

CAPÍTULO 1

- INTRODUÇÃO -

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

Na indústria de petróleo e gás, dentre todas as falhas estruturais observadas, cerca de um quarto são atribuídas a problemas relacionados à corrosão (KERMANI e HARROP, 1995 In BAPTISTA et al., 2000b). A tendência é que esta situação se agrave ainda mais no Brasil, devido sobretudo ao processamento crescente de petróleos mais agressivos (BAPTISTA e CORRÊA, 1997; GARCIA et al., 2001). Em particular, a seção de recuperação de gases das unidades de craqueamento catalítico fluido de petróleo¹ é uma das áreas severamente atingidas por problemas de corrosão sob tensão e danos por hidrogênio (PROENÇA, 1998).

Tais fenômenos ocorrem principalmente devido à presença de H₂S, NH₃, CN e H₂O nas correntes de processo. A corrosão do aço carbono pelo sulfeto conduz à formação de hidrogênio atômico e de uma camada de sulfeto de ferro. Parte deste hidrogênio gerado pode permear a parede dos vasos e se alojar na estrutura cristalina, provocando sérios danos como empolamentos e diversos tipos de trincamentos, após atingir uma concentração crítica. Por sua vez, o sulfeto de ferro, que se deposita na superfície do metal como produto da reação, atua como barreira entre o metal e a solução, retardando o processo corrosivo. O cianeto, quando está presente na corrente, destrói o filme de sulfeto e expõe novamente a superfície metálica ao meio agressivo, favorecendo a corrosão e conseqüente geração de hidrogênio (EHMKE, 1981; STRONG et al., 1991; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999a).

¹ Ao longo de todo o texto, esta unidade será chamada de unidade de FCC, abreviatura derivada do termo em inglês: *Fluid Catalytic Cracking* e que é largamente utilizada pela bibliografia internacional e, até mesmo, nacional.

Dentre as técnicas alternativas mais estudadas atualmente para monitoramento da corrosão e danos por hidrogênio nas unidades de FCC estão os sensores de hidrogênio, a espectroscopia de impedância eletroquímica e o ruído eletroquímico (JOIA et al., 2000c). Para controlar o processo corrosivo, algumas medidas podem ser adotadas, como uso de água de lavagem, injeção de inibidores filmicos e adição direta ou indireta de polissulfetos (BONNER e BURNHAM, 1955; NEUMAIER e SCHILLMOLLER, 1957; BONNER, 1958; EHMKE, 1981; WALKER, 1984; TRABANELLI, 1991; GUTZEIT, 1992; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999a).

Neste trabalho, propõe-se um novo método de monitoramento *on-line* em tempo real deste tipo de corrosão. Considerando que o ataque do íon cianeto gera descontinuidades no filme de sulfeto de ferro, poderia ser possível avaliar a integridade desta película protetora utilizando o princípio de uma técnica de medida de descontinuidades de revestimentos, como a Dissolução Anódica Voltamétrica (DAV). Esta técnica fundamenta-se no fato de que, quanto maior for a porosidade de um revestimento, tanto maior será a carga de dissolução-passivação do substrato exposto quando se fizer uma polarização anódica do sistema (PONTE e MAUL, 1997 e 1999; PONTE et al., 2000; MAUL, 2001). Uma das vantagens da aplicação deste método de monitoramento seria a possibilidade de acionar medidas de controle em tempo real, antes mesmo que ocorresse permeação de quantidade considerável de hidrogênio pela estrutura dos aços. Em relação aos sensores de hidrogênio, que fornecem resposta somente após já ter havido difusão considerável de hidrogênio, pode-se dizer que a adoção do novo método acarretaria um aumento significativo da vida útil dos equipamentos monitorados.

O desenvolvimento de novas tecnologias de monitoramento cada vez mais sensíveis e rápidas traz impactos importantes do ponto de vista econômico, ambiental e de segurança, dos quais podem ser citados (BOVANKOVICH, 1994; BROWN e ROTHWELL, 1993; BAPTISTA, 1994):

-
- Redução dos custos com perdas de equipamentos e de produtos, custos de manutenção e de reparos e perdas por lucro cessante. Estimativas apontam que a prevenção do processo corrosivo na área fria da FCC poderia representar uma economia de cerca de US\$ 3.000.000/unidade/campanha (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).
 - Auxilia na previsão de manutenção e na avaliação das melhores alternativas de controle da corrosão (inibidores, por exemplo).
 - Aumento do potencial de processamento de petróleos mais agressivos, o que representaria uma grande vantagem para a economia do país. Os petróleos provenientes da produção nacional (como os do campo de Marlim, na Bacia de Campos) e os disponíveis no mercado internacional a baixos preços apresentam teores elevados de compostos nitrogenados. Este tipo de petróleo é mais agressivo, já que a quantidade de cianeto presente na corrente de processo da unidade de FCC é diretamente proporcional ao nível de nitrogênio da carga e que este íon tem efeito acelerador da corrosão (BAPTISTA e CORRÊA, 1997). Atualmente, as refinarias compõem a carga misturando um pouco do petróleo mais agressivo ao petróleo mais nobre (importado). Quanto melhor se conseguir monitorar e controlar a corrosão, maior poderá ser a fração de petróleo menos nobre na carga e, portanto, menor será a necessidade de importação de petróleos de melhor qualidade.
 - Significativa diminuição do potencial de riscos às pessoas e ao meio ambiente, lembrando que os produtos processados por este tipo de indústria são, em sua maioria, inflamáveis e tóxicos.

(BOVANKOVICH, 1994; BROWN e ROTHWELL, 1993; BAPTISTA, 1994)

1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

Motivada por estes fatores, a pesquisa aqui apresentada tem como principal objetivo adequar e verificar a viabilidade de aplicação da técnica DAV para detectar o ataque do cianeto ao filme de sulfeto. Isto fornecerá subsídios para desenvolver um novo método de monitoramento *on-line* em tempo real da corrosão em unidades de craqueamento catalítico de petróleo.

Esta atividade foi inicialmente realizada em laboratório, utilizando soluções de sulfeto de sódio e cianeto de potássio para simular o meio corrosivo.

Futuramente pretende-se também testar a técnica DAV em condições mais próximas das encontradas nos vasos da FCC. Com esta finalidade, foi montada uma unidade piloto em uma refinaria.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Deste ponto em diante a dissertação está estruturada da seguinte maneira:

Capítulo 2 – “Corrosão por sulfetos e danos por hidrogênio”

Fornece uma breve descrição das unidades de craqueamento catalítico fluido de petróleo, além de apresentar os mecanismos de corrosão e de danos por hidrogênio predominantes nestas plantas. Descreve os métodos disponíveis para controle e monitoramento deste tipo de corrosão e apresenta a nova técnica de monitoramento proposta neste trabalho.

Capítulo 3 – “Técnica DAV”

Neste capítulo encontram-se os fundamentos da técnica DAV, que será utilizada na parte prática do trabalho. São mostrados exemplos de sistemas em que este método já foi aplicado para determinação de descontinuidades em revestimentos.

Capítulo 4 – “Sulfetos de ferro”

São tratados os tipos de sulfetos de ferro existentes, suas características e ocorrências, além da influência das condições de formação sobre a natureza do filme gerado. Como o objeto de avaliação da técnica DAV é o revestimento (neste caso, o filme de sulfeto) é necessário conhecer mais acerca destes produtos de corrosão.

Capítulo 5 – “Comportamento eletroquímico do ferro em meios com sulfetos”

São apresentadas pesquisas anteriores que investigaram o comportamento eletroquímico do ferro em meio de sulfetos e que fornecerão subsídios para a interpretação dos resultados desta dissertação.

Capítulo 6 – “Materiais e métodos”

Neste capítulo descreve-se a metodologia experimental adotada durante a pesquisa, bem como os reagentes, os materiais e os equipamentos empregados para a sua execução.

Capítulo 7 – “Resultados e discussões”

Os resultados das medidas eletroquímicas são apresentados e discutidos com base nas informações constantes nos capítulos anteriores.

Capítulo 8 – “Conclusões”

Nesta parte são relacionadas as principais conclusões obtidas no decorrer do trabalho.

Capítulo 9 – “Sugestões”

Por fim, são apresentadas sugestões para desenvolvimento de trabalhos futuros.