

Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Definição e origem do petróleo

Segundo Abreu (1940, p. 25); Ferreira (1986) a palavra petróleo significa óleo de pedra e tem origem latina. Ferreira (1986) também define o petróleo como “um combustível líquido natural constituído quase só de hidrocarbonetos, e que se encontra preenchendo os poros de rochas sedimentares, formando depósitos muito extensos”. Já Campos e Leontsinis (1990); Foroulis (1982); Petrobras (2003) definem o petróleo como uma mistura orgânica complexa de hidrocarbonetos gasosos, líquidos e sólidos, com quantidades relativamente pequenas de compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos. Segundo Campos e Leontsinis (1990), os hidrocarbonetos predominantes são: os acíclicos saturados (alcanos), tanto de cadeia normal como ramificada, e os cíclicos, da família dos cicloalcanos, além dos aromáticos.

Segundo Campos e Leontsinis (1990) existem três teorias a respeito da origem do petróleo as quais são:

- **teoria inorgânica:** a formação do petróleo é atribuída a reações entre a água e o gás carbônico e a carbonatos e carbonetos metálicos submetidos a temperaturas e pressões elevadas. Esta teoria não explica a existência no petróleo de porfirinas, compostos organometálicos de estrutura complexa, os quais são sintetizados por seres vivos, tanto vegetais como animais;
- **teoria da radioatividade:** supõe que a radiação, proveniente de elementos radioativos existentes na crosta terrestre, teria agido sobre o metano proveniente da atmosfera primitiva do planeta, gerando os hidrocarbonetos de cadeias mais longas. Esta teoria, assim como a inorgânica, não explica a existência de porfirinas. Também não explica a presença de compostos oticamente ativos os quais seriam destruídos pela radiação intensa. Além disso, os gases de petróleo não apresentam teores elevados de hidrogênio e hélio, o que deveria ocorrer como consequência do processo radioativo;

- **teoria orgânica:** considera que os organismos microscópicos que constituem o plâncton nos mares apresentam dois destinos: servem de alimento a outros seres aquáticos ou têm seus despojos sedimentados no fundo do mar em camadas que vão se sobrepondo. A deposição é mais favorecida em mares profundos e fechados, devido à inexistência de correntes fortes. As argilas também fazem parte destas camadas, em mares profundos, levadas ao mar pelos rios ou pela erosão das costas as quais se sedimentam misturadas ao material orgânico. Numa profundidade de até 200 m, a existência de oxigênio dissolvido permite a ação de bactérias aeróbicas, estas contribuem para a destruição do material. Já em mares profundos, onde a oxigenação é mais difícil, as bactérias anaeróbicas transformam os carboidratos e proteínas em substâncias gasosas e solúveis em água e num resíduo constituído por gorduras e materiais estáveis lipossolúveis, conhecido como sapropel. O sapropel é transformado em hidrocarbonetos líquidos e gasosos: o petróleo. Esta transformação é lenta e ocorre devido à ação das bactérias associada à pressão e temperatura, bem como à catálise promovida pela argila. Esta teoria explica a formação do petróleo e a presença de impurezas compatíveis com uma origem baseada em organismos vivos.

2.2 Refinamento do petróleo

O petróleo em seu estado natural tem um valor tecnológico restrito, assim, para se tornar útil, ele é separado em frações ou grupos de compostos que possuem aproximadamente as mesmas propriedades físicas (FOROULIS, 1982). O processo de separação do petróleo em frações úteis é chamado refinamento (ou refino) (FOROULIS, 1982), sendo que as fases deste processo são:

- destilação primária;
- destilação a vácuo;
- visco-redução;
- craqueamento térmico;
- craqueamento catalítico;
- reformação catalítica;
- craqueamento retardado;
- hidrocraqueamento;

- desasfaltação a solvente.

2.3 Derivados do petróleo

Após o refinamento, os derivados obtidos são: nafta, querosene, gasolina de aviação, frações lubrificantes, parafinas, etc. Desta forma, o petróleo é uma matéria prima essencial à vida moderna, pois permite a produção de gasolina, gás de cozinha, borrachas, plásticos, combustível de aviação, lubrificantes, tecidos sintéticos, tintas e é capaz de gerar energia elétrica (PETROBRAS, 2003). Em resumo, a Tabela 2.1 apresenta os produtos industriais obtidos do petróleo e os principais usos.

Neste trabalho, o derivado de interesse é apenas a nafta, escolhido por apresentar alta corrosividade em relação ao aço-carbono dos dutos que o transportam.

2.4 Transporte do petróleo e dos seus derivados e o meio ambiente

As atividades de transporte têm por objetivo básico prover (PETROBRAS, 1984):

- o escoamento de petróleo de seus campos produtores;
- o escoamento dos derivados produzidos para as refinarias;
- o abastecimento das refinarias, com petróleo nacional ou importado;
- o abastecimento da rede doméstica de distribuição de derivados.

Para realizar o transporte são utilizados os dutos (sistemas constituídos de tubulações e estações de bombeamento) ou navios petroleiros (PETROBRAS, 2003). Além dos dutos e dos navios petroleiros, existem outras modalidades de transporte como o rodoviário e o ferroviário. Nestas modalidades, os transportes são feitos por meio de caminhões ou vagões-tanque (PETROBRAS, 2003). A Figura 2.1 apresenta algumas modalidades de transporte.

Tabela 2.1

Derivados obtidos do petróleo e seus principais usos

Derivado obtido	Principais usos
Gás de refinaria	Petroquímica, gás de rua
Gás ácido	Produção de enxofre
Eteno	Petroquímica
Dióxido de carbono	Fluido refrigerante
Propanos especiais	Fluido refrigerante
Propeno	Petroquímica
Butanos especiais	Propelentes
Gás liquefeito de petróleo	Combustível doméstico
Gasolinas	Combustível automotivo
Naftas	Solventes
Nafta para petroquímica	Petroquímica
Aguarrás mineral	Solventes
Solventes de borracha	Solventes
Hexano comercial	Petroquímica, extração de óleos
Solventes diversos	Solventes
Benzeno	Petroquímica
Tolueno	Petroquímica, solventes
Xilenos	Petroquímica, solventes
Querosene de iluminação	Iluminação e combustível doméstico
Querosene de aviação	Combustível para aviões
Óleo diesel	Combustível para ônibus, caminhões, etc.
Lubrificantes básicos	Lubrificantes de máquinas e motores em geral
Parafinas	Fabricação de velas, indústria alimentos
Óleos combustíveis	Combustíveis industriais
Resíduo aromático	Produção de negro de fumo
Extrato aromático	Óleo extensor de borracha e plastificante
Óleos especiais	Usos variados
Asfaltos	Pavimentação
Coque	Indústria de produção de alumínio
Enxofre	Produção de ácido sulfúrico
N-Parafinas	Produção de detergentes biodegradáveis

FONTE – PETROBRAS, 1984



Caminhão-tanque

Navio-tanque

Dutos

Figura 2.1 - Transporte de petróleo e derivados.

FONTE – PETROBRAS, 2003

Os dutos surgiram nos Estados Unidos, logo após a descoberta do petróleo, quando as empresas discutiam a respeito da maneira mais econômica de transportar óleo (ABREU, 1940, p. 113). Nisto, surgiu a idéia de transportá-lo em tubos, como água, e esta prática tornou-se corrente (ABREU, 1940, p. 114). Segundo Abreu (1940, p. 114), o transporte em dutos só é utilizado quando se trata de grandes volumes de óleo porque o custo inicial de instalação é muito alto. Mais tarde, o uso de dutos foi estendido para realizar o transporte de petróleo e seus derivados.

Os dutos utilizados no transporte de petróleo e derivados são classificados quanto:

- **ao local onde os dutos se encontram:** terrestres quando construídos em terra e submarinos quando construídos no fundo do mar (PETROBRAS, 2003);
- **ao produto transportado:** oleodutos para o transporte de líquidos e gasodutos para o transporte de gases. No caso de transporte de líquidos, os oleodutos que transportam derivados e álcool são também chamados de polidutos (PETROBRAS, 2003).

Os navios petroleiros, assim como os dutos submarinos, servem para realizar o transporte do petróleo dos poços até os terminais marítimos e em seguida, o petróleo é levado até as refinarias.

Por último, os caminhões e vagões-tanque são ocasionalmente (somente quando não é possível o transporte via dutos) empregados para a transferência de petróleo e derivados.

O transporte de petróleo e seus derivados deve receber uma atenção especial, uma vez que os meios de transporte atravessam mares, mangues, reservas ecológicas, regiões habitadas, entre outros e qualquer acidente durante o transporte poderia ocasionar danos ao meio ambiente e à sociedade. Assim, as companhias operadoras no setor de petróleo, por trabalharem com produtos poluentes, devem ser responsáveis na questão de preservação do meio ambiente, ou seja, devem encontrar maneiras de reduzir ao mínimo as alterações no ecossistema, evitando riscos para a sociedade (NÓBREGA et al., 2002; DE SOUZA JUNIOR; GARTLAND, 2001; PETROBRAS, 2003; WALKER; THOMPSON, 1992). Alonso (2003) destaca ainda, os altos custos gerados quando ocorre o vazamento de produtos derivados de petróleo. Levantamentos recentes das indústrias petroquímicas no Brasil mostram que o custo de um vazamento é R\$ 150.000,00 por metro cúbico vazado. Portanto, um pequeno vazamento de 10 m³ proporciona um prejuízo de R\$ 1.500.000,00 e um vazamento de 1200 m³ representa perdas de R\$ 180.000.000,00 (ALONSO, 2003). Na realidade, os cuidados devem ser tomados, não só durante o transporte, mas em todas as etapas, ou seja, na exploração, perfuração, produção, refino e distribuição do petróleo (PETROBRAS, 2003).

No caso do transporte de petróleo e derivados, a preocupação para reduzir impactos ambientais é com a adoção de medidas preventivas e de controle, para evitar derrames de produto (PETROBRAS, 2003). Ao ocorrer derrames de óleo no mar, o óleo é espalhado pela superfície, formando uma camada compacta que demora anos para ser absorvida (PETROBRAS, 2002 apud FRENTE PARLAMENTAR DE PETRÓLEO, 2002). Esta camada impede a oxigenação da água, mata a fauna e a flora e altera o ecossistema (PETROBRAS, 2002 apud FRENTE PARLAMENTAR DE PETRÓLEO, 2002). No caso de acidentes em terra, poderiam ocorrer incêndios, contaminações, etc. Em se tratando de impactos ambientais, o jornal O Estado de São Paulo (2001) apresenta um resumo cronológico de incêndios, vazamentos, explosões e tragédias que marcaram a história da Petrobras e denomina este resumo de “As manchas da empresa”. Este resumo é apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2

Resumo cronológico de incêndios, vazamentos, explosões e tragédias publicado pelo jornal O Estado de São Paulo sob a denominação “As manchas da empresa”

03/1975	“Cargueiro fretado pela Petrobras derrama 6 mil toneladas de óleo na Baía de Guanabara”
06/1980	“Explosão fere 23 em navio-sonda na Bacia de Campos (BC)”
03/1981	“Incêndio em tambor com 7 mil litros de álcool em Barueri (SP)”
10/1983	“3 milhões de litros de óleo vazam de oleoduto em Bertioga”
02/1984	“93 mortes e 2.500 desabrigados na explosão de um duto na Favela Vila Socó, Cubatão”
08/1984	“Gás vaza do poço submarino de Enchova: 37 mortos e 19 feridos”
05/1986	“Duas explosões na plataforma Zapata fere 12”
10/1987	“Incêndio na plataforma Pampo, na BC, provoca queimaduras em 6”
04/1988	“Incêndio na plataforma Enchova”
10/1991	“2 operários saem gravemente feridos na explosão em Pargo I, na BC”
06/1992	“Vazamento de 10 mil litros de óleo em área de manancial do Rio Cubatão”
05/1994	“2,7 milhões de litros de óleo poluem 18 praias do litoral norte paulista”
10/1998	“1 milhão de litros de óleo vazam de duto em São José dos Campos”
11/1999	“Explosão fere 2 na plataforma P-31, na BC”
01/2000	“1,3 milhões de litros de óleo vazam na Baía de Guanabara”
07/2000	“4 milhões de litros de óleo vazam e atingem o Rio Iguazu (PR)”
11/2000	“86 mil litros de óleo vazam de cargueiro e poluição atinge praias de São Sebastião e 6 de Ilhabela”
01/2001	“8 técnicos da empresa vão às Ilhas Galápagos para ajudar na limpeza do vazamento do navio Jéssica”
02/2001	“Uma mancha de 15 quilômetros de óleo (50 mil litros) atinge Morretes (PR)”

FONTE – O ESTADO DE SÃO PAULO, 2001

Com base no resumo de acidentes apresentado pelo referido jornal, verifica-se que no período de 1975 até o ano de 2001, 19 acidentes ocorreram provocando danos ambientais estrondosos e perdas de vidas humanas.

Desses acidentes com derramamento de óleo no mar, apenas a título de exemplo, pode-se citar a tragédia em 18 de janeiro de 2000 em que ocorreu o vazamento de 1,3 milhões de litros de óleo (O ESTADO DE SÃO PAULO, 2001),

provocando uma mancha negra de 40 km², na Baía de Guanabara (RJ). O óleo vazou dos dutos que ligam a Refinaria de Duque de Caxias (Reduc) ao terminal da Petrobras na Ilha d'Água (PETROBRAS, 2003). O óleo atingiu a Área de Proteção Ambiental de Guapimirim, manguezal de 14 mil hectares, um dos mais importantes nichos ecológicos da Baía de Guanabara. Muitas praias também foram afetadas, intoxicando as algas, as plantas, os caranguejos, os caramujos e outros animais que vivem no fundo do mar. Outro acidente, com uma quantidade de derramamento de óleo ainda maior, ocorreu em 16 de julho de 2000. Neste acidente, houve o vazamento de quatro milhões de litros de óleo (O ESTADO DE SÃO PAULO, 2001). O óleo vazou de um duto na Refinaria Presidente Getúlio Vargas, no município de Araucária (PR), e espalhou-se pelos rios Barigui e Iguazu até a cidade de Balsa Nova, 44 quilômetros abaixo (REVISTA VEJA, 2000). Segundo a Revista Veja (2000) do dia 26 de julho de 2000, em alguns pontos a mancha negra de óleo cobria toda a largura do leito dos rios, provocando um dano ambiental muito grande e, em acidentes deste tipo, o tempo de recuperação da natureza é avaliado em anos. A Figura 2.2 mostra as conseqüências do desastre ocorrido no Paraná.



Figura 2.2 – Pássaro sujo de petróleo e rio coberto por petróleo.

FONTE – REVISTA VEJA, 2000

É importante ressaltar que os acidentes em terra também causam grandes estragos, um exemplo seria o acidente ocorrido em 25 de fevereiro de 1984 em Cubatão, na Vila Socó. Neste dia, houve um incêndio provocado pelo vazamento de 700 mil litros de combustível causando a morte de 93 pessoas e deixando cerca de 400 pessoas gravemente feridas (JORNAL DO BRASIL, 2000). “Os barracos estavam sobre um barril de pólvora. Por baixo do manguê em que foi erguida a

favela, passavam dutos da Petrobras” (O ESTADO DE SÃO PAULO, 2001). A Figura 2.3 mostra um exemplo da tragédia em Vila Socó.

Além dos acidentes ocorridos no Brasil, o jornal O Estado de São Paulo (2002) também apresenta “os piores vazamentos” na Europa e no mundo (Tabela 2.3).



Figura 2.3 – “Tragédia em Vila Socó”.

FONTE – O ESTADO DE SÃO PAULO, 2001

Tabela 2.3

Os piores vazamentos na Europa e no mundo

Na Europa	
12/12/1999	“O Erika, bandeira de Mata, rompe-se na costa da Bretanha e vaza 20 mil toneladas de óleo combustível”
15/02/1996	“O Sea Empress, da Libéria, colide com uma rocha ao sul de Gales e verte 80 mil toneladas de petróleo cru”
05/01/1993	“O Braer, bandeira da Libéria, afunda nas costas das Ilhas Shetland, inglesas, e despeja 98 mil toneladas de petróleo cru”
03/12/1992	“O Aegean Sea, bandeira grega, encalha na Galícia espanhola e vazam 72 mil toneladas de óleo cru”
No Mundo	
24/03/1989	“No Alasca, o Exxon Valdez, americano, despeja 42 mil toneladas de petróleo cru. Morrem 580 mil aves marinha, 5.500 nutrias, além de focas, baleias cinza e leões marinhos”

FONTE – O ESTADO DE SÃO PAULO, 2002

Além dos acidentes apresentados na Tabela 2.3, pode-se citar um acidente com um navio petroleiro ocorrido em 13 de novembro de 2002 no mar da Galícia, na costa noroeste da Espanha. O navio petroleiro, denominado Prestige, sofreu um rombo (no dia 13) em seu casco devido às intempéries climáticas e à má conservação provocando o vazamento de cinco mil toneladas de óleo (REVISTA ISTO É, 2002). No dia 19, o Prestige partiu-se em duas metades, provocando o referido vazamento e, em seguida, afundou (Figura 2.4) (REVISTA ISTO É, 2002). Este acidente afetou a comunidade pesqueira da região e provocou um desastre ecológico grave.



Figura 2.4 – O navio petroleiro parte-se e afunda.

FONTE – REVISTA ISTO É, 2002

Em se tratando apenas de acidentes com dutos, a Tabela 2.4¹ apresenta um resumo dos acidentes ocorridos na Europa e nos Estados Unidos.

¹ Dado retirado do Relatório da BUREAU VERITAS sobre Análise de Risco de Dutos do Sistema Dutoviário da Argentina, não-publicado.

Tabela 2.4

Características gerais de acidentes em dutos (Europa e Estados Unidos)

Lugar	País	Produto	Cenário	Conseqüências
Denver	Estados Unidos	Etano	Ruptura do duto subterrâneo devido à fadiga a 98 bar. Nuvem de gás de (305x240) m ² sobre auto-estradas e vias férreas. Ignição causada por um veículo 7 minutos depois	Quatro passageiros do veículo mortos. Danos na via em mais de 100 m. Danos em linhas de alta voltagem e linhas telefônicas (130 m -150 m)
Donnellson	Estados Unidos	GLP	Fissura noturna de 8 m em campo de trigo próximo a auto-estrada. Ignição da nuvem (30 ha) e incêndio	Moradia, edificações auxiliares e veículo destruído. Três mortos e outros dois com queimaduras de 90%
Bruailles	França	Etileno	Ruptura do cano (maquinaria). Nuvem de mais de 25 t	Explosão aos sete minutos
Tremblay	França	Gás natural	Ruptura do cano (maquinaria). Chamas de 60 m de altura	Três vítimas
Valaurie	França	Gasolina	Ruptura do cano (maquinaria). Vazamento com jorro de 15 m de altura a 44 m ³ /h	Vinte evacuados. Poluição de espelho d'água
Rosteig	França	Nafta	Ruptura do cano (maquinaria). Vazamento com jorro de 10 m de altura; incendiou-se a 300 m	Explosão; três vítimas
San Juan	Porto Rico	Gás propano	Derramamento sobre o cano	Explosão de um edifício comercial: 33 vítimas e 69 feridos
Weyersheim	França	Cru	Ruptura do cano durante prova hidrostática aos 10 anos	1 ha de terra contaminada por 250 m ³ de produto. Rastros de poluição em espelho d'água

continua...

Tabela 2.4

Características gerais de acidentes em dutos (Europa e Estados Unidos) (continuação)

Lugar	País	Produto	Cenário	Conseqüências
Halle	Alemanha	Nafta	Fissura no duto localizado debaixo da auto-estrada	Auto-estrada fechada para evitar incêndio. 4 ha a 6 ha de terra cobertos de produto
Ufa	Rússia	Gás	Ruptura do cano. Nuvem a 800 m da via férrea transiberiana. Ignição: bola de fogo de 600 m	462 vítimas e 706 feridos. Vagões lançados a 200 m
Tejerias	Venezuela	Gás	Ruptura do cano. Explosão e incêndio próximos à auto-estrada	16 veículos atingidos pelo fogo. 53 vítimas; e 35 feridos
Roques	França	Gás	Ruptura do cano (maquinaria) sobre construção de uma auto-estrada	Fechamento do tráfego aéreo e terrestre. Confinamento dentro de um raio de cinco bairros vizinhos
Nam Khe	Vietnã	Gasolina	Derramamento sobre o cano e explosão durante a tentativa de recuperação do líquido dos vizinhos	39 vítimas e 62 feridos
Pau	França	Gás	Destruição das margens do rio Neéz por causa da erosão e derramamento sobre o duto principal de alimentação de gás	Corte de fornecimento para o povoado próximo e fechamento da Rota Nacional 34 durante os trabalhos de reparo
Edison	Estados Unidos	Gás	Ruptura do cano. Explosão e incêndio próximo ao complexo habitacional	Aprox. 128 departamentos destruídos. Uma vítima fatal e inúmeros feridos
Borgofranco D'Ivrea	Itália	Petróleo	Derramamento sobre duto entre Pavie (I) e Martigny (S). Incêndio com chamas de 30 m de altura	Fechamento da auto-estrada Torino-Aosta

continua...

Tabela 2.4

Características gerais de acidentes em dutos (Europa e Estados Unidos) (continuação)

Lugar	País	Produto	Cenário	Conseqüências
Río Marañon	Peru	Cru	Ruptura de um duto de 24" devido à erosão. Derramamento de 3500 m ³ de cru no rio	Maior derramamento (somente 45 minutos) nos 24 anos de idade do duto. Fauna e flora de alta sensibilidade
Regina	Canadá	Etileno líquido	Ruptura de um duto de fornecimento até o Complexo Químico Samia por explosão	Suspensão do fornecimento por 5 dias. Sem conseqüências para seres humanos
São Sebastião	Brasil	Cru	Falha no duto entre a Refinaria de Cubatão e o terminal de Almirante Barroso	Derramamento de 2700 t de óleo cru. Contaminação de 5 baías costeiras
Bastian Bay	Estados Unidos	Gás	Ruptura de um gasoduto seguida de incêndio, 8 km ao sul de Empire	Chamas de 60 m a 70 m de altura. Sem conseqüências para seres humanos
Ousink	Ucrânia	Cru	Diversos derramamentos no oleoduto por má manutenção. Falha dos diques temporários	Poluição (14000 t) nos rios Kolva e Ousa
Lively	Estados Unidos	Butano líquido	Ruptura do cano. Nuvem de vapor. Ignição causada por dois moradores escapando numa caminhonete	Os dois moradores morreram no incêndio. Uma casa foi destruída e 50 foram evacuadas
Esmaraldas	Equador	Óleo cru	diesel Ruptura em duto que atravessa o equador por avalanche. Derramamento de 1700 t no rio Tiaone	O derramamento causa incêndio e atinge 100 casas: 18 vítimas, aproximadamente 100 feridos e 700 evacuados
Bellingham	Estados Unidos	Gasolina	Explosão	Duas crianças e um adolescente mortos
Fraises	França	Gás	Ruptura do cano durante limpeza do rio Ondaine. Derramamento importante	Evacuação de cinco casas vizinhas. Feridas leves em um trabalhador

2.5 Corrosão em dutos que transportam derivados de petróleo

Na maioria das vezes, os vazamentos de óleo são causados pela corrosão das tubulações. Em dutos a corrosão pode trazer vários tipos de conseqüências dependendo de sua natureza e intensidade. A ocorrência de uma corrosão interna leve generalizada dos dutos de derivados de petróleo teria como conseqüência a interferência na qualidade do produto transportado sem no entanto prejudicar a integridade estrutural dos dutos. Já no caso de uma corrosão interna severa generalizada ou localizada, ou seja, a qual determinasse a perfuração dos dutos com vazamento dos produtos transportados, poderia causar danos ambientais irreparáveis, desta forma, prejudicando a imagem da companhia operadora e também, acarretando em prejuízos financeiros (NÓBREGA et al., 2002; DE SOUZA JUNIOR; GARTLAND, 2001; PETROBRAS, 2003; WALKER; THOMPSON. 1992).

Os dutos estão sujeitos à corrosão, tanto interna quanto externa. A corrosão externa do duto é minimizada utilizando-se pintura associada à técnica de proteção catódica. Já a corrosão interna não é de fácil controle, por este motivo, neste trabalho será feita uma análise crítica de um dos ensaios utilizados no controle desta corrosão.

2.6 Corrosividade dos derivados de petróleo (fluidos) transportados

O problema de corrosão nos dutos que transportam petróleo aparece durante o transporte do mesmo da área de produção para a refinaria enquanto no caso de dutos que transportam derivados de petróleo, este problema aparece durante o transporte da refinaria para o distribuidor do produto final.

Na indústria petroquímica, o material mais comum utilizado na construção de dutos para transportes de petróleo e de derivados de petróleo é o aço-carbono (ANDRADE; PAIVA; BRITO, 2001; BENITEZ; MARTÍNEZ; ROLDAN, 2002). Este material pode ser muito suscetível à corrosão dependendo do meio ao qual está exposto. No caso destes dutos, o meio, ao qual o aço está exposto, consiste principalmente de hidrocarbonetos não-polares os quais não são agressivos sob condições normais (FOROULIS, 1982; GROYSMAN; ERDMAN, 2000). Entretanto, na prática, estes dutos apresentam-se danificados pela corrosão.

Os trabalhos mais antigos associam a corrosão dos dutos de petróleo à presença de salmoura (BLAIR, 1951 apud LEE; HAINES, 1960; BREGMAN, 1963), ácidos orgânicos (BLAIR, 1951 apud LEE; HAINES, 1960), areia (BREGMAN, 1963) e gases dissolvidos (BLAIR, 1951 apud LEE; HAINES, 1960; BREGMAN, 1963). No caso de gases dissolvidos, segundo Blair (1951 apud LEE; HAINES, 1960) a corrosão interna em dutos não estaria associada ao O₂, mas sim aos gases dissolvidos H₂S e CO₂. No entanto, em trabalhos posteriores ao de Lee e Haines (1960), aparecem como gases dissolvidos o O₂ (ao invés de CO₂) e o H₂S (BREGMAN, 1963; SANAD; TAMAN, 1984).

O trabalho de Benitez, Martínez e Roldan (2002), mais recente, cita como principais causas da corrosão nos dutos de petróleo:

- fluxos multifásicos (petróleo, gás e água);
- petróleo contendo diferentes sais, água e sedimentos em quantidades maiores que os limites aceitáveis;
- presença de H₂S, mercaptanas e ácidos naftênicos;
- presença de CO₂ e O₂ residual;
- bactérias redutoras de sulfato (BRS);
- erosão causada pela presença de sólidos.

Dentre todos os fatores citados, a água é o agente corrosivo que causa o maior dano nos dutos de petróleo, com a taxa de corrosão normalmente aumentando com o aumento da quantidade de água (BENITEZ; MARTÍNEZ; ROLDAN, 2002), ou seja, a eliminação rigorosa da água reduziria a taxa de corrosão a um nível desprezível (HAUSLER; STANSKY; NEVIN, 1974). Além dos fatores citados no trabalho de Benitez, Martínez e Roldan (2002), também existem os fatores de natureza metalúrgica assim como os parâmetros operacionais do duto como velocidade de fluxo, regime de escoamento, temperatura e pressão os quais também influenciam na corrosão do duto (ANDRADE; PAIVA; BRITO, 2001).

No caso da corrosão dos dutos de derivados de petróleo, segundo Kirkov (1987), a corrosão do aço em derivados (nafta, gasolina e querosene) puros é muito pequena, pois os agentes corrosivos, O₂ e eletrólitos², são menos solúveis em

² Outros autores afirmam que o gás oxigênio é mais solúvel nos derivados (a ser discutido mais adiante).

derivados de petróleo do que em água. Assim, a presença de eletrólitos agressivos nestes derivados, como por exemplo HCl, praticamente não afetaria a taxa de corrosão o que não é o caso em soluções aquosas (KESER, 1967 apud KIRKOV, 1987). No entanto, em se tratando de derivados de petróleo de grau comercial, a corrosão do aço é muito intensa (KIRKOV, 1987). Segundo Bregman (1963), a corrosão de derivados é mais complicada comparada à de petróleo, pois apesar de não haver grande quantidade de salmoura, há água emulsificada. Assim, existem pequenas gotas de água as quais se tornam totalmente corrosivas quando elas extraem sais e ácidos dos produtos derivados. Neste caso, o ataque tende a ser mais localizado em natureza do que a corrosão em petróleo e é, portanto, mais perigoso. Em geral, antes do transporte por meio dos dutos, os derivados de petróleo são mantidos em tanques de armazenamento sobre uma camada de água preexistente no fundo dos mesmos e, portanto, os derivados são normalmente saturados com água (FOROULIS, 1982). Além disso, uma certa quantidade de água é constantemente carregada aos tanques de armazenamento a cada nova batelada de produto. Nestes tanques, com uma certa periodicidade, é realizada a drenagem para remoção do excesso de água decantada. Esta periodicidade é variável. Por exemplo, num dos terminais de uma indústria petroquímica de São Paulo³, a água é drenada quando a mesma atinge uma altura de 100 mm. É possível ter uma idéia do volume de água que esta altura representa, considerando as dimensões dos tanques de derivados claros (nafta, gasolina) do referido terminal que são em média 21 m de diâmetro e 14 m de altura (volume $\cong 5.000 \text{ m}^3$). Assim, o volume de água neste caso é de 34 m^3 . Para este terminal, a água atinge a altura de 100 mm em média duas vezes por semana.

Mesmo depois de separar a água antes de entrar no duto, tanto o petróleo quanto o derivado podem ainda ser muito corrosivos, pois uma certa quantidade de água que não tenha sido removida ficará acumulada em pontos baixos da linha e esta água residual é ainda bastante corrosiva. Além disso, vapores de água carregados pelos derivados de petróleo no transporte podem condensar como resultado de mudanças de temperatura (GROYSMAN; ERDMAN, 2000). Isso sem considerar que, dependendo da demanda do transporte do derivado de petróleo, não é possível

³ Informação fornecida pelos técnicos da indústria petroquímica.

interromper o transporte para realizar a drenagem do tanque e, neste caso, a água é levada para o duto juntamente com o derivado.

Segundo Kirkov (1987), a taxa de corrosão do aço-carbono em derivados de petróleo é maior em nafta do que em gasolina e numa mesma umidade relativa da atmosfera, a concentração de água na nafta é maior do que na gasolina.

A propagação da corrosão sobre a superfície metálica em contato com derivados de petróleo é principalmente pela formação de pites. A dissolução homogênea do metal da superfície em contato com derivados de petróleo pode ser somente observada quando produtos de corrosão cobrem totalmente o metal. Entretanto, após a remoção dos produtos de corrosão, a estrutura da superfície do metal mostra que a origem da dissolução do metal observada é o crescimento de pites que progrediram até se tocarem (KIRKOV, 1987).

Segundo Kirkov (1987), a presença de água em derivados de petróleo aumenta a taxa de corrosão do metal num grau maior do que o HCl afeta a dissolução de metais em solução aquosa. Assim, isto mostra que o mecanismo de corrosão do metal em derivados de petróleo é um fenômeno mais complexo do que o processo de oxiredução da dissolução do metal em solução aquosa.

Kirkov (1987) investigou a correlação entre a concentração de água em derivados de petróleo (nafta, gasolina e querosene) comercial e a taxa de corrosão numa atmosfera de ar, O₂, N₂ e H₂ com e sem a presença de inibidores, por meio da propagação de pites num sistema de duto fechado e cilindros metálicos. Nos experimentos de Kirkov (1987), sem inibidor, não houve formação de pite durante o período de 120 dias na ausência de água. Entretanto, na presença de água, a formação do primeiro pite teve início bem antes de 120 dias. Kirkov (1987) observou que:

- o aumento da concentração de água diminui o tempo requerido para a formação do primeiro pite;
- numa concentração constante de água, a atmosfera não afeta consideravelmente a propagação de pites;
- numa concentração maior de O₂, a propagação do pite é praticamente constante, mas a dimensão do pite aumenta;
- a taxa de corrosão numa atmosfera de N₂ e H₂ diminui numa concentração constante de água, mas este efeito é relativamente pequeno quando comparado ao aumento da dissolução do metal com o aumento da concentração de água.

Desta forma, Kirkov (1987) concluiu que a presença de O_2 tem uma influência muito limitada sobre a dissolução do metal uma vez que a presença de água é o principal fator de propagação da corrosão. Como a solubilidade da água em derivados de petróleo é limitada, a presença das moléculas de água é concentrada principalmente na interface metal-fluido na forma de compostos ativos na superfície (KIRKOV, 1987). Kirkov (1987) interpreta o mecanismo de corrosão em meio de derivados de petróleo como sendo um mecanismo de transferência de carga entre a oxidação do metal por moléculas de água absorvidas e protonação dos derivados de petróleo.

Outro trabalho que trata de corrosividade de derivados de petróleo (nafta e gasolina) é o de Groysman e Erdman (2000). O objetivo destes autores foi determinar a quantidade mínima (crítica) de água e tipos de espécies corrosivas que resultassem numa corrosividade alta dos derivados de petróleo. Os autores conduziram o estudo examinando a corrosão do aço-carbono em misturas de nafta e gasolina com quantidade de água $< 5\%$ (concentração próxima da encontrada durante o transporte de derivados de petróleo). Por meio de técnica gravimétrica e determinação da concentração de água pelo método de Karl Fischer, os autores verificaram que a concentração crítica de água na mistura nafta/água era 1000 ppm, pois esta concentração provocou um aumento rápido da taxa de corrosão do aço-carbono de 0,02 mm/ano para 0,105 mm/ano. Este aumento rápido foi acompanhado por um aumento lento da concentração de água na fase orgânica (nafta). Segundo Groysman e Erdman (2000), estes resultados sugeriram que o processo de corrosão nas misturas nafta/água foi causado pelas gotas de água dispersas a 1000 ppm de água na mistura (fase separada). Ou seja, numa concentração de 1000 ppm de água na mistura nafta/água, somente 70 ppm a 80 ppm de água permaneceram solúveis em nafta, assim, a fase de água separada foi provavelmente responsável pelo aumento rápido da taxa de corrosão.

Groysman e Erdman (2000) verificaram a composição química da água após sete dias de contato, com a nafta e a gasolina, sob vigorosa agitação. Os resultados (Tabela 2.5) mostraram um aumento significativo da condutividade da água após contato com os derivados. Isto significa que derivados de petróleo são reservatórios de ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) e ácidos orgânicos (fórmico $HCOOH$ e acético CH_3COOH) e que eles provavelmente são responsáveis pela alta

corrosividade dos derivados na presença de água (GROYSMAN; ERDMAN, 2000). Segundo Groysman e Erdman (2000), o decréscimo do pH da água após contato com os derivados de petróleo também confirma a presença de sais ácidos (cloretos) e ácidos orgânicos fracos.

Tabela 2.5

Composição química da fase aquosa depois do contato com derivados de petróleo (sete dias, 25°C)

Parâmetro	Unidade	Água deionizada (branco)	Após contato com gasolina	Após contato com nafta
pH	---	7 a 7,3	4,7 a 6,3	6,8 a 6,9
Condutividade	μS/cm	8 a 18	74 a 79	51 a 57
Cl ⁻	ppm	0,4 a 0,5	1 a 5,5	1,5 a 1,9
SO ₄ ²⁻	ppm	0,3 a 0,4	1 a 1,9	1 a 2
NO ₃ ⁻	ppm	0,02 a 0,08	0,8 a 3,1	2,1 a 3,8
HCOOH	ppm	0	3 a 29	0,6 a 2,6
CH ₃ COOH	ppm	0	28 a 42	7 a 20

FONTE – GROYSMAN; ERDMAN, 2000

Por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva, Groysman e Erdman (2000) verificaram que os produtos de corrosão formados sobre os cupons⁴ de aço-carbono que foram imersos nas misturas nafta/água e gasolina/água consistiam de ferro e oxigênio. Este resultado sugere que a principal causa de corrosão nas misturas derivados de petróleo/água é a presença de água e O₂ dissolvido, o que sugere um mecanismo eletroquímico de corrosão do aço-carbono em derivados de petróleo (GROYSMAN; ERDMAN, 2000). Segundo Groysman e Erdman (2000), em um meio de hidrocarboneto/água, um metal é parcialmente umedecido pela água a qual cria uma fina camada entre o metal e a fase orgânica, sendo a espessura média desta camada de 3×10^{-4} cm (ROSENFELD, 1971 apud GROYSMAN; ERDMAN, 2000). Segundo Foroulis (1982), o O₂ geralmente não está presente no petróleo, mas é principalmente absorvido pelos derivados de petróleo durante o armazenamento,

⁴ Corpos-de-prova de aço-carbono instalados nos dutos com objetivo de verificar a taxa de corrosão após um período preestabelecido.

sendo que a concentração de O₂ nos derivados de petróleo depende da solubilidade no produto em questão e da quantidade de vapor no tanque de armazenamento. Contrariamente ao afirmado anteriormente por Kirkov (1987), segundo Battino (1981 apud GROYSMAN; ERDMAN, 2000), a solubilidade do O₂ na fase orgânica (60 ppm a 70 ppm) é maior do que na fase aquosa (8 ppm), informação confirmada por Hale (2002), conforme a Tabela 2.6.

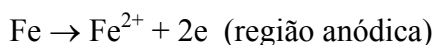
Tabela 2.6

Solubilidade do O₂ a 25°C em alguns meios orgânicos e em água

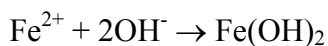
Líquido	Solubilidade O₂ (mg / 1 bar)
Hexano (C6)	484
Octano (C8)	424
Decano (C10)	325
Dodecano (C12)	258
Gasolina (craqueada)	440
Água	40,36

Assim, pode-se imaginar este sistema bifásico (hidrocarboneto/água) como sendo uma célula de aeração diferencial (GROYSMAN; ERDMAN, 2000). Então, o processo de corrosão ocorre na vizinhança da interface entre estas duas fases (aquosa e orgânica), sendo que uma região anódica é formada na fase aquosa e uma região catódica na fase orgânica (GROYSMAN; ERDMAN, 2000), conforme apresentado na Figura 2.5.

Segundo Groysman e Erdman (2000), as reações que ocorrem nestas regiões são:



Após a ocorrência destas reações, pode haver a formação de hidróxido ferroso, segundo a reação:



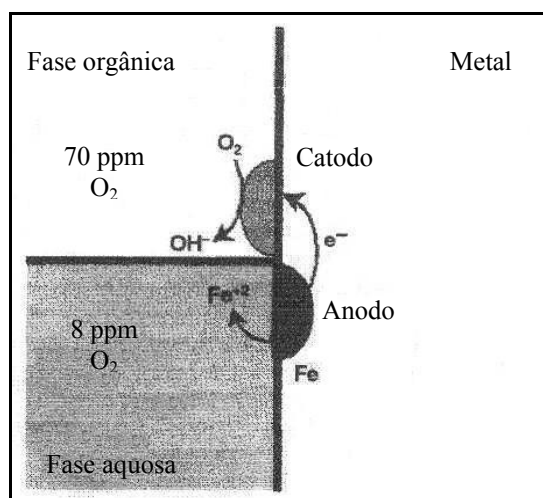
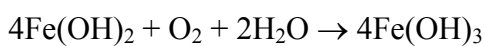


Figura 2.5 – Corrosão do aço em meio de derivado de petróleo/H₂O/O₂.

FONTE - GROYSMAN; ERDMAN, 2000

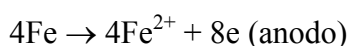
Posteriormente, se a disponibilidade de O₂ for suficiente, o hidróxido ferroso poderá ser oxidado de acordo com a reação:



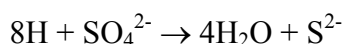
Após os experimentos, Groysman e Erdman (2000) estimaram as espessuras mínimas das camadas de água formadas na superfície do aço em misturas de nafta/água e gasolina/água as quais foram 2 μm e 10 μm, respectivamente. Segundo Rosenfeld (1971 apud GROYSMAN; ERDMAN, 2000) estes resultados sugerem que o mecanismo de corrosão em misturas de nafta/água e gasolina/água seja semelhante ao mecanismo de corrosão atmosférica sob um filme de água do eletrólito. Neste caso, nafta e gasolina seriam os reservatórios de oxigênio (ao invés da atmosfera) e de espécies corrosivas como cloretos, sulfatos, nitratos e ácidos orgânicos.

Além da corrosão associada à presença de O₂, os dutos que transportam petróleo e seus derivados também podem estar sujeitos à corrosão microbiológica. Nas paredes internas dos dutos, geralmente, ocorre a deposição de compostos orgânicos e/ou inorgânicos a qual facilita a formação de uma camada condicionante criando zonas desaeradas e ricas em nutrientes e, conseqüentemente, atração de microrganismos, que se depositam formando estruturas denominadas biofilmes (LEE et al., 1995 apud TORRES; FRANÇA, 2002). Segundo Videla (1994 apud TORRES;

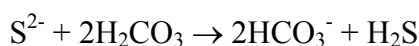
FRANÇA, 2002) a presença de microrganismos em uma superfície metálica causa modificações localizadas na interface metal-solução quanto ao pH, concentração de íons, teor de oxigênio, etc. Além disto, sua atividade metabólica pode causar a formação de produtos que influenciam o processo de corrosão. Dentre os microrganismos mais freqüentemente associados à corrosão microbiológica de dutos estão as bactérias redutoras de sulfato. Segundo Kühn (1923 apud GENTIL, 2003) o mecanismo de ação das bactérias redutoras de sulfato pode ser apresentado da seguinte forma:



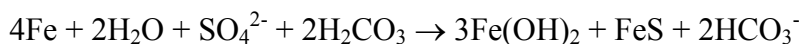
As bactérias redutoras de sulfato processam a reação:



Se houver a presença de ácido carbônico, tem-se:



A reação total com os produtos de corrosão será:



Assim, conforme pode ser percebido pela revisão apresentada, não há um consenso a respeito dos mecanismos de corrosão do aço-carbono em derivado de petróleo, sendo, portanto, de fundamental importância o entendimento da natureza desta corrosão para, inclusive, auxiliar a seleção dos ensaios mais adequados a serem utilizados no monitoramento da corrosão interna em dutos.

2.7 Gerenciamento da Corrosão

O Gerenciamento de Dutos é definido como “conjunto de ações a serem adotadas, a partir da coleta de dados e análise dos mesmos visando à preservação e integridade dos dutos”⁵.

As companhias transportadoras de derivados de petróleo possuem padrões para gerenciamento da integridade estrutural dos seus dutos com o objetivo principal de manter a segurança nas operações dos mesmos, desta forma, planejando

⁵ PADRÃO PARA GERENCIAMENTO DA INTEGRIDADE ESTRUTURAL DOS DUTOS DA PETROBRAS, procedimento interno da Petrobrás, 2001, p. 5.

e executando a sua manutenção, mantendo atualizados os diagnósticos da sua condição de integridade, assim como, a sua identificação, sinalização e cadastramento, entre outras atividades. Estes padrões para gerenciamento da integridade estrutural dos dutos englobam de uma maneira geral:

- **corrosão interna:**
 - qualidade / corrosividade do produto;
 - análise de resíduo e da água;
 - monitoração (ou monitoramento) da corrosão;
 - inibidores;
 - revestimento interno;
- **corrosão externa:**
 - proteção catódica;
 - revestimento externo;
- **inspeção de faixa / movimentação do solo (geologia e geotecnia) ação por terceiros:**
 - sinalização;
 - barreiras;
 - comunicação
 - mapeamento dos dutos;
 - gestão de interferência;
- ***pig*⁶ e outros ensaios não-destrutivos:**
 - *pig* geométrico;
 - *pig* inercial;
 - *pig* magnético;
 - *pig* bi-direcional;
 - *pig* defeito planar;
 - *pig* térmico;
 - *pig* com placa calibradora;
 - *pig* umbilical;

⁶ Alguns autores consideram a palavra *pig* como sendo a sigla em inglês de Dispositivos para Inspeção de Dutos (*Pipeline Inspection Gadget*) enquanto outros adotam esta nomenclatura devido ao seu próprio significado (porco em português), pois dizem que o *pig* entra limpo e sai sujo após a sua utilização.

- **análise de descontinuidades e danos:**
 - análise de dutos corroídos;
 - análise de dutos com mochas e ovalizações;
 - deflexões;
 - defeito planar;
- **reparo de contingência;**
- **teste hidrostático.**

Dentre os itens citados no padrão para gerenciamento da integridade estrutural dos dutos, este trabalho enfocará apenas a corrosão interna, mais especificamente o monitoramento da corrosão interna de dutos que transportam nafta e portanto, enfocará a corrosividade deste derivado.

2.8 Monitoramento interno de dutos

2.8.1 Definição

“O monitoramento da corrosão pode ser definido como uma forma sistemática de medição da corrosão ou da degradação de um determinado componente de um equipamento, com o objetivo de auxiliar a compreensão do processo corrosivo e/ou obter informações úteis para o controle da corrosão e das suas conseqüências” (HANDBOOK OF INDUSTRIAL CORROSION MONITORING, 1978 apud GENTIL, 2003, p. 298). Uma outra definição seria “acompanhamento de variáveis relacionadas à corrosão, englobando dados operacionais (pressão, temperatura, vazão, etc.), informações obtidas por meio de técnicas específicas (cupons, exame por ultra-som, etc.) bem como análises efetuadas nos fluidos transportados e nos resíduos coletados”⁷.

2.8.2 Objetivo

Gentil (2003, p. 298) destaca alguns objetivos de um programa de monitoramento:

- caracterização da natureza do ataque corrosivo;
- determinação da taxa de corrosão;

⁷ PADRÃO PARA GERENCIAMENTO DA INTEGRIDADE ESTRUTURAL DOS DUTOS DA PETROBRAS, procedimento interno da Petrobras, 2001, p. 6.

- avaliação dos procedimentos de prevenção e controle da corrosão eventualmente adotados, como, por exemplo, a seleção de tratamentos químicos mais adequados, a caracterização da eficiência e da dosagem ótima de inibidores;
- execução de testes e ensaios de avaliação do comportamento de materiais, inibidores, revestimentos, etc., tanto em campo como em bancada de laboratório.

2.8.3 Importância

Um sistema de monitoramento de dutos é uma ferramenta extremamente útil e cada vez mais indispensável para a manutenção das metas das indústrias petroquímicas de se ter uma operação segura e eficiente (FILHO, 2003). No caso do monitoramento interno de dutos, com relação ao monitoramento da corrosividade, Walker e Thompson (1992) destacam a importância de se realizar um monitoramento nas indústrias petroquímicas por frequentemente transportarem líquidos perigosos sob altas pressões, assim, exigindo medidas de segurança. O monitoramento regular da espessura da parede dos dutos seria uma destas medidas. Walker e Thompson (1992) citam dois equipamentos para realizar o monitoramento: um medidor digital de espessura que realiza medidas da espessura dos dutos usando ultra-som e um microcomputador que pode ser usado como um meio de armazenagem de dados portátil ou ser programado para calcular a tendência de perda de espessura da parede (taxa de corrosão). Conseqüentemente, com a combinação destes dois equipamentos seria possível calcular a velocidade de corrosão e predizer a vida útil do duto por comparação com dados históricos. Segundo Walker e Thompson (1992), as principais razões para monitoramento das mudanças de espessura da parede/taxa de corrosão são: segurança da integridade estrutural, administração da corrosão e investigação das causas da corrosão. O monitoramento para segurança seria necessário devido aos produtos, como já citado, serem altamente tóxicos, corrosivos e inflamáveis, podendo causar danos sociais e ambientais, além de prejuízos financeiros (WALKER; THOMPSON, 1992). O monitoramento por administração da corrosão seria para maximizar a vida útil dos dutos (WALKER; THOMPSON, 1992). Por último, o monitoramento para investigação determinaria as causas da corrosão e identificaria como reduzir a taxa de corrosão (WALKER; THOMPSON, 1992). O método proposto por Walker e Thompson (1992) é adequado em casos de corrosão generalizada. Já em casos de ocorrência de corrosão localizada, a medida de

espessura não é tão adequada, pois no caso de corrosão por pite, por exemplo, a sonda teria que acertar o local exato do pite formado nas paredes do duto.

2.8.4 Monitoramento propriamente dito

O monitoramento da corrosão de uma maneira geral é feito por meio de ensaios de corrosão, sendo que estes podem ser feitos em laboratório ou em campo. Os ensaios de laboratório mais comuns são exposição à névoa salina, exposição à atmosfera úmida saturada e exposição ao dióxido de enxofre, nestes são utilizados corpos-de-prova bem definidos, a composição do meio corrosivo é fixada e também é possível manter constantes as condições do ensaio (GENTIL, 2003, p. 294). Assim, estes ensaios de laboratório permitem a realização de ensaio de controle para se fabricar um material metálico resistente à corrosão em determinados meios corrosivos, indicar o material mais adequado, determinar os efeitos que os materiais metálicos podem ocasionar nas características de um determinado meio corrosivo, etc. (GENTIL, 2003, p. 294). Geralmente os ensaios de laboratório aceleram o processo de corrosão com o objetivo de conseguir resultados a curto prazo (GENTIL, 2003, p. 294). No caso específico dos ensaios de laboratório para verificação da agressividade de derivados de petróleo, o objetivo não é verificar a resistência dos materiais com relação a um determinado meio, mas sim, verificar a resistência de um determinado material, aço-carbono, com relação a uma variedade de meios, isto é, gasolina, nafta, querosene, entre outros. Desta forma, no caso de ensaios para dutos, são utilizados corpos-de-prova padronizados e de composição química determinada e o meio corrosivo é variante. Na prática, o ensaio de laboratório mais utilizado para o monitoramento da corrosão interna dos dutos que transportam derivado de petróleo é o ensaio NACE TM-0172 (NACE, 2001) denominado “*Determining Corrosive Properties of Cargoes in Petroleum Product Pipelines*”, sendo considerado um ensaio de referência mundial.

Outros ensaios de laboratório como o de perda de massa, os ensaios eletroquímicos e os ensaios mais sofisticados em sistemas dinâmicos tipo *loop* são realizados em estudos fundamentais em laboratórios de pesquisa e desenvolvimento.

Tratando-se dos ensaios em campo, os corpos-de-prova são submetidos às condições reais do meio corrosivo, permitindo assim, uma avaliação mais correta da ação do meio corrosivo sobre o material metálico e, sendo um ensaio a longo

prazo, as condições de ataque geralmente são muito variáveis (GENTIL, 2003, p. 294).

Na prática, no monitoramento da corrosão de dutos que transportam petróleo e derivados, dois tipos de ensaios de corrosão são realizados em campo: o de perda de massa e o de sonda de resistência elétrica.

Ao lado dos ensaios de corrosão, inspeções com *pig*, análises químicas do produto transportado, análise químicas e bacteriológicas de amostras de resíduos e de água coletadas dos dutos, juntamente com dados de operação e histórico de falhas permitem o monitoramento adequado dos dutos. Esta prática fornece subsídios para a programação e realização de manutenções e intervenções preventivas, reduzindo os riscos de acidentes.

A seguir, cada um dos ensaios de corrosão, tanto os de laboratório como os de campo, incluindo passagem de *pig*, serão descritos sucintamente, com exceção do ensaio NACE TM-0172 (NACE, 2001). Este, por ser objeto do presente estudo, será discutido com mais detalhes no final.

2.8.4.1 Ensaio eletroquímico

A técnica eletroquímica mais conhecida e usada para estudos de corrosão é o levantamento e análise de curvas de polarização. Existem outras técnicas comumente utilizadas para determinação de taxa de corrosão, resistência de polarização, entre outros parâmetros, mas que são, de qualquer maneira, derivadas das curvas de polarização. Estas curvas de polarização são obtidas por meio de um potenciostato. O arranjo esquemático para a determinação destas curvas de polarização por meio de um potenciostato está apresentado na Figura 2.6.

O potenciostato permite impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, registrar a corrente de polarização e inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador (WOLYNEC, 2003). Assim, as curvas de polarização representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato. Ou ainda, pode-se fazer o inverso, isto é, aplicar a corrente desejada e registrar o potencial.

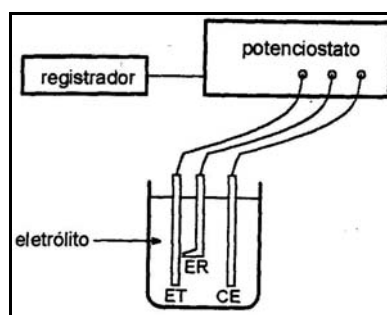


Figura 2.6 – Arranjo experimental esquemático para determinação de curvas de polarização. ET – eletrodo de trabalho; ER – eletrodo de referência; CE – contra-eletrodo.

FONTE – WOLYNEC, 2003

Apesar da técnica de determinação de curvas de polarização ser muito utilizada nos estudos de corrosão em laboratório, esta apresenta algumas limitações, sendo que a principal delas é o efeito da resistência elétrica do eletrólito. Assim, no caso de eletrólitos com alta resistividade elétrica (baixa condutividade), nota-se a presença de uma queda ôhmica, desta forma, afetando as condições de transferência de carga entre as reações anódicas e catódicas e portanto, não sendo uma técnica adequada para este caso.

Devido à nafta apresentar alta resistividade, assim como os demais derivados de petróleo, a técnica de levantamento de curvas de polarização é pouco utilizada na área petroquímica.

Outra técnica eletroquímica bastante utilizada atualmente nos estudos de corrosão é a espectroscopia de impedância eletroquímica (técnica não-estacionária); ela é medida aplicando-se um sinal de pequena amplitude a um eletrodo em estado estacionário (E^* , i^*) e determinando a relação entre a perturbação e a resposta. A perturbação imposta ao sistema é uma perturbação senoidal, conseqüentemente a resposta à esta perturbação também estará sob a forma senoidal. Esta perturbação deve ser obrigatoriamente de pequena amplitude para garantir uma relação linear entre a perturbação e a resposta. Assim, esta técnica permite analisar todas as etapas intermediárias entre o início da perturbação e um novo estado estacionário o que não é possível por meio das técnicas estacionárias (curvas de polarização, etc.) as quais permitem apenas analisar a etapa mais lenta (controladora da velocidade da reação), ou seja, um determinado ponto estacionário (E_1 , i_1). Estas etapas intermediárias compreendem uma sucessão de fenômenos que ocorre devido às reações

eletroquímicas numa determinada interface, por exemplo, carregamento da dupla camada elétrica, adsorção, entre outros, etapas que são muito importantes para estudar mecanismos de corrosão.

A Figura 2.7 mostra o arranjo experimental para medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando corrente alternada. A corrente alternada, com uma dada frequência, é aplicada no eletrodo de trabalho por meio do potenciostato. O detetor de resposta em frequência recebe a resposta do eletrodo e encaminha os dados ao microcomputador. A corrente alternada pode ser aplicada tanto no modo potenciostático (o microcomputador envia à célula um potencial alternado e a resposta recebida pelo detetor é a corrente) quanto no modo galvanostático (o microcomputador envia à célula uma corrente alternada e a resposta recebida pelo detetor é o potencial).

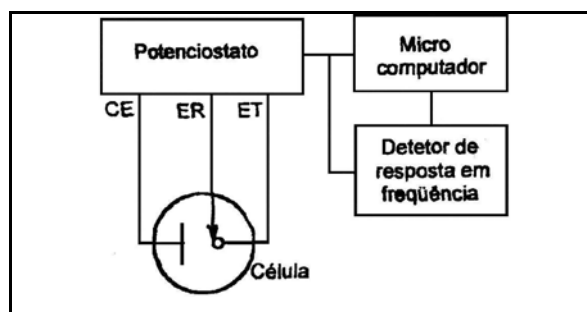


Figura 2.7 – Arranjo esquemático para medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. ET – eletrodo de trabalho; ER – eletrodo de referência; CE – contra-eletródo.

FONTE – WOLYNEC, 2003

Apesar desta técnica permitir o uso de eletrólitos pouco condutivos, ela não se aplica à nafta e nem ao petróleo, pois a resistividade é muito alta. Em geral, para a realização de medidas eletroquímicas, os autores preparam, em laboratório, eletrólitos que simulam a fase aquosa típica encontrada em campo (ou seja, a água que fica geralmente emulsificada com petróleo ou derivados de petróleo dentro do duto). Benitez, Martínez e Roldan (2002) utilizam como eletrólito uma solução de salmoura (constituída de NaCl, CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄) preparada em laboratório, visto que, a salmoura está relacionada com os problemas de corrosão de dutos que transportam petróleo. Uma maneira de realizar medidas eletroquímicas no derivado, é a adição de um eletrólito suporte. Em meio de álcool, muitos autores, segundo De

Souza et al. (1987), propõem, para aumentar a condutividade, a utilização de sal de perclorato como eletrólito suporte. No entanto, recentemente foi verificado que a adição de perclorato modifica consideravelmente o comportamento eletroquímico do ferro e do aço-carbono em meio de etanol (ATHAYDE; MATTOS; SATHLER, 1987 apud DE SOUZA et al., 1987). No trabalho de DE SOUZA et al. (1987), sobre medidas de impedância de aço-carbono em etanol com e sem o inibidor dietanolamina, os autores verificaram que a eficiência da dietanolamina era muito dependente da presença de perclorato, guiando para uma estimativa errada da concentração crítica de inibidor na qual a proteção contra a corrosão é assegurada. Assim, De Souza et al. (1987) trabalharam somente com etanol (cuja resistividade era 666 k Ω .cm) como eletrólito e utilizaram dois tipos de células, uma constituída de três eletrodos (convencional) e outra constituída de dois eletrodos de trabalho de placas paralelas.

2.8.4.2 Ensaio de perda de massa

O ensaio consiste em imergir um corpo-de-prova, de massa e área previamente determinadas, no meio em estudo por um período de tempo preestabelecido. O corpo-de-prova deve sofrer perda de massa devido à ação corrosiva do meio em estudo. Esta perda de massa por corrosão generalizada é obtida por meio da diferença da massa inicial do corpo-de-prova e a massa após o mesmo ter sido exposto ao meio em estudo. A determinação da massa após a exposição do corpo-de-prova (massa final) deve levar em consideração a solubilidade dos produtos de corrosão que se formam sobre a sua superfície. No caso dos produtos formados serem solúveis no meio em estudo, a pesagem poderá ser realizada após lavagem e secagem. Já no caso dos produtos de corrosão serem aderentes, um procedimento deverá ser adotado para a retirada do mesmo antes da pesagem, sendo que um dos procedimentos comumente utilizado é a realização de decapagens sucessivas. Este procedimento consiste inicialmente na escolha da solução de decapagem a qual é específica para cada material. Após a escolha da solução, o corpo-de-prova é imerso na mesma por um período de tempo determinado, em seguida, é submetido à lavagem e secagem. Depois de seco, o corpo-de-prova é pesado. Esta operação é realizada quantas vezes forem necessárias até que a massa do corpo-de-prova estabilize. Após a última pesagem, os valores dos pares de pontos (tempo de

decapagem, massa) são locados num gráfico, conforme Figura 2.8 retirada da ASTM G-1 (ASTM, 1994).

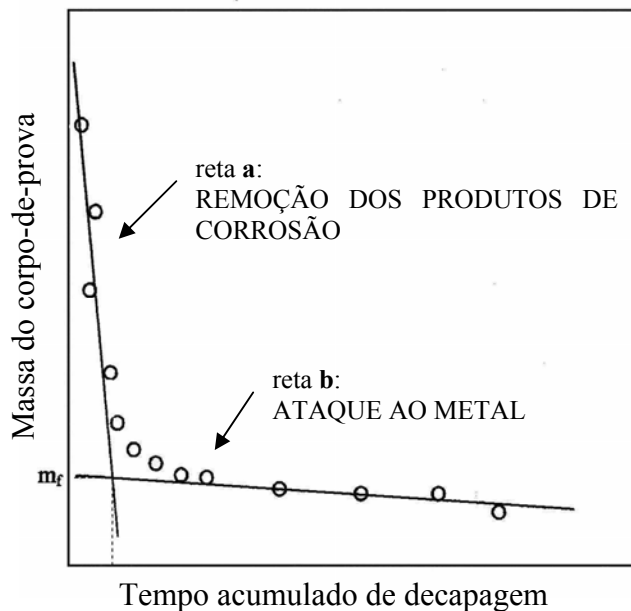


Figura 2.8 - Determinação da massa final de um corpo-de-prova.

FONTE – ASTM, 1994

Conforme mostrado na Figura 2.8, duas retas são obtidas: a reta **a** que corresponde à remoção dos produtos de corrosão e a reta **b** que corresponde ao ataque ao substrato. Assim, a massa final do corpo-de-prova corresponde à intersecção das duas retas. Portanto, com a massa inicial, a área do corpo-de-prova previamente determinadas e a massa final após as decapagens, tem-se a perda de massa do corpo-de-prova por unidade de área. Considerando os dados de perda de massa e o tempo de imersão, é possível calcular a taxa de corrosão deste corpo-de-prova. A unidade mais usual para a taxa de corrosão é micrometros por ano ($\mu\text{m}/\text{ano}$).

O ensaio de perda de massa permite a obtenção de dados quantitativos, sendo mais desejável para realizar a avaliação da corrosividade de derivados de petróleo.

Instalação de cupons⁸

O monitoramento da corrosão por cupons é uma técnica amplamente utilizada na avaliação dos processos de deterioração dos sistemas de produção de petróleo. Essa técnica consiste basicamente na avaliação da taxa de corrosão determinada por meio da perda de massa sofrida por cupons provadores de corrosão. A taxa de corrosão está relacionada com a vida útil da parte do sistema que está sendo monitorada. Isso confere a capacidade de relacioná-la com os custos de capital e de operação dos sistemas tais como: reparos, substituições, perda de produção e danos ambientais. O mecanismo de corrosão deve ser determinado de maneira que os fatores de controle da taxa possam ser isolados e controlados. Isso pode requerer vários tipos de análises físicas e químicas, observações e medições, junto com um rigoroso diagnóstico da interpretação dos resultados (SIMOR; NOVAIS, 2002).

Para o monitoramento da corrosão interna de dutos, inicialmente são instalados dispositivos (conexões soldadas ao duto denominadas provadores de corrosão) que permitam a instalação e retirada de cupons (conforme Figuras 2.9 e 2.10).

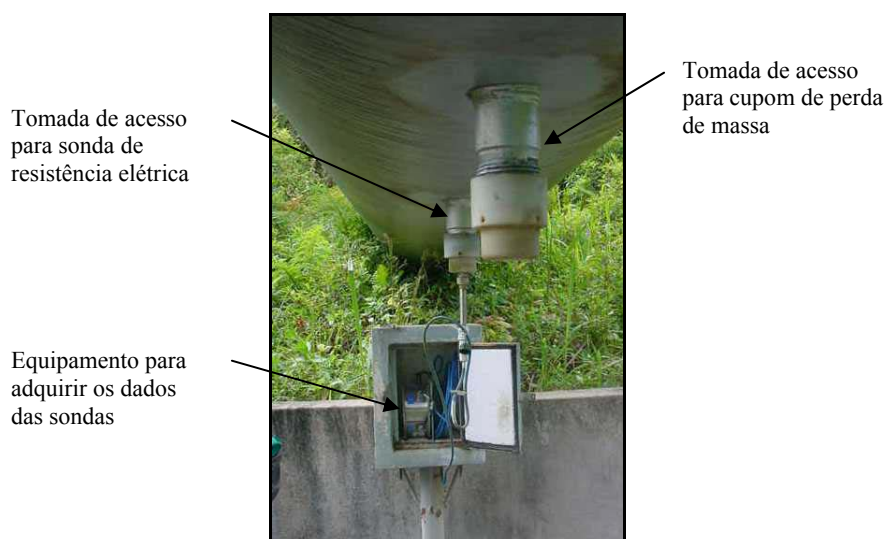


Figura 2.9 – Tomadas de acesso para instalação de cupom de perda de massa e sonda de resistência elétrica.

⁸ PADRÃO PARA GERENCIAMENTO DA INTEGRIDADE ESTRUTURAL DOS DUTOS DA PETROBRAS, 2001, procedimento interno da Petrobras, 2001.

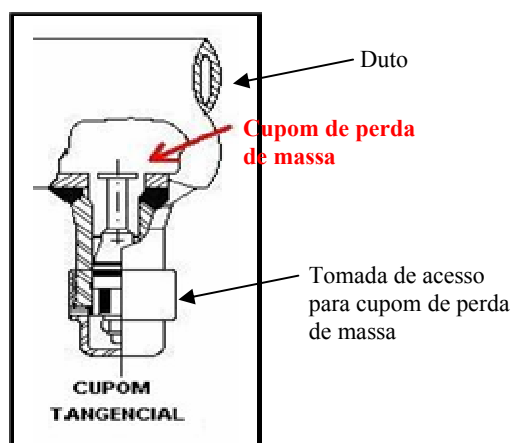


Figura 2.10 – Desenho esquemático para ilustração de cupom de perda de massa instalado no duto.

Os critérios de seleção dos pontos de monitoramento podem ser o histórico de agressividade do fluido, análise do perfil do duto, forma de escoamento e resultados de inspeções realizadas ao longo da vida do equipamento (NÓBREGA; BARBOSA; SILVA, 2003). Deve-se também analisar os pontos de maior probabilidade de acúmulo de água. No caso dos dutos que transportam petróleo e seus derivados, os provadores são instalados na geratriz inferior do duto (comumente denominada de posição “6 horas”). Os cupons rotineiramente empregados na área petroquímica são confeccionados com aço-carbono, especificação SAE⁹-1020 segundo a Tabela 2.7.

Tabela 2.7

Composição do aço-carbono segundo especificação SAE-1020

C	Mn	P	S
0,18 a 0,23	0,30 a 0,60	0,04 máx.	0,05 máx.

Existem diferentes tipos e formas de cupons, cada uma apresentando vantagens e desvantagens. O tipo mais recomendado é o do tipo *flush* (cupom

⁹ Society of Automotive Engineers.

paralelo à superfície), conforme Figura 2.11, por representar todas as ocorrências na parede interna da tubulação, inclusive percebe-se na superfície do cupom a influência que as ferramentas de limpeza e arraste de produtos indesejáveis causam (NÓBREGA; BARBOSA; SILVA, 2003). Antes da instalação, os cupons têm as suas dimensões determinadas com exatidão de cinco centésimos de milímetro (0,05 mm), em seguida, são desengordurados e submetidos a jateamento usando jato de esfera de vidro para limpeza de sua superfície. Por último, os cupons são pesados em balança com resolução 0,0001 g antes de serem instalados. Na instalação, o cupom é colocado de maneira a não ter contato elétrico com outras partes metálicas do provador. Após um determinado período de exposição, os cupons são retirados, desengraxados e submetidos a decapagens sucessivas, procedimento já descrito anteriormente. Desta forma, após a decapagem, a massa final é determinada e, com a massa inicial e a área inicialmente determinadas e com o tempo de exposição, é possível calcular a taxa de corrosão do cupom. Segundo Nóbrega, Barbosa e Silva (2003), a frequência de aquisição dos dados será função do grau de corrosividade do fluido e das mudanças operacionais de processo. Logo uma análise do funcionamento da instalação em questão e o conhecimento do grau de corrosividade do mesmo são dois fatores importantes para o estabelecimento da frequência de aquisição. Em geral, a frequência de retirada do cupom de perda de massa está em torno de três meses e das demais técnicas de aquisição “on line” no máximo de um mês. O cupom de perda de massa é o ensaio de corrosão de campo mais utilizado para monitorar a corrosão interna dos dutos juntamente com a técnica de resistência elétrica.



Figura 2.11 – Cupom tipo *flush*.

Este ensaio (determinação da taxa de corrosão por meio de instalação de cupons) é adequado no caso de corrosão generalizada, já no caso de corrosão localizada, por exemplo, formação de pite, este ensaio não é muito adequado, pois o pite teria que se formar na superfície do cupom que em geral tem área restrita (da ordem de 15 cm²).

2.8.4.3 Instalação de sondas de resistência elétrica¹⁰

Da mesma forma que para a instalação de cupons, a instalação de sondas é feita em dispositivos apropriados nos dutos, conforme Figura 2.9. O objetivo da instalação de sondas é determinar a taxa de corrosão do duto, sendo que esta determinação segundo Paiva (1999), “baseia-se na variação de resistência elétrica da seção de um elemento metálico quando esta seção varia de dimensões devido à perda de massa pelo ataque do meio onde o sensor está instalado”, a saber:

$$R_s = \rho \cdot \frac{L}{S}$$

onde:

R_s = resistência do elemento sensor, em Ω ;

ρ = resistividade do material do elemento sensor, que varia com a temperatura, em $\Omega \cdot \text{cm}$;

L = comprimento do elemento sensor, que é constante, em cm;

S = área da seção transversal, que varia com o ataque corrosivo, em cm².

Para determinar a taxa de corrosão, a variação de resistência elétrica é comparada com uma referência interna fixa. Um exemplo de gráfico de taxa de corrosão, obtido diretamente por um equipamento instalado em um duto do Estado de São Paulo, está apresentado na Figura 2.12.

¹⁰ PADRÃO PARA GERENCIAMENTO DA INTEGRIDADE ESTRUTURAL DOS DUTOS DA PETROBRAS, 2001.

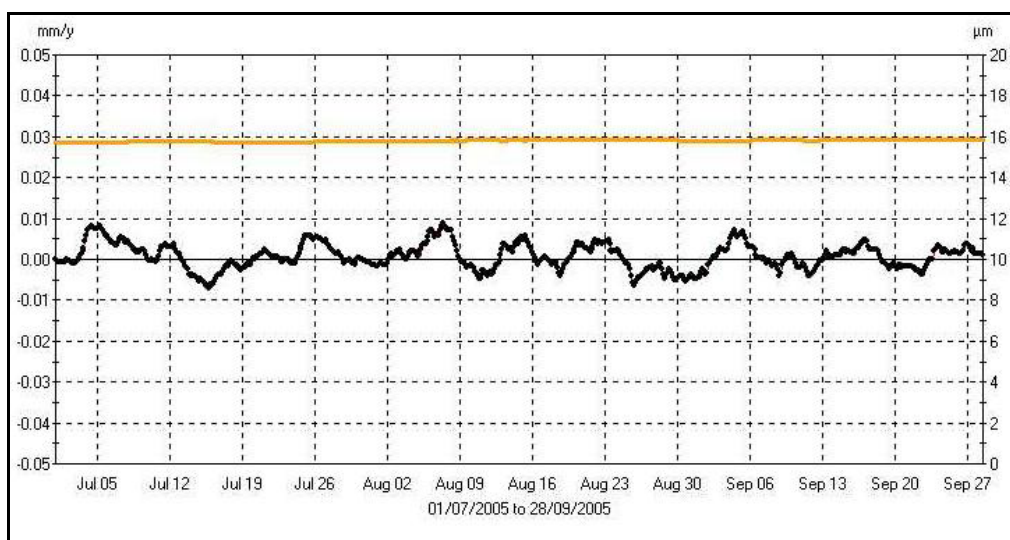


Figura 2.12 – Taxa de corrosão em mm/ano (linha preta) e perda de espessura em μm (linha amarela).

2.8.4.4 Ensaios realizados num sistema dinâmico tipo *loop*

Visando simular condições análogas às dos dutos, um sistema dinâmico tipo *loop* (tubulação de material inerte aos derivados de petróleo) é construído em laboratório (Figura 2.13). Neste sistema, é colocado o derivado de petróleo em estudo o qual pode circular com vazão semelhante aos dos dutos, além de permitir analisar a condição estacionária. Após a construção do sistema, são instalados cupons de aço-carbono os quais são avaliados periodicamente por meio de ensaios de perda de massa e ensaios eletroquímicos e, também, são instaladas sondas de resistência elétrica. A taxa de corrosão determinada por cupons de perda de massa é uma taxa média considerando o período total de exposição, já a taxa de corrosão determinada por sondas de resistência elétrica é uma medida obtida em “tempo real” (BENITEZ, MARTÍNEZ, ROLDAN, 2002), normalmente configurada para adquirir os dados de três em três horas. No caso dos ensaios eletroquímicos com derivados de petróleo, é necessário adicionar um eletrólito suporte adequado.

Os ensaios realizados num sistema dinâmico tipo *loop* permitem uma melhor aproximação das condições reais dos dutos.



Figura 2.13 – Sistema dinâmico tipo *loop* construído no Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT.

2.8.4.5 Passagem de *pig*

Esta técnica consiste em inspecionar internamente a tubulação por meio da passagem de *pigs* os quais são compostos de esferas, discos e escovas (Figura 2.14). Estes *pigs* são utilizados para realizar a limpeza interna da tubulação, conseguem remover parafina, incrustações e produtos de corrosão e, estes resíduos podem ser posteriormente analisados podendo ser uma boa ferramenta para verificação dos mecanismos de corrosão e da eficácia das técnicas de proteção, como o uso de inibidores (GENTIL, 2003, p. 297).

Existem também os *pigs* instrumentados os quais possuem dispositivos e sensores, ferramentas estas que são capazes de caracterizar o aspecto interno da superfície (amassamentos, curvas fechadas, etc.) e além disso, podem realizar registro fotográfico (GENTIL, 2003, p. 297).

Dentre os diversos tipos de *pigs*, o mais nobre é o de perda de massa o qual consegue detectar e dimensionar pontos em que há perda da espessura da parede do duto e informar com boa precisão a localização destes pontos (GENTIL, 2003, p. 298).

O *pig* é concebido para ser impulsionado pelo próprio fluido e sua grande vantagem é possibilitar a inspeção em toda a extensão dos dutos (GENTIL, 2003, p. 297).



Figura 2.14 – Pigs de limpeza.

2.8.4.6 Ensaio NACE TM-0172 (NACE, 2001) - “Determining Corrosive Properties of Cargoes in Petroleum Product Pipelines”

Este ensaio determina a corrosividade de derivados de petróleo transportados em dutos. O ensaio consiste numa análise visual da superfície corroída de corpos-de-prova de aço-carbono padronizados, após sua imersão, com agitação e a uma temperatura preestabelecida, no derivado de petróleo em estudo, com adição de água, por um período de 4 h. A avaliação da corrosividade é feita por meio da verificação da porcentagem da superfície corroída dos corpos-de-prova e é expressa de acordo com a escala apresentada na Tabela 2.8. Cabe citar, que a água é adicionada, pois, conforme já discutido, a corrosividade dos derivados de petróleo é devida principalmente à presença de água de formação proveniente do processo de extração/refino do petróleo e da água incorporada durante o armazenamento em tanques. Na ausência de água, não ocorre corrosão.

Os materiais que devem ser utilizados para confecção dos corpos-de-prova para este ensaio são os aços-carbono G10150, G10180, G10200 e G10250 segundo o ensaio NACE TM-0172 (NACE, 2001). Estes aços correspondem ao COPANT¹¹ 1015, COPANT 1018, COPANT 1020 e COPANT 1025 da norma NBR NM 87 (ABNT, 2000), respectivamente. A composição química destes materiais com base na norma NBR NM 87 (ABNT, 2000) é apresentada na Tabela 2.9.

¹¹ *Comisión Pan-americana de Normas Técnicas.*

Tabela 2.8

Avaliação dos corpos-de-prova de aço-carbono conforme o ensaio NACE TM-0172

Avaliação	Porcentagem da Superfície Corroída (%)
A	0
B ⁺⁺	Menos que 0,1 (2 ou 3 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

FONTE – NACE, 2001

O ensaio NACE TM-0172 (NACE, 2001) é utilizado pelas indústrias da área petroquímica do Brasil e do exterior para aprovação e dosagem de inibidores de corrosão (item 2.9), sendo o único ensaio de corrosão realizado em laboratório que determina a quantidade mínima de inibidor necessária para diminuir a corrosividade de derivados de petróleo a níveis aceitáveis.

Tabela 2.9

Composição química dos aços COPANT 1015, COPANT 1018, COPANT 1020 e COPANT 1025 segundo a norma NBR NM 87

COPANT	Composição Química			
	C	Mn	P	S
1015	0,13 – 0,18	0,30 – 0,60	0,040 máx.	0,050 máx.
1018	0,15 – 0,20	0,60 – 0,90	0,040 máx.	0,050 máx.
1020	0,18 – 0,23	0,30 – 0,60	0,040 máx.	0,050 máx.
1025	0,22 – 0,28	0,30 – 0,60	0,040 máx.	0,050 máx.

FONTE – ABNT, 2000

Este ensaio avalia a corrosividade em condições não-estagnadas e na presença de água aerada. Neste ponto, surge a questão: o ensaio realizado na condição de forte aeração estaria ou não relacionado realmente com a corrosão

interna de dutos que são sistemas fechados, portanto, pode-se ou não considerar meio aerado?

Um fato importante a ser citado é que este ensaio foi desenvolvido para avaliar a corrosividade dos derivados de petróleo de outros países. No Brasil, a água residual presente em alguns dutos que transportam derivados de petróleo apresenta um pH ácido (da ordem de 4). Por esta razão, foi introduzida uma modificação no ensaio NACE TM-0172 pelas indústrias da área petroquímica do Brasil: a água adicionada ao derivado é previamente acidificada com ácido clorídrico diluído (pH = 4,5). No referido ensaio, o pH da água utilizada é 7.

Além do pH, os profissionais que executam o ensaio NACE TM-0172, nos laboratórios de controle de corrosividade de derivados de petróleo, não têm conhecimento sobre a influência das outras variáveis do ensaio, citando: grau de agitação, quantidade de água adicionada, geometria do corpo-de-prova, temperatura e tempo de ensaio.

Em uma ampla pesquisa bibliográfica realizada, não foram encontrados trabalhos que discutissem o referido ensaio. Localizou-se apenas um trabalho recente realizado por Ferreira et al. (2002). Estes autores estudaram a corrosividade de derivados de petróleo por meio dos ensaios NACE TM-0172 (NACE, 2001) e de perda de massa. Eles tentaram correlacionar o valor do pH com o grau de corrosividade dos derivados, para isto, utilizaram três tipos de derivados de petróleo (denominados tipo A, tipo B e tipo C) no caso do ensaio NACE TM-0172 (NACE, 2001) e um tipo de derivado de petróleo (denominado tipo B) no caso de perda de massa e adicionaram água com pH 4,5, 6,5 e 8,5 para realizar os dois ensaios.

Segundo Ferreira et al. (2002a), os ensaios de perda de massa foram feitos em célula de dois litros com quatro corpos-de-prova, previamente pesados, de área aproximadamente de $3,5 \text{ cm}^2$ a $3,8 \text{ cm}^2$ cada, todos de aço-carbono COPANT 1020. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, com 10% de água destilada com pH ajustado. Os volumes usados foram 160 mL de água e 1600 mL de derivado. Ao final de cada ensaio os corpos-de-prova foram removidos, inspecionados visualmente, decapados com solução de Clark (20 g de Sb_2O_3 e 50 g de SnCl_2 dissolvidos em HCl concentrado, utilizada a temperatura ambiente) e pesados novamente. Com a variação de massa de cada corpo-de-prova pelo tempo de exposição foi determinada a taxa de corrosão generalizada média.

Os resultados obtidos do ensaio NACE TM-0172 (NACE, 2001) pelos referidos autores estão apresentados na Tabela 2.10 e na Figura 2.15.

Tabela 2.10

Grau de corrosividade dos derivados tipo A, tipo B e tipo C

	pH inicial	pH final	Tempo de ensaio (h)	Porcentagem da área corroída	Grau de corrosividade (NACE)
Tipo A	4,5	6,17	4	85	E
	6,5	6,40	4	80	E
	8,5	7,62	4	80	E
Tipo B	4,5	4,98	4	80	E
	6,5	6,98	4	70	D
	8,5	6,83	4	80	E
Tipo C	4,5	6,00	4	95	E
	6,5	6,67	4	90	E
	8,5	6,72	4	80	E

FONTE – FERREIRA et al., 2002a

Ferreira et al. (2002a) concluíram que o ensaio NACE TM-0172 (NACE, 2001) não avalia adequadamente a influência do pH na corrosividade dos derivados de petróleo uma vez que as corrosividades obtidas para os três valores de pH apresentaram grau elevado de ataque corrosivo e semelhantes entre si.

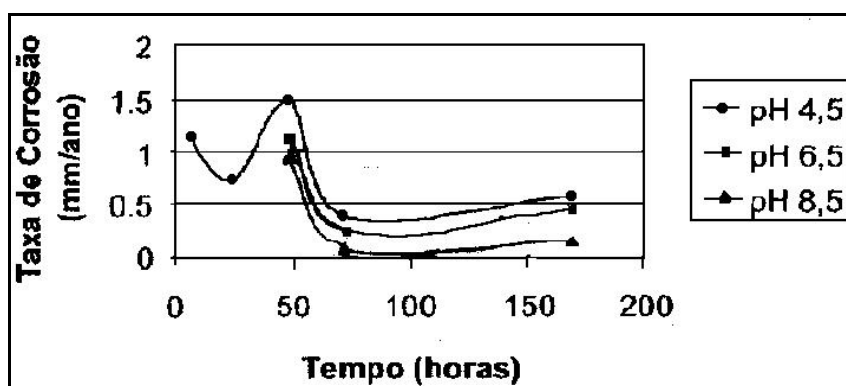


Figura 2.15 – Taxa de corrosão versus tempo para o derivado tipo B em diferentes pHs.

FONTE – FERREIRA, 2002a

No caso do ensaio de perda de massa, Ferreira et al. (2002a) verificaram que, para um mesmo período de tempo, a taxa de corrosão foi sempre menor com o aumento do pH. Desta forma, os autores concluíram que este ensaio permite uma melhor avaliação da influência do pH na corrosividade do derivado.

2.9 Controle

A utilização de inibidores de corrosão tem sido a técnica mais apropriada e efetiva no controle da corrosão interna de dutos que transportam derivados de petróleo (ASHASSI-SORKHABI; NABAVI-AMRI, 2000; TAN; BAILEY; KINSELLA, 1996; ALTOÉ et al., 1996; HONG; SUN; JEPSON, 2002; BREGMAN, 1963). Estes inibidores de corrosão são substâncias químicas que adicionadas ao meio corrosivo têm como objetivo inibir, retardar ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão seja na fase gasosa, aquosa ou oleosa (MAINIER, 2003). Segundo Mainier (2003) “os mecanismos de atuação dos inibidores de corrosão são baseados nas técnicas de proteção, sejam na formação de uma barreira na superfície do material ou alterando o meio corrosivo, tornando-o menos agressivo ou até mesmo inócuo”. No caso de inibidores para dutos, é muito comum a utilização de inibidores formadores de filme (BENITEZ; MARTÍNEZ; ROLDAN, 2002). Geralmente, estes inibidores são formulações de produtos orgânicos que estabelecem sobre a superfície metálica uma película adsorvida ou quimissorvida de tal forma a inibir as reações anódicas e catódicas que ocorrem na presença de um meio corrosivo (MAINIER, 2003). Segundo Lee e Haines (1960), estes inibidores podem tanto ser solúveis em óleo quanto em água e a fórmula de um inibidor orgânico típico seria $HX.RNH.C_3H_6.NH_2.HX$, onde R é uma cadeia retilínea de 16-18 átomos de carbono e HX pode ser ácido acético ou um semelhante de cadeia maior. O desempenho destes inibidores está relacionado à persistência e/ou regeneração do filme protetor e é uma função das condições agressivas nas quais o sistema está exposto (CEPULIS; CHOI, 1989 apud ALTOÉ et al., 1996). Desta forma, a temperatura, a concentração de gás dissolvido, as condições de fluxo, etc. influenciam no mecanismo de atuação destes inibidores.

Na prática, entretanto, a seleção e a aplicação de inibidores são um pouco complicadas devido aos meios corrosivos em óleo e gás serem muito variáveis, ou seja, um inibidor que apresenta ótimo desempenho num determinado duto que

transporta óleo pode não apresentar este mesmo desempenho em outro duto devido às diferenças no meio corrosivo (TAN; BAILEY; KINSELLA, 1996). Neste ponto, Bregman (1963) e Lee e Haines (1960) destacam que não existe um inibidor de corrosão universal, portanto, cada inibidor deve ser adaptado a um problema de corrosão específico que necessita de solução.

Na tentativa de selecionar o melhor candidato para um aplicação no campo, as indústrias petroquímicas procuram fazer alguns ensaios preliminares em laboratório, sendo que estes devem levar em consideração as condições críticas esperadas a que o inibidor será submetido e o mecanismo de corrosão esperado (KAPUSTA, 1999; FERREIRA et al., 2002b). Os requisitos da seleção e da qualificação são:

- compatibilidade com o meio: processo (ex.: emulsão, estabilidade térmica, borra, espuma, etc.) e outros produtos químicos;
- compatibilidade com os materiais: metais diferentes usados no sistema de injeção (tanques, linhas, etc.);
- eficiência de proteção: controle da corrosividade, limitações quanto ao fluxo e partição do inibidor nas fases hidrocarboneto e aquosa;
- meio ambiente: toxicidade (manuseio e descarte).

A avaliação da compatibilidade com os materiais e das características do inibidor ao meio ambiente é feita com base nas seguintes informações: dados de segurança e manuseio do produto, as características do produto, dosagem recomendada para ensaio de desempenho e lista de materiais metálicos e não-metálicos compatíveis e não-compatíveis com o produto.

A seleção do inibidor a ser adicionado num determinado derivado de petróleo é feita por meio de um processo de qualificação onde os inibidores ofertados por diferentes fornecedores são submetidos, em laboratório, ao ensaio NACE TM-0172 (NACE, 2001). Esta qualificação (aprovação) depende da classificação obtida no referido ensaio, que deve ser A ou B⁺⁺ (ver Tabela 2.8), sendo que esta aprovação está sempre condicionada à concentração usada no seu ensaio. Os ensaios para a qualificação são conduzidos por meio das seguintes etapas:

- **1ª etapa:** ensaios com a dosagem inicial (em ppm) recomendada pelos fornecedores, para que os derivados que serão aditivados (nafta e gasolina) atendam a classificação aceitável;
- **2ª etapa:** ensaios com a dosagem inicial acrescida em 3 ppm, caso a dosagem inicial não assegure classificação aceitável;
- **3ª etapa:** ensaios com dosagens maiores até o valor máximo especificado pela DERD¹², caso o aumento em 3 ppm da etapa anterior não seja suficiente.

Os inibidores ofertados são ensaiados em no mínimo cinco amostras de cada derivado (nafta e gasolina) de origens ou lotes diferentes.

É importante destacar que os resultados de eficiência e/ou compatibilidade de inibidores em laboratório não garantem desempenho semelhante em campo, assim, o ensaio NACE TM-0172 (NACE, 2001) serve apenas para tentar selecionar os melhores inibidores.

Outro requisito na seleção de inibidores é que sejam sempre líquidos nas condições ambientais.

Para dutos que transportam derivados claros, no caso da seleção de inibidores sem certificação DERD, estes devem ser qualificados não somente quanto a sua propriedade anti-corrosiva mas também, quanto ao seu efeito na qualidade do produto transportado.

Segundo Tan, Bailey e Kinsella (1996) as técnicas de monitoramento de corrosão que possam avaliar e monitorar a eficiência do inibidor são requisitos muito importantes para a aplicação apropriada do mesmo.

2.10 Estatística

Quando se têm muitos dados de um determinado processo, é interessante o uso de ferramentas estatísticas para tratar estes dados e assim obter informações de maneira ordenada e mais clara. No entanto, o planejamento de experimentos torna mais robustas as ferramentas estatísticas, levando a conclusões mais precisas.

¹² *Defense Standard 91-91.*

Muitas vezes, nos meios industriais e acadêmicos, surgem situações problemáticas, para as quais se tem o interesse de verificar propriedades que são afetadas por alguns fatores, surgindo alguns questionamentos:

- quais os principais fatores que influenciam as propriedades de interesse?
- como investigar os efeitos de todos os fatores sobre as propriedades?
- como minimizar o trabalho e o custo dos experimentos?
- como melhorar as propriedades?

Quando não se utilizam ferramentas estatísticas como o planejamento e otimização de experimentos, as pesquisas realizadas para responder a tais questionamentos, muitas vezes, têm alto custo e são demoradas. Por meio dos planejamentos estatísticos, as respostas aos questionamentos são obtidas em etapas, sendo a determinação dos principais fatores a primeira resposta a ser obtida.

2.10.1 Noções básicas

Para melhor entendimento das ferramentas estatísticas utilizadas, é interessante o conhecimento de algumas definições, a saber:

- **variáveis independentes:** são as variáveis de entrada (fatores ou parâmetros) que exercem influência sobre uma resposta;
- **variáveis dependentes:** são as variáveis de saída (respostas);
- **níveis:** valores (numéricos ou não) que as variáveis independentes devem assumir;
- **variáveis discretas:** são as variáveis que assumem apenas determinados níveis;
- **variáveis contínuas:** são as variáveis que, entre dois níveis, podem assumir quaisquer valores;
- **codificação das variáveis independentes:** para facilitar a interpretação dos resultados, codificam-se os fatores em um sistema de coordenadas adimensionais. Para tanto, normalmente, os níveis são codificados por meio de uma transformação linear de maneira que os limites codificados dos diferentes níveis fiquem no mesmo intervalo (de -1 a $+1$). O menor nível é codificado com o número -1 e o maior nível com o número $+1$. Para as variáveis de mais de dois níveis, a codificação dos níveis intermediários é feita por interpolação;
- **planejamento fatorial:** consiste em um experimento montado com a combinação de todos os níveis das variáveis independentes (planejamento

completo) ou com uma fração desse conjunto (planejamento fracionário), devidamente definida para estudar os efeitos dos fatores em uma dada resposta. Segundo Melo (1994), se para a primeira variável independente escolhida existirem l_1 níveis a serem explorados, para a segunda l_2 , e para a k -ésima l_k , então o planejamento fatorial será constituído de $l_1 \times l_2 \times \dots \times l_k$ experimentos. No caso do número de níveis a serem explorados para todas as variáveis independentes serem iguais, ou seja, $l_1 = l_2 = \dots = l_k$, o número de experimentos necessários para a execução do planejamento fatorial será l^k , onde l representa o número de níveis diferentes a serem explorados, e k representa o número de variáveis independentes estudadas. O planejamento fatorial pode ser:

- **simétrico:** aquele em que todos os fatores possuem o mesmo número de níveis;
- **assimétrico:** aquele em que os fatores possuem número de níveis diferentes.

A primeira etapa para iniciar um estudo usando ferramentas estatísticas é a escolha dos fatores e dos níveis a serem estudados. Nesta etapa, o conhecimento do processo a ser estudado é de extrema importância para que seja escolhido, principalmente, um intervalo abrangente entre os níveis. No entanto, não tão extenso de maneira que não seja sensível o efeito.

A segunda etapa é o planejamento dos experimentos o qual pode ser completo ou fracionário, dependendo da viabilidade de execução do número de experimentos. Existem aplicativos que fazem o delineamento dos experimentos.

Uma vez planejado, os experimentos são então executados numa ordem aleatória, objetivando eliminar eventuais erros sistemáticos.

Finalmente, os resultados obtidos nos experimentos são analisados de maneira a estimar os efeitos e interações das variáveis estudadas.

Para a interpretação dos resultados dos planejamentos de experimentos, são necessários os seguintes esclarecimentos:

- **efeito e os respectivos erros:** um resultado positivo para um determinado efeito significa que o resultado obtido aumenta quando se passa do nível -1 para o nível +1. Um resultado negativo para um determinado efeito significa que o resultado obtido diminui quando se passa do nível -1 para o nível +1. Um resultado só é considerado significativo se a ele estiver associado um erro pequeno;

- **nível de significância obtido por meio da análise de variância:** a partir dos maiores valores absolutos dos efeitos principais e de interações, são determinados os efeitos significativos à resposta. Os programas *STATISTICA*[®] Release 5.1 e o *MINITAB*[™] Release 13.0 utilizam o estimador **p** como resposta do teste de hipótese nula (hipótese de que o fator não seja significativo). Quando o valor de **p** de um efeito ou interação é menor ou igual ao nível de significância (ϵ) preestabelecido, rejeita-se a hipótese nula, ou seja, o efeito ou interação é dito ser significativo. Se o valor de **p** for maior que ϵ aceita-se a hipótese nula, ou seja, o efeito ou interação é não significativo;
- **interpretação das interações:** no caso das interações entre duas variáveis (pois as interações com mais variáveis são menos significativas), tem-se:
 - **interação positiva:** significa que quando se tem duas variáveis nos seus níveis mais baixos (ambos com **-1**) ou nos níveis mais altos (**+1**), o resultado será máximo;
 - **interação negativa:** significa que quando se tem uma das variáveis no seu nível mais baixo (**-1**) e a outra no seu nível mais alto (**+1**), o resultado será mínimo.