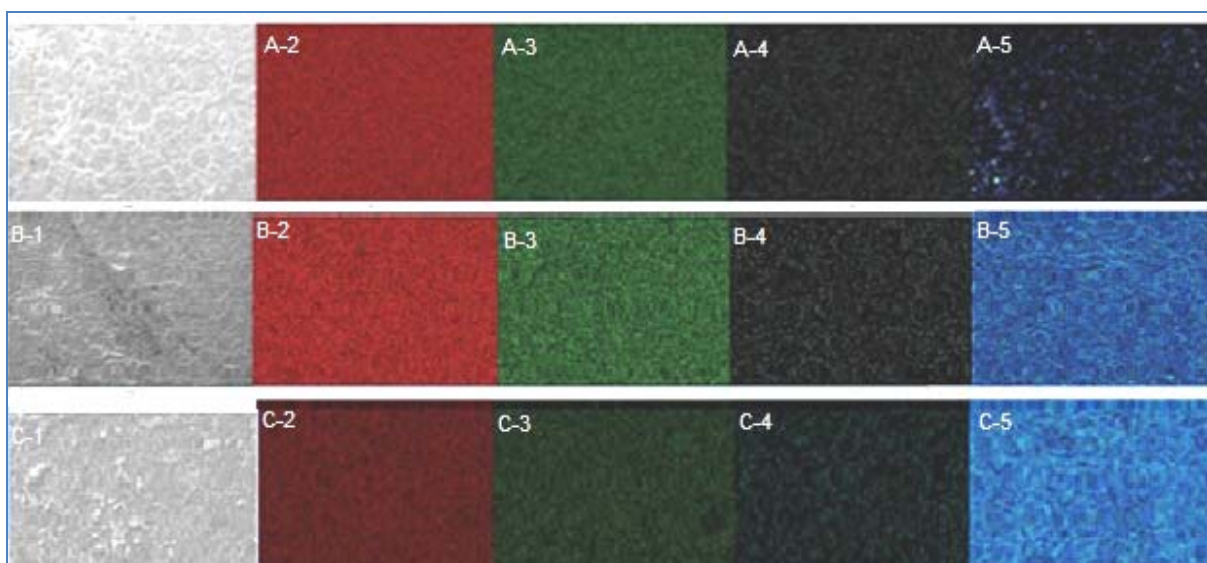


Figura 29: Mapeamento de elementos por EDS, corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L em meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33 contendo FeS. A – OM 235 FeS. B – OM 325 FeS. C – OM 410 FeS. 1 – Imagem. 2 – Ferro. 3 – Cromo. 4 – Níquel. 5 – Enxofre. (Aumento de 2500X).

Pode ser visto através das imagens da Figura 29, corroborando com a Figura 28, que o aumento da temperatura causa um aumento da intensidade do sinal de enxofre presente sobre a superfície. Além disso, a presença do contaminante FeS também colabora para que esse aumento ocorra. Isso pode ser visualizado comparando a condição OM 235 FeS (Figura 29-A-5) com a correspondente em óleo PBS-33 sem FeS (Figura 25-A-5), onde é possível verificar um aumento no sinal do

enxofre, mesmo para a menor temperatura estudada. Ainda assim, a distribuição dos elementos de liga não varia significativamente entre os dois casos citados (Figuras 25-A e 29-A), bem como em relação ao aço inoxidável AISI 304L antes de qualquer ensaio (Figura 22). As condições OM 325 FeS (Figura 29-B-5) e OM 410 FeS (Figura 29-C-5) confirmam que a presença de enxofre é maior com o aumento da temperatura. Conforme descrito por Burnham e Taylor (1982), o sulfeto de ferro dos folhelhos pirotetuminosos interage com a matéria orgânica gerando H_2S (Figura 10-A) e este H_2S formado, em contato com o ferro das ligas utilizadas na construção dos equipamentos, gera FeS (Figura 10-G). Realmente, a evolução de H_2S foi observada nos ensaios de corrosão nos meios simulados utilizados nesse trabalho, sendo confirmado por teste positivo em papel embebido em acetato de chumbo. Estes resultados corroboram o que foi observado nos ensaios com óleo mineral parafínico PBS-33, contaminado com sulfeto de ferro, mostrando maior formação de filmes de sulfeto na superfície dos corpos de prova quando comparado com os ensaios dos corpos de prova submetidos apenas ao meio com óleo mineral parafínico PBS-33 (Figuras 24 e 25). Embora o filme de sulfetos metálicos seja aparentemente maior para a condição OM+FeS, não foi possível comprovar a formação das camadas externas de sulfetos de ferro e de níquel, com uma camada interna de sulfeto de cromo e de ferro, sendo estas nanométricas, conforme exposto por Kamel *et al.* (2009) para o aço inoxidável AISI 304L, em presença de petróleo cru. Contudo, um pequeno aumento dos sinais dos elementos de liga pode ser evidenciado na Figura 29. As análises completas de EDS da superfície dos corpos de prova são apresentadas no Anexo 3.

Na Figura 30 podem ser vistos os difratogramas das amostras de aço inoxidável AISI 304L, após ensaios em óleo mineral parafínico PBS-33, contendo FeS nas diferentes temperaturas estudadas (235 °C, 325 °C e 410 °C). Comprovando o que foi visto anteriormente nas Figuras 28 e 29, a aparente diminuição da cristalinidade das superfícies dos corpos de prova, observada na Figura 30, pode estar relacionada à formação de um filme nanométrico de sulfetos (KAMEL *et al.*, 2010; TJOKRO *et al.*, 1993), cuja espessura aumenta com a temperatura. Adicionalmente, percebe-se um decréscimo ainda maior das intensidades das linhas de difração características do aço inoxidável AISI 304L (α' e γ), se comparado com os resultados dos ensaios em óleo sem FeS (Figura 26). Esse aumento na formação dos filmes de sulfeto era esperado em função do aumento de

H₂S no meio reacional, conforme previsto por Burnham e Taylor (1982) favorecendo a sulfidação. Este fato também é corroborado por resultados de Kamel *et al* (2010), Nascimento *et al* (2004), Machado *et al* (2006) e Tjokro *et al* (1993).

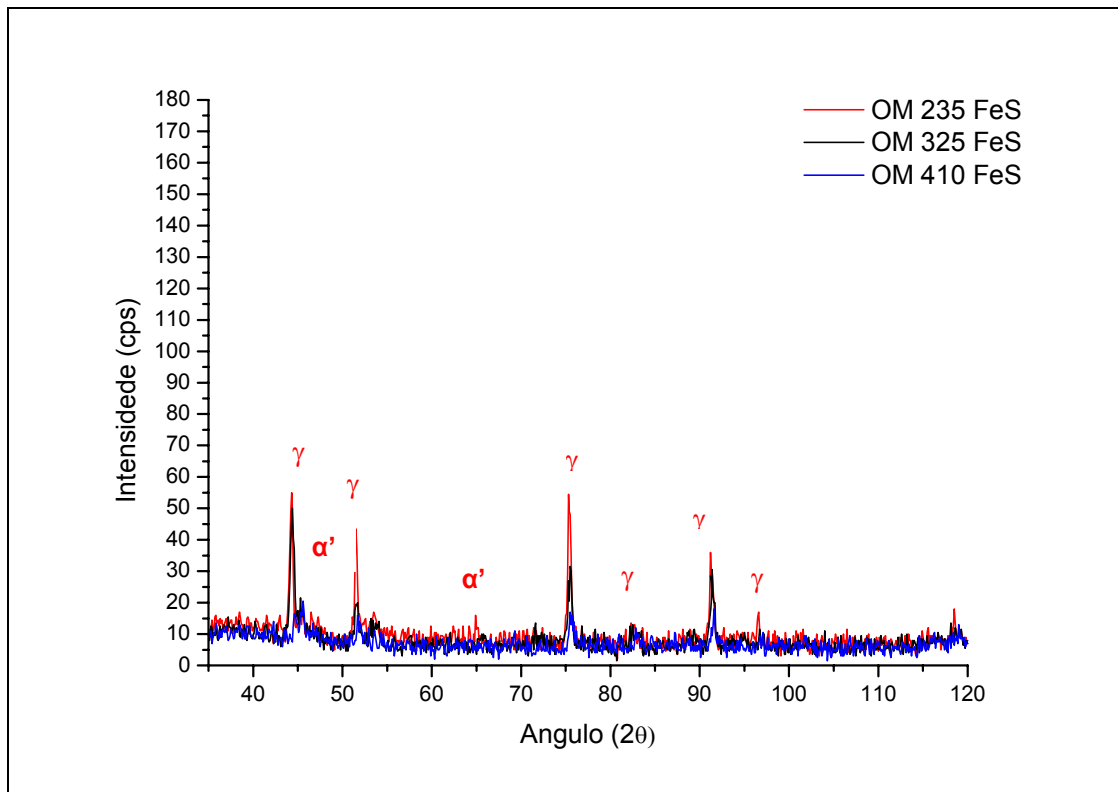


Figura 30: Difratograma de raios-X dos corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L em meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33 contendo contaminação de sulfeto de ferro, nas temperaturas estudadas de 235 °C, 325 °C e 410 °C.

Na Figura 31 apresentam-se as imagens de MEV referente aos corpos de prova submetidos ao meio reacional com óleo mineral parafínico PBS-33, contendo FeS, nas temperaturas de 235 °C, 325 °C e 410 °C e que, após as caracterizações efetuadas, passaram por processo de decapagem a fim de avaliar o substrato destes corpos de prova. O tempo de decapagem foi de 30 segundos (OM 235 FeS), 60 segundos (OM 325 FeS) e 1 minuto e 45 segundos (OM 410 FeS), determinado quando foi atingido peso constante. Observa-se uma maior degradação da camada passiva do aço inoxidável AISI 304L, em função do efeito da temperatura, se comparado com os resultados obtidos na ausência deste contaminante (Figura 27). Assim, na temperatura de 235 °C (Figura 31-A), continua a aparência de ter ocorrido um ataque preferencial nos contornos de grãos austenítico do aço, concordando

com as observações de Machado *et al* (2006) utilizando o aço inoxidável AISI 304L em meio de petróleo pesado. Quando, porém, observam-se os resultados obtidos a partir dos ensaios a temperatura de 325 °C, nota-se maior destruição dos grãos austeníticos e presença de pites, como ressaltado na Figura 31-B. Na Figura 31-C, tem-se a aparência de um ataque mais intenso, também com presença de pites, resultante dos ensaios na condição de temperatura de 410 °C. Estes resultados corroboram o fato de que uma maior interação entre o filme formado e a superfície dos corpos de prova, principalmente na maior temperatura, foi observado para os corpos de prova submetidos aos experimentos em meio contendo o contaminante FeS. O aumento no tempo de decapagem para esta condição está provavelmente relacionada à presença do FeS que, em maior valor de temperatura, estaria promovendo a formação de sulfetos e ataque à superfície. Resultados semelhantes foram observados por Kamel *et al* (2009), Nascimento *et al* (2004), Machado *et al* (2006) e Tjokro *et al* (1993).

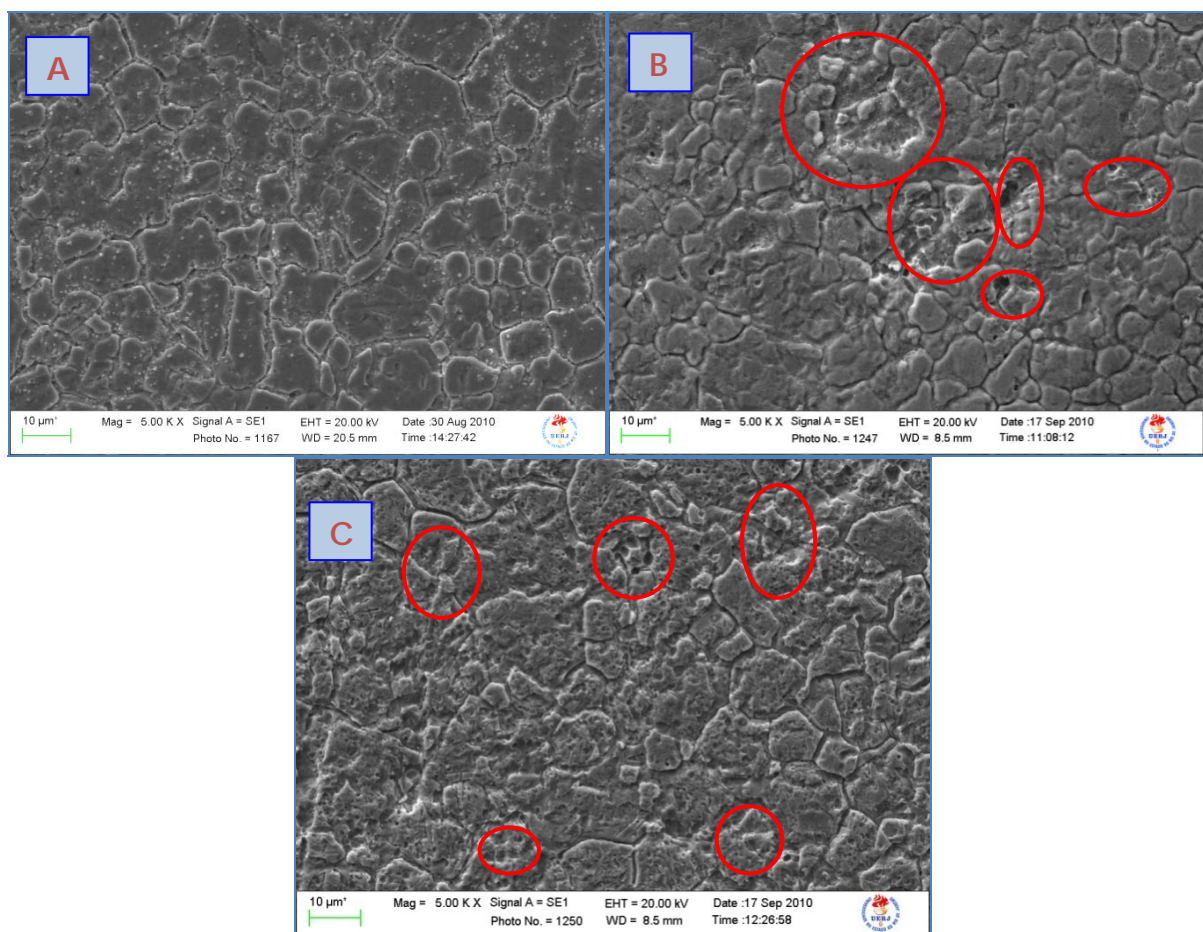


Figura 31: Micrografia das superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, obtidas por MEV, após ensaio em óleo mineral parafínico PBS-33 contendo FeS e decapagem dos depósitos formados, nas seguintes condições: A – OM 235 FeS. B – OM 325 FeS. C – OM 410 FeS. (Aumento de 5000X).

A Figura 32 mostra as imagens de MEV referentes aos corpos de prova submetidos ao meio reacional com óleo mineral parafínico PBS-33, com presença de 2-mercaptopiridina e nas temperaturas de 235 °C, 325 °C e 410 °C. É possível notar uma grande diferença entre as condições anteriormente estudadas e a que agora é apresentada, havendo a formação de um filme mais facilmente observado na superfície dos corpos de prova.

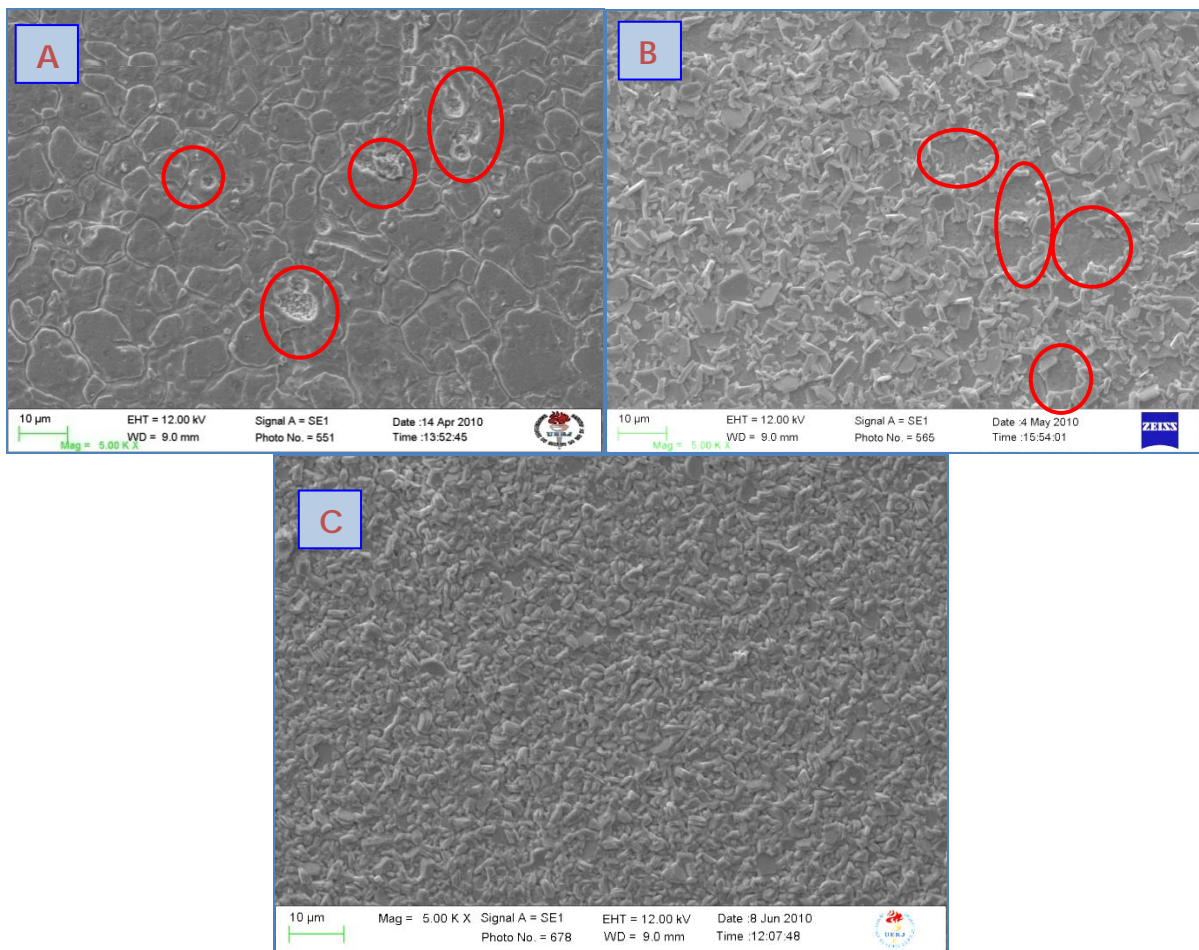


Figura 32: Micrografia das superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, obtidas por MEV, após ensaio em óleo mineral parafínico PBS-33 contendo 2-mercaptopiridina, nas seguintes condições: A – OM 235 McS. B – OM 325 McS. C – OM 410 McS. (Aumento de 5000X).

Nesta condição de trabalho que busca simular o processamento de folhelhos pirobetuminosos, o contaminante mercaptana (2-mercaptopiridina) assim como outros compostos orgânicos sulfurados contidos nos folhelhos, produzem H_2S (Figura 10-C), o qual pode, juntamente com estes compostos orgânicos contendo enxofre, reagir com o ferro presente nos equipamentos e tubulações formando sulfetos de ferro (Figura 10-D) (BURNHAM e TAYLOR, 1982). Adicionalmente, o

efeito da temperatura continua a influir substancialmente na formação dos filmes de sulfetos metálicos. Analisando as imagens da condição OM 235 McS (Figura 32-A), observa-se um ataque preferencial aos contornos de grãos austeníticos do aço inoxidável AISI 304L, bem como algumas áreas destacadas onde ocorreu pequena destruição do grão. Na Figura 32-B, a superfície do aço inoxidável AISI 304L submetida à condição OM 325 McS, apresenta intensa presença depósitos, em quantidades maiores que aquelas verificadas nas condições anteriormente avaliadas (Figuras 24-B e 28-B). O filme formado recobre parcialmente a superfície do corpo de prova. Na condição OM 410 McS (Figura 32-C), os produtos de corrosão encontram-se em maior quantidade e cobrem de forma homogênea praticamente toda superfície do corpo de prova. Nos estudos de Nascimento *et al* (2004) e Machado *et al* (2006), que trabalharam com petróleo pesado, com presença de compostos orgânicos de enxofre na forma de mercaptanas, tiofenos e outros, o mesmo comportamento foi observado, mostrando que o aumento da temperatura favorece consideravelmente o processo corrosivo, corroborando os resultados obtidos no presente estudo.

Na Figura 33 é apresentada a análise de EDS na forma de mapeamento do enxofre e dos elementos dos corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L, submetidos ao meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33 contendo 2-mercaptopiridina, nas temperaturas de 235 °C, 325 °C e 410 °C.

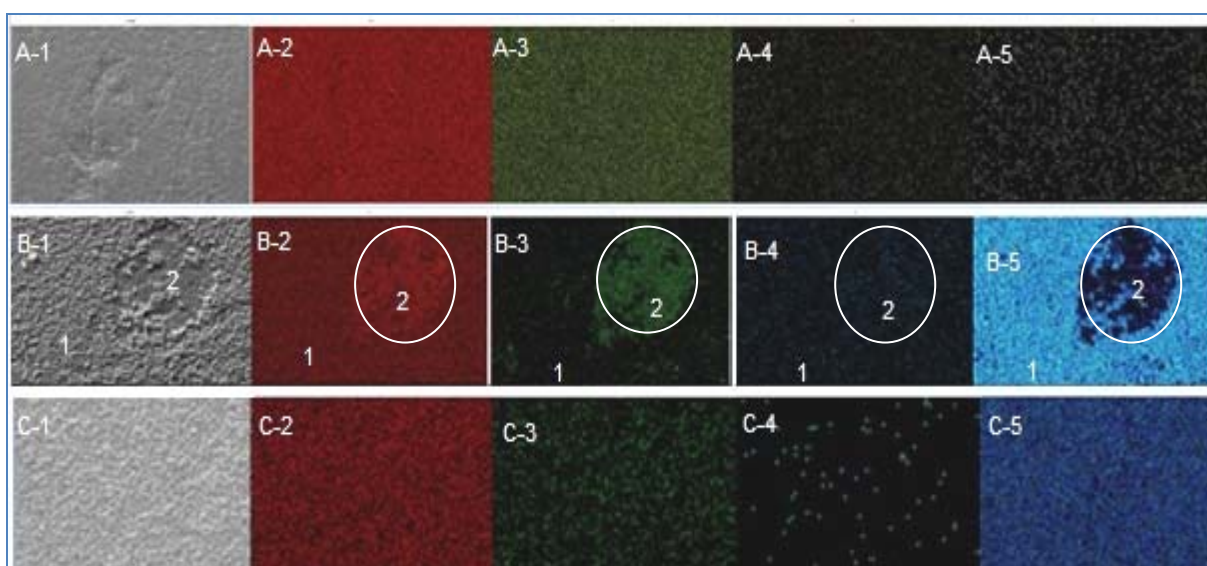


Figura 33: Mapeamento de elementos por EDS, corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L em meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33 contendo 2-mercaptopiridina. A – OM 235 McS. B – OM 325 McS. C – OM 410 McS. 1 – Imagem. 2 – Ferro. 3 – Cromo. 4 – Níquel. 5 – Enxofre. (Aumento de 2500X).

Corroborando o que foi observado na Figura 32, os resultados de mapeamento por EDS da Figura 33 mostram que o aumento da temperatura favorece a formação do filme de sulfeto metálico, causando um aumento da intensidade de enxofre sobre a superfície. Embora não seja possível visualizar o filme de sulfeto na Figura 32 para a condição OM 235 McS, pode-se ver a presença de enxofre (em menor intensidade) e a manutenção da distribuição dos demais elementos de liga na Figura 33-A. Na Figura 33-B, condição OM 325 McS, já é possível observar mais claramente a não uniformidade dos filmes de sulfeto, com áreas superficiais recobertas e não recobertas pelos filmes em questão. Verifica-se na área 1 da Figura 33-B, maior presença de enxofre e diminuição dos elementos de liga analisados (ferro, cromo e níquel). Em contraste, na área 2, não há formação de filmes e por consequência a composição se aproxima bastante da condição apresentada pelo aço inoxidável AISI 304L (Figura 22) conforme recebido. Resultados similares foram também observados por Nascimento *et al* (2004) e Machado *et al* (2006) em seus estudos com petróleo pesado. Os corpos de prova submetidos à condição OM 410 McS, na Figura 33-C, apresenta maior intensidade do sinal de enxofre o que corrobora com as micrografias anteriores (Figura 32), mostrando que com o aumento da temperatura o processo corrosivo é mais favorecido. Observa-se ainda um decréscimo dos elementos de liga, principalmente cromo e níquel, levando a inferir que os filmes são, em sua maioria, compostos por sulfeto de ferro. Comparando o meio de óleo mineral parafínico PBS-33 contaminado com mercaptana (Figuras 32 e 33) com os demais meios avaliados, verifica-se que a mercaptana tende a ser mais ativa frente ao aço inoxidável AISI 304L. Estas respostas eram esperadas em função do que foi descrito por Burnham e Taylor (1982) sobre o fato dos compostos orgânicos sulfurados, contidos em folhelhos pirobetuminosos, produzirem um ataque substancial em superfícies metálicas em geral. Os resultados obtidos concordam com os estudos desenvolvidos por Nascimento *et al* (2004) e Machado *et al* (2006), em petróleo cru. O aço inoxidável AISI 304L, em presença de petróleo cru, mostrou que há formação de uma camada de sulfidação externa, composta principalmente por sulfetos de ferro e de níquel em sua superfície, com uma camada interna de sulfeto de cromo e de ferro (KAMEL *et al*, 2010). Este fato, contudo, não pode ser observado através das análises efetuadas e das imagens das Figuras 32 e 33. Os resultados completos de

EDS dos corpos de prova submetidos ao meio de óleo mineral parafínico PBS-33 contendo 2-mercaptopiridina são apresentados no Anexo 3.

Na Figura 34 são observados os difratogramas de raios-X das amostras de aço inoxidável AISI 304L, após ensaios em óleo mineral parafínico PBS-33, contendo presença de 2-mercaptopiridina, nas diferentes temperaturas estudadas (235 °C, 325 °C e 410 °C).

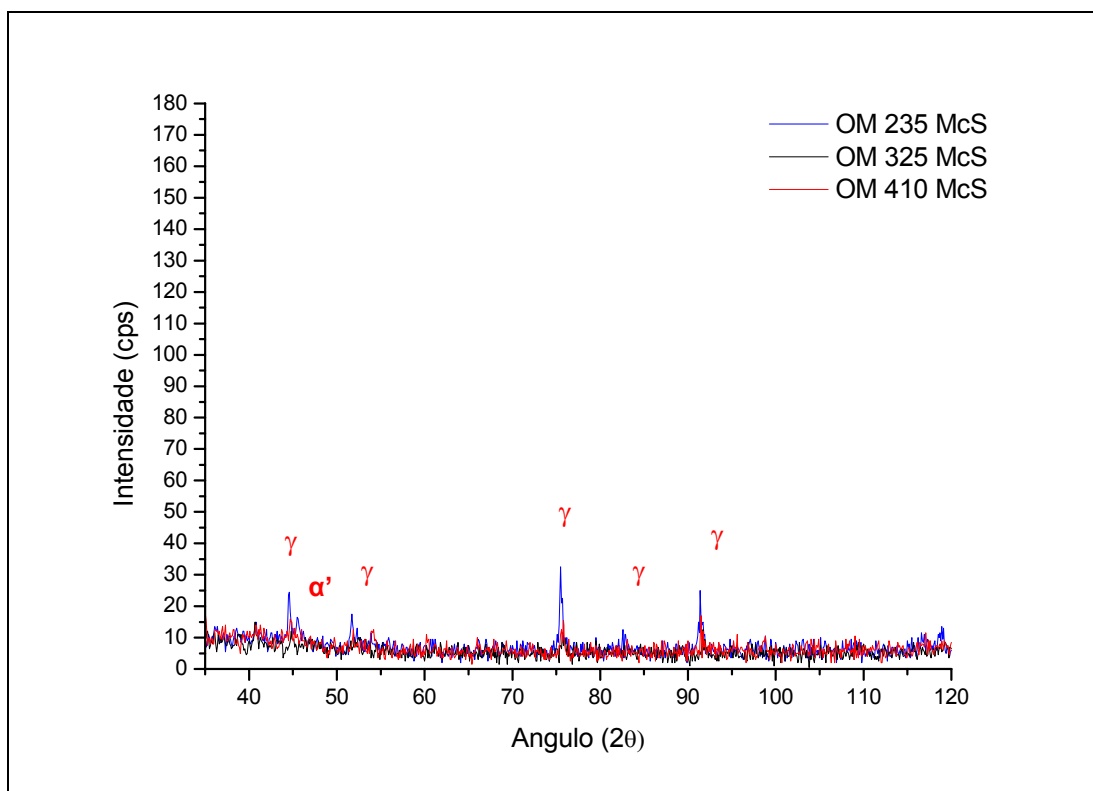


Figura 34: Difratograma de raios-X. Análise comparativa de corpos de prova em meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33 contendo contaminação de 2-mercaptopiridina, nas temperaturas estudadas de 235 °C, 325 °C e 410 °C.

Estes resultados confirmam o que foi verificado anteriormente sobre o efeito do aumento da temperatura na diminuição da intensidade das linhas de difração características do aço inoxidável AISI 304L (α' e γ), conforme já descrito para os corpos de prova que sofreram ação apenas do óleo mineral parafínico PBS-33 (Figura 26) e quando o mesmo foi contaminado por FeS (Figura 30). A aparente diminuição da cristalinidade das superfícies dos corpos de prova pode estar relacionada à formação de um filme superficial de sulfetos (KAMEL *et al*, 2010 e TJOKRO *et al*, 1993), identificados pelas análises de EDS (Figura 33), e cuja espessura (e homogeneidade) tende a aumentar com a temperatura, conforme visto

nas Figuras 32 e 33. Contudo, este decréscimo nas intensidades das linhas de difração do substrato submetido a experimentos no meio contaminado por 2-mercaptopiridina foi mais intenso do que nas demais condições avaliadas (contaminação com sulfeto de ferro e a condição com o apenas o óleo mineral parafínico PBS-33). O comportamento observado provavelmente se deveu à maior quantidade de filme formado nesta condição, (foi solicitado que este texto fosse excluído), bem como ao próprio ataque químico do 2-mercaptopiridina sobre a superfície do aço (BURNHAM e TAYLOR, 1982), favorecendo a sulfidação. Este fato é corroborado por Kamel *et al* (2010), Nascimento *et al* (2004), Machado *et al* (2006) e Tjokro *et al* (1993).

Na Figura 35 são apresentadas as imagens de MEV referentes aos corpos de prova submetidos ao meio reacional com óleo mineral parafínico PBS-33, contendo 2-mercaptopiridina, nas temperaturas de estudo, após processo de decapagem. O tempo de decapagem foi de 45 segundos (OM 235 McS), 1 minuto e 30 segundos (OM 325 McS) e 2 minutos e 30 segundos (OM 410 McS), determinado quando foi atingido peso constante.

É possível observar a presença de ataques localizados na superfície dos corpos de prova e uma maior degradação do que aparenta ter sido o filme passivo de óxidos do aço inoxidável, principalmente nos corpos de prova submetidos as temperaturas de 325 °C (Figura 35-B) e 410 °C (Figura 35-C). Por outro lado, na condição OM 235 McS (Figura 35-A) verifica-se um ataque principalmente aos contornos dos grãos austeníticos, conforme destacado. Os resultados mais uma vez mostram que o aumento da temperatura, na presença de 2-mercaptopiridina no meio, promove uma maior interação dos compostos de enxofre com a superfície do corpo de prova, favorecendo a formação de sulfetos. Além disso, o aumento no tempo de decapagem com a temperatura de exposição e com este contaminante, torna possível inferir que os filmes de sulfeto formados nestas condições apresentam, provavelmente, maior espessura.

As imagens da Figura 35 confirmam também que a presença do contaminante 2-mercaptopiridina e elevada temperatura são fatores que favorecem o processo corrosivo dos corpos de prova submetidos a estas condições, em comparação com àqueles ensaiados na mesma temperatura, porém em meio contendo apenas óleo mineral parafínico PBS-33 ou este óleo com contaminação de FeS.

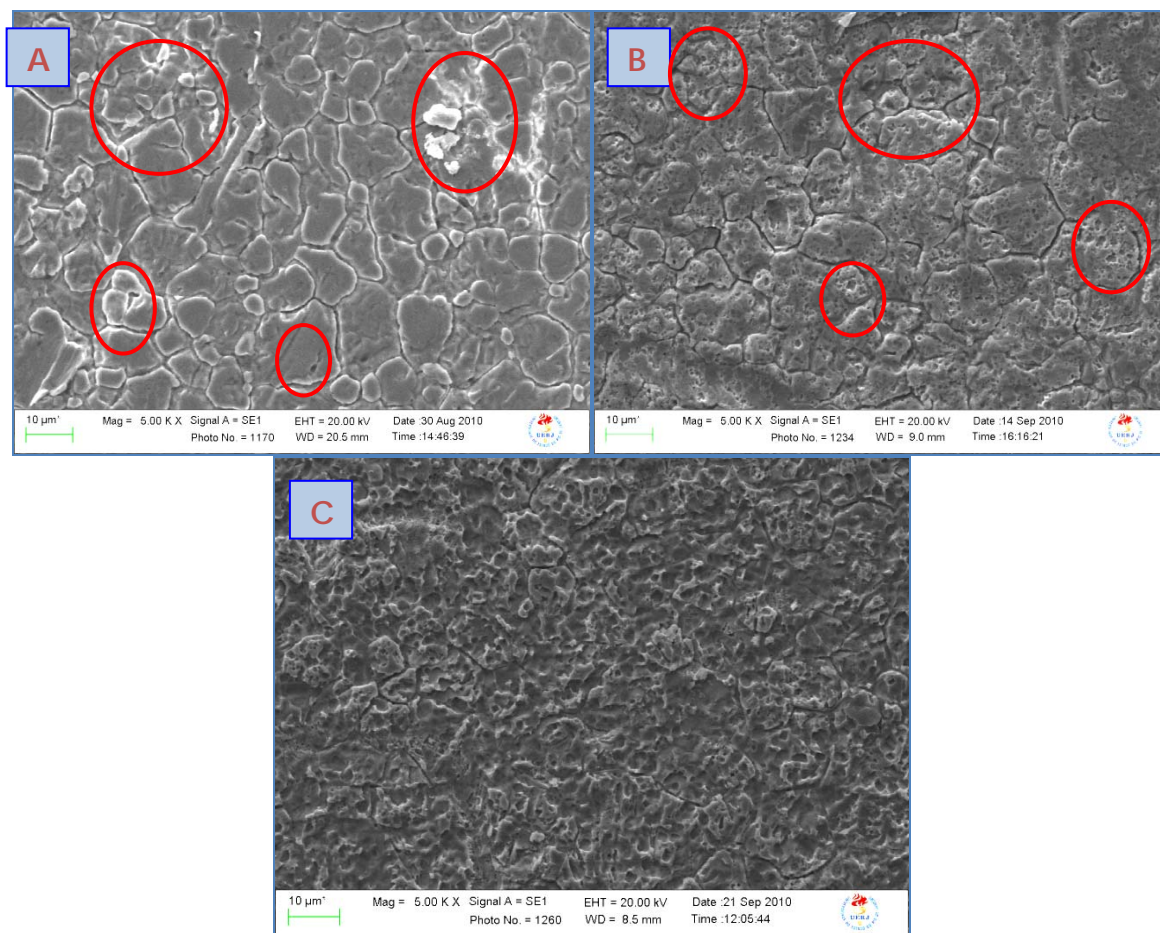


Figura 35: Micrografia das superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, obtidas por MEV, após ensaio em óleo mineral parafínico PBS-33 contendo 2-mercaptopiridina e decapagem dos depósitos formados, nas seguintes condições: A – OM 235 McS. B – OM 325 McS. C – OM 410 McS. (Aumento de 5000X).

As imagens de MEV referentes aos corpos de prova submetidos ao meio reacional com óleo mineral parafínico PBS-33, em presença de ambos os contaminantes (sulfeto de ferro e 2-mercaptopiridina), nas temperaturas de 235 °C, 325 °C e 410 °C, podem ser vistas na Figura 36. Verificam-se, mais uma vez, a intensificação da formação dos filmes de sulfeto com o aumento da temperatura. Pode-se observar também que, neste caso, a aceleração do processo corrosivo ocorre nos corpos de prova submetidos a ação de contaminação do meio por compostos orgânicos de enxofre (2-mercaptopiridina) e compostos inorgânicos de enxofre (sulfeto de ferro), principalmente, quando em condições de temperaturas maiores. Possivelmente, um efeito sinérgico destes contaminantes e da temperatura na superfície do aço inoxidável AISI 304L possa ter ocorrido, favorecendo o ataque químico por sulfetos. Contaminantes como mercaptana e sulfeto de ferro estão presentes na composição dos folhelhos pirobetuminosos. Conforme descrito por

Burnham e Taylor (1982), no processamento de folhelhos, estes contaminantes produzem H_2S no meio, o qual, em contato com o ferro das ligas utilizadas na construção dos equipamentos, gera FeS . No caso das mercaptanas, há ainda a possibilidade do ataque direto destes compostos aos metais, presentes nos equipamentos e tubulações formando sulfetos metálicos, principalmente sulfetos de ferro.

Na condição de ensaio em menor temperatura, OM 235 McS+FeS (Figura 36-A), verifica-se que o filme foi formado, embora ainda seja possível ver os contornos dos grãos austeníticos do aço inoxidável AISI 304L. Comparando-se, porém, com as outras condições anteriormente estudadas (OM 235, OM 235 FeS e OM 235 McS), em que os corpos de prova foram submetidos à mesma temperatura, a quantidade de filme formado aparenta ser bem maior.

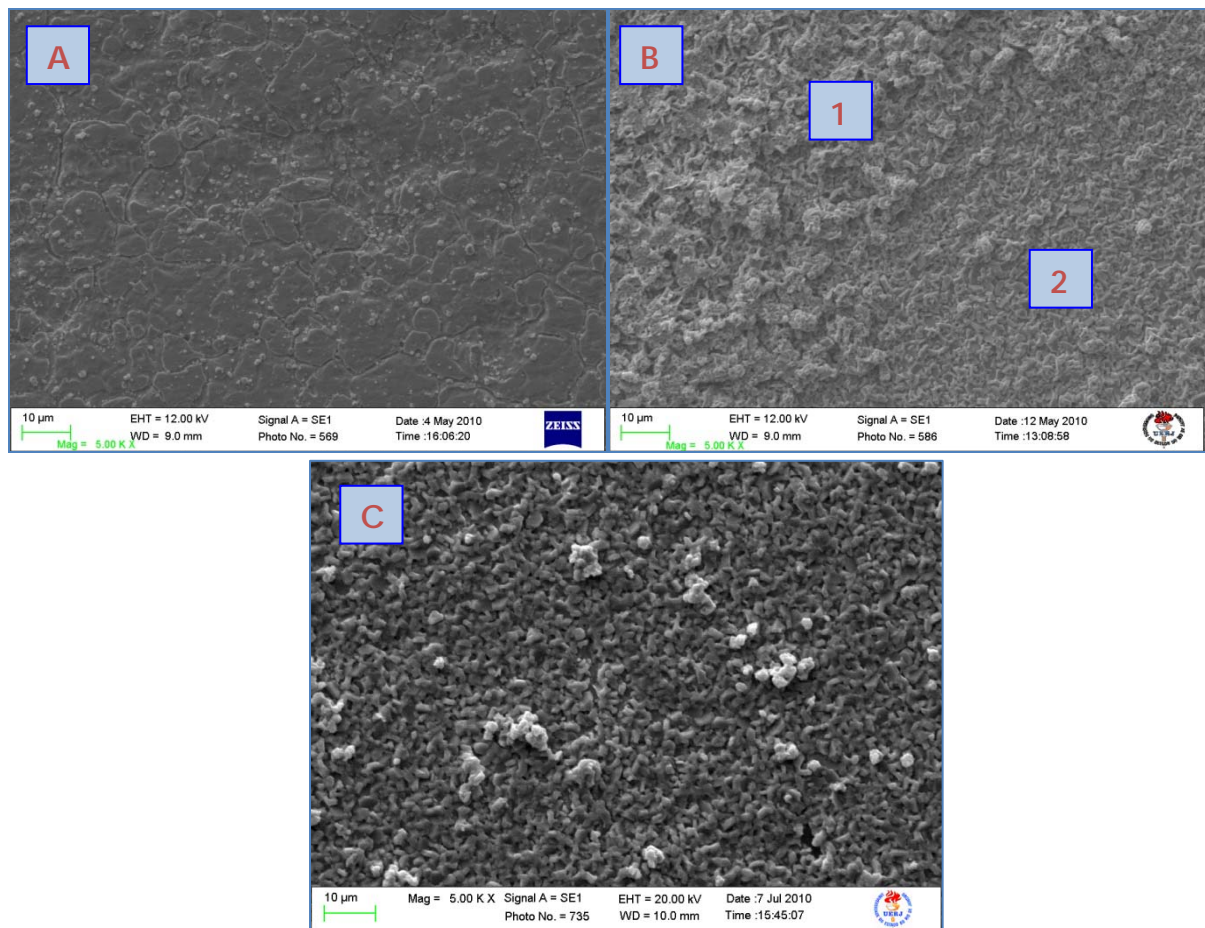


Figura 36: Micrografia das superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, obtidas por MEV, após ensaio em óleo mineral parafínico PBS-33 contendo FeS e 2-mercaptopiridina, nas seguintes condições: A – OM 235 McS+FeS. B – OM 325 McS+FeS. C – OM 410 McS+FeS. (Aumento de 5000X).

Na Figura 36-B, há formação intensa de depósitos, porém com diferenças de forma e intensidade quando são comparadas as áreas 1 e 2 destacadas. Possivelmente, a diferenciação entre as morfologias dos filmes formados se deu pelo diferente mecanismo de ação dos compostos orgânicos de enxofre e inorgânico com o aço inoxidável AISI 304L. Desse modo, a interação do H₂S ou da própria mercaptana com o aço inoxidável, na temperatura de trabalho (325 °C) poderia explicar, pelo menos em parte, a diferença morfológica observada. Contudo, novos estudos ainda são necessários para a avaliação mais completa sobre estes resultados.

Por outro lado, observa-se que na condição OM 410 McS+FeS (Figura 36-C), em que os corpos de prova foram submetidos a ensaios a 410 °C, há uma uniformidade do filme formado, o qual é semelhante em forma com os encontrados na área 1 da Figura 36-B. Provavelmente, a maior temperatura de ensaio estabiliza a formação deste tipo de depósito.

Na Figura 37 podem ser vistas as imagens de EDS para o mapeamento de enxofre e dos elementos dos corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L, submetidos ao meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33 contendo contaminação de 2-mercapto piridina e sulfeto de ferro, nas temperaturas de 235 °C, 325 °C e 410 °C.

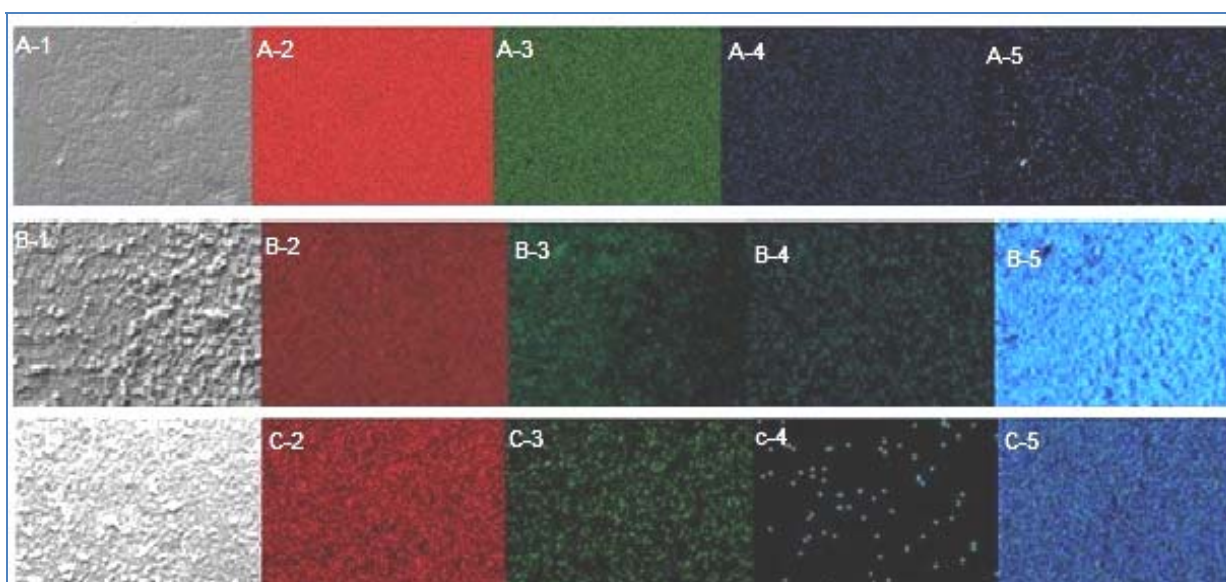


Figura 37: Mapeamento de elementos por EDS, corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L em meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33 contendo 2-mercaptopiridina e sulfeto de ferro. A – OM 235 McS+FeS. B – OM 325 McS+FeS. C – OM 410 McS+FeS. 1 – Imagem. 2 – Ferro. 3 – Cromo. 4 – Níquel. 5 – Enxofre. (Aumento de 2500X).

Mais uma vez é observado que o aumento da temperatura causa uma elevação da intensidade do sinal de enxofre na superfície, bem como a diminuição dos elementos de liga, principalmente cromo e níquel. Isso possivelmente indica que a maior parte dos sulfetos metálicos formados nessas condições devem ser sulfetos de ferro (na superfície). A condição OM 235 McS+FeS (Figura 37-A-5), embora permita uma melhor visualização do filme formado, em condição com as outras condições estudadas para essa mesma temperatura, apresenta pequena variação em termos dos sinais dos elementos de liga e mesmo do enxofre superficial. É interessante destacar que a técnica utilizada é semiquantitativa, não oferecendo uma resolução elementar satisfatória. Contudo, as análises aqui realizadas foram efetuadas em várias regiões dos corpos de prova, mostrando certa homogeneidade nos resultados.

As condições reacionais OM 325 McS+FeS (Figura 37-B-5) e OM 410 McS+FeS (Figura 37-B-5), por sua vez apresentam intensidade do sinal de enxofre em maior quantidade, mesmo comparando com outros experimentos realizados anteriormente nesta mesma temperatura (OM 325, OM 325 FeS e OM 325 McS; OM 410, OM 410 FeS e OM 410 McS, para as temperaturas de 325 °C e 410 °C, respectivamente). Pode-se observar mais claramente a não uniformidade dos filmes formados na condição OM 325 McS+FeS, conforme visto na Figura 36-B. Isso ocorre principalmente quando se visualiza, na Figura 37-B-3, a variação na intensidade do sinal de cromo relacionado com a mesma região onde a diferença da morfologia do filme pode ser notada (Figura 37-B-1). Esse resultado poderia estar relacionado à formação do filme subsuperficial de sulfeto de cromo, conforme apresentado por Kamel *et al* (2010). Na condição de maior temperatura (OM 410 McS+FeS) porém, verifica-se maior intensidade no sinal do enxofre e diminuição mais acentuada nos elementos de liga, principalmente o níquel. Os filmes superficiais formados parecem mais uniformes em termos de sulfetos de ferro e de cromo, corroborando mais uma vez os resultados obtidos nos estudos desenvolvidos por Nascimento *et al* (2004) e Machado *et al* (2006), em petróleo cru, bem como no trabalho descrito por Burnham e Taylor (1982) e no estudo de sulfidação do aço inoxidável apresentado por Kamel *et al* (2010). As análises completas destes corpos de prova podem ser vistas no Anexo 3.

Os difratogramas de raios-X das amostras de aço inoxidável AISI 304L, após ensaios em óleo mineral parafínico PBS-33, contendo 2-mercaptopiridina e sulfeto de ferro, nas diferentes temperaturas de estudo são apresentados na Figura 38. É possível perceber que estes resultados são muito similares àqueles apresentados na Figura 34, quando apenas a 2-mercaptopiridina era o contaminante usado. Mais uma vez, verifica-se que o aumento da temperatura causa decréscimo na intensidade das linhas de difração características do aço inoxidável AISI 304L (α' e γ). Pode-se observar, porém, que conforme há um aumento de contaminantes e da complexidade destes no meio contendo óleo mineral parafínico PBS-33, o efeito da temperatura torna-se mais intenso, causando no presente experimento a perda da fase martensítica (α') em temperaturas mais elevadas.

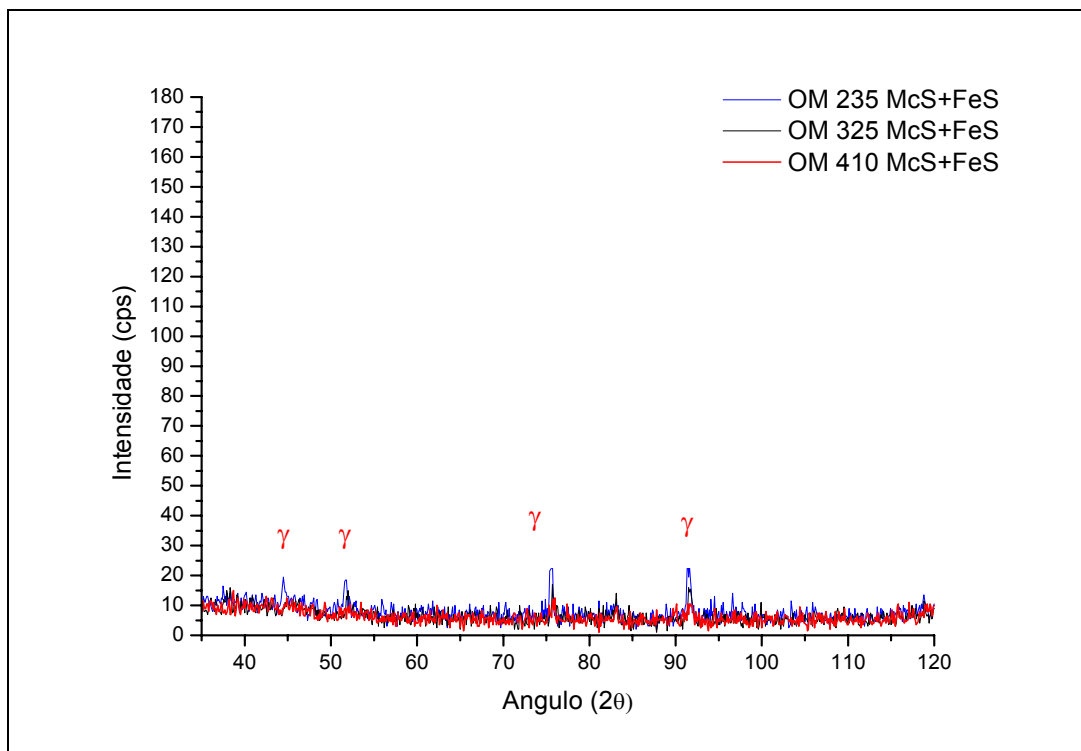


Figura 38: Difratograma de raios-X. Análise comparativa de corpos de prova em meio reacional de óleo mineral parafínico PBS-33 contendo contaminação de 2-mercaptopiridina e sulfeto de ferro, nas temperaturas estudadas de 235 °C, 325 °C e 410 °C.

A aparente diminuição da cristalinidade das superfícies dos corpos de prova de aço AISI 304L pode estar relacionada à formação de filmes de sulfetos (KAMEL *et al*, 2010 e TJOKRO *et al*, 1993), anteriormente identificados pelas análises de EDS (Figura 37), e cuja espessura tende a aumentar com a temperatura, conforme

visto na Figura 36. Contudo, o aumento de H_2S no meio reacional, originário de fontes orgânica e inorgânica, bem como o próprio ataque químico do 2-mercaptopiridina sobre a superfície do aço (BURNHAM e TAYLOR, 1982), favorecem ainda mais a sulfidação, aumentando a espessura dos filmes formados. (KAMEL *et al.*, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2004; MACHADO *et al.*, 2006 e TJOKRO *et al.*, 1993). Segundo estudo de Yépez (2005) sobre a ação corrosiva dos compostos de enxofre em processamento de petróleo pesado, os filmes de sulfeto seriam formados pela ação dos compostos orgânicos de enxofre, que aparentemente são mais reativos e atacam a superfície do aço, deixando uma condição mais favorável à ação do H_2S formado no processo. Extrapolando para o processo de retortagem de folhelhos, poder-se-ia indicar que a zona de reciclo quente seria a região de maior risco e com condições que facilitariam e propiciariam o ataque químico da superfície de aços inoxidáveis austeníticos, como o aço AISI 304L, por trabalhar com temperaturas em torno de 480 °C. É importante ressaltar que as concentrações e os tipos de contaminantes variam a cada ponto do equipamento de retortagem, assim como a temperatura do processo, sendo a avaliação em sistema simulado aqui apresentado uma simplificação das condições operacionais reais.

A Figura 39 apresenta as imagens de MEV referentes aos corpos de prova submetidos ao meio reacional com óleo mineral parafínico PBS-33, contendo 2-mercaptopiridina e sulfeto de ferro como contaminantes, nas temperaturas de 235 °C, 325 °C e 410 °C, após processo de decapagem do filme superficial formado. O tempo de decapagem foi de 1 minuto e 30 segundos (OM 235 McS+FeS), 2 minutos e 45 segundos (OM 325 McS+FeS) e 4 minutos (OM 410 McS+FeS), determinados quando foi atingido peso constante.

Na condição de 235 °C (Figura 39-A) verifica-se um ataque aos grãos austeníticos, com degradação dos contornos de grão, e pequena presença de pites na superfície, conforme destacado. Observa-se maior degradação da superfície, com aumento na quantidade de pites, nos corpos de prova submetidos à temperaturas de 325° (Figura 39-B). Neste caso, é possível notar ainda a diferença de característica da superfície, anteriormente observada na Figura 36-B, na forma de duas regiões com diferentes graus de degradação da superfície. Na condição de temperatura maior, OM 410 McS+FeS (Figura 39-C), pode ser visto um desgaste mais acentuado da superfície.

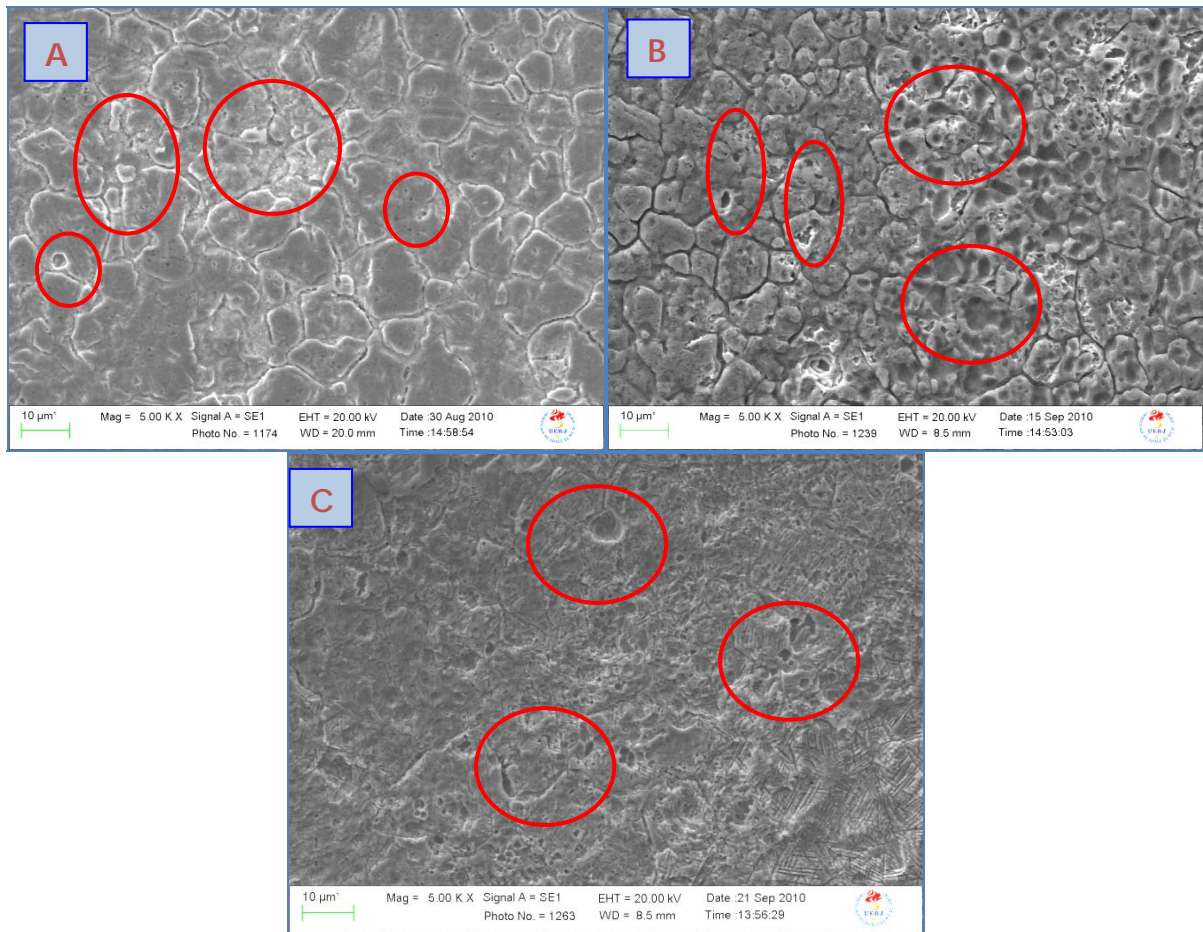


Figura 39: Micrografia das superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, obtidas por MEV, após ensaio em óleo mineral parafínico PBS-33 contendo 2-mercaptopiridina e sulfeto de ferro, submetidos à decapagem dos filmes formados, nas seguintes condições: A – OM 235 McS+FeS. B – OM 325 McS+FeS. C – OM 410 McS+FeS. (Aumento de 5000X).

Estes resultados concordam que o aumento da temperatura tende a intensificar o processo de corrosão, formando filmes mais aderentes à superfície do aço, conforme é possível verificar pelo aumento nos tempos de decapagem com a temperatura. Este tempo também foi maior quanto mais ativo for o contaminante, provavelmente em função do efeito sinérgico deste em temperaturas elevadas. Desse modo, a ação dos contaminantes 2-mercaptopiridina e sulfeto de ferro sobre a superfície dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 304L, a 410 °C, parece ser a condição mais crítica, em termos de ataque corrosivo, no sistema simulado sob estudo.

De modo a oferecer uma melhor comparação visual dos resultados aqui apresentados, as Figuras 40 e 41 mostram as imagens de MEV onde se pode ver, em uma única figura a ação dos diversos meios operacionais e tipos de

contaminantes estudados, antes e depois do processo de decapagem, respectivamente. Em ambas as figuras, as três colunas apresentam a ação da variação de temperatura do meio, enquanto que as linhas representam os diferentes tipos de meio operacional utilizados.

Avaliando todas as condições de ensaio, após contato com meio reacional e após decapagem (Figuras 40 e 41), percebe-se que a temperatura é fator preponderante, determinando que independente do tipo de contaminante, em temperaturas maiores o dano causado por corrosão é maior. É possível, portanto, relacionar uma ordem crescente aparente para a formação e aderência dos filmes de sulfeto, em função da temperatura.

$$235\text{ °C} < 325\text{ °C} < 410\text{ °C}$$

Este resultado corrobora os estudos de Fofano, Sousa e Susin (2002), onde a área de injeção de gases (reciclo quente) na retortagem de folhelhos pirobetuminosos é considerada a zona mais crítica do processo.

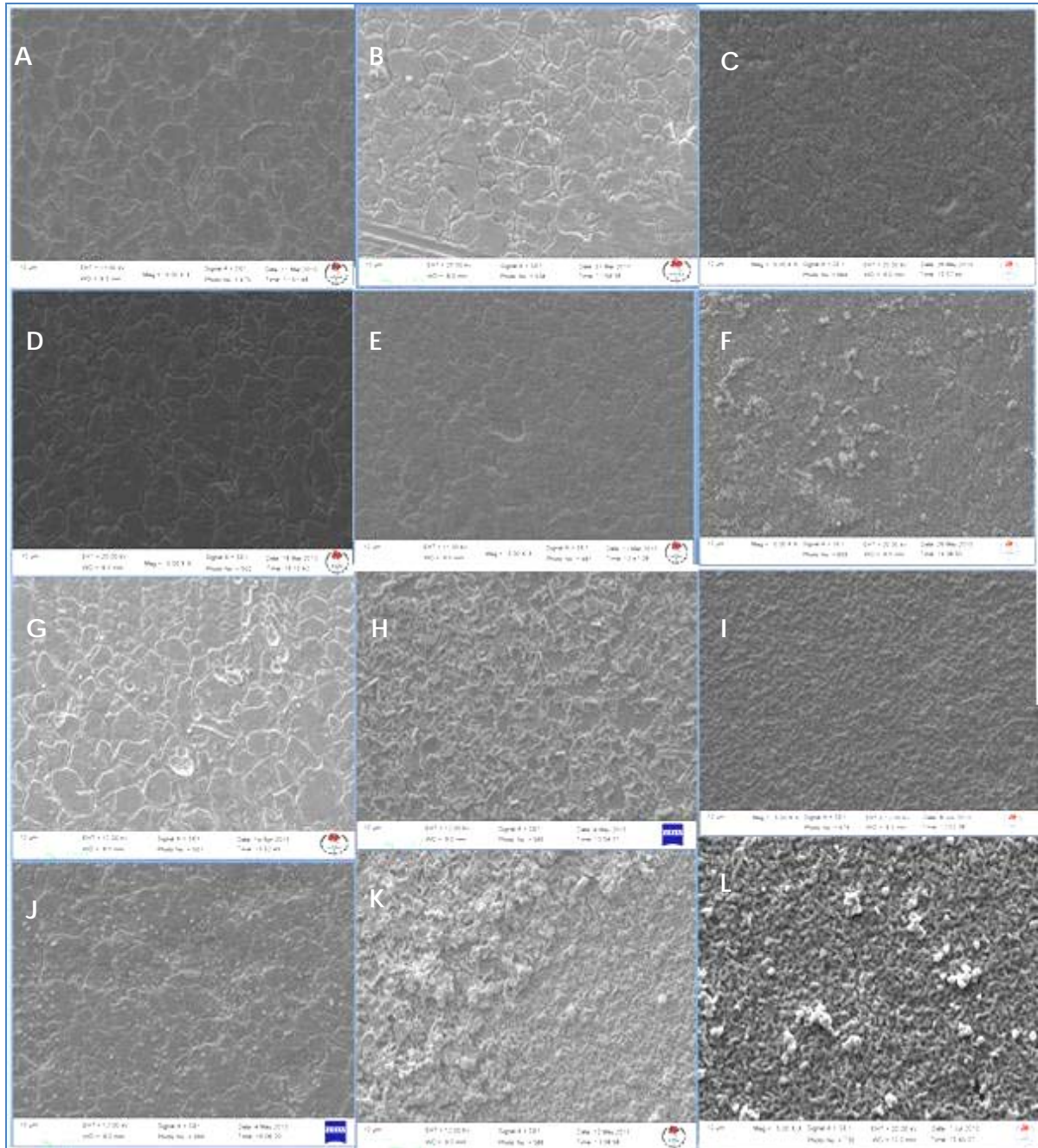


Figura 40: Microscopia Eletrônica de Varredura Amostras após ensaios – 5000X. A – OM 235. B – OM 325. C – OM 410. D – OM 235 FeS. E – OM 325 FeS. F – OM 410. G – OM 235 McS. H – OM 325 McS. I – OM 410 McS. J – OM 235 McS+FeS. K – OM 325 McS+FeS. L – OM 410 McS+FeS.

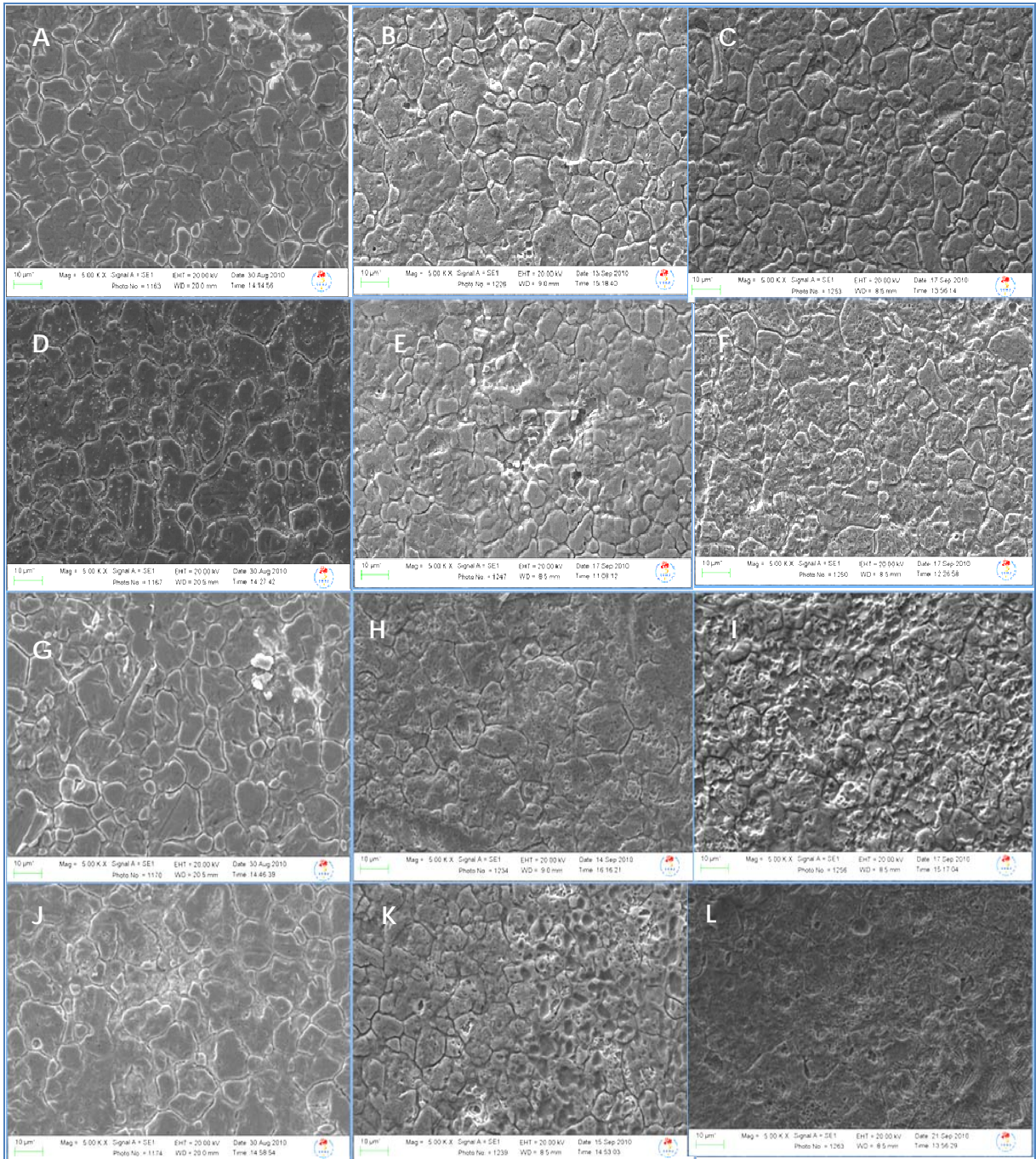


Figura 41: Microscopia Eletrônica de Varredura Amostras após ensaios e decapagem – 5000X. A – OM 235. B – OM 325. C – OM 410. D – OM 235 FeS. E – OM 325 FeS. F – OM 410. G – OM 235 McS. H – OM 325 McS. I – OM 410 McS. J – OM 235 McS+FeS. K – OM 325 McS+FeS. L – OM 410 McS+FeS.

Observando agora os tipos de meios reacionais estudados, é possível notar que o teor e o tipo da fonte de enxofre tende a apresentar grande influência na quantidade e estabilidade dos filmes de sulfetos formados. Apesar da maior concentração de compostos inorgânicos de enxofre e da consequente geração de H_2S no meio, conforme descrevem Burnham e Taylor (1982), o efeito deste material

no meio oleoso parece ser menos evidenciado do que no meio aquoso (NASCIMENTO *et al*, 2004 e OLIVEIRA, 2008). Nas condições onde o enxofre, em forma orgânica, está presente, mesmo em menores quantidades, observa-se maior formação de depósitos sobre a superfície.

Desse modo, analisando as Figuras 40 e 41, bem como outras figuras previamente observadas, é possível inferir que a ação dos compostos orgânicos de enxofre na superfície do aço, em meio não aquoso, deva ser mais danosa, sendo ainda mais acentuada quando o meio contém também compostos inorgânicos de enxofre. Assim, é possível propor, com base nos diferentes tipos de meios e contaminantes estudados, a seguinte ordem crescente de ação corrosiva:



Logo, em concordância com o que foi mostrado por Fofano, Souza e Susin (2002), o processo de corrosão em meio de retortagem (mesmo simulado, como é o caso) é regido pela temperatura e pelo teor de enxofre no meio. Aparentemente, pequena quantidade de compostos orgânicos de enxofre presente no meio (abaixo de 300 ppm – óleo mineral parafínico PBS-33), já é suficiente para gerar danos substanciais em temperaturas mais elevadas.

Os estudos de Kamel *et al* (2010), Nascimento *et al* (2004), Machado *et al* (2006) e Tjokro *et al* (1993) sobre processos de corrosão de aço inoxidáveis por enxofre, em altas temperaturas, em processamento de derivados de petróleo, mostraram que os filmes de sulfeto formados são de ordem nanométrica, dificultando sua determinação por difração de raios X.

A fim de avaliar quantitativamente o crescimento destes filmes, foram realizados testes gravimétricos nas condições reacionais mais críticas observadas nesta dissertação. Deste modo, os ensaios foram feitos em todos os meios reacionais estudados, porém apenas na maior temperatura (410 °C), onde foi observado maior formação de depósitos através dos ensaios de MEV/EDS, além de maior decréscimo nas linhas de difração do aço inoxidável. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 12, onde são mostrados os valores obtidos nos ensaios de ganho e perda de massa (em gramas), além das taxas de ganho de massa e de corrosão, ambas em mm/ano.

Tabela 12: Resultados dos ensaios gravimétricos para os meios reacionais na temperatura de 410 °C.

| Amostra | Área (cm ²) | Ganho de massa* (m _f – m _i) (g/cm ²) | Perda de massa** (m _{ad} – m _i) (g/cm ²) | Taxa de corrosão (mm/ano) |
|------------------|-------------------------|---|---|---------------------------|
| Aço AISI 304L | 6,1059 | 0 | 3,28E-05 | 0,0598 |
| OM 410 A | 5,9605 | 8,38E-05 | 1,17E-04 | 0,2143 |
| OM 410 B | 6,0595 | 8,25E-05 | 1,49E-04 | 0,2711 |
| OM 410 FeS A | 6,0779 | 0 | 2,96E-04 | 0,5405 |
| OM 410 FeS B | 6,1775 | 0 | 2,91E-04 | 0,5318 |
| OM 410 McS A | 6,1707 | -1,13E-04 | 4,70E-04 | 0,8577 |
| OM 410 McS B | 6,0067 | -1,00E-04 | 4,33 E-04 | 0,7899 |
| OM 410 McS+FeS A | 6,1319 | -3,42E-04 | 7,66 E-04 | 1,3988 |
| OM 410 McS+FeS B | 6,0525 | -347E-04 | 7,60 E-04 | 1,3870 |

Onde: * m_f = massa final do conjunto filme + substrato de aço, após o experimento;
 m_i = massa inicial do substrato de aço antes do experimento;
 m_{ad} = massa do substrato após decapagem.

** Os valores de perda de massa foram calculados descontando o valor da perda de massa do aço inoxidável conforme recebido.

Nota-se que o tipo de contaminante realmente afeta a formação do filme de sulfeto, o que corrobora os resultados observados nas análises de MEV / EDS (Figuras 27-C, 31-C, 35-C e 39-C). Assim, em condições consideradas menos críticas, com pouca (< 300 ppm) ou sem presença de compostos orgânicos de enxofre (OM 410 e OM 410 FeS, respectivamente) houve pouca ou nenhuma variação de massa. Um pequeno aumento de massa pode ser observado para as amostras submetidas à condição OM 410, enquanto que não houve variação sensível de massa (dentro da incerteza da balança, que é de 0,1 mg) para aquelas que sofreram ação do meio OM 410 FeS. Contudo, é interessante notar uma diferença mais acentuada quando se trata da diferença de massa pesada após decapagem para os dois casos. Esse resultado pode indicar que o filme de sulfeto na superfície da amostra submetida à condição OM 410 FeS foi provavelmente formado em detrimento da camada de óxido do substrato, resultando no ganho de massa “zero” e em maior perda de massa, se comparada com o caso sem contaminante (Tabela 12). A partir dessa condição, os valores de taxa de corrosão observados na última coluna já podem ser considerados como sendo de corrosão severa. (GENTIL, 2003).

Nos casos das condições OM 410 McS e OM 410 McS+FeS, percebe-se que a formação do filme de sulfetos causa uma perda e não um aumento de massa do material sob análise, conforme mostra os valores negativos apresentados na terceira coluna da Tabela 12. Com base em resultados anteriores, um ataque mais intenso à superfície dos corpos de prova de aço AISI 304L foi evidenciado nestas condições (Figuras 35-C e 39-C). Assim, mesmo com a formação dos filmes de sulfetos, não houve compensação da perda de massa do substrato ocorrida pela ação do compostos orgânicos de enxofre, e a massa final do conjunto filme + substrato de aço é menor que a massa inicial do aço. A presença dos dois tipos de contaminantes McS+FeS foi ainda mais agressiva, gerando valores mais negativos em termos de “ganho” de massa e as maiores taxas de corrosão observada.

É interessante ressaltar que, conforme descrito na Tabela 12, os valores absolutos de ganho de massa e perda de massa foram muito pequenos, mesmo nas condições mais críticas de temperatura estudadas (410 °C), confirmando que a quantidade de filme de sulfeto formado era realmente muito pequena, provavelmente de baixíssima espessura.

3.2 Caracterização eletroquímica da superfície dos corpos de prova submetidos aos ensaios reacionais.

No processo real de retortagem, a oxidação do óleo de xisto ocorre, geralmente, acima de 300 °C (BURNHAM e TAYLOR, 1992). O objetivo dos ensaios de polarização foi avaliar se os danos causados na superfície dos corpos de prova após o processo de retortagem, simulado, ter sido realizado, associado à oxidação do meio do sistema simulado, e se estes poderiam gerar algum tipo de corrosão eletroquímica mensurável.

A avaliação eletroquímica direta dos corpos de prova recobertos pelos filmes de sulfeto diretamente frente à mistura dos próprios meios reacionais em que foram processados não pode ser realizado, pois a oxidação do meio não gerou condutividade suficiente para que as medidas eletroquímicas pudessem ser realizadas. A adição do eletrólito suporte (xileno/álcool isopropílico/água – mistura com proporção de 50/49,5/0,5 % em volume) também apresentou baixa condutividade e muito ruído de fundo, dificultando a comparação dos resultados

obtidos. A condição mais condutora foi obtida para os meios contendo 2-mercaptopiridina, processados em $T \geq 325 \text{ }^\circ\text{C}$. Ainda assim, os resultados obtidos não apresentaram qualidade satisfatória, conforme pode ser visto na Figura 42, onde são mostradas as curvas de polarização efetuadas em mistura do meio reacional OM+McS após processamento, e eletrólito suporte na proporção de 75:25, em volume.

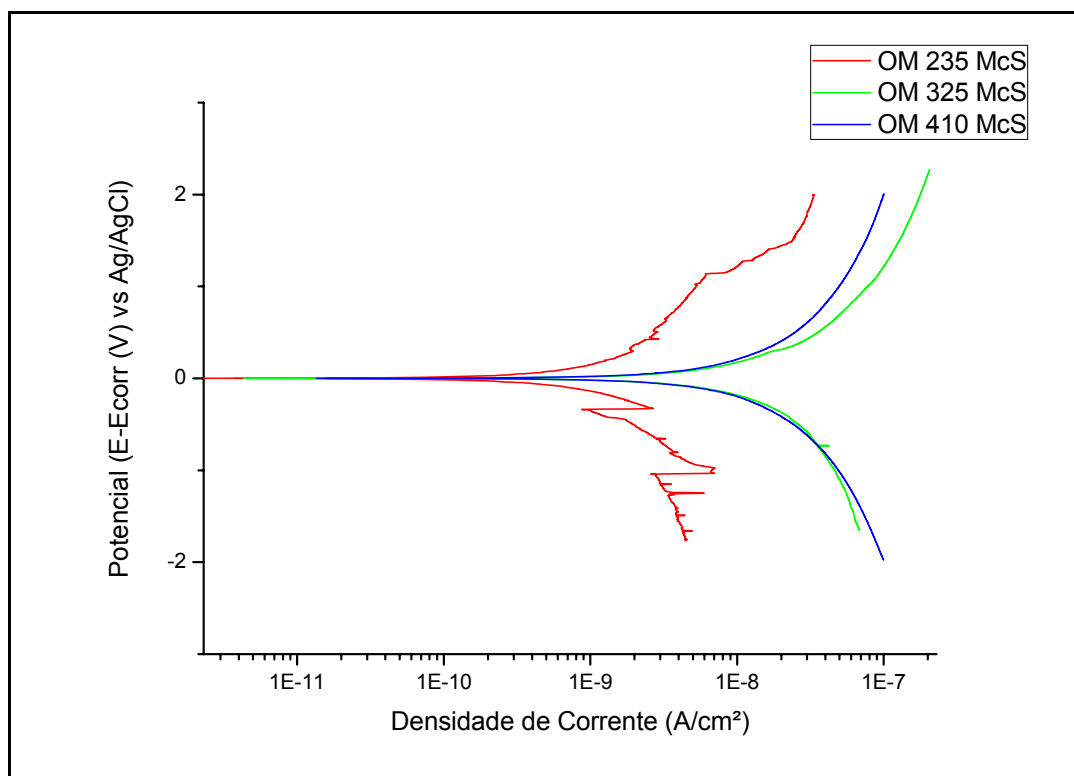


Figura 42: Curvas de polarização do aço inoxidável AISI 304L em mistura de meio reacional OM+McS (após processamento) e eletrólito suporte, em diferentes temperaturas.

O ruído, apresentado na curva da Figura 42 obtida em $235 \text{ }^\circ\text{C}$, foi observado em vários outros ensaios de polarização feitos com mistura entre o meio reacional pós processamento e o eletrólito suporte, impedindo a determinação de parâmetros como densidade de corrente de corrosão e taxa de corrosão, dificultando a comparação das diversas condições reacionais frente aos meios utilizados.

Devido a estes problemas, as curvas de polarização foram avaliadas apenas com os resultados obtidos com os corpos de prova em presença do eletrólito suporte, a fim de comparar os comportamentos eletroquímicos dos corpos de prova de aço inoxidável AISI 304L, já degradados pelos ensaios em alta temperatura e em meios contendo enxofre, teriam susceptibilidade à corrosão eletroquímica. Desse modo, as características eletroquímicas em função do meio e da temperatura de

processamento são apresentados nas Figuras 43 a 45. Para efeito comparativo, é apresentada também a curva de polarização do aço inoxidável AISI 304L não processado, imerso no mesmo eletrólito suporte.

Observa-se que, para os corpos de prova ensaiados em 235 °C (Figura 43), praticamente não houve variação entre as curvas do óleo mineral parafínico PBS-33 e do aço como recebido. Porém, a presença dos contaminantes causa diferenças sensíveis nos resultados: enquanto que os corpos de prova submetidos a processamento em meio contendo FeS apresentam pequeno deslocamento das curvas de polarização para maiores valores de densidade de corrente, e conseqüentemente, um comportamento eletroquímico pior que o do aço não ensaiado. Aqueles ensaiados em meio contendo compostos orgânicos de enxofre tiveram suas curvas de polarização deslocadas para menores valores de densidade de corrente.

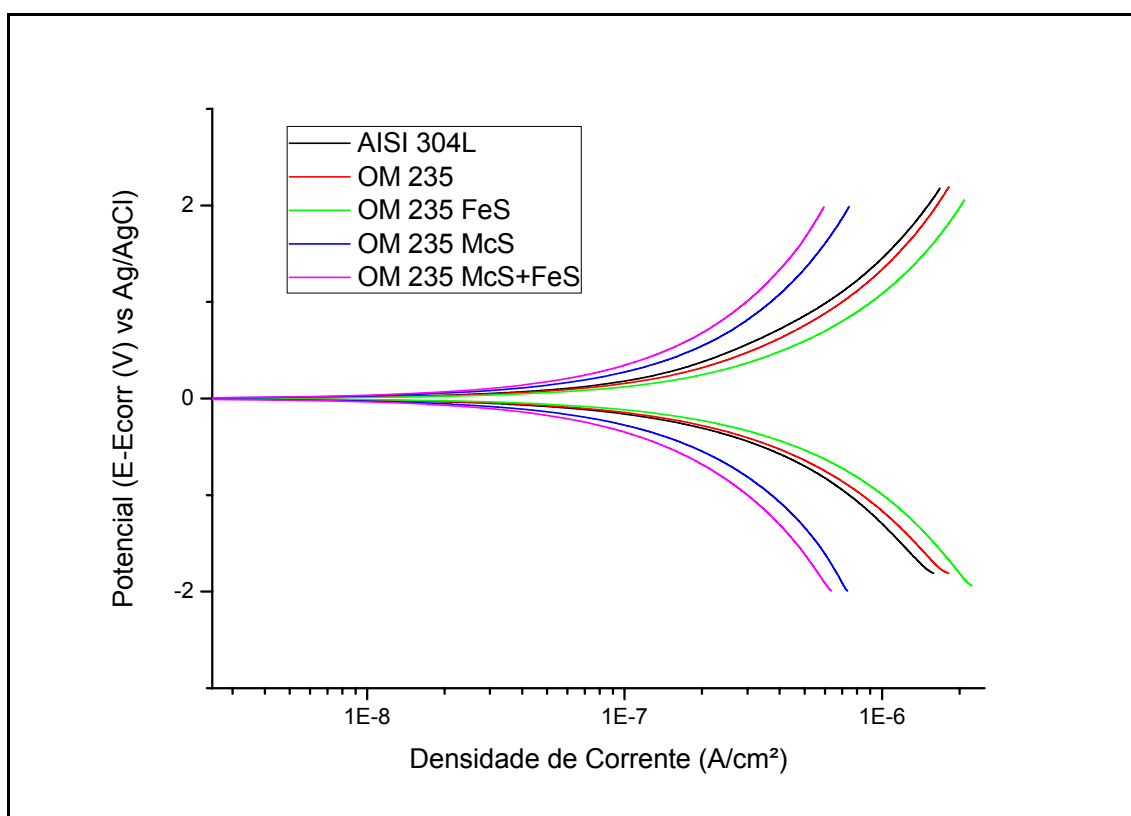


Figura 43: Curvas de polarização do aço inoxidável AISI 304L em eletrólito de suporte, após ensaios em óleo mineral parafínico PBS-33 na ausência e presença de contaminantes (sulfeto de ferro e/ou 2-mercaptopiridina), na temperatura de 235 °C.

Na Figura 28-A, referente à análise de MEV da superfície do aço submetida ao meio OM 235 FeS na temperatura sob estudo, praticamente não se observa a formação de um filme de sulfeto; por outro lado, na Figura 32-A e, principalmente, na Figura 36-A, para ensaios nos meios OM 235 McS e OM 235 McS+FeS, respectivamente, este filme já consegue ser visualizado pela técnica empregada. O resultado obtido com as curvas de polarização pode ser consequência da presença ou não do filme na superfície do aço.

As curvas de polarização para os corpos de prova ensaiados em meio OM 325 e OM 325 FeS (Figura 44), apresentam comportamento eletroquímico diferente daqueles anteriormente mostrados na Figura 43, principalmente no ramo anódico da curva. Por outro lado, as curvas relacionadas com os corpos de prova submetidos a meios contendo McS são praticamente coincidentes, embora mantenham praticamente os mesmos valores de densidade de corrente.

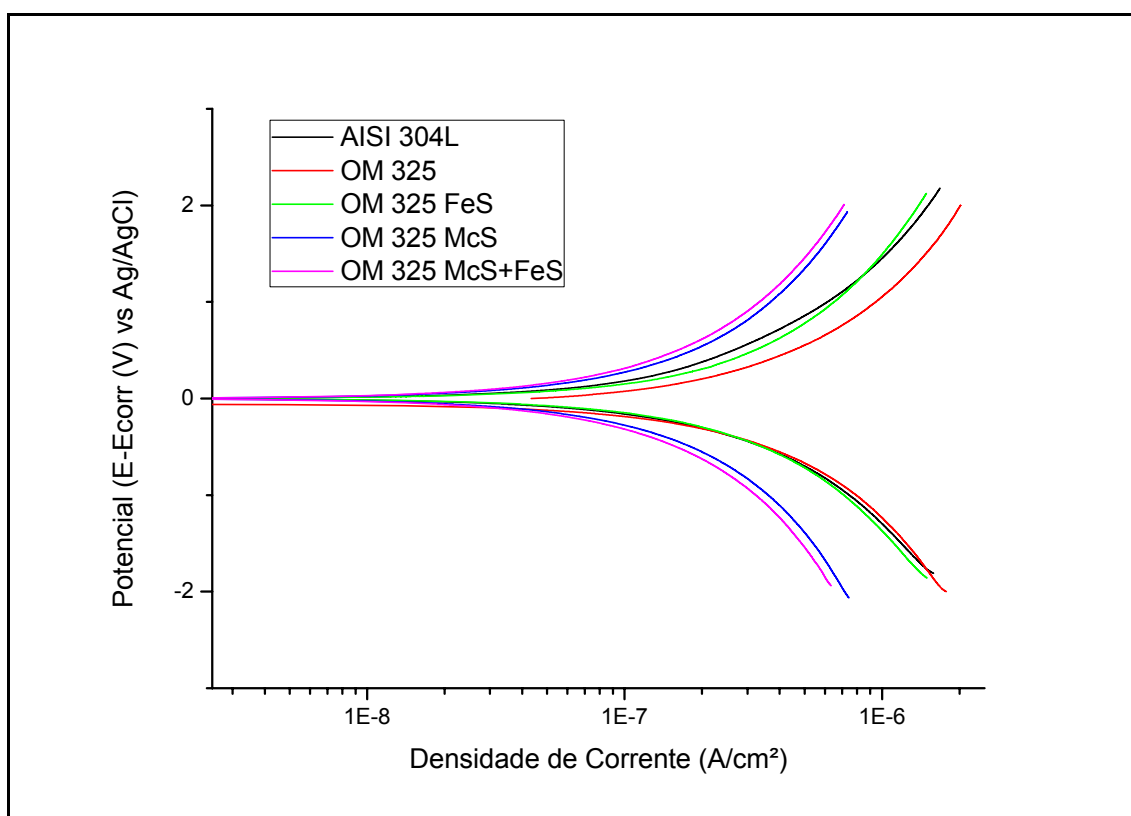


Figura 44: Curvas de polarização do aço inoxidável AISI 304L em eletrólito suporte, após ensaios em óleo mineral parafínico PBS-33 na ausência e presença de contaminantes (sulfeto de ferro e/ou 2-mercaptopiridina), na temperatura de 325 °C.

O aumento da temperatura de processamento parece ter sido fundamental para o estabelecimento de um filme de sulfeto inorgânico, que confere,

provavelmente, maior proteção ao substrato (Figura 28-B). Por outro lado, nesta temperatura o ataque aos contornos de grão do aço no meio OM 235 (Figura 24-B) torna-se mais intenso, o que pode explicar o comportamento da curva de polarização do substrato nesse meio. No caso dos meios contendo McS, os filmes formados já conseguem ser visualmente notados nas imagens de MEV (Figuras 32-B e 36-B), e estes filmes aparentam características mais protetoras que aqueles oriundos do meio contendo FeS.

O efeito da temperatura na formação dos filmes de sulfeto e as características eletroquímicas dos mesmos são bem mais evidenciados para a temperatura de 410 °C (Figura 45). Com efeito, o aumento da temperatura forma filmes cada vez mais protetores em função do tipo de contaminante no meio de retortagem. Assim, os filmes de sulfeto oriundos dos meios contendo McS e/ou FeS são eletroquimicamente mais protetores, embora sua formação tenha sido originada a partir de um ataque corrosivo mais intenso à superfície do aço inoxidável (Figuras 31-C, 35-C e 39-C, para os meios OM 235 FeS, OM 235 McS e OM 235 McS+FeS, respectivamente e Tabela 12). Os tempos exigidos para a total decapagem destes filmes foram mais elevados, denotando uma boa aderência. Todos estes fatores devem ter contribuído para um deslocamento destas curvas para os menores valores de densidade de corrente.

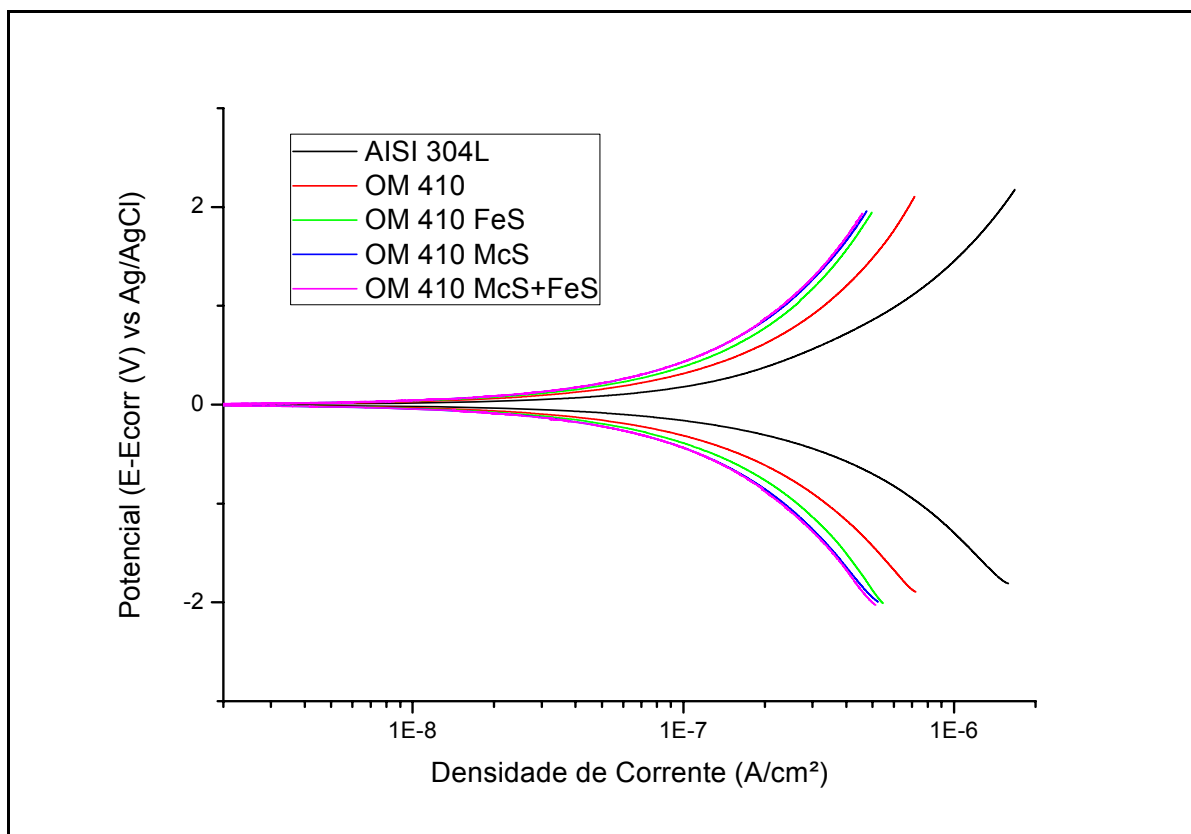


Figura 45: Curvas de polarização do aço inoxidável AISI 304L em eletrólito suporte, após ensaios em óleo mineral parafínico PBS-33 na ausência e presença de contaminantes (FeS e/ou McS), na temperatura de 410 °C.

Por sua vez, os filmes produzidos a partir da exposição dos corpos de prova de aço inoxidável ao óleo mineral parafínico PBS-33, na ausência de contaminantes, também tem caráter protetor em relação ao aço, embora o deslocamento da curva tenha sido menos intenso que as demais.

Com base nos resultados das Figuras 43 a 45, foram obtidos os valores de densidade de corrente de corrosão ($i_{\text{corrosão}}$) e da taxa de corrosão, a partir do prolongamento das retas de Tafel de cada curva de polarização apresentada anteriormente, sendo estes mostrados na Tabela 13. É possível perceber que, em qualquer condição estudada, os valores de densidade de corrente são muito pequenos, mesmo para o aço inoxidável AISI 304L não processado, indicando que a corrosão eletroquímica é, provavelmente, um fenômeno minoritário no processamento estudado. Além disso, não houve alteração significativa nestes valores, de modo a não ser possível indicar uma condição melhor ou pior para o substrato de aço.

Tabela 13: Tabela de $I_{\text{corrosão}}$ e taxa de corrosão, extraídos das curvas de polarização do aço inoxidável AISI 304L, por extrapolação de Tafel, após processamento nos meios e temperaturas sob estudo, em eletrólito suporte.

| Amostras de Polarização em Eletrólito Suporte | $I_{\text{corrosão}} \text{ (A/cm}^2\text{)}$ | Taxa de Corrosão (mm/ano) |
|---|---|---------------------------|
| Aço AISI 304L | 1,95E-08 | 4,33E-04 |
| OM 235 (S) | 5,12E-08 | 1,14E-03 |
| OM 235 FeS (S) | 8,80E-08 | 1,96E-03 |
| OM 235 McS (S) | 3,65E-08 | 8,12E-04 |
| OM 235 McS FeS (S) | 1,33E-08 | 3,67E-04 |
| OM 325 (S) | 9,18E-08 | 2,04E-03 |
| OM 325 FeS (S) | 5,19E-08 | 1,15E-03 |
| OM 325 McS (S) | 2,56E-08 | 5,69E-04 |
| OM 325 McS FeS (S) | 3,02E-08 | 6,70E-04 |
| OM 410 (S) | 2,88E-08 | 6,39E-04 |
| OM 410 FeS (S) | 3,25E-08 | 7,22E-04 |
| OM 410 McS (S) | 1,83E-08 | 4,07E-04 |
| OM 410 McS FeS (S) | 1,08E-08 | 2,39E-04 |

Quando são avaliadas as taxas de corrosão, porém, é interessante notar que, em temperaturas de 235 °C e 325 °C, há uma diferença de cerca de uma ordem de grandeza entre os valores para os corpos de prova submetidos aos meios OM 235 e OM 235 FeS, e aqueles oriundos do processamento nos meios OM 235 McS e OM 235 McS+FeS, diferenciando estes últimos como produtores de filmes eletroquimicamente mais protetores. Contudo, em 410 °C, também não há diferença significativa nos valores de taxa de corrosão. Embora não apresentados, os valores de resistência de polarização dos corpos de prova foram elevados, variando de 1,3 à 4,5MΩ, o que mostra que a elevada resistência do material no meio estudado.

As Figuras 46 e 47 apresentam a variação da densidade de corrente e da taxa de corrosão, respectivamente, com a temperatura e o meio de processamento, a fim de permitir uma melhor observação da evolução dos dados apresentados na Tabela 13.

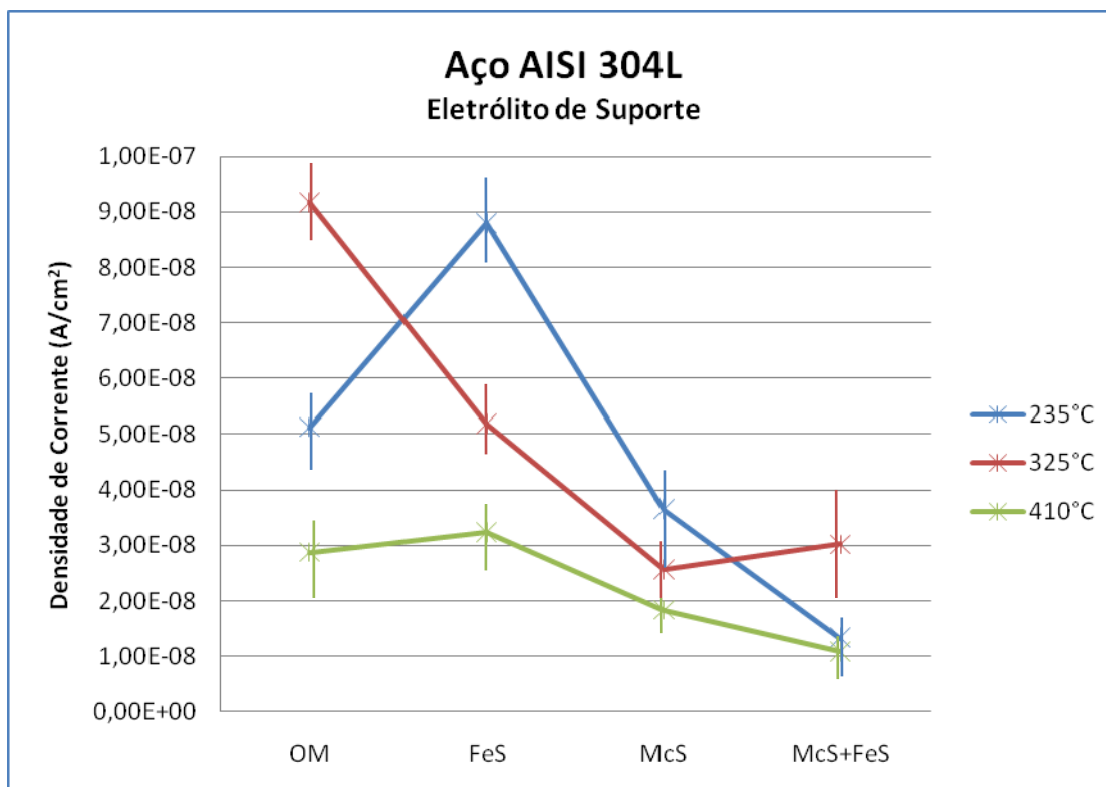


Figura 46: Densidade de corrente de corrosão obtida por extrapolação das curvas de Tafel nos ensaios com eletrólito suporte.

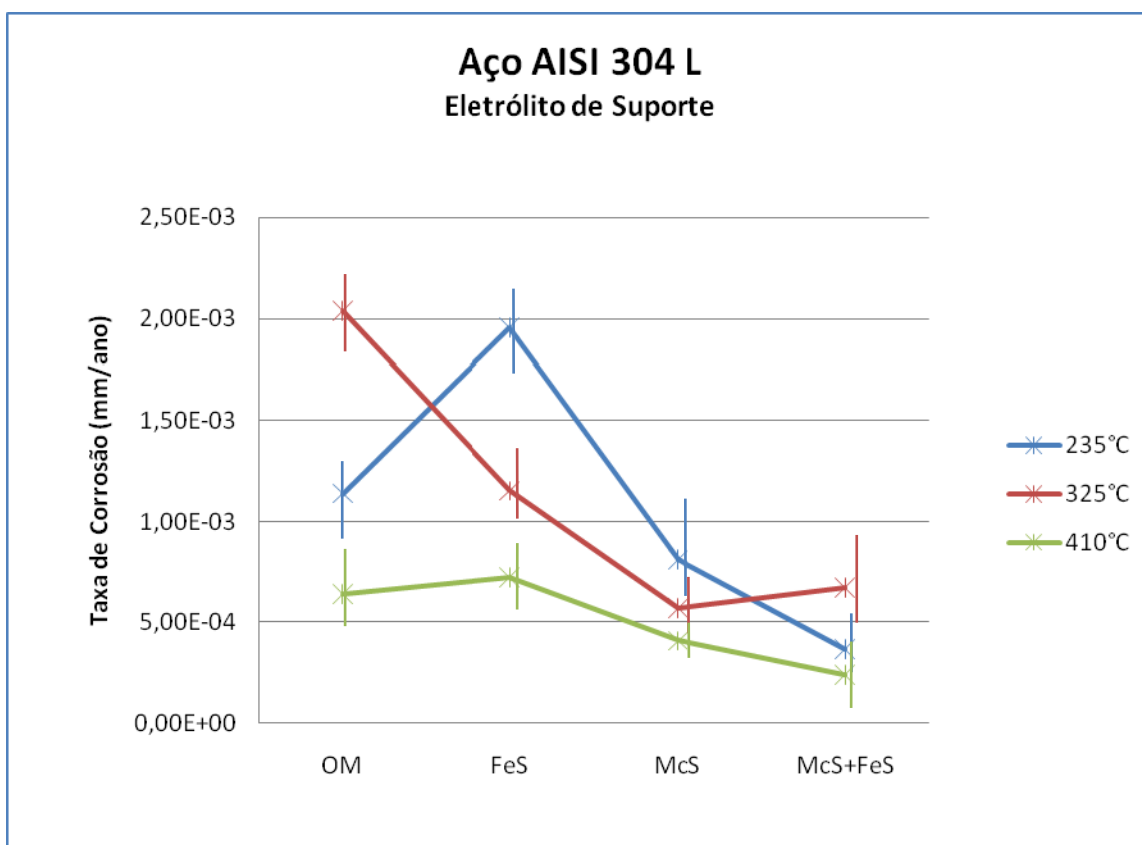


Figura 47: Taxa de corrosão obtida a partir dos parâmetros de Tafel nos ensaios com eletrólito de suporte.

As Figuras 46 e 47 ajudam a perceber que, de um modo geral, os corpos de prova tendem a apresentar um menor valor de densidade de corrente de corrosão com o aumento do nível de contaminação (sem contaminante < FeS < McS < McS + FeS) e da temperatura. Como as análises de MEV / EDS mostraram, há formação de filmes cada vez mais aderentes e homogêneos com o aumento da temperatura. Tais filmes, formados por corrosão química, poderiam ser inibidores do processo de corrosão eletroquímica frente ao eletrólito suporte.

A variação na tendência observada pode ser também oriunda dos diferentes tipos de sulfetos formados, além de poder ter sido causada por ataques não uniforme à superfície do aço inoxidável, conforme descreveu Yépez (2005) para filmes de sulfeto formados em aço exposto à petróleo pesado. Este autor discutiu a composição do depósito formado, bem como suas características físicas (porosidade, aderência, cobertura e etc...), e mostrou que estes fatores podem favorecer ou dificultar o processo de corrosão eletroquímica. Os baixos valores dos parâmetros medidos, quando da execução dos ensaios eletroquímicos, indicam que o processo de corrosão em meio do processamento simulado de folhelhos seja regido por corrosão química, em detrimento da corrosão eletroquímica. Isso significa que os ataques químicos dos elementos envolvidos no estudo, na forma principalmente de H₂S e de sulfeto orgânico, frente ao aço inoxidável AISI 304L, sobrepõem-se aos processos eletroquímicos (transferência de elétrons).

4 CONCLUSÕES

Este trabalho estudou a corrosão no processamento de folhelhos pirobetuminosos através de um sistema simulado de retortagem. Foram verificadas as influências dos tipos de enxofre presentes nos folhelhos e a temperatura de processamento na corrosão do material da retorta, aço inoxidável AISI 304L, austenítico, sendo obtidas as seguintes conclusões:

1) Através dos ensaios de polarização, percebeu-se que a influência da corrosão eletroquímica é baixa e não expressa os fenômenos que ocorrem na superfície do aço quando em presença de derivados do processamento dos folhelhos. A ação eletroquímica também é dificultada devido à baixa condutividade do meio orgânico.

2) O processo de corrosão, basicamente ocorre por corrosão química conforme foi visto nas avaliações de MEV / EDS, onde filmes de sulfetos metálicos, principalmente de ferro, estão presentes sobre a superfície, a partir de um ataque severo à superfície do aço inoxidável AISI 304L, com presença de pites abaixo destes filmes.

3) Nos ensaios simulados do processo de retortagem, verificou-se que o enxofre de forma orgânica (mercaptana) tem maior efeito corrosivo sobre a superfície do aço inoxidável AISI 304L quando comparado com o compostos inorgânicos de enxofre (FeS), mesmo o primeiro tendo valores de concentração cerca de 3 vezes menor. Porém, a sinergia entre os dois tipos de enxofre faz com que a ação sobre a superfície do aço inoxidável AISI 304L seja maior. O ataque dos compostos orgânicos de enxofre pode estar facilitando a posterior ação dos compostos inorgânicos de enxofre, na forma de H_2S , promovendo o processo de corrosão observado. Os compostos orgânicos de enxofre, aparentemente podem ter ação mais rápida e efetiva, criando um filme que permite a penetração dos compostos inorgânicos de enxofre, além de ativar a própria superfície do aço, quando nas condições avaliadas.

4) A temperatura exerce uma ação importante no processo de corrosão. Verificou-se que para temperaturas maiores, independente do tipo de enxofre presente nas amostras preparadas, o grau de ataque da superfície aumenta e que a quantidade de filmes de sulfeto é visualmente maior. O efeito apenas da temperatura é bem mais observada nos meios reacionais sem contaminantes (óleo mineral

parafínico PBS-33), onde o enxofre presente em pequena quantidade também causou corrosão do aço em temperatura de 410 °C, sendo observada presença de filmes de sulfeto.

6) A sinergia da temperatura com o tipo de enxofre faz com que o compostos orgânicos de enxofre, mais reativo sobre o aço AISI 304L, tenha uma ação mais intensa sobre a superfície do aço com o aumento da temperatura.

7) Finalmente, conclui-se que a sequência de atividade corrosiva sobre o aço inoxidável AISI 304L, nas condições de testes avaliadas pode se descrita por:

Quanto ao tipo de enxofre

Sem S < S Inorgânico < S Orgânico < S Inorgânico + S Orgânico

Quanto à temperatura

235 °C < 325 °C < 410 °C

Assim, os objetivos específicos deste estudo foram obtidos, de modo que a temperatura influencia diretamente a corrosão no processo de retortagem de folhelhos pirobotuminosos, sendo que quanto maior a temperatura maior é o processo corrosivo. Também, dentre os compostos de enxofre estudados, os compostos orgânicos tem maior ação corrosiva em relação aos compostos inorgânicos sobre aço inoxidável AISI 304L em condições simuladas de retortagem de folhelhos pirobotuminosos.

4.2 Sugestões de trabalhos futuros.

De modo a complementar os estudos realizados, seria interessante um estudo com meios simulados em temperaturas mais variadas, principalmente as temperaturas mais próximas das condições da zona de reciclo quente da retorta do processamento de folhelhos.

A extensão do efeito do tipo de contaminante no processo de corrosão do aço inoxidável em meio simulado para retortagem de folhelhos, utilizando outros tipos de compostos orgânicos sulfurados, como por exemplo os tiofenos, além de outros compostos inorgânicos de enxofre, como exemplo sulfatos, verificando o comportamentos destes no processamento de folhelhos e até de derivados de petróleo.

Efetuar simulações que pudessem reproduzir a injeção de reciclo quente do processo de retortagem, principalmente avaliando a ação do reciclo de H_2S para o sistema, verificando contribuição deste composto ao processo corrosivo.

Verificar a influência da água no processo corrosivo, visto que está presente, seja como resultado de craqueamento e/ou como hidratação de alguns minerais. Estudar este efeito, principalmente, em condições próximas ao topo do processo de retortagem, visto que em sua maioria, é onde se concentra os maiores teores desse composto.

Com base nos estudos anteriores, poder-se-á fazer um cruzamento de fatores e condições que podem retratar melhor o processo corrosivo na retortagem de folhelhos pirobetuminosos. Este estudo pode dar melhor condição de avaliação das interações entre os diversos tipos de interferentes, temperatura e contaminantes, e com isso melhor estudar a sinergia entre eles fatores.

Após estudar todos estes fatores e suas interações, poder-se-á avaliar amostras reais de folhelhos pirobetuminosos efetuando testes de corrosão, que juntamente com os resultados de simulações, poderão melhor descrever os fenômenos que ocorrem dentro do processo de retortagem destes materiais.

4.3 Trabalhos apresentados em congressos.

Parte do trabalho desenvolvido foi apresentado no 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat) em Campos de Jordão – São Paulo de 21 à 25 de novembro de 2010 sob o título de ESTUDO DE CORROSÃO EM SISTEMA SIMULADO DE RETORTAGEM DE XISTO, orientado pela Dr^a.Lílian Ferreira de Senna e pela Dr^a. Dalva Cristina Baptista do Lago.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível, **Regulamento Técnico ANP nº 004/99**, publicado no DOU de 02/08/99 – Brasil.

_____, **Portaria ANP nº 129/99**, publicada no DOU de 30/07/99 – Brasil.

_____, **Resolução ANP nº 16/09**, publicada no DOU de 18/06/09 – Retificada em DOU 31/08/09 – Brasil.

ARRO, H.; PRIKK, A.; PIHU, T. **Calculation of qualitative and quantitative composition of Estonian oil shale and its combustion products. Part 1. Calculation on the basis of heating value.** *Fuel*. n.82, p.2179-2195. 2003.

ASTM – Assossiation Standart Techinal Methodos – **ASTM D 974 – 8 – Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration.** Designation: 139/98.1998.

_____ – **ASTM D 664 – 9a – Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.** Designation: 176/96.1996.

_____ – **ASTM A 240 / A240M – 11^a Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications.** DOI: 10.1520/A0240_A0240M-11^a. 2010.

BALTRUS, John P.; GORMLEY, Robert J.; LINK, Dirk L. **Potential for Sulfur Contamination of Low-Sulfur Fuels When Contacting Surfaces Previously Exposed to High-Sulfur Fuels during Their Storage and Handling.** *Ernegy & Fuel - American Chemical Society*. n. 19, p.2148-2154 – EUA. 2005.

BAYLOR, V. B.; KEISER, J. R.; ALLEN, M. D.; LAWRENCE, E. J.. **Stress Corrosion Studies in Solvent Refined Coal Liquefaction Pilot Plant – OKNL/TM-7513.** OAK KIDGE NATIONAL Laboratory – Department of Energy - Union Carbide Corporation – Tennessee – EUA. 1980.

BERGAMASCHI, Sérgio; RODRIGUES, René; PEREIRA, Egberto. **Avaliação Geoquímica dos folhelhos betuminosos da Formação Tremembé, Bacia de Taubaté, Brasil.** In: **X Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa.** Porto - Portugal. Livro de Resumos e Trabalhos. Universidade do Porto, p. 273-283. 2010.

BERNARDES, Renato. **Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inconel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: Uma análise fenomenológica.** Tese (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. RJ. 2005.

BHARGAVA, Suresh; AWAJA, Firas; SUBASINGHE, Nalaka D. **Characterisation of Some Australian Oil Shale Using Thermal, X-ray and IR Techniques.** *Fuel* n.84, p.707-715. 2004.

BURNHAM, Alan K.; TAYLOR, Robert W.. **Occurrence and Reactions of Oil Shale Sulfur.** In: *15th. Oil Shale Symposium*, 1982, Golden, Colorado, USA.

CABÓ, Héctor M. . **Aços Inoxidáveis – Aplicações e Especificações**, ACESITA, 2001.

_____. **Aplicações de Aços Inoxidáveis na Indústria**, ACESITA, 2002

CEPA. São Paulo: **Centro de Ensino e Pesquisa Aplicada – USP.** Apresenta informações de energia, suas fontes e estudos físicos aplicados. Disponível em: <<http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/xisto.html>>. Acesso em: 18 jul. 2009.

CLEMENTE, J. S.; FEDORAK, P. M. **A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids.** *Chemosphere*, n.60, p. 585-600, 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – Resolução Técnica Nº 258, Publicada em Diário Oficial em 26 de agosto de 1999.

EPIFANIO, Demarco. *Petrosix Technology. International Oil Shale Symposium, Tallin*, Jordan. 2009.

FERREIRA, Angélica B.; SAIKI, Mitiko; RECH, Hélivio; SALDIVA, Paulo H. N. **Characterization of Elements in Particulate Matter Collected in São Mateus do Sul, Paraná, Brazil.** ISBN: 978-85-99141-02-1. In: *International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007*. Santos, SP, Brazil, 2007.

FINE, Daniel. *Oil Shale: Toward a Strategic Unconventional Fuels Supply Policy. Heritage Lectures - The Heritage Foundation.* Washington, DC – EUA. Nº 1045, Abril/2007. 2007. Disponível em: <www.heritage.org/research/energyandenvironment/hl1015.cfm>. Acesso em: 10/09/2010.

FONSECA, João P. T. **Caracterização do Potencial Selante para Gás e Óleo da Seção Permiana da Bacia do Paraná.** Trabalho de Conclusão de Curso - Graduação em Geologia - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Rio de Janeiro. 2005.

FOFANO, Sócrates; SOUZA, Edson J.J.; SUSIN, Célio P.. **Análise Térmico-Estrutural de Sistema de Pirólise de Xisto do Processo Petrosix.** In: IEV2002 - Conferência Internacional sobre Evaluación de Integridad y Extensión de Vida de Equipos, 2002, Salvador, Bahia, Brasil.

FRUCHTER, Jonathan S.; WILKERSON, Connie L.; EVANS, John C.; SANDERS, Ronald W.. ***Elemental Partitioning in an Aboveground Oil Shale Retort Pilot Plant***. *American Chemical Society*, V.14, n.11, p.1374-1381.1980.

GENTIL, V. **Corrosão**, 4ª edição. Rio de Janeiro, Ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Ltda, 2003.

IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS- **Instrução Normativa Nº 8**, Publicada em Diário Oficial em 15 de maio de 2002.

KAMEL, Meriem E.; GALTAYRIES, Anouk; VERMAULT, Philippe; ALBINET, Benoit; FOULONNEAU, Grégory; Roumeau, Xaver; Roncinb, Bernard e MARCUSA, Philippe. ***Sulfidation kinetics of industrial steels in a refinery crude oil at 300 °C: reactivity at the nanometer scale***. *Surface and Interface Analysis*, n.42, p. 605–609. 2010.

LEWAND, Lance R.. ***The Role of Corrosive Sulfur in Transformers and Transformer Oil***. *Doble Engineering Company*, USA, 2002.

MACHADO, João P. S. E.; SILVA, Cleiton C.; SOBRAL-SANTIAGO, Ana V. C.; SANT'ANA, Hosiberto B.; FARIAS, Jesualdo 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, N. 2, p. 137-142, 2006.

MAINIER, Fernando B.; SANDRES, Gisele C.; TAVARES, Sérgio S. M. **Corrosão por sulfeto de hidrogênio (H₂S) e suas implicações no meio ambiente e na segurança industrial**. *Anais do 8º Congresso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica*. Cusco – Peru. 2007.

MELLO, Paola A. **Determinação de Enxofre em Petróleo Pesado, Resíduo à Vácuo e Coque por ICP OES após Combustão Iniciada por Microondas em Sistema Fechado**. Dissertação de Mestrado – programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria – RS. 2007.

MUDALI, Kamachi U.; NINGSHEN, S.. **Corrosion of Austenitic Stainless Steel: Mechanism, Mitigation and Monitoring, 2° Chapter: Uniform Corrosion of austenitic stainless**. Alpha Science Ltd – Pangbourne – UK. p.37-73. 2002. ISBN: 1-84265-100-5.

NACE. **NACE International – The Corrosion Society**. P.O. Box 218340 – Texas – EUA. *Standard* RP0170-97. Item No. 21002. 1997.

NASCIMENTO, Alex M.; SOBRAL-SANTIAGO, Ana V. C.; SANT'ANA, Hosiberto B.; MACHADO, João P. S. E.; SILVA, Cleiton C. **Comportamento corrosivo de aços inoxidáveis utilizados como revestimento em refinarias de petróleo**. Revista Tecnologia – Universidade de Fortaleza. v. 25, N. 1, p. 65-73. 2004.

NASCIMENTO, Fabiana C.; FERREIRA, Elton L. D.; FOERSTER, Carlos E.; ALVES, Clodomiro J.; KUROMOTO, Neide K.; CORTES, PAREDES, Ramon S.C.; LEPIENSKI, Carlos M.; **Modificações estruturais induzidas por hidrogenação catódica em aço austenítico soldado e nitretado a plasma**. Rem: Revista Escola de Minas - Universidade Federal de Ouro Preto – Brasil. Vol.63, N. 1, p. 129-135. 2010.

NEVES, Maurício D. M.; BERRETTA, José R.; ROSSI, Wagner; JUNIOR, Nilson D.V.. **Solidificação da zona de fusão na soldagem do AISI 304 com Inconel 600 por laser de Nd:YAG**. Soldagem e Inspeção. Vol.14, N. 2, p. 104-113. São Paulo. 2009.

OCHOA, Diana M.L. **Estudo de desgaste erosivo-corrosivo de aços inoxidável de alto nitrogênio em meio lamacento**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e Materiais). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. 2007.

OLIVEIRA, Vanessa L.. **Avaliação do Desempenho do Aço Carbono frente à Corrosão e Erosão-Corrosão quando Submetidos ao H₂S**. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais). PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2008.

PETROSIX. **Petróleo Brasileiro S/A, Unidade de Negócios do Xisto (SIX)**, São Mateus do Sul, Paraná, Brasil. Apresenta informações sobre a empresa, produtos e serviços. Disponível em:

<<http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/produtos/index.asp>>. Acesso em: 26 abr. 2010.

_____. **Petróleo Brasileiro S/A, Unidade de Negócios do Xisto (SIX)**, São Mateus do Sul, Paraná, Brasil. Apresenta informações sobre a empresa, produtos e serviços. Disponível em:

<<http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/processo/index.asp>>. Acesso em: 25 maio 2010.

_____. **Petróleo Brasileiro S/A, Unidade de Negócios do Xisto (SIX)**, São Mateus do Sul, Paraná, Brasil. Apresenta informações sobre a empresa, produtos e serviços. Disponível em:

<<http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/oxisto/index.asp>>. Acesso em: 27 maio 2010.

PONTE, Haroldo; FOFANO, Socrates. **Avaliação de Técnicas de Monitoramento de Corrosão em Sistema de Água de Resfriamento contaminada por Sulfetos**. COTEQ 99, Rio de Janeiro. Anais do COTEQ, 1999. v. 01, p. 089-093. 1999.

QIAN, Jialin; WANG Jianqiu. **World Oil Shale Retorting Technologies. International Conference on Oil Shale: “Recent Trends In Oil Shale”, Paper N.A118.**, Amman, Jordânia, 7-9 Novembro 2006.

RODRIGUES, René. **A Geoquímica Orgânica na Bacia do Parnaíba**. Tese (Doutorado em Geologia). Instituto de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 1995.

RIAHI, S.; POURHOSSEIN, P. e GANJALI, M. R. **Removal of Naphthenic Acids from Liquid Petroleum: Theoretical Study**. *Petroleum Science and Technology*, v.2,p.68–78, 2010. Taylor & Francis Group, LLC. ISSN: 1091-6466.

SANTOS, Marta R. **Efeito do Nitrogênio e do Cobre na Formação da Martensita em Aços Inoxidáveis Austeníticos e sua Influência sobre o Fenômeno de Delayed Cracking**. Tese (Doutorado em Metalurgia Física) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil. 2008.

SENNA, Lilian F. **Produção e caracterização de revestimentos super-duros de Ti(C,N)**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ. RJ. 1998.

SILVA, Cleiton C. S.; JUNIOR, José M. B. R.; MACHADO, João P. S. E.; SANT'ANA, Hosiberto B.; FARIAS, Jesualdo P. **Estudo da corrosão na ZAC do aço inoxidável austenítico AISI 316L causada por petróleo pesado da Bacia de Campos**. Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, BA. 2005.

SILVA, Cleiton C.; MACHADO João P. S. E.; SOBRAL-SANTIAGO, Ana V.C.; SANT'ANA, Hosiberto B. e FARIAS, Jesualdo 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*. n. 59, p.219–225. 2007.

SILVA, Juliana P.. **Estudo de corrosão de ácidos naftênicos a partir de correntes de hidrocarbonetos**, Tese (Mestrado em Engenharia Química). PPGEQ - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

SILVA, José M.; BRASIL, Simone L. **Critério de Avaliação da Corrosividade de Solos Baseado na Sobretenção de Hidrogênio**. Corrosão e Proteção de Materiais. Vol.29, no.1, p.19-25. ISSN 0870-1164. 2010.

SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, James F.; CROUCH, Stanley R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª Edição Americana. São Paulo. Ed. Pioneira Thomson Learning Ltda. 2006.

SMITH, J. S.; MILLER, J. D. A. **Nature of sulphides and their corrosive effect on ferrous metals: a review**. *British Corrosion Journal*, v. 10, n. 3, p. 136-143, 1975 *apud* OLIVEIRA, Vanessa L.. Avaliação do Desempenho do Aço Carbono frente à Corrosão e Erosão-Corrosão quando Submetidos ao H₂S. 2009. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais). PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2008.

SPEIGHT, James G. **The Chemistry and Technology of Petroleum- Fourth Edition**. Taylor & Francis Group. Flórida. EUA. 2006.

TJOKRO, K.; YOUNG, D .J.; JOHANSSON, R.E.; IVARSSON, B.G. **High temperature sulfidation-oxidation of stainless steels**. *Journal de Physique IV. Colloque C9, supplément au Journal de Physique III*, V.3, p. 357-364. 1993.


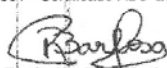
VICTER, Wagner. Rio de Janeiro: Jornal **O Globo**. Apresenta artigo O xisto é o petróleo do futuro. Disponível em: <http://oglobo.globo.com/blogs/wagner/post.asp?cod_post=119551>. Acesso em: 8 set. 2010.

WOLYNEC, S. . **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1º Ed. São Paulo, SP: Editora da Universidade de São Paulo - EDUSP, 2003. v. 1. p.166. 2003.

YÉPEZ, Omar. **Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid**. *Fuel* N. 84, p. 97–104. 2005.

ZAMANZADEH, M. ***Hydrogen sulfide effect on hydrogen entry into iron – a mechanistic study***. *Corrosion*, v. 46, N. 6, p. 460-468, 1990 *apud* OLIVEIRA, Vanessa L.. Avaliação do Desempenho do Aço Carbono frente à Corrosão e Erosão-Corrosão quando Submetidos ao H₂S. 2009. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais). PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2008.

ANEXO 1- Certificado de Qualidade Aço AISI 304L – AcerlorMittal

| <p>ArcelorMittal Inox Brasil</p> <p>Sede: Av. João Pinheiro, nº 580 - Centro - Belo Horizonte - MG - 30130-180 - Brasil Jsiua: Praça 1ª de Maio, nº 9 - Centro - Timóteo - MG - 35180-018 - Brasil</p> | |  | | <p>Número: 619212 Pedido ARCELORMITTAL: 67269916 Data: 21/09/2009 Nota Fiscal: 47138</p> | | | | | | | | | | | | | |
|--|-----------|---|--------|---|-------|---------|-------|---------|--------|---------|--------|---------|-------|---------|-------|--|--|
| CERTIFICADO DE QUALIDADE | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>Cliente: INOX-TECH COM DE ACOS INOXIDAVEIS L AV. MOINHO FABRINI 1296 09862000 - SAO BERNARDO DO CAMPO - SP BRASIL Ordem: PC 10009504</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Aço: AISI 304 | | Acabamento: 2B | | Produto: BOBINA <i>50918</i> | | | | | | | | | | | | | |
| Dimensões: 2,00 mm x 1240 mm | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Marcação: | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Composição Química | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Número Corrida | C % | Mn % | Si % | P % | S % | Cr % | Ni % | Mo % | N2 PPM | Ti % | Cu % | Co % | | | | | |
| 942120G | 0,026 | 1,25 | 0,470 | 0,028 | 0,002 | 18,12 | 8,02 | 0,058 | 422 | 0,0035 | 0,0900 | 0,146 | | | | | |
| Resultados | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ensaio/Variável | Unid. Med | 942120G2003B | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Inicial | Final | Inicial | Final | Inicial | Final | Inicial | Final | Inicial | Final | Inicial | Final | Inicial | Final | | |
| Lim Resistência | MPA | | 678,00 | | | | | | | | | | | | | | |
| Lim. Escoamento 0,2% | MPA | | 347,00 | | | | | | | | | | | | | | |
| Alongamento | % | | 52,00 | | | | | | | | | | | | | | |
| Tamanho de Grão | | | 08/09 | | | | | | | | | | | | | | |
| Dureza RB | HRB | 85,00 | 85,00 | | | | | | | | | | | | | | |
| Dobramento 180-Trans | | | S | | | | | | | | | | | | | | |
| Oxalício | | | APROV | | | | | | | | | | | | | | |
| Peso Líquido | Kg | | 7.400 | | | | | | | | | | | | | | |
| Peso Bruto | Kg | | 7.405 | | | | | | | | | | | | | | |
| Identificação de unidade metálica (U.M.): | | | | | | Ok | | | | | | | | | | | |
| Qualidade superficial / dimensional: | | | | | | Ok | | | | | | | | | | | |
| Tratamento Térmico: Temp.mínima de solubilizacao 1040 C | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Normas: ASTM A240/A240M 09A | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Observações: LARGURAS REAIS DE REFERÊNCIA: 942120G2003B: Mín. 1248 mm - Máx. 1248 mm | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>a)Material sem contaminação por Mercúrio. b)Material sem contaminação por radioatividade. (Garantia enquanto estocado sob responsabilidade da ArcelorMittal Inox Brasil). c)Certificamos que os resultados descritos acima estão corretos e de acordo com a especificação ou concessão autorizada. d)Sistema de Gestão da Qualidade certificado conforme norma ISO 9001 - Certificado ABS QE Nº 30071. e)Sistema de Gestão da Qualidade certificado conforme norma ISO/TS 16949 - Certificado ABS QE Nº 38324. f)Sistema de Gestão Ambiental certificado conforme norma ISO 14001 - Certificado ABS QE Nº 65969.</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|  Reginaldo Pinto Barbosa Inspetor Qualificado ArcelorMittal Inox Brasil | | | | | | | | | | | | | | | | | |

ANEXO 2 - Certificado de Ensaio PBS-33 - PETROBRAS


PETROBRAS

Número: 0727-10 G

CÓPIA

CERTIFICADO DE ENSAIO

Produto: BRIGHT STOCK 150(PBS 33)

Código: 904

 Local de Amostragem: TQ 2307612
 Data/ hora Amostragem: 01/03/10 14:00
 Data/ hora Recebimento: 01/03/10 17:43

 Laboratório: REDUC/OT/QP
 Endereço: Rodovia Washington Luiz Km 113,7
 Campos Eliseos - Duque de Caxias - RJ.
 Telefone:(0XX21)2677-4031 Fax: (0XX21)2677-2294

| Característica | Método | Especificação | Resultado | Unidade |
|----------------------------------|---------|-----------------------|----------------------|----------|
| APARENCIA | VIS 000 | PASS ⁽¹⁾ | PASS | N/A |
| COR ASTM | D 1500 | 6,5 max | 6,0 | N/A |
| VISCOSIDADE CINEMATICA A 40 GC | D 445 | Anotar | 480,8 | cSt |
| VISCOSIDADE CINEMATICA A 100 GC | D 445 | 30,6 a 34,8 | 30,30 ⁽⁴⁾ | cSt |
| INDICE DE VISCOSIDADE | D 2270 | 95 min | 86 | N/A |
| PONTO DE FULGOR | D 92 | 280 min | 308 | grau C |
| PONTO DE FLUIDEZ | D 97 | -3 max | -3 | grau C |
| INDICE DE ACIDEZ TOTAL | D 974 | 0,05 max | 0,01 | mg KOH/g |
| CINZAS | D 482 | 0,005 max | <0,0010 | % massa |
| RESIDUO DE CARBONO RAMSBOTTON | D 524 | 0,70 max | 0,81 | % massa |
| CORROSIVIDADE AO COBRE 3H 100 GC | D 130 | 1 max | 1 | N/A |
| DENSIDADE RELATIVA A 20/4 GC | D 4052 | Anotar ⁽²⁾ | 0,8012 | N/A |
| AGUA (KARL FISCHER) | D 1744 | Anotar | 87 ⁽³⁾ | mg/kg |

Notas:

- O produto atende aos requisitos especificados pela Portaria ANP n.129/ 99 de 30/08/99, republicada no D.O.U. de 30/09/99.

(1) PASS (PASSA) = Limpido.

(2) Ensaio nao faz parte da especificacao. Informacao para fins de faturamento.

(3) Ensaio realizado conforme método ASTM E-203 ou NBR 5758.

(4) Liberado sob concessão.

Data de Emissão: 04/03/2010 16:10:05 Página: 1 de 1

 Os resultados deste Certificado de Ensaio referem-se à amostra acima especificada.
 Este certificado só pode ser reproduzido integralmente com a autorização do responsável pelo seu conteúdo.

Original Assinado Por:

 Responsável:
 Sérgio Capovilla Jerdy
 CRQ: 03422716

ANEXO 3 – Análise Semi-Quantitativas de EDS dos Corpos de Prova em Contato com os Meios Recionais

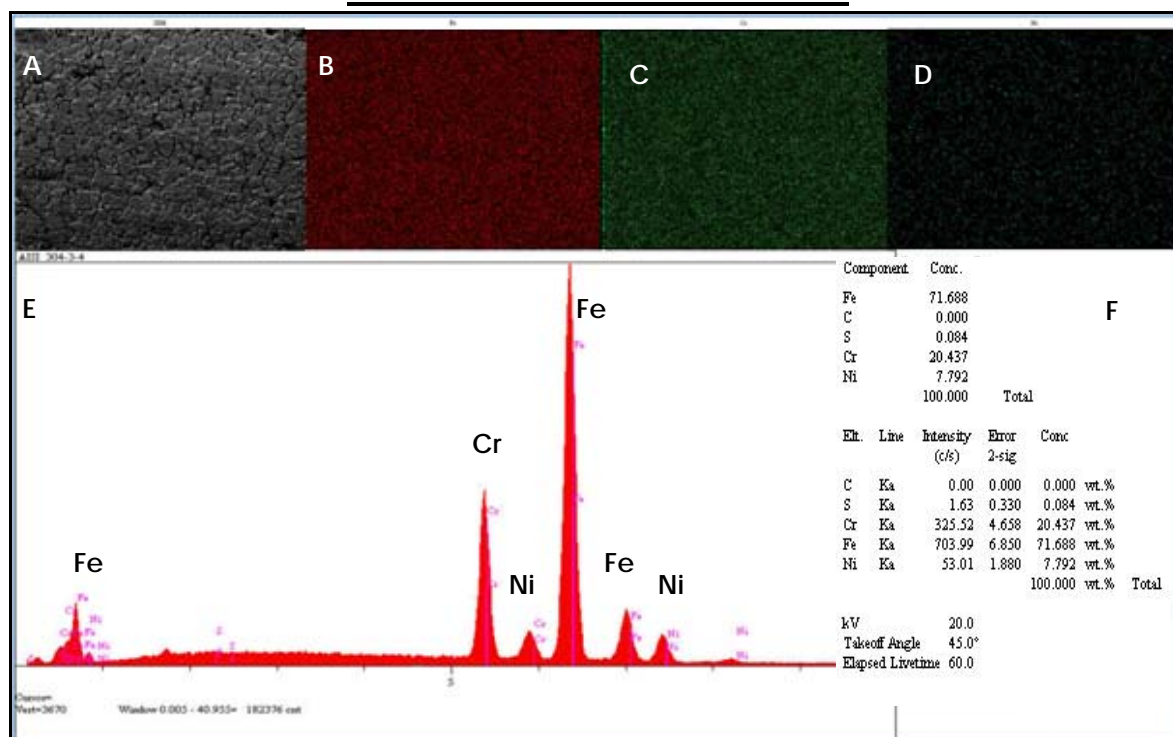


Figura 48: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X Aço AISI 304L. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Espectro de EDS. F – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída o Espectro de EDS.

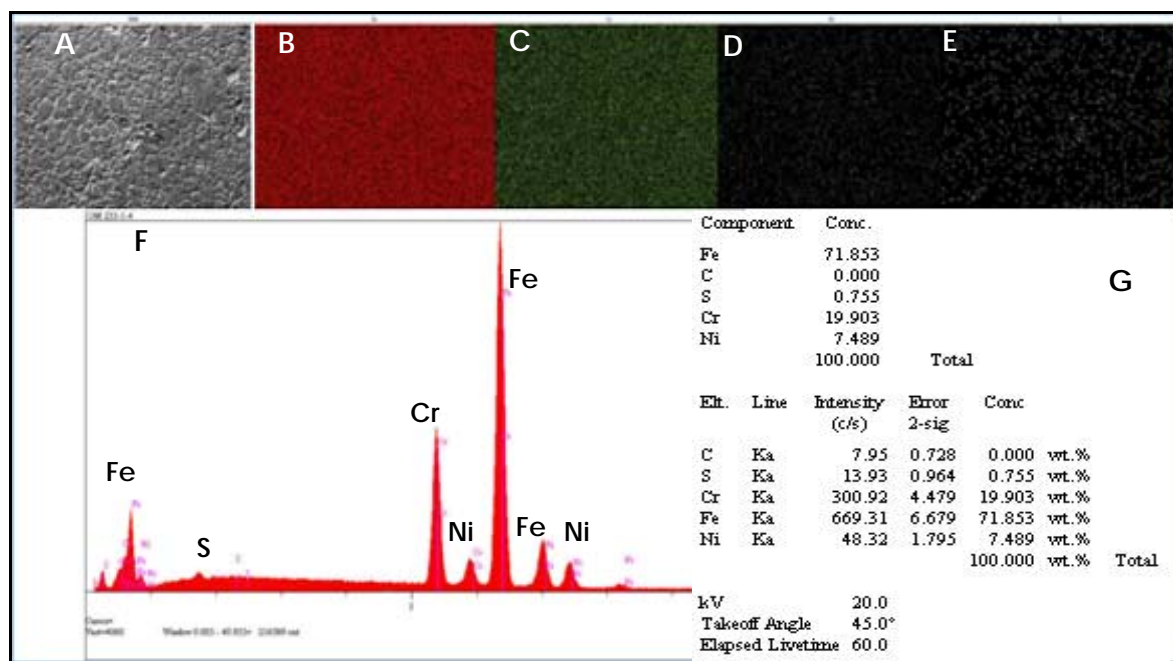


Figura 49: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 235. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS.

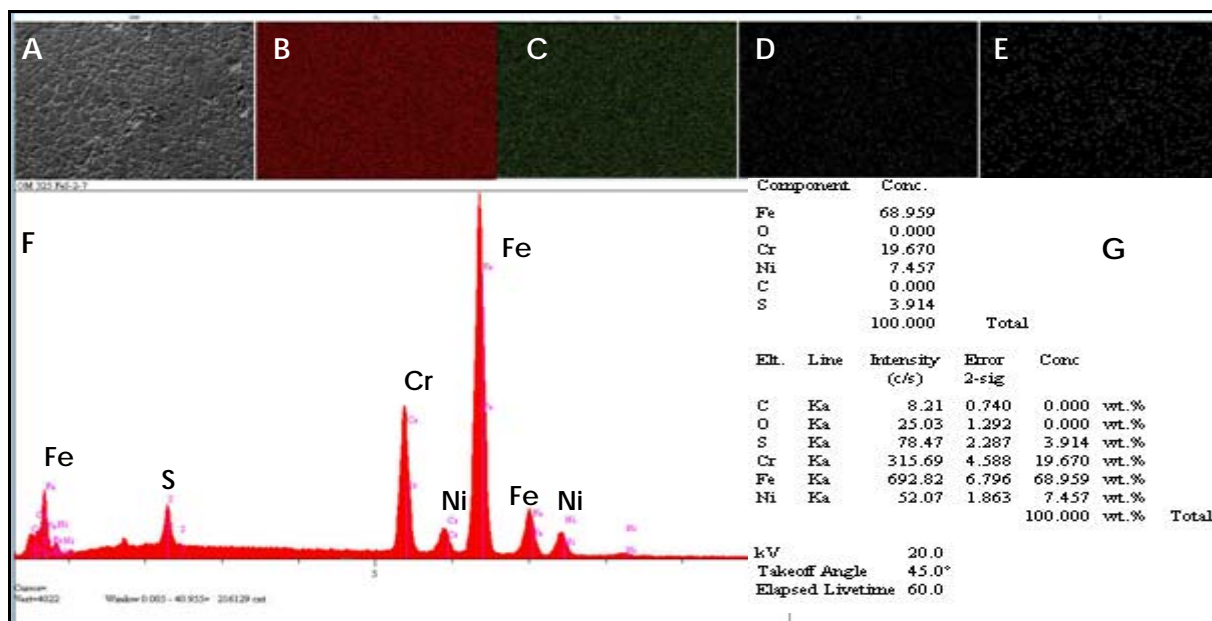


Figura 50: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 325. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS.

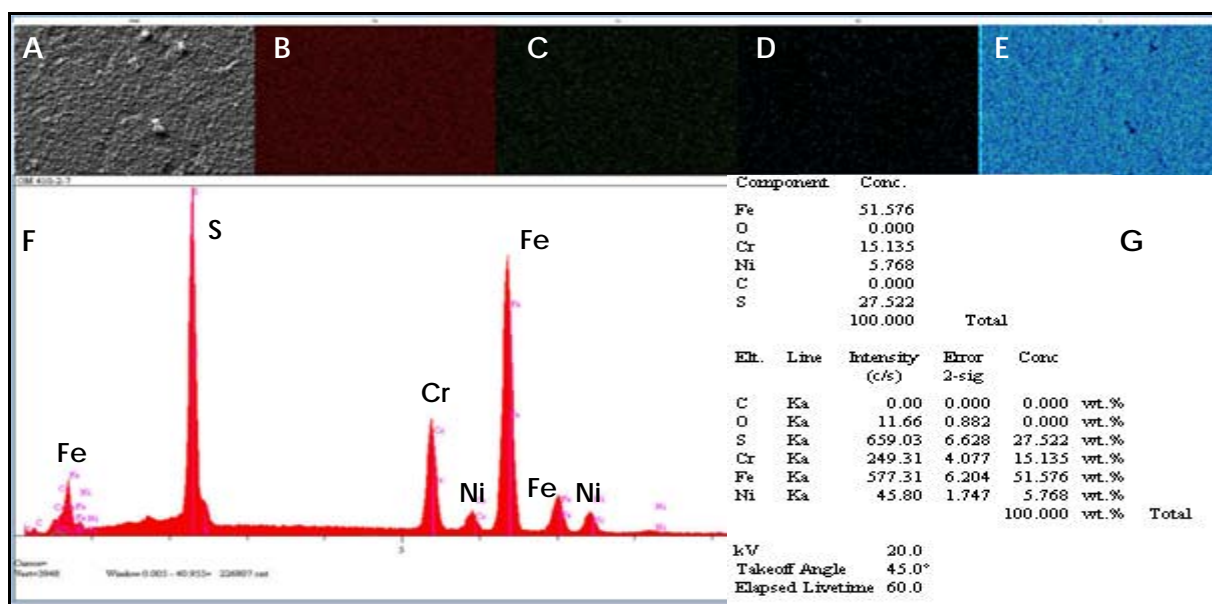


Figura 51: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 410. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS.

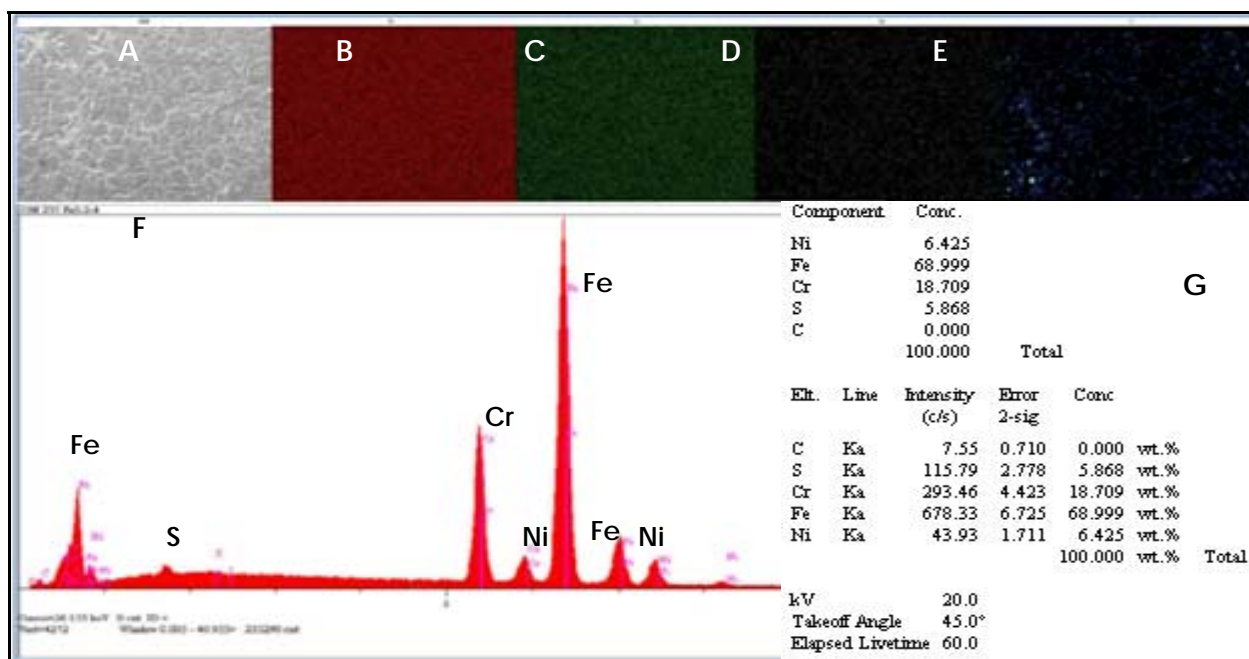


Figura 52: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 235 FeS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS.

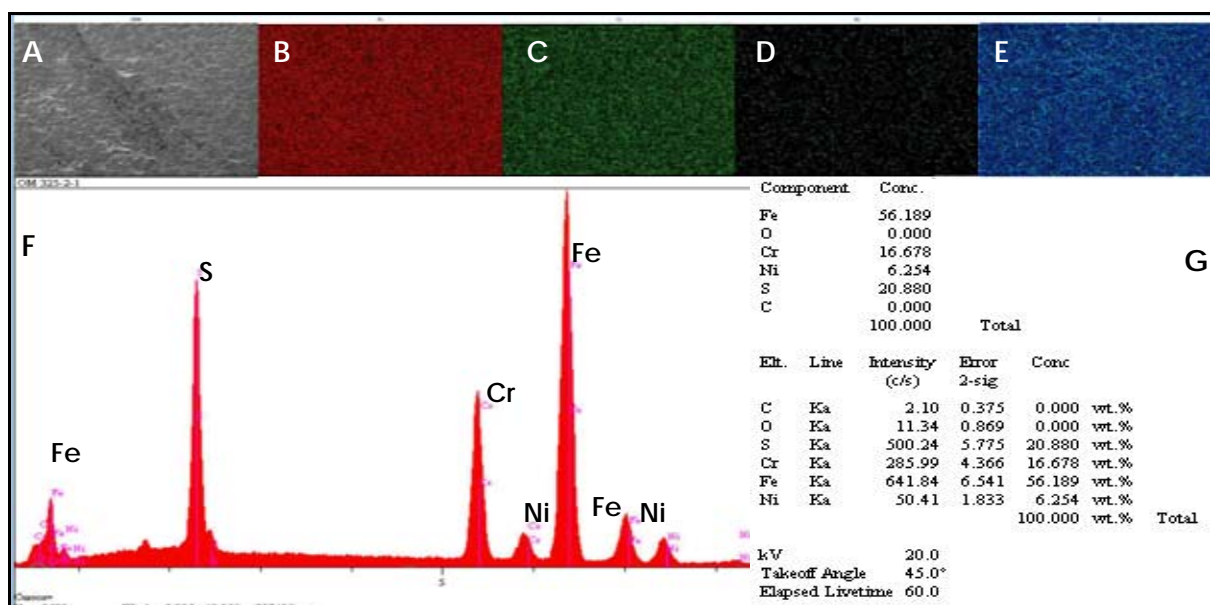


Figura 53: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 325 FeS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS.

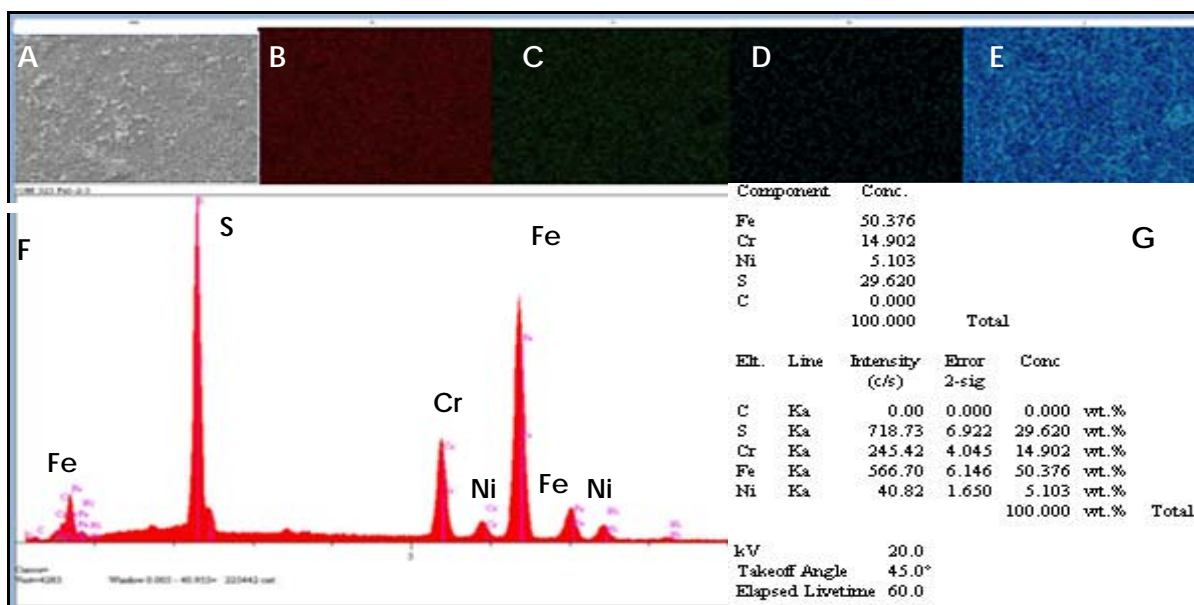


Figura 54: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 410 FeS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS.

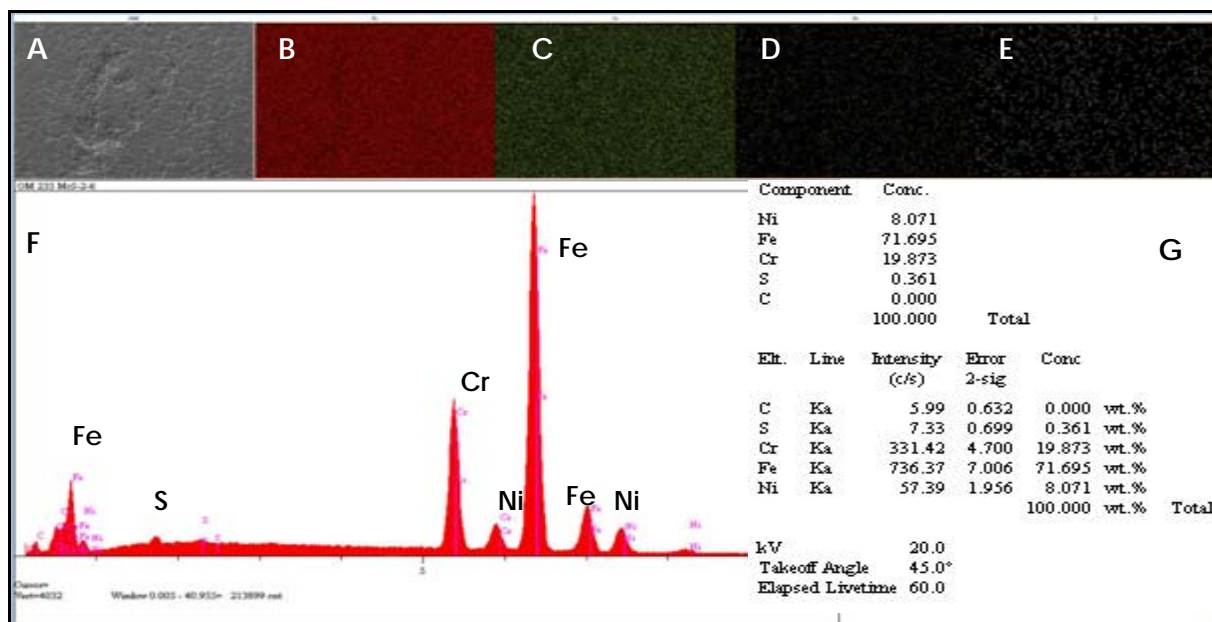


Figura 55: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 235 McS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS.

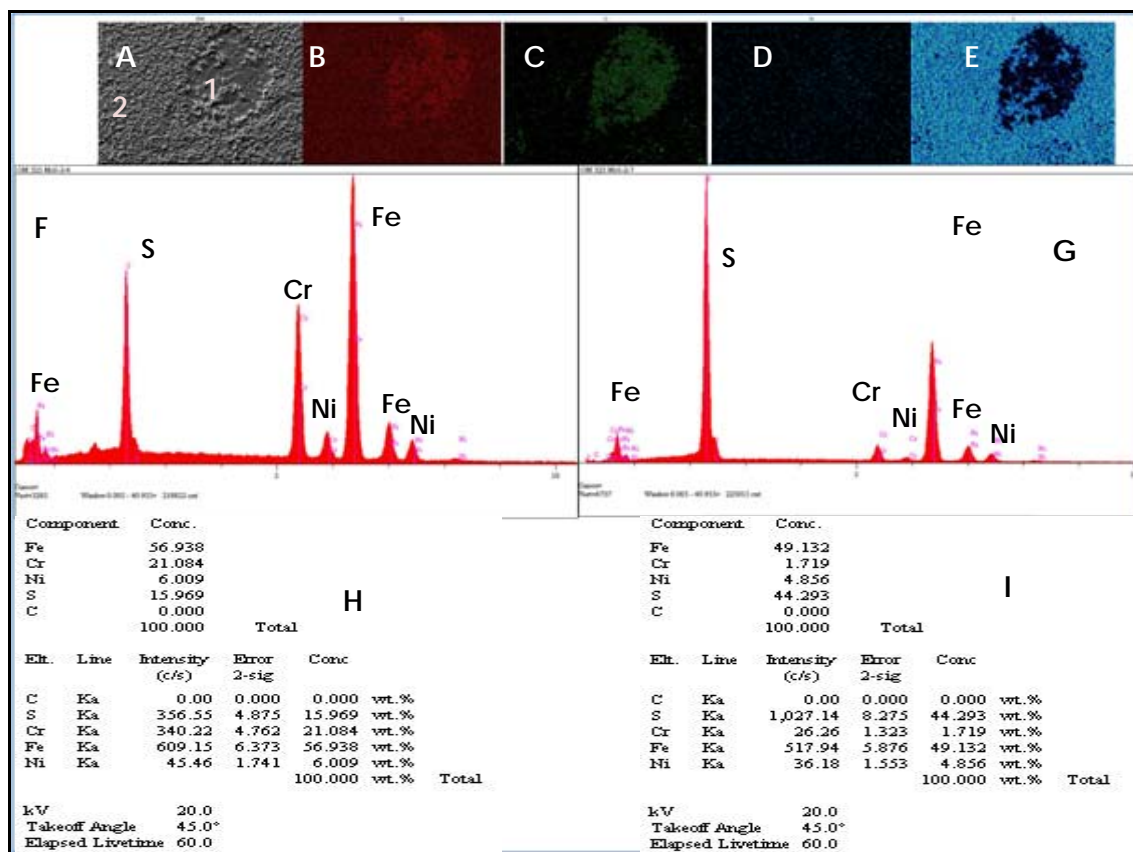


Figura 56: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 325 McS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS Área 1. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS Área 1. H – Espectro de EDS Área 2. I – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS Área 2.

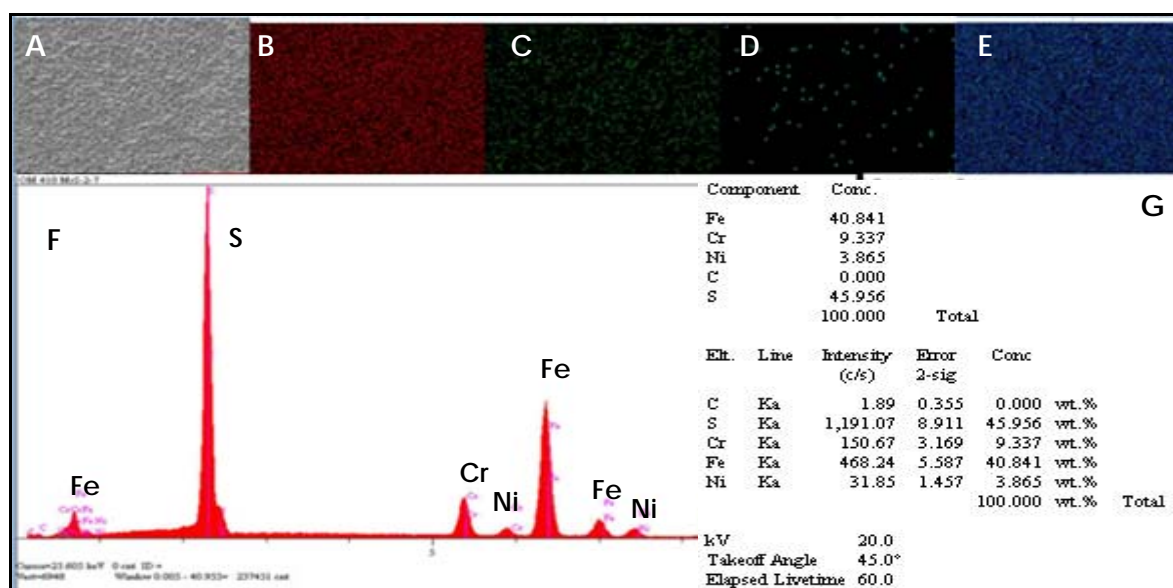


Figura 57: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 410 McS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análisesemi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS.

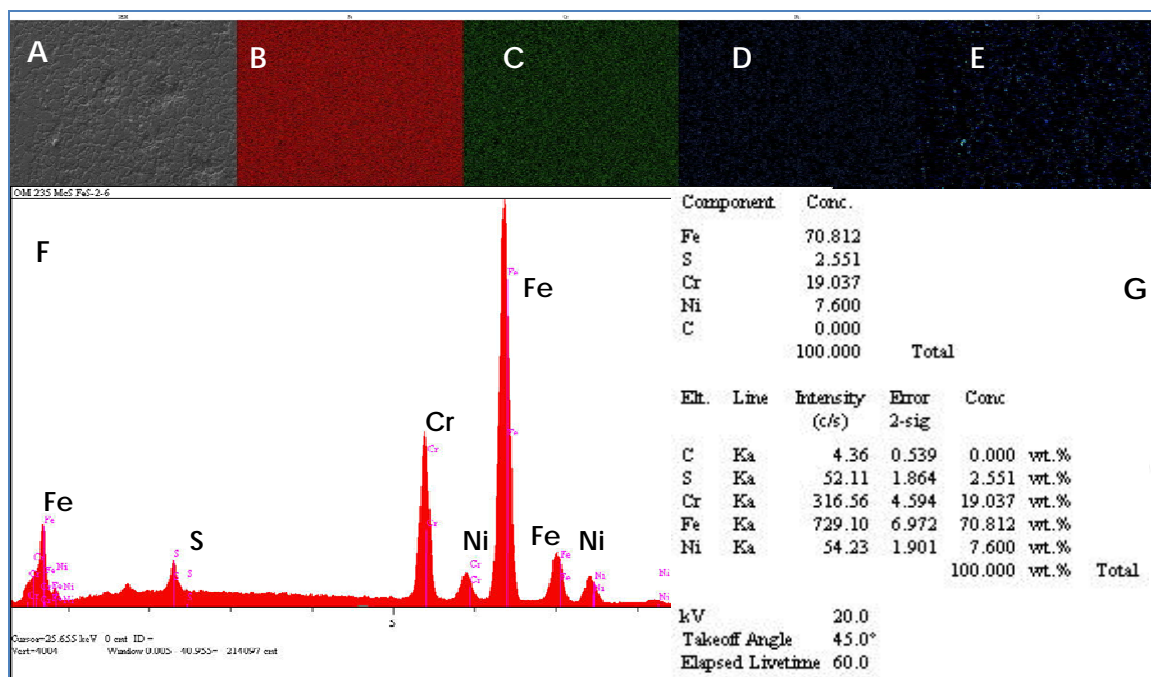


Figura 58: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 235 McS+FeS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS.

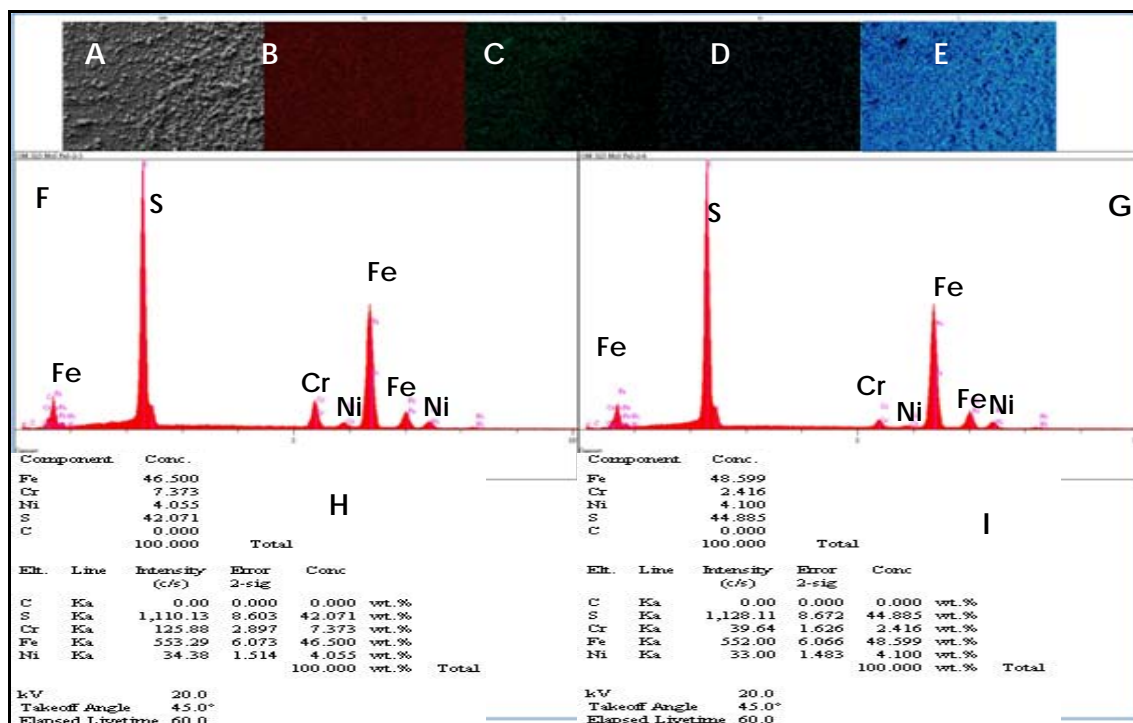


Figura 59: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 325 McS +FeS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS Área 1. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS Área 1. H – Espectro de EDS Área 2. I – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS Área 2.

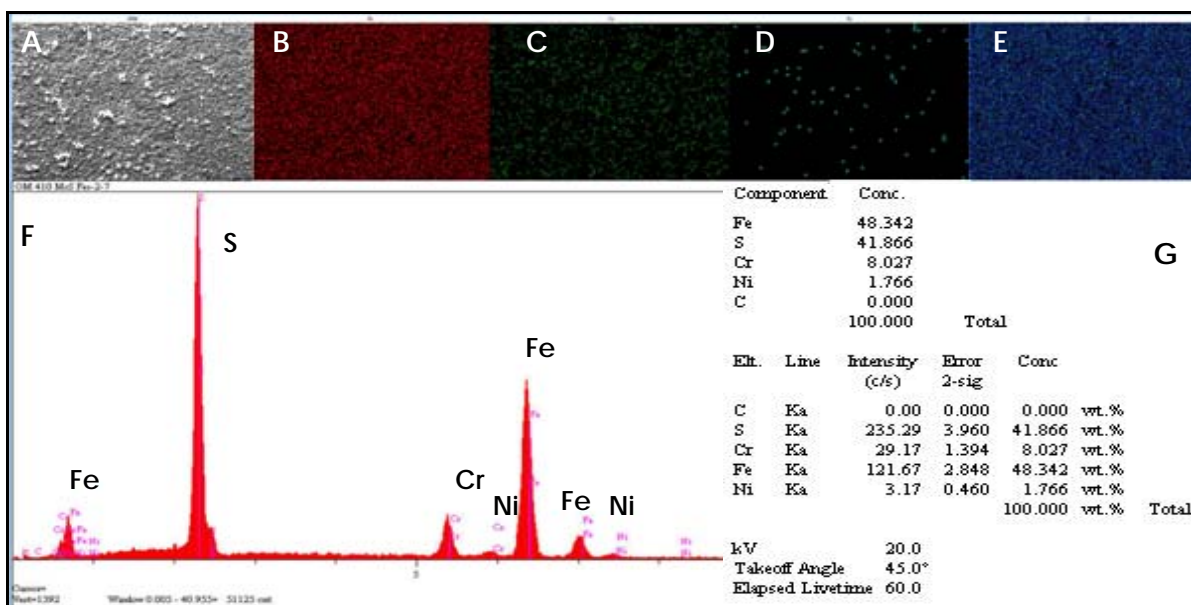


Figura 60: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X OM 410 McS+FeS. A – Imagem Mapeamento. B – Mapeamento Ferro. C – Mapeamento Cromo. D – Mapeamento Níquel. E – Mapeamento de Enxofre. F – Espectro de EDS. G – Resultado de Análise semi-quantitativa Extraída do Espectro de EDS.