
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).

Influência dos compostos de enxofre na corrosividade da nafta ao cobre e ao aço-carbono

¹Vanessa Yumi Nagayassu Ferrari, ²Neusvaldo Lira de Almeida, ³Lorena Cristina de Oliveira Tiroel, ⁴André Luiz Castro Bonfim, ⁵Zehbour Panossian

Abstract

Light petroleum derivatives, such as naphtha, contain a wide variety of sulfur compounds in different amounts. In the literature, studies related to specific types of sulfur compounds present in petroleum derivatives are not available. Few studies were found that show the results of tests performed to verify the influence of some types of sulfur compounds on the corrosivity of naphtha on different metals. Most of these works are very old. Recent studies by the authors show extremely important results on the subject and still point out gaps to be filled. This paper reviews the limited literature related to the nature of sulfur compounds present in naphtha and their influence on naphtha corrosiveness especially on copper and on carbon steel. The results obtained by the authors are also presented and discussed and suggestions are given aiming at addressing the gaps identified by the authors.

Keywords: naphtha, corrosivity, corrosion, copper, carbon steel, sulfur compound.

¹ Mestre em Engenharia – Pesquisadora do Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. yann@ipt.br

² Mestre em Engenharia - Chefe do Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. neusval@ipt.br

³ Mestre em Engenharia Química pela UNICAMP – Bacharel em Engenharia Química pela UFPR – Especialização em Engenharia de Terminais e Dutos pela Universidade PETROBRAS – Engenheira Plena da Petrobras Transporte S.A. lorenacristina@petrobras.com.br

⁴ Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela UFRJ e Graduado em Química Industrial pela UFBA, atualmente Pesquisador no Centro de Pesquisas da Petrobras-RJ (CENPES) na área de Corrosão na Indústria de Petróleo. andre.castro@petrobras.com.br

⁵ Doutora em Ciências, Pesquisadora do Laboratório de Corrosão e Proteção e Diretora de Inovação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT e Professora convidada da EPUSP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. zep@ipt.br

Resumo

Os derivados de petróleo, como as naftas petroquímicas, contém uma variedade muito grande de compostos de enxofre em quantidades também variadas. Não há disponível na literatura, estudos específicos relacionados aos tipos de compostos de enxofre presentes nos derivados de petróleo. Foram localizados poucos trabalhos que apresentam resultados de estudos realizados para verificar a influência na corrosividade da nafta de alguns tipos de compostos de enxofre em relação a diversos metais. A maioria desses trabalhos é muito antiga. Estudos recentes realizados pelos autores mostram resultados extremamente importantes sobre o assunto e ainda apontam lacunas que devem ser preenchidas. Este trabalho traz uma revisão da escassa literatura sobre a natureza dos compostos de enxofre presentes na nafta e a sua influência na corrosividade da nafta especialmente ao cobre e ao aço-carbono. Os resultados obtidos pelos autores também são apresentados e discutidos e sugestões são apresentadas para estudos objetivando preencher as lacunas identificadas pelos autores.

Palavras-chave: nafta, corrosividade, corrosão, cobre, aço-carbono, composto de enxofre.

Introdução

A corrosividade de uma nafta é verificada por meio de dois ensaios padronizados. O primeiro é o ensaio descrito na ASTM D130 [1] cujo objetivo é verificar o grau de corrosividade ao cobre de derivados claros de petróleo a partir do escurecimento do cobre em função da fração de compostos sulfurados presentes. Este ensaio surgiu em 1921, descrito no projeto de norma ASTM D89 e destinava-se à determinação do enxofre elementar e compostos de enxofre em produtos de petróleo. Em 1922, este projeto de norma foi cancelado e substituído pelo projeto de norma ASTM D130 e restringiu-se somente a detecção de enxofre elementar e compostos de enxofre em gasolina. Em 1927, foi publicado o 2º projeto de norma, ASTM D130. Apenas em 1930, foi publicada a 1ª edição como norma ASTM D130. Atualmente, a norma ASTM D130:2012 [1] abrange os produtos de petróleo e não somente a gasolina como nas edições anteriores.

Em resumo, o ensaio ASTM D130 [1] consiste em verificar as alterações visuais que ocorrem em lâminas de cobre previamente polidas, imersas, sem agitação, no produto de petróleo em estudo (sem adição de água) sob condições de temperatura e tempo específicas para cada derivado. Para a nafta, não há na ASTM D130 [1] indicação específica da temperatura de ensaio. Para a nafta petroquímica, a Petrobras adota 50 °C e 3 h.

As alterações visuais ocorridas na lâmina de cobre são usadas para a avaliação da corrosividade, sendo classificadas de acordo com os padrões da ASTM D130 [1] apresentados na **Figura 1**.

Segundo critérios adotados pela Petrobras, a nafta que é direcionada ao *pool* de gasolina deve ter sua corrosividade ao cobre limitada a **1a**. No entanto, para naftas destinadas a uma central petroquímica (nafta petroquímica), não é especificado um limite para este ensaio, pois este não é um parâmetro do item contratual entre o produtor e as centrais de matérias primas. A razão pela qual não se estabeleceu limites deve-se ao fato do processamento, na central

petroquímica, ser rápido e de praticamente não haver contatos com equipamentos ou componentes de cobre.

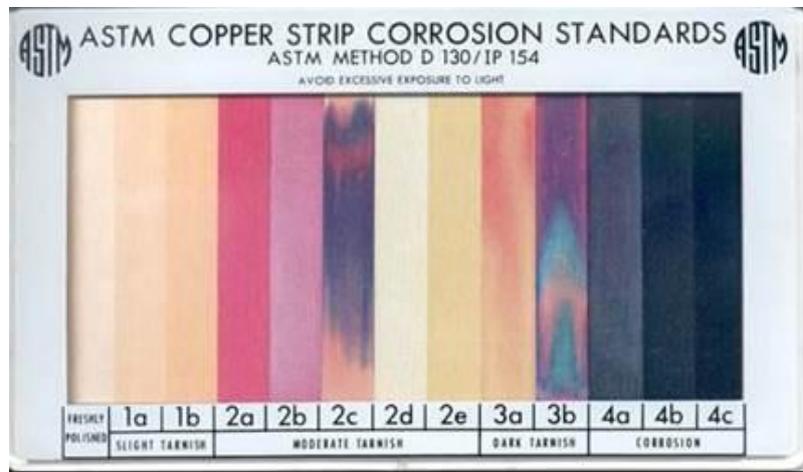


Figura 1 - Padrões de classificação da ASTM D130 [1].

O segundo ensaio, NACE TM0172 [2], avalia a corrosividade da nafta ao aço-carbono, que é o material estrutural dos dutos. Este ensaio surgiu em 1972, denominado como método de teste TM-01-72 e desde 1995, os hifens foram eliminados da codificação das normas NACE, passando então a ter a nomenclatura TM0172 usada atualmente.

O ensaio NACE TM0172 [2] é utilizado, também, nos processos de qualificação e de definição da dosagem de inibidores de corrosão utilizados no sistema dutoviário da Transpetro. É importante mencionar que a nafta petroquímica é o derivado padrão utilizado nesses processos de qualificação.

Esse ensaio consiste em verificar as alterações visuais que ocorrem em corpos de prova de aço-carbono padronizados imersos durante 4 h, com agitação, no derivado de petróleo em estudo no qual são adicionados 10 % de água (com pH = 7,0)⁶. Por meio da porcentagem da área corroída (ver **Tabela 1**), e não da intensidade da coloração dos produtos de corrosão ou da perda de massa, avalia-se a corrosividade do derivado ao aço-carbono, atribuindo-se a esta porcentagem um grau de corrosividade. Cabe citar, que a água é adicionada, pois a corrosividade da nafta é devida à presença da água de produção proveniente do processo de extração/refino do petróleo e da água incorporada durante o armazenamento em tanques não herméticos. Na ausência de água, não ocorre corrosão do aço-carbono. Os níveis aceitáveis de corrosividade, conforme a norma Petrobras N-2785 (2013), são as classificações A ou B⁺⁺.

⁶ No sistema Petrobras, adota-se pH 4,5.

Tabela 1- Avaliação dos corpos de prova de aço-carbono conforme NACE TM0172 [2]

Avaliação	Porcentagem da superfície corroída (%)
A	0
B ⁺⁺	Menos que 0,1 (duas ou três manchas de não mais que 1 mm de diâmetro)
B ⁺	Menos que 5
B	5 a 25
C	25 a 50
D	50 a 75
E	75 a 100

O ensaio de corrosividade ao cobre ASTM D130 [1] é realizado antes do transporte de produtos das refinarias para os terminais distribuidores, ainda antes do bombeio, pois o resultado obtido desse ensaio compõe o certificado de qualidade do produto, documento que permite o transporte do produtor até o consumidor. Já o ensaio NACE TM0172 [2] é realizado somente após o bombeio e, portanto, nenhuma medida preventiva poderá ser adotada, caso seja identificada alguma condição prejudicial ao duto.

Quando os produtos a serem transportados apresentam corrosividade ao cobre alterada, recomendam-se passagens de *pigs* e coleta de amostras, em pontos intermediários ao longo do bombeio para realização do ensaio NACE TM0172 [2], além da coleta de resíduos para análises em laboratório.

Como pode ser verificado, o objetivo de cada um dos ensaios é diferente, enquanto o ensaio de corrosividade ao cobre está relacionado com a presença de compostos de enxofre capazes de escurecer o cobre na ausência de água, o ensaio de corrosividade ao aço-carbono está relacionado com a presença de água, já que na ausência de água não há ataque ao aço-carbono, mesmo na presença de quantidades apreciáveis de compostos de enxofre agressivos ao cobre. Não se conhece claramente qual é a ação dos compostos de enxofre na corrosividade ao aço-carbono na presença de água.

Em estudo desenvolvido pelo Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT (no período de 2008 a 2010), sobre a corrosividade da nafta petroquímica ao aço-carbono, foi avaliada a influência de alguns compostos de enxofre por meio do ensaio NACE TM0172 [2] e também do ensaio de corrosividade ao cobre ASTM D130 [1]. Foi constatado que alguns compostos de enxofre, que não causam escurecimento do cobre, quando presentes na nafta influenciavam na dosagem de inibidor, requerendo a adição de quantidades maiores de inibidor para reduzir a corrosividade da nafta ao aço-carbono para **B⁺⁺** ou **A**. Mas, por outro lado, houve casos recentes na Transpetro, em que o ensaio segundo a ASTM D130 [1] indicou alta corrosividade ao cobre e o ensaio segundo a norma NACE TM0172 [2] não indicou necessidade de aumento da concentração de inibidor de corrosão, além daquela usada normalmente (9 ppm).

É importante ressaltar que nenhum dos estudos citados objetivava estabelecer uma correlação entre o ensaio de corrosividade ao cobre com o ensaio de corrosividade ao aço-carbono; e que, apesar de se indicar que ambos os ensaios não podem ser comparados, não há evidências experimentais fortes que sustentem esta afirmação. O objetivo do estudo desenvolvido no IPT foi focado nos parâmetros influenciadores da corrosividade da nafta petroquímica e não na comparação dos resultados obtidos entre o ensaio ASTM D130 [1] e o ensaio NACE TM0172 [2].

Na literatura consultada, há poucos estudos relacionados aos tipos de compostos de enxofre presentes nos derivados de petróleo e sua correlação com a corrosividade da nafta ao cobre e ao aço-carbono. Foram localizados poucos trabalhos, alguns muito antigos, focados mais na corrosividade da nafta ao cobre. Estudos recentes realizados pelos autores mostram resultados extremamente importantes sobre o assunto e ainda apontam lacunas que devem ser preenchidas. Este trabalho traz uma revisão da escassa literatura sobre a natureza dos compostos de enxofre presentes na nafta e a sua influência na corrosividade da nafta especialmente ao cobre e ao aço-carbono. Os resultados obtidos pelos autores também são apresentados e discutidos e sugestões são apresentadas para estudos objetivando preencher as lacunas identificadas pelos autores.

Revisão da literatura

Os derivados de petróleo contém uma variedade muito grande de compostos de enxofre em quantidades também variadas.

A literatura relacionada à ação de compostos de enxofre na corrosividade da nafta é extremamente escassa, sendo algumas muito antigas. O trabalho mais antigo localizado foi publicado em 1925 por Wood, Sheely e Trusty [3]. Estes autores estudaram o efeito de alguns compostos de enxofre na corrosividade de nafta em relação a vários metais, entre os quais o aço-carbono e o cobre. Estes autores usaram uma nafta inicialmente isenta de enxofre e realizaram ensaios de imersão com e sem a presença de água e com a adição dos seguintes compostos de enxofre (considerando % em enxofre⁷):

- enxofre elementar: 0,26 %;
- sulfeto de hidrogênio: 0,035 %;
- dissulfeto de carbono: 0,19 %;
- iso-pentil mercaptana: 0,29 %;
- tiofeno: 0,20 %;
- n-butil sulfeto: 0,30 %;
- n-propil dissulfeto: 0,36 %;
- dimetil sulfato: 0,10 % (saturado);
- ácido p-tolueno sulfônico: 0,01 % (saturado);
- ácido naftiônico: 0,02 %;
- n-butilsulfona: 0,08 %.
- difenil sulfóxido: 0,05 %.

⁷ O artigo não menciona se a porcentagem é em massa ou em volume.

Diferentes ensaios foram realizados, os quais consistiram de:

- (1) **3 h a 50 °C** - Tiras de metal em 10 mL de nafta por 3 h a 50 °C;
- (2) **5 dias a 50 °C** - Tiras de metal em 10 mL de nafta por 5 dias a 50 °C;
- (3) **5 dias a 50 °C + 2 mL de água** - Tiras de metal em 10 mL de nafta + 2 ml de água por 5 dias a 50 °C;
- (4) **disco de cobre** - 100 mL de nafta sobre disco de cobre, aquecido até evaporação da nafta;
- (5) **3 h a 100 °C** - Tiras de metal em 10 mL de nafta por 3 h a 100 °C;
- (6) **5 dias a 100 °C** - Tiras de metal em 10 mL de nafta por 5 dias a 100 °C;
- (7) **30 dias a temperatura ambiente** - Tiras de metal em 10 mL de nafta por 30 dias a temperatura ambiente;
- (8) **30 dias a temperatura ambiente + 2 mL de água** - Tiras de metal em 10 mL de nafta + 2 mL de água por 30 dias a temperatura ambiente.

Os resultados obtidos pelos autores com as tiras de metal ensaiadas a temperatura ambiente mostraram que, na ausência de água (ensaios 1, 2, 5, 6 e 7), o cobre só é atacado pelo enxofre elementar e pelo sulfeto de hidrogênio e, apenas levemente pelo iso-pentil mercaptana, sendo o aço imune a todos. Os efeitos, no caso do cobre, foram mais acentuados à temperatura e tempo maiores. Já na presença de água (ensaios 3 e 8), tanto o cobre como o aço-carbono sofreram corrosão, independente do tipo de composto de enxofre. No ensaio de maior tempo, o iso-pentil mercaptana se mostrou mais agressivo e o n-butil sulfeto e n-butilsulfona menos agressivos.

Os resultados obtidos pelos autores com o disco do cobre (ensaio 4) mostraram que o enxofre elementar, o sulfeto de hidrogênio, o iso-pentil mercaptana, o dimetil sulfato, o ácido p-tolueno sulfônico e ácido naftiônico atacam o cobre.

Esses autores concluíram que, a presença de água em elevadas quantidades na nafta, potencializava a ação prejudicial dos compostos de enxofre. Eles concluíram também que nem todo composto de enxofre que causa corrosão ao cobre causa também corrosão ao aço-carbono e que a influência prejudicial de um determinado composto de enxofre pode ser diminuída na presença de outro composto de enxofre.

O segundo trabalho localizado foi publicado em 1940 por Henderson, Agruss e Ayers [4]. Esses autores conduziram um trabalho objetivando estudar a corrosividade de compostos de enxofre presentes em nafta. Para isso, eles utilizaram três lotes de nafta livre de compostos de enxofre (no máximo 340 mg/kg em S) e, a estas naftas, adicionaram 500 mg/kg (0,05 %) em S dos seguintes compostos:

- enxofre elementar;
- mercaptanas (etil, n-propil, n-butil, n-amil, isoamil, n-heptil e fenil);
- sulfetos (etil, n-propil, isopropil, n-butil, iso-butil, n-amil e isoamil);
- dissulfeto (etil, n-propil, n-butil, n-amil);
- tiofeno, n-butil sulfona.

Dois ensaios de corrosividade ao cobre foram conduzidos pelos autores, a saber:

- **ensaio de destilação⁸**: em um aparelho de destilação contendo 100 mL de nafta, era colocada uma tira de cobre posicionada verticalmente de maneira que uma das extremidades ficasse mergulhada no resíduo da destilação. O aquecimento era conduzido com registro da temperatura. Quando ocorria uma ligeira queda de temperatura, o aquecimento era interrompido. Após o resfriamento total do frasco de destilação, a tira de cobre era retirada e examinada visualmente;
- **tiras de cobre a 50 °C por 3 h**: a descrição apresentada no trabalho é muito semelhante ao ensaio de corrosividade ao cobre atual da ASTM D130 [1].

Os resultados obtidos no ensaio de destilação estão apresentados na **Tabela 2**. Examinando os resultados cuidadosamente, os autores afirmam que há dois fatores que influenciam nos resultados obtidos nesse tipo de ensaio: o ponto de ebulição do composto de enxofre em relação ao ponto final de destilação da nafta usada no ensaio e a estabilidade do composto de enxofre. Em resumo os autores afirmam que:

- as mercaptanas alifáticas são mais instáveis que as fenil mercaptanas e sofrem decomposição a temperaturas moderadamente elevadas formando H₂S, olefinas e outros compostos. Assim, se as condições de ensaio forem tais que ocorra a decomposição da mercaptana ensaiada, verifica-se corrosividade ao cobre. Se, no entanto, a mercaptana tiver um ponto de ebulição suficientemente baixo de modo a destilar completamente com a nafta, como a etil mercaptana, não há alteração do aspecto da tira de cobre;
- as mercaptanas alifáticas com maior ponto de ebulição (n-propil⁹, n-butil¹⁰, n-amil, iso-amil e n-heptil) determinaram alteração da tira de cobre, sendo esta alteração tanto mais significativa quanto maior o ponto final de destilação da nafta utilizada. O n-propil e n-butil alteraram o cobre;
- os dissulfetos são mais estáveis do que os sulfetos. No entanto, quando sofrem decomposição, os produtos formados são mais agressivos ao cobre.

O ensaio de destilação parece ser muito agressivo para avaliar a agressividade de compostos de enxofre no sistema de transporte por dutos de nafta, visto que temperaturas altas capazes de causarem decomposição dos referidos compostos não são alcançadas. Muito provavelmente, é por essa razão que hoje este tipo de ensaio não é usado pelo setor de transporte de derivados de petróleo. De fato, o único trabalho encontrado na literatura que usa o ensaio de destilação para avaliar a agressividade das naftas ao cobre foi o de Henderson, Agruss; Ayers que, conforme mencionado, foi publicada em 1940 [4].

⁸ Segundo os autores, este ensaio era largamente utilizado na época nas refinarias.

⁹ O n-propil alterou o cobre somente em uma das três naftas ensaiadas.

¹⁰ O n-butil alterou o cobre em duas das três naftas ensaiadas.

Tabela 2 – Resultados de ensaio de destilação realizados por Henderson, Agruss; Ayers [4]

Composto de enxofre	Aspecto visual da tira de cobre			
	Ponto de ebulição do composto de enxofre e ponto final de destilação da nafta (°C)			
	Composto de enxofre	Nafta 1	Nafta 3	Nafta 4
Nenhum	-	204	144	129
Enxofre elementar	-	Cinza a preta	-	-
Etil mercaptana	35	Nenhuma alteração	Nenhuma alteração	Nenhuma alteração
n-propil mercaptana	68	Leve descoloração	Nenhuma alteração	Nenhuma alteração
n- butil mercaptana	99	Leve descoloração	Leve descoloração	Nenhuma alteração
n-amil mercaptana	127	Corrosão do cobre	Leve descoloração	Leve descoloração
Isoamil mercaptana	117	Corrosão do cobre	Leve descoloração	Leve descoloração
n-heptil mercaptana	176	Corrosão do cobre	Corrosão do cobre	Descoloração
Fenil mercaptana	169	Nenhuma alteração	Nenhuma alteração	Nenhuma alteração
Etil sulfeto	91	Nenhuma alteração	Nenhuma alteração	Nenhuma alteração
n-propil sulfeto	142	Nenhuma alteração	Nenhuma alteração	Nenhuma alteração
Isopropil sulfeto	119	Leve descoloração	Leve descoloração	Leve descoloração
n-butil sulfeto	187	Leve descoloração	Descoloração	Leve descoloração
Isobutil sulfeto	168	Leve descoloração	Descoloração	Leve descoloração
n-amil sulfeto	227	Descoloração	Descoloração	Descoloração
Isoamil sulfeto	214	Descoloração	Descoloração	Descoloração
Etil dissulfeto	152	Nenhuma alteração	Corrosão do cobre	Preta
n-propil dissulfeto	192	Leve descoloração	Preta	Preta
n-butil dissulfeto	228	Descoloração	Preta	Preta
n-amil dissulfeto	270	Preta	Preta	Preta
Tiofeno	84	Nenhuma alteração	Nenhuma alteração	Nenhuma alteração
n-butil sulfona	7	Nenhuma alteração	-	-

Ordem crescente da intensidade de ataque

Nenhuma alteração Leve descoloração Descoloração Corrosão ao cobre Cinza a preta Preta



Já os resultados obtidos por esses mesmos autores com a lâmina de cobre (ensaio semelhante ao atualmente utilizado, a ATM D130 [1]) foram:

- quantidades muito pequenas de S elementar (30 mg/kg a 40 mg/kg) escurecem a lâmina de cobre;

- os seguintes compostos, adicionados no teor de 500 mg/kg em S, não escurecem a lâmina de cobre:
 - mecaptanas (etil, n-propil, n-butil, n-amil, isoamil, n-heptil e fenil);
 - sulfetos (etil, n-propil, isopropil, n-butil, isobutil, n-amil e isoamil);
 - dissulfeto (etil, n-propil, n-butil e n-amil);
 - tiofeno e n-butilsulfona.

Entre 1940 e 1990, não foi localizado na literatura, nenhum trabalho que tratasse da corrosividade das naftas ao cobre ou ao aço-carbono, apesar de já se ter sido adotada pelo setor de óleo e gás os ensaios de corrosividade ao aço-carbono, NACE TM0172 [2] e o da corrosividade ao cobre, ASTM D130 [1].

No início da década de 1990, García-Antón e colaboradores [5] e Monzó, García-Antón e Guinón [6] publicaram os resultados de um estudo em que questionaram o ensaio de corrosividade ao cobre segundo a ASTM D130 [1] afirmando que a avaliação por exame visual pode levar a erros, pois é subjetiva e depende da perícia do técnico de laboratório, visto que a classificação do grau de corrosividade é feita por comparação com padrões visuais da norma. Assim, esses autores propuseram a determinação do teor de enxofre presente na superfície da tira de cobre por EDS/MEV. Como a espessura da camada formada sobre a tira de cobre é muito fina, os autores desenvolveram uma metodologia em que estabeleceram as melhores condições de operação do microscópio eletrônico. Para essa finalidade, os autores prepararam uma tira-padrão de cobre adotando as seguintes condições: tira de cobre imerso em nafta sintética (70 % de éter de petróleo (ponto de ebulição entre 65 °C a 95 °C) e 30 % de benzeno) + 10 mg/L de enxofre elementar, seguindo as condições estabelecidas na ASTM D130 [1]. Após a imersão, a tira-padrão apresentou classificação **4a**. Os autores determinaram o teor de enxofre presente sobre a tira de cobre em um microscópio eletrônico ISI DS130 provido de um analisador por EDS KeveX 8000. As análises foram realizadas variando-se os parâmetros de operação do equipamento. Os autores estabeleceram os seguintes parâmetros de operação do sistema EDS/MEV como sendo aqueles que maximizam a sensibilidade da análise do teor de enxofre da superfície das tiras de cobre submetidos ao ensaio de corrosividade segundo a ASTM D130 [5]:

- 20 kV. Com esse parâmetro, o feixe de elétrons penetra 0,76 µm;
- distância entre a fonte de elétrons/amostra: 13 mm;
- ângulo de incidência: 35°;
- distância detector/amostra: 20 mm;
- tempo de contagem: 100 s;
- área da amostra: 75 mm x 75 mm;
- menor ampliação do equipamento (1706 mm²).

Uma vez estabelecidas as condições ótimas da análise por MEV/EDS, García-Antón e colaboradores [5] conduziram vários estudos usando três tipos de nafta: nafta sintética (70 % de éter de petróleo e 30 % de benzeno); nafta comercial não corrosiva e nafta comercial corrosiva. A estas três naftas adicionaram diferentes concentrações de enxofre elementar e conduziram ensaio segundo ASTM D130 (50 °C e 3 h) e analisaram o teor de enxofre por MEV/EDS. Os resultados obtidos estão apresentados na **Figura 2**.

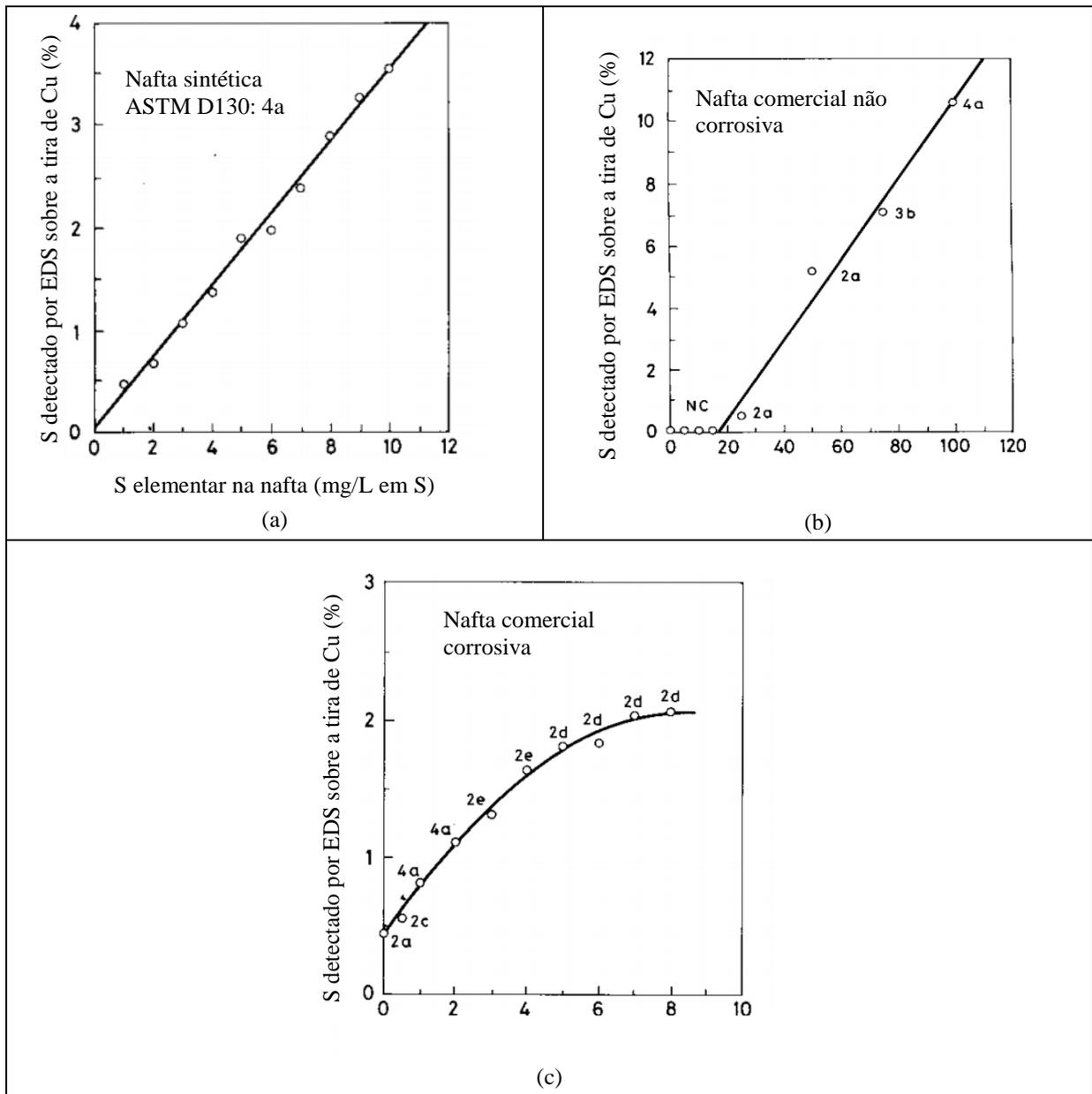


Figura 2 – Porcentagem de cobre detectada por EDS sobre a tira em função do teor de enxofre elementar em três naftas diferentes: nafta sintética (a), nafta comercial não corrosiva (b) e nafta comercial corrosiva (c).

Fonte: adaptado de García-Antón e colaboradores [5]

Pela **Figura 2**, os autores concluíram que o efeito do enxofre elementar é função das características da nafta. Na nafta sintética, o enxofre elementar determina um escurecimento do cobre cuja intensidade aumenta com o aumento de sua concentração na nafta (observada visualmente pelos autores), porém a classificação obtida segundo a norma ASTM D130 [1] é sempre **4a**. Já a análise por EDS é capaz de detectar o efeito do aumento do teor de enxofre elementar, visto que o teor de enxofre detectado na superfície da tira aumenta linearmente com o teor de enxofre na nafta.

O efeito do enxofre elementar nas naftas comerciais é diferente. Na nafta não corrosiva, foi necessária a adição de teores acima de 25 mg/L para se ter escurecimento da tira de cobre. A partir desse teor, verificou-se uma transição de **2a** para **4a** à medida que se aumentou o teor de enxofre na nafta. Pela análise do MEV, o enxofre também foi detectado somente após a adição de 25 mg/L de enxofre elementar, e a partir daí verificou-se uma dependência linear entre o teor de enxofre detectado por MEV sobre a tira e o teor de enxofre elementar na nafta. Convém chamar a atenção que o teor de enxofre detectado nas tiras de cobre foi, via de regra, maior na nafta comercial não corrosiva.

Na nafta comercial corrosiva, o efeito do enxofre elementar foi diferente dos anteriores: inicialmente a nafta já apresentava classificação **2a** e um teor de enxofre sobre a tira de cerca de 0,5 %. Com o aumento do teor de enxofre elementar na nafta, observou-se um aumento linear gradativo do teor de enxofre sobre a tira, seguida de uma tendência à saturação.

Além do enxofre elementar, García-Antón e colaboradores [5] estudaram com detalhe a corrosividade ao cobre da etil mercaptana nas concentrações de 5 mg/L, 10 mg/L, 25 mg/L e 50 mg/L em enxofre nas três naftas (nafta sintética, nafta comercial não corrosiva e nafta comercial corrosiva).

Na nafta sintética, a etil mercaptana mostrou-se agressiva ao cobre, provocando escurecimento na tira de cobre que evoluiu de **1b** para **3a** com o aumento da concentração do teor de enxofre na nafta, conforme é mostrado na **Figura 3a**. O teor de enxofre na tira de cobre detectado por EDS aumentou linearmente com o aumento de etil mercaptana na nafta.

Na nafta não corrosiva, a dependência linear entre o teor de enxofre na tira de cobre e o teor de etil mercaptana na nafta foi verificada no início (até 10 mg/L em enxofre de etil mercaptana na nafta). A partir deste ponto, a dependência se mostrou como uma função quadrática (parábola). A corrosividade ao cobre segundo ASTM D130 [1] evoluiu de **1b** para **2a**, conforme se pode observar na **Figura 3b**. É importante mencionar, que os teores de enxofre detectados por EDS foram, via de regra, menores na nafta comercial não corrosiva do que os observados na nafta sintética.

Na nafta corrosiva, a dependência entre o teor de enxofre na tira de cobre e o teor de etil mercaptana na nafta voltou a ser linear em toda a faixa de concentração estudada, conforme se pode verificar na **Figura 3c**. No caso da nafta comercial corrosiva, novamente se verificou uma diminuição do teor de enxofre na tira de cobre detectada por EDS.

Comparando os resultados apresentados na **Figura 2** e na **Figura 3**, pode-se verificar que a corrosividade do enxofre elementar é maior do que a da etil mercaptana.

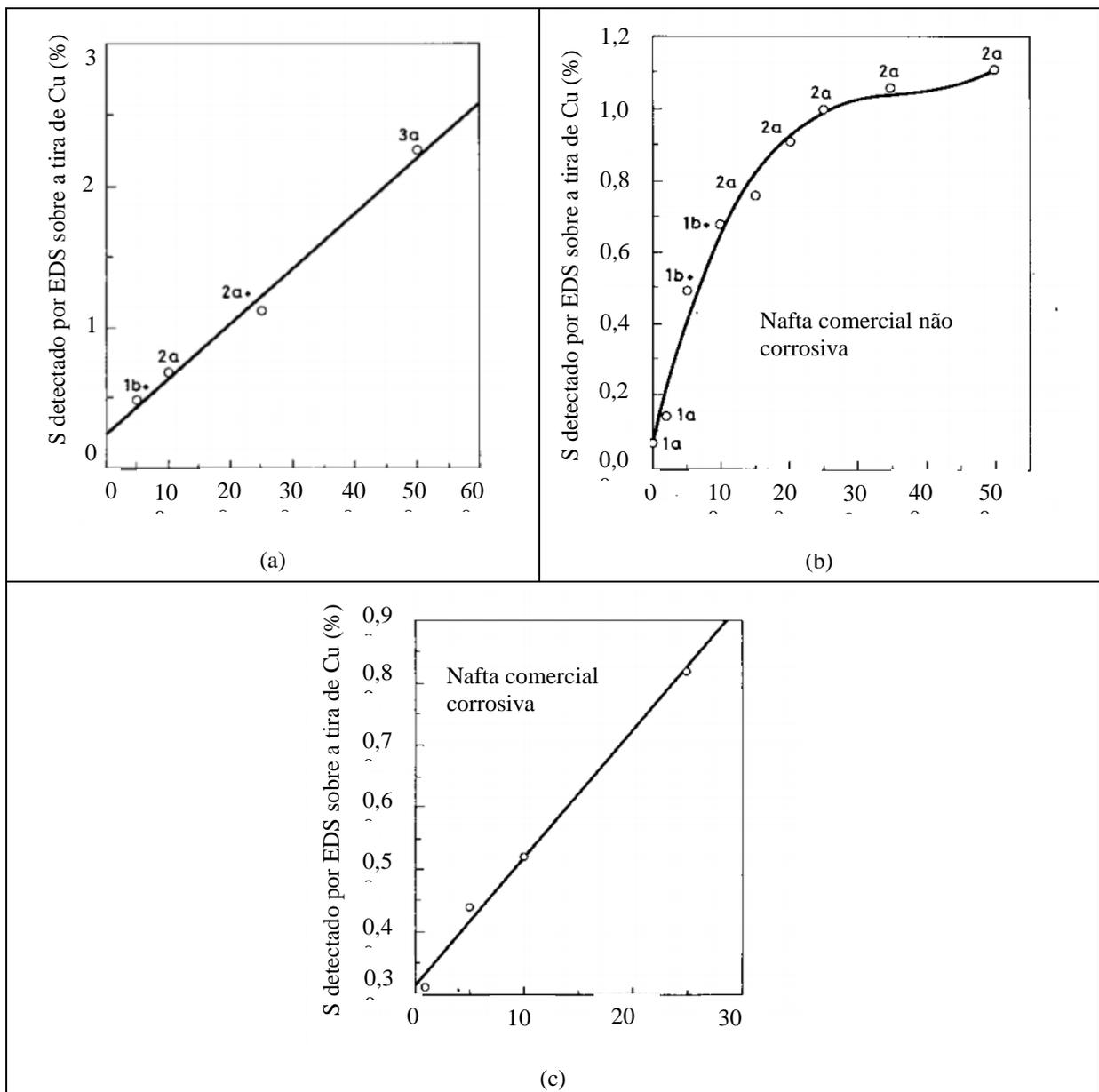


Figura 3 - Porcentagem de cobre detectada por EDS sobre a tira em função da quantidade de etil mercaptana em três naftas diferentes: nafta sintética (a), nafta comercial não corrosiva (b) e nafta comercial corrosiva.

Fonte: adaptado de García-Antón e colaboradores [5]

Finalmente, García-Antón e colaboradores [5] estudaram a agressividade de alguns sulfetos: difenil sulfeto, difenil dissulfeto e sec-butil dissulfeto. Esses autores verificaram que a adição de até 400 mg/L (em S) desses compostos em nafta não corrosiva não causa nenhuma alteração da lâmina de cobre. Muito pelo contrário, o difenil dissulfeto causa até diminuição da corrosividade ao cobre de uma nafta previamente contaminada com enxofre elementar.

Um ano depois do trabalho de García-Antón e colaboradores [5], em 1991, Monzó, García-Antón e Guinón [6] publicaram um estudo sobre a corrosividade ao cobre de uma nafta

sintética (70 % de éter de petróleo e 30 % de benzeno) contaminada¹¹ com os seguintes compostos de enxofre:

- mercaptanas alifáticas: etil, n-propil, n-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil e n-octil;
- mercaptana alifática cíclica: ciclo-hexil;
- aromáticos: fenil mercaptana, p-mercaptop tolueno, benzil mercaptana

Os resultados obtidos por estes autores estão apresentados na **Figura 4**.

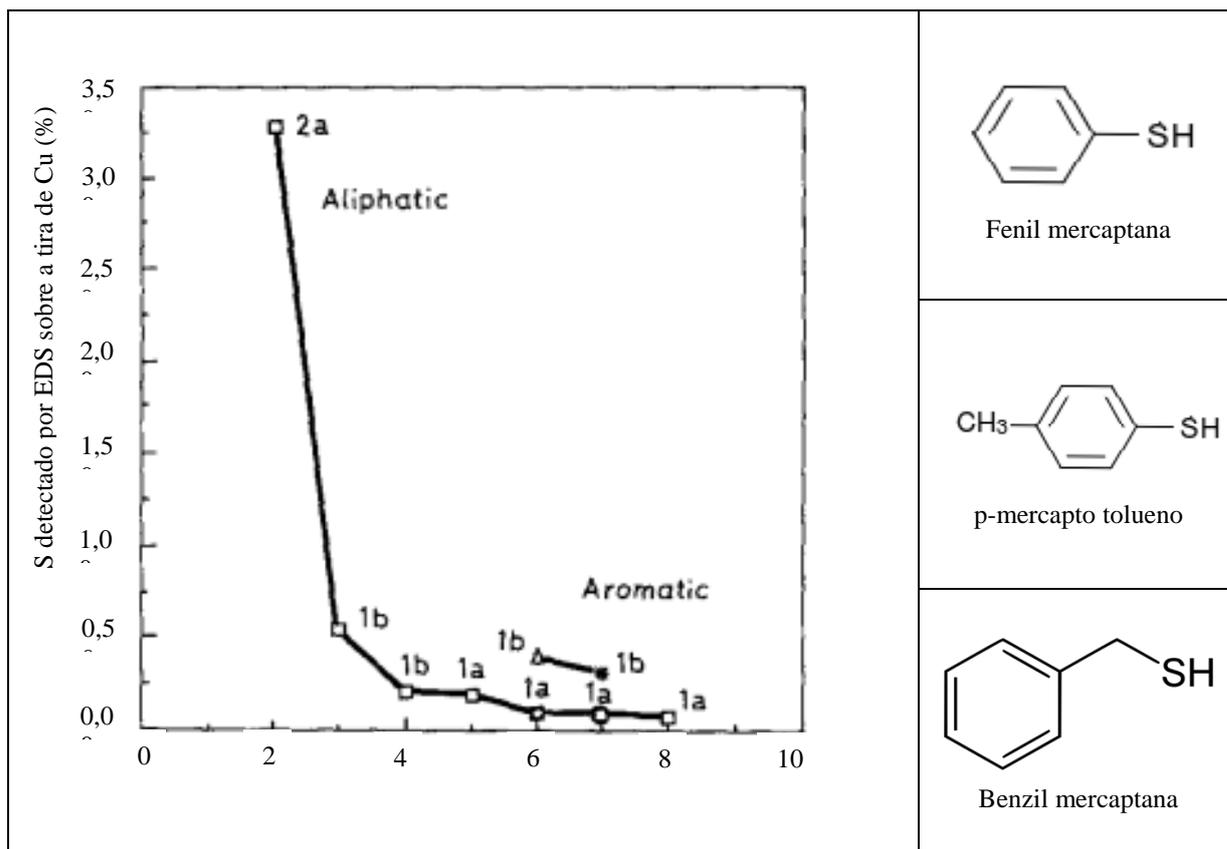


Figura 4 - Porcentagem de cobre detectada por EDS sobre a tira em função do número de carbonos do composto de enxofre adicionado na nafta sintética.

Fonte: adaptado de Monzó, Garxia-Antón, Guiñón [6]

Pela **Figura 4**, pode-se verificar que o teor de enxofre na tira de cobre decresce exponencialmente com o aumento do número de carbono na mercaptana alifática linear, ou seja, a agressividade da mercaptana alifática linear decresce com o aumento do número de carbono (**2a** para a etil mercaptana; **1b** para n-propil e n-butil mercaptana; e **1a** para n-pentil, n-hexil, n-heptil e n-octil mercaptana). A n-hexil mercaptana e a ciclo-hexil mercaptana apresentaram o mesmo resultado (**1a**), indicando que a estrutura cíclica da mercaptana não exerce influência na sua corrosividade.

¹¹ Os autores não mencionam a concentração dos compostos de enxofre adicionados à nafta.

Quanto aos aromáticos, Monzó, García-Antón e Guinón [6] concluíram que a corrosividade da mercaptana ao cobre apresenta relação com o tipo de átomo de carbono a que o grupo tiol (SH) está ligado: quando o grupo tiol está ligado a um átomo de carbono aromático (fenil mercaptana, p-mercaptoptolueno), a mercaptana é mais agressiva (classificação **1b**) do que quando ligado a um carbono não aromático (benzil mercaptana com classificação **1a**) – ver **Figura 4**.

Pelo exposto, pode-se verificar que a escassa literatura disponível sobre a influência da corrosividade dos compostos de enxofre na nafta é em relação ao cobre. Apenas o trabalho de Wood, Sheely e Trusty [3] de 1925 inclui o aço-carbono.

O único trabalho que estudou os dois metais foi publicado em 2011 por Panossian e colaboradores [7]. Nesse trabalho, foi estudado o efeito de compostos de enxofre na corrosividade da nafta ao aço-carbono e ao cobre, tendo a avaliação sido feita adotando o ensaio NACE TM0172 [2] e o ensaio ASTM D130 [1]. Nesse trabalho, foi feito inicialmente um levantamento sobre o teor de enxofre total de 30 amostras de nafta produzidos no estado de São Paulo pela Petrobras entre 2005 e 2007, cujos resultados estão apresentados na **Figura 5** (em apenas duas amostras o teor de enxofre não foi determinado, indicado no gráfico como N.a). Nessa figura, está incluído o teor de enxofre em uma nafta P.A. Cabe mencionar, que na avaliação rotineira das naftas, só se analisa o teor de enxofre total, significando que não se tem nenhuma informação a respeito da natureza do produto químico sulfurado presente na nafta. Por exemplo, não se têm informações se o enxofre está presente na nafta como enxofre elementar, como gás sulfídrico (H_2S) ou como composto orgânico sulfurado.

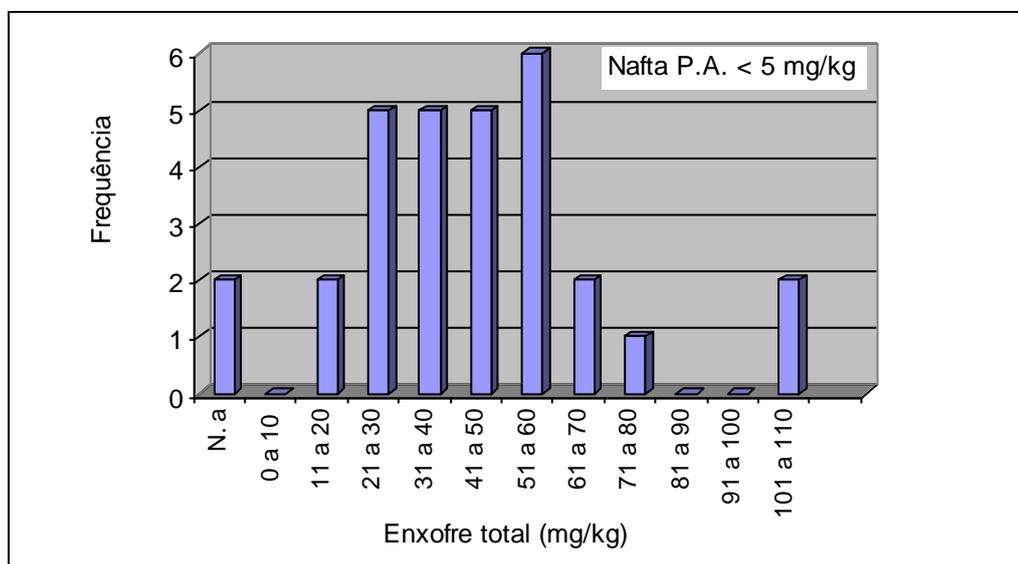


Figura 5 – Distribuição do teor de compostos de enxofre em 30 amostras de nafta petroquímica colhidas de refinarias do estado de São Paulo entre 2005 e 2007.

Fonte: autores

Analisando a **Figura 5**, nota-se que o teor de enxofre total nas naftas petroquímicas analisadas varia entre 11 mg/kg e 110 mg/kg e que o lote de nafta P.A. considerado apresenta um teor de enxofre total abaixo do limite de detecção da metodologia de análise adotada (< 5 mg/kg). Pode-se verificar ainda que a grande maioria das amostras analisadas apresentou um teor de

enxofre total abaixo de 60 mg/kg (0,006 %), valores esses muito inferiores aos teores usados nos estudos de Wood, Sheely e Trusty [3] e de Henderson e colaboradores [4], porém próximos aos teores usados por García-Antón e colaboradores [5] e Monzó, García-Antón e Guinón [6]. Recentemente (2015), quatro naftas também produzidas no estado de São Paulo pela Petrobras foram analisadas quanto ao teor de enxofre total. Os valores encontrados (176 mg/kg; 42 mg/kg; 6 mg/kg; 31 mg/kg) continuaram sendo bem inferiores aos teores usados nos estudos de Wood, Sheely e Trusty [3] e de Henderson e colaboradores [4].

Panossian e colaboradores [7] estudaram os seguintes compostos de enxofre: enxofre elementar, sulfeto de hidrogênio, n-hexil mercaptana, n-dodecil mercaptana, dissulfeto de carbono, sulfeto de isopentila e dissulfeto de isopentila.

A corrosividade ao aço-carbono foi estudada em nafta P.A. contaminada com cada um dos compostos de enxofre elencados. O ensaio adotado foi a NACE TM0172 [2]. Conforme mencionado, nesse ensaio, 10 % de água é adicionada. Somente com a adição de água, a nafta P.A. já apresenta corrosividade E. Os autores verificaram que a adição dos compostos de enxofre estudados em teores até de 100 mg/kg não exerceu influência na corrosividade das naftas P.A., mantendo o grau E encontrado anteriormente.

Os autores estudaram também a influência dos compostos de enxofre na dosagem mínima de inibidor. Para isso, contaminaram uma nafta P.A. com 20 mg/kg em S de cada um dos compostos de enxofre. Nesses ensaios, foi utilizado um inibidor comercial qualificado para ser usado em naftadutos. A **Tabela 3** apresenta os resultados obtidos.

Tabela 3 – Concentração mínima de inibidor necessária para levar as naftas P.A. contaminadas com 20 mg/kg em S dos diferentes compostos estudados para o grau de corrosividade B⁺⁺ ou A.

Compostos de enxofre	Concentração mínima do inibidor comercial (mg/L) na nafta P.A. contaminada com 20 mg/kg em S
Nafta P.A. sem contaminação	4
Dissulfeto de carbono	16
Enxofre elementar	16
Sulfeto de amônio	Não atingiu grau B ⁺⁺ nem com 24 mg/L de inibidor
Sulfeto de isopentila	12
Dissulfeto de isopentila	12
n-hexil mercaptana	24
n-dodecil mercaptana	Não atingiu grau B ⁺⁺ nem com 24 mg/L de inibidor

Observando os resultados obtidos, pode-se verificar que todos os compostos de enxofre apresentam efeito deletério para a dosagem mínima do inibidor comercial. O sulfeto de amônio e o n-dodecil mercaptana foram os compostos mais prejudiciais. Segundo os autores, esses resultados indicam que os compostos de enxofre podem estar competindo com o inibidor de corrosão. É importante notar que, para as mercaptanas (n-hexil mercaptana e n-dodecil mercaptana), o efeito é maior para aquele com maior cadeia carbônica. Isto parece

razoável se considerar que os tióis competem com os inibidores na adsorção na superfície metálica.

Panossian e colaboradores [7] conduziram também o ensaio de corrosividade ao cobre, segundo a norma ASTM D130 [2], com todos os compostos de enxofre incluídos no seu estudo. Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4 – Corrosividade ao cobre da nafta P.A. com adição dos diferentes compostos de enxofre.

Nafta P.A. (branco – grau de corrosividade 1a)			
Descrição	Grau	Descrição	Grau
2,5 mg/kg em S – dissulfeto de carbono	1a	1 mg/kg de enxofre elementar	1a
5 mg/kg em S – dissulfeto de carbono	1a	1,5 mg/kg de enxofre elementar	1a
7,5 mg/kg em S - dissulfeto de carbono	1a	2 mg/kg de enxofre elementar	2c
10 mg/kg em S - dissulfeto de carbono	1a	2,5 mg/kg de enxofre elementar	2c
12,5 mg/kg em S - dissulfeto de carbono	1a	5 mg/kg de enxofre elementar	2c
15 mg/kg em S - dissulfeto de carbono	1a	7,5 mg/kg de enxofre elementar	2c
17,5 mg/kg em S - dissulfeto de carbono	1a	10 mg/kg de enxofre elementar	2c
20 mg/kg em S - dissulfeto de carbono	1a	-	-
100 mg/kg de S - dissulfeto de carbono	1a	-	-
2,5 mg/kg em S - sulfeto de amônio	1a	2,5 mg/kg em S - sulfeto de isopentila	1a
5 mg/kg em S - sulfeto de amônio	1a	5 mg/kg em S - sulfeto de isopentila	1a
7,5 mg/kg em S - sulfeto de amônio	1a	7,5 mg/kg em S - sulfeto de isopentila	1a
10 mg/kg em S – sulfeto de amônio	1a	10 mg/kg em S - sulfeto de isopentila	1a
12,5 mg/kg em S - sulfeto de amônio	2c	12,5 mg/kg em S - sulfeto de isopentila	1a
15 mg/kg em S - sulfeto de amônio	2c	15 mg/kg em S - sulfeto de isopentila	1a
17,5 mg/kg em S - sulfeto de amônio	3a	17,5 mg/kg em S - sulfeto de isopentila	1a
20 mg/kg em S - sulfeto de amônio	3a	20 mg/kg em S - sulfeto de isopentila	1a
		100 mg/kg em S - sulfeto de isopentila	1a
Descrição	Grau		
100 mg/kg em S – dissulfeto de isopentila	1a		
100 mg/kg em S - n-hexil mercaptana	1a		
100 mg/kg em S - n-dodecil mercaptana	1a		

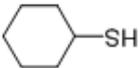
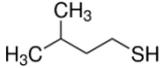
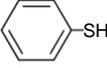
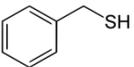
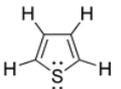
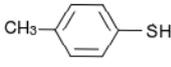
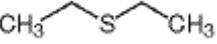
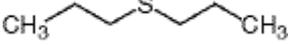
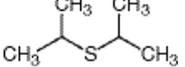
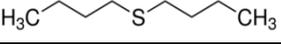
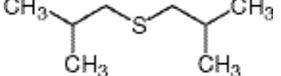
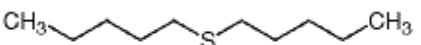
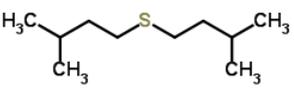
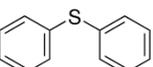
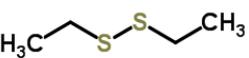
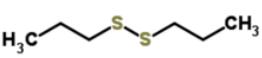
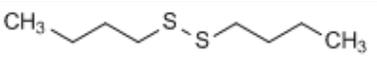
Pela **Tabela 4**, pode-se verificar que somente o sulfeto de amônio nas concentrações acima de 12,5 mg/kg e o enxofre elementar nas concentrações acima de 2 mg/kg determinaram o escurecimento do cobre. O dissulfeto de carbono, o sulfeto de isopentila, o dissulfeto de

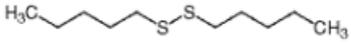
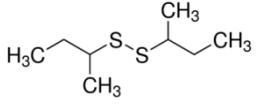
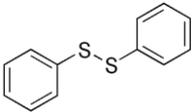
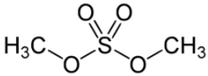
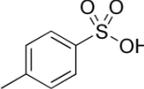
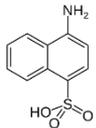
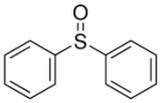
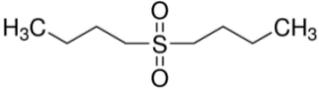
isopentila, o n-hexil mercaptana e o n-dodecil mercaptana não causaram escurecimento do cobre em concentrações relativamente altas (até 100 mg/kg em S).

Como base em todos os trabalhos apresentados, foi feita uma compilação dos compostos citados os quais estão apresentados na **Tabela 5**. Nessa tabela, estão indicados também os dados referentes à corrosividade ao cobre (no caso da referência [3], considerou-se o ensaio somente com a tira de cobre e no caso da referência [4], considerou-se somente o ensaio semelhante ao da ASTM D130 [1], ou seja, ensaios realizados até a temperatura de 50 °C) desses compostos quando presentes na nafta e indicado a respectiva referência. A corrosividade ao aço-carbono não é apresentada, visto que na ausência de água nenhum dos compostos de enxofre torna a nafta agressiva ao aço-carbono.

Tabela 5 – Compilação de todos os compostos de enxofre estudados pelos diferentes autores (considerou-se somente os ensaios realizados até a temperatura de 50 °C)

Composto	Fórmula molecular	Fórmula estrutural	Corrosividade ao cobre	Ref.
Enxofre elementar	S	-	Ataca	3, 4, 5 e 7
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S		Ataca	3
Sulfeto de amônio	(NH ₄) ₂ S	S ²⁻ NH ₄ ⁺ NH ₄ ⁺	Ataca	7
Dissulfeto de carbono	CS ₂	S=C=S	Não ataca	3 e 7
Metanotiol (metil mercaptana)	CH ₄ S	CH ₃ -SH	Não ensaiado por ser muito volátil	
Etanotiol (etil mercaptana)	C ₂ H ₆ S	H ₃ C-CH ₂ -SH	Não ataca	4
			Ataca	5 e 6
Propanotiol (n-propil mercaptana)	C ₃ H ₈ S	H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -SH	Não ataca	4
			Ataca	6
Butanotiol (n-butil mercaptana)	C ₄ H ₁₀ S	H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SH	Não ataca	4 e 5
			Ataca	6
Pentanotiol (n-pentil mercaptana n-amil mercapana)	C ₅ H ₁₂ S	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ -SH	Não ataca	4, 5 e 6
Hexanotiol (n-hexil mercaptana)	C ₆ H ₁₄ S	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₂ -SH	Não ataca	5, 6 e 7
Heptanotiol (n-heptil mercaptana)	C ₇ H ₁₆ S	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₂ -SH	Não ataca	4, 5 e 6
Octanotiol (n-octil mercaptana)	C ₈ H ₁₈ S	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₂ -SH	Não ataca	5 e 6

Terc-Octanotiol (Terc-octil mercaptana)	$C_8H_{18}S$	$(CH_3)_2CSHCH_2C(CH_3)_3$	Não ataca	5
Dodecanotiol (n-dodecil mercaptana)	$C_{12}H_{26}S$	$CH_3(CH_2)_{11}SH$	Não ataca	7
Ciclo hexil mercaptana	$C_6H_{12}S$		Não ataca	6
Iso-pentil mercaptana (iso-amil mercaptana)	$C_5H_{12}S$		Ataca levemente	3
			Não ataca	4
Tiofenol (fenil mercaptana)	C_6H_6S		Não ataca	4
			Ataque leve	6
Benzil mercaptana	C_7H_8S		Não ataca	5 e 6
Tiofeno	C_4H_4S		Não ataca	3 e 4
p-Tiocresol (p-mercapto toluento)	C_7H_8S		Não ataca	5
			Ataque leve	6
Etil sulfeto	$C_4H_{10}S$		Não ataca	4
n-propil sulfeto	$C_6H_{14}S$		Não ataca	4
Iso-propil sulfeto	$C_6H_{14}S$		Não ataca	4
n-butil sulfeto	$C_8H_{18}S$		Não ataca	3 e 4
Iso-butil sulfeto	$C_8H_{18}S$		Não ataca	4
n-pentil sulfeto (n-amil sulfeto)	$C_{10}H_{22}S$		Não ataca	4
Iso-pentil sulfeto (iso-amil sulfeto)	$C_{10}H_{22}S$		Não ataca	4 e 7
Difenil sulfeto	$C_{12}H_{10}S$		Não ataca	5
Etil dissulfeto	$C_4H_{10}S_2$		Não ataca	4
n-propil dissulfeto	$C_6H_{14}S_2$		Não ataca	3 e 4
n-butil dissulfeto	$C_8H_{18}S_2$		Não ataca	4

n-pentil dissulfeto (n-amil dissulfeto)	$C_{10}H_{22}S$		Não ataca	4 e 7
Sec butil dissulfeto	$C_8H_{18}S_2$		Não ataca	5
Difenil dissulfeto	$C_{12}H_{10}S_2$		Não ataca	5
Dimetil sulfato	$C_2H_6SO_4$		Não ataca	3
Ácido p-tolueno sulfônico	$C_7H_8SO_3$		Não ataca	3
Ácido naftiônico (Ácido 4-aminonaftaleno-1-sulfônico)	$C_{10}H_9NSO_3$		Não ataca	3
Difenil sulfóxido	$C_{12}H_{10}SO$		Não ataca	3
n-butil sulfona	$C_8H_{18}SO_2$		Não ataca	3 e 4

Conclusão

Pela análise dos trabalhos apresentados, pode-se concluir que nem todos os compostos de enxofre causam escurecimento do cobre no ensaio de lâmina de cobre ASTM D130 [1], e parece não haver nenhuma correlação entre a influência dos compostos de enxofre na corrosividade da nafta ao cobre e ao aço-carbono.

As mercaptanas alifáticas com menor número de carbonos são as mais agressivas ao cobre. A agressividade das mercaptanas não alifáticas parece estar relacionada com a natureza do carbono a que o grupo tiol está ligado: quando o grupo tiol está ligado a um átomo de carbono aromático, a mercaptana é mais agressiva do que quando ligado a um carbono não aromático. Os sulfetos e os dissulfetos orgânicos não são agressivos ao cobre.

Esses trabalhos também indicaram que o efeito dos compostos de enxofre na corrosividade da nafta ao cobre depende da origem da nafta, sendo a nafta sintética (com menos contaminantes do que as naftas comerciais) aquela que apresenta maior corrosividade ao cobre quando contaminada com compostos de enxofre. É possível haver um efeito antagônico entre os contaminantes intrínsecos às naftas comerciais e os compostos de enxofre adicionados nos resultados de corrosividade da nafta.

O problema da corrosividade da nafta ao aço-carbono devido à presença dos compostos de enxofre está relacionado com a interferência desses compostos na dosagem mínima de inibidor e não com a corrosividade do meio propriamente dita. As mercaptanas com maior número de carbonos parecem exercer efeito deletério (na dosagem mínima de inibidor de corrosão) maior do que as de menor número de carbono.

Esses resultados apontam que não se deve tomar medidas mitigadoras de controle da corrosão interna para naftadutos com base nos resultados de corrosividade ao cobre, devendo estas medidas serem tomadas tendo como referência as variações da dosagem mínima de inibidor detectadas por meio do ensaio NACE TM0172 [2].

Para validar as conclusões apresentadas nessa revisão, acredita-se que estudos devem ser conduzidos comparando resultados do ensaio de corrosividade ao cobre com ensaios de dosagem mínima de inibidor.

Referências bibliográficas

- (1) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 2012. **D130-12**: standard test method for corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test. West Conshohocken, 10 p.
- (2) NACE International Publication. 2001. **TM0172**: standard test method – determining corrosive properties of cargoes in petroleum product pipelines. Houston, 9 p.
- (3) WOOD, A. E.; SHEELY, C.; TRUSTY, A. W. Corrosion effect of naphtha solutions of sulfur and sulfur compounds. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 8, p. 798-802, 1925
- (4) HENDERSON, L.M.; AGRUSS, M.S.; AYERS, GEO. W. Jr. Effect of sulfur and sulfur compounds in naphtha upon certain corrosion tests. Sensitivity of the doctor test. In **INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, ANALYTICAL EDITION**, n. 12, p. 1-3, 1940
- (5) GARCÍA-ANTÓN, J. et al. Study of corrosion on copper strips by petroleum naphtha in the ASTM D-130 test by means of electronic microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX). **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 337, p. 382-388, 1990.
- (6) MONZÓ, J.; GARCÍA-ANTÓN, J.; GUINÓN, J.L. Influence of elemental sulfur and mercaptans on corrosion of copper strips in the ASTM D130 test by means of electronic microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX). **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 341, p. 606-610, 1991.
- (7) PANOSSIAN, Z.; NAGAYASSU, V. Y.; TIROEL, L. C. O.; POÇO, J. G. R. Estudo do efeito de compostos de enxofre na corrosividade da nafta ao aço-carbono e ao cobre. In: **CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS**, 11., 2011, Pernambuco. **Anais...** Pernambuco: Associação Brasileira de Corrosão, 2011. CD