

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais - PPGEM

**CARACTERIZAÇÃO DO Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> COMO ALTERNATIVA NA  
PROTEÇÃO ANTICORROSIVA NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO**

**RICARDO COMPIANI TAVARES**

**Mestre em Engenharia Mecânica**

Dissertação para obtenção de título de  
*Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Engenharia de  
Inspeção de Equipamentos*

Porto Alegre

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais – PPGEM

**CARACTERIZAÇÃO DO Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> COMO ALTERNATIVA NA  
PROTEÇÃO ANTICORROSIVA NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO**

**RICARDO COMPIANI TAVARES**

**Mestre em Engenharia Mecânica**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos.

Porto Alegre

2009

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos e aprovada em sua forma final pela orientadora e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora:

Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup> Juliane Vicenzi, PPGEM, UFRGS

Co-orientadora:

D. Sc. Eng. Elizabete Regina Caruso Leão,  
ENGENHARIA/SL/SEQUI/PETROBRAS

Banca Examinadora:

D. Sc. Prof. Luiz Roberto Martins de Miranda, COPPE/UFRJ

Dr. Ing. Prof. Carlos Pérez Bergmann, PPGEM, UFRGS

D. Sc. Eng. Márcio Humberto Silva Siqueira, UP/ECTAB/PETROBRAS

Prof. Carlos Pérez Bergmann  
Coordenador do PPGEM

Porto Alegre, agosto de 2009.

Dedico esta dissertação a meu pai, Manoel Ferreira Tavares Filho, minha mãe, Nilza Compiani Tavares (*in memoriam*), a meus irmãos Ana, Manoel Francisco (*in memoriam*) e Regina (*in memoriam*) e especialmente a minha esposa Lucila e filhas Camila e Manoela pela compreensão e apoio dedicados durante o período de sua redação.

*“Nós que cá estamos por vós esperamos....” (sobre a condição humana).*

## **AGRADECIMENTO ESPECIAL**

Esta dissertação foi realizada graças aos trabalhos pioneiros do Programa de Engenharia da COPPE/UFRJ, fruto nascido da pesquisa desenvolvida pelo Prof. D. Sc. Luiz Roberto de Miranda, conjuntamente com atividades da equipe de inspeção da refinaria REDUC/PETROBRAS, em especial ao Eng. M. Sc. Marcelo Schultz da Rocha. As tecnologias aqui apresentadas estão cobertas por patentes internacionais já outorgadas.

## AGRADECIMENTOS

À Professora Dr<sup>a</sup> Juliane Vicenzi pela valiosa orientação durante o desenvolvimento deste trabalho, contribuindo intensamente para a sua conclusão.

À Engenheira D. Sc. Elizabete Regina Caruso Leão pela dedicação e ensinamentos transmitidos durante a elaboração desta dissertação, colaborando no seu desenvolvimento.

Aos Engenheiros de Inspeção da REDUC/PETROBRAS Vladimir dos Santos Ferreira, Guilherme Farias Miskow, Maurício de Jesus Noronha, Patrick Douglas Murray, e aos Técnicos de Inspeção Jansen Renato de Carvalho Seixas, Hudson Guilherme dos Santos Dutra e Emerson Fonseca dos Santos pela colaboração e empenho inestimáveis ao disporem os Relatórios de Inspeção dos equipamentos objetos de estudo desta dissertação.

Um agradecimento em especial ao Professor D. Sc. Luis Roberto de Miranda da COPPE (UFRJ) que, juntamente com o Engenheiro da PETROBRAS M. Sc. Marcelo Schultz, pioneiramente aplicou a técnica de aspersão térmica à chama no revestimento por pentóxido de nióbio em equipamentos da REDUC, sem os quais este trabalho não existiria.

Agradeço também a colaboração do Engenheiro Nei Robson da Engenharia/SL/SEQUI por importantes contribuições referentes ao tópico de cladeamento, bem como a todos os colegas do SEQUI- Rio de Janeiro, representados pelos Engenheiros André Mariano e Fabio Poroca, os quais apoiaram o desenvolvimento desta dissertação.

Aos Coordenadores do Curso de Formação em Engenharia de Equipamentos da UP/PETROBRAS, M. Sc. Henrique Garcia da Silva e D. Sc Márcio Humberto Silva Siqueira, pelo apoio e incentivo à conclusão deste trabalho, bem como a todos os seus professores que se destacaram na transmissão de seus conhecimentos, os meus sinceros agradecimentos.

Ao professor e amigo Stenio Monteiro de Barros pelo exemplo e apoio demonstrados.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS que ministraram disciplinas no Curso de Formação em Engenharia de Equipamentos, representados pelo Prof. Dr. Ing. Carlos Pérez Bergmann.

Aos colegas do Curso de Formação, representados pelos Engenheiros Carlos Xavier e René Selbach pelo companheirismo e amizade.

À PETROBRAS, Engenharia/SEQUI, Universidade PETROBRAS, REDUC e quem mais tenha auxiliado pelo apoio técnico fundamental à conclusão com êxito desta dissertação.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XV</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>XVI</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XVIII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIX</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....</b>	<b>5</b>
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>6</b>
4.1 CORROSÃO NAFTÊNICA.....	6
4.1.1 Índices de Acidez .....	6
4.1.2 Temperatura do Fluido.....	8
4.1.3 Teor de Enxofre .....	9
4.1.4 Velocidade de Escoamento e Turbulência.....	11
4.1.5 Fase Líquida e Fase Vapor .....	12
4.1.6 Composição do Metal.....	13
4.1.7 Unidades Afetadas.....	14
4.1.8 Prevenção .....	15
4.2 CORROSÃO POR SULFETOS .....	17
4.2.1 Parâmetros que Afetam a Corrosão por Sulfetos.....	19
4.2.2 Mecanismos de Corrosão por Sulfetos.....	20
4.2.3 Prevenção e Minimização .....	21
4.3 CORROSÃO POR CLORETOS .....	21
4.3.1 Fatores que Influenciam a Corrosão por Cloretos .....	22



4.3.2	<i>Mecanismos Corrosivos</i> .....	22
4.3.3	<i>Prevenção e Minimização</i> .....	24
4.4	CORROSÃO POR CO <sub>2</sub> .....	25
4.4.1	<i>Fatores que Afetam a Corrosão por Dióxido de Carbono</i> .....	26
4.4.2	<i>Aspecto da Corrosão por CO<sub>2</sub></i> .....	27
4.4.3	<i>Controle da Corrosão por CO<sub>2</sub></i> .....	28
4.5	CORROSÃO ATMOSFÉRICA .....	29
4.5.1.	<i>Variáveis que Influenciam a Corrosão Atmosférica</i> .....	30
4.5.2.	<i>Caracterização da Corrosão Atmosférica</i> .....	31
4.5.3.	<i>Controle do processo corrosivo</i> .....	32
4.6	CORROSÃO EM ALTAS TEMPERATURAS .....	33
4.6.1	<i>Mecanismos de Corrosão em Altas Temperaturas</i> .....	34
4.6.2	<i>Caracterização da Corrosão em Altas Temperaturas</i> .....	36
4.6.3	<i>Controle dos Efeitos da Corrosão em Altas Temperaturas</i> .....	37
4.7	EQUIPAMENTOS DE REFINO OBJETOS DESTE TRABALHO.....	37
4.7.1	<i>Permutadores de Calor</i> .....	37
4.7.2	<i>Pré-aquecedores de Ar Rotativos</i> .....	38
4.7.3	<i>Difusores de Ar em Caldeiras</i> .....	40
4.8	NIÓBIO E SEUS ÓXIDOS .....	40
4.8.1	<i>Propriedades do Nióbio</i> .....	41
4.8.2	<i>Resistência à Corrosão do Nióbio</i> .....	44
4.9	ASPERSÃO TÉRMICA .....	48
4.9.1	<i>Processos por Aspersão Térmica (Thermal Spray)</i> .....	52
4.9.2	<i>Preparação Superficial do Substrato</i> .....	56
4.9.3	<i>Características e Propriedades dos Revestimentos Aspergidos</i> .....	58
4.10.	REVESTIMENTOS ASPERGIDOS TERMICAMENTE À BASE DE NIÓBIO E Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	64
4.11	PINTURAS COM TINTAS PIGMENTADAS COM PENTÓXIDO DE NIÓBIO .....	72
<b>5.</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>75</b>
5.1	DEPOSIÇÃO DE Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	76
5.1.1	<i>Aplicação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em Permutadores de Calor</i> .....	77
5.1.2	<i>Aplicação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em Pré-Aquecedores de Ar Rotativos</i> .....	80
5.1.3	<i>Aplicação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em Difusores de Ar dos Queimadores</i> .....	81
5.1.4	<i>Aplicação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em Tanques de Armazenamento</i> .....	82

5.2	AVALIAÇÃO <i>IN LOCO</i> .....	83
5.3	INSPEÇÃO VISUAL .....	84
5.4	RELATÓRIOS DE INSPEÇÃO.....	84
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>85</b>
6.1.	ANÁLISE DOS EQUIPAMENTOS DA REDUC REVESTIDOS COM Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	85
6.1.1	<i>Permutadores de Calor</i> .....	86
6.1.2.	<i>Pré-aquecedores de Ar Rotativos de Fornos</i> .....	94
6.1.3	<i>Difusores de Ar dos Queimadores</i> .....	99
6.2	ANÁLISE DOS CORPOS-DE-PROVA DOS TANQUES NA REDUC.....	102
6.3	ANÁLISE DA BOMBA REVESTIDA COM TINTA PIGMENTADA COM Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	107
<b>7.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>110</b>
<b>8.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>112</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>113</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1- Tendência mundial de produção de petróleo com índice de acidez naftênica superior a 1 mg KOH/g (BAGDASARIAN, 2002).....	7
Figura 4.2- Taxas de corrosão de aços em função da temperatura (BERNARDES, 2005). ....	8
Figura 4.3- Mecanismo de ativação e/ou passivação da corrosão naftênica (CAMPOS, 2005). .....	10
Figura 4.4- Superfície corroída em tubulação com escoamento turbulento (ZAPELINI, 1996). .....	11
Figura 4.5- Corrosão alveolar por condensação no costado da torre (BERNARDES, 2005)..	12
Figura 4.6- Taxas de corrosão dos materiais versus <i>IAT</i> em ensaios na autoclave, sem troca de óleo- Temperatura: 320 °C e pressão: 2,5 kgf/cm <sup>2</sup> (BAPTISTA <i>et al.</i> , 2003).....	13
Figura 4.7- Regiões sensíveis à corrosão naftênica da unidade atmosférica (BAGDASARIAN <i>et al.</i> , 2002).....	14
Figura 4.8- Regiões sensíveis à corrosão naftênica da unidade a vácuo (BAGDASARIAN <i>et al.</i> , 2002).....	15
Figura 4.9- (a) Evolução intergranular devido à corrosão por sulfetos (SEM), (b) S sulfetos internos e carbeto C fraturados na fissura (TEM) (HUCINSKA, 1999). ....	18
Figura 4.10- Tubos em corte de aço 316L atacados por cloretos, mostrando zona corroída por <i>pitting</i> (AL-SUBAI <i>et al.</i> , 2009). ....	23
Figura 4.11- Micrografias da secção transversal de fissuras no tubo de aço 316L com trincas transgranulares ramificadas (AL-SUBAI <i>et al.</i> , 2009).....	23
Figura 4.12- Micrografia da parede do tubo com pites (AL-SUBAI <i>et al.</i> , 2009).....	24
Figura 4.13- Superfície interna de uma tubulação corroída pela ação combinada do escoamento da mistura CO <sub>2</sub> e água (ASM, 2006).....	28
Figura 4.14- Corrosão atmosférica de uma peça metálica (CORROSION SOURCE, 2009)..	29
Figura 4.15- Micrografia óptica da superfície de aços ao carbono após ensaio de corrosão (a) corrosão em câmara atmosférica (b) corrosão em câmara com controle de temperatura e umidade (KATAYAMA <i>et al.</i> , 2005). ....	32
Figura 4.16- Carbonetização das paredes internas de um tubo de aço inoxidável (ASM, 2003). .....	36
Figura 4.17- Micrografia apresentando as camadas interna e externa de óxido de ferro depositadas sobre a pá de um rotor de turbina a gás (ASM, 2006). ....	37
Figura 4.18- Permutador de calor com cabeçote flutuante e carretel móvel (LUDWIG, 1999). .....	38
Figura 4.19- Esquema de um pré-aquecedor de ar rotativo (CIPRIANO, 2008). ....	39
Figura 4.20- Conjunto difusor de ar-bico do queimador de caldeira (VERGES, 2008). ....	40

Figura 4.21- Diagrama de equilíbrio potencial- <i>pH</i> para sistema nióbio-água a 25 °C (ASM, 2005).....	46
Figura 4.22- Taxas de corrosão de aços e nióbio em função da pressão inicial na autoclave (CARVALHO, 1998). .....	47
Figura 4.23- Esquema do processo de aspersão térmica (MENEZES, 2007). .....	49
Figura 4.24- Fluxograma dos principais processos de <i>AT</i> segundo a fonte energética (MENEZES, 2007). .....	49
Figura 4.25- Diagrama esquemático do processo de aspersão térmica por chama oxiacetilênica com combustão de pós (HOTEA <i>et al.</i> , 2008). .....	53
Figura 4.26- Processo de <i>AT</i> por chama com alimentação por arame (MENEZES, 2007).....	54
Figura 4.27- Microestruturas de revestimentos obtidos por <i>AT</i> à chama (KARTHIKEAN, 2004). .....	55
Figura 4.28- Peças típicas revestidas por aspersão térmica (KARTHIKEAN, 2004). .....	56
Figura 4.29- (a) Diagrama esquemático da camada depositada sobre um substrato por termo aspersão e (b) Microestrutura típica de um revestimento obtido por aspersão térmica (GORDON ENGLAND, 2009). .....	59
Figura 4.30- Ensaio de tração básico para revestimentos aspergidos termicamente (MENEZES, 2007). .....	60
Figura 4.31- Padrões para avaliação das trincas e descontinuidades em corpos-de-prova revestidos após o ensaio de dobramento (MENEZES, 2007). .....	61
Figura 4.32- Tipos de porosidades em um revestimento aplicado por <i>AT</i> (VREIJLING, 1998). .....	62
Figura 4.33- Corpos de prova revestidos com Nb após dobramento (MARIANO <i>et al.</i> , 2007). .....	66
Figura 4.34- Micrografias da secção transversal do revestimento com Nb (MARIANO <i>et al.</i> , 2007). .....	67
Figura 4.35- Detalhe da superfície revestida com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (350x) CARVALHO, 2004). .....	69
Figura 4.36- Camada revestida com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e espessura de 588 µm (75x) (CARVALHO, 2004). .....	70
Figura 4.37- Corpos-de-prova de aço ao carbono revestidos e sem revestimento de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (SCHULTZ <i>et al.</i> , 2003). .....	71
Figura 4.38- Corpos-de-prova instalados internamente no <i>PAF</i> (SCHULTZ <i>et al.</i> , 2003). ....	72
Figura 4.49- Diagrama de Pourbaix em altas temperaturas para o Nióbio (MIRANDA, 2009 e BODESTEIN, 2006). .....	74
Figura 5.1- Procedimento experimental utilizado no desenvolvimento deste trabalho.....	75
Figura 5.2- (a) Superfície interna do permutador de calor após a limpeza. (b) Superfície interna do permutador de calor após o jateamento mecânico. (c) Superfície interna após aplicação do revestimento sobre o <i>bonder</i> de Ni-Al (SCHULTZ, 2003). .....	78
Figura 5.3- Aplicação do filme de pentóxido de nióbio por aspersão térmica à chama oxiacetilênica (SCHULTZ, 2003). .....	78

Figura 5.4- Pistola de aspersão térmica por chama oxiacetilênica (SCHULTZ, 2003). .....	79
Figura 5.5- Tampo flutuante, boleado e bocal após deposição do filme de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (SCHULTZ, 2003). .....	79
Figura 5.6- Cesto do PAF (a) após limpeza por jateamento abrasivo, (b) revestido com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . (c) Detalhe da montagem das chapas revestidas e (d) após montagem das chapas revestidas com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (SCHULTZ, 2004). .....	80
Figura 5.7 – (a) Difusor de ar novo, (b) e (c) difusor de ar do queimador revestido com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> vista frontal e traseira, respectivamente, e (d) conjunto difusor de ar-lança do queimador (SCHULTZ, 2004). .....	81
Figura 5.8- Detalhes dos corpos-de-prova com e sem revestimento de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em (a) e (b), respectivamente. Disposições dos corpos-de-prova no cesto em (c) e (d). Detalhes do cesto e sua montagem no teto do tanque em (e) (SCHULTZ, 2004). .....	82
Figura 5.9- Corpos-de-prova revestidos com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (SCHULTZ, 2004). .....	83
Figura 6.1- Foto da parede interna do casco do permutador de calor antes da aplicação do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , inspeção em 28/04/2002 (REDUC, 2002). .....	87
Figura 6.2- Foto da parede interna do casco, mostrando abertura para entrada de fluido, inspeção em 07/12/2007 (REDUC, 2007a). .....	87
Figura 6.3- Detalhe da parede interna do casco apresentando corrosão por pites, inspeção em 07/12/2007 (REDUC, 2007a). .....	89
Figura 6.4- Detalhe da parede interna do casco com região niobizada e com corrosão leve, inspeção em 07/12/2007 (REDUC, 2007a). .....	90
Figura 6.5- Anéis bipartidos revestidos com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , inspeção em 07/12/2007 (REDUC, 2007a). .....	91
Figura 6.6- Detalhe do revestimento de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com regiões do substrato de aço oxidadas, inspeção em 31/10/2007 (REDUC, 2007b). .....	92
Figura 6.7 - Detalhe do revestimento de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , inspeção em 31/10/2007 (REDUC, 2007)...	92
Figura 6.8- Substrato de aço ao carbono exposto e corroído devido à falha do revestimento niobizado, inspeção em 31/10/07 (REDUC, 2007b). .....	93
Figura 6.9- Regiões descoladas do revestimento de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , expondo o substrato de aço ao carbono, inspeção em 31/10/2007 (REDUC, 2007b). .....	94
Figura 6.10- Descascamento do revestimento expondo o aço à corrosão, inspeção em 31/10/2007 (REDUC, 2007b). .....	94
Figura 6.11- Chapas de aço corrugadas não revestidas do pré-aquecedor atacadas pelo ácido sulfúrico (SCHULTZ, 2003). .....	96
Figura 6.12- Aspecto desfolhado do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> das chapas corrugadas, inspeção em setembro de 2006 (REDUC, 2006). .....	97
Figura 6.13- Detalhe do cesto localizado na face de saída de ar quente da colméia com as chapas de aço corrugadas revestidas com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , inspeção em dezembro de 2005 (REDUC, 2005). .....	97
Figura 6.14- Cesto com depósitos de óxidos de enxofre nas chapas superiores de aço corrugadas revestidas com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , inspeção em dezembro de 2005 (REDUC, 2005). .....	98

Figura 6.15- Cesto com chapas revestidas com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , inspeção em dezembro de 2005 (REDUC, 20005).....	99
Figura 6.16- Difusor de ar corroído com acentuada perda de material (REDUC, 2003).....	100
Figura 6.17- Difusor de ar não-revestido com corrosão generalizada e com perda de espessura, inspeção em maio de 2003 (REDUC 2003). ....	100
Figura 6.18 - Difusor de ar revestido com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , inspeção em outubro de 2005 (REDUC, 2005).....	102
Figura 6.19- Chapa do teto do reservatório perfurada (SCHULTZ, 2003). ....	103
Figura 6.20- Corrosão por frestas generalizada entre a chaparia e as vigas de sustentação do tanque (SCHULTZ, 2003). ....	103
Figura 6.21- Corpo-de-prova revestido com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (SCHULTZ, 2003). ....	104
Figura 6.22- Corpo-de-prova com as duas chapas inferiores revestidas com tinta epóxi e a superior sem revestimento (SCHULTZ, 2003). ....	104
Figura 6.23- Corpos-de-prova revestidos com pentóxido de nióbio e com tinta epóxi, inspeção em março de 2009 (Autoria das Fotos de Marcelo Schultz). ....	105
Figura 6.24- Corpos-de-prova com pintura epóxi com corrosão em frestas e niobizado sem sinais, inspeção em março de 2009 (Autoria das Fotos de Marcelo Schultz). ....	106
Figura 6.25- Chapas revestidas com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (centro e à direita) e com tinta epóxi (à esquerda) dos corpos-de-prova ensaiados nos tanques de armazenamento de querosene e óleo combustível.....	107
Figura 6.26- Bomba revestida com tinta epóxi pigmentada com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , inspeção em março de 2009 (Autoria da Foto de Marcelo Schultz). ....	108
Figura 6.27 - Vista panorâmica da bomba com tubulação e flange ao fundo, inspeção em março de 2009 (Autoria da Foto de Marcelo Schultz). ....	108
Figura 6.28- Bomba logo após a pintura com tinta epóxi pigmentada com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , inspeção em outubro de 2001 (SHULTZ, 2003). ....	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1- Propriedades físicas e mecânicas do nióbio (QUELHAS, 2007 e ASM Vol 2, 2002).....	42
Tabela 4.2- Propriedades mecânicas do nióbio e do aço ASTM A-516 Gr.60 .....	43
Tabela 4.3- Composição química de algumas ligas de nióbio .....	44
Tabela 4.4- Comparação entre os processos de aspersão térmica .....	50
Tabela 4.5- Parâmetros para os processos de aspersão térmica .....	51
Tabela 4.6- Critérios de avaliação dos ensaios de dobramento para revestimentos.....	61
Tabela 4.7- Parâmetros do processo de aspersão térmica do nióbio metálico. ....	65
Tabela 4.8- Resultados dos ensaios de adesão das camadas aspergidas termicamente sem pré-aquecimento de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	68
Tabela 4.9- Resultados dos ensaios de adesão das camadas aspergidas termicamente com pré-aquecimento.....	68
Tabela 4.10- Taxas de corrosão dos revestimentos em relação ao teor de enxofre.....	68
Tabela 5.1- Composição nominal do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	76
Tabela 6.1- Parâmetros operacionais para permutadores de calor- REDUC .....	86
Tabela 6.2- Parâmetros operacionais para pré-aquecedor de ar- U 1210 REDUC .....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<i>A</i>	7,96 (cte);
<i>APS</i>	Aspersão Térmica por Plasma de Arco Não Transferido ( <i>Air Plasma Spraying</i> );
<i>ASP</i>	Aspersão Térmica por Arco Elétrico ( <i>Arc Spray Process</i> );
<i>AT</i>	Aspersão térmica;
<i>ATE</i>	Alto teor de enxofre;
<i>BTE</i>	Baixo teor de enxofre;
$C_T$	Concentração total mássica dos ácidos naftênicos;
<i>ccc</i>	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado;
<i>CSTS</i>	Corrosão sob tensão por sulfetos;
<i>FS</i>	Aspersão Térmica por Chama Oxiacetilênica ( <i>Flame Spray</i> );
<i>HVOF</i>	Aspersão Térmica por Chama de Alta Velocidade ( <i>High Velocity Oxi-Fuel</i> );
<i>IAT</i>	Índice de acidez total;
$IAT_{NA}$	Índice de acidez total da mistura de ácidos naftênicos;
<i>K</i>	7,6 (cte);
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura ( <i>SEM</i> );
<i>NAN</i>	Número de acidez naftênica;
<i>P</i>	Densidade da mistura de fluido gás-líquido ( $\text{kg/m}^3$ );
<i>PTA</i>	Aspersão Térmica por Plasma de Arco Transferido ( <i>Plasma Transferred Arc</i> );
<i>PAF</i>	Pré-Aquecedor de Ar de Forno;
<i>pH</i>	Potencial de hidrogênio,
$\bar{p}$	Pressão parcial do $\text{CO}_2$ (atm);
<i>R</i>	Taxa de corrosão (mm/ano);
$R_y$	Rugosidade máxima ( $\mu\text{m}$ );
<i>T</i>	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ );
<i>TBC</i>	Revestimentos como barreira térmica ( <i>Thermal Barrier Coatings</i> );
<i>TEM</i>	Microscopia de tunelamento eletrônico;
<i>TIH</i>	Trincamento induzido pelo hidrogênio;



- $v_c$  Velocidade crítica (m/s);
- $W$  Massa do petróleo ou derivado;
- $\rho$  Densidade da mistura fluido gás-líquido (kg/m<sup>3</sup>).

## RESUMO

Segundo Carvalho (2004) os ácidos naftênicos e sulfetos não atacam de modo significativo os aços revestidos com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , descortinando um enorme campo de potencial aplicação na indústria petroquímica. Neste sentido, objetivando-se caracterizar os revestimentos à base de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  frente à corrosão, foram organizados e analisados dados experimentais obtidos em campo, de equipamentos operacionais revestidos da Refinaria Duque de Caxias (REDUC), em Duque de Caxias, RJ.

Esta dissertação propõe apresentar estes resultados experimentais, a partir de uma pesquisa embrionária desenvolvida pela PETROBRAS e o Professor Miranda da COPPE (UFRJ), avaliando-se o comportamento dos revestimentos com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em meios corrosivos, encontrados tipicamente na indústria de petróleo. Esta avaliação foi executada mediante inspeção visual das superfícies revestidas destes equipamentos e dos corpos-de-prova revestidos ensaiados em tanques de armazenamento, comparativamente aos equipamentos e corpos-de-prova sem proteção.

Os resultados obtidos permitiram concluir que o revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que se apresentou íntegro após a campanha dos equipamentos, demonstrou relativa resistência à corrosão frente aos meios expostos contendo ácidos naftênicos, sulfetos, cloretos, carbonatos e atmosferas industriais existentes nos processos de refino. Em relação aos corpos-de-prova revestidos com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e comparados aos pintados com tinta epóxi expostos nos tanques de armazenamento, observou-se a superior resistência à corrosão por frestas dos corpos-de-prova com revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Porém, não foi possível descartar a presença de oxidação nos mesmos, provavelmente devido à porosidade do revestimento.

A literatura aponta para a elevada estabilidade em altas temperaturas deste revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; porém, para se concluir a respeito da eficiência deste revestimento frente à corrosão na indústria do petróleo é necessário uma maior avaliação microestrutural e metodológica do mesmo após a exposição.

## ABSTRACT

According to Carvalho (2004) and the naphthenic acid attack of sulfides does not significantly steels coated with  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , uncover a huge field of potential application in petrochemical industry. In this sense, aiming to characterize the coatings based on  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  against corrosion, were organized and analyzed experimental data obtained in the field of operating equipment coated in Duque de Caxias Refinery (REDUC), in Duque de Caxias, RJ.

This dissertation proposes to present the experimental results from a research embryo developed by PETROBRAS and Professor Miranda of COPPE (UFRJ), is evaluating the behavior of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  coatings in corrosive media, typically encountered in the petroleum industry. This evaluation was performed by visual inspection of the coated surfaces of equipment and bodies-of-proof coated tested in storage tanks, compared to equipment and bodies-of-evidence without protection.

This dissertation proposes to present these experimental results, evaluated the behavior of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  coatings in corrosive media, typically encountered in the petroleum industry. This evaluation was performed by visual inspection of the coated surfaces of equipment and bodies-of-proof coated tested in storage tanks, compared to equipment and bodies-of-evidence without protection.

The results showed that the  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  coating of which was full of equipment after the campaign, showed relative resistance to corrosion due to exposed media containing naphthenic acids, sulfides, chlorides, carbonates and atmospheres of existing industrial processes in refining. For proof-of-body coated with  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and compared to painted with epoxy paint exposed in storage tanks, there was a higher resistance to corrosion by holes with proof-of-body coating of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . However, we could not discard the presence of oxidation on them, probably because the porosity of the coating.

The literature points to the high stability at high temperatures the coating of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , but to conclude about the efficiency of this coating against the corrosion in the petroleum industry requires a greater microstructural evaluation of the methodological and even after the exposure.

# 1. INTRODUÇÃO

Na indústria do petróleo, os equipamentos de processos estão expostos continuamente à agressividade do meio, estando sujeitos principalmente à ação insidiosa de compostos como ácidos naftênicos, sulfetos, cloretos, carbonatos e atmosferas poluídas.

Uma questão que atualmente tem sido cada vez mais pertinente é a necessidade de se refinar óleos com elevado índice de acidez (*IAT*), apresentando em particular altos teores de ácidos naftênicos, com acentuado grau corrosivo. Esta necessidade levou ao desenvolvimento de novos materiais mais resistentes a estes meios. Porém, a busca por materiais mais resistentes à corrosão, no refino de óleos com índices de acidez cada vez mais elevados, é economicamente limitada, face ao aumento considerável dos custos dos novos materiais.

O emprego de revestimentos de  $Nb_2O_5$ , com função anticorrosiva, apresenta-se como uma solução alternativa promissora, com potencial aplicação na indústria do petróleo, tendo em vista a ação corrosiva dos óleos processados, nestas instalações, cada vez mais agressiva. O  $Nb_2O_5$ , convenientemente aplicado sobre um substrato à base de aço ao carbono, apresenta boas características de adesão, baixa porosidade e elevada estabilidade química do filme na grande maioria dos ambientes corrosivos, usualmente encontrados na indústria do petróleo (CARVALHO, 2004). Esta técnica foi patenteada pelo Professor Miranda da COPPE (UFRJ) com o título de **Composições e Revestimentos à base de Nióbio, seus Óxidos e Ligas aplicados por Aspersão Térmica e seu uso como Anticorrosivo** (PCT/BR/02/00152 11/2002; WO 2004/022806-A1 03/2004; EP 02776627-8US).

As técnicas de deposição de revestimentos de  $Nb_2O_5$  são basicamente os processos de aspersão térmica, destacando-se aqueles por chama, por arco elétrico e por plasma. A partir de um destes processos e com o pré-aquecimento superficial da peça a ser revestida, é possível depositar controladamente lamelas de  $Nb_2O_5$  sobre um substrato metálico, obtendo-se camadas com adequadas propriedades adesivas e com baixa porosidade - menor do que 3,5% - garantindo-se em conseqüência boa resistência à corrosão e elevada resistência ao desgaste físico em comparação com os aços inoxidáveis (AISI 410 e AISI 316) e os aços cromo-molibdênio (5%Cr-0,5%Mo e 9%Cr-1%Mo) (BAPTISTA, 2004 e CARVALHO 2004).

Existem ainda outras técnicas que visam à deposição de nióbio puro, por exemplo, os processos de *cladeamento* (soldagem a frio ou no estado sólido) de chapas de nióbio puro

sobre substratos de aço ao carbono. Com esta técnica, consegue-se revestir chapas de aço ao carbono com placas relativamente espessas de nióbio, mantendo-se inalteradas as propriedades mecânicas dos materiais envolvidos no processo. Porém, um fator restritivo do uso desta técnica está no limite de temperatura operacional, a qual deve se situar abaixo de 300 °C a fim de se evitar a deterioração do nióbio em contato com oxigênio, hidrogênio ou nitrogênio (CHAVES, 2008; ASM Vol 5, 2002).

Outra tendência emergente é a aplicação de tintas pigmentadas com  $Nb_2O_5$  que protegem o substrato ao aço carbono pelos mecanismos de potencial eletroquímico e por barreira, impedindo que o substrato entre em contato e reaja com o meio corrosivo (MIRANDA, 2009 e BODSTEIN, 2006).

Neste trabalho, deu-se destaque singular na deposição por aspersão à chama oxiacetilênica de  $Nb_2O_5$  sobre substratos de aço ao carbono. Esta técnica foi empregada no revestimento de equipamentos, tais como permutadores de calor, pré-aquecedores de ar rotativos de fornos e difusores de ar em caldeiras, além de ter sido utilizada em corpos-de-prova instalados em tanques de armazenamento de combustíveis, da refinaria REDUC, em Duque de Caxias, RJ.

O comportamento das superfícies revestidas dos citados equipamentos e dos corpos-de-prova quanto ao ataque corrosivo em meios com hidrocarbonetos com alto índice de acidez foi analisado a partir de registros fotográficos e inspeção visual *in loco* realizados nas instalações da REDUC.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo principal caracterizar o desempenho e a evolução do revestimento à base de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) aplicado por aspersão térmica à chama oxiacetilênica internamente em alguns equipamentos na Refinaria Duque de Caxias (REDUC), em Duque de Caxias, RJ. Além disto, corpos-de-prova revestidos com o mesmo óxido foram ensaiados no interior de tanques de armazenamento, comparativamente a corpos-de-prova pintados com tinta epóxi, visando-se avaliar a eficiência do revestimento.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo principal deste trabalho, foi necessário desenvolver os seguintes objetivos específicos:

- i) Levantamento do estado da arte sobre a aplicação de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como revestimento protetor frente ao ataque corrosivo dos ácidos naftênicos presentes nos óleos crus encontrados nas bacias petrolíferas brasileiras. Serão abordados tópicos referentes à aspersão térmica do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em substratos de aços ao carbono e emprego de tintas pigmentadas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .
- ii) Avaliar a aplicabilidade do processo de aspersão térmica à chama oxiacetilênica, para a obtenção de revestimentos protetores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , na indústria petrolífera, em particular em unidades de refino da PETROBRAS.
- iii) Análise visual interna dos equipamentos da REDUC que receberam o revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  visando-se avaliar: a) aspectos de integridade associados à aderência do revestimento ao substrato; b) resistência do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ao meio corrosivo; c) o grau de proteção oferecido pelo revestimento ao substrato de aço ao carbono (constatando-se ou não eventuais descolamentos do revestimento, sinais de degradação tanto no revestimento quanto no substrato).
- iv) Análise dos corpos-de-prova revestidos com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comparativamente a corpos-de-prova pintados com tinta epóxi e inseridos em tanques de armazenamento quanto à resistência a corrosão atmosférica e principalmente corrosão por frestas.

- v) Análise de bomba revestida com tinta pigmentada com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em relação ao ataque corrosivo atmosférico industrial.

### 3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Este trabalho apresenta limitações quanto à interpretação dos dados coletados na empresa Petrobras. Entre estas, destacam-se:

- i) A deposição do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é bem anterior a este trabalho de pesquisa, logo não foi acompanhada. Sendo assim, alguns fatores como condições da superfície anterior a deposição, parâmetros de deposição entre outros, são exclusivamente de dados de relatórios de inspeção e acompanhamento dos equipamentos aqui estudados.
- ii) O tipo e condições de degradação descritas neste trabalho também foram feitas em função dos dados de relatórios de inspeção dos equipamentos estudados.
- iii) As informações obtidas e discutidas neste trabalho são referentes a equipamentos que trabalham na REDUC, ou seja, as variações entre as condições de trabalho de outros equipamentos em outras refinarias poderão apresentar outros resultados em função do tipo de petróleo produzido, profundidade de exploração, e outros fatores da extração e produção de petróleo.
- iv) Não foi realizado um acompanhamento microestrutural dos corpos-de-prova avaliados neste trabalho, isto limitou as discussões referentes à eficiência e aplicabilidade do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .
- v) Não foi possível acompanhar a inspeção e analisar o pré-aquecedor de ar rotativo 7301 da unidade 1730 a ser realizada em setembro de 2009, cujos cestos revestidos com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  estão operando continuamente por mais de cinco anos.



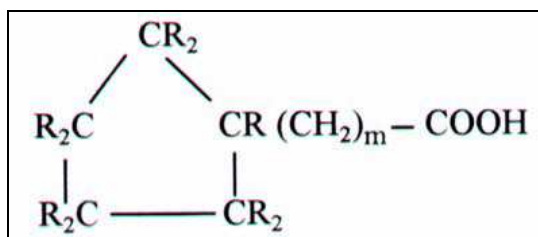
## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 CORROSÃO NAFTÊNICA

A corrosão naftênica é produzida pela presença de nafta no petróleo e seus derivados, ocorrendo principalmente nas unidades de destilação a vácuo e atmosférica, presentes em refinarias. Este tipo de corrosão é afetado pela temperatura de processo do óleo e de sua velocidade, bem como pelo grau de turbulência de seu escoamento, grau de vaporização, teor de enxofre e composição química do metal-base (BERNARDES, 2005).

Esta degradação foi observada, pela primeira vez, durante processos de destilação de alguns tipos de óleos crus em 1920. No Brasil, os primeiros registros de sua ocorrência datam do início dos anos 80 do século passado com o refino de óleos ácidos da Bacia de Campos. Casos de corrosão naftênica sofreram um sensível aumento nos últimos anos em função principalmente do refino de óleos mais pesados e com alto teor de enxofre.

Ácidos naftênicos são misturas de ácidos carboxílicos derivados de hidrocarbonetos alquil-cicloparafínicos, com ponto de ebulição entre 177 e 343° C e pesos moleculares na faixa de 200 a 700g/mol. Sua formula estrutural é  $R(CH_2)_mCOOH$ , onde o R é usualmente um anel de ciclopentano, segundo a Equação 4.1 (BERNARDES, 2005 e LAREDO *et al.*, 2004).



Equação (4.1)

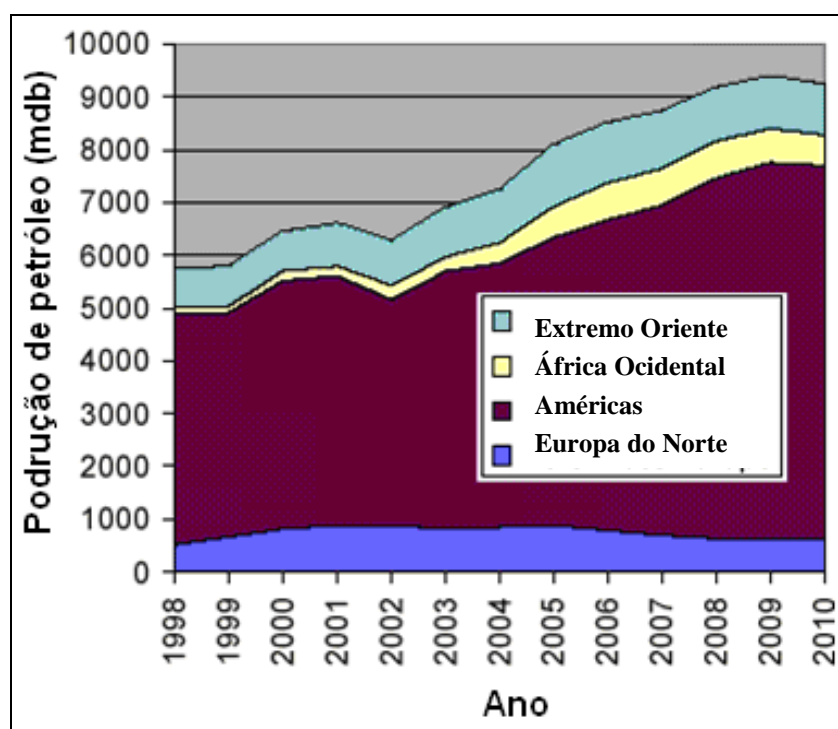
#### 4.1.1 Índices de Acidez

O Índice de Acidez Total (*IAT*) avalia a quantidade de ácidos naftênicos dentre outros ácidos orgânicos presentes no petróleo, o qual indica a quantidade de hidróxido de potássio (KHO), em miligramas (mg), necessária para neutralizar um grama (1 g) de petróleo ácido. Segundo Carvalho (2004), um óleo cru é considerado ácido quando seu *IAT* é maior ou igual a 0,5 mg KOH/g. Para produtos derivados do petróleo (cortes), o valor crítico é de 1,5 mg KOH/g.

Para óleos com alta acidez naftênica recomenda-se utilizar aços inoxidáveis com teor de molibdênio acima de 2,5% ou ainda a liga Inconel 625 (Ni-Cr) (HELLE, 1994).

Recentemente, têm-se registros de ocorrências de óleos crus com alto índice de acidez naftênica na China, Índia, Nigéria, Venezuela, Leste Europeu, Rússia e EUA (LAREDO *et al.*, 2004). No Brasil, atualmente a seleção de materiais para as unidades de processo baseia-se em petróleos com *IAT* entre 1,0 e 1,3 mg KOH/g. Prevê-se que até 2010 ocorrerá a produção de petróleo nacional com acidez de até 3 mg KOH/g. Alguns poços, hoje em fase experimental, estão apresentando acidez de 10 mg KOH/g (BERNARDES, 2005), levando à exigência de se desenvolver novos materiais para as unidades de processo em refino.

A Figura 4.1 apresenta a tendência mundial de produção de petróleo em mil barris diários (*mbd*), com acidez naftênica superior a 1 mg KHO/g (BERNARDES, 2005 e BAGDASARIAN, 2002).



**Figura 4.1- Tendência mundial de produção de petróleo com índice de acidez naftênica superior a 1 mg KOH/g (BAGDASARIAN, 2002).**

O *IAT* indica o índice de acidez para todos os ácidos encontrados no óleo cru, inclusive o naftênico, podendo ocorrer desvios entre a taxa de corrosão naftênica esperada e a taxa real de campo. Visando determinar o grau de acidez naftênica, a Petrobras desenvolveu uma metodologia através da determinação do Número de Acidez Naftênica (*NAN*), calculada pela Equação 4.2 (BERNARDES, 2005). A metodologia consiste na extração por absorção

dos ácidos naftênicos do petróleo ou seus derivados, seguida da medida do extrato por meio de espectroscopia de infravermelho.

$$NAN = \frac{2 C_T \cdot IAT_{NA}}{1000 W} \quad \text{Equação (4.2)}$$

Sendo  $C_T$  a concentração total mássica dos ácidos naftênicos,  $IAT_{NA}$  o índice de acidez total da mistura de ácidos naftênicos (padrão) e  $W$  é a massa do petróleo ou derivado.

#### 4.1.2 Temperatura do Fluido

Além da presença de ácidos naftênicos nos óleos crus ou seus derivados, a corrosão naftênica é afetada pelo aumento da temperatura do fluido. Este aumento de temperatura pode ocasionar tanto o crescimento da taxa de corrosão de alguns materiais, como também a sua redução devido à decomposição dos ácidos ou à formação de coque, como pode ser observado na Figura 4.2.

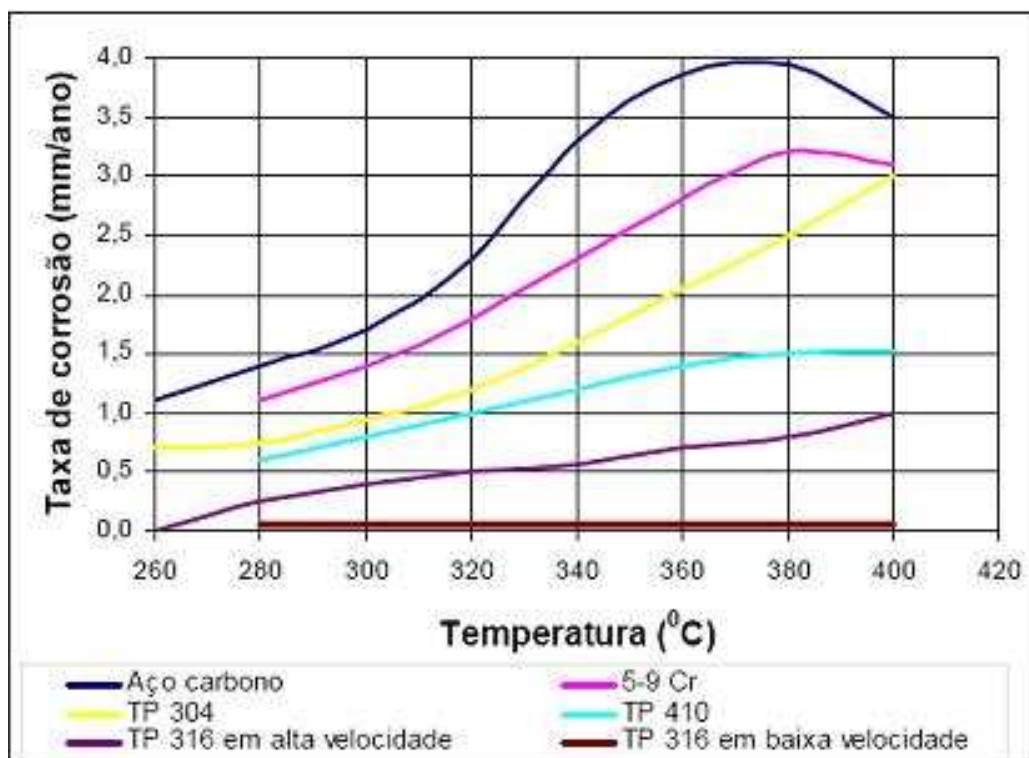
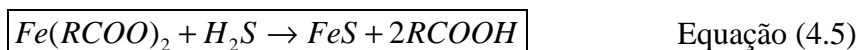
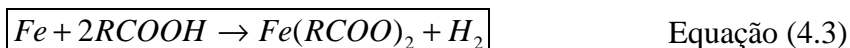


Figura 4.2- Taxas de corrosão de aços em função da temperatura (BERNARDES, 2005).

### 4.1.3 Teor de Enxofre

O teor de enxofre de um óleo cru é um importante fator para a ocorrência da corrosão ácida naftênica, principalmente devido à combinação entre dois tipos de processos: o ataque naftênico e o ataque por sulfeto de hidrogênio, de acordo com as Equações 4.3, 4.4 e 4.5 (LAREDO *et al.*, 2004).



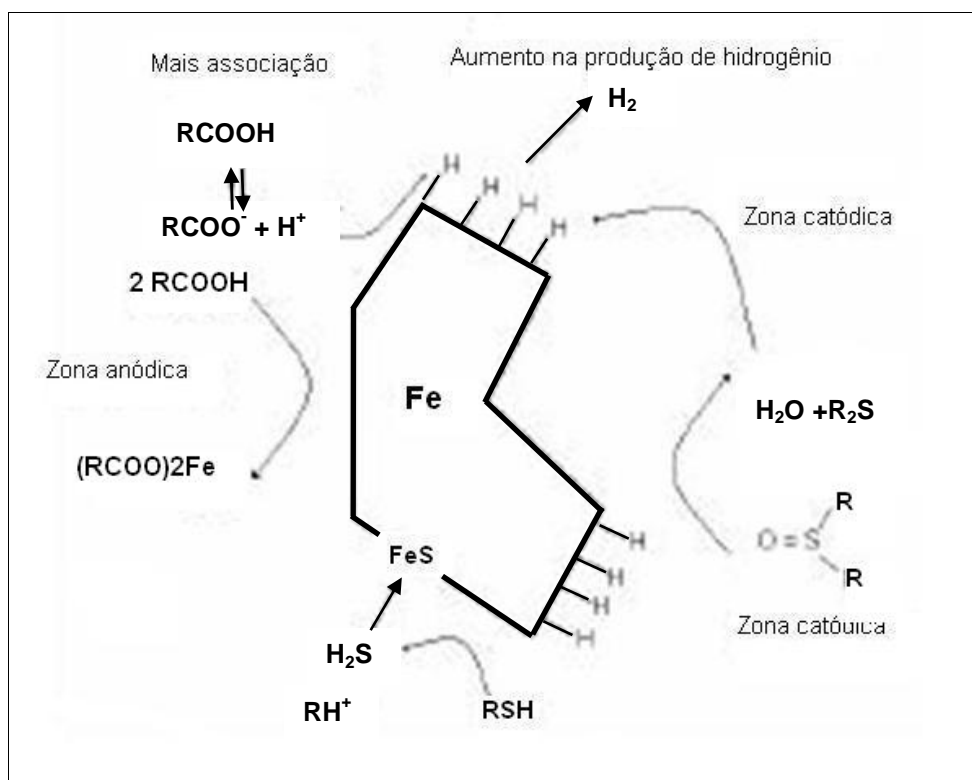
A Equação 4.3 representa o ataque direto do ácido naftênico ao aço carbono, e a Equação 4.4 indica a corrosão pelo sulfeto de hidrogênio,  $H_2S$ . O produto da corrosão naftenato de ferro,  $Fe(RCOO)_2$ , é muito solúvel no óleo e o sulfeto de ferro  $FeS$  tende a formar um filme protetor no metal (LAREDO *et al.* 2004). A Equação 4.5 representa o caso onde o sulfeto de hidrogênio reage com o naftenato de ferro solúvel, produzindo o precipitado sulfeto de ferro, com o ácido naftênico sendo regenerado. Para garantir a formação do filme protetor de  $FeS$ , o óleo cru deve apresentar de 2 a 3% de enxofre, visando a que o filme formado não seja removido. Portanto, um óleo cru com elevado número de acidez naftênica ( $NAN$  superior a 0,5) e um baixo teor de enxofre (menor que 1,5%), caracteriza-se por ser altamente corrosivo em elevadas temperaturas (LAREDO *et al.*, 2004). Os óleos crus nacionais apresentam teores de enxofre total entre 0,10 e 0,95%, segundo Bernardes (2005).

Zapelini (1996) realizou estudos com óleos crus contendo 0 a 2% de enxofre e ácido naftênico na faixa de 0 a 10 mg KOH/g, concluindo que o sulfeto de ferro ( $FeS$ ) atua como inibidor da corrosão naftênica para 1,5% de enxofre.

Qu *et al.* (2006) analisaram a influência do filme formado na superfície de dois diferentes aços, Q235 e 5Cr ½ Mo, na proteção contra a corrosão naftênica. Na pesquisa, foi empregada uma solução sintética de refino, contendo compostos de enxofre e ácido naftênico. Os autores observaram que, para ambos os materiais, o ataque tornou-se mais agressivo com o

aumento do índice de acidez total (*IAT*) no óleo (mínimo 0,64 e máximo 32), para um teor de enxofre de 1% em peso. Considerando-se um mesmo índice de acidez, a corrosão naftênica foi mais severa para o aço Q235. Este último resultado deve-se, segundo os autores, às diferentes composições químicas dos filmes pseudo-passivos formados sobre as superfícies dos materiais em questão, que no caso do aço 5Cr ½ Mo, continha sulfeto de cromo ( $\text{Cr}_5\text{S}_8$ ), responsável pela maior resistência à corrosão. Para o aço Q235 foram encontrados  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  e FeS na composição do filme. Em outras palavras, segundo Shreir (2000) a resistência do filme passivo depende, portanto, da interação metal-eletrólito, a qual, por sua vez, resulta na existência de características particulares de cada filme formado, tais como: composição, estrutura, continuidade, adesão ao substrato, coesão e propriedades mecânicas.

A Figura 4.3 apresenta o mecanismo da corrosão naftênica, segundo Campos (2005).



**Figura 4.3- Mecanismo de ativação e/ou passivação da corrosão naftênica (CAMPOS, 2005).**

A corrosão naftênica ocorre em unidades de destilação onde a temperatura do óleo situa-se na faixa de 220 a 400 °C, ocorrendo mais severamente no ponto de condensação, no qual o vapor saturado liquefaz-se sobre o metal. É provável que a corrosão naftênica esteja relacionada à temperatura de condensação para específicos ácidos naftênicos (LAREDO *et al.*, 2004).

#### 4.1.4 Velocidade de Escoamento e Turbulência

A velocidade de escoamento do óleo afeta profundamente a ocorrência da corrosão naftênica, já que a mesma interfere em sua taxa. Quanto maior a velocidade de escoamento maior será a remoção dos depósitos de corrosão, os quais podem ter características protetoras ao substrato metálico (BERNARDES, 2005).

O aço ao carbono sofre corrosão naftênica em velocidades superiores a 25 m/s e os aços inoxidáveis AISI 316 são corroídos para velocidades superiores a 120 m/s (JAYRAMANN *et al.*, 1986). Simon (1980) cita taxas de corrosão naftênica em aços ao carbono da ordem de 0,5 a 1,5 mm/ano, para uma temperatura operacional entre 240 e 300 °C, com velocidade de 5m/s e *IAT* na faixa de 2,0 a 3,7 mg KOH/g. Aumentando-se a velocidade para 20 m/s, a taxa de corrosão cresceu 15 vezes.

Sendo os naftenatos de ferro solúveis nos óleos processados, a região atacada apresenta-se isenta de produtos de corrosão depositados. Em conseqüência, quanto maior a velocidade de fluxo do fluido, mais rapidamente a superfície metálica é exposta e atacada pelo ácido naftênico (CARVALHO, 2004).

A Figura 4.4 apresenta o aspecto de uma superfície corroída por ácido naftênico, com o óleo escoando em regime turbulento (ZAPELINI, 1996).



**Figura 4.4-** Superfície corroída em tubulação com escoamento turbulento (ZAPELINI, 1996).

Em situações em que a velocidade de escoamento é baixa (menor que 4 m/s), o principal mecanismo corrosivo é por condensação dos vapores com ácido naftênico que atacam o ferro em aço, além do cobre, formando naftenatos metálicos solúveis. Este processo ocorre, por exemplo, em costado de torres de destilação, com as superfícies apresentando corrosão alveolar, conforme Figura 4.5 (BERNARDES, 2005 e JAYARAMAN *et al.*, 1986).



**Figura 4.5-** Corrosão alveolar por condensação no costado da torre (BERNARDES, 2005).

Em escoamento turbulento, a tendência é que a corrosão naftênica seja severa. As regiões submetidas ao regime turbulento são muito afetadas, apresentando a vizinhança, não sujeita à turbulência, apenas corrosão leve (DERUNGS, 1956).

Na prática, a influência da velocidade de escoamento e da turbulência na corrosão naftênica é observada em áreas sensíveis a regimes altamente turbulentos, como conexões T, curvas e restrições em bombas. Slavcheva (1999) cita que para os óleos naftênicos a 280 °C e com velocidades de até 4 m/s na fase líquida, a influência da velocidade na corrosão naftênica é muito pequena. Em contraste, ocorre um drástico aumento na taxa de corrosão na fase vapor com condensado, na interface líquido-vapor, com a velocidade variando entre 0 a 0,12 m/s.

#### **4.1.5 Fase Líquida e Fase Vapor**

Para os aços ao carbono, a fase líquida do ácido naftênico é mais corrosiva do que a fase vapor, para temperaturas de 249 à 304 °C, com *IAT* variando entre 1 e 47 mg KOH/g (GUTZEIT, 1997). Por sua vez, Tandy (1954) afirma que a fase vapor é mais corrosiva do

que a líquida e Scattergood *et al.* (1987) concluem que a corrosão é mais intensa na interface líquido-vapor.

Quanto maior for a concentração da fase vapor, maior é a corrosividade do meio devido ao aumento da sua concentração ácida. Também ocorre aumento da erosão pela ação de gotejamento da fase líquida presente no vapor, aliado ao aumento das velocidades de escoamento. A corrosão mais severa ocorre em regime de fluxo bifásico, nas linhas de saída de fornos e linhas de transferência (BERNARDES, 2005).

#### 4.1.6 Composição do Metal

O molibdênio é um dos elementos de liga em aços com maior influência na sua resistência à corrosão naftênica, de tal forma que quanto maior o seu teor, maior a resistência à corrosão do aço. A Figura 4.6 apresenta, para uma mesma temperatura, a redução da corrosão em função do aumento de elementos de liga em um dado aço, constatando-se uma taxa de corrosão mínima para o aço inoxidável AISI 316 (2 a 3% Mo). Na mesma figura, verifica-se que aços com altos teores de cromo apresentam uma boa resistência à corrosão naftênica (BAPTISTA *et al.*, 2003).

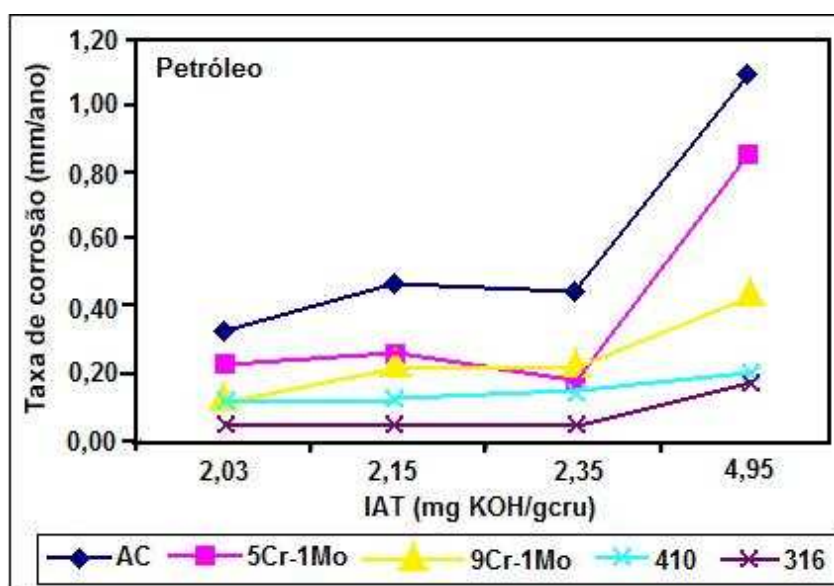


Figura 4.6- Taxas de corrosão dos materiais versus IAT em ensaios na autoclave, sem troca de óleo- Temperatura: 320 °C e pressão: 2,5 kgf/cm<sup>2</sup> (BAPTISTA *et al.*, 2003).

Aços com teores acima de 2,5% de Mo são considerados referências para regiões críticas nas unidades de refino, sendo amplamente empregados os aços AISI 316 (2% Mo) e AISI 317 (3 a 4% Mo) (BERNARDES, 2005).



Além destes materiais, estudos recentes apresentam revestimentos à base de filmes óxidos de nióbio e de tântalo, depositados por aspensão térmica, como uma alternativa tecnológica ao uso de aços inoxidáveis. Outra linha de pesquisa existente diz respeito ao emprego de revestimento de nióbio, através das técnicas de laminação e de soldagem por explosão (*clad*), processo de soldagem no estado sólido, aplicado sobre um substrato de aço (CHAVES, 2008).

#### 4.1.7 Unidades Afetadas

Nas unidades de processo da indústria do petróleo, as principais áreas críticas à corrosão naftênica são os tubos dos fornos de aquecimento da carga das torres de destilação atmosférica e a vácuo, as linhas de transferência, as linhas de gasóleo pesado e de reciclo e, em algumas ocasiões, as linhas de gasóleo leve (API 571, 2003). Dependendo do índice de acidez dos derivados de petróleo, as unidades de coque, de hidrotratamento de derivados (*HDT*) e craqueamento catalítico (*UFCC*) podem sofrer corrosão naftênica. Bagdasarian *et al.* (2002) apresentam os diagramas das unidades com as regiões mais sensíveis à corrosão naftênica (Figuras 4.7 e 4.8).

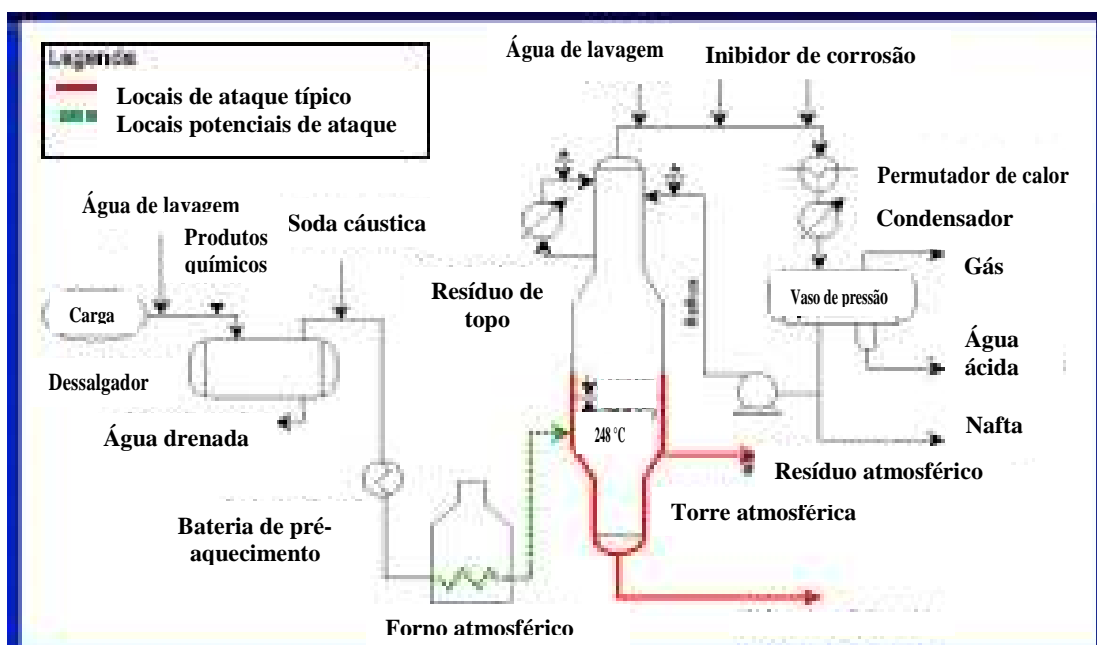
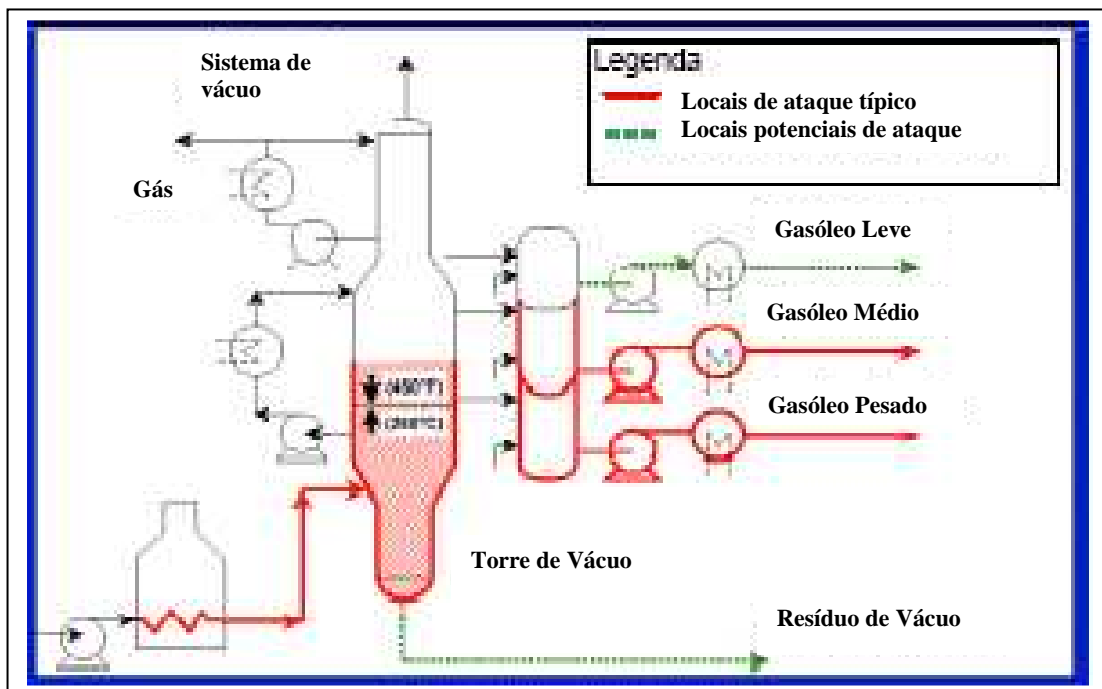


Figura 4.7- Regiões sensíveis à corrosão naftênica da unidade atmosférica (BAGDASARIAN *et al.*, 2002).



**Figura 4.8- Regiões sensíveis à corrosão naftênica da unidade a vácuo (BAGDASARIAN et al., 2002).**

#### 4.1.8 Prevenção

Algumas ações são propostas para prevenir ou mitigar a corrosão naftênica em unidades de processo na indústria petroquímica, destacando-se dentre elas as seguintes:

- i) extração dos ácidos naftênicos do óleo cru (pouco utilizado na prática);
- ii) mistura de óleos crus (*blending*);
- iii) injeção de inibidores de corrosão;
- iv) emprego de materiais mais adequados para os componentes dos equipamentos;
- v) neutralização dos ácidos naftênicos presentes no óleo cru.

#### Mistura de óleos crus

Redução da acidez para valor aceitável mediante mistura de diversos óleos crus com alto e baixo *IAT*, sendo muito usada por refinarias que refinam diferentes crus com grau de acidez variado. No Brasil, é uma prática usual o emprego de distintos óleos crus misturados, limitando os problemas decorrentes de sua alta acidez naftênica (CARVALHO 2004).

### **Injeção de inibidores de corrosão**

Os inibidores basicamente limitam e controlam o ataque químico nos aços empregados nas unidades de refino (BABAIAN-KIBALA, 1994).

Este assunto é de extrema complexidade, merece especial atenção, porém não faz parte do escopo deste trabalho.

### **Emprego de materiais adequados**

Na prática, a corrosão naftênica é controlada principalmente pela seleção apropriada de materiais de construção mecânica.

Slavcheva (1999) afirma que aços ao carbono não são atacados em temperaturas abaixo de 230 °C, podendo ser empregados em temperaturas mais altas se a velocidade de escoamento for baixa (menor que 0,5 m/s). Os aços-liga, como 5Cr-0,5Mo, são mais resistentes à corrosão naftênica do que os aços ao carbono e podem ser utilizados satisfatoriamente em altas vazões. Os aços inoxidáveis ferrítico e martensítico, AISI 405 e AISI 410, respectivamente, podem ser corroídos pelo ácido naftênico catastróficamente quando expostos na unidade de destilação a vácuo. Por sua vez, os aços inoxidáveis austeníticos, por conterem molibdênio, apresentam certa resistência à corrosão por ácidos naftênicos. Outros materiais, como as ligas Inconel 600 e Incoloy 800 começam a ser empregados com sucesso, mas ainda com pequena experiência operacional.

O aço inoxidável ferrítico AISI 430 e o austenítico AISI 304 e ainda as ligas Incoloy 800 e Inconel 600 sofrem corrosão naftênica na torre de destilação a vácuo. Contudo, o inoxidável austenítico AISI 316 raramente é corroído pelo ácido naftênico para teores de molibdênio acima de 2,5%. O aço inoxidável AISI 317 apresenta as melhores características de resistência à corrosão naftênica, com uma taxa de  $7,6 \times 10^{-3}$  mm/ano em uma mistura de óleos naftênicos com um índice NAN de 36,6 mg KOH/g a 293 °C (SLAVCHEVA, 1999).

Em suma, recomenda-se o emprego de aços com teores de molibdênio acima de 2,5% em regiões críticas devido à sua maior resistência à corrosão. Aços-liga 5% Cr e 0,5% Mo ou 9% Cr e 1% Mo podem ser empregados em regiões com corrosão naftênica moderada (CARVALHO, 2004).

Segundo Bernardes (2005), os aços 5% Cr e 0,5% Mo são empregados, normalmente, para velocidades de fluido baixas (menores que 0,5 m/s). Para velocidades moderadas, adota-

se o aço 9% Cr e 1% Mo. No caso de velocidades altas ou críticas (maiores que 40 m/s) utiliza-se o aço AISI 316 ou AISI 317 (BERNARDES, 2005 e WU *et al.*, 2004).

Conforme comentado anteriormente, os revestimentos metálicos, como o óxido de nióbio, apresentam, neste panorama, um uso promissor, com boas expectativas de redução de custos relativos à corrosão, conforme se pretende expor no Capítulo 6- Análise dos Resultados (MIRANDA, 2002; SCHULTZ, 2003; CARVALHO, 2004 e CHAVES, 2008).

### **Neutralização dos ácidos naftênicos**

Os ácidos naftênicos podem ser neutralizados pela adição de soda cáustica (NaOH) ao óleo que entra no processo de refino (carga), ou aos produtos de saída (cortes).

Contudo, esta técnica exige certos cuidados devido a problemas associados à fragilização metálica por ação alcalina, aliado à possibilidade de formação de emulsão e obstruções em permutadores de calor (CARVALHO, 1998).

## **4.2 CORROSÃO POR SULFETOS**

A corrosão por sulfetos ocorre em alta temperatura (250 a 500 °C) e é causada pela presença de compostos sulfurados no petróleo. Na temperatura ambiente, a corrosão por sulfetos ocorre muito lentamente, resultando em uma camada de sulfeto pouco espessa e com alta adesão ao substrato. À medida que a temperatura cresce, a reação de sulfetação se torna mais agressiva. O ataque por sulfetos é a principal causa da corrosão de aços ao carbono e cromo-molibdênio em operações de refino. Ocorrem basicamente duas formas de corrosão por sulfetos em altas temperaturas: com ou sem hidrogênio presente (HUCINSKA, 1999).

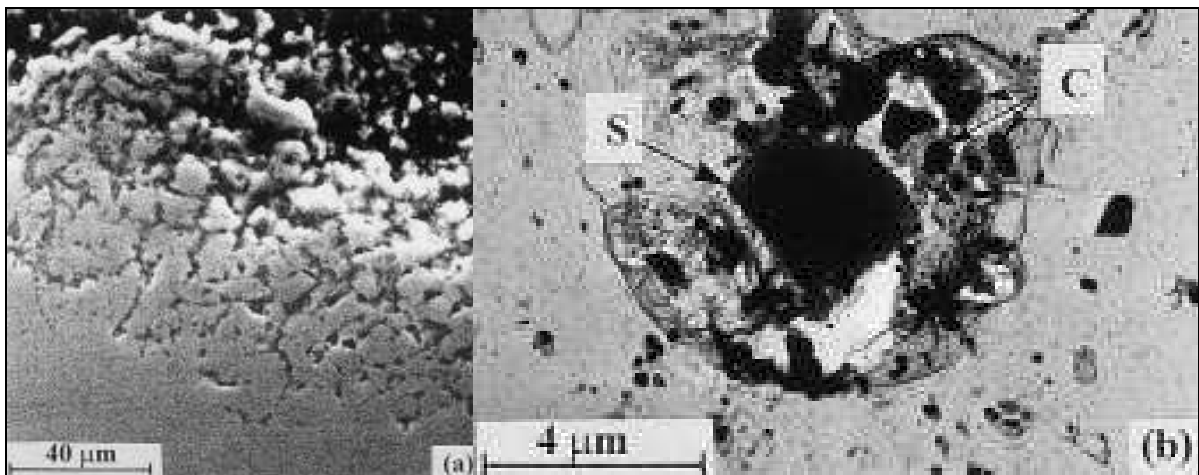
Um fator preponderante no grau de severidade da corrosão por sulfetos é o teor de enxofre existente no óleo cru. Para óleos com Baixo Teor de Enxofre (*BTE*) - teores inferiores a 1% - a corrosão é menos intensa do que para óleos com Alto Teor de Enxofre (*ATE*) - teores superiores a 1%. Existem registros de óleos crus com valores de 7% de enxofre ou até superiores (BERNARDES, 2005).

Na indústria de petróleo, a corrosão por sulfetos é crítica em unidades de processo de refino, como as unidades de destilação atmosférica e a vácuo, de craqueamento catalítico, de coque e de hidrotratamento (*HDT*), devido à alta concentração de enxofre nos respectivos cortes. A corrosão por sulfetos na presença de hidrogênio ocorre entre 400 e 750 °C, com os

produtos da reação corrosiva sendo, em geral, os sulfetos metálicos. O hidrogênio reage com os sulfetos resultando em ácido sulfídrico (ou sulfeto de hidrogênio), o qual é a forma mais agressiva de composto sulfuroso quanto à corrosão (HUCINSKA, 1999).

A Figura 4.9 apresenta um caso de corrosão intergranular em um aço 9Cr-1Mo recozido. Este processo corrosivo ocorre em várias etapas:

- i) difusão do enxofre a partir da superfície do aço, situando-se em torno dos contornos dos grãos do aço 9Cr-1Mo;
- ii) reação do enxofre com os elementos de liga do aço, principalmente com os carbeto existentes nos contornos dos grãos, formando sulfetos internos e separando assim os grãos, com o surgimento de fissuras intergranulares;
- iii) a liberação de carbono dos carbeto atacados pelo enxofre e conseqüente difusão do carbono pelo seio do aço leva ao avanço da frente de corrosão;
- iv) a carburização interna, que se manifesta pelo crescimento dos carbeto existentes ou pela formação de novos carbeto. Fechando a frente de corrosão, ocorrem numerosos carbeto metálicos ( $M_{23}C_6$ );
- v) o esgotamento do cromo e molibdênio da matriz metálica do aço na região de corrosão, junto com a formação de carbeto metaestáveis ricos em ferro, resulta em uma desintegração sob a forma de pós de ferro e carbono. Sob a influência do enxofre, as partículas de ferro transformam-se em compostos de sulfetos ricos em ferro.



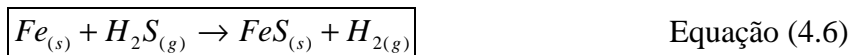
**Figura 4.9-** (a) Evolução intergranular devido à corrosão por sulfetos (SEM), (b) S sulfetos internos e carbeto C fraturados na fissura (TEM) (HUCINSKA, 1999).

#### 4.2.1 Parâmetros que Afetam a Corrosão por Sulfetos

A corrosividade por sulfetos é afetada pela concentração de compostos de enxofre no óleo, temperatura de serviço, características do filme de sulfeto, composição química do aço e velocidade de fluxo do óleo cru.

Os principais compostos de enxofre são encontrados como ácido sulfídrico ou hidreto de enxofre ( $H_2S$ ), sulfetos ( $R_1-S-R_2$ ), dissulfetos ( $R_1-S-S-R_2$ ), tiosulfetos ( $R-S-H$ ), mercapthans ( $S-RH$ ) e compostos cíclicos (CHAINHO, 1989).

Os compostos orgânicos sulfurados se decompõem em ácido sulfídrico e mercapthans quando o óleo cru é aquecido. A corrosão do aço por  $H_2S$  produz um filme de sulfeto de ferro de coloração preta, segundo a reação química de formação de sulfeto, dada pela Equação 4.6.



$H_2S$  combinado com amônia são os principais constituintes da água ácida, sendo responsáveis por severos problemas de corrosão em torres de fracionamento, em unidades de hidrocraqueamento e hidrotreatamento, em recuperadores de vapor, em unidades de craqueamento catalítico e em unidades de recuperação de enxofre (ASM, 2006 e SLATER *et al.*, 1974).

A taxa de corrosão acelera-se a partir de 260 °C, atingindo um valor máximo na temperatura de 370 °C, em função da concentração de enxofre no óleo e da composição química do aço ou outro metal existente na instalação (API 571, 2003).

Em geral, aços ao carbono apresentam uma razoável resistência à corrosão por sulfetos devido ao caráter protetor do filme de sulfeto de ferro depositado sobre sua superfície. Contudo, a existência de ar, cloretos, cianetos e/ou escoamento turbulento podem remover este filme protetor, expondo o metal à corrosão generalizada ou por *pitting*, perda localizada de espessura de parede e ataque por hidrogênio. A liga Monel 400 é utilizada em vasos de pressão para prevenir a corrosão localizada excessiva, porém esta liga é menos resistente ao ataque por sulfetos do que o aço ao carbono em temperaturas superiores a 100 °C (ASM, 2006). Quanto maior o teor de cromo, maior é a resistência à corrosão por sulfetos, sendo

aplicados os aços inoxidáveis austeníticos da série 300, recomendando-se o 304, 316, 321 e 347 para as regiões críticas à corrosão, ressaltando-se que a quantidade de cloretos no óleo deve ser insignificante (API 571, 2003).

A taxa de corrosão também depende do nível de adesão e de integridade do filme de sulfeto de ferro, ocorrendo estes sulfetos normalmente sob a forma de pirita ( $\text{FeS}_2$ ), kansita ( $\text{Fe(SH)}$ ) e troilita ( $\text{FeS}$ ). A concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  influencia diretamente na capacidade protetora do filme de sulfeto de ferro. Se esta crescer, a quantidade de kansita no filme também cresce e, como a kansita apresenta defeitos em sua estrutura sólida, não protegerá eficientemente o ferro contra a corrosão por sulfetos, ao contrário da pirita e da troilita (MA *et al.*, 2000).

A estabilidade do filme depende dos teores de cromo, manganês, alumínio e molibdênio presentes no aço. O cromo exerce um papel importante na estabilidade do filme, pois forma compostos cristalinos como  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  e  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  mais densos que os filmes de sulfeto de ferro. Em ambientes com  $\text{H}_2\text{S}$ , como no caso dos fluidos de processo na unidade de hidrotreatamento, ocorre a formação de cristais de  $\text{CrS}$ , menos protetores do que o cristal  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ , recomendando-se o emprego de aços inoxidáveis com alto teor de cromo e estabilizados (austeníticos TP 321 e TP 347) (BERNARDES, 2005).

Dentro deste quadro, o nióbio e seus óxidos se destacam, considerando-se a necessidade atual de se refinar óleos com teores de enxofre cada vez mais elevados. São quimicamente imunes ao ataque por sulfetos, sendo aplicados por aspersão térmica sobre substratos tanto de aço ao carbono como de aços inoxidáveis, protegendo o metal-base contra a sulfetação. Outra técnica de proteção em desenvolvimento é o cladeamento de nióbio diretamente sobre uma superfície metálica.

A intensidade da sulfetação depende da velocidade de fluxo dos fluidos de processo, com a taxa de corrosão do metal crescendo quando esta velocidade ultrapassa 75 m/s, com o mecanismo de corrosão-erosão intensificando-se (KOHLE, 1974).

#### **4.2.2 Mecanismos de Corrosão por Sulfetos**

O mecanismo de corrosão mais freqüente é a corrosão uniforme. Porém, em altas velocidades de fluxo do fluido, o que predomina é a corrosão-erosão. (BERNARDES, 2005).

Outros mecanismos de degradação devido à presença de sulfetos são a corrosão sob tensão de sulfetos (*CSTS*) e o trincamento induzido pelo hidrogênio (*TIH*). A *CSTS* provoca a falha do componente em tensões trativas bem abaixo do limite de escoamento do material. Por sua vez, a difusão de hidrogênio no material induz o surgimento de trincas, que se propagam pelo mesmo, levando à sua falha (JAMBO, 2008).

Em geral, a camada de sulfeto de ferro adere sobre toda a superfície do aço em contato com o meio corrosivo, formando um filme fino ou mais espesso em função dos parâmetros vistos no item **4.2.1** (parâmetros que afetam a corrosão por sulfetos) (MA *et al.*, 2000).

### **4.2.3 Prevenção e Minimização**

A seleção adequada do material em função do meio em que ele vai interagir é o procedimento mais empregado para minimizar ou prevenir a sua corrosão por sulfetos.

Um procedimento usual é selecionar para tubulações e equipamentos em geral na indústria do petróleo, aços com elevado teor de cromo, como, por exemplo, os aços inoxidáveis austeníticos da série 300 para condições extremas de ataque corrosivo por compostos de enxofre. Em condições moderadas, são empregados os aços 5% Cr e 0,5% Mo ou 9% Cr e 1% Mo (ASM, 2006).

Segundo Schultz (2003) e Carvalho (2004) aços ao carbono revestidos com pentóxido de nióbio são uma alternativa viável e com aplicação promissora em equipamentos na indústria de petróleo como material resistente à corrosão por sulfetos.

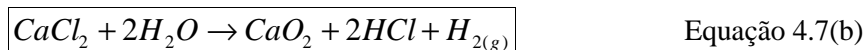
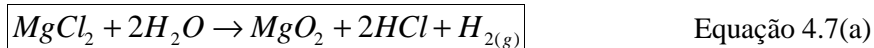
## **4.3 CORROSÃO POR CLORETOS**

Em refinarias, a corrosão por cloretos é crítica na unidade de destilação e, em menor intensidade, nas unidades de reforma catalítica e de hidrotreatamento. O ácido clorídrico pode estar presente como contaminante, formando-se a partir de óleos crus ou fluidos de processo contendo sais ou cloretos orgânicos (ASM, 2006).

Os sais de cloreto são encontrados dissolvidos na água, emulsionados no óleo cru, ou como suspensão sólida. Tipicamente, os sais no óleo cru consistem em 75% de cloreto de sódio, 15% de cloreto de magnésio, e 10% de cloreto de cálcio (COUPER, 1964). Quando o óleo cru é aquecido a temperaturas em torno de 120 °C durante a alimentação das unidades de



destilação, a reação do cloreto de magnésio ou a do cloreto de cálcio presentes no óleo com a água, resulta em ácido clorídrico (cloreto de hidrogênio), segundo a Equação 4.7.



Por sua vez, o cloreto de sódio é estável até aproximadamente 760 °C. O ácido clorídrico surge primeiramente nos fornos de pré-aquecimento do óleo cru. O cloreto de hidrogênio seco na presença de hidrocarbonetos na forma líquida ou vapor não corrói os aços ao carbono (ASM, 2006).

Quando vapor d'água é adicionado no topo da torre fracionadora para facilitar o fracionamento do óleo cru, forma-se ácido clorídrico no topo da torre e no sistema de condensação. Disto resulta uma severa corrosão por cloretos do aço ao carbono em temperaturas abaixo do ponto de orvalho da água (KRONENBERGER, 1986).

#### **4.3.1 Fatores que Influenciam a Corrosão por Cloretos**

A taxa de corrosão por cloretos cresce com a diminuição do valor do *pH* da água condensada no topo do equipamento, devendo-se mantê-lo entre 5 e 6 para minimizar esta forma de corrosão. Um *pH* maior do que 7 pode aumentar a corrosão em meios com óleos crus com índice de acidez elevado (óleos ácidos) (ASM, 2006). Como já citado anteriormente, a taxa de corrosão depende também da concentração de sais de cloro presentes no óleo cru em emulsão com a água e da temperatura de processo deste óleo (superior a 120 °C).

#### **4.3.2 Mecanismos Corrosivos**

A corrosão por cloretos ocorre mais sob a forma de ataque por gotejamento nos cotovelos de linhas de vapor e nos bocais de entrada nos cabeçotes dos condensadores, podendo ocorrer também nos tubos dos condensadores (ASM, 2006).

Outra forma de corrosão por cloretos é a sob depósitos que pode ocorrer nas bandejas de torres de destilação e no casco de condensadores, sendo localizada e muito severa. Nesta

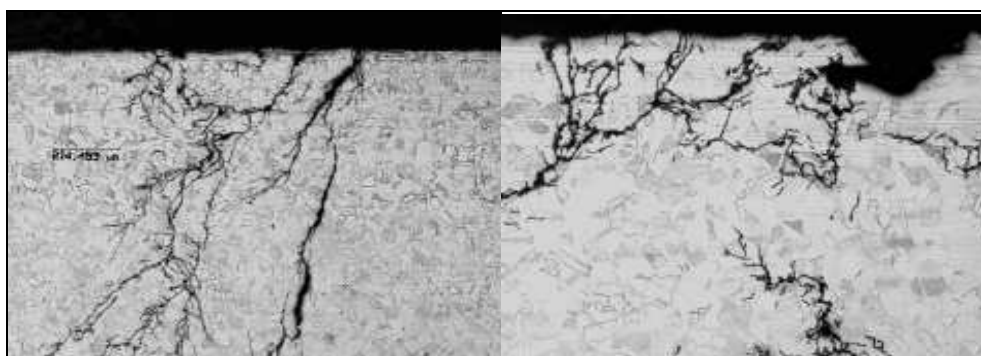
forma de corrosão, gotículas de ácido clorídrico são capturadas e concentradas por depósitos previamente existentes (ASM, 2006).

Destacam-se ainda os mecanismos de corrosão sob tensão e por pites que podem ocorrer em componentes e instalações de aço inoxidável sujeitos a soluções que contenham cloretos. Na Figura 4.10 apresentam-se cortes de segmentos de tubos de válvulas feitos de aço inoxidável austenítico 316L, que foram submetidos a uma mistura de água e benzeno (98%), em uma temperatura de 218 °C e pressão de 3700 kPa, com uma concentração de cloretos em torno de 26 ppm (AL-SUBAI *et al.*, 2009).



**Figura 4.10- Tubos em corte de aço 316L atacados por cloretos, mostrando zona corroída por *pitting* (AL-SUBAI *et al.*, 2009).**

A Figura 4.11 apresenta micrografias ópticas do material dos tubos com trincas transgranulares devido à corrosão sob tensão. Já a Figura 4.12 mostra uma micrografia óptica da superfície interna do tubo de aço 316L corroída por pite.



**Figura 4.11- Micrografias da seção transversal de fissuras no tubo de aço 316L com trincas transgranulares ramificadas (AL-SUBAI *et al.*, 2009).**



**Figura 4.12-** Micrografia da parede do tubo com pites (AL-SUBAI *et al.*, 2009).

### 4.3.3 Prevenção e Minimização

Em geral, sistemas de condensação em torres de destilação atmosférica e a vácuo são feitos de aço ao carbono; tubos de resfriadores e condensadores são usualmente de bronze naval (C44300), capazes de resistir à ação corrosiva da água do mar. Porém, quando a corrosão por cloretos torna-se problemática, tubos de titânio (Ti-Gr.2, R50400) podem ser utilizados em lugar dos tubos de bronze naval. O topo das torres de destilação e dos cabeçotes dos condensadores pode ser revestido por *lining* com a liga níquel-cobre Monel 400 (N04400) (ASM, 2006). Da mesma forma, quando a corrosão por cloretos for muito agressiva, podem-se revestir componentes de inox 316L por Monel 400 (AL-SUBAI *et al.*, 2009).

Em aplicações em elevadas pressões (superiores a 22 MPa) e temperaturas altas (acima de 374 °C) existe uma tendência em se utilizar de ligas de níquel e cobre, como a G-30 (40Ni-22Cr-15Fe-5Mo-3W-2Co) (SCHROER *et al.*, 2007).

Pesquisas recentes desenvolveram técnicas de revestimento com alumínio, *cermets* (compósito metal-cerâmico), ligas de níquel-cromo e bronze-níquel-alumínio, aplicadas em tubos de trocadores de calor, bombas, válvulas, dentre outros dispositivos empregados na indústria de petróleo, para minimizar os efeitos advindos da corrosão-erosão em meios contendo partículas sólidas de cloretos, como a água do mar (WOOD, 2006).

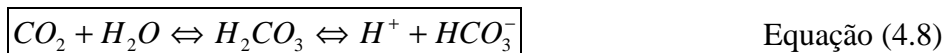
A melhor maneira de minimizar a corrosão por cloretos é garantir um valor mínimo para o teor de cloretos na carga de óleo cru a ser destilada nas torres de destilação, preferencialmente abaixo de 4 ppm. Isto é alcançado por uma mistura criteriosa de óleos nos tanques de armazenamento e dessalgação. Outra solução alternativa implica na injeção de uma solução cáustica de hidróxido de sódio (10 ppm) no óleo cru na unidade de dessalgação. Costuma-se também injetar neutralizadores nas linhas de vapor da torre de destilação para manter o pH do condensado entre 5 e 6 (ASM, 2006).

#### 4.4 CORROSÃO POR CO<sub>2</sub>

O impacto da corrosão de aços por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na indústria de petróleo é tamanho, que 25% dos acidentes em equipamentos dão-se em função da presença deste composto nos fluídos de processo (KERMANI, 2003 e DURNIE, 2002).

Em refinarias empregam-se largamente ainda hoje aços ao carbono e aços de baixa liga devido ao seu baixo custo, facilidade de fabricação e satisfação das propriedades mecânicas exigidas pelo processo de refino. Porém, apresentam uma séria restrição: possuem baixa resistência à corrosão por dióxido de carbono.

Segundo Kermani (2003) e Ueda (2005), o CO<sub>2</sub> normalmente é encontrado na maioria dos fluídos de processo, dissolvendo-se em água e formando ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), de acordo com a Equação 4.8.



O H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> atua como fonte de íons H<sup>+</sup> para a reação catódica normal de evolução de hidrogênio, como mostra a Equação 4.9.



O dióxido de carbono é um gás de baixa acidez, tornando-se corrosivo quando dissolvido em água. Contudo, o CO<sub>2</sub> primeiro se hidrata para formar o ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) numa reação relativamente lenta, antes de se acidificar. Efeitos advindos da velocidade também são muito importantes no sistema CO<sub>2</sub>; taxas de corrosão podem ser elevadas, em níveis entre 12,5 e 37,5 mm/ano (ASM, 2006 e KERMANI, 2003).

Para ocorrer ou não corrosão por CO<sub>2</sub> num dado sistema, depende-se criticamente de fatores que governam a deposição e retenção de um filme protetor de carboneto de ferro (siderita- FeCO<sub>3</sub>) sobre o substrato metálico. Para sistemas simples, como uma barra de aço ao carbono em um meio aquoso com CO<sub>2</sub>, as taxas de corrosão podem ser estimadas pela Equação 4.10 (ASM, 2006).

$$\log R = A - \frac{2320}{T + 273} - \frac{5,55 T}{1000} + 0,67 \log \bar{p}$$

Equação (4.10),

onde  $R$  é a taxa de corrosão (mm/ano),  $T$  é a temperatura (°C),  $A$  é uma constante (7,96) e  $\bar{p}$  é a pressão parcial do CO<sub>2</sub> (atm).

As taxas de corrosão teóricas calculadas pela Equação 4.10 são absurdamente elevadas. Por exemplo, para uma temperatura de 65 °C e 1 MPa de pressão parcial do CO<sub>2</sub> resulta em uma taxa de corrosão de 25 mm/ano. Porém, em sistemas reais, devido à formação de uma camada estável de carboneto de ferro sobre o aço, a taxa de corrosão é limitada pela existência do filme de FeCO<sub>3</sub>, levando-a cair para valores próximos a 0,15 mm/ano (ASM, 2006).

#### 4.4.1 Fatores que Afetam a Corrosão por Dióxido de Carbono

Como já mencionado, a taxa de corrosão por CO<sub>2</sub> é afetada pela formação e estabilidade de um filme de carbonato de cálcio sobre o substrato. As condições que favorecem a formação desta camada protetora são (DUNLOP, 1983):

- i) temperaturas superiores a 60 °C devido à diminuição da solubilidade do carbonato e do CO<sub>2</sub> aliada à aceleração da cinética da precipitação;

- ii) pH acima de 4, típico em óleos contendo bicarbonatos, com diminuição da solubilidade do filme de carbonato de ferro ou em sistemas supersaturados de ferro resultantes da corrosão de metais ferrosos na fase aquosa;
- iii) escoamento não-turbulento, com baixas tensões de cisalhamento sobre o filme de  $\text{FeCO}_3$  depositado sobre o substrato metálico, gerando mínimas forças mecânicas que poderiam danificar o filme protetor;
- iv) atuação da força de gravidade sobre o escoamento (tubulação horizontal ou vertical, escoamento ascendente ou descendente).

A turbulência é um dos fatores mais importantes na formação e estabilidade do filme protetor de carbonato de ferro. Se for excessiva, dificulta ou mesmo impede a formação de uma camada estável de  $\text{FeCO}_3$  (JOHNSON, 1991).

Segundo Johnson (1991), a determinação da velocidade crítica ( $v_c$ ) em m/s, Equação 4.11, estabelece se o escoamento será turbulento, afetando desta forma a integridade da camada depositada de carbonato de ferro:

$$v_c = \frac{K}{\sqrt{\rho}}$$

Equação (4.11),

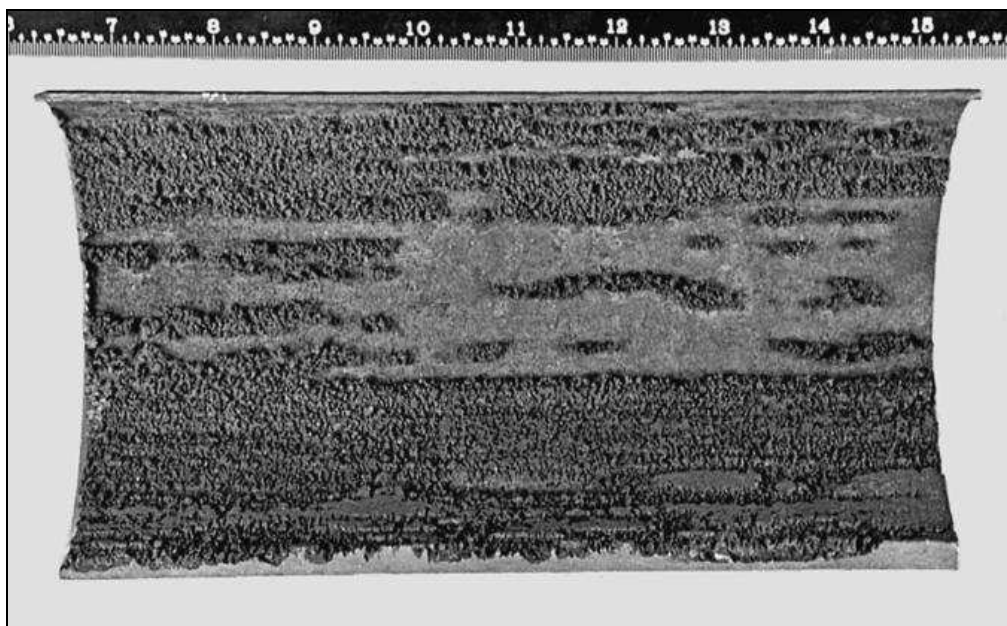
onde  $K$ - 7,6 um valor constante e  $\rho$  como a densidade da mistura de fluido gás-líquido em  $\text{kg/m}^3$ .

Atualmente, empregam-se ferramentas computacionais para modelar o escoamento em multifase, mais rigoroso, para sistemas com água, óleo e gás, determinando-se se o escoamento é laminar ou turbulento e o valor das tensões cisalhantes atuantes sobre a camada de  $\text{FeCO}_3$ , depositada nas paredes da tubulação.

#### 4.4.2 Aspecto da Corrosão por $\text{CO}_2$

O aspecto de uma superfície corroída pela ação do  $\text{CO}_2$  caracteriza-se por apresentar uma corrosão generalizada nas regiões não protegidas pelo filme de  $\text{FeCO}_3$  (ASM 2006).

A Figura 4.13 apresenta as paredes internas típicas de um tubo, corroídas pelo escoamento de uma mistura  $\text{CO}_2$  e água.



**Figura 4.13- Superfície interna de uma tubulação corroída pela ação combinada do escoamento da mistura  $\text{CO}_2$  e água (ASM, 2006).**

Para baixas velocidades de escoamento, a corrosão por  $\text{CO}_2$  apresenta tipicamente pites em torno de pontos de condensação nas paredes internas de tubulações. Esta forma de corrosão aumenta com o acréscimo na temperatura do fluido de processo e da pressão parcial do  $\text{CO}_2$  (KERMANI, 2003).

#### **4.4.3 Controle da Corrosão por $\text{CO}_2$**

O controle da corrosão pode ser exercido de diversas maneiras. No caso da indústria de petróleo e gás, este controle envolve segundo Kermani (2003):

- i) mudança de parâmetros operacionais (vazão, temperatura,) ou projeto do sistema (remover fendas, regiões mortas, curvas acentuadas);
- ii) mudanças na composição química do meio (remover  $\text{O}_2$  de líquidos reinjetados no fluxo, manter baixa a pressão parcial do  $\text{CO}_2$ , adicionar inibidores de corrosão, aumentar o  $pH$ );
- iii) modificar as condições interfaciais do metal (proteção catódica);

- iv) aplicar revestimento orgânico (epóxi ligado por fusão, epóxi fenólico modificado) ou empregar polipropileno (*liner*) para isolar o metal do meio corrosivo;
- v) usar materiais mais resistentes à corrosão (aço 13% Cr, aços inoxidáveis duplex) como substrato ou como *cladding* (revestimento metálico);
- vi) empregar materiais não-metálicos como plásticos reforçados com fibras (materiais compósitos).

Ueda (2005) cita como materiais empregados devido à sua resistência à corrosão por CO<sub>2</sub> aços inoxidáveis martensíticos (9% e 13% de Cr), aços ao carbono e aços de baixa liga (com injeção de inibidores de corrosão), aço super 13% Cr e ligas de níquel (3% Mo; 6% Mo; 9% Mo e 12% Mo).

#### 4.5 CORROSÃO ATMOSFÉRICA

A corrosão atmosférica é um processo eletroquímico, realizado na presença de um eletrólito (meio atmosférico). Sob condições atmosféricas, é formado um fino filme de eletrólitos sobre a superfície metálica. Para o ferro este filme surge com a umidade do ar próxima a 60%, em atmosferas não-poluídas. O nível crítico de umidade não é constante, pois depende do material metálico, da natureza higroscópica dos produtos de corrosão e dos depósitos superficiais e da presença de poluentes atmosféricos (GENTIL, 2006; CAI, 2005 e ASM, 2003). A Figura 4.14 esquematiza o mecanismo de corrosão atmosférica de um metal.

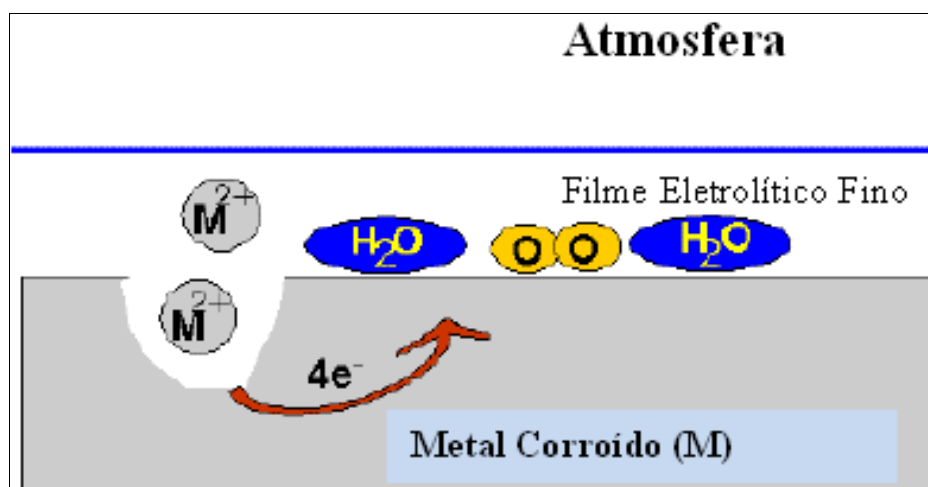


Figura 4.14- Corrosão atmosférica de uma peça metálica (CORROSION SOURCE, 2009).



As Equações 4.12 e 4.13 apresentam as reações anódicas e catódicas, respectivamente (GENTIL 2006).



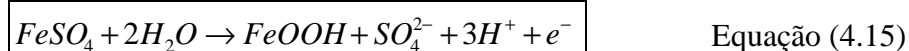
Na presença de um filme fino de eletrólitos, a corrosão atmosférica ocorre devido às reações anódicas e catódicas de equilíbrio. A oxidação anódica envolve a dissolução do metal no eletrólito e a catódica reduz o oxigênio.

Em refinarias, dentre outros ramos da indústria petrolífera, a atmosfera industrial apresenta consideráveis teores de  $SO_2$ , o qual se converte em ácido sulfúrico e, em menores quantidades,  $H_2S$ ,  $NO_2$  e  $NH_3$ . Esta atmosfera é consideravelmente agressiva, atacando por corrosão metais como aço ao carbono, cobre, alumínio e zinco e suas ligas (GISMELSEED, 2006).

#### **4.5.1. Variáveis que Influenciam a Corrosão Atmosférica**

O tempo de exposição do material à umidade é um parâmetro-chave para a duração do processo eletroquímico corrosivo, refletindo-se na taxa de corrosão. Esta variável é complexa, uma vez que as maneiras de formação e evaporação de uma solução eletrolítica sobre a superfície metálica devem ser consideradas, dependendo fortemente da umidade relativa do ar (REVIE, 2000).

Outra variável é o teor de dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) presente na atmosfera, produto da combustão de combustíveis fósseis. O  $SO_2$  é absorvido pela superfície metálica, tendo uma alta solubilidade em água, com formação de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) no filme eletrolítico, o qual corrói intensamente o aço ao carbono. Íons de sulfato são formados na superfície da camada de eletrólitos pela oxidação de dióxido de enxofre, segundo a Equação 4.14. A presença destes íons de sulfato acelera a corrosão do aço com a formação do sulfato de ferro ( $FeSO_4$ ), que é em seguida hidrolisado, segundo a Equação 4.15 (REVIE, 2000).



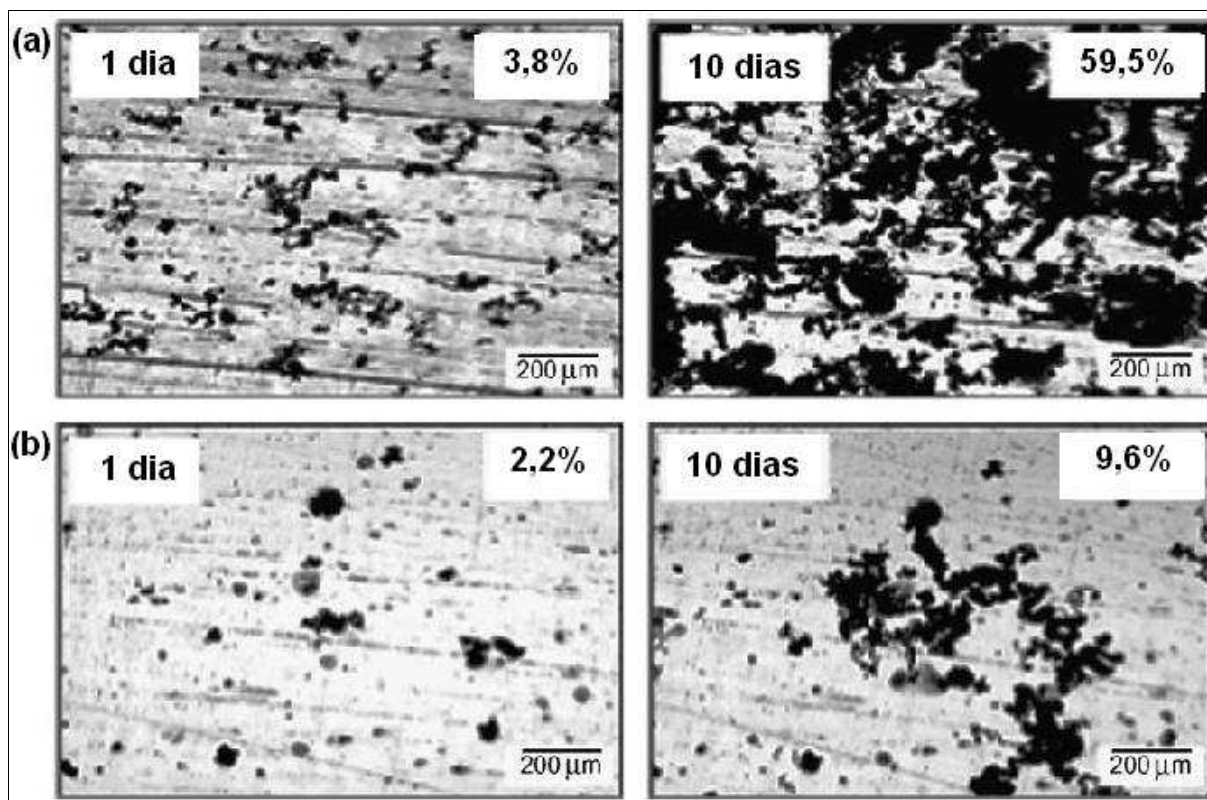
A salinidade incrementa a taxa de corrosão atmosférica através da formação de filmes eletrolíticos a partir de sais higroscópicos como NaCl e MgCl<sub>2</sub>, pela ação direta de íons cloreto nas reações eletroquímicas de corrosão do metal. Em metais ferrosos, os ânions cloreto competem com os íons hidroxila para a combinação com os cátions de ferro produzidos na reação anódica. No caso dos íons hidroxila, compostos estáveis de hidróxido de ferro tendem a ser formados. Em contraste, íons complexos de cloretos de ferro são preferencialmente instáveis (solúveis), resultando em um estímulo ao ataque corrosivo. Desta forma, metais como o zinco e o cobre, cujos cloretos de zinco e cobre, respectivamente, são menos solúveis (mais estáveis) do que os cloretos de ferro apresentam uma maior resistência à corrosão em atmosferas contendo cloretos do que os aços em geral (REVIE 2000).

Sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), cloreto de hidrogênio (HCl) e cloro (Cl) presentes na atmosfera podem intensificar o dano por corrosão atmosférica. O sulfeto de hidrogênio é extremamente corrosivo para o aço ao carbono e aços de baixo teor de liga. Compostos nitrogenados (NO<sub>x</sub>) na atmosfera aceleram o ataque corrosivo.

Finalmente, um aumento na temperatura leva ao crescimento nas velocidades das reações eletroquímicas e de difusão, com conseqüente acréscimo na taxa de corrosão atmosférica do aço (REVIE, 2000).

#### **4.5.2. Caracterização da Corrosão Atmosférica**

A Figura 4.15 apresenta a micrografia de superfícies típicas de amostras de aço ao carbono, ensaiadas em uma câmara atmosférica e outra com controle de temperatura e de umidade relativa baseado em dados meteorológicos. São indicadas as proporções das áreas corroídas de cada amostra, decorridos 1 dia e 10 dias de ensaio.



**Figura 4.15-** Micrografia óptica da superfície de aço ao carbono após ensaio de corrosão (a) corrosão em câmara atmosférica (b) corrosão em câmara com controle de temperatura e umidade (KATAYAMA *et al.*, 2005).

#### 4.5.3. Controle do processo corrosivo

Revestimentos por meio de tintas são largamente empregados para proteger o metal contra a corrosão atmosférica em refinarias de petróleo e na indústria petroquímica em geral. A vida em serviço do revestimento depende da agressividade do meio ambiente. A agressividade da atmosfera industrial é governada por um conjunto de fatores tais como o teor de componentes corrosivos, as condições climáticas e a temperatura superficial do metal. A agressividade corrosiva de uma dada atmosfera é determinada pela taxa de corrosão do material sujeito a esta (SHADRINA, 1986). O emprego de tintas pigmentadas com pentóxido de nióbio é uma promissora solução para proteger aços contra a corrosão atmosférica (BODSTEIN e MIRANDA, 2007).

Outro processo de controle muito empregado é a seleção adequada do material em função da atmosfera. Por exemplo, aços inoxidáveis austeníticos são resistentes à maioria dos meios corrosivos encontrados na atmosfera típica em indústrias do petróleo. Nestes meios, pode-se também empregar aços galvanizados (revestidos com zinco) (ASM, 2006).

Aços ligados com cromo, níquel e cobre são resistentes à corrosão atmosférica, pois estes elementos de liga formam sais básicos insolúveis com caráter protetor. São aplicáveis também os aços patináveis ou aclimáveis de marcas COR-TEM, SAC, COS-AR-COR (*Weathering Steels* ASTM-A242), que formam um filme protetor de ferrugem, não necessitando de aplicação protetora de tintas ou revestimentos. O alumínio devido ao seu filme protetor de alumina ( $Al_2O_3$ ) é empregado principalmente como revestimento em equipamentos e tubulações industriais petroquímicas (GENTIL, 2006 e CHEN, 2004).

#### 4.6 CORROSÃO EM ALTAS TEMPERATURAS

Corrosão em altas temperaturas é uma forma de corrosão que não requer a presença de um eletrólito líquido. Em algumas ocasiões, este tipo de dano é denominado de corrosão seca ou escamação. A oxidação, a sulfetação (abordada no item 4.2) e a carbonetação são formas de corrosão em altas temperaturas (CORROSION SOURCE, 2009).

Esta forma de corrosão ocorre devido à interação de gases, líquidos ou partículas sólidas em alta temperatura com materiais metálicos, ocorrendo reações de oxidação e redução responsáveis pelo ataque químico. Os principais meios responsáveis pela corrosão em altas temperaturas são os gases corrosivos como (CORROSION SOURCE, 2009):

- i) o oxigênio atmosférico responsável pela oxidação metálica, sendo esta forma de corrosão agravada por contaminantes atmosféricos como compostos sulfurados e cloretos ( $1/2O_2 + H_2O + 2e \Leftrightarrow 2OH^-$ ,  $SO_3 + H_2O \Leftrightarrow H_2SO_4$ );
- ii) vapor d'água que em contato com o aço provoca a sua descarbonetação e causa a oxidação do ferro;
- iii) carbono e seu óxidos de carbono e metano que alteram o teor de carbono no aço, afetando suas propriedades mecânicas ( $C_{(FE)} + CO_2 \Leftrightarrow 2CO$ );
- iv) gases sulfurosos, que em pequenas quantidades, são capazes de acelerar a corrosão em altas temperaturas;
- v) gás hidrogênio é um agente redutor e em contato com o aço à alta temperatura causa a sua descarbonetação com conseqüente formação de metano ( $C_{(FE)} + 2H_2 \Leftrightarrow CH_4$ );
- vi) nitrogênio em altas temperaturas (540 °C) forma nitretos corrosivos a partir da decomposição da amônia;

- vii) a queima incompleta de combustíveis gera uma mistura corrosiva de gases de combustão contendo óxidos de carbono, nitrogênio, compostos de enxofre e vapor de água;
- viii) cloro e ácido clorídrico seco em alta concentração constituem uma mistura gasosa corrosiva, levando à corrosão localizada;
- ix) cinzas contendo pentóxido de vanádio e sulfato de sódio presentes em óleos combustíveis atacam aços inoxidáveis devido à formação de fases óxidas fundidas que derretem a camada óxida de cromo protetora destes aços.

#### **4.6.1 Mecanismos de Corrosão em Altas Temperaturas**

Os filmes de óxido formados sobre o substrato metálico o protegem da corrosão, atuando como uma barreira à difusão do oxigênio. Contudo, danos a esta camada, como erosões, riscos, desgastes, ataques químicos e abrasões mecânicas, removem esta camada protetora, possibilitando o ataque do metal de base pelo meio corrosivo (ISOMOTO, 2004 e OKA, 2004).

A oxidação em altas temperaturas causada por vapores em superaquecedores e rea aquecedores em caldeiras é um mecanismo de corrosão muito comum na indústria de petróleo. O filme de óxido formado na superfície de componentes submetidos a elevadas temperaturas pode-se desprender desta superfície por choque térmico durante a operação do sistema, causando danos por erosão-abrasão em rotores de turbinas e compressores ou mesmo a obstrução de tubulações em trocadores de calor (UEDA, 2005 e WELLMAN, 2004).

No início do processo de corrosão em meio contendo vapor d'água, o filme de óxido é formado por uma estrutura de dupla camada sobre o substrato de aço ao carbono, sendo uma externa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e outra interna de  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ . Em condições de elevada temperatura e pressão em um meio com vapor d'água, a fase estável esperada é o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Porém, a fase de óxido de ferro detectada no filme depositado é constituída pelo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Isto ocorre como consequência do comparativamente baixo potencial de oxigênio no filme superficial devido à interação direta da água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) como um agente oxidante. Depois de prolongada exposição, ou na presença de oxigênio dissolvido no vapor d'água, a camada externa óxida ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) se reduz a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  devido ao incremento do potencial de oxigênio na superfície do filme de óxido,

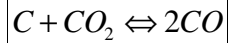
termodinamicamente estável. A camada interna de  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$  é mais densa, e a externa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é mais porosa (UEDA, 2005).

A camada interna depositada sobre aços inoxidáveis ferríticos é mais homogênea, caracterizando-se por apresentar enriquecimentos localizados de cromo para os aços ferríticos com altos teores de cromo. Este fato é significativo em aços ferríticos 12 Cr, com o óxido de cromo precipitando-se na interface entre a camada interna e o substrato de aço. Então, com o crescimento da camada interna de óxido sobre o aço ferrítico 12 Cr segundo a orientação dos grãos cristalinos do substrato de aço, a interface entre a camada interna assim formada e o aço é irregular. A taxa de crescimento do filme de óxido de cromo aumenta com o teor de cromo no aço ferrítico, sendo o incremento da camada óxida externa controlada pela difusão externa de íons de ferro e o da interna controlado pela difusão interna do íon oxigênio. A taxa de oxidação é contida pelo aumento do teor de cromo no aço ferrítico, porém não é afetada significativamente pela pressão de vapor (UEDA, 2005).

Tanto nos aços ferríticos quanto nos austeníticos com altos teores de cromo, no início do processo de oxidação é formada uma camada rica em cromo na interface entre a camada óxida interna e o substrato metálico (liga). Esta camada com cromo atua como uma barreira contra a difusão de íons de ferro, retardando significativamente o crescimento da taxa de oxidação do metal de base. Efeito semelhante consegue-se pela adição de 0,5% em peso de silício como elemento de liga no aço (UEDA, 2005).

Uma forma de corrosão muito severa é a chamada carbonetação (ataque ao metal com seu esfarelamento ou *metal dusting attack*). Neste caso, o metal exposto a um meio carburizante, desintegra-se ou pulveriza-se em uma mistura de pós (partículas) com dimensões micro ou até nanométricas de carbono (*carbon dust*) e metálicas, tais como coque, grafite e carbetos, podendo levar à falha catastrófica do material. A superfície atacada do metal caracteriza-se por pontos com *pitting* ou corrosão uniforme, podendo ocorrer até mesmo um ataque em torno do contorno de grão (ALVAREZ *et al.*, 2008; SCHÜTZE, 2007 e NOBREGA *et al.*, 2002).

A corrosão por carbonetação ocorre em uma faixa crítica de temperaturas, situada entre 400 e 700 °C, sendo atacados mais severamente os aços ao carbono comuns (JAMBO, 2008 e SCHÜTZE, 2007). O processo de carbonetação é governado pela reação química dada pela Equação 4.16.

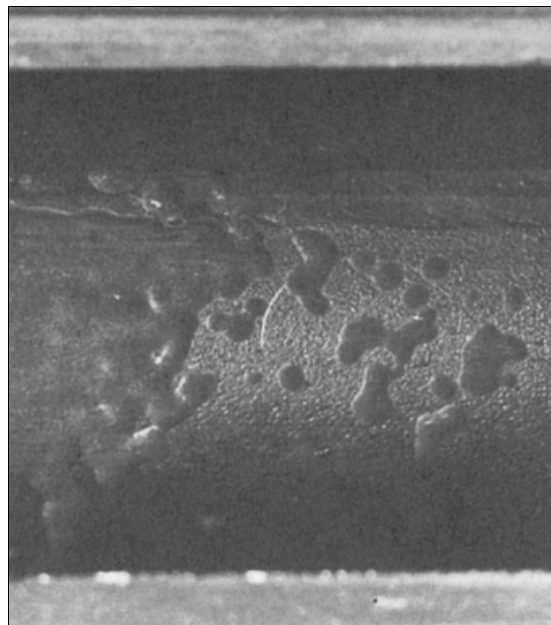


Equação (4.16)

Se houver excesso de CO (condição redutora), ocorrerá a precipitação de carbono sobre a superfície metálica, com a reação química acima se deslocando para a esquerda e a conseqüente formação da fonte de difusão de carbono para o interior do metal. Se, ao contrário, houver excesso de CO<sub>2</sub> na atmosfera ou de carbono na liga, haverá o deslocamento para a direita desta reação, com a formação de CO, seguida de decarbonetação da liga. Em ambientes altamente redutores pode ocorrer um rápido e intenso ataque do metal. Por exemplo, os queimadores de fornos em situações de queima incompleta de combustível, com os hidrocarbonetos não queimados aderidos aos bicos queimadores, são fontes carbonetantes, difundindo o carbono para o interior do aço. Nos aços inoxidáveis, devido à precipitação do carboneto de cromo nos contornos de grãos, a difusão de carbono pode provocar o arrancamento de grãos, levando ao colapso do material (JAMBO, 2008).

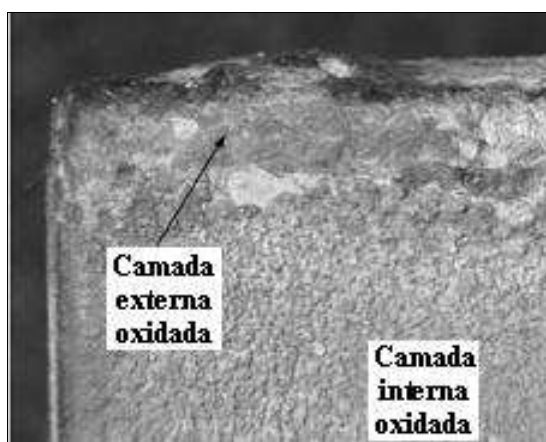
#### 4.6.2 Caracterização da Corrosão em Altas Temperaturas

A corrosão por carbonetação caracteriza-se por apresentar uma superfície desgastada, com pites e ranhuras devido a desintegração metálica sob a forma de pós e partículas, conforme a Figura 4.16.



**Figura 4.16- Carbonetação das paredes internas de um tubo de aço inoxidável (ASM, 2003).**

Na Figura 4.17 encontra-se a micrografia de uma região da pá de um rotor de uma turbina a gás, na qual se observam depósitos de óxidos de ferro devido à alta temperatura.



**Figura 4.17- Micrografia apresentando as camadas interna e externa de óxido de ferro depositadas sobre a pá de um rotor de turbina a gás (ASM, 2006).**

### **4.6.3 Controle dos Efeitos da Corrosão em Altas Temperaturas**

A seleção adequada de materiais capazes de resistir à corrosão em altas temperaturas é uma das maneiras mais eficientes para o seu controle e minimização. Aços como o 2 ¼ Cr-1 Mo, o 9% Cr, os inoxidáveis ferríticos 18% Cr e 28% Cr e o austenítico 800 (32Ni20Cr) desenvolvem um filme protetor rico em cromo quando submetidos a temperaturas em torno de 400°C ou superiores. Ao invés de formar um filme de cromo, a liga P91 (8Cr0,5Si0,04Al) apresenta um filme protetor de Si-Ti-Al (SCHÜTZE, 2007).

## **4.7 EQUIPAMENTOS DE REFINO OBJETOS DESTE TRABALHO**

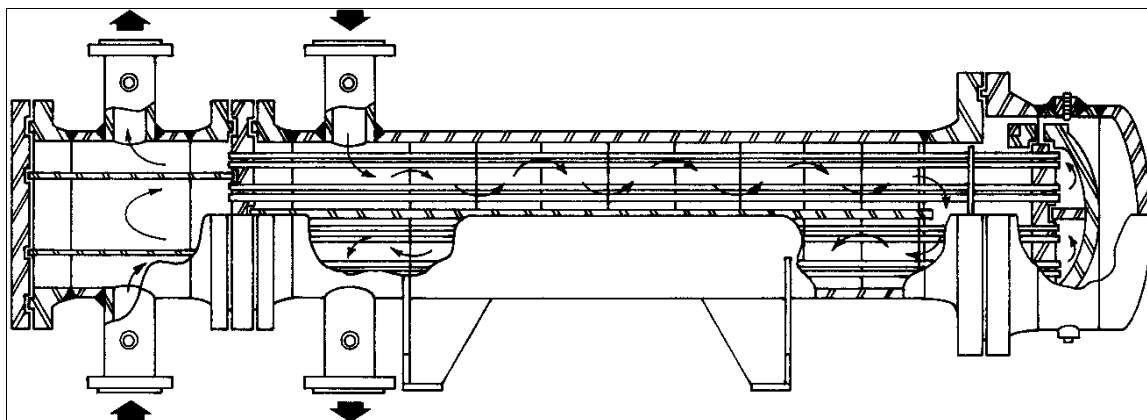
### **4.7.1 Permutadores de Calor**

Os permutadores de calor são equipamentos responsáveis pelo resfriamento de um dos dois fluidos de processo através do mecanismo de troca de calor por condução e convecção entre estes. Dentre os vários tipos existentes deste equipamento, como o compacto, por placas e placas brasadas com aletas, destaca-se o casco-tubos, que é constituído por um casco externo, contendo em seu interior um conjunto de feixes tubulares. Normalmente, circula entre o casco e externamente à superfície dos tubos do feixe um fluido em uma temperatura mais elevada em relação ao fluido menos aquecido que circula no interior dos tubos. Desta forma, ocorre a troca de calor entre estes dois fluidos, com a energia térmica fluindo do mais



aquecido para o menos aquecido, resfriando assim o primeiro (fluido de trabalho ou operacional) e aquecendo o segundo (fluido de resfriamento).

Os permutadores da REDUC, objeto de estudo deste trabalho, são do tipo cabeçote flutuante e carretel móvel, semelhante ao da Figura 4.18 (LUDWIG, 1999).



**Figura 4.18- Permutador de calor com cabeçote flutuante e carretel móvel (LUDWIG, 1999).**

Segundo a literatura, o tipo de degradação mais comum observada nas paredes internas do casco é a corrosão alveolar generalizada, principalmente na sua região central onde há a entrada do fluido a ser resfriado e, também na região da geratriz inferior. Esta corrosão é causada pelo fluido do topo da torre de destilação atmosférica - altamente corrosiva -, o qual é formado pela mistura de vapor e hidrocarboneto. A tampa flutuante e o boleado sofrem também mais os efeitos da corrosão alveolar generalizada devido à ação da mistura vapor e hidrocarboneto (REDUC, 2007a).

#### **4.7.2 Pré-aquecedores de Ar Rotativos**

São pré-aquecedores do tipo ar regenerativo para aplicações em fornos e caldeiras, desenvolvido em 1923 por Howden e Fredrick Ljungstrom. É constituído por um núcleo rotativo contendo recheio metálico de placas de aço ao carbono corrugadas formando cestos, as quais absorvem calor do gás quente e o transfere em contato com o ar mais frio. A quantidade de calor absorvida do gás quente pelas placas corrugadas é trocada durante o giro do rotor com o ar mais frio. Desta forma, o gás aquecido é resfriado com o conseqüente aquecimento do ar.

O objetivo principal do pré-aquecedor rotativo de fornos é pré-aquecer o ar de combustão, otimizando assim a queima do combustível no bico queimador do forno com melhorias na sua eficiência térmica ao reaproveitar a energia térmica contida nos gases de combustão, que seria dissipada diretamente na atmosfera através da chaminé.

Os pré-aquecedores de ar rotativos estão sujeitos à corrosão em virtude da formação de ácido sulfúrico, além de sofrer corrosão por sulfetação em altas temperaturas. Óxidos de enxofre presentes nos gases de combustão reagem com o vapor d'água formando ácido sulfúrico que condensa nas partes frias do pré-aquecedor quando é atingida a temperatura de ponto de orvalho (*dew point*), corroendo-o. Além disto, cinzas ácidas contendo pentóxido de vanádio com baixo ponto de fusão podem vir a se depositar nos cestos, atacando tanto o lado quente quanto o lado frio do pré-aquecedor.

O processo de corrosão dos cestos pode desbalancear o sistema rotativo do pré-aquecedor, provocando falha por fadiga nos seus rolamentos devido à carga dinâmica advinda deste desbalanceamento. A Figura 4.19 apresenta o esquema funcional de um pré-aquecedor de ar rotativo (CIPRIANO, 2008).

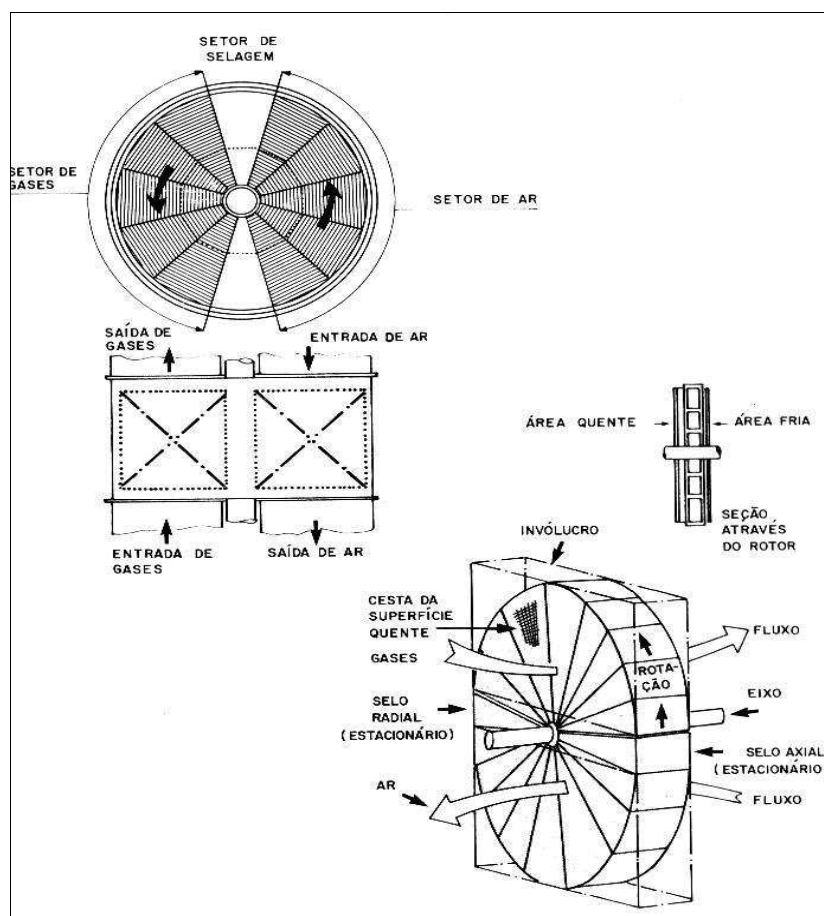
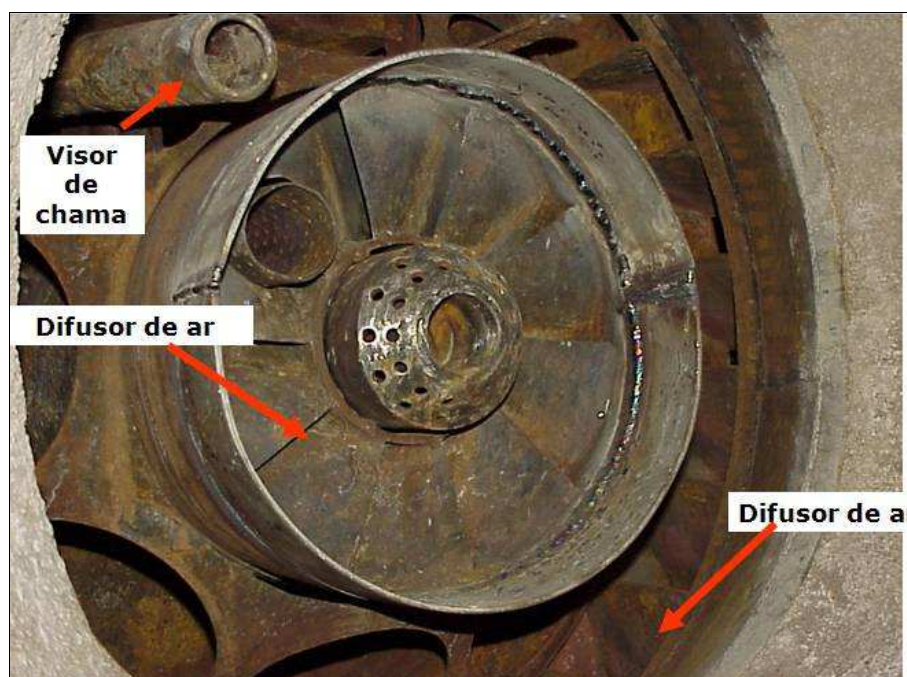


Figura 4.19- Esquema de um pré-aquecedor de ar rotativo (CIPRIANO, 2008).

### 4.7.3 Difusores de Ar em Caldeiras

Os difusores de ar são responsáveis pela distribuição controlada do ar na câmara de combustão em caldeiras, garantindo uma vazão turbulenta do ar a fim de se otimizar a mistura ar-combustível antes da queima. O resultado é uma queima completa da mistura, com conseqüente aumento na eficiência térmica da caldeira, acompanhado de uma diminuição na emissão de fuligens. São constituídos de aço ao carbono A-285-C. A Figura 4.20 apresenta o conjunto difusor de ar com o bico do queimador (VERGES, 2008).



**Figura 4.20- Conjunto difusor de ar-bico do queimador de caldeira (VERGES, 2008).**

Um dos mecanismos de corrosão em difusores de ar é o por deposição de cinzas fundidas, ricas em óxidos de vanádio resultantes da queima de óleo combustível contendo vanádio. Pode ocorrer também corrosão-erosão devido à presença de finos de refratários na atmosfera do forno ou caldeira, além da corrosão do aço em altas temperaturas (VERGES, 2008).

## 4.8 NIÓBIO E SEUS ÓXIDOS

O nióbio foi descoberto pelo pesquisador inglês Charles Hatchet em 1801, a partir de um composto mineral com o ferro. Como a origem deste mineral foi nos EUA, ele o nomeou como colúmbio, em homenagem à América. Em 1844 Heinrich Rose separou o que ele

acreditava ser um novo elemento de uma amostra de tântalo (Ta) e o batizou de nióbio em referência a Níobe, filha do mítico rei Tântalo. Na realidade, estas duas descobertas referiam-se ao mesmo elemento químico e, em 1948, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) referendou que o novo elemento passaria a ser denominado de nióbio, de símbolo químico Nb (QUELHAS, 2007).

#### 4.8.1 Propriedades do Nióbio

O nióbio (Nb) é em geral encontrado na natureza associado com o tântalo (Ta). O Nb comercialmente puro, também conhecido como colúmbio, é dúctil e facilmente conformável à temperatura ambiente, sendo de aparência similar à do aço inoxidável, com uma densidade levemente superior a deste aço e com condutividade térmica em torno de 1% da do aço ao carbono (Shreir, 2000).

O nióbio é um metal refratário com ponto de fusão de 2468 °C. Pertence ao mesmo grupo do vanádio e do tântalo, apresentando a menor densidade (8,55 g/cm<sup>3</sup>) entre os metais refratários, com número atômico 41, de cor cinza e de brilho platinado quando polido. Sua estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado (*ccc*), responsável pelo fácil deslizamento de seus planos cristalinos e, em conseqüência, definindo um metal de baixa dureza e de alta ductilidade (QUELHAS, 2007).

O nióbio é obtido a partir de minérios como a columbita-tantalita, o pirocloro e a loparita (MINERAÇÃO E METALURGIA, 2000).

O principal processo de obtenção do nióbio é o de redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio (columbita) segundo a Equação 4.17.



As propriedades físicas e químicas do nióbio dependem intensamente da pureza do metal, principalmente em relação à presença de elementos intersticiais, como o oxigênio, hidrogênio, carbono e nitrogênio (QUELHAS, 2007).

A Tabela 4.1 apresenta as propriedades físicas e mecânicas do nióbio. As propriedades mecânicas do nióbio são comparáveis às dos metais titânio, vanádio e tântalo (QUELHAS, 2007 e ASM Vol. 2, 2002).

**Tabela 4.1- Propriedades físicas e mecânicas do nióbio (QUELHAS, 2007 e ASM Vol. 2, 2002).**

Número atômico	41
Massa atômica	92,9064
Densidade, a 20 °C, g/cm <sup>3</sup>	8,57
Estrutura cristalina	<i>bcc</i>
Temperatura de fusão, °C	2468
Temperatura de ebulição, °C	4927
Pressão de vapor, a 2500 K, mPa (torr)	5,3 (4 × 10 <sup>-5</sup> )
Coefficiente de dilatação na temperatura ambiente, μm/m · K	7,3
Calor específico, a 20 °C, kJ/kg · K	0,268
Calor latente de fusão, kJ/kg	290
Calor latente de vaporização, kJ/kg	7490
Condutividade térmica, W/m · K	
A 20 °C (70 °F)	52,7
A 500 °C (930 °F)	63,2
Condutividade elétrica, a 18 °C, % IACS	13,2
Resistividade elétrica, a 20 °, nΩ · m	160
Equivalente eletroquímico, mg/C	0,1926
Coefficiente Hall, nV·m/A·T	0,09
Suscetibilidade magnética (volume) a 25 °C, sistema mks	28 × 10 <sup>-6</sup>
Emissividade total a 1500 °C, %	0,19
Emitância espectral com λ= 650 nm, %	0,37
Coefficiente de Poisson, a 25 °C	0,38
Módulo de elasticidade, GPa	103
Temperatura de transição dúctil-frágil, K	< 147

O nióbio e suas ligas são metais refratários, empregados como revestimento em componentes para proteção contra a corrosão em altas temperaturas de serviço (maiores do que 425 °C). Os primeiros processos de revestimento desenvolvidos para o nióbio foram a cementação em caixa e técnicas de deposição por vaporização química. Porém, estes dois processos aumentam a concentração de impurezas intersticiais (carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio), elevando, em consequência, a temperatura de transição dúctil-frágil do metal revestido, fragilizando-o (ASM Vol. 2, 2002 e GAVRILYUK, 1969). Atualmente, revestem-se peças com nióbio através de cladeamento ou aspersão térmica.

O revestimento de peças e partes de aço ao carbono com nióbio aumenta a sua resistência à corrosão em altas temperaturas. Porém, comparado com o metal de base, o revestimento apresenta menores resistência mecânica e ductilidade, conforme a Tabela 4.2, a qual compara o nióbio com o aço ao carbono ASTM A-516 Gr.60, empregado em vasos de pressão para serviços em baixa e moderada temperatura (A 516/A 516M – 06, 2006 e ASM Vol. 2, 2002).

**Tabela 4.2- Propriedades mecânicas do nióbio e do aço ASTM A-516 Gr.60**

<b>Propriedade</b>	<b>Nb</b>	<b>ASTM A-516 Gr.60</b>
Tensão de tração (MPa)	275	415 a 550
Tensão de escoamento (MPa)	207	220
Alongamento (%)	15	25

A maior limitação do emprego de revestimentos com o metal nióbio em peças são restrições quanto às soluções de projeto e escolha de processos de fabricação. Exemplos são gumes vivos, que devem ser eliminados devido à baixa adesão do nióbio sobre o substrato, e soldagem por pontos, que não é recomendada na fabricação de componentes devido à decomposição térmica do revestimento.

Ligas de nióbio, como a C103 (Nb-10Hf), são amplamente utilizadas na indústria aeroespacial, devido ao seu relativo baixo peso e alta resistência mecânica em elevadas temperaturas, entre 1095 e 1370 °C. Por sua vez, a liga Nb-1Zr é empregada na indústria nuclear, caracterizando-se por apresentar baixa absorção de nêutrons, ótima resistência à corrosão e boa resistência a danos devidos à radiação. Deposição por vaporização de Nb-1Zr sobre substrato de aço inoxidável 316 aumenta consideravelmente a resistência à corrosão do material, encontrando grande aplicação na indústria química, sem degradar as suas propriedades mecânicas (ASM Vol. 2, 2002).

As ligas C-129Y (Nb-10W-10Hf), FS-85 (Nb-27,5Ta-11W) e Cb-752 (Nb-10W-2,5Zr) apresentam boas resistências à tração e à fluência aliadas a boa conformabilidade, capacidade de revestimento e estabilidade térmica, com emprego em bocais de foguetes e em turbinas. A liga Nb-46.5Ti é encontrada em ímãs supercondutores nos equipamentos de ressonância magnética. Além destas aplicações, o nióbio encontra o seu maior campo de aplicação como elemento de liga de aços, conhecido há muitos anos pela indústria siderúrgica (ASM Vol. 2, 2002).

A Tabela 4.3 apresenta composição química de algumas ligas de nióbio de interesse comercial (ASM Vol. 2, 2002).

**Tabela 4.3- Composição química de algumas ligas de nióbio**

<b>Designação da liga</b>	<b>Nb</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Zr</b>	<b>Hf</b>	<b>Ti</b>	<b>Y</b>
Nb-1Zr	99,00	...	...	1,00	...	...	...
FS-85	60,50	27,50	11,00	1,00	...	...	...
Cb-752	87,50	...	10,00	2,50	...	...	...
C-103	89,00	...	...	...	10,00	1,00	...
C-129Y	79,85	...	10,00	...	10,00	...	0,15
C-3009	60,00	...	10,00	...	30,00	...	...
Ti-Cb supercondutora	53,50	...	...	...	...	46,50	...

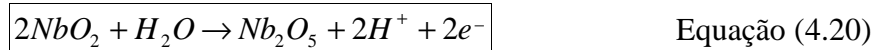
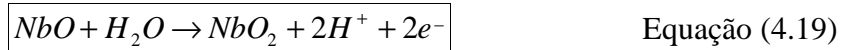
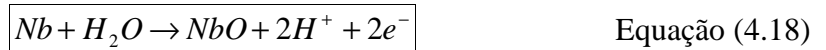
#### **4.8.2 Resistência à Corrosão do Nióbio**

O nióbio forma um revestimento de óxido muito resistente à corrosão, principalmente na presença dos ácidos nítrico e clorídrico. O nióbio é completamente resistente ao ácido nítrico a 70% em 250 °C, e, na presença de soluções de ácido fosfórico e ácido sulfúrico com baixa concentração, apresenta boa resistência à corrosão. Contudo, soluções concentradas alcalinas e o ácido fosfórico atacam o Nb intensamente. Em elevadas temperaturas, superiores a 300 °C, o nióbio reage com os halogênios, oxigênio, nitrogênio, carbono, hidrogênio e enxofre, fragilizando-se. Em meio metanóico não aquoso, na presença de cloreto, o nióbio é atacado localmente, sob a forma de pites, porém com menos intensidade quando comparado com os aços inoxidáveis 304 e 316. Isto se explica pelo fato de o potencial de corrosão do nióbio situar-se na faixa de passivação e o dos aços 304 e 316 se situarem na região de ativação (QUELHAS, 2007).

Em soluções alcalinas e à temperatura ambiente, o nióbio apresenta boa resistência à corrosão, porém nestas soluções em altas temperaturas passa a ser corroído. Soluções salinas não atacam o nióbio, exceto quando ocorre hidrólise da solução para formar álcalis. O metal é resistente à solução de cloretos, mesmo na presença de agentes oxidantes, não sendo corroído por soluções de cloreto férrico 10% à temperatura ambiente e pela água do mar. O Nb resiste a meios como brometos, banhos de cromo e peróxido de hidrogênio (QUELHAS, 2007).

O nióbio, bem como outros metais refratários, apresenta uma elevada resistência à corrosão devido à formação de uma camada passiva e com alta aderência de pentóxido de

nióbio ( $Nb_2O_5$ ), que forma-se sobre a sua superfície. O nióbio também pode formar outros filmes óxidos, como  $NbO$  e  $NbO_2$  em ambiente redutor. A estequiometria do filme óxido depende do meio em que o nióbio se encontra. Este filme pode ser composto por uma única espécie destes óxidos ( $NbO$ ,  $NbO_2$  e  $Nb_2O_5$ ) ou uma combinação entre eles, apresentando uma espessura de poucos micrometros. As reações abaixo descrevem a sua formação, dadas pelas Equações 4.18, 4.19 e 4.20.



O nióbio reage rapidamente com a água, formando um filme de óxido compacto, com excelente resistência à corrosão em meios aquosos. Na presença de substâncias complexas, tais como íons fluoretos em  $H_2SO_4$  ou  $HCl$ , a corrosão caracteriza-se pela dissolução de sua camada óxida, sofrendo fragilização por hidrogênio. Em meios anódicos, o nióbio apresenta também um filme de óxido muito estável e aderente ao substrato (QUELHAS, 2007).

Em soluções de carbonatos alcalinos e em álcalis a altas temperaturas, o  $Nb_2O_5$  transforma-se em niobatos e poliniobatos ( $MNbO_3$ ), como por exemplo o perniobato ( $M_3NbO_8$ ) resultante da oxidação do niobato por peróxido de hidrogênio (QUELHAS, 2007).

O diagrama de Pourbaix (Figura 4.21), para o sistema nióbio-água a  $25^\circ C$ , apresenta as condições para a estabilidade termodinâmica do nióbio, a qual ocorre na presença de água e em soluções aquosas, que não contenham substâncias capazes de formarem compostos complexos solúveis com o nióbio (ASM, 2005).



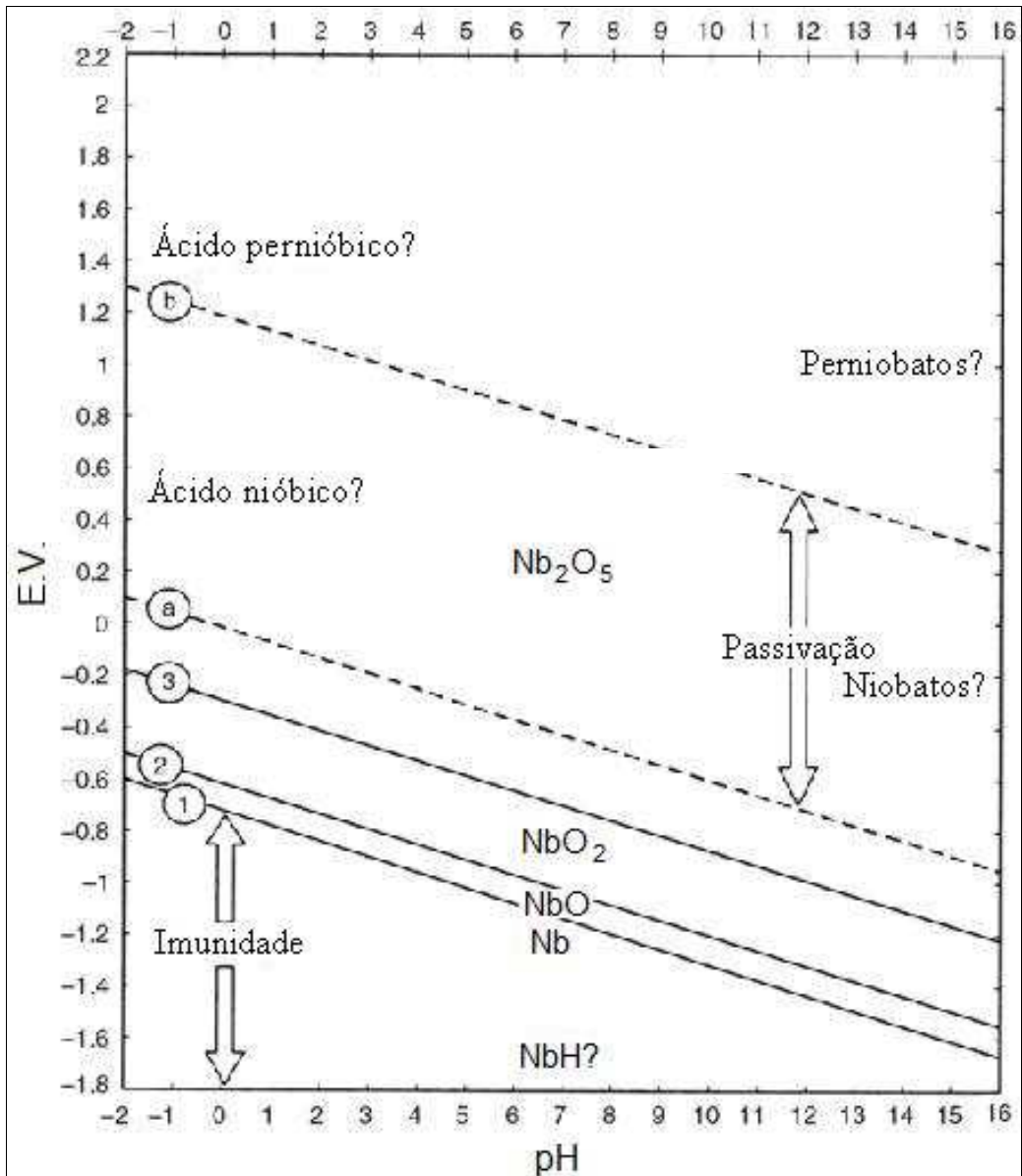
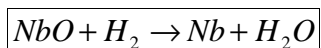


Figura 4.21- Diagrama de equilíbrio potencial- $pH$  para sistema nióbio-água a 25 °C (ASM, 2005).

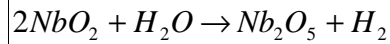
O diagrama indica que em toda a faixa de  $pH$  há uma tendência do metal nióbio se passivar, tanto em meios redutores quanto em oxidantes, apresentando o domínio de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (pentóxido de nióbio) (QUELHAS, 2007).

A região entre as linhas 1 e 2 corresponde ao monóxido de nióbio (NbO) termodinamicamente instável. Este óxido surge na presença de água ou ácidos ou, ainda, soluções básicas ou neutras. Para qualquer  $pH$ , o NbO, ao reagir com o hidrogênio, decompõe-se na forma de água, conforme a Equação 4.21 (ASM, 2005).



Equação (4.21)

Abaixo da linha *a*, é formado o dióxido de nióbio ( $NbO_2$ ), termodinamicamente instável na presença de água e soluções aquosas de qualquer *pH*. Este óxido ao reagir com a água libera hidrogênio, oxidando-se novamente na forma de pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ), conforme a Equação 4.22 (ASM, 2005).



Equação (4.22)

Na região de formação do pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ), mostrada na Figura 4.21 entre as linhas *a* e *b*, o composto é estável termodinamicamente na presença de água e ácidos não complexos, soluções neutras e alcalinas. Este óxido é atacado, entretanto, pelo ácido fluorídrico, formando complexos fluorados ou oxifluorados. De acordo com o diagrama de equilíbrio potencial-*pH*, o pentóxido de nióbio pode reduzir-ser a  $NbO_2$  ou  $NbO$  ou ainda em nióbio metálico.

Segundo Carvalho (2004), o ensaio em autoclave de materiais ferrosos revestidos com óxidos de nióbio ( $Nb_2O_5$  ou  $NbO$ ) em óleos com *IAT* de 1,33 mg KOH/g e temperatura de ensaio de 330 °C, apresentam taxas de corrosão naftênica inexpressivas, devido a formação de um filme protetor inerte e aderente ao substrato metálico, conforme a Figura 4.22. As taxas de corrosão encontradas para o nióbio foram bem inferiores, praticamente nulas, àsquelas encontradas para os aços ao carbono, aço inoxidável 410 e aço 9 Cr 1 Mo.

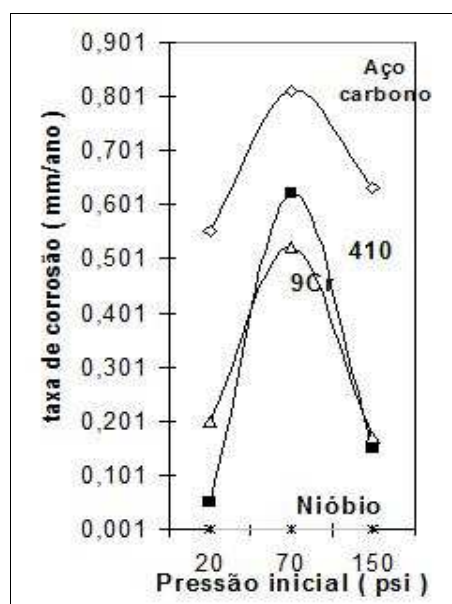


Figura 4.22- Taxas de corrosão de aços e nióbio em função da pressão inicial na autoclave (CARVALHO, 1998).

## 4.9 ASPERSÃO TÉRMICA

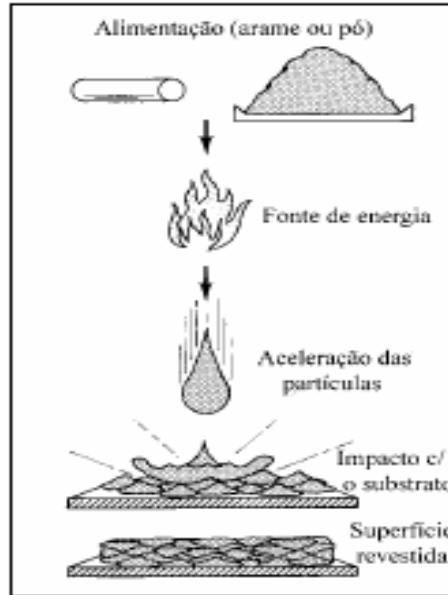
Aspersão térmica (*AT*) diz respeito a um grupo de processos tecnológicos empregados na aplicação de revestimentos metálicos ou não metálicos. O processo pode ser classificado em função de suas variantes, dependendo da natureza dos materiais aspergidos, do tipo de energia utilizada para aquecer ou fundir os materiais e, finalmente, segundo o método de emissão das partículas aspergidas para o substrato. A maioria dos materiais estáveis em temperaturas elevadas, como os metais (Zn, Al), os intermetálicos, ligas (Zn-Al, Al-Mg), cerâmicas e alguns polímeros podem ser aspergidos por pelo menos uma das técnicas existentes de dispersão térmica (BERNDT *et al.*, 2004 e KARTHIKEYAN, 2004).

Nos processos de *AT*, os materiais aspergidos termicamente são aquecidos por uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola de dispersão. Esta fonte de calor pode ser resultante da combustão de uma mistura de gases, como a oxiacetilênica, do arco elétrico ou do plasma. Imediatamente após o aquecimento até seu estado de elevada plasticidade do material a ser depositado, as partículas atomizadas são aceleradas pelos gases sob pressão, chocando-se com alta energia cinética contra o substrato a ser revestido, em um estado fundido ou plástico. Ao se chocarem contra a superfície do substrato, estas partículas são deformadas mecanicamente, achatando-se e aderindo ao material base do substrato e, em seqüência, sobre as partículas previamente depositadas, gerando uma estrutura de revestimento típica, com características metalúrgicas próprias. Sua estrutura é do tipo lamelar com inclusões óxidas, vazios e grau de porosidade dependente da técnica de dispersão térmica aplicada (KARTHIKEYAN, 2004 e PAREDES *et al.*, 2001).

Os processos de dispersão térmica projetam partículas à uma distância variando de 100 a 300 mm, de tal forma a garantir-se uma aderência adequada ao substrato, o qual deve ter grau de preparação superficial Sa3 referente à superfície metálica branca, segundo a norma Swedish Standard SIS 05599900/1967. Esta limpeza é obtida por meio de jateamento abrasivo com granalhas de aço, gerando-se uma superfície limpa e com características de rugosidade adequadas a um ancoramento mecânico do filme depositado sobre o substrato (PAREDES *et al.*, 2001).

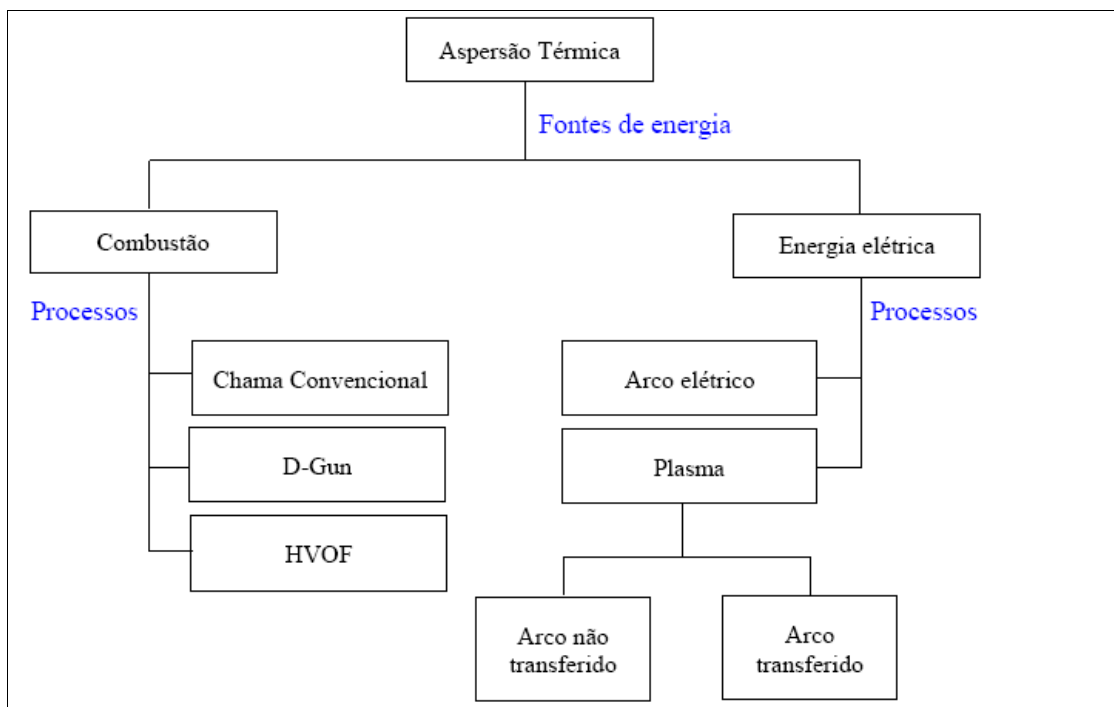
Os processos de dispersão térmica diferem entre si pelo tipo de fonte de energia empregada para fundir o material, que pode ser proveniente da queima de combustíveis, do arco elétrico ou plasma. Dispersão por chama, dispersão por plasma (plasma atmosférico e plasma a vácuo), *HVOF* (oxi-combustível em alta velocidade- *High Velocity Oxy-Fuel*), e

aspersão por detonação (*detonation gun, D-Gun*) são as técnicas mais empregadas de AT (HOTEA *et al.*, 2008). A Figura 4.23 mostra um esquema simplificado do processo de aspersão térmica (MENEZES, 2007).



**Figura 4.23- Esquema do processo de aspersão térmica (MENEZES, 2007).**

A Figura 4.24 apresenta uma classificação dos processos de aspersão térmica baseada nos métodos de geração de energia (MENEZES, 2007).



**Figura 4.24- Fluxograma dos principais processos de AT segundo a fonte energética (MENEZES, 2007).**

A Tabela 4.4 apresenta resumidamente uma análise comparativa entre os diversos processos de aspersão térmica (MENEZES, 2007).

Conforme o tipo de AT utilizada pode-se controlar diferentes parâmetros. A Tabela 4.5 introduz alguns parâmetros importantes que podem ser controlados nos diversos processos de aspersão térmica (MENEZES, 2007).

O desempenho dos materiais é regido por suas características superficiais. Um adequado método de aplicação de AT combinado com um revestimento apropriado pode melhorar significativamente sua resistência à corrosão e ao desgaste, garantir um excelente comportamento térmico e elétrico, e propiciar estabilidade em altas temperaturas e boa resposta à fadiga (KREPSKI, 1994).

Como revestimentos anticorrosivos depositam-se filmes com alta densidade e baixa porosidade como os de aços inoxidáveis, titânio e ligas de níquel sobre um substrato metálico (KURODA, 2006).

**Tabela 4.4- Comparação entre os processos de aspersão térmica**

Processo	Fluxo de gás (m <sup>3</sup> /h)	Temp. da chama ou de saída do plasma (°C)	Veloc. de impacto da partícula (m/s)	Força adesiva relativa (a)	Resistência à tração	Teor de óxidos (%)	Custo relativo do processo (a)	Taxa máx. de aspersão (kg/h)	Energia (kW)	Energia requerida p/ fusão (kW/kg)
Chama convencional c/ pó	11	2200	30	3	baixa	6	3	7	25-75	11-22
Chama convencional c/ arame	71	2900	180	4	média	4	3	9	50-100	11-22
Arco elétrico	71	5500	240	6	alta	0,5-3	1	16	4-6	0,2-0,4
HVOF	28-57	3100	610-1060	8	muito alta	0,2	5	14	100-270	22-200
D-gun	11	3900	910	8	muito alta	0,1	10	1	100-270	220
Plasma convencional	4,2	5500	240	6	alta	0,5-1	5	5	30-80	13-22
Plasma de alta energia	17-28	8300	240-1220	8	muito alta	0,1	4	23	100-250	9-13
Plasma a vácuo	8,4	8300	240-610	9	muito alta	(b)	10	10	50-100	11-22

(a) 1(baixa) a 10 (alta), (b): níveis de ppm

**Tabela 4.5- Parâmetros para os processos de aspersão térmica**

<b>Processos</b>	<b>Parâmetro</b>
Chama convencional	Pré-aquecimento Distância Fluxo de oxigênio Fluxo de acetileno Pressão de ar Fluxo de ar
Arco elétrico	Pressão de ar primário Pressão de ar secundário Tensão elétrica Corrente elétrica Limpeza Pré-aquecimento
Aspersão à alta velocidade- modelo DJ Metco	Pressão de oxigênio Fluxo de oxigênio Fluxo de nitrogênio Pressão de propano Fluxo de propano Distância
Aspersão à alta velocidade- modelo TAFA	Pressão de oxigênio Fluxo de oxigênio Fluxo de querosene Pressão de querosene Fluxo de água de refrigeração Distância

O emprego de revestimentos apropriados com o intuito de melhorar o desempenho de um dado componente é como regra geral, uma solução de projeto de menor custo do que substituir por um material com propriedades superiores, porém com limitações de ordem técnica (CARVALHO, 2004).

O processo de *AT* apresenta várias vantagens em relação a outros processos de tratamento superficial, como revestimentos por tintas, revestimentos com plásticos ou tratamentos térmicos superficiais. Segundo Menezes (2007) pode-se citar as seguintes vantagens:

- i) revestimento sem necessidade de cura, conferindo proteção anticorrosiva imediata;
- ii) alta adesão para a aplicação de selantes ou pintura subsequente, sendo um processo de fácil e rápida manutenção;
- iii) não emite para a atmosfera compostos orgânicos voláteis;
- iv) controle fácil da matéria-prima quando comparado às tintas;

- v) possibilidade de aplicação em temperaturas próximas de 0 °C;
- vi) o revestimento aspergido apresenta uma resistência bastante elevada a processos de soldagem aplicados próximos a áreas já metalizadas, não se degradando;
- vii) são resistentes à radiação ultravioleta, não se degradando;
- viii) os equipamentos para processos de combustão de baixa velocidade ou arco elétrico são pequenos, portáteis e permitem sua utilização fora da fábrica;
- ix) risco pequeno de degradação do substrato durante a aspersão;
- x) mínimas alterações metalúrgicas do substrato;

Segundo Menezes (2007), o processo de aspersão térmica pode apresentar também desvantagens, como:

- i) mão-de-obra especializada, exigida para preparar a superfície do substrato com perfil adequado de ancoragem do revestimento, o que pode resultar em um custo de aplicação inicial mais alto se comparado com revestimentos por meio de tintas;
- ii) o processo manual de aplicação do revestimento está sujeito a erros devido a fatores humanos, o que também tende a aumentar o custo inicial;
- iii) a aspersão por arco elétrico de pós de alumínio gera uma quantidade razoável por perdas de alumínio e de óxido de alumínio na atmosfera, podendo estes resíduos tornar-se explosivos caso não sejam tomadas as devidas precauções. O zinco aplicado por arco elétrico emite gases tóxicos, o qual pode causar no operador a chamada “febre de zinco”, se não estiver devidamente protegido;
- iv) espessura limitada na faixa micrométrica (milimétrica na aspersão à chama por arame devido a maiores taxas de deposição de partículas aspergidas).

#### **4.9.1 Processos por Aspersão Térmica (*Thermal Spray*)**

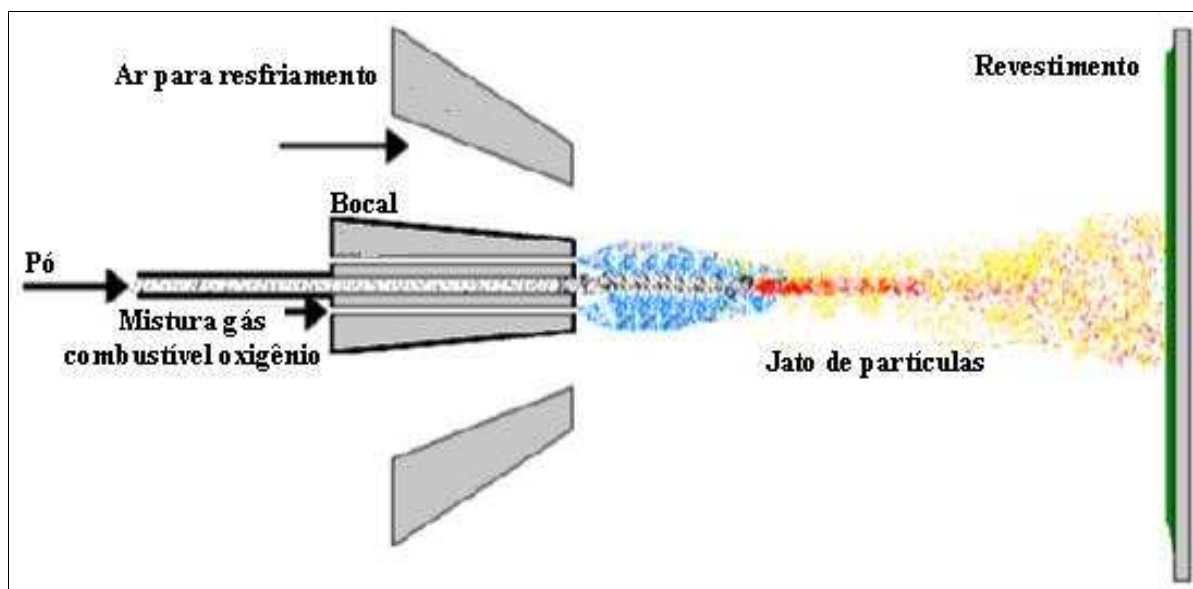
O processo por chama oxiacetilênica foi o primeiro processo de aspersão térmica desenvolvido em 1910 e continua até hoje em uso, devido à sua facilidade de manuseio e baixo custo do equipamento. Esta técnica utiliza o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases (oxigênio-acetileno ou oxigênio-propano) para fundir o material de deposição. Acetileno é o gás combustível mais utilizado pelo processo de aspersão à chama devido à alta temperatura da chama oxigênio-acetileno (3100 °C). A utilização de outros gases

combustíveis inclui propano (2640 °C), hidrogênio (2690 °C), gás natural (2735 °C) e metilacetileno-propadieno (MAP). Os materiais para revestimento são fornecidos sob a forma de pós ou arames e podem ser metais, ligas metálicas, materiais cerâmicos e alguns plásticos (MENEZES, 2007).

Na Figura 4.25 tem-se o desenho esquemático do processo, com a pistola de aspersão alimentada com pó. A chama tem a função de fundir, atomizar e de acelerar as partículas do pó contra o substrato, chocando-se contra o mesmo com alta energia cinética (HOTEA *et al.*, 2008 e CARVALHO, 2004).

Na aspersão térmica por chama oxiacetilênica, as velocidades das partículas (pós ou arames) são relativamente baixas, refletindo-se em uma qualidade inferior nos revestimentos obtidos em comparação com outros processos de AT, com uma maior porosidade e menor aderência da camada aspergida sobre o substrato. O emprego de ar comprimido para acelerar as partículas possibilita uma melhora da qualidade dos revestimentos (AWS, 1985).

Devido às menores velocidades de propagação da chama, o revestimento depositado apresenta sinais de oxidação, pois as partículas atomizadas se expõem por mais tempo ao ar atmosférico (CARVALHO, 2004).



**Figura 4.25- Diagrama esquemático do processo de aspersão térmica por chama oxiacetilênica com combustão de pós (HOTEA *et al.*, 2008).**

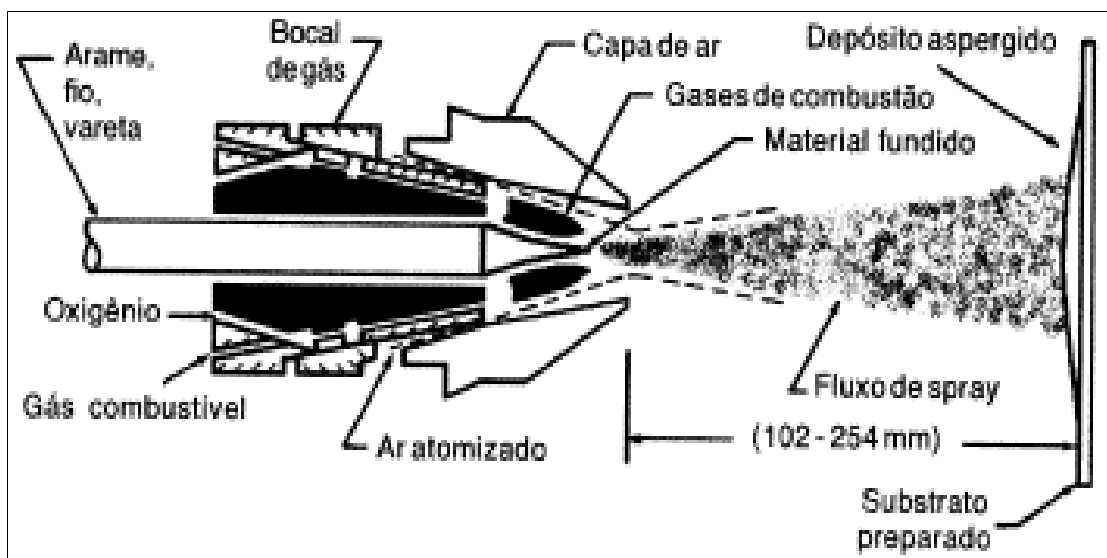
Uma tendência, visando à maior eficiência nas deposições com pós metálicos, é o seu emprego combinado com materiais autofluxantes que contêm elementos que reagem com o oxigênio ou óxidos superficiais no substrato, formando-se óxidos de baixa densidade que flutuam sobre a camada aspergida, melhorando a sua aderência. Os materiais autofluxantes



são ligas à base de níquel ou cobalto com adições de boro, fósforo ou silício, atuando como agentes fluxantes e minimizadores do ponto de fusão (BERNDT *et al.*, 2004).

A utilização de pós apresenta uma considerável vantagem em relação à aspersão com emprego de arames devido a sua maior flexibilidade em disponibilizar um volume superior de materiais a aspergir (plásticos, cerâmicas e ligas metálicas) contra o substrato. Para a aspersão de materiais cerâmicos usam-se barras ao invés de arames ou pós (MENEZES, 2007).

Os sistemas de AT que utilizam arames (com diâmetros de 3 a 6 mm) diferem dos a pó pelo fato de a energia gerada pela combustão dos gases ser usada somente para fundir o material do arame, conforme ilustrado na Figura 4.26. A atomização e aceleração (arraste) contra o substrato são efetuadas pelo ar comprimido, podendo em casos específicos utilizar-se de um gás inerte (argônio ou hélio). As velocidades típicas das partículas são de 210 m/s comparadas com 30 m/s para os sistemas a pó. A velocidade das partículas (energia cinética) é controlada pela pressão e pela velocidade do gás de arraste, normalmente nitrogênio, oxigênio, CO ou CO<sub>2</sub> (KREPSKI, 1995).

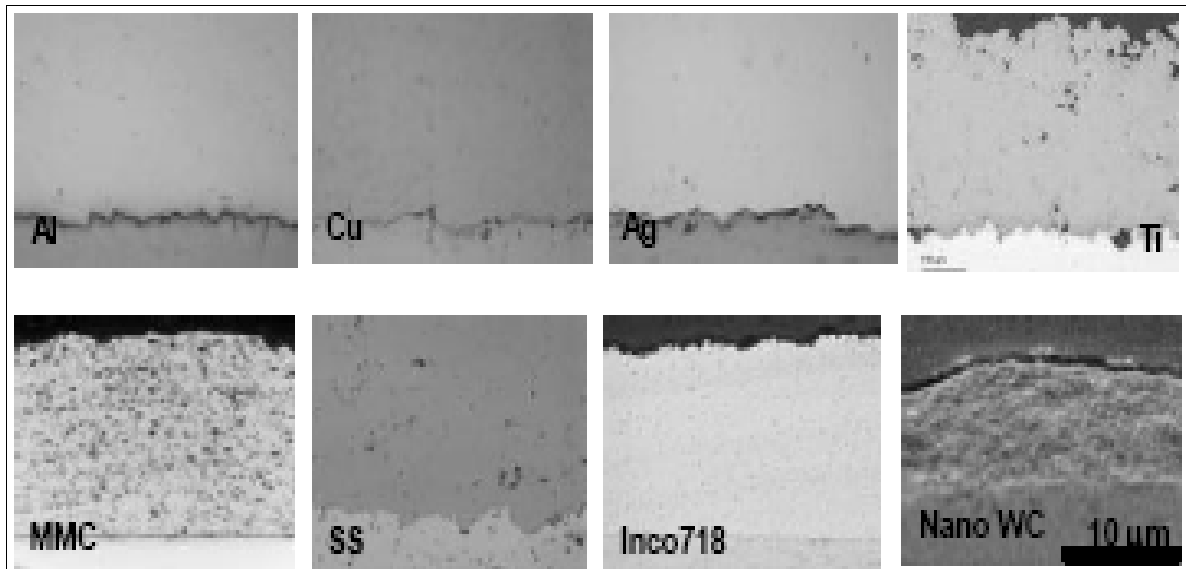


**Figura 4.26- Processo de AT por chama com alimentação por arame (MENEZES, 2007).**

A pistola de aspersão deve formar um ângulo em 90° em relação ao substrato para garantir melhores resultados, a uma distância de 120 a 250 mm da peça. A taxa de alimentação para o processo AT por chama varia de 4,8 a 39,0 kg/h no caso de alimentação com arame, e de 3,0 a 6,0 kg/h, para o pó na forma de partículas com dimensões da ordem de 5 a 100 µm. A temperatura alcançada pela chama situa-se entre 2700 e 3100 °C, com uma

razão oxigênio-combustível de 1:1 para atmosfera redutora e de 1,1:1 para atmosfera oxidante (MENEZES, 2007; KARTHIKEAN, 2004).

A Figura 4.27 apresenta microestruturas de revestimentos (alumínio, cobre, prata, titânio, compósito com matriz metálica, aço-rápido, Inco 718 e nanocarbeto de tungstênio) obtidos por AT à chama com alimentação através de pós.



**Figura 4.27- Microestruturas de revestimentos obtidos por AT à chama (KARTHIKEAN, 2004).**

Os principais parâmetros que devem ser controlados no processo de aspersão térmica à chama são a pressão e o fluxo de ar comprimido, utilizados como meio de transferência das partículas da fonte de calor até o substrato a ser revestido, além do ajuste da mistura oxigênio-acetileno para garantir uma chama capaz de fundir o material.

A energia cinética é aumentada pela ação do ar comprimido sobre a distribuição dos gases combustíveis ao redor do arame de tal forma a se obter sua fusão uniforme, combinado com um tempo de permanência suficiente do arame na chama para a sua fusão eficiente, mesmo com velocidades de ar comprimido elevadas (MENEZES, 2007).

A Figura 4.28 mostra algumas peças revestidas por aspersão térmica (KARTHIKEAN, 2004).



Figura 4.28- Peças típicas revestidas por aspersão térmica (KARTHIKEAN, 2004).

## 4.9.2 Preparação Superficial do Substrato

### Limpeza do Substrato

Inicialmente, devem-se remover contaminantes como óleos, graxas, gorduras, tintas, ferrugem, carepas de laminação, escórias, filmes óxidos, sujeiras, poeiras e umidade, já que estes interferem negativamente no contato revestimento-substrato, com a redução de sua adesão. O jateamento abrasivo por alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é a técnica mais utilizada na limpeza superficial devido à sua melhor qualidade superficial apresentada (PANOSIAN, 2001 e VARDELLE *et al.*, 1999).

A seleção adequada do abrasivo leva em conta o tipo de substrato a ser jateado, a condição superficial antes da limpeza, a técnica de jateamento empregada e os graus de limpeza e rugosidade necessários à uma adequada adesão e ancoragem do filme sobre o

substrato. Metais muito dúcteis, como o alumínio, zinco, magnésio e suas ligas, são bastante sensíveis aos aspectos de dureza e de dimensão do grão abrasivo, podendo este grão introduzir distorções e alterações dimensionais na peça a ser revestida devido ao surgimento de tensões. Tamanhos elevados das partículas abrasivas podem também dificultar o deslocamento pelo jato no processo de limpeza, reduzindo consideravelmente a velocidade das partículas (MENEZES, 2007).

A geometria dos grãos abrasivos influencia profundamente na capacidade de aderência do depósito, pois o impacto de grãos irregulares provoca o arranque de partículas da superfície do substrato, resultando numa superfície irregular e com pontos de ancoragem adequados ao filme depositado (CORTÉS, 1998). De acordo com a norma Petrobras N-2568 (2004), para garantir-se a rugosidade e limpeza necessárias, o ângulo do jato abrasivo situa-se entre 75 e 90°, a uma distância do bocal da pistola de aspersão ao substrato de 100 a 300 mm e duração de jateamento de 3 a 4 segundos.

Os graus de preparação ou limpeza de superfícies são especificados pela norma BS EN ISO 8501-1 (2008). A classificação Sa, referente à limpeza por jateamento abrasivo, é utilizada no preparo da superfície do substrato antes da deposição metálica, sendo dividida em graus Sa 1, Sa 2, Sa 2½ e Sa 3, sendo a superfície examinada a olho nu. O grau Sa 1 indica uma superfície isenta de óleos e gorduras, sem sujeiras, carepas de laminação, ferrugem ou material estranho visíveis, com os demais contaminantes como áreas oxidadas permanecendo aderidos à superfície. Por sua vez, o grau Sa 2 apresenta a superfície com coloração acinzentada, isenta de carepas de laminação, óxidos e partículas estranhas, apresentando apenas ligeiros resíduos no fundo de cavidades (pites), e o Sa 2½ é caracterizado por resíduos remanescentes de contaminação na forma de manchas ou riscas localizadas, com a superfície com tonalidade cinza clara. Finalmente, o grau Sa 3 apresenta a superfície com uma coloração metálica esbranquiçada uniforme, sem listras ou sombras. A técnica de AT por chama exige um grau de limpeza Sa 3 do substrato, e Sa 3 ou Sa 2½ para o processo por arco elétrico (MENEZES, 2007).

### **Rugosidade Superficial**

A qualidade superficial ou rugosidade é um aspecto importantíssimo a ser considerado, já que o perfil microgeométrico da superfície do substrato é responsável direto pela eficiência da ancoragem do filme ou camada depositada.

O próprio processo de jateamento durante a limpeza é responsável pela texturização superficial do substrato, obtendo-se uma rugosidade adequada ao processo de aspersão térmica, de tal forma a garantir uma adesão aceitável do filme depositado.

Para uma superfície do substrato jateada, a rugosidade máxima ( $R_y$ ) deve estar compreendida entre 75 e 120  $\mu\text{m}$  (N-2568, 2004).

### **Pré-aquecimento do Substrato**

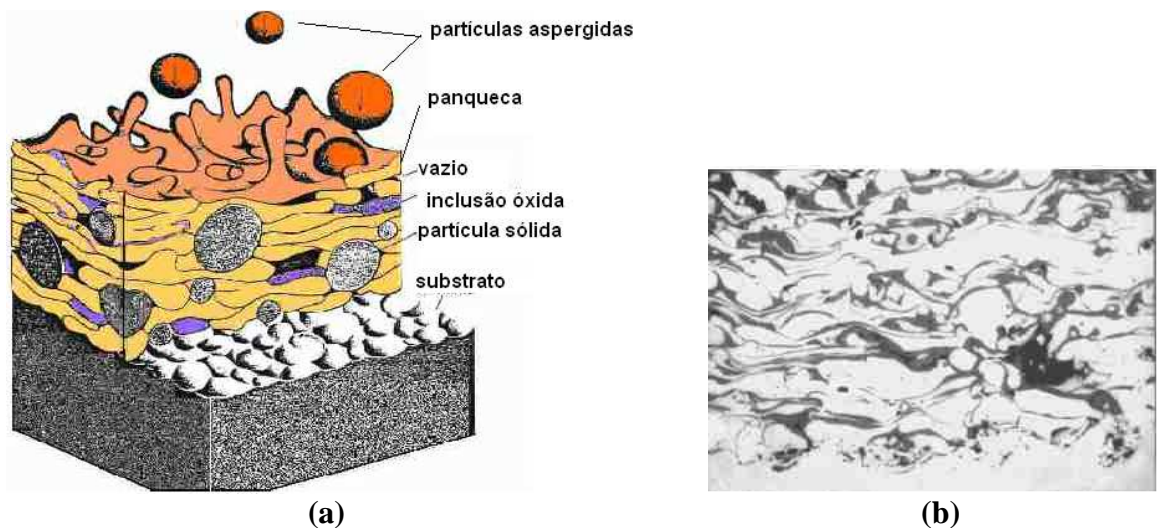
O pré-aquecimento do substrato objetiva queimar e volatilizar as graxas, óleos e umidade presentes superficialmente no substrato. Pode também retardar o resfriamento das partículas aspergidas, com melhorias no contato superficial entre substrato e partícula. Contudo, regimes de aquecimento em altas temperaturas por um longo período de tempo podem produzir espessas camadas oxidadas sobre o filme (MENEZES, 2007).

O pré-aquecimento da superfície também ajuda na redução das tensões residuais que podem influenciar na adesão e coesão da camada depositada (CARVALHO, 2004).

### **4.9.3 Características e Propriedades dos Revestimentos Aspergidos**

Os revestimentos aspergidos constituem-se por depósitos sucessivos de camadas formadas pela solidificação de gotículas atomizadas, segundo uma estrutura lamelar ou lenticular. Durante o impacto das partículas aquecidas contra o substrato, devido à alta energia cinética, elas achatam-se na forma de pequenas lamelas (panquecas), e, em seguida, resfriam-se rapidamente, possibilitando sua ancoragem mecânica nas irregularidades superficiais. A estrutura metalúrgica do revestimento é composta por lamelas do material aspergido intercalado por inclusões de óxidos, microtrincas, partículas sólidas e porosidade (MENEZES, 2007 e CAMARGO, 2004).

A Figura 4.29 (a) esquematiza uma estrutura típica de um revestimento aspergido termicamente sobre um dado substrato e a Figura 4.29 (b) apresenta uma microestrutura típica de um revestimento aspergido termicamente, visualizando-se a sua estrutura lamelar (panquecas) interposta com inclusões óxidas e porosidades.



**Figura 4.29- (a) Diagrama esquemático da camada depositada sobre um substrato por termo aspersão e (b) Microestrutura típica de um revestimento obtido por aspersão térmica (GORDON ENGLAND, 2009).**

As partículas aspergidas podem estar total ou parcialmente líquidas no momento do impacto com o substrato ou com camadas previamente depositadas do revestimento, já que o jato de aspersão é responsável por uma ampla faixa de distribuição de velocidades e temperaturas. No impacto, as partículas sólidas serão rebatidas ou retidas, formando ligações fracas entre si e com o restante do revestimento. Assim, conclui-se que os parâmetros de aspersão devem ser otimizados para garantir-se que a maioria das partículas seja fundida no jato de aspersão (MENEZES, 2007 e FRIIS, 2001).

Variáveis como material e distribuição de tamanhos de partículas a ser aspergidas, distância pistola/superfície do substrato, velocidade de solidificação, ângulo de aspersão, velocidade de fluxo, pressão, tipo de gás de aspersão, material e rugosidade do substrato, temperatura e grau de limpeza superficiais influenciam na qualidade do revestimento obtida por processos de aspersão térmica. Propriedades dos revestimentos aspergido tais como aderência, porosidade e teor de óxidos dependem diretamente destas variáveis.

### **Adesão**

A adesão, bem como a coesão entre as partículas depositadas, é responsável pela resistência mecânica ao descolamento do revestimento em relação ao substrato. É medida como a força trativa capaz de separar o revestimento do substrato, estando ligada diretamente ao preparo adequado da superfície do substrato quanto a aspectos de limpeza e rugosidade (CORTÉS, 1998).

As propriedades físicas e mecânicas de um depósito aspergido termicamente dependem da aderência entre as lamelas e o substrato, da resistência coesiva entre as lamelas, do tamanho e morfologia dos poros, da presença de trincas e da microestrutura das lamelas. As lamelas apresentam um contato não-ideal com a superfície devido à presença de camadas oxidadas e impurezas, sendo que até a forma com que as gotículas atomizadas chocam-se com o substrato interferem na presença de uma maior ou menor área de contato entre as lamelas, conhecidas como regiões de microssolda ou zonas ativas (20 a 30% da área total da lamela). (MENEZES, 2007).

O ensaio de tração (*pull-off test*) é utilizado para avaliar a aderência de um revestimento aplicado por aspersão térmica. Este método baseia-se na aplicação de carga trativa crescente, aplicada perpendicularmente à interface revestimento/substrato, até ocorrer a falha por ruptura no revestimento ou na sua interface com o substrato. Emprega-se um adesivo entre o revestimento do corpo-de-prova e a face do corpo extrator, no qual é aplicada a carga trativa. O ensaio somente é válido se a resistência do adesivo for no mínimo igual à aderência entre o revestimento e o substrato cuja adesão deseja-se mensurar. A Figura 4.30 apresenta um esquema básico deste ensaio (MENEZES, 2007 e CARVALHO, 2004).

O ensaio de tração ou de aderência pode propiciar três tipos básicos de fratura, sendo classificados em função do local predominante da ruptura.

- 1- **Adesiva:** a ruptura ocorre na interface revestimento/substrato (perda de aderência), expondo o substrato ao meio;
- 2- **Coesiva:** a ruptura ocorre entre as camadas do revestimento (falta de coesão), assegurando assim a proteção do substrato à ação do meio;
- 3- **No adesivo:** a ruptura ocorre em qualquer posição no interior do adesivo ou nas suas interfaces. Neste caso, o ensaio é inválido.

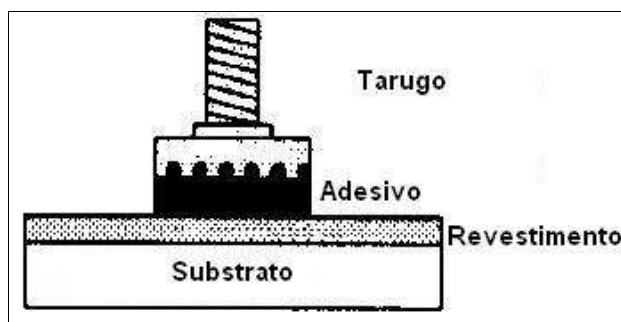


Figura 4.30- Ensaio de tração básico para revestimentos aspergidos termicamente (MENEZES, 2007).

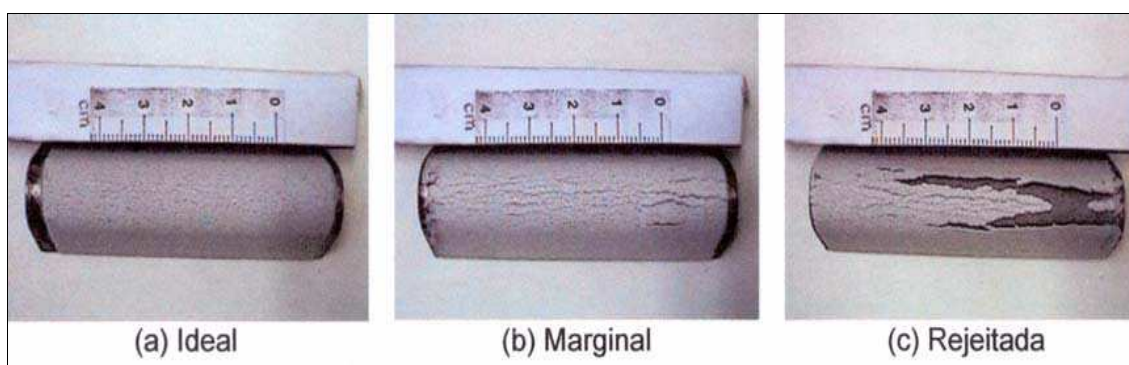
Outro ensaio de aderência bastante empregado é o de dobramento, consistindo no dobramento do corpo-de-prova a 180°, apoiado em cutelos. Para tanto, são preparadas amostras com o mesmo material e com as mesmas condições de aspersão. O surgimento de trincas ou desprendimento do revestimento estabelece um parâmetro qualitativo de ductilidade, permitindo a comparação entre material e processos entre si. Esta análise pode ser feita a olho nu ou com o auxílio de uma lupa com ampliação de 10 vezes (MENEZES, 2007 e MARIANO, 2007).

A norma Petrobras N-2568 (2004) apresenta critérios de avaliação para os ensaios de dobramento, segundo a Tabela 4.6.

**Tabela 4.6- Critérios de avaliação dos ensaios de dobramento para revestimentos**

<b>Condição</b>	<b>Aparência da Superfície</b>
Ideal	Sem microtrincas ou microtrincas superficiais
Marginal	Contém microtrincas sem desgarramento ou deslocamento da camada
Rejeitada	Contém trincas e fendas com desgarramento ou deslocamento da camada

A Figura 4.31 apresenta exemplo desta análise para um corpo-de-prova revestido. Após o ensaio de dobramento, o revestimento não deve ter indícios de trincamento severo ou deslocamento (descolamento, caso c). Trincas finas e pequenas são toleradas, como Figura 4.31 (a). No caso da Figura 4.32 (b), a camada revestida é reprovada, pois se pode removê-la pela incisão de uma lâmina junto às trincas surgidas após o ensaio de dobramento (N-2568, 2004).



**Figura 4.31- Padrões para avaliação das trincas e discontinuidades em corpos-de-prova revestidos após o ensaio de dobramento (MENEZES, 2007).**



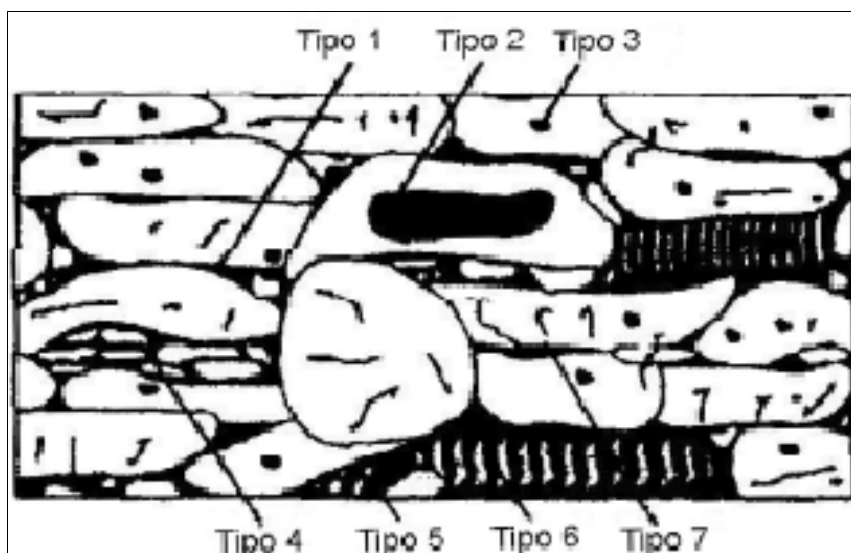
## Porosidade

Os revestimentos aspergidos termicamente caracterizam-se por apresentar um relativo alto grau de porosidade devido à superposição de partículas achatadas (panquecas), podendo apresentar cavidades isoladas ou interconectadas. As cavidades interconectadas permitem a permeação de gases e líquidos até o substrato, podendo levar à sua degradação, bem como causar o colapso do revestimento. O caso em particular de porosidade entre o revestimento e o substrato, expondo-o ao meio, é denominado permeabilidade (MENEZES, 2007 e CARVALHO, 2004).

A porosidade depende da técnica e dos parâmetros operacionais utilizados na deposição do revestimento. Depósitos a partir de pós metálicos apresentam porosidades, já que partículas sólidas podem ser incorporadas ao filme depositado devido a uma fusão incompleta destes pós na pistola de aspersão ou por sofrerem solidificação durante o seu deslocamento até a superfície do substrato (PANOSIAN, 2001).

Estudos estabeleceram como sendo em 30% a área real de contato entre a lamela com a superfície do substrato e com as outras camadas previamente depositadas de revestimento; e a porosidade interlamelar assume dimensões entre 10 e 100  $\mu\text{m}$  (MENEZES, 2007).

Vreijling (1998) classificou em sete tipos as porosidades em revestimentos aspergidos termicamente, conforme a Figura 4.32.



**Figura 4.32- Tipos de porosidades em um revestimento aplicado por AT (VREIJLING, 1998).**

O tipo 1 é uma porosidade formada entre as lamelas pelo empilhamento de partículas, estando relacionado ao tamanho da partícula aspergida e ao tipo de material de aspersão. A porosidade tipo 2 forma-se por bolsas de gás aprisionadas pela turbulência do fluxo gasoso

durante o processo. Porosidades sob a forma de bolhas gasosas (tipo 3) é causada pela dissolução de um gás no metal fundido, que se desenvolve com o seu resfriamento. A desintegração de partículas sólidas após o impacto é a responsável pelo surgimento do tipo 4. No tipo 5, a porosidade é ocasionada pela condensação das partículas parcialmente evaporadas e contendo resíduos de pó. A porosidade tipo 6 é provocada pela contração durante a solidificação do revestimento. Finalmente, o caso 7 é resultante do surgimento de microtrincas na lamela (CARVALHO, 2004 e MENEZES, 2007).

A porosidade deve ser controlada através de parâmetros de aspersão, tais como temperatura e velocidade das partículas durante a AT, que estão diretamente ligados ao fenômeno de deformação da lamela durante o impacto com a superfície do substrato ou com outras lamelas. Os poros finos entre as lamelas são característicos da estrutura aspergida e não são completamente evitados por variações paramétricas do processo. Pode-se mitigá-los ao se processar o substrato em atmosferas de baixa pressão ou com maiores velocidades das partículas aspergidas. Costuma-se minimizar os efeitos adversos da porosidade pela aplicação de selantes sobre o revestimento para a vedação dos poros, reduzindo-se assim a área exposta do substrato à corrosão (MENEZES, 2007).

A porosidade do revestimento diminui quando o ângulo de aspersão é de 90°, com maiores forças de ligação e de coesão do revestimento. A presença de partículas sólidas ou não fundidas durante a deposição do filme por aspersão térmica afeta negativamente o grau de porosidade, aumentando-o. As partículas sólidas aderem superficialmente na rugosidade do depósito, dificultando o contato entre as partículas depositadas, gerando, desta forma, vazios ou porosidades no revestimento (BERNDT, 2004).

Apesar de a porosidade causar perdas na aderência entre revestimento e substrato, junto com o aumento da ação corrosiva do meio, a existência de poros em algumas aplicações são desejáveis. Em revestimentos aspergidos empregados como barreiras térmicas (*TBC- Thermal Barrier Coatings*) a presença de 8 a 15 % de porosidade aumenta sua capacidade de isolamento térmico. Consegue-se aumentar da mesma forma a resistência a choques térmicos e ciclos de temperatura pela presença de porosidade em depósitos aspergidos (MENEZES, 2007).

### **Oxidação**

O mecanismo predominante de degradação superficial do revestimento depositado por aspersão térmica na presença do ar é a formação, e conseqüente remoção, de camadas

oxidadas. A degradação ou desgaste devido à oxidação do revestimento depende da composição do óxido formado e do percentual oxidado da superfície revestida (EDRISY, 2005).

Outro mecanismo refere-se à possibilidade das partículas aspergidas poderem ser oxidadas pelo ar do meio ou ainda pelo aquecimento superficial do revestimento metálico durante a deposição, levando à formação de fases escuras e alongadas no filme depositado. Estas inclusões óxidas aumentam a dureza do revestimento, podendo o tornar frágil, já que os óxidos fraturam facilmente. Se o teor de óxidos for elevado, pode surgir um decréscimo coesivo entre as camadas depositadas, com a diminuição da força adesiva do revestimento. Daí, conclui-se que inclusões óxidas são prejudiciais à integridade do revestimento, por diminuírem a adesão/coesão e aumentarem a porosidade do revestimento. Em algumas aplicações, um teor controlado de inclusões óxidas no revestimento é desejado pelo aumento na sua resistência ao desgaste e diminuição de sua condutividade térmica (MENEZES, 2007).

Pode-se minimizar a formação de óxidos superficiais e a inclusão óxida no revestimento aspergido termicamente através do uso de atmosferas protetoras (inertes) durante o processo de AT, da redução da temperatura média das partículas atomizadas pelo controle do poder calorífico dos jatos de aspersão e da redução da temperatura na interface substrato/revestimento com jatos de ar ou com maiores velocidades de aspersão. O uso de partículas de pó com tamanho adequado durante a alimentação, de tal forma a minimizar a formação de óxidos pela diminuição da razão entre a área superficial e volume, e o controle da distância entre a pistola de aspersão e o substrato também são medidas tomadas para controlar a formação de óxidos no revestimento (MENEZES, 2007).

#### **4.10. REVESTIMENTOS ASPERGIDOS TERMICAMENTE À BASE DE NIÓBIO E $Nb_2O_5$**

O amorfo filme de pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) possui excelente estabilidade química e resistência à corrosão. O principal processo de deposição empregado é a técnica de aspersão térmica (AT) à chama, tratado no subitem **4.8.1**.

Mariano *et al.* (2007) realizaram ensaios em corpos-de-prova revestidos com nióbio metálico por aspersão térmica à chama. Aspergiu-se nióbio em pó com granulometria inferior a 0,045  $\mu m$ , revestindo-se a superfície de substratos de aço ABNT 1020, em corpos-de-prova

com 4,0 e 1,2 mm de espessura. Nos corpos-de-prova revestidos com nióbio e com espessura de 4,0 mm, realizaram-se análises micrográficas do revestimento; e nos corpos-de-prova com espessura de 1,2 mm, executaram-se ensaios de dobramento. Para garantir-se a limpeza e rugosidades necessárias valeu-se do jateamento por pressão a 690 kPa (100 psi) com óxido de alumínio branco (granulometria 36/Alundum 38 A), com pré-aquecimento do substrato a 120 °C.

O teste de aderência foi executado através do ensaio de dobramento, com corpos de prova revestidos com nióbio de dimensões de 1,25 x 50 x 75 mm, velocidade de avanço de  $1,5 \times 10^{-3}$  m/s, diâmetro do cutelo 13 mm, distância entre apoios de 22 mm e ângulo de dobramento de 180°, com a Tabela 4.7 apresentando os parâmetros adotados no processo de aspersão.

O revestimento ensaiado ao dobramento não apresentou trincas a olho nu. As trincas existentes foram detectadas com um aumento de 10x da superfície do corpo de prova dobrado. Conforme a norma Petrobras N-2568 (2004), o revestimento não apresentou sinais de delaminação, de trincamento grosseiro e de descolamento do revestimento (*disbonding*), com uma excelente aderência e coesão da camada revestida sobre os corpos de prova, o que é constatado na Figura 4.33 (MARIANO *et al.*, 2007).

**Tabela 4.7- Parâmetros do processo de aspersão térmica do nióbio metálico.**

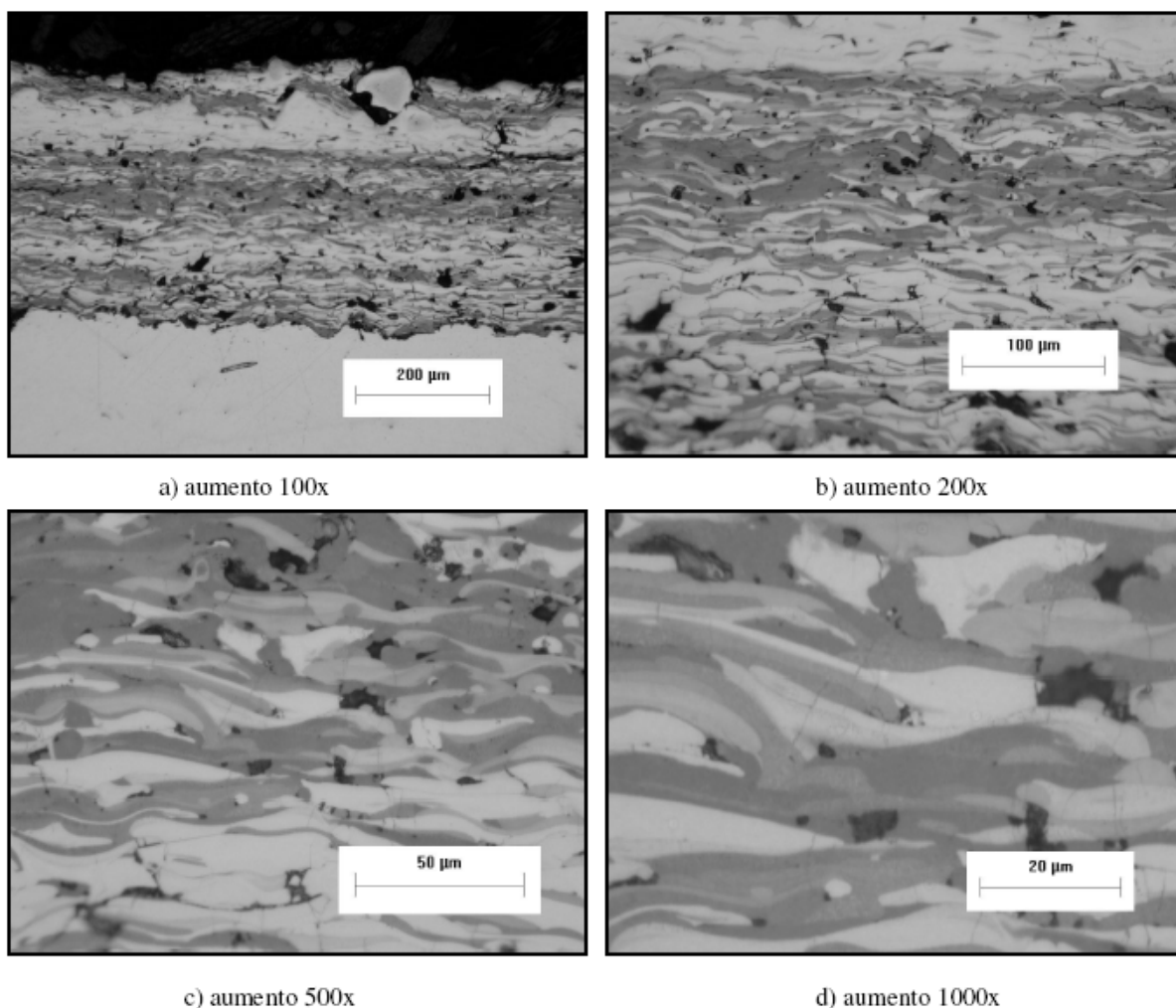
Variáveis	Valores utilizados
Pré-aquecimento	120 °C
Distância de projeção	200 mm
Fluxo de oxigênio	90 cm/min (174,83 ft/h)
Fluxo de acetileno	46 cm/min (89,35 ft/h)
Fluxo de nitrogênio	10 cm/min (19,43 ft/h)
Pressão de oxigênio	345 kPa (50 psi)
Pressão de acetileno	103 kPa (15 psi)
Pressão de nitrogênio	276 kPa (40 psi)
Taxa de alimentação	20 g/min
Número de passes	2 passes



**Figura 4.33- Corpos de prova revestidos com Nb após dobramento (MARIANO *et al.*, 2007).**

A Figura 4.34 apresenta as micrografias obtidas da camada de nióbio depositada por aspersão à chama, com aumentos de 100, 200, 500 e 1000X (MARIANO *et al.*, 2007).

Na Figura 4.34 (a) observa-se a formação de lamelas (panquecas), óxidos e poros típicos do processo de aspersão térmica. Em (b) constata-se a existência de várias fases contendo óxidos de nióbio e/ou a possível formação de compostos de nióbio com nitrogênio, já que as partículas atomizadas de nióbio são aspergidas pelo nitrogênio. Na micrografia (c), além dos aspectos já observados, verifica-se a homogeneidade característica da camada de revestimento. Finalmente, na última micrografia (d), nota-se a presença bem reduzida de poros, característica de grande valia em revestimentos protetores contra a corrosão e desgaste (MARIANO *et al.*, 2007).



**Figura 4.34- Micrografias da secção transversal do revestimento com Nb (MARIANO *et al.*, 2007).**

Mariano *et al.* (2007) concluem favoravelmente quanto à viabilidade da deposição de nióbio através da aspersão térmica à chama como revestimento resistente à corrosão em meios ácidos, com os resultados dos ensaios de dobramento comprovando que o depósito de nióbio sobre os corpos de prova de aço mantém a sua ductilidade e apresenta boa aderência ao substrato, sendo as camadas do revestimento coesas e muito homogêneas e de baixa porosidade.

Carvalho (2004) efetuou estudos referentes ao comportamento de revestimentos à base de pentóxido de nióbio quanto à corrosão, em especial a naftênica. O mesmo autor analisou também resultados obtidos de testes de aderência, medições de porosidade por *MEV* (microscopia eletrônica de varredura) e microdureza Vickers destes revestimentos.

A Tabela 4.8 apresenta os resultados dos ensaios de aderência das camadas depositadas sem pré-aquecimento (CARVALHO, 2004).

**Tabela 4.8- Resultados dos ensaios de adesão das camadas aspergidas termicamente sem pré-aquecimento de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Espessura média (μm)	Aderência (MPa)	Tipo de falha
90	6,2	80% adesiva 20% coesiva
	5,7	30% adesiva 70% coesiva

A Tabela 4.9 resume os resultados para os ensaios de aderência das camadas depositadas com pré-aquecimento sobre corpos de prova de aço ao carbono (CARVALHO, 2004).

**Tabela 4.9- Resultados dos ensaios de adesão das camadas aspergidas termicamente com pré-aquecimento**

Espessura média (μm)	Aderência (MPa)	Tipo de falha
72,2	10,3	coesiva
	9,2	coesiva

Analisando os resultados dos dois métodos de aplicação, verifica-se que o pré-aquecimento do substrato é um fator relevante para se obter uma maior aderência do revestimento.

Os resultados quanto à porosidade, após análise de cinco imagens por *MEV* das amostras retiradas dos corpos de prova, indicaram uma porosidade média de 3,4% para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CARVALHO, 2004).

Em relação aos ensaios de microdureza Vickers, os revestimentos à base de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram um valor de 566 HV (CARVALHO, 2004).

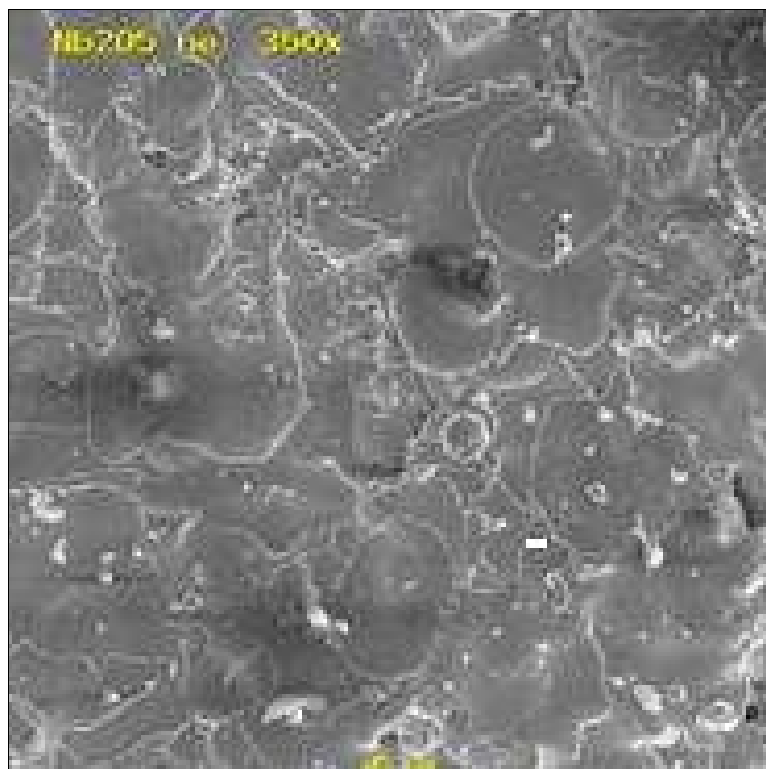
Os ensaios das amostras revestidas com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em diversos meios corrosivos são vislumbrados na Tabela 4.10 (CARVALHO, 2004).

**Tabela 4.10- Taxas de corrosão dos revestimentos em relação ao teor de enxofre**

Meio corrosivo	% Enxofre (m/m)	IAT (mgKOH/g)	Tempo (h)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mm/ano)
Petróleo A	0,68	2,35	48,0	< 0,001
Petróleo A	0,68	2,15	65,4	< 0,001
Petróleo B	2,57	4,95	66,0	< 0,001

A ação protetora dos revestimentos à base de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  evidencia-se quando comparada com as taxas de corrosão de amostras de aço cromo-molibdênio ensaiadas nos mesmos meios corrosivos (óleos com altos *IAT*) e com os mesmos parâmetros utilizados nos ensaios com as amostras revestidas. As taxas variam de 0,180 a 0,870 mm/ano para o aço 5%Cr-0,5%Mo, e de 0,200 a 0,440 mm/ano para o 9%Cr-1%Mo (BAPTISTA, 2004). Quanto aos aços inoxidáveis AISI 410 e AISI 316, eles apresentaram taxas de corrosão bem superiores às das amostras revestidas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , com valores entre 0,125 a 0,230 mm/ano (BAPTISTA, 2004).

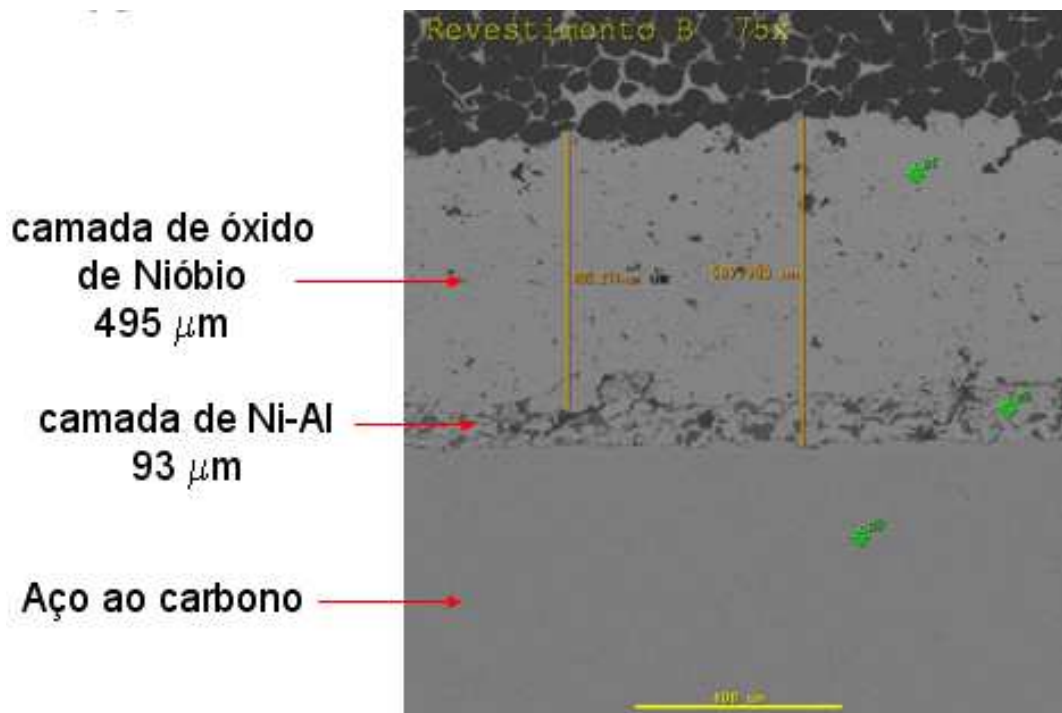
No caso da camada aspergida termicamente de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , o óxido formado já é altamente estável. A Figura 4.35 apresenta um detalhe da superfície do corpo-de-prova revestida com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (CARVALHO, 2004). Nesta Figura observa-se a distribuição das lamelas sobre a superfície, bem como a presença de pequenas partículas que podem ser oriundas de salpicos do material durante a sua projeção pelo fluxo de gases saindo da pistola de aspersão, sobre a superfície do substrato (CARVALHO, 2004).



**Figura 4.35-** Detalhe da superfície revestida com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (350x) CARVALHO, 2004).

A Figura 4.36 apresenta a morfologia da seção transversal do revestimento de com uma espessura de 588  $\mu\text{m}$ . Nota-se que a camada é homogênea e em algumas regiões é possível observar o contorno das lamelas (CARVALHO, 2004).





**Figura 4.36- Camada revestida com  $Nb_2O_5$  e espessura de 588  $\mu m$  (75x) (CARVALHO, 2004).**

Finalmente, Carvalho (2004) conclui que as amostras revestidas com  $Nb_2O_5$  são praticamente inertes em meios constituídos por petróleos naftênicos.

Resultados obtidos a partir de corpos-de-prova ensaiados em laboratório indicam que o  $Nb_2O_5$  não é atacado pelo enxofre e seus compostos, apresentando excelentes propriedades anticorrosivas na presença de meios sulfurosos (CARVALHO, 1998; MIRANDA, 2002).

Schultz e os professores Miranda e Carvalho (2003) desenvolveram estudos referentes à resistência à corrosão utilizando corpos-de-prova (100 x 200 mm) revestidos com  $Nb_2O_5$  inseridos em pré-aquecedores de ar rotativos de duas caldeiras da Central Termoeletrica da Unidade U-2200, na refinaria REDUC, comprovando em campo os resultados experimentais obtidos em laboratório, ou seja, a alta resistência deste revestimento à ação corrosiva do enxofre e seus compostos. Os pesquisadores prepararam corpos-de-prova em aço ao carbono sem revestimento e revestidos com  $Nb_2O_5$  por aspersão térmica à chama oxiacetilênica.

Os corpos-de-prova foram instalados internamente nos pré-aquecedores de ar rotativos (PAF), onde ficaram por aproximadamente 8 meses. A Figura 4.37 apresenta os corpos-de-prova de aço ao carbono preparados com revestimento de  $Nb_2O_5$ . Os corpos-de-prova foram riscados após aplicação do revestimento para furação dos estojos de fixação. Assim mesmo, não houve oxidação das regiões riscadas após 8 meses de teste no interior do pré-aquecedor.



**Figura 4.37- Corpos-de-prova de aço ao carbono revestidos e sem revestimento de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (SCHULTZ *et al.*, 2003).**

A Figura 4.38 apresenta os corpos-de-prova instalados dentro do PAF, na região dos gases frios. Constata-se que todos os cinco corpos-de-prova revestidos com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não apresentam sinais de oxidação. Observam-se também depósitos de sulfetos nos cestos do pré-aquecedor de ar (SCHULTZ *et al.*, 2003).



**Figura 4.38- Corpos-de-prova instalados internamente no PAF (SCHULTZ *et al.*, 2003).**

#### **4.11 PINTURAS COM TINTAS PIGMENTADAS COM PENTÓXIDO DE NIÓBIO**

A aplicação das tintas através da pintura é a técnica de proteção anticorrosiva mais adotada na indústria atual devido à sua simplicidade. As tintas são revestimentos não metálicos, constituídos por uma dispersão pigmentária em um meio aglomerante (resina) que, ao serem aplicados sobre uma superfície, após a secagem formam um filme ou película termoplástica ou termofixa dependendo do tipo de resina adotada (BODSTEIN, 2006).

Devido às propriedades de inércia química quanto à corrosão do pentóxido de nióbio em diversos meios, estão sendo desenvolvidas pesquisas com tintas pigmentadas com  $Nb_2O_5$  para aplicações na indústria do petróleo, segundo Patente Internacional registrada em nome do Prof. Miranda (COPPE- UFRJ) **Composições e Revestimentos à base de Nióbio, seus Óxidos e seu uso como Anticorrosivo** (PCT/BR/01/00111 09/2001; WO 02072712-A1 09/2002; EP01962500-3 US006992126B2). As tintas pigmentadas com  $Nb_2O_5$  adotam três espécies básicas de resinas:

- i) silicato de potássio;
- ii) etil silicato ou silicato de etila;
- iii) silicone (metil silicato).

Para estas tintas, utilizam-se como pigmentos pós à base de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  devido à sua elevada estabilidade em diversos meios corrosivos (BODESTEIN, 2006).

As tintas com resinas à base de silicone apresentam uma resistência térmica (até a temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) elevada combinada com alta dureza, flexibilidade, repelência à água, boa resistência química, alta taxa de cura e resistência ao choque térmico. Por sua vez, as resinas de silicato de etila caracterizam-se pela tolerância à alta umidade e baixa temperatura de aplicação junto com alta resistência térmica, porém necessitam de um maior tempo para alcançarem a resistência de manuseio (tempo de cura). Finalmente, as tintas pigmentadas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  à base de silicato de potássio apresentam uma baixa resistência térmica em temperaturas de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , com perda de aderência da tinta (BODESTEIN, 2006).

Dentre as formulações de tintas à base de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , aquela à base de silicato de etila foi a que apresentou melhores resultados em relação à qualidade do filme formado e à resistência à temperatura. Nas condições industriais de um pré-aquecedor de forno, observou-se que nas regiões mais ativas ao fenômeno de corrosão, isto é, nas “partes frias”, onde há a possibilidade de condensações ácidas, o comportamento da formulação com silicato de etila apresentou resultados bastante satisfatórios. (BODSTEIN, 2006; MIRANDA, 2007).

A principal vantagem da tinta pigmentada com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é a sua elevada resistência à corrosão em altas temperaturas (até  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) em diversos meios corrosivos como  $\text{SO}_2$  e óleos de *IAT* elevado, mesmo naqueles altamente agressivos, devido ao fato de o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ser inerte quimicamente nestes meios. Este fato, combinado com a alta resistência a temperaturas elevadas inerente ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , descortinam um promissor campo de aplicação futura para as tintas pigmentadas com nióbio na indústria petroquímica e química em geral (BODESTEIN, 2006; ASM, 2005).

O mecanismo de proteção corrosiva das tintas pigmentadas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é por potencial eletroquímico combinado com efeito de barreira. O nióbio caracteriza-se eletroquimicamente por uma fraca dissolução, ou seja, não gera íons em soluções aquosas, ao contrário de outros metais pouco nobres. Combinado com estas características, o nióbio reage rapidamente com o meio corrosivo, produzindo uma família de óxidos protetores, tanto em temperatura ambiente ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) quanto em altas temperaturas. Esta resistência ou inércia contra a dissolução dos óxidos formados pelo nióbio é a principal responsável pela sua alta eficiência para resistir aos ataques de meios corrosivos, mesmo os mais agressivos, tanto em temperatura ambiente, quanto em altas temperaturas (BODESTEIN, 2006). O diagrama termoquímico para altas

temperaturas do nióbio apresentado na Figura 4.39 comprova estas afirmações. O nióbio, tanto em temperatura ambiente quanto em temperaturas elevadas, não apresenta região de corrosão em seus diagramas de equilíbrio e, além disso, não forma sulfetos na presença de oxigênio (MIRANDA, 2009; BODESTEIN, 2006).

A aplicação destas tintas é a frio e pode ser executada no campo, constituindo uma solução mais barata do que o uso de revestimentos com aço inoxidável, por exemplo. São empregadas em equipamentos que operam com gases corrosivos, com substâncias submetidas a altas temperaturas ou reagentes químicos e em atmosferas industriais, principalmente nas indústrias químicas, do petróleo e petroquímicas (MIRANDA, 2009).

Um típico exemplo de potencial aplicação das tintas pigmentadas com  $Nb_2O_5$  diz respeito ao revestimento de aços ao carbono comuns, em substituição aos aços inoxidáveis austeníticos em equipamentos de processo, com o aço ao carbono apresentando melhores usinabilidade e soldabilidade, além de ser mais facilmente conformado do que os aços inoxidáveis austeníticos.

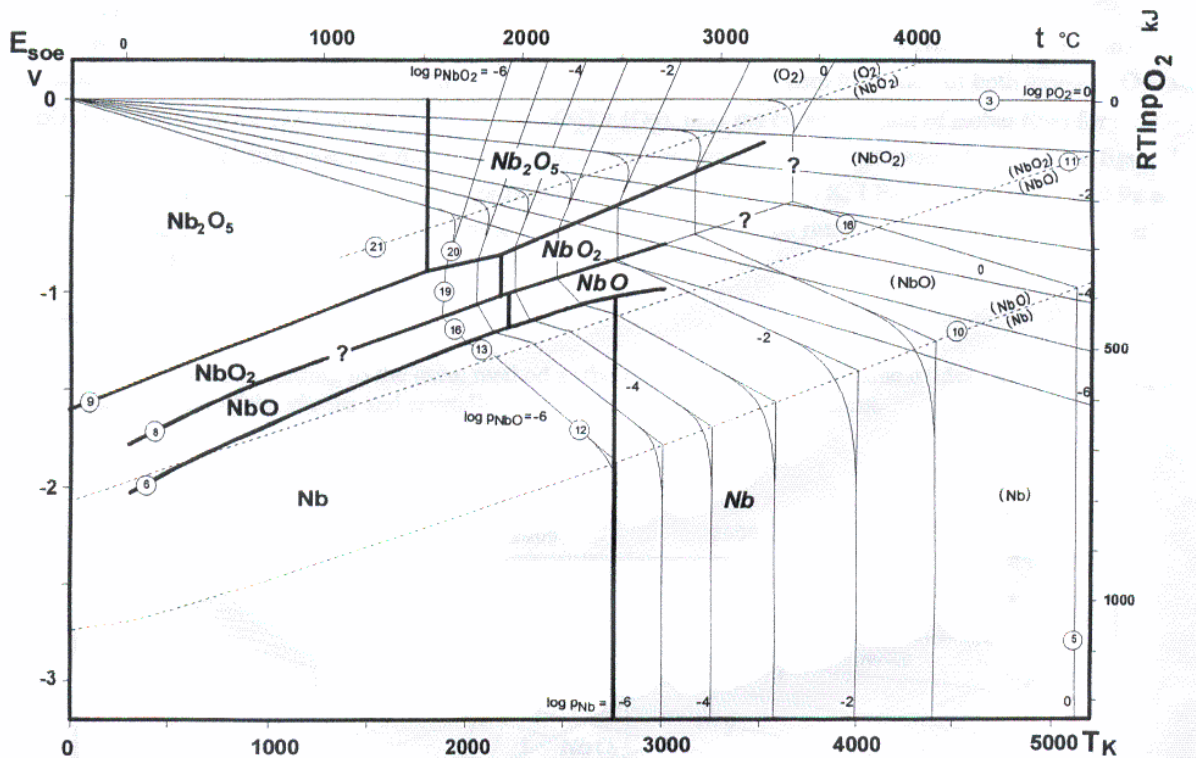
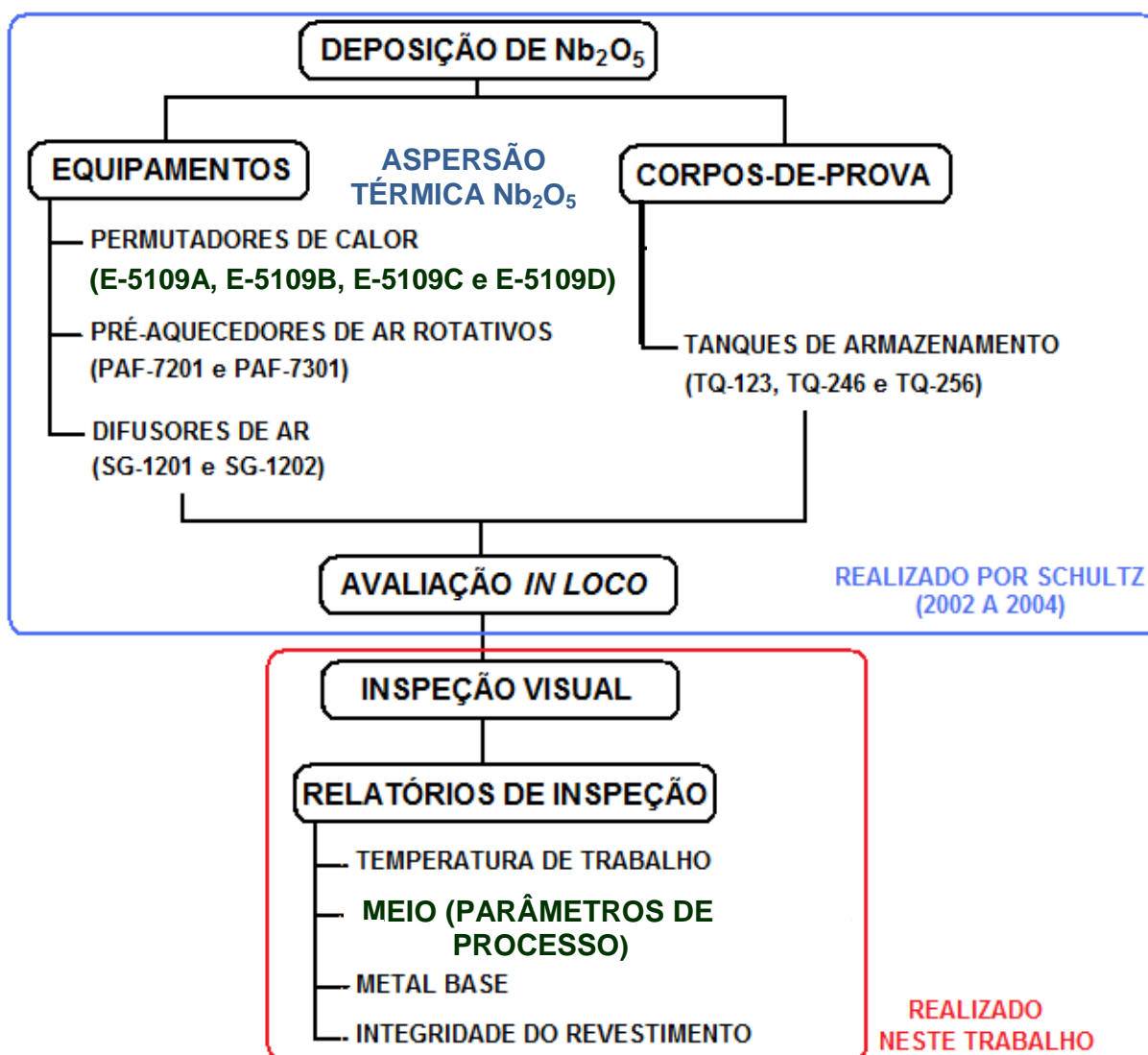


Figura 4.39- Diagrama de Pourbaix em altas temperaturas para o Nióbio (MIRANDA, 2009 e BODESTEIN, 2006).

## 5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O diagrama esquemático da Figura 5.1 apresenta o procedimento experimental adotado neste trabalho.



**Figura 5.1- Procedimento experimental utilizado no desenvolvimento deste trabalho.**

Neste capítulo serão abordadas as metodologias experimentais desenvolvidas para a aplicação de revestimentos de pentóxido de nióbio em equipamentos na Refinaria Duque de Caxias (REDUC) da PETROBRAS. Este trabalho de pesquisa embrionário surgiu da colaboração entre a PETROBRAS e o Professor Miranda da COPPE (UFRJ). Os equipamentos (permutadores de calor – PE, difusores de ar de queimadores de caldeiras e pré-aquecedores de ar rotativos para fornos – PAF) foram revestidos internamente com  $Nb_2O_5$

pelo processo de aspersão térmica por chama oxiacetilênica. Adicionalmente, foram ensaiados corpos-de-prova (cupons) de aço ao carbono revestidos com  $Nb_2O_5$  *in loco*, em tanques de armazenamento, para avaliação da resistência deste revestimento frente às condições de serviço, comparativamente a corpos-de-prova recobertos por pintura à base epóxi, típica solução adotada na REDUC.

## 5.1 DEPOSIÇÃO DE $Nb_2O_5$

A aplicação do revestimento de pentóxido de nióbio nos equipamentos da Refinaria Duque de Caxias (REDUC) durante o período de 2002 a 2004 baseou-se na metodologia de pesquisa desenvolvida pelos professores Luiz Roberto Martins de Miranda e Ladimir José de Carvalho da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e foi executada pelo Engenheiro da PETROBRAS Marcelo Schultz. Esta técnica foi patenteada pelo Professor Miranda com o título de **Composições e Revestimentos à base de Nióbio, seus Óxidos e Ligas aplicados por Aspersão Térmica e seu uso como Anticorrosivo** (PCT/BR/02/00152 11/2002; WO 2004/022806-A1 03/2004; EP 02776627-8US).

O pó utilizado como consumível de  $Nb_2O_5$  foi adquirido da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Este consumível foi depositado por aspersão térmica à chama oxiacetilênica. Segundo Carvalho (2004) a composição nominal do  $Nb_2O_5$  é dada pela Tabela 5.1.

**Tabela 5.1- Composição nominal do  $Nb_2O_5$**

Componente	Concentração
$Nb_2O_5$	99,8%
Ta	1060 ppm
Ti	288 ppm
Fe	199 ppm
Si	106 ppm
P	< 50 ppm
S	< 20 ppm
C	< 30 ppm
Na	13 ppm
Sn	< 3 ppm

Os parâmetros utilizados para a deposição, segundo CARVALHO (2004) e SCHULTZ (2003) foram:

- i) bico de aspersão térmica RL 200: responsável pela queima da mistura gasosa de oxigênio (16,50 L/min) e acetileno (35,40 L/min), com pressões de 3,50 kgf/cm<sup>2</sup> e 0,84 kgf/cm<sup>2</sup> para o oxigênio e o acetileno, respectivamente;
- ii) distância de pulverização variou entre 140 e 165 mm, empregando-se uma pistola de aspersão térmica Terodyn System 2000;
- iii) granulometria do consumível variou entre 400 e 100 mesh (38µm a 150µm).

As superfícies dos substratos dos equipamentos revestidos com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram limpas por jateamento abrasivo com óxido de alumínio branco, com grana 30, e Alundum 38 A, obtendo-se uma superfície com grau de limpeza Sa3, segundo a norma NACE 1, com uma rugosidade adequada à adesão ao substrato. O processo de jateamento por pressão empregou uma pressão de trabalho de 0,69 MPa (100 psi), com uma distância do bocal ao substrato de 10 mm (CARVALHO, 2004).

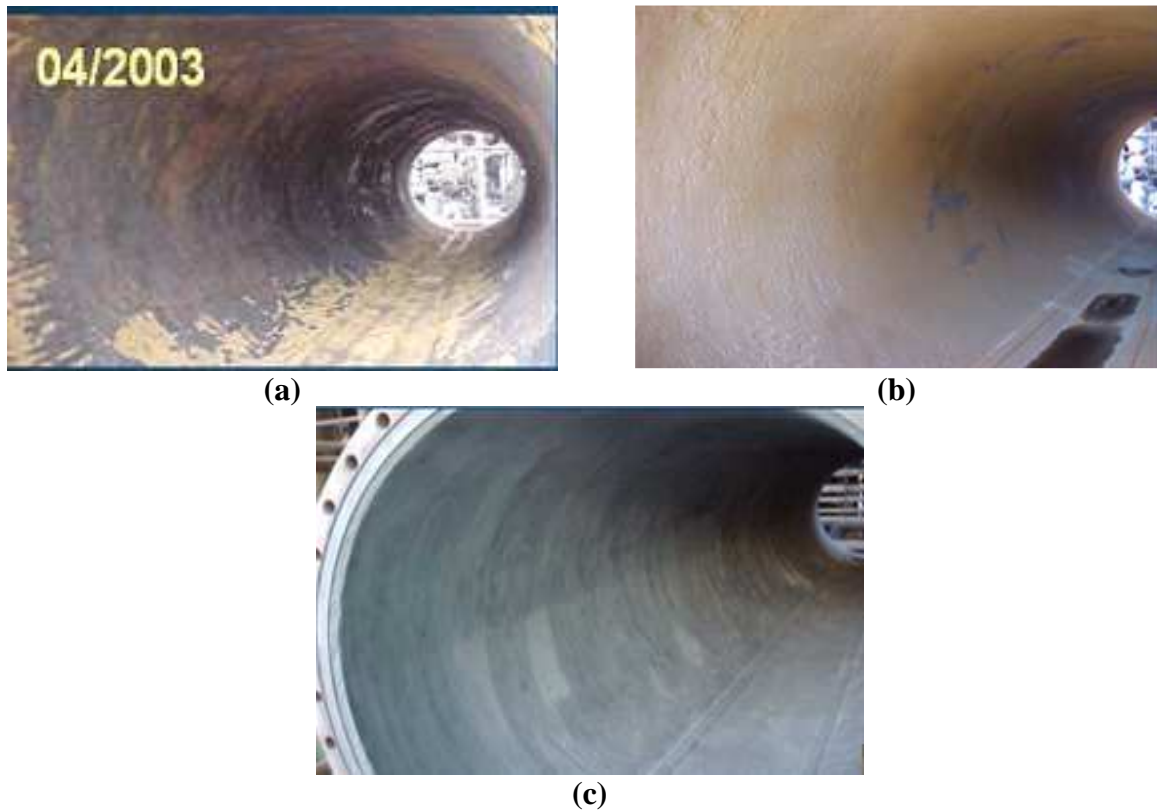
Após a limpeza da superfície do substrato de aço ao carbono por jateamento, aplicou-se uma camada intermediária, denominada de *bonder*, de níquel-alumínio a fim de proteger esta superfície limpa contra a corrosão atmosférica e melhorar as condições de ancoragem mecânica da camada de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 5.1.1 Aplicação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em Permutadores de Calor

Os permutadores de calor E-5109A, E-5109B, E-5109C e E-5109D da unidade REDUC da PETROBRAS foram revestidos com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por aspersão térmica à chama oxiacetilênica *in loco*.

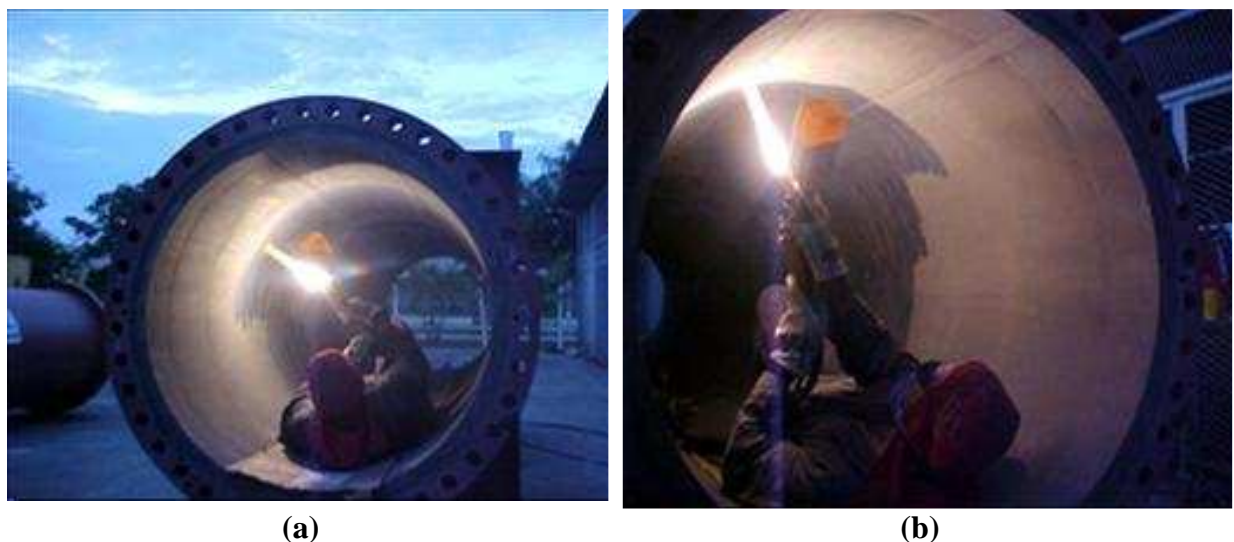
A Figura 5.2 (a) mostra a condição de abertura da superfície interna do casco do permutador E-5109C, após limpeza por vapor. Nota-se a presença não contínua do revestimento de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (regiões escurecidas), em meio à superfície metálica aparente do substrato, após oito meses de operação. A Figura 5.2 (b) apresenta a mesma superfície após preparo superficial por jateamento abrasivo por areia úmida. A Figura 5.2 (c) mostra a superfície interna do casco do permutador após o revestimento com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, aplicado sobre o *bonder* de níquel-alumínio (Ni-Al). O *bonder* protege o substrato de aço ao carbono da oxidação e melhora a ancoragem do revestimento (SCHULTZ, 2003).





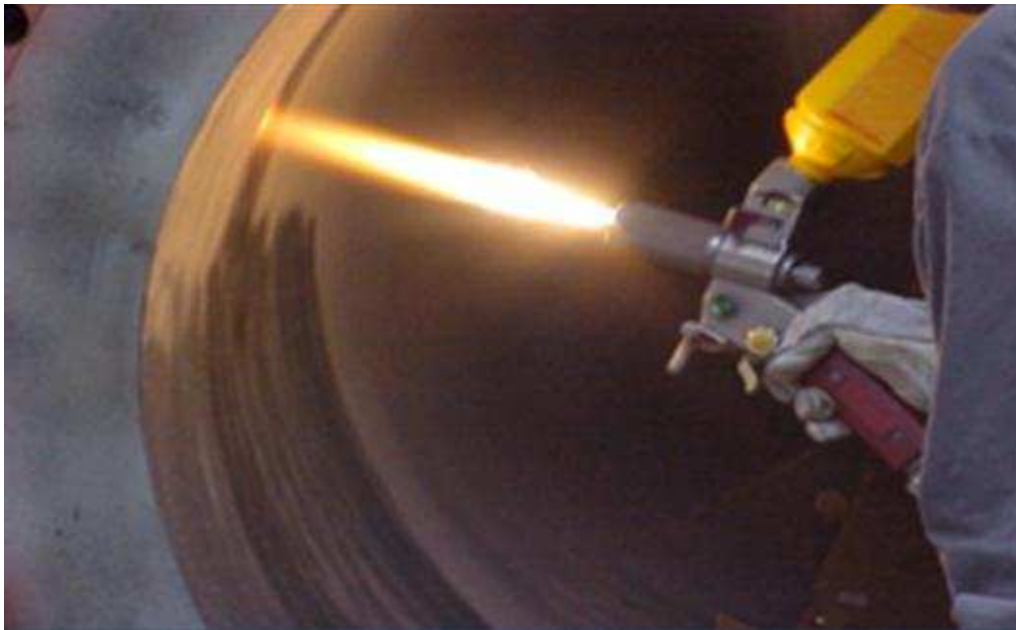
**Figura 5.2-** (a) Superfície interna do permutador de calor após a limpeza. (b) Superfície interna do permutador de calor após o jateamento mecânico. (c) Superfície interna após aplicação do revestimento sobre o *bonder* de Ni-Al (SCHULTZ, 2003).

A Figura 5.3 apresenta um operador durante a deposição de  $Nb_2O_5$  no permutador de calor.



**Figura 5.3-** Aplicação do filme de pentóxido de nióbio por aspensão térmica à chama oxiacetilênica (SCHULTZ, 2003).

Foi utilizada, durante esta deposição, uma pistola de aspersão Eutetic—Castolin com reservatório de partículas em pó (Figura 5.4). A Figura 5.5 mostra detalhes de peças dos permutadores de calor aspergidas com  $Nb_2O_5$  (tampo flutuante, boleado e detalhe do bocal do casco) (SCHULTZ, 2003). Nota-se a uniformidade aparente do revestimento aplicado sobre as superfícies das peças citadas.



**Figura 5.4- Pistola de aspersão térmica por chama oxiacetilênica (SCHULTZ, 2003).**

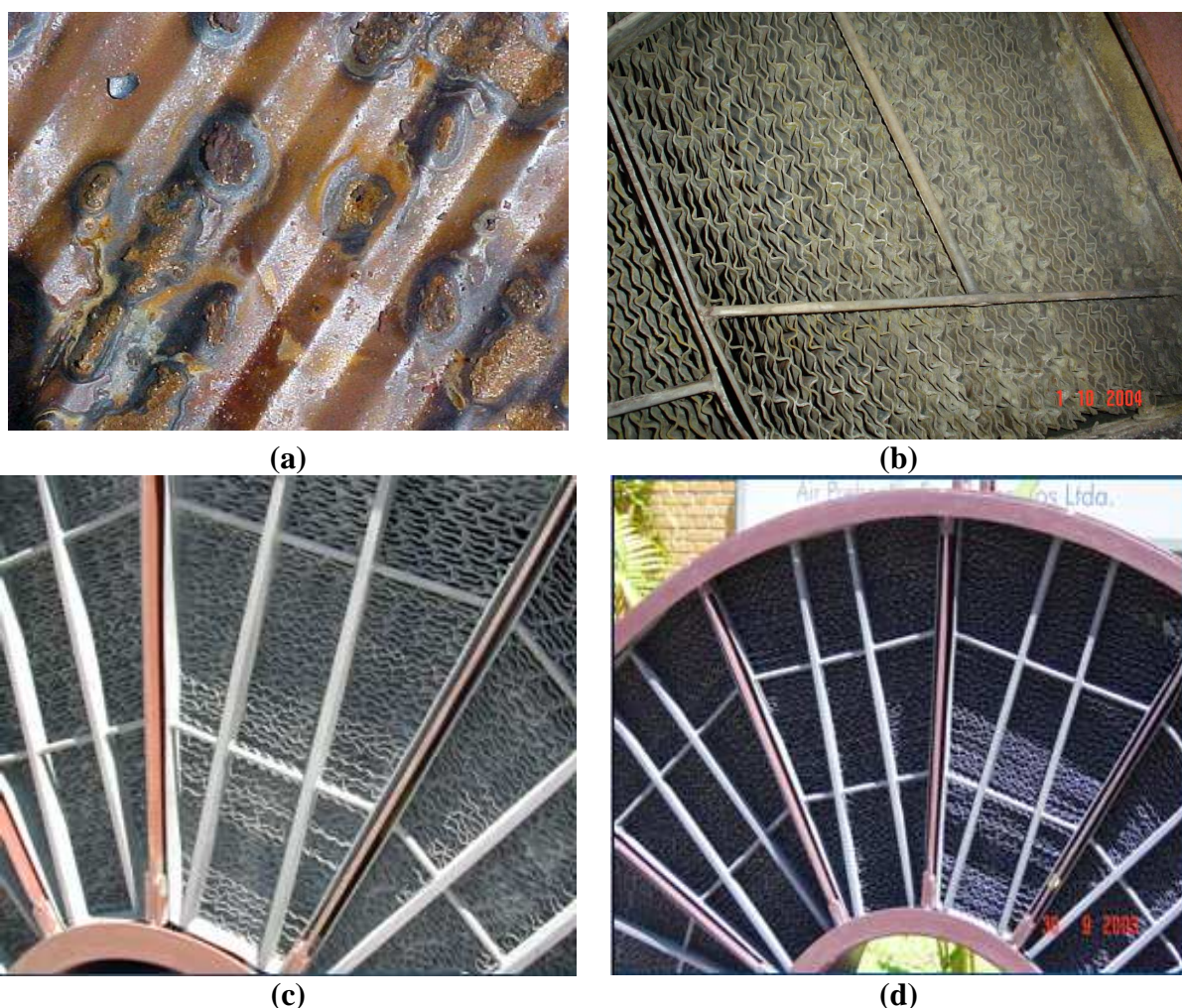


**Figura 5.5- Tampo flutuante, boleado e bocal após deposição do filme de  $Nb_2O_5$  (SCHULTZ, 2003).**

### 5.1.2 Aplicação de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ em Pré-Aquecedores de Ar Rotativos

Os pré-aquecedores de ar rotativos (*PAF*) de caldeiras da REDUC, PAF-7201 e PAF-7301 (unidades U-1220 de reforma catalítica e U-2200 da central termoelétrica) tiveram cestos recobertos com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  via aspersão térmica à chama, semelhante aos permutadores de calor.

A Figura 5.6 (a) apresenta o cesto do PAF 7201, com as suas placas de aço corrugadas após a limpeza por jateamento abrasivo. Em (b) observa-se o resultado da superfície após a aplicação  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por aspersão térmica à chama oxiacetilênica, e em (c) e (d) são mostradas as chapas de aço onduladas e revestidas montadas no rotor do pré-aquecedor rotativo, formando os cestos trocadores de calor (SCHULTZ, 2004).



**Figura 5.6-** Cesto do PAF (a) após limpeza por jateamento abrasivo, (b) revestido com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . (c) Detalhe da montagem das chapas revestidas e (d) após montagem das chapas revestidas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (SCHULTZ, 2004).

Nos pré-aquecedores rotativos a deterioração ocorre na presença de meio rico em  $\text{SO}_3$ , o qual provoca corrosão generalizada quando a temperatura do sistema fica abaixo do ponto de orvalho, ocorrendo a condensação da fase rica em ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a partir da mistura gasosa  $\text{SO}_3$  e vapor d'água (SCHULTZ *et al.*, 2003).

### 5.1.3 Aplicação de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ em Difusores de Ar dos Queimadores

Os difusores de ar dos queimadores de óleo combustível SG-1201 e SG-1202 da unidade de caldeira U-1320 da refinaria REDUC, em Duque de Caxias também foram revestidos com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A Figura 5.7 (a) mostra o difusor novo, (b) e (c) após a aspersão térmica do revestimento e (d) o difusor de ar montado com a lança do queimador.



(a)



(b)



(c)



(d)

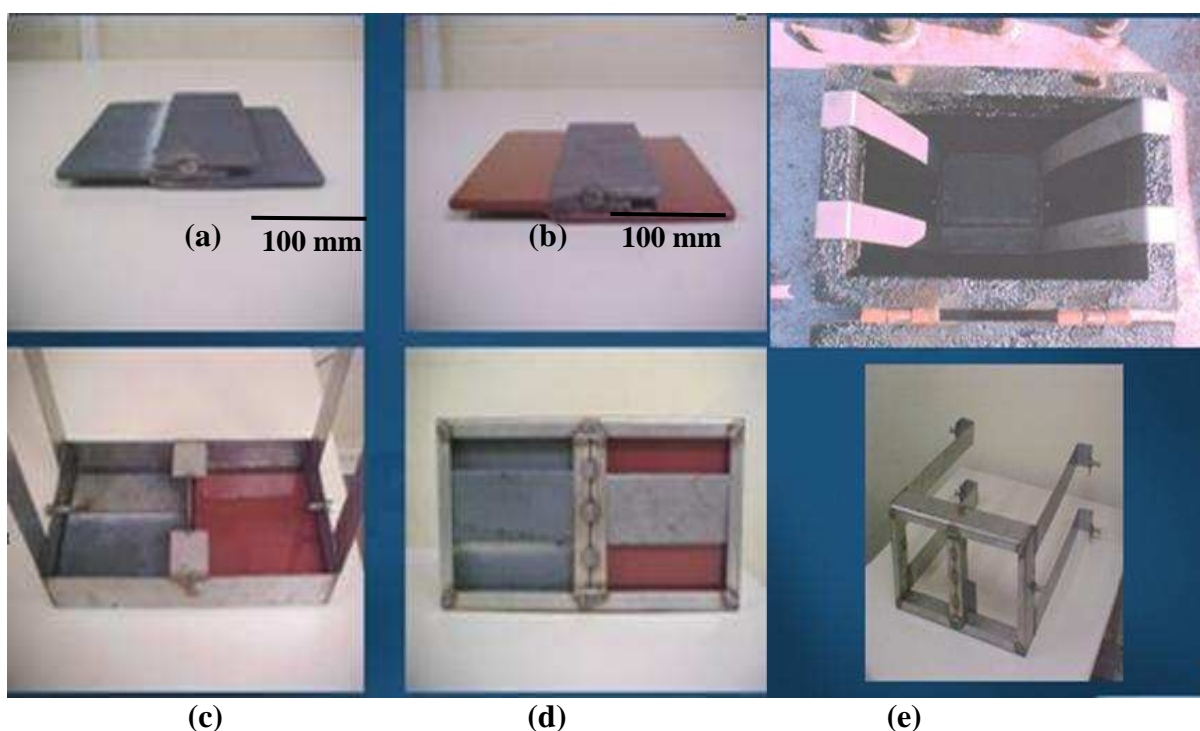
**Figura 5.7 – (a) Difusor de ar novo, (b) e (c) difusor de ar do queimador revestido com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  vista frontal e traseira, respectivamente, e (d) conjunto difusor de ar-lança do queimador (SCHULTZ, 2004).**

### 5.1.4 Aplicação de $Nb_2O_5$ em Tanques de Armazenamento

Nos tanques de armazenamento de derivados de petróleo, TQ-123, TQ-246 e TQ-256 da REDUC, foram colocados corpos-de-prova (300 x 300 mm) de aço ao carbono com e sem revestimentos de  $Nb_2O_5$  no interior, próximo ao teto, bem como, corpos-de-prova recobertos por pintura à base epóxi, típica solução adotada na REDUC, para serem comparados. Estes conjuntos foram suportados por cestos em aço inoxidável 304.

De maneira a simular o detalhe da montagem das chapas do teto do tanque sobre as vigas de sustentação, foram confeccionados corpos-de-prova conforme ilustrações na Figura 5.8. Assim, o sistema de chapas superpostas soldadas obtido visa reproduzir as frestas inerentes ao projeto do teto dos tanques.

Na avaliação do comportamento do revestimento de  $Nb_2O_5$ , analisaram-se corpos-de-prova com e sem revestimento de  $Nb_2O_5$ , conforme a Figura 5.8 (a) e (b), respectivamente. Os corpos-de-prova não niobizados foram pintados com tinta epóxi nas áreas externas à fresta. A Figura 5.9 apresenta dois corpos-de-prova revestidos com  $Nb_2O_5$ .



**Figura 5.8-** Detalhes dos corpos-de-prova com e sem revestimento de  $Nb_2O_5$  em (a) e (b), respectivamente. Disposições dos corpos-de-prova no cesto em (c) e (d). Detalhes do cesto e sua montagem no teto do tanque em (e) (SCHULTZ, 2004).



**Figura 5.9- Corpos-de-prova revestidos com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (SCHULTZ, 2004).**

## **5.2 AVALIAÇÃO *IN LOCO***

A avaliação *in loco* foi realizada durante os anos de 2002 até 2007. Os resultados estão registrados em relatórios de inspeção que tratam as condições gerais dos equipamentos objeto deste estudo, principalmente quanto a descontinuidades superficiais causadas por processos corrosivos.

Em permutadores de calor, Schultz (2003) cita a ocorrência de pites e corrosão alveolar nas paredes internas dos cascos que não tiveram a superfície protegida com o revestimento de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, bem como regiões com corrosão acentuada (ver Figura 6.1).

A respeito dos pré-aquecedores de calor rotativos em fornos não revestidos com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o mesmo autor reporta uma acentuada corrosão das suas chapas de aço corrugadas, ocorrendo o colapso do equipamento citado (ver Figura 6.12).

Em relação aos difusores de ar dos queimadores em caldeiras não revestidos com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Schultz (2003) comenta uma extrema deterioração sofrida pelos mesmos, resultante do ataque corrosivo do meio, levando a sua falha (ver Figura 6.17).

Finalmente quanto aos tanques atmosféricos de armazenamento, o autor citado registra a ocorrência de acentuada corrosão na chaparia não-revestida do teto destes equipamentos (ver Figura 6.20).

Todas estas informações, além de inúmeros registros fotográficos, serviram de base para a discussão dos resultados da avaliação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como revestimento protetor ao ambiente da indústria do petróleo.

### **5.3 INSPEÇÃO VISUAL**

A inspeção visual realizada nos equipamentos baseou-se em registros fotográficos contidos na documentação oficial de inspeção dos equipamentos estudados da REDUC, registrados no período de 2002 a 2009. Valeu-se desta ferramenta de análise devido a não-ocorrência de parada de quaisquer destes equipamentos no período de elaboração desta dissertação.

Com relação aos corpos-de-prova instalados nos tanques de armazenamento, a inspeção visual foi *in loco*. Os corpos-de-prova foram retirados destes tanques, em março de 2009, tendo sido desmontados e limpos no Laboratório de Corrosão da COPPE.

Durante a inspeção visual procurou-se identificar discontinuidades relevantes, tais como sinais de descolamento e desgaste no filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, áreas corroídas ou levemente oxidadas no substrato de aço ao carbono, dentre outras.

### **5.4 RELATÓRIOS DE INSPEÇÃO**

Os relatórios de inspeção fornecem o código de identificação do equipamento, com as datas de entrada e saída da parada para sua manutenção e inspeção, além de previsão para a parada futura. Informam também sobre parâmetros operacionais como fluido de trabalho, temperatura, pressão e especificações do material empregado em sua construção, além do seu histórico operacional.

Nos relatórios de inspeção, o inspetor e/ou profissional habilitado relata as ocorrências relevantes no equipamento, analisando as suas prováveis causas e propondo possíveis soluções a serem tomadas pela equipe de manutenção de cada unidade.

A partir destas informações fornecidas pelos relatórios de inspeção, propõe-se embasar a análise do comportamento do filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositado nos equipamentos já citados da REDUC.

## **6. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos a partir da coleta de dados de relatórios de inspeção sobre os equipamentos objetos deste estudo (permutadores de calor, pré-aquecedores de ar rotativos de fornos e difusores de ar dos queimadores), bem como em corpos-de-prova inseridos em tanques na REDUC. Estes dados compreendem uma documentação escrita e fotográfica referente às paradas de inspeção, além da inspeção visual dos corpos-de-prova realizada neste trabalho.

A partir destes dados, realizou-se uma análise do comportamento do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (utilizado como revestimento protetor em equipamentos de processo da REDUC) frente às condições de serviço. Os resultados, detalhados a seguir, evidenciaram sua habilidade de proteção anticorrosiva em aplicações onde o revestimento manteve-se íntegro durante as campanhas operacionais. Contrariamente, sinais de desgaste ou corrosão do substrato foram registrados para os casos em que a integridade do revestimento foi afetada.

### **6.1. ANÁLISE DOS EQUIPAMENTOS DA REDUC REVESTIDOS COM $\text{Nb}_2\text{O}_5$**

A análise consistiu inicialmente na comparação da estrutura dos equipamentos com e sem revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na situação enfrentada pelos mesmos quanto à degradação em aplicações usuais em refino. Esta análise baseou-se em relatórios de inspeção e registros fotográficos oficiais executados por profissionais habilitados da PETROBRAS, lotados na refinaria REDUC, em Duque de Caxias, RJ.

Procurou-se verificar a existência de sinais de desgaste devido à abrasão mecânica, bem como evidências de zonas ou pontos de corrosão, devido ao ataque do meio sobre estas estruturas. Foram avaliados também sinais de descolamentos ou desprendimentos do filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  depositado em função de esforços trativos excessivos sobre o mesmo. Finalmente, analisou-se a presença ou não de trincas no revestimento devido à ação de tensões térmicas ou a esforços elevados de tração ou compressão.



### 6.1.1 Permutadores de Calor

Foram avaliados os permutadores de calor da unidade de destilação atmosférica e a vácuo U-1510 da refinaria REDUC. Estes permutadores estão sujeitos à corrosão naftênica, por sulfetos e cloretos presentes na corrente de óleo do topo da torre de destilação atmosférica. Neles entram vapor e hidrocarbonetos aquecidos em torno de 115 °C, que circulam do lado do seu casco, e a água de resfriamento com aproximadamente 22 °C, que circula pelo interior dos tubos do feixe (REDUC, 2007a).

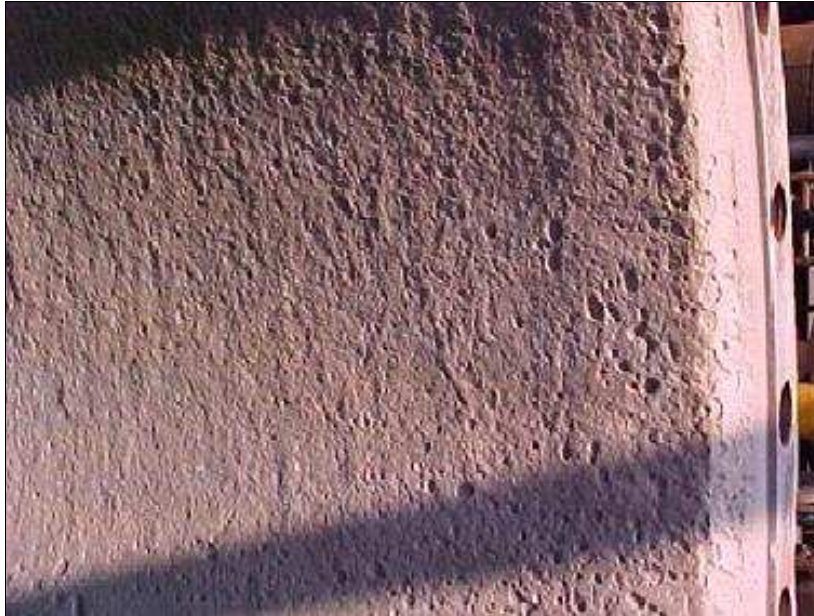
A Tabela 6.1 apresenta os principais parâmetros operacionais dos permutadores de identificação E-5109A, E-5109B, E-5109C e E-5109D. Segundo dados técnicos, estes permutadores de calor (casco, cabeçote boleado, carretel e tampo do espelho flutuante) são manufaturados de aço ao carbono ASTM A-285-C (0,28% C, 0,90% máx. Mn) (REDUC, 2007a).

**Tabela 6.1- Parâmetros operacionais para permutadores de calor- REDUC**

<b>Parâmetro</b>	<b>Lado do casco</b>	<b>Lado dos tubos</b>
Pressão de serviço (kgf/cm <sup>2</sup> )	1,48	5,00
Temperatura de serviço entrada (°C)	115,60	22,20
Temperatura de serviço saída (°C)	37,80	43,30
Fluido	Vapor e hidrocarboneto	Água de resfriamento

Estes permutadores (diâmetro de 1 m e comprimento de 6m) investigados foram revestidos com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por aspensão térmica à chama oxiacetilênica *in loco* e permaneceram em operação de janeiro de 2004 a dezembro de 2007, quando se procedeu a uma inspeção interna nos mesmos. Isto significa que estes permutadores de calor estiveram expostos aos mecanismos de degradação durante 4 anos.

A Figura 6.1 mostra o estado do casco do permutador de calor sem aplicação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Observa-se sua superfície interna de elevada rugosidade, provavelmente causada pelo ataque corrosivo do meio de vapor e hidrocarboneto. Esta superfície, observada após a limpeza por vapor, sugere a presença de porosidades, possivelmente devidas a uma corrosão alveolar generalizada (REDUC, 2002).



**Figura 6.1- Foto da parede interna do casco do permutador de calor antes da aplicação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , inspeção em 28/04/2002 (REDUC, 2002).**

As Figuras 6.2 a 6.5 apresentam fotografias do lado interno do casco do permutador de calor E-5109C, o qual foi revestido com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Estes registros fotográficos foram obtidos após a limpeza do casco por vapor (REDUC, 2007a).



**Figura 6.2- Foto da parede interna do casco, mostrando abertura para entrada de fluido, inspeção em 07/12/2007 (REDUC, 2007a).**

Na Figura 6.2 constata-se a superfície interna do casco levemente oxidada próxima ao bocal de entrada do óleo (seta azul), e possivelmente algumas marcas são resultantes de processos oxidantes de campanhas anteriores à aplicação do filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na parada para

inspeção e manutenção do permutador de calor em janeiro de 2004. Pode-se observar ainda que o revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  não se manteve íntegro após estes quatro anos de operação do permutador de calor. Constata-se a presença deste revestimento apenas em algumas regiões (exemplificadas pelas setas amarelas).

Inúmeras causas podem ser consideradas para o baixo desempenho do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , isoladas ou em conjunto. Entre as possíveis hipóteses, citam-se o desgaste do revestimento devido, provavelmente, à erosão causada pelo escoamento excessivamente turbulento do óleo em condições operacionais diferentes daquelas especificadas para o processo do permutador; dificuldades inerentes à aplicação do revestimento em campo e, ainda, a falta de aderência do revestimento, devido às condições iniciais da superfície do permutador de calor. Com relação a esta última possível causa, de fato, se a Figura 6.1 for observada, pode-se notar uma superfície de elevada rugosidade com características de corrosão alveolar generalizada. Logo, se não foi executada uma limpeza com um acabamento adequado da superfície, a aderência do revestimento pode ter sido prejudicada. Porém, sem uma avaliação mais aprofundada da microestrutura deste material do casco, é difícil se apresentar uma resposta conclusiva.

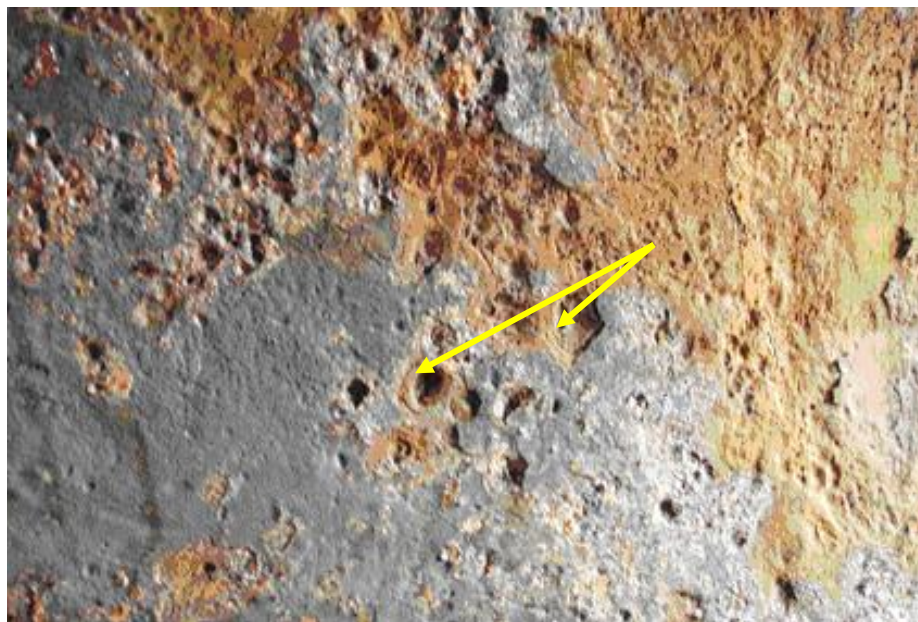
Deve ser ressaltado que todas estas suposições podem ainda ter ocorrido em conjunto, não sendo possível, com as análises efetuadas, afirmar conclusivamente sobre a causa dominante no processo de deterioração do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Um fato importante que deve ser frisado é que o substrato fica permanentemente exposto à ação corrosiva do meio constituído por óleos com elevados *IAT* e altos teores de compostos de enxofre (S), tais como gás ou ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), sulfetos ( $\text{R}_1\text{-S-R}_2$ ), dissulfetos ( $\text{R}_1\text{-SS-R}_2\text{O}_5$ ) e mercapthans ( $\text{R-SH}$ ), além de cloretos, os quais causam a degradação do mesmo.

Na Figura 6.3 observam-se inúmeros pites (setas amarelas) na superfície interna do casco do mesmo permutador e, ainda, algumas regiões mais escuras íntegras do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A partir de relatórios de inspeção deste equipamento, é possível inferir que as cavidades (marcas) indicativas dos pites tenham surgido pela ação do ácido naftênico e/ou ataque por cloreto em campanhas anteriores à parada em janeiro de 2004. Isto é, as marcas devido à degradação deste material do permutador de calor são anteriores à aplicação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , que ainda nestas condições foi aplicado. Salienta-se, mais uma vez, que se os cuidados

de limpeza e adequação da superfície não forem tomados, a aderência do revestimento pode ficar comprometida.

A segunda hipótese para a perda de integridade do revestimento de  $Nb_2O_5$  seria o seu desgaste, provocado por algum descontrole operacional durante o refino do óleo. Por exemplo, processamento de óleos com alto *IAT* ou variações na velocidade de escoamento ou temperatura do óleo, submetendo o revestimento a condições operacionais mais severas.

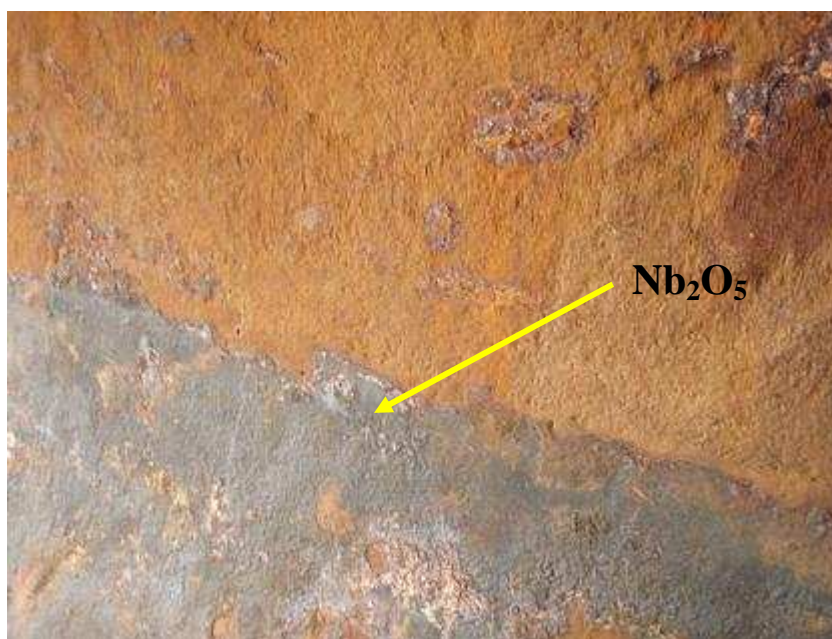


**Figura 6.3-** Detalhe da parede interna do casco apresentando corrosão por pites, inspeção em 07/12/2007 (REDUC, 2007a).

Outra possibilidade seria a presença de trincas e porosidades no revestimento que levariam ao seu colapso ou deficiência da coesão entre lamelas. Porém, apenas uma análise investigativa da microestrutura poderia responder a este questionamento. Segundo Mariano *et al.* (2007), quando da deposição de Nb, que se oxida e efetivamente se deposita na forma de óxidos, preponderantemente,  $Nb_2O_5$  a microestrutura do revestimento tende a ficar pouco comprometida, com porosidades (diminutas) e algumas trincas interlamelares (**Figura 4.34** do item **4.10**). Outro fato, questionado no parágrafo anterior, a adesão do revestimento ao substrato de aço ao carbono, também pode ter sido comprometida, como explicitado anteriormente. Por fim, além destas causas, provavelmente a limpeza por vapor do casco tenha contribuído para a deterioração desse revestimento.

A Figura 6.4 apresenta outra fotografia da parede interna do casco do permutador de calor E-5109C com uma região escura (indicada pela seta amarela), não-oxidada, revestida

com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e outra com corrosão uniforme leve devido ao descolamento do revestimento, o qual expôs o substrato à ação corrosiva do meio.



**Figura 6.4- Detalhe da parede interna do casco com região niobizada e com corrosão leve, inspeção em 07/12/2007 (REDUC, 2007a).**

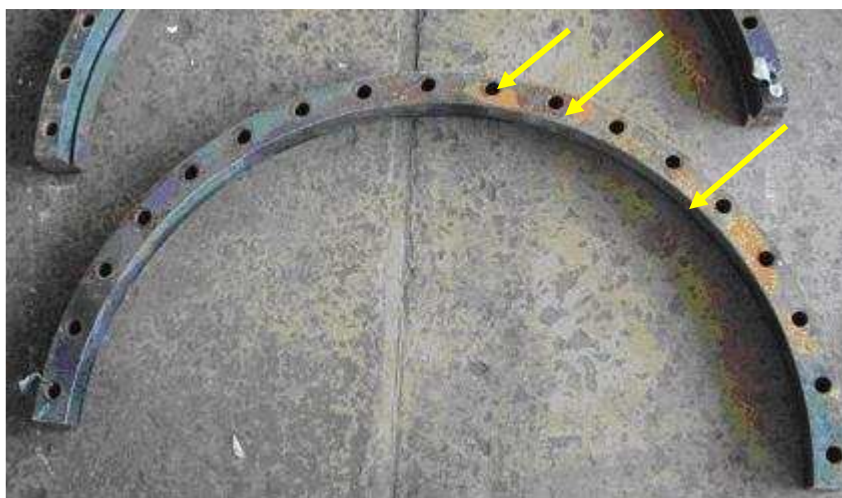
Na Figura 6.5 observam-se anéis bipartidos revestidos com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Nota-se que o revestimento está íntegro em boa parte da superfície destes anéis. Em apenas algumas regiões constata-se uma leve oxidação uniforme e superficial (indicadas pelas setas amarelas).

Segundo as características observadas nesta fotografia, pode-se supor que, devido à oxidação ser localizada em algumas regiões destes anéis, possivelmente uma corrosão por frestas tenha sido o mecanismo responsável por estes danos superficiais. Pode-se destacar que a corrosão por frestas em materiais revestidos geralmente se inicia devido a uma descontinuidade no revestimento/substrato, por exemplo, em partes próximas a cantos vivos, ou ainda irregularidades, como no caso de furos para a fixação de parafusos. A corrosão por frestas só ocorre em virtude de uma aeração diferencial entre a superfície (revestimento) e o substrato.

Esta aeração pode ter ocorrido não apenas em função da geometria da peça, mas também devido à porosidade e presença de trincas no revestimento (como explicitado na **Figura 4.34** por Mariano et al., 2007). De fato, na Figura 6.5 nota-se uma maior concentração de corrosão próxima a região de fixação destas hastes (indicadas pelas setas amarelas), uma

região de possível descontinuidade, conforme tenha sido executada a aplicação do revestimento.

Por outro lado, na região em que o revestimento apresenta-se com maior integridade, pelo menos até o momento, pode-se observar que ocorreu uma proteção do substrato, em virtude das características, por exemplo, de inércia química e passividade com o meio, descritas por Carvalho (2004). Porém, não se pode afirmar que, após um maior período de exposição deste material, a corrosão não terá lugar nesta região, em virtude das características do revestimento, da geometria da peça e dos requisitos do processo de aspersão térmica.



**Figura 6.5- Anéis bipartidos revestidos com  $Nb_2O_5$ , inspeção em 07/12/2007 (REDUC, 2007a).**

As Figuras 6.6 a 6.11 apresentam fotografias do permutador de calor E-5109 D. Estas fotografias referem-se à inspeção realizada na REDUC em 30 de julho 2007. Este equipamento operou desde janeiro de 2004 até outubro de 2007 (data da inspeção) com o revestimento de  $Nb_2O_5$ , portanto, mais de três anos de operação.

A Figura 6.6 mostra o revestimento de  $Nb_2O_5$  com algumas regiões deterioradas, onde o substrato exposto apresenta sinais de oxidação leve, sem perda aparente de material do casco. Uma das causas prováveis do mau desempenho da camada revestida seria o escoamento turbulento do óleo, provocando uma deterioração localizada do revestimento com a exposição do substrato ao meio corrosivo sem perda de material. Outra possibilidade seria uma deficiente ancoragem do revestimento sobre o substrato.



**Figura 6.6- Detalhe do revestimento de  $Nb_2O_5$  com regiões do substrato de aço oxidadas, inspeção em 31/10/2007 (REDUC, 2007b).**

A Figura 6.7 apresenta a superfície interna do casco recoberta pelo revestimento de  $Nb_2O_5$  e algumas regiões levemente oxidadas (seta amarela). Nestas regiões, possivelmente o eletrólito permeou o revestimento através de porosidades, dentre outros possíveis defeitos, atingindo o substrato e oxidando-o.



**Figura 6.7 - Detalhe do revestimento de  $Nb_2O_5$ , inspeção em 31/10/2007 (REDUC, 2007).**

As Figuras 6.8, 6.9 e 6.10 apresentam outras regiões do casco, nas quais se observam que ocorreu o desprendimento do revestimento de  $Nb_2O_5$ , expondo o substrato ao meio

corrosivo, apresentando indicações de corrosão localizada. Pode-se supor, mais uma vez, que i) o fluxo turbulento do fluido interno ao permutador foi excessivo e ocasionou o desprendimento do revestimento; ii) o revestimento não apresentou a aderência suficiente as solicitações, devido a suas próprias características de baixa adesão (CARVALHO, 2004); iii) a base do substrato não estava adequadamente preparada para receber este revestimento.

Estas suposições podem ainda ter ocorrido em conjunto, deixando o substrato exposto e susceptível à corrosão, da forma que se apresenta, localizadamente.

Salienta-se que, de acordo com o histórico do equipamento, as indicações do processo corrosivo no substrato ocorreram em campanhas operacionais anteriores a 2004, quando a superfície interna do casco do equipamento referido ainda não havia sido revestida.

Nas fotografias do permutador de calor das Figuras 6.3 a 6.10 pode-se constatar que nas regiões onde o revestimento de  $Nb_2O_5$  apresentou-se íntegro, não foi possível, macroscopicamente, identificar sinais de oxidação ou corrosão. Porém, é necessário ressaltar que isto não significa que estas regiões não sofreram ataque pelo meio.

Para de fato afirmar-se a efetividade do revestimento de  $Nb_2O_5$  faz-se necessária uma avaliação da microestrutura dos materiais (substrato e revestimento). Isto poderia ser feito analisando-se micrograficamente corpos-de-prova de mesmo material do casco, revestidos em processo de aspersão térmica idêntico, instalados no interior do permutador. Ou ainda, poder-se-ia realizar estudos do levantamento de curvas do potencial de oxidação deste conjunto substrato/revestimento, nos diferentes meios investigados



**Figura 6.8-** Substrato de aço ao carbono exposto e corroído devido à falha do revestimento niobizado, inspeção em 31/10/07 (REDUC, 2007b).





**Figura 6.9-** Regiões descoladas do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , expondo o substrato de aço ao carbono, inspeção em 31/10/2007 (REDUC, 2007b).



**Figura 6.10-** Descascamento do revestimento expondo o aço à corrosão, inspeção em 31/10/2007 (REDUC, 2007b).

### **6.1.2. Pré-aquecedores de Ar Rotativos de Fornos**

Os pré-aquecedores de ar rotativos de fornos, responsáveis em pré-aquecer o ar de combustão a partir do reaproveitamento da energia térmica contida nos gases de combustão, são construídos em aço corten ASTM A 242 SAC 50 (0,15% máx. C, 1,00% máx. Mn, 0,20% mín. Cu), resistente à corrosão atmosférica, é empregado nas chapas corrugadas da parte fria e nas chapas de vedação e divisora radial. Para as demais chapas, como as corrugadas da parte

quente e as carcaças da parte quente e fria, utiliza-se o aço A-285-C (0,28% C, 0,90% máx. Mn).

A Tabela 6.2 apresenta os principais parâmetros operacionais do pré-aquecedor rotativo do forno da unidade de destilação atmosférica e a vácuo U-1210 (REDUC, 2005).

**Tabela 6.2- Parâmetros operacionais para pré-aquecedor de ar- U 1210 REDUC**

<b>Parâmetro</b>	<b>Lado frio (saída de gás/entrada de ar)</b>	<b>Lado quente (entrada de gás/saída de ar)</b>
Pressão de operação	160 mm H <sub>2</sub> O /120 kgf/cm <sup>2</sup>	-60 mm H <sub>2</sub> O/80 kgf/cm <sup>2</sup>
Temperatura de serviço (°C)	167/50	393/379
Fluido	Gás de combustão e ar atmosférico	Gás de combustão e ar quente

A Figura 6.11 apresenta um cesto da parte fria do pré-aquecedor de ar rotativo do forno da central termoelétrica da unidade U-2200 da REDUC. A partir da análise desta figura pode-se observar como ocorre a corrosão das folhas de aço corrugadas sem a proteção de um revestimento. Segundo Schultz *et al.* (2003) estas folhas de aço corrugadas foram corroídas pela ação do ácido sulfúrico. De fato, o enxofre está presente nos gases de combustão resultantes da queima do combustível pelos queimadores do forno. Os compostos à base de enxofre como o SO<sub>2</sub> são oxidados pelo oxigênio presente na atmosfera do forno formando SO<sub>3</sub>, o qual reage por sua vez com H<sub>2</sub>O<sub>vapor</sub>, produzindo o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), condensando-se sobre a chaparia do pré-aquecedor quando a temperatura for menor que a de ponto de orvalho, corroendo-a generalizadamente. Outro mecanismo de ataque corrosivo que ocorre nestas chapas é o por corrosão em altas temperaturas

Visando-se a proteção contra a corrosão deste material dos pré-aquecedores de ar rotativos de fornos foi executada a deposição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nas chapas corrugadas deste equipamento.

As Figuras 6.12, 6.13 e 6.14 apresentam fotografias das chapas corrugadas revestidas com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Estas chapas pertencem ao pré-aquecedor de ar rotativo de forno PAF 216 da unidade de destilação atmosférica e a vácuo U-1210.

As fotografias foram realizadas durante a inspeção interna e externa na REDUC em dezembro de 2005 e setembro de 2006.



**Figura 6.11- Chapas de aço corrugadas não revestidas do pré-aquecedor atacadas pelo ácido sulfúrico (SCHULTZ, 2003).**

Na Figura 6.12 pode-se observar que houve o descolamento do revestimento de  $Nb_2O_5$  do substrato de aço ao carbono das chapas corrugadas do pré-aquecedor do forno (0,8x0,6 m). Não é possível constatar nesta figura a presença de corrosão do substrato, com perda de material. Possivelmente este substrato não corroeu em função de, apesar do descolamento localizado do revestimento, ter ocorrido uma proteção do revestimento de  $Nb_2O_5$ , dificultando a corrosão do substrato.

Por outro lado, deve-se considerar o motivo do descolamento do revestimento. Poder-se-ia supor que fatores como peculiaridades do processo e a baixa adesão do revestimento ao substrato tenham sido responsáveis. Quanto ao processo, provavelmente as altas temperaturas e escoamento turbulento dos gases de combustão fluindo entre as chapas corrugadas revestidas tenha sido um fator determinante. Já a ineficiente adesão do revestimento de  $Nb_2O_5$  ao substrato de aço ao carbono, como citado anteriormente por Carvalho (2004), junto ao projeto das chapas pode ter sido outro fator crítico que contribuiu para o descolamento do revestimento.



**Figura 6.12- Aspecto desfolhado do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  das chapas corrugadas, inspeção em setembro de 2006 (REDUC, 2006).**

Na Figura 6.13 pode-se verificar que houve um descolamento do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em algumas chapas, mais evidente na última, além de um depósito de um material amarelo-esverdeado na região inferior das chapas. Já, na região superior das chapas corrugadas, evidencia-se a formação de um material de coloração vermelha, possivelmente um óxido. O descolamento do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pode ter ocorrido devido aos mesmos fatores citados na avaliação da Figura 6.12.



**Figura 6.13- Detalhe do cesto localizado na face de saída de ar quente da colméia com as chapas de aço corrugadas revestidas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , inspeção em dezembro de 2005 (REDUC, 2005).**

Semelhante à Figura 6.12, neste caso não se observa evidências de corrosão intensa do substrato das chapas corrugadas, mesmo com o descolamento do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . As possíveis causas para isto já foram citadas na explicação da Figura 6.12.

Na figura 6.14 constata-se a presença de depósitos óxidos tanto nas chapas superiores quanto nas inferiores do cesto do pré-aquecedor de ar rotativo, porém sem sinais aparentes de oxidação nas chapas corrugadas.



**Figura 6.14-** Cesto com depósitos de óxidos de enxofre nas chapas superiores de aço corrugadas revestidas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , inspeção em dezembro de 2005 (REDUC, 2005).

Em função das características dos materiais depositados sobre as chapas corrugadas das Figuras 6.13 e 6.14, pode-se inferir que, possivelmente, o material de coloração mais avermelhada é um óxido de ferro produzido pela corrosão da chaparia não-protégida do pré-aquecedor de ar. Quanto ao material de coloração amarelo-esverdeada, sugere-se tratar de compostos ligados ao enxofre, tendo em vista que este elemento se faz presente durante a queima do combustível. Em função da coloração, pode referir-se a enxofre puro ou ainda sulfato de ferro II ou III. Ressalta-se que para se ter a certeza do tipo de depósito que está sendo formado, seria necessária a coleta e análise do mesmo, por exemplo, por difração de raios X, identificando-se a mineralogia destas fases.

A Figura 6.15 apresenta um cesto com as placas corrugadas revestidas com o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sem descolamento aparente do revestimento e com o substrato de aço ao carbono sem

evidências de corrosão. Nota-se apenas a deposição de óxidos de coloração vermelha, conforme já comentado nas figuras anteriores.



**Figura 6.15- Cesto com chapas revestidas com  $Nb_2O_5$ , inspeção em dezembro de 2005 (REDUC, 20005).**

Nas fotografias das chapas dos cestos dos pré-aquecedores de ar rotativos de fornos (Figuras 6.12 a 6.15) pode-se constatar que nas regiões onde o revestimento de  $Nb_2O_5$  apresentou-se íntegro, isto é, sem descolamento, não foi possível, macroscopicamente, identificar sinais de corrosão do substrato, após três anos de operação. Porém, observou-se o depósito de materiais, possivelmente óxido de ferro e sulfeto de ferro (II ou III) ou ainda enxofre, indicando que regiões não revestidas com  $Nb_2O_5$  sofreram degradação pelo meio. Para afirmar a efetividade do revestimento de  $Nb_2O_5$  seria necessária uma avaliação da microestrutura dos materiais: substrato, revestimento e depósitos.

### **6.1.3 Difusores de Ar dos Queimadores**

A Figura 6.16 apresenta um difusor de ar da caldeira SG-1201, da REDUC, fabricado em aço ao carbono A-285-C. Pode-se observar que este difusor está totalmente comprometido pela corrosão, com acentuada perda de material, comprometendo estruturalmente o difusor devido à perda de paletas de difusão.

Na Figura 6.17 apresenta-se o difusor de ar da caldeira 1202 montado no bico queimador, também de aço ao carbono A-285-C, severamente atacado pelo meio, com evidente perda de espessura (material).

Estas inspeções foram realizadas durante a parada da caldeira em maio de 2003, após 2,5 anos de operação (REDUC, 2003).



**Figura 6.16- Difusor de ar corroído com acentuada perda de material (REDUC, 2003).**



**Figura 6.17- Difusor de ar não-revestido com corrosão generalizada e com perda de espessura, inspeção em maio de 2003 (REDUC 2003).**

Uma das principais formas de corrosão presentes nos difusores é a oxidação em altas temperaturas. Outra forma é a corrosão por deposição de cinzas fundidas contendo pentóxido de vanádio, resultantes da queima de óleo combustível, conforme reportado por Verges (2008). Um terceiro mecanismo existente é o de corrosão-erosão, devido à presença de finos de refratários na atmosfera do forno ou caldeira, além da corrosão do aço em altas temperaturas. Adicionalmente, no caso de descontrole na injeção de óleo combustível no queimador, pode ocorrer a sua deposição sobre o difusor de ar com sua conseqüente queima, deteriorando o difusor consideravelmente.

No caso destes difusores estima-se que tenha ocorrido a corrosão-erosão do material. A considerável perda de massa ocorreu, provavelmente, devido à ação erosiva das partículas sólidas de elevada abrasividade (finos de refratário, silicatos) presentes nos gases de combustão. Já a deterioração por corrosão ocorreu, presumivelmente, devido às altas temperaturas de queima da mistura ar-combustível e à corrosão por cinzas fundidas.

Em virtude da séria degradação que pode ocorrer nos difusores, testou-se a eficiência do revestimento de  $Nb_2O_5$  como uma superfície protetora. Este revestimento foi aplicado durante a parada de 2003, após a realização da inspeção (REDUC, 2003).

A Figura 6.18 mostra o estado de um difusor de ar dos queimadores (diâmetro 0,4 m) após mais de dois anos de campanha, operando de maio de 2003, quando foi revestido com  $Nb_2O_5$ , até a parada da caldeira 1202, em outubro de 2005 (REDUC, 2005). Esta fotografia foi feita após a limpeza do componente com hidrojateamento.

Pode se observar, a partir da análise da Figura 6.18, que o revestimento do difusor de ar da caldeira está relativamente intacto, apenas com algumas regiões erodidas. Apesar do meio ser extremamente agressivo devido à presença de partículas abrasivas na atmosfera turbulenta da câmara de combustão juntamente com as altas temperaturas típicas de queima da mistura ar-combustível, o substrato de aço ao carbono não apresenta evidências macroscópicas de corrosão. Isto significa que, possivelmente, neste caso, a utilização do revestimento de  $Nb_2O_5$ , como barreira de proteção ao meio corrosivo, foi eficiente.





**Figura 6.18 - Difusor de ar revestido com  $Nb_2O_5$ , inspeção em outubro de 2005 (REDUC, 2005).**

## **6.2 ANÁLISE DOS CORPOS-DE-PROVA DOS TANQUES NA REDUC**

A Figura 6.19 mostra a chapa do teto de um tanque para hidrocarbonetos, perfurada devido à severa perda de massa (SCHULTZ, 2003). Esta chapa foi corroída pela ação do ácido sulfúrico, que condensou em sua superfície numa temperatura abaixo da de ponto de orvalho. Este ácido é resultante da reação de compostos de enxofre com o vapor d'água da atmosfera interna do tanque.



**Figura 6.19- Chapa do teto do reservatório perfurada (SCHULTZ, 2003).**

Na Figura 6.20 nota-se que a chaparia do teto apoiada sobre vigas de aço sofreu corrosão por frestas generalizada (SHULTZ, 2003). O mecanismo de corrosão reinante é o de condensação da água na região de frestas entre a viga de sustentação e as chapas do teto, associado ou não a corrosão por condensação do ácido sulfúrico nas chapas.



**Figura 6.20- Corrosão por frestas generalizada entre a chaparia e as vigas de sustentação do tanque (SCHULTZ, 2003).**

De maneira a simular o detalhe da montagem das chapas do teto dos referidos tanques sobre as vigas de sustentação, foram confeccionados corpos-de-prova montados conforme fotografia das Figuras 6.21 e 6.22. Um grupo de corpos-de-prova foi revestido com  $Nb_2O_5$  e o outro não. Este segundo grupo foi estruturado com as duas chapas inferiores pintadas

parcialmente com tinta epóxi e a superior sem pintura, conforme apresentação na Figura 6.22. Este fato deve-se à impossibilidade real de se efetuar a pintura após a montagem das chapas do teto do tanque sobre as vigas, nas regiões de união entre as partes. Estes corpos-de-prova foram colocados no interior de cestos de aço inoxidável, projetados especialmente para esta aplicação, e expostos à atmosfera dos tanques durante um período de mais de seis anos (novembro de 2002 a março de 2009) (SCHULTZ, 2003).



**Figura 6.21- Corpo-de-prova revestido com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (SCHULTZ, 2003).**

Em março de 2009 fez-se a inspeção visual destes corpos-de-prova, visando-se avaliar a eficiência do revestimento de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quanto à corrosão por frestas e à corrosão uniforme, comparativamente ao desempenho do revestimento por tinta epóxi. Estes corpos-de-prova permaneceram instalados nos tanques de querosene (T-246) e de óleo combustível (T-256) da REDUC por mais de 6 anos.



**Figura 6.22- Corpo-de-prova com as duas chapas inferiores revestidas com tinta epóxi e a superior sem revestimento (SCHULTZ, 2003).**

A Figura 6.23 apresenta os corpos-de-prova com revestimento de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e com tinta epóxi, após a sua retirada do tanque de óleo combustível (TQ 256), durante a inspeção em março de 2009. Nota-se que o corpo-de-prova com pintura epóxi sofreu um processo de corrosão uniforme de elevada intensidade, observando-se um considerável descolamento da

camada de tinta da superfície, com conseqüente perda de massa do substrato. Por sua vez, o corpo-de-prova niobizado sofreu uma leve oxidação superficial, permanecendo intacto o substrato metálico, sem perda de espessura aparente.



**Figura 6.23- Corpos-de-prova revestidos com pentóxido de nióbio e com tinta epóxi, inspeção em março de 2009 (Autoria das Fotos de Marcelo Schultz).**

A Figura 6.24 apresenta a vista lateral dos mesmos corpos-de-prova (TQ-256). Observa-se que a corrosão por frestas foi muito intensa no corpo-de-prova com pintura epóxi, havendo considerável formação de produtos de corrosão. Este processo corrosivo se deu, possivelmente, devido à ausência de revestimento por pintura nas superfícies de contato entre as chapas de aço ao carbono do corpo-de-prova, tendo, portanto, o substrato ficado exposto ao meio corrosivo. Este mecanismo de corrosão reproduz a situação corrente das chapas do teto de diversos tanques em operação com as mesmas características de montagem. Já no corpo-de-prova revestido por  $Nb_2O_5$  não se percebem sinais de corrosão por frestas.

De fato, segundo estudos laboratoriais realizados por Carvalho (2004), em amostras revestidas com  $Nb_2O_5$  inseridas em meios corrosivos na presença de enxofre, a taxa de corrosão deste revestimento foi inferior a 0,001mm/ano. Se comparada às taxas de corrosão dos aços inoxidáveis AISI 410 e AISI 316, respectivamente, 0,125 a 0,230 mm/ano (BAPTISTA, 2004), nota-se uma boa resistência à corrosão do  $Nb_2O_5$ .



**Figura 6.24- Corpos-de-prova com pintura epóxi com corrosão em frestas e niobizado sem sinais, inspeção em março de 2009 (Autoria das Fotos de Marcelo Schultz).**

A Figura 6.25 apresenta os mesmos corpos-de-prova exibidos nas figuras anteriores, juntamente com o corpo-de-prova revestidos com  $Nb_2O_5$  instalado no tanque TQ-246, após desmontagem no Laboratório de Corrosão da COPPE/UFRJ. Constata-se uma leve oxidação superficial nas chapas dos corpos-de-prova revestidos com  $Nb_2O_5$ , com boa parte do revestimento intacto. Já nas chapas de aço ao carbono revestidas com tinta epóxi, constata-se um descolamento acentuado da pintura, com corrosão e perda de material generalizada nas regiões expostas pelo descascamento da tinta e nas áreas não pintadas das chapas.

Esta oxidação, mesmo que diminuta, observada nos corpos-de-prova revestidos com  $Nb_2O_5$ , pode ter ocorrido em função da porosidade do revestimento, haja vista que, segundo a literatura (CARVALHO, 2004), o óxido depositado é altamente estável. De fato, a porosidade de revestimentos de  $Nb_2O_5$  depositado por chama oxiacetilênica foi estudada por Carvalho (2004), que obteve o valor em torno de 3,4%, provavelmente suficiente para formar uma pequena frente de oxidação.



**Figura 6.25- Chapas revestidas com  $Nb_2O_5$  (centro e à direita) e com tinta epóxi (à esquerda) dos corpos-de-prova ensaiados nos tanques de armazenamento de querosene e óleo combustível após corte por esmerilhamento, inspeção em março de 2009 (Autoria das Fotos de Marcelo Schultz).**

### **6.3 ANÁLISE DA BOMBA REVESTIDA COM TINTA PIGMENTADA COM $Nb_2O_5$**

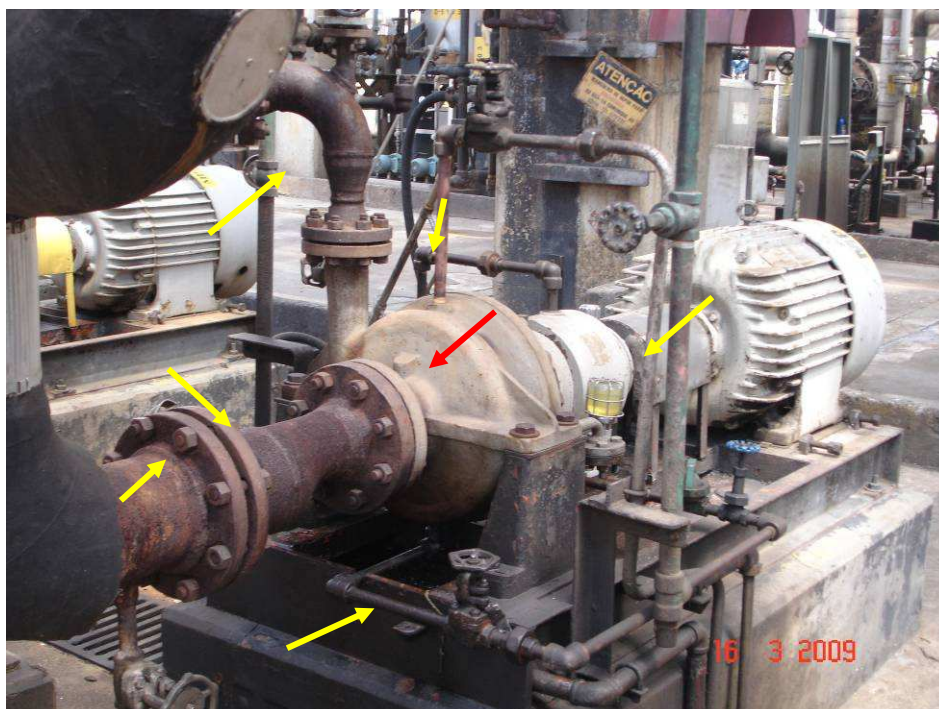
A Figura 6.26 apresenta a bomba (P-5107A) da unidade de destilação atmosférica e a vácuo, U-1510, da refinaria REDUC, com a sua carcaça revestida com uma tinta epóxi pigmentada com  $Nb_2O_5$ . Este equipamento trabalha em solicitações de ambiente externo corrosivo, devido à presença de poluentes, porém em temperaturas amenas. Isto significa que o uso de resinas comuns, como epóxi, alquídicas e vinílicas é apropriado. Segundo Bodstein e Miranda (2007) o uso destas resinas não seria indicado para ambientes de temperatura elevada, uma vez que tais resinas não apresentam resistência ao calor.

A análise da Figura 6.26 evidencia a camada de tinta perfeitamente íntegra sobre a superfície externa da carcaça, sem sinais de corrosão, apesar de o ambiente em que se encontra instalada corresponder a uma atmosfera industrial com poluentes de diversos graus de corrosividade. O mecanismo de proteção corrosiva das tintas pigmentadas com  $Nb_2O_5$  é por potencial eletroquímico combinado com efeito de barreira (MIRANDA, 2009 e BODSTEIN, 2006).



**Figura 6.26- Bomba revestida com tinta epóxi pigmentada com  $Nb_2O_5$ , inspeção em março de 2009 (Autoria da Foto de Marcelo Schultz).**

A título de ilustração da capacidade diferencial de proteção anticorrosiva da tinta pigmentada com  $Nb_2O_5$ , foi adicionada a Figura 6.27, abaixo, a qual exibe um elevado grau de conservação da carcaça da bomba (seta vermelha) em oposição às tubulações e acessórios, estojos e válvulas (setas amarelas), sujeitos a mesma atmosfera corrosiva local, que apresentam corrosão superficial uniforme e generalizada.



**Figura 6.27 - Vista panorâmica da bomba com tubulação e flange ao fundo, inspeção em março de 2009 (Autoria da Foto de Marcelo Schultz).**

Comparando-se as Figuras 6.26 e 6.27 com a Figura 6.28, constata-se que a pintura com tinta epóxi pigmentada com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  suportou adequadamente as condições típicas de uma atmosfera industrial durante um período de mais de sete anos, tendo sido pintada em outubro de 2001 e inspecionada em março de 2009.



**Figura 6.28-** Bomba logo após a pintura com tinta epóxi pigmentada com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , inspeção em outubro de 2001 (SHULTZ, 2003).



## 7. CONCLUSÕES

Nos permutadores de calor, o descolamento do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  constatado deu-se, provavelmente, por variações atípicas nos parâmetros de processo de refino, tais como elevações no índice de acidez do hidrocarboneto em processo, picos em sua velocidade de escoamento e elevações em sua temperatura, bem como ao aumento do grau de severidade de turbilhonamento do fluido, levando a um incremento considerável nos esforços cisalhantes sobre o revestimento e, em conseqüência, à sua perda localizada de adesão, expondo o substrato de aço à ação corrosiva do meio. Quanto a estes aspectos, deve-se considerar que as superfícies dos equipamentos em estudo já apresentavam desgastes, rugosidades inadequadas, imperfeições superficiais, depósitos e resquícios de contaminantes de difícil remoção e perdas de massa localizadas oriundas de processos corrosivos, inerentes ao tempo de uso em operação. Estas discontinuidades tornam o grau requerido para o acabamento superficial de difícil obtenção. Deve-se considerar também um eventual desgaste abrasivo do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , provocado por partículas abrasivas presentes nos óleos em processo como sais e óxidos.

Por sua vez, o revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , aplicado nas chapas de aço corrugadas dos cestos do pré-aquecedor de ar rotativo da unidade de destilação atmosférica, suportou as condições operacionais severas reinantes neste equipamento, como altas temperaturas dos gases de combustão e condensação ácida de ácido sulfúrico na sua parte fria. O revestimento manteve-se praticamente intacto em todas as chapas de aço, sem que estas apresentassem sinais de corrosão. Pequenos descolamentos localizados devido a condições atípicas de escoamento do hidrocarboneto foram observados, sem afetar, entretanto, as suas características protetoras contra a corrosão. O comportamento do revestimento nesta aplicação destaca-se intensamente quando comparado o grau de conservação e integridade dos cestos com chapas corrugadas não revestidas, que se deterioraram em pouco tempo de campanha do equipamento, levando a falhas e paradas indesejáveis das unidades de processo.

Difusores de ar dos queimadores em caldeiras também foram dispositivos da REDUC que receberam revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Em mais de dois anos de operação em um ambiente consideravelmente agressivo devido à presença de gases de combustão em elevadas

temperaturas, combinado com a presença de cinzas fundidas, comportaram-se além das expectativas, suportando de forma eficaz estas condições altamente desfavoráveis, sem apresentarem a menor evidência de corrosão. Registram-se apenas erosões localizadas no revestimento e no substrato de aço, devido à ação abrasiva dos gases de combustão, que contêm finos de refratário, dentre outras partículas abrasivas. Ressalta-se, portanto, que o revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  protege adequadamente o difusor, prolongando consideravelmente a sua vida em serviço, se comparado com a do difusor não-revestido.

A análise dos corpos-de-prova, ensaiados nos tanques de armazenamento de querosene e óleo combustível da REDUC, revelou que os corpos-de-prova revestidos com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em comparação aqueles não-revestidos, apresentaram apenas sinais de oxidação superficial. Por sua vez, os corpos-de-prova revestidos com tinta epóxi apresentaram corrosão generalizada e corrosão por frestas. Neste caso, a aplicação de revestimentos com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nas chapas do teto em tanques de armazenamento é, por conseguinte, fortemente justificável, já que estas chapas são intensamente corroídas por condensação ácida e muito sensíveis à corrosão por frestas na superfície de apoio com as vigas de suporte do teto, conforme resultados idênticos obtidos para os corpos-de-prova pintados com tinta epóxi.

A inspeção efetuada na bomba da unidade de destilação atmosférica e a vácuo, revestida com tinta epóxi pigmentada com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , constatou a ótima resistência a intempéries e à ação corrosiva da atmosfera local.

Pode-se inferir a partir dos resultados observados neste trabalho que há uma promissora potencialidade de aplicação da técnica de aspersão térmica de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na obtenção de revestimentos resistentes à corrosão em unidades de processo. As análises efetuadas experimentalmente em campo na refinaria REDUC da PETROBRAS, em Duque de Caxias, RJ, comprovaram a possível eficiência do revestimento à base de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , garantindo-se uma boa proteção de substratos de aço ao carbono contra o ataque corrosivo de meios usuais em unidades de refino. Todavia, estudos para a melhor ancoragem do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , principalmente quando aplicados em substratos com superfícies irregulares, tal como ocorre em equipamentos que já apresentam algum grau de deterioração superficial, se fazem necessários.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da finalização deste trabalho, observou-se que existem ainda contribuições a serem feitas. Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se citar:

- i) desenvolver estudos metodológicos, considerando-se a variação dos parâmetros de processo, tais como temperatura, pressão e velocidade de escoamento do fluido operacional, e sua influência sobre a resistência do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ao descolamento e ao desgaste abrasivo;
- ii) avaliar a correlação entre a rugosidade do substrato e resistência do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ao descolamento. Pretende-se desenvolver novas técnicas de preparo da superfície do substrato ou aperfeiçoar as existentes, de forma a garantir-se uma adesão adequada do revestimento ao regime de escoamento do fluido e condições operacionais mais rigorosas;
- iii) avaliar a utilização de outras técnicas de aspersão térmica, como a por plasma *spray*, no sentido de se obter uma maior adesão superficial das lamelas aspergidas sobre o substrato;
- iv) avaliar o comportamento de tintas pigmentadas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  aplicadas em superfícies internas de equipamentos de processo, quanto à resistência à corrosão e resistência ao descolamento e abrasão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A 516/A 516M – 06. **Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, for Moderate- and Lower-Temperature Service.** ASTM International, 2006.

ALVAREZ, J. *et al.* **Protective Coatings Against Metal Dusting.** Surface & Coatings Technology, Vol 203, p. 422-245, 2008.

AL-SUBAI, S. *et al.* Chloride Stress Corrosion Cracking (CSCC) of Stainless Steel tube in Moisture Analyzer. Saudi Basic Industries Corporation (SABIC), SABIC Technology Center-Jubail, Al-Jubail, Saudi Arabia, 2009. <[http://www.arabschool.org/pdf\\_notes/10\\_Chloride\\_Stress\\_Corrosion\\_Cracking.pdf](http://www.arabschool.org/pdf_notes/10_Chloride_Stress_Corrosion_Cracking.pdf)> Acesso em 09 de março de 2009.

API RP 571. **Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry.** American Petroleum Institute, 2003.

ASM Handbook. **Volume 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.** ASM International, Materials Park, Ohio, OH, Electronic Files, 2002.

ASM Handbook. **Volume 5, Surface Engineering.** ASM International, Materials Park, Ohio, OH, Electronic Files, 2002.

ASM Handbook. **Volume 11, Failure Analysis and Prevention.** ASM International, Materials Park, Ohio, OH, Electronic Files, 2002.

ASM Handbook. **Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection.** ASM International, Materials Park, Ohio, OH, 2003.

ASM Handbook. **Volume 13B, Corrosion: Materials.** ASM International, Materials Park, Ohio, OH, 2005.

ASM Handbook. **Volume 13C, Corrosion: Environments and Industries.** ASM International, Materials Park, Ohio, OH, 2006.

AWS. **Thermal Spraying- Practice, Theory, and Applications.** AWS, American Welding Society, Miami, Fl, 1985

BABAIAN-KIBALA, E. **Phosphate Ester Inhibitors Solve Naphthenic Acid Corrosion Problems.** Oil & Gas Journal, Vol 92, N° 9, 1994.

BAGDASARIAN, A. *et al.* **Refining High Acid Crude.** Chevron Texaco – High Acid Crude Seminar, Houston, USA, 2002.

BAPTISTA, E. *et al.* **Sistema e Metodologia de Avaliação da Corrosividade Naftênica em Laboratório.** Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos- COTEQ, paper COTEQ 228/03, Florianópolis, SC, 2003.

BAPTISTA, I. P. **Comportamento dos Aços ao Carbono, 5%Cr-1/2Mo, 9%Cr-1Mo, AISI 410 e AISI 316 em Presença de Óleos Contendo Ácidos Naftênicos.** Dissertação. PEMM, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2004.

BAYLISS, D. A.; DEACON, D. H. **Steelwork Corrosion Control.** 2<sup>nd</sup> Ed., CRC Press, New York, NY, 2002.

BERNARDES, Renato. **Comportamento de Aços Inoxidáveis Comerciais e INCONEL na Resistência à Corrosão Naftênica de Petróleos Nacionais: Uma Análise Fenomenológica.** Dissertação. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2005.

BERNDT, C. C. *et al.* **Handbook of Thermal Spray Technology.** ASM International, Materials Park, Ohio, OH, 2004.

BODSTEIN, Helga Stefania Maranhão. **Estudo de Sistemas de Pintura para Alta Temperatura à Base de Resinas Pigmentadas com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.** Tese. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2006.

BODSTEIN, H.; MIRANDA, L. R. M. **Estudo de Sistemas de Pintura para Alta Temperatura à Base de Resinas Pigmentadas com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.** 9<sup>a</sup> COTEQ, Salvador, BA, 2007.

BS EN ISO 8501-1. **Preparation of Steel Substrates Before Application of Paints and Related Products. Visual Assessment of Surface Cleanliness.** British Standards Institution, 2008.

CAI, J. -P.; LYON, S. B. **A Mechanical Study of Initial Atmospheric Corrosion Kinetics Using Electrical Resistance Sensors.** Corrosion Science, Vol 47, p. 2956-2973, 2005.

CAMPOS, Maria Vaz de. **Estudo dos Ácidos Naftênicos do Gasóleo Pesado Derivado do Petróleo Marlim.** Tese. PGCIMAT, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2005.

CARVALHO, Ladimir. **Estudo do Comportamento de Revestimentos à Base de Nióbio Aplicados por Aspersão Térmica à Chama, na Corrosão de Aços ao Carbono em Presença de Ácidos Naftênicos e Sulfetos em Altas Temperaturas.** Tese. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2004.

CARVALHO, Ladimir. **Estudo do Comportamento do Nióbio em Presença de Petróleo com Elevado Índice de Acidez.** Dissertação. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.

CHAINHO, J. **Processos de Deterioração de Equipamentos em Refinarias.** Petrobras/Ceinsp, Rio de Janeiro, RJ, 1989.

CHANGQING, X; ZHANPENG, J. **Examination of Carbon Diffusion in Niobium Clad Steel Composite.** Journal of Central South University of Technology, Vol 6, N°1, 1999.

CHAVES, Nei Robson N. W. **Clad por Explosão em Câmara de Vácuo.** Seminário Interno Engenharia/SEQUI, PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

CHEN, Y. Y. et al. **Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Low-Alloy Steels Under Atmospheric Conditions.** Corrosion Science, Vol 47, p. 1001-1021, 2005.

CIPRIANO, D. **Caldeiras.** Apostila, Curso de Formação em Engenharia de Equipamentos-Inspeção, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

CORTÉS, R. S. **Estudos de Revestimentos de Alumínio Depositados por Três Processos de Aspersão Térmica para a Proteção do Aço Contra a Corrosão Marinha.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1998.

CORTÉS, R. S. *et al.* **Avaliação da Resistência à Corrosão de Revestimentos de Alumínio Através do Ensaio de *Salts Spray*.** IV Congresso Ibero-americano de Engenharia Mecânica, Santiago, Chile, 1999.

CORTÉS, R. S.; PIZA, M. T.; BUSCHINELLI, A. J. A. **Sistemas Dúplex de Revestimentos para Meios *Offshore* (Aspersão Térmica do Alumínio + Selante Orgânico)- Proteção Anticorrosiva Superior a 20 Anos com Manutenção Mínima.** X EBRATS, São Paulo, SP, 2000.

CORROSION SOURCE. <<http://www.corrosionsource.com/technicallibrary/corrdoctors/index.htm>> Acesso em 11 e 12 de março de 2009.

COUPER, A. S. **Corrosion Control in Crude Oil Distillation Overhead Condensers.** Proc. API, Vol 44 (III), p. 172–178, 1964.

DERUNGS, W.A. **Naphthenic Acid Corrosion- An Old Enemy of the Petroleum Industry.** Corrosion, Vol 56, N° 12, 1956.

DUNLOP, AK, HASSELL, H. L., RHODE, P. R. **Fundamental Considerations in Sweet Gas Well Corrosion.** Corrosion, Vol 83, paper 46, NACE International, 1983.

DURNIE, W. *et al.* **Harmonic Analysis of Carbon Dioxide Corrosion.** Corrosion Science, Vol 44, p. 1213-1221, 2002.

EDRISY, A; ALPAS, A. T.; PERRY, T. **Wear Mechanism Maps for Thermal-Spray Steel Coatings.** Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 36A, p. 2737-2750, 2005.

FRIIS, M; PERSSON, C. **Control of Thermal Spray Processes by Means of Process Maps and Process Windows.** Journal Thermal Spray Technology, Vol 12, p. 44-52, 2003.

GAVRILYUK, M. **The Cold Brittleness Threshold of Refractory Metals.** Metal Science and Heat Treatment, Vol 11, N° 1, 1969.

GEIZA, E. O. *et al.* **The Effect of Asphaltenes, Naphthenic Acids, and Polymeric Inhibitors on the Pour Point of Paraffins Solutions.** Journal of Dispersion Science and Technology, Vol 28, Issue 3, March 2007.

GENTIL, V. **Corrosão.** LTC, Rio de Janeiro, RJ, 2006.

GISMELSEED, A. *et al.* **Atmospheric corrosion of mild steel in Oman.** Hyperfine Interactions, Vol 167, N° 1-3, 2006.

GORDON ENGLAND. < <http://www.gordonengland.co.uk> > Acesso em 01 de abril de 2009.

GUTZEIT, J. **Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refineries.** Material Performance, Vol 16, N° 10, 1997.

HELLE, H.P.E. **High Temperature Corrosion.** In: HELLE, H.P.E., Guideline for Corrosion Control in Crude Distillation Units, 2<sup>nd</sup> Ed, chapter 3, Delf, Holland, New Plantation, 1994.

HOTEA, V. *et al.* **Thermal Spray Coatings for Modern Technological Applications.** Annals of the Oradea University, Vol VII, N° 17, 2008.

HUCINSKA, J. **Carburization and Metal Dusting Like Attack of 9Cr-1Mo Steel Resulting from Sulphide Corrosion.** Materials and Corrosion 50, p. 267-272, 1999.

ISOMOTO, Y.; MUKAI, Y.; TSUMURA, T. **Investigation of Mechanical Properties of Properties of Oxide Films Formed on Carbon Steel in High-Temperature Corrosive Environments.** Corrosion Engineering, Vol 53, p. 93-104, 2004.

JAMBO, H. C; FÓFANO, S. **Corrosão- Fundamentos, Monitoramento e Controle.** Editora Ciência Moderna, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

JAMBO, H.C. **Noções de Corrosão.** Petrobras/Ceinsp, Rio de Janeiro, RJ, 2003.

JAYARAMAN, A. *et al.* **Naphthenic Acid Corrosion in Petroleum Refineries. A Review.** Revue de L'Institut Français de Prétrole, Vol 41, N° 2, p. 265-274, 1986.

JOHNSON, B. V., CHOI, H. J., GREEN, A. S. **Effects of Liquid Wall Shear Stress on CO<sub>2</sub> Corrosion of X-52 C-Steel in Simulated Oilfield Production Environments.** Corrosion, Vol 91, paper 573, NACE International, 1991.

KARTHIKEYAN, J. **Cold Spray Technology: International Status and USA Efforts.** ASB Industries Inc., Barberton, OH, 2004.

KATAYAMA, H. *et al.* **Corrosion Simulation of Carbon Steels in Atmospheric Environment.** Corrosion Science, Vol 47, p. 2599-2606, 2005.

KERMANI, M. B., MORSHED, A. **Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production- A Compendium.** Corrosion, Vol 58, N° 8, NACE International, 2003.

KOHLE, E.E. **Corrosion in Petroleum Refineries.** Petrochem Brennst Chem., Vol 27, n°6, pp. 301-305, 1974.

KREPSKI, R. P. **Thermal Spray Coating Applications in the Chemical Process Industries.** NACE International, MTI Publication N° 42, 1994.

KRONENBERGER, D. L.; PATTISON, D. A. **Troubleshooting the Refinery Desalter Operation.** Mater. Perform., Vol 25, N° 7, 1986.



KURODA, S.; KAWAKITA, J.; STURGEON, A. **Thermal Spray Coatings for Corrosion Prevention: Current State and Future Prospects.** Corrosion Engineering, Vol 55, p. 1-20, 2006.

LAREDO, G. C. *et al.* **Naphthenic Acids, Total Acid Number and Sulfur Content Profile characterization in Isthmus and Maya Crude Oils.** Fuel 83, 2004.

LI, M; CHRISTOFIDES, P. **Modeling and Control of High-Velocity Oxygen-Fuel (HVOF) Thermal Spray: A Tutorial Review.** Journal of Thermal Spray Technology, March 2009. <<http://www.springerlink.com/content/50151560w5960283/fulltext.pdf>> Acesso em 08 de abril de 2009.

LUDWIG, E. E. **Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants.** Gulf Professional Publishing, Houston, TX, USA, 1999.

MA, H., et al. **The Influence of Hydrogen Sulfide on Corrosion of Iron under Different Conditions.** Corrosion Science, Vol 42, p. 1669-1683, 2000.

MARIANO, C.; CORTÉS, R. S.; FRARE JR, A. F. **Desenvolvimento de Revestimentos de Nióbio Resistentes a Elevadas Temperaturas Depositados por Aspersão Térmica.** 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

MENEZES, DAYANNE DUTRA. **Avaliação da Resistência à Corrosão de Revestimentos de Alumínio Aplicados pelas Técnicas de Arco Elétrico e Chama Convencional em Meio Cloreto.** Tese. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2007.

MIRANDA, L. R. M. **Problemas de Corrosão.** Palestra Petrobras, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

MIRANDA L. R. M.; CARVALHO, L. **Utilização de Revestimentos à Base de Nióbio no Combate à Corrosão Naftênica.** Revista Tratamento de Superfície, março/abril, N° 112, São Paulo, SP, 2002.

MINERAÇÃO E METALURGIA. N° 32, BNDES, Rio de Janeiro, RJ, 2000.

N-2568. **Revestimentos Anticorrosivos Aplicados por Aspersão Térmica.** Petrobras, 2004.

NACE 1. **Joint Surface Preparation Standard White Metal Blast Cleaning.** NACE International, 2004.

NOBREGA, A. C. V. *et al.* **Estudo de Caso- Corrosão Interna em Dutos Transportadores de Gás Natural.** 22º Congresso Brasileiro de Corrosão, Salvador, BA, 2002.

OKA, Y. I.; YASUHIRO, M.; TSUMURA T. **Mechanical Properties and Adhesion of Oxide Films Examined by a Solid Particle Impact Method at High Temperature Corrosive Environments.** *Wear*, Vol 258, p. 92-99, 2005.

PANOSIAN, Z. **Revestimentos Metálicos para Proteção Contra Corrosão.** ABM, Florianópolis, SC, 2001.

PAREDES, R. S. *et al.* **Avaliação de Revestimentos de Alumínio Submetidos ao Ensaio Salt Spray.** 1º COBEF, Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Curitiba, PR, 2001.

PAWLOWSKI, L. **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings.** John Wiley and Sons, England, 1995.

QUELHAS, Karen Alves de Souza. **Estudo da Corrosão do Nióbio em Meio Metanóico.** Tese. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2007.

QU, D. *et al.* **High Temperature Naphthenic Acid Corrosion and Sulphidic Corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo Steels in Synthetic Refining Media.** *Corrosion Science*, Vol 48, p. 1960-1985, 2006.

RAGHUKANDAN, K.; RATHINASABAPATHI, M.; VAIDYANATHAN, P. **Modelling of Process Parameters in Dynamic Form-Cladding.** *Metals and Materials*, Vol 4, N°5, p. 1057-1061, 1998.

REDUC. **Relatório de Inspeção Condição Física- Caldeira SG 1201.** Refinaria Duque de Caxias, Duque de Caxias, RJ, 2003.

REDUC. **Relatório de Inspeção Condição Física- Caldeira SG 1202.** Refinaria Duque de Caxias, Duque de Caxias, RJ, 2003.

REDUC. **Relatório de Inspeção Condição Física- Caldeira SG 1202.** Refinaria Duque de Caxias, Duque de Caxias, RJ, 2005.

REDUC. **Relatório de Inspeção Interna e Externa- Permutador de Calor E 5109C.** Refinaria Duque de Caxias, Duque de Caxias, Duque de Caxias, RJ, 2002.

REDUC. **Relatório de Inspeção Interna e Externa- Permutador de Calor E 5109D.** Refinaria Duque de Caxias, Duque de Caxias, RJ, 2005.

REDUC. **Relatório de Inspeção Interna e Externa- Permutador de Calor E 5109A.** Refinaria Duque de Caxias, Duque de Caxias, RJ, 2006.

REDUC. **Relatório de Inspeção Interna e Externa- Permutador de Calor E 5109C.** Refinaria Duque de Caxias, Duque de Caxias, Duque de Caxias, RJ, 2007a.

REDUC. **Relatório de Inspeção Interna e Externa- Permutador de Calor E 5109D.** Refinaria Duque de Caxias, Duque de Caxias, RJ, 2007b.

REDUC. **Relatório 12/05 de Inspeção Interna e Externa- Pré-Aquecedor PAF 216.** Refinaria Duque de Caxias, Duque de Caxias, RJ, 2005.

REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook.** 2<sup>nd</sup> Ed, John Wiley & Sons, New York, NY, 2000.

SCATTERGOOD, G.L. *et al.* **Naphthenic Acid Corrosion- An Update of Control Methods.** Corrosion, Vol 87, paper n° 197, 1987.

SHADRINA, A. N. *et al.* Atmospheric corrosion of carbon steel in petroleum refineries. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Vol 21, N° 9, Springer, 1985.

SCHULTZ, M; CARVALHO, L; MIRANDA, L.; CYPRIANO, D. **Controle em Pré-Aquecedores de Ar Rotativos de Caldeiras pelo Revestimento com Óxido de Nióbio.** 7<sup>a</sup> COTEQ, Florianópolis, SC, 2003.

SCHULTZ, M. **Revestimento à Base de Óxido de Nióbio na UN-REDUC.** Palestra Petrobras, 2003.

SCHÜTZE, M. **Corrosion Resistance at Elevated Temperatures in Highly Aggressive Environments.** Corrosion, Vol 63, N° 1, 2007.

SCHREIR, L. L.; JARMAN R.A. **Corrosion. Volume 1, Metal/Environment Reactions.** Butterworth Heinemann, Oxford, MA, 2000.

SCHROER, C. *et al.* **Material Performance in Chlorinated Supercritical Water Systems.** Corrosion, Vol 63, N° 1, 2007.

SIMON, H. **Aspectos de la Corrosion em el Procesamiento de Crudos Pesados. XXXVI** Reunião de Expertos- ARPEL, Rio de Janeiro, RJ, 1980.

SLATER, J.E. *et al.* **High Temperature Crude Oil Corrosivity.** Battelle Columbus Laboratories, Columbus, OH, 1974.

SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. **Review of Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refining.** British Corrosion Journal, Vol. 34, N° 2, p. 120-131, 1999.

TANDY, E.R. **Inspection of Refinery Equipment.** Vol.10, N° 5, 1954.

UEDA, M. **Development of Corrosion-Resistant Alloys for Oil and Gas Well Environments Containing CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S.** Corrosion Engineering, Vol 56, p. 49-65, 2007.

UEDA, M.; MARUYAMA, T. **High-Temperature Steam Oxidation of High Cr Ferritic Steels.** Corrosion Engineering, Vol 54, p. 197-211, 2005.

VARDELLE, A. *et al.* **Volatilization of Metal Powders in Plasma Sprays.** Journal of Thermal Spray Technology, Vol 11, p. 244-252, 2002.

VERGES, A. S. **Inspeção em Caldeiras.** Apostila, Curso de Formação em Engenharia de Equipamentos- Inspeção, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

VREIJLING, M. **Electrochemical Characterization of Metallic Thermally Sprayed Coatings.** Ph.D. dissertation, TNO Institute of Industrial Technology, Nederland, 1998.

WELLMAN, R. G.; NICHOLLS, J. R. **High Temperature Erosion-Oxidation Mechanisms, Maps and Models.** Wear, Vol 256, p. 907-917, 2004.

WHITE ENGINEERING SURFACES. <<http://www.whiteengineering.com/>> Acesso em 31 de março de 2009.

WOOD, R. J. **Erosion-Corrosion Interactions and their Effect on Marine and Offshore Materials.** Wear, Vol 261, p. 1012-1023, 2006.

WU, X. *et al.* **Erosion-Corrosion of Various Oil-Refining Materials in Naphthenic Acid.** Wear, Vol. 256, p. 133-144, 2004.

XIE, G. *et al.* **Corrosion Characteristics of Plasma-Sprayed Ni-Coated WC Coatings Comparison with Different Post-Treatment.** Corrosion Science, Vol 49, p. 662-671, 2007.

ZAPELINI, A. **Interação entre Ácidos Naftênicos e Compostos Sulfurados Contidos nos Petróleos.** Dissertação. ITA, São José dos Campos, SP, 1996.