

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

LEGENDA:

Avaliação de um aço microligado como material nos depósitos de Diesel Marítimo (DMA)

Neyda C. O. Tapanes^a, Ana Isabel C. Santana^b, Amanda S.M. Oliveira^c, Euglacyo L. de Moura^d, Tamara S. Tavares^c, Yordanka R. Cruz^c, Rodolfo S. Perez, Donato A.G. Aranda^e

Abstract

Specifications of marine fuels set by the ANP are not as severe with respect to sulfur content, acids and other impurities as those established for vehicle fuel. Diesel Marine DMA, fuel for small and medium-sized vessels and auxiliary engines in large vessels, is characterized by its high sulfur content, and high concentrations of naphthenic acids. This problem leads to a rigorous assessment in the selection of materials used in construction of the components that are in direct contact with this fuel. The naphthenic acid content promotes the appearance of the naphthenic corrosion, whose presence is observed when the range is reached boiling temperature of these acids (180-370°C) and situation aggravated by the presence of sulfur or other impurities. The use of corrosion inhibitors, organic and metallic coatings, as well as the use of stainless steel, mostly imported, are some of the solutions commonly applied to avoid the problem, however, these solutions typically result in a high cost, and do not solve the problems caused by variations in the composition of waste distillates. In this context, this study had as main objective evaluate the API X70 steel, of high strength low alloy, manufactured in Brazil, to be used as material in building of tank, equipment, pipes and connections that are exposed to the action of DMA. The study evaluated the chemical resistance of the steel samples of mixtures: DMA pure and blended with 7% and 20% of biodiesel. Simultaneously were monitored oxidation stability and acidity (ASTM D664) during 60 days of contact.

Keywords: marine diesel, microalloyed steel, chemical resistance.

Resumo

Diferentemente dos combustíveis veiculares, as especificações dos combustíveis marítimos estabelecidas pela ANP não são tão severas com relação aos teores de enxofre, ácidos e outras

^a PHD, Engenheira Química - Centro Universitário Estadual da Zona de Rio de Janeiro (UEZO)

^b Doutora, Química – UEZO

^c Aluno de IC – UEZO

^d Aluno de Mestrado – UEZO, Engenheiro da ThyrsenKrus

^e PHD, Engenharia Química - UFRJ

impurezas. O diesel marítimo (DMA), combustível destinado a embarcações de pequeno e médio porte e aos motores denominados auxiliares, em embarcações de grande porte, se caracteriza por possuir elevado teor de enxofre, além de altas concentrações de ácidos naftênicos. Esta problemática leva a uma avaliação rigorosa na seleção dos materiais utilizados na construção dos componentes que estão em contato direto com este combustível. A presença de ácidos naftênicos promove a aparição da Corrosão Naftênica, cuja presença é observada quando é atingida a faixa de temperaturas de ebulição destes ácidos (180-370°C), situação que e agrava com a presença de enxofre. A utilização de inibidores de corrosão, revestimentos orgânicos e metálicos, assim como o uso de aços inox, maioritariamente importados, são algumas das soluções comumente aplicadas para evitar o problema, no entanto, estas soluções resultam geralmente em um elevado custo, e não resolvem os problemas gerados pelas variações presentes na composição dos destilados residuais. Neste contexto, o presente trabalho teve como principal objetivo avaliar o aço API X70, de alta resistência e baixa liga, fabricado no Brasil, para ser utilizado como material na construção de depósitos de estocagem e combustão, tubulações e conexões que estão expostos à ação do DMA. O estudo avaliou a resistência química do aço em contato com três amostras modelos: DMA puro e em misturas com biodiesel 7% e 20%. Simultaneamente foram monitoradas a estabilidade à oxidação, a acidez (ASTM D664), a condutividade (ASTM D150A) das amostras modelos em contato com o aço durante 60 dias.

Palavras-chave: diesel marítimo, aço microligado, resistência química.

Introdução

O segmento do Petróleo e Gás é um mercado potencial para a utilização dos aços inoxidáveis. Um dos principais motivos é o fato do petróleo estar presente em ambientes extremamente agressivos, exigindo o uso de materiais com elevada resistência à corrosão, resistência mecânica e tenacidade (1). O óleo diesel, combustível mais utilizado no Brasil possui em sua composição elevados teores de enxofre e dependendo da sua finalidade pode chegar até 5.000 mg/L como é o caso do chamado diesel marítimo (DMA).

O DMA é um combustível destinado a embarcações de pequeno e médio porte, assim como aos motores auxiliares, em embarcações de grande porte. Este diesel se caracteriza por possuir elevado teor de enxofre, além de altas concentrações de ácidos naftênicos. A presença de ácidos naftênicos promove a aparição da Corrosão Naftênica, cuja presença é observada quando é atingida a faixa de temperaturas de ebulição destes ácidos (180-370°C), situação que e agrava com a presença de enxofre.

Desigualmente do diesel veicular, as especificações do diesel marítimo estabelecidas pela ANP através da Resolução ANP N° 52, de 29.12.2010 não são tão severas com relação aos teores de enxofre, ácidos e outras impurezas. A utilização de inibidores de corrosão nos derivados do petróleo, assim como o uso de revestimentos orgânicos e metálicos (TSA, Clad, etc.) são algumas das soluções comumente aplicadas para evitar o problema e maximizar a vida útil dos equipamentos e acessórios em contato como o combustível (2). No entanto, estas soluções resultam geralmente em um elevado custo, e não são aplicáveis a longo prazo.

Esta problemática leva a uma avaliação rigorosa na seleção dos materiais utilizados na construção dos componentes que estão em contato direto com este combustível,

maioritariamente importados. Atualmente, existe um esforço para substituir e nacionalizar a tecnologia de produção de aços especiais (aços nobres), pois as ligas mais nobres são feitas no exterior.

Neste contexto, o presente trabalho teve como principal objetivo avaliar o aço API X70, de alta resistência e baixa liga, fabricado no Brasil, para ser utilizado como material na construção de depósitos de estocagem e combustão, tubulações e conexões que estão expostos à ação do DMA. Simultaneamente será analisado como a adição do biodiesel ao DMA, nas quantidades autorizadas hoje pela ANP, poderia influenciar no comportamento químico da interação DMA-material.

Metodologia

- **Composição do material utilizado**

O material utilizado nos testes foi um aço API X70, amplamente utilizado na indústria de petróleo e gás, porém ainda não passou pelo processo de laminação que confere ao aço as propriedades mecânicas necessárias. A ausência deste tratamento não interfere na avaliação da resistência à corrosão. A seguir, na Tabela 1, se mostra a composição química do aço avaliado realizado no laboratório da ThyssenKrupp CSA.

- **Preparação dos corpos de prova**

Para avaliação da perda de massa os corpos de prova do aço microligado (API X70) foram cortadas e preparadas. Antes de iniciar os testes de imersão, as amostras precisaram ser previamente dispostas para o ensaio. Lixaram-se todas as amostras utilizando lixas d'água de granulometria 100, 400, 600. Iniciou-se pela lixa d'água de 100 progredindo até a de granulometria 600. A área mínima requerida das amostras de aço foi determinada mediante a relação especificada pela norma de 0,20mL/mm² de amostra.

Após o processo de polimento, as amostras selecionadas, passaram por processo de limpeza, primeiro foram imersas em solução de HCl 20% por 1min em seguida foram lavadas com água corrente e sabão neutro, foram novamente imersas em álcool para remoção de gorduras e após descontaminação foram lavadas com água destilada. As mesmas passaram por processo de secagem e pesadas com uma precisão de 0,0001g até encontrar no mínimo 03 valores iguais, desta maneira definiram-se as massas iniciais (m_0) de cada amostra para posterior cálculo das taxas de perda massa. Para cálculo da perda de massa foram calculadas as áreas dos corpos de prova para cada grupo de amostras.

- **Misturas combustíveis avaliadas**

No estudo foram avaliadas a resistência química do aço em contanto com três misturas combustíveis: DMA puro, DMA com adição de 7% de biodiesel e DMA com adição de 20% de biodiesel. O DMA foi adquirido num posto de combustíveis Petrobras e o biodiesel produzido no Laboratório de Processos Industriais e Nanotecnologia (LPIN) da Uezo num reator-misturador magnético RCT BASIC da IKA com controle de temperatura integrado e ajuste da velocidade de agitação.

O biodiesel foi obtido a partir do óleo de soja refinado comercial mediante a reação de transesterificação. Nesta reação o triacilglicerídeo contido no óleo de soja reage com um álcool (metanol 99,8% da VETEC), na presença de um catalisador (Hidróxido de Potássio 85 % lentilhas da Vetec), produzindo ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerol. Geralmente é conduzida em excesso de álcool, para deslocar o equilíbrio para a formação dos ésteres.

O procedimento reacional foi: 100 g de óleo de soja foram adicionados ao reator, mantendo agitação de 500 rpm e aquecimento controlado até a temperatura de 45°C. A temperatura ambiente 1% m/m de KOH dissolveu-se em metanol (razão molar álcool/óleo = 6) e em seguida, adicionou-se esta solução ao reator. Ao ser atingido os 60 minutos o reator foi desligado para resfriamento. A mistura foi transferida para um funil de decantação e mantida em repouso por 12 h formando-se duas fases, a fase superior (~ 90%) contém principalmente biodiesel e a fase inferior (~ 10%) é uma fase glicerosa que por não ser objetivo do trabalho foi separada e adequadamente descartada. A fase de biodiesel passou para as etapas de purificação: lavagem, decantação e secagem. A lavagem foi realizada num funil de decantação com solução de ácido cítrico 0,15% a 60°C, e a secagem num beacker de 1 litro a 130°C e agitação de 500 rpm.

- **Testes de resistência química**

Para a avaliação da corrosão do aço foram realizados ensaios de perda de massa prolongados, conforme estabelece a norma ASTM G31/72. O estudo de corrosão mediante os testes de perda de massa é amplamente utilizado em sistemas que possuem elevadas resistividades. O ensaio determina a variação da massa do material metálico em contato com um líquido, em um período de tempo acelerado ou prolongado segundo a reatividade do mesmo, podendo ocorrer variações da morfologia na superfície.

Durante os testes foi medida a variação de massa do material submerso em cada mistura. Esta variação fornece o parâmetro para o cálculo da taxa de corrosão.

Antes da imersão dos aços em biodiesel, os materiais foram polidos e pesados conforme definido na norma. A partir do início do teste ($t=0$) foi registrada a massa das amostras de aço seguindo os tempos $t = 1, 2, 7, 14, 21, 28$ e 56 dias. As perdas de massa serão as diferenças entre as medições em cada t (m_t) e a inicial ($m_{t=0}$). A partir desses resultados foi determinada a taxa de corrosão, mediante a equação 1:

$$TC = K \times \Delta m / (A \times t \times d)$$

Equação 1. Taxa de corrosão

Onde: $TC =$ taxa de corrosão; $K =$ constante tabelada pela ASTM G31 ($3,45 \times 10^6$ mpy); $\Delta m =$ perda de massa, em gramas, para ensaios de corrosão generalizada; $A =$ área da amostra em cm^2 ; $t =$ tempo de exposição, em h e $d =$ densidade da amostra, em g/cm^3 .

Simultaneamente foram monitoradas a acidez (pela norma ASTM D664) e a estabilidade à oxidação das amostras modelos em contato com o aço durante 60 dias.

O teste de estabilidade à oxidação, definido na ANP nº45 é realizado mediante o método de ensaio EN 14111, e baseia-se na metodologia de ensaio acelerado originalmente proposta por Hadorn & Zurcher (3). Também conhecido como método Rancimat, o mesmo consiste em expor a amostra a um fluxo de ar (10L/h) a 110°C e monitorar a variação da condutividade com o tempo. À medida que as reações de formação de compostos de oxidação são intensificadas é verificado um aumento da condutividade, formando-se uma curva que possui um súbito incremento num ponto denominado de período de indução PI. Acima deste ponto se constata um rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxido, da absorção de oxigênio e de formação de voláteis (4).

Resultados e discussão

- **Ensaio de perda de massa**

Os resultados dos testes de perda de massa após 60 dias de contato entre as amostras líquidas formuladas e o aço microligado avaliados se expõem na Figura 1. Nesta figura é evidente a corrosão do aço à medida que aumenta o teor de biodiesel no DMA, observando-se o aumento da turbidez e até desprendimento de material na amostra com 20% de biodiesel.

As Figuras 2 e 3 foram obtidas após retirada e secagem dos corpos de prova notando-se significativas variações na morfologia superficial dos mesmos. Nas figuras é destaque o deterioro do aço microligado em contato com a amostra de DMA + 20% de biodiesel, efeito que diminui com a redução da concentração de biodiesel nas amostras, estes resultados se corroboram com os cálculos da taxa de corrosão (Tabela 2). A corrosão do aço é visivelmente expressiva após 60 dias de contato com amostras que contêm biodiesel, podendo se concluir que a corrosividade do biodiesel é maior do que a de diesel marítimo impossibilitando a utilização deste material para estas condições.

Estudos similares foram realizados em 2014 por CURSARU et al, eles avaliaram a susceptibilidade do aço carbono, o cobre e o alumínio expostos ao diesel de petróleo veicular, B20 (diesel contendo 20 vol% de biodiesel) e B100 (biodiesel) para 3000 h à temperatura ambiente (22-28 °C) e 60°C. Os resultados mostraram que a temperatura ambiente a corrosão diminui com o aumento da concentração de biodiesel e que a 60°C o efeito é contrário, concluindo que existe uma dependência direta entre a temperatura e a intensidade dos ataques de corrosão sobre as superfícies metálicas.

Se o consideramos que o diesel de petróleo veicular, diferente do DMA, possui baixo teor de enxofre (0,05%); podemos dizer que a presença de compostos de enxofre no diesel afeta significativamente a ação corrosiva deste, chegando a se atingir altas taxas de corrosão após prolongados períodos de contato como reflete a Tabela 2 e provocando variações da morfologia na superfície como expõem as figuras anteriores.

- **Testes de Acidez e Estabilidade à oxidação**

O teor de ácidos e a estabilidade à oxidação das amostras de DMA puro e em mistura com biodiesel (7 e 20%) monitorados durante o teste de perda de massa do aço microligado mostram-se nas Figuras 4 e 5 e na Tabela 3.

A Figura 4 demonstra que durante o contato das amostras de DMA com o aço microligado o teor de ácidos em cada uma aumentou, estes ácidos poderiam ser naftenicos ou carboxílicos. Resultados similares foram observados por SAVITA KAUL *et al* (2007) os quais paralelamente ao ensaio de perda de massa de várias peças metálicas em biodiesel avaliaram o índice de acidez do combustível em diversos estágios. Os autores observaram aumento do índice de acidez em todas as amostras, repercutindo na oxidação do biodiesel.

CURSARU *et al.*, 2014 (5) investigaram a compatibilidade em misturas biodiesel/diesel de diferentes materiais que comumente compõem os motores diesel. Durante os testes foi observado que a estabilidade à oxidação do biodiesel depende da composição da matéria prima utilizada, especialmente do teor de ácidos graxos insaturados e poli-insaturados tais como linoleato de metilo (18: 2) e linoleato de metilo (18:3). Foi descoberto que, para cada metal, as taxas de corrosão aumentam com o aumento da concentração de biodiesel na mistura. Os autores concluíram durante a pesquisa que o biodiesel é mais corrosivo do que o combustível diesel (veicular) e que este comportamento pode ser explicado com base no elevado teor de compostos insaturados contidos no biodiesel.

KARAVATAKIS e colaboradores, 2011 (6) **Ошибка! Закладка не определена.** relataram que os produtos de oxidação de biodiesel podem incluir além dos ácidos, peróxidos que são precursores para a corrosão. CURSARU *et al*, 2014 (5) também verificaram durante os ensaios por EDS e SEM a presença de oxigênio nas superfícies expostas. Em todas as amostras metálicas avaliadas, o teor de oxigênio é maior para as amostras expostas a biodiesel ou biodiesel mistura do que as expostas ao óleo diesel (veicular). Este maior teor de oxigênio pode estar relacionado a uma maior quantidade de oxigênio no biodiesel. Observações semelhantes foram publicados por FAZAL *et al* (7,8) e HU *et. al.* 2012 (9), que assumem taxas de corrosão maiores após a exposição ao biodiesel devido à maior de oxigênio e absorção de umidade.

Ao analisar os ensaios de estabilidade à oxidação (Figura 5 e Tabela 3) se evidencia que os resultados obtidos demonstram esta afirmação. O período indução diminui drasticamente ao adicionar biodiesel: de 8,05h a 5,36h com a adição de 7% (34% de redução do PI) e a 2,7 h com adição de 20% (66% de redução do PI).

É conhecido que algumas características desfavoráveis do biodiesel, na comparação com o diesel são a estabilidade oxidativa pobre, a característica higroscópica e as propriedades de fluidez a baixas temperaturas (). Principalmente a alta susceptibilidade à oxidação ou a auto oxidação do biodiesel cria grandes preocupações devido ao aparecimento de uma variedade de produtos de oxidação secundários, tais como inferiores moleculares orgânicos ácidos, aldeídos e cetonas que aumentam a acidez total e o risco de corrosão no sistema e combustível do veículo (6). Esta situação se agrava quando o diesel possui elevada acidez, como é o caso do diesel marítimo. Pode ser observado nas Figuras 3 e 4 e na tabela 3 que a utilização de 20% de biodiesel acelera a corrosão do aço microligado provocando o deterioro das propriedades do combustível.

Conclusões

As pesquisas realizadas com aço microligado API X70 levaram as seguintes conclusões:

- Este aço não é recomendável para manipular misturas de DMA com biodiesel. A utilização de 7% de biodiesel na mistura, porcentagem estabelecida pela ANP como obrigatória no diesel veicular provoca corrosão do material, aumento do teor de acidez e deterioro da estabilidade à oxidação do combustível, este efeito é severo ao usar 20% de biodiesel.

- Considerando estudos realizados anteriormente com biodiesel/diesel veicular, existe uma tendência ao análise de que a concentração de enxofre no DMA agrave a corrosão do material, recomenda-se que esta influência seja avaliada em pesquisas futuras.

- Considerando os testes realizados num período de 60 dias podemos ponderar a possibilidade de utilizar este aço em depósitos de DMA puro. Recomenda-se estudar os outros indicadores de qualidade de combustível estabelecidos pela ANP como Ponto de fulgor, viscosidade, densidade e temperatura de autoignição.

Tabela 1 - Composição química dos corpos de prova do aço API X70 em percentual em peso

C	Si	Mn	Cr	Mo	Outros
0,06%	0,26%	1,58%	0,22%	0,11%	0,17%

Tabela 2 - Resultados dos testes de perda de massa para 30 dias e 60 dias.

Amostras	Variação da massa			Área inicial (cm ²)	Perda de Massa $\Delta m(g) = m_i - m_f$		Taxa de corrosão (Média \pm Desvio Padrão)	
	Início	30 d	60 d		Δm 30 d	Δm 60 d	30 d	60 d
DMA	7,1994	7,1982	7,1981	6,66	0,0013	0,0013	0,0282 \pm 0,008	0,0151 \pm 0,003
DMA + 7% biodiesel	7,2732	7,2720	7,2708	6,77	0,0011	0,0023	0,0248 \pm 0,007	0,026 \pm 0,002
DMA + 20% biodiesel	6,8967	6,8951	6,8862	6,59	0,0016	0,0105	0,0360 \pm 0,008	0,1202 \pm 0,009

K = 87.600 mm/a e densidade = 0,82 g/cm³

Tabela 3 - Período de Indução do teste de Estabilidade à oxidação

Amostras	Período de Indução, h	
	Imersão	60 d
DMA	8,05	7,10
DMA + 7% biodiesel	5,36	4,13
DMA + 20% biodiesel	2,70	3,03

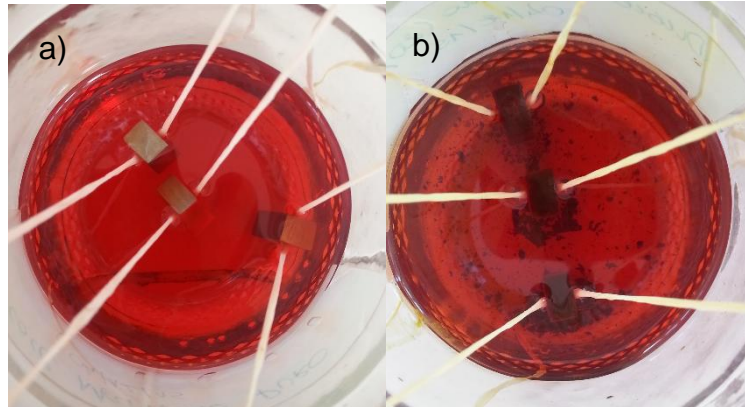


Figura 1. Aços imersos em amostras de DMA após 1440 h (60 dias) de início do teste de perda de massa a) DMA puro b) DMA + 20% de Biodiesel.

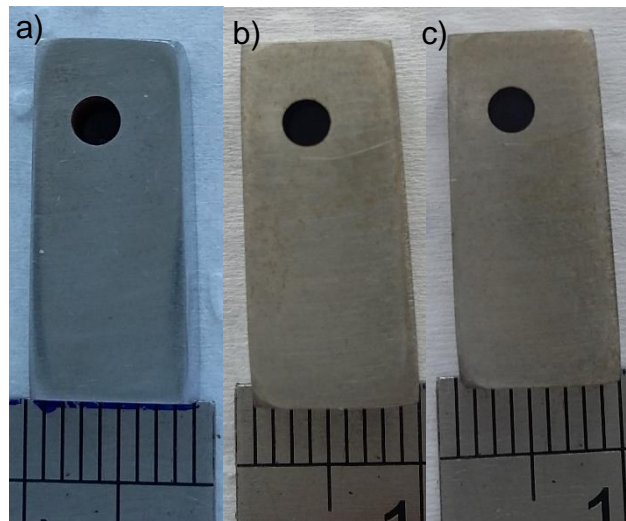


Figura 2. Aço do teste de perda de massa em contato com DMA puro a) Início b) após 30 dias c) após 60 dias.

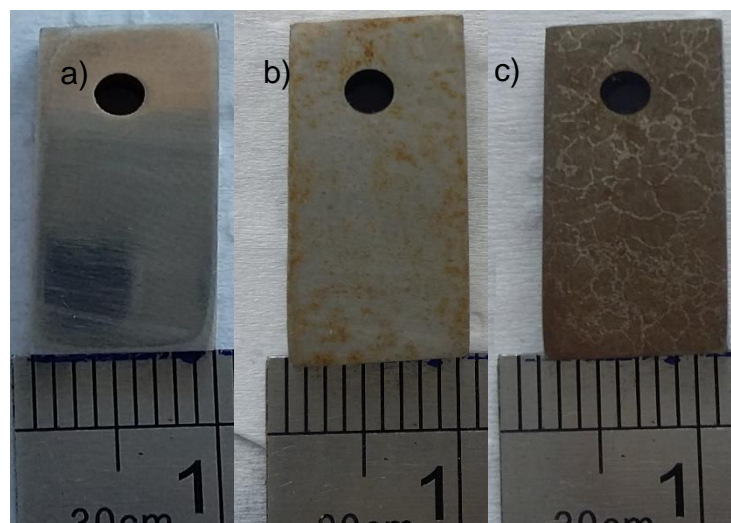


Figura 3. Aço do teste de perda de massa em contato com DMA + 20% de biodiesel a) Início b) após 30 dias c) após 60 dias

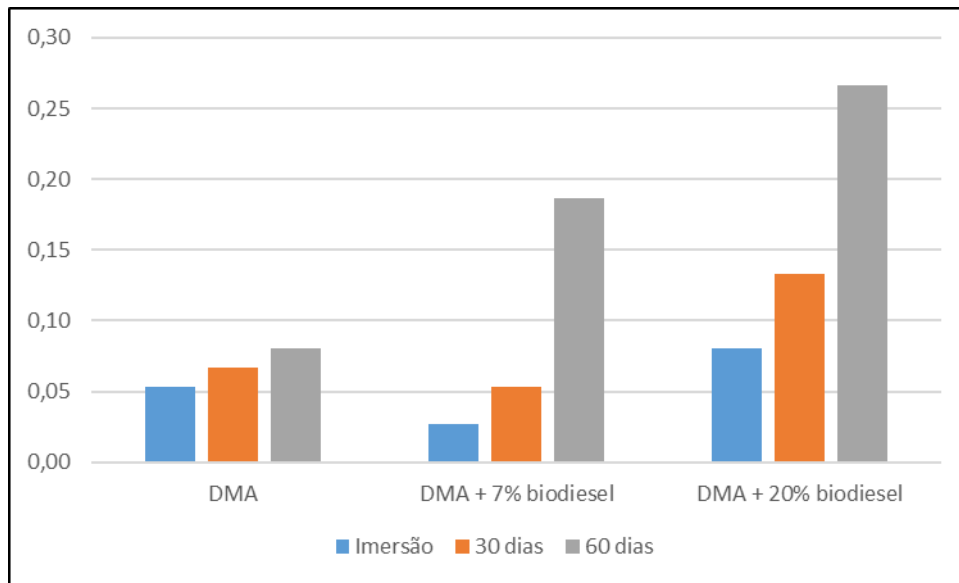


Figura 4. Acidez das do DMA e misturas durante o teste de perda de massa: Início, após 30 dias e 60 dias

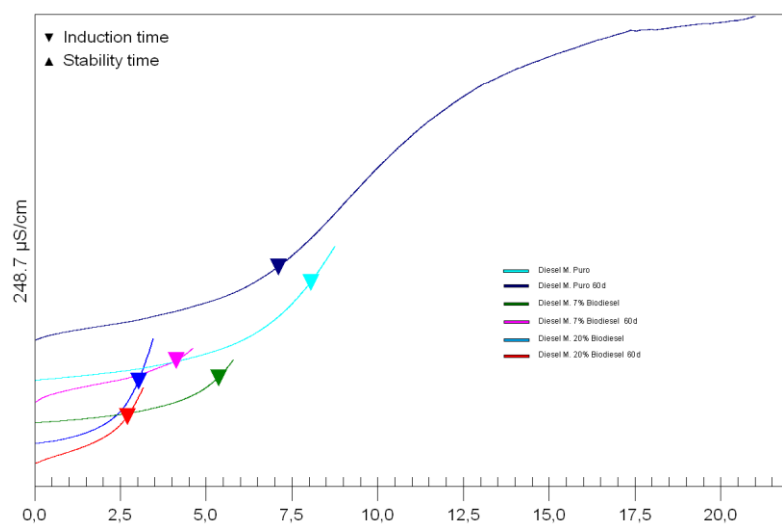


Figura 5. Gráfico da variação da condutividade elétrica Vs tempo no equipamento Rancimat para a determinação do PI.

Referências bibliográficas

¹ HENRIQUES, C. C. D. Desafios na Seleção de Materiais na Indústria do Petróleo - Petrobras/Cenpes. IX Seminário Brasileiro do aço inoxidável, São Paulo – SP, Novembro 2008.

² SICILIANO, F.; SILVEIRA, J. H. D.; CAMEY, K. Aços para a indústria do petróleo e gás resistentes ao serviço ácido: desafios e perspectivas. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 8, n. 4, p. 273-278, out.- dez. 2011.

- ³ HADOM, H., ZURCHER, K., Zurbestimmung der oxydationsstabilitat von olen und fetten, **Deutsche Lebensmittel Rundschau**, v. 70, n. 2, p. 57-65, 1974.
- ⁴ DEMAN, J.M, DEMAN L., Automated AM test for fat stability, **J. American Oil Chemists Society**, v. 61, n. 3, p. 534-536, 1984.
- ⁵ CURSARU,D.L; BRANOIU, G; RAMADAN,I; MICULESCU,F. Degradation of automotive materials upon exposure to sunflower, **Industrial Crops and Products**, v 54, p. 149–158, March 2014.
- ⁶ KARAVALAKIS, G., HILARI, D., GIVALOU, L., KARONIS, D., STOURNAS, S., Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. **Energy** , v. 36, p. 369–374, 2011.
- ⁷ FAZAL, M.A., HASEEB, A.S.M.A., MASJUKI, H.H., Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm diesel. **Energy**, v. 36, p. 3328–3334, 2011.
- ⁸ FAZAL, M.A., HASEEB, A.S.M.A., MASJUKI, H.H., 2012. Degradation of automotive materials in palm biodiesel, **Energy**, v. 40, p. 76–83, 2012.
- ⁹ HU, E., XU, Y., HU, X., PAN, L., JIANG, S., Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol. **Renew. Energy**, v. 37, p. 371–378, 2012.