

MONITORAÇÃO E CONTROLE DA CORROSÃO EM REFINARIA UTILIZANDO UMA ABORDAGEM DE SISTEMA ESPECIALISTA

Walmar Baptista

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Aprovado por:

Prof. José Antonio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof. Lucio Sathler, D. Sc.

Prof. Oswaldo Esteves Barcia, D.Sc.

Dr. Milton Pires Ramos, Ph.D.

Dr. Mario Cesar Mello Massa de Campos, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ– BRASIL
MARÇO DE 2002

BAPTISTA, WALMAR

Monitoração e controle da corrosão
em refinaria utilizando uma abordagem
de Sistema Especialista [Rio de Janeiro] 2002

VII, 145p, 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D. Sc.,
Engenharia Metalúrgica, 2002)

Tese – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Corrosão
2. Monitoração da corrosão
3. Controle da corrosão
4. Sistema Especialista
5. Inteligência artificial
6. Refino

I. COPPE/UFRJ

II. Título (série)

...”E ainda que eu tivesse o dom da profecia e conhecesse todos os mistérios e toda ciência , e tivesse toda fé , até o ponto de transportar montanhas, se não tivesse amor, não seria nada”...

I Corintios 13

“Nunca ande pelo caminho traçado,
pois ele conduz somente até onde os outros já foram”

Alexandre Graham Bell

Aos meus pais Maria Rosa e Waldir,
pelo carinho, dedicação e apoio durante minha vida

AGRADECIMENTO

À Deus pelo sucesso deste empreendimento.

Ao Dr. José Antonio da Cunha Ponciano Gomes pela orientação amigável e segura desta tese.

Ao Engenheiro Luis Augusto Correa companheiro e amigo ao longo de todo este trabalho.

À PETROBRAS por patrocinar este trabalho e em especial ao CENPES, a gerência de Tecnologia de Materiais Equipamentos e Corrosão, ao Programa de Tecnologia de Refino (PROTER), ao Programa de Otimização e Redução de Custos (PROREC), assim como, às gerências de inspeção de equipamentos da REPAR e RLAM.

Ao corpo técnico da PETROBRAS que colaborou na execução deste trabalho com sugestões, críticas e apoio na realização de diversas tarefas, Luis Alberto Garcia Chavez Junior, Rosane Fernandes de Britto, Luiz Antonio Ferreira, George Moreira Neves, Paulo Roberto Santos Lima. Em especial a Gutemberg de Souza Pimenta pelo apoio inestimável e a Therezinha Alves pelo apoio e revisão do abstract.

À Vera Lucia Rodriguez, Michele, Margaret e Juliana Greater amigas e incentivadoras.

À equipe do TECPAR, em especial a Milton Pires Ramos e Lúcio Mauro Silveira.

À Secretaria, aos técnicos e professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, especialmente ao pesquisador Ricardo Nogueira e a Flavio.

Aos amigos e companheiros de jornada no curso de pós graduação, pelo inventivo e ajuda em diversas tarefas, Flavia Guedes, Jose Antonio e Magda Martins.

À Ana Nogueira Braga pelo carinho e fundamental ajuda na organização das referências bibliográficas.

Aos meus irmãos, Waldir e Eliane, pelo incentivo fraterno e permanente.

Aos tios e primos, companheiros constantes nesta jornada, principalmente, a Vera, Nelson, Ricardo, Rodrigo, Francisco, André, Maria e Judith. E a Marli, Judith e Ludovina em memória.

A Neuza Batista pelo carinho e incentivo ao longo desta tese.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.)

MONITORAÇÃO E CONTROLE DA CORROSÃO EM REFINARIA UTILIZANDO UMA ABORDAGEM DE SISTEMA ESPECIALISTA

Walmir Baptista

Março/2002

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica

Neste trabalho de tese foi desenvolvido um estudo sobre mecanismos, monitoração e controle da corrosão em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido e de Tratamento de Gases por Dietanolamina e posterior modelagem deste conhecimento em regras.

A validação deste modelo foi realizada através da construção de um Sistema Especialista para monitoração e controle da corrosão nestas unidades industriais. O estudo desenvolvido tem como fundamento correlações entre variáveis de processo, resultados de análises químicas e dados gerados por dispositivos de monitoração e controle da corrosão.

As técnicas de monitoração da corrosão utilizadas são aquelas convencionais, como, por exemplo, resistência elétrica, e técnicas ainda não convencionais, como o ruído eletroquímico.

É descrito todo o trabalho de estruturação da base de conhecimento necessária para o sistema especialista, englobando desde a coleta e sistematização do conhecimento disponível, execução de experimentos específicos para definição de correlações básicas até o desenvolvimento de tecnologias específicas. O Sistema Especialista desenvolvido infere diagnósticos, recomendações operacionais e alarmes que são enviados diretamente ao painel de controle da unidade de refino, podendo também ser acessado, via rede, em diferentes locais, possibilitando o acompanhamento remoto do processo corrosivo.

O protótipo desenvolvido foi instalado em uma refinaria e encontra-se operacional a cerca de doze meses, com resultados que demonstram a aplicabilidade do sistema e dos conceitos desenvolvidos ao longo dessa tese.

É apresentada, ainda, a proposição de um processo para controle da corrosão em água ácida da área fria da unidade de craqueamento catalítico fluido, baseado na injeção de peróxido de hidrogênio e que teve seus fundamentos incorporados à estrutura do Sistema Especialista. Com a metodologia empregada tornou-se possível a preservação e transmissão do conhecimento gerado nesta tese.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.)

CORROSION MONITORING AND CONTROL IN REFINERY
USING AN EXPERT SYSTEM APPROACH

Walmar Baptista

March/2002

Advisors: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical Engineering

This work presents a study about mechanisms, monitoring and control of the corrosion process in FCC (Fluid Catalytic Cracking) units and in the Gas Treatment by Dietanolamin units, as well the modeling in rules of the generated knowledge.

The model validation was obtained through the construction of an Expert System for monitoring and control of the corrosion process in those industrial units. The study was sustained by correlation among the process variables, chemical analysis results and data generated by devices for monitoring and control of the corrosion process.

The used corrosion monitoring techniques are the conventional ones as, for instance, electrical resistance, and techniques still not conventional as electrochemical noise.

Herein is described the work conducted in order to structure the necessary knowledge basis for the Expert System including from the available knowledge acquisition and systematization up to the development of specific technologies. The developed Expert System infers diagnosis, recommendations and alarms that are directly sent to the refinery unit control panel. The Expert System can be accessed by net, at different locations, making possible the remote follow up of the corrosion process.

The proposed prototype is installed in a refinery and it has been operating for about 12 months, giving results that show the good performance of the system and the concepts established in this work, as well.

It is proposed a process to control the corrosion in sour water in the FCC unit. This process is based on the injection of hydrogen peroxide and had its fundamentals incorporated to the Expert System structure.

ÍNDICE	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II	
PROCESSO DE REFINO E CORROSÃO	05
II.1 – O processo de refino – uma introdução	05
II.1.1 – Destilação atmosférica e a vácuo – introdução	05
II.1.1.1 – Pré-aquecimento e dessalinização	06
II.1.1.2 – Destilação atmosférica	06
II.1.1.3 – Destilação à vácuo	08
II.1.2 – Craqueamento catalítico	09
II.1.2.1 – Seção de reação ou conversão	09
II.1.2.2 – Seção de fracionamento	10
II.1.2.3 – Tratamento com DEA	11
II.1.3 – Reformação catalítica	12
II.1.4 – Alquilação catalítica	12
II.1.5 – Processos térmicos de conversão	13
II.1.6 – Processo de tratamento de derivados	14
II.2 – Processo corrosivo na área fria de UCCF e tratamento com DEA	15
II.3 – Método de controle de cianeto livre em água ácida	22
II.3.1 – Injeção de Polissulfeto	22
II.3.2 – Injeção de inibidor fílmico	23
II.3.3 – Injeção de ar	24
II.3.4 – Recirculação de água de lavagem	25
CAPÍTULO III	
MONITORAÇÃO DA CORROSÃO	26
III.1 – Introdução	26
III.2 – Métodos de monitoramento	28
III.2.1 – Cupons de corrosão	29
III.2.2 – Resistência elétrica	30
III.2.3 – Provadores de hidrogênio	33
III.2.4 – Tafel e resistência à polarização	38
III.2.5 – Ruído eletroquímico	42
III.2.6 – Impedância eletroquímica	44
III.2.7 – Monitoramento do potencial	45
CAPÍTULO IV	
MONITORAÇÃO DE PROCESSO E INSTRUMENTAÇÃO	

EM UNIDADES INDUSTRIAIS.....	49
IV.1 - Plant Information (PI).....	49
IV.2.- Sistema Digital de Controle Distribuído (SDCD).....	49
CAPÍTULO V	
INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL E CORROSÃO.....	54
V.1 – Introdução	54
V.2 – Sistemas especialistas	56
V.3 – Sistemas especialistas para diagnóstico da corrosão	59
V.4 – Sistemas especialistas para diagnóstico e controle on line da corrosão em unidades industriais	62
V.5 – Projeto e construção de um Sistema Especialista	67
V.5.1 – Ciclo de desenvolvimento de um Sistema Especialista.....	67
V.5.2 – Processo de aquisição do conhecimento.....	68
V.5.3 – Sistema especialista e interação com unidades industriais.....	69
CAPÍTULO VI	
DO CONHECIMENTO AO SISTEMA ESPECIALISTA.....	71
VI.1 – Novas tecnologias para monitoração e controle da corrosão.....	71
VI.1.1 – Área de tratamento de gases DEA.....	71
VI.1.2 – Área de separação de gases (Área fria)	79
VI.2 – Variáveis do Sistema	86
VI.2.1 – DEA	86
VI.2.2 – Área Fria	88
VI.3 – Arquitetura do Sistema Especialista.....	91
VI.3.1 - Integração entre o SE, SDCCD e PI	91
VI.4 – Do conhecimento ao sistema especialista	93
VI.4.1 – Introdução	93
VI.4.2 – Novos conhecimentos adquiridos na unidade industrial	94
VI.4.3 – Confecção, Implementação e Depuração do SE	95
VI.4.3.1 – Aquisição do conhecimento e construção das regras	96
VI.4.3.2 – Simulador e Telas de instalação	97
VI.4.3.3 – Análise de algumas regras.....	101
VI.4.3.4 – Instalação e depuração do SE	108
VI.4.4 – Exemplos de operação do SE	112
VI.4.4.1 – Módulo AmineX	112
VI.4.4.2 – Módulo FCCMonitor	116
VI.5 – Benefícios	122

VI.5.1 – Manutenção e inspeção	122
VI.5.2 – Benefícios econômicos	124
CAPÍTULO VII	
CONCLUSÕES	126
CAPÍTULO VIII	
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	129
CAPÍTULO IX	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
ANEXOS	
Anexo I – Alguns dos artigos gerados no decorrer deste trabalho	
Anexo II – Conjunto de regras para o SE para controle da corrosão em área fria de UCCF (FCC Monitor)	
Anexo III – Conjunto de regras para o SE para controle da corrosão em unidade de DEA (AmineX)	

INDICE DE FIGURAS	Página
Figura 1 – Diagrama esquemático de uma refinaria apresentando as diversas unidades e os compostos corrosivos em cada região.....	07
Figura 2 – Diagrama da área de separação de gases.....	16
Figura 3 – Trinca pelo hidrogênio (stepwise cracking) ocorrido em vaso de alta pressão da área de tratamento de gases.....	18
Figura 4 – Curva de dissociação para o H ₂ S em função do pH à 25° C.....	18
Figura 5 – Curva de dissociação do HCN em função pH à 25° C.....	19
Figura 6 – Diagrama esquemático da área de tratamento de gases.....	20
Figura 7 – Corrosão sob tensão em meio básico ocorrido na alta pressão da DEA pobre.....	22
Figura 8 – Ponte de Kelvin.....	33

Figura 9 – Gráfico comparativo perda de massa x resistência elétrica.....	34
Figura 10 – Sensor de hidrogênio de inserção.....	36
Figura 11 – Vista em corte da célula multitest.....	38
Figura 12 – Célula mustitest instalada em uma refinaria.....	38
Figura 13 – Relação densidade de corrente X potencial eletrodo duplo.....	42
Figura 14 - Esquema de medidas com três eletrodos idênticos.....	44
Figura 15 – Componentes de um SDCD.....	54
Figura 16 – Curva DEP com baixo (Curva A) e alto fluxo de vapor no reboiler (Curva B).....	73
Figura 17 – Curva de DEP para baixa (Curva A) e alto (Curva B) fluxo de gás na unidade.....	73
Figura 18 – Curva de DEP para baixa (Curva A) e alto teor de cianeto (Curva B) no gás de alimentação da unidade de DEA.....	74
Figura 19 – Curva de DEP para baixa (Curva A) e alto (Curva B) fluxo de vapor no reboiler com alto teor de cianeto no gás.....	74
Figura 20 - Gráfico de temperatura de fundo da torre regeneradora (Tfr) versus teor de H ₂ S em DEA pobre determinada análise química	78
Figura 21 – Gráfico de ruído eletroquímico (Rn) versus temperatura de fundo da torre regeneradora (Tfr).....	78
Figura 22 – Reator de teste.....	80
Figura 23 – Integração entre o Sistema Especialista o SDCD e PI.....	92

Figura 24 – Aparência da tela do Sistema Especialista na rede.....	92
Figura 25 - Tela de senha.....	97
Figura 26 – Tela do configurador	98
Figura 27 – Tela de variáveis	99
Figura 28 – Tela de constantes	100
Figura 29 – Tela de fórmulas	100
Figura 30 – Tela do configurador relativa a tabelas	101
Figura 31 – Tela do FCCMonitor com a vazão de carga abaixo, do mínimo operacional	103
Figura 32 – Diagnóstico e recomendações para condições da fig. 21.....	103
Figura 33 – Tela do FCC MONITOR indicando alarmes vermelho de potencial e verde de permeação de hidrogênio	106
Figura 34 – Tela de diagnóstico relativa a figura 33.....	107
Figura 35 – Tela do FCC MONITOR com alarme vermelho de potencial e de permeação de hidrogênio	107
Figura 36 – Telas de diagnóstico e alarme relativo à figura 35	107
Figura 37 – Tela de recomendação relativa a figura 35	109
Figura 38 – Tela principal do SE correspondente ao módulo AmineX no dia 18 de julho de 2001.....	113
Figura 39 – Tela de parâmetros do módulo AmineX.....	113

Figura 40 – Diagnóstico formulado a partir do <i>status</i> da unidade de tratamento de gases definido na tela anterior.....	114
Figura 41 – Recomendações geradas pelo SE a partir do diagnóstico apresentado na figura 40.....	115
Figura 42 – Tela do SE referente ao módulo FCCMonitor no dia 18 de julho de 2001.....	117
Figura 43 – Tela correspondente ao sistema de compressores da área fria no dia 18 de julho de 2001.....	118
Figura 44 – Diagnóstico apresentado pelo SE a partir do <i>status</i> da unidade da unidade definido na tela anterior.....	119
Figura 45 – Tela de recomendação com ações corretivas formuladas a partir de diagnóstico da tela anterior (figura 44).....	119
Figura 46 – Tela do Sistema Especialista referente a seção de alta pressão no dia 18 de julho de 2001.....	120
Figura 47 – Diagnósticos gerados a partir dos dados apresentados na tela anterior.....	121
Figura 48 – Recomendações de medidas corretivas para o estágio de alta pressão geradas a partir da tela anterior (figura 47).....	121

INDICE DE TABELAS

Páginas

Tabela 1 – Principais diferenças entre programas convencionais e sistemas especialistas.....	53
Tabela 2 – Parâmetros de monitoração e controle para DEA.....	88
Tabela 3 – Parâmetros de monitoração e controle para área fria.....	90
Tabela 4 – TAGs utilizadas na instalação do SE.....	110

CAPÍTULO I INTRODUÇÃO

Atualmente no setor petrolífero nacional se verifica um esforço significativo para intensificar o aproveitamento e refino de petróleo pesado oriundo da produção nacional ou de petróleo disponível no mercado internacional a preços vantajosos. Em consequência, empresas como a PETROBRAS tem processado cada vez mais óleos com um alto teor de nitrogênio orgânico. Essa matéria prima leva a condições de refino particulares, cabendo destacar, por exemplo, o possível aumento da corrosividade em operações de refino na Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (UCCF), devido ao incremento da quantidade de CN livre presente na água ácida (meio aquoso formado nas áreas de compressão e de lavagem de gases da UCCF). O cianeto livre é um dos principais responsáveis por diversos processos corrosivos que serão detalhados ao longo do texto. Por outro lado o modo de operação desta unidade acarreta impactos na Unidade de Tratamento de Gases de Dietanolamina (DEA) levando à problemas de corrosão. Cabe salientar que em ambas unidades os processos corrosivos são dependentes das variáveis operacionais.

A regulamentação feita por agências governamentais, a crescente competitividade econômica e o impacto sobre a opinião pública de atividades econômicas que deteriore o meio ambiente estão exigindo um aumento do desempenho das unidades industriais. Este elenco de exigências torna necessária a operação dessas plantas de forma mais econômica, segura e inteligente. A monitoração da corrosão nesse contexto tem duas funções principais. A primeira é permitir uma avaliação clara da condição de corrosão da planta, fornecendo informações que permitam programar mais efetivamente serviços de manutenção, reduzir a necessidade de inspeção durante paradas e evitar paradas resultantes de deterioração imprevista dos equipamentos. A segunda função é a de permitir a formação de um banco de dados contendo as inter-relações entre o processo corrosivo e as variáveis de processo que pode ser utilizado interativamente para melhorar o diagnóstico dos problemas de corrosão e a introdução de métodos mais eficazes de controle, melhorando dessa forma a operação da planta.

O desenvolvimento da eletrônica e dos recursos computacionais tem levado a um aumento da importância das técnicas eletroquímicas em laboratório e de forma até mais efetiva, de seu potencial de utilização no campo, na monitoração *on line*. Esse fato

decorre da facilidade com que hoje os dados são obtidos, tratados e interpretados através de programas específicos de capacidade crescente. Por outro lado, é fato que muitas das falhas decorrentes de problemas de corrosão poderiam ser evitadas pela aplicação de informações já disponíveis a respeito das causas e prevenção destes fenômenos. Neste campo, a maior dificuldade tem sido a de disponibilizar este conhecimento de uma forma ampla e segura, a tempo de permitir a implementação de medidas corretivas eficazes. Os especialistas em corrosão experientes, que são em pequeno número, têm acesso a fontes de dados relevantes, mas possuem tempo limitado para comunicar o seu conhecimento para outras pessoas que atuam no processo. Por outro lado, deve-se considerar que, além do conhecimento em domínio dos especialistas, prático e/ou teórico, existe uma vasta literatura técnica na área de corrosão. Nesta literatura, cuja abundância e diversidade a torna de difícil assimilação pelos especialistas por métodos convencionais, pode-se obter informações básicas a respeito de praticamente todos os casos de corrosão.

Por outro lado, em uma unidade de processo o meio corrosivo e parâmetros de processo (temperatura, vazão, etc.) variam constantemente influenciando o processo corrosivo. Vias de regra os operadores controlam as variáveis operacionais com o objetivo de maximizar a produção e, neste contexto, muitas vezes o controle do processo corrosivo fica em segundo plano. Este fato ocorre por dois motivos principais:

- não se dispor de equipamentos de monitoração da corrosão confiáveis e que disponibilizem o sinal para o painel de controle;
- não se possuir o conhecimento necessário para atuar nas variáveis de processo minimizando o processo corrosivo sem criar impacto na produção.

É importante salientar que muitas vezes sendo cumprido o primeiro item o processo corrosivo continua descontrolado.

Como importante alternativa para superar as limitações anteriormente descritas a elaboração de um Sistema Especialista (SE) parece a melhor, se não a única, alternativa para o controle do processo corrosivo nestas unidades. No SE tem-se a possibilidade de incorporar o conhecimento dos especialistas, visando o controle do processo corrosivo e a disseminação do conhecimento para os engenheiros de processo, de operação e de manutenção. Este recurso apresenta ainda a vantagem de disponibilizar o tempo do especialista para a avaliação e diagnóstico de novos problemas mais complexos e a

possibilidade de utilização do sistema para treinamento do corpo técnico menos especializado. O SE permite ainda receber, avaliar e validar os dados provenientes de equipamentos de monitoração on line da corrosão, eletroquímicos e não eletroquímicos. Cria ainda a necessidade de instalação destes equipamentos de monitoração para que o SE possa ser instalado e opere adequadamente.

Numa área multidisciplinar como a corrosão a produção de um software com as características de um sistema especialista apresenta muitas dificuldades. A principal dificuldade está na formação de uma equipe aonde irão se integrar e relacionar especialistas da área de corrosão e profissionais especializados em informática, programadores e analistas de sistemas.

O objetivo deste trabalho de tese é o desenvolvimento de um estudo sobre mecanismos, monitoração e controle da corrosão em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido e de Tratamento de Gases por Dietanolamina e posterior modelagem deste conhecimento em regras. A validação deste modelo foi realizada através da construção de um Sistema Especialista para monitoração e controle da corrosão nestas unidades. O sistema foi estruturado a partir de uma base de conhecimento, cuja função principal é a de diagnóstico, recomendações operacionais e alarmes. Este programa avalia continuamente o processo corrosivo e sua correlação com o processo químico, assim como, as medidas anticorrosivas adotadas. Trata-se de um desenvolvimento onde ao lado dos experimentos físicos foram realizados também experimentos virtuais, ou seja, a criação e validação das regras.

O trabalho descrito nos capítulos seguintes apresenta a metodologia para desenvolvimento de um Sistema Especialista através do levantamento de parte da base de conhecimento realizada em trabalho de pesquisa de campo e de laboratório. Outra parte desta base foi levantada na literatura técnica e complementada ainda pelo conhecimento obtido do pessoal de inspeção e corrosão de órgãos operacionais. A seguir ocorre a transformação do conhecimento tácito em explícito, este sim o material para confecção das regras e, por conseguinte da base de conhecimento. O SE foi então instalado em uma refinaria onde diversas tarefas foram previamente realizadas: instalação da instrumentação, criação de endereços (TAGs) no Plant Information (PI) e realização de cálculos no Sistema Digital de Controle Distribuído (SDCD) e PI e implementação de rotinas de análises químicas. Do ponto de vista de inovação tecnológica este tipo de SE é pioneiro no mundo, pois não está descrito na literatura

nenhum software com a finalidade e aplicação aqui apresentada. No anexo I são apresentados alguns dos artigos gerados durante a realização deste trabalho de tese.

As tarefas de programação do SE e confecção de interfaces com o PI foram realizadas pela equipe do Laboratório de Inteligência Artificial Aplicada do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR).

CAPÍTULO II

PROCESSO DE REFINO E CORROSIVO – FUNDAMENTOS TEÓRICOS E TECNOLÓGICOS

II.1 - O PROCESSO DE REFINO – UMA INTRODUÇÃO

O petróleo no estado que é extraído do solo tem pouquíssimas aplicações. Ele é uma mistura complexa de moléculas, compostas principalmente de carbono e hidrogênio – os hidrocarbonetos – além de algumas impurezas. Para que o potencial energético do petróleo seja aproveitado ao máximo, ele deve ser submetido em uma unidade de processo, a refinaria, a processos de separação, conversão e tratamento, desdobrando-o em seus diversos derivados. Na **figura 1** é apresentado um desenho esquemático simplificado das diversas unidades de uma refinaria, assim como os diversos compostos corrosivos presentes.

Nos processos de refino para obtenção de combustíveis, as principais etapas do processo são: destilação atmosférica e a vácuo, craqueamento catalítico, reforma catalítica, alquilação catalítica, processos térmicos de conversão e processos de tratamento de derivados (ABADIE, 1990, COUTINHO, 1988).

II.1.1 - Destilação atmosférica e a vácuo

A destilação é um processo físico de separação, baseado na diferença de pontos de ebulição entre compostos coexistentes numa mistura líquida. Particularmente sabemos que os pontos de ebulição de hidrocarbonetos aumentam com o crescimento de seus pesos moleculares. Desta forma, variando-se as condições de aquecimento e pressão de um petróleo, é possível vaporizar-se compostos leves, intermediários e pesado, que, ao se condensarem, podem ser separados. Paralelamente, ocorre a formação de um resíduo bastante pesado, constituído principalmente de hidrocarbonetos de elevados pesos moleculares, que, nas condições de temperatura e pressão na qual a destilação é realizada, não se vaporizam. De um modo geral, todas as unidades de destilação de petróleo possuem equipamentos que variam em suas características e utilizam métodos de operação diferentes de refinaria para refinaria. Porém os princípios básicos de operação são similares.

II.1.1.1 - Pré-aquecimento e dessalinização

O processo de destilação tem início com o bombeamento contínuo de petróleo frio através de vários trocadores de calor, onde o óleo é progressivamente aquecido ao mesmo tempo em que resfria os produtos acabados que deixam a unidade. O conjunto de permutadores de calor dessa seção é conhecido como bateria de pré-aquecimento.

Antes do petróleo ser enviado à seção de fracionamento, deverá passar pela dessalgadora (ou dessalinizadora), para remoção de sais, água e suspensões de partículas sólidas, permitindo uma maior flexibilidade operacional em relação ao tipo de petróleo processado. Esses contaminantes causam sérios danos à unidade de destilação, se não forem removidos do cru, limitando o tempo de campanha, e provocando operação ineficiente da unidade. O petróleo, após ser dessalinizado, passa numa segunda bateria de pré-aquecimento, onde a sua temperatura é elevada ao máximo valor possível conseguida por troca térmica com as correntes quentes do processo.

II.1.1.2 - Destilação atmosférica

O petróleo, após deixar o último trocador de bateria de pré-aquecimento, está ainda com uma temperatura abaixo da requerida para que ocorra um fracionamento eficaz. Com a finalidade de elevar ainda mais a temperatura, possibilitando assim que as condições ideais de fracionamento sejam atingidas, a carga é introduzida em fornos tubulares, onde recebe energia térmica produzida pela queima de óleo e/ou gás combustível. À saída dos fornos, com a temperatura próxima a 370° C, boa parte do petróleo já se encontra vaporizado, e nessas condições a carga é introduzida na torre. O ponto de entrada é conhecido como zona de vaporização ou “zona de flash”, e é o local onde ocorre a separação do petróleo em duas correntes: uma constituída de frações vaporizadas que sobem em direção ao topo da torre, e outra líquida que desce em direção ao fundo.

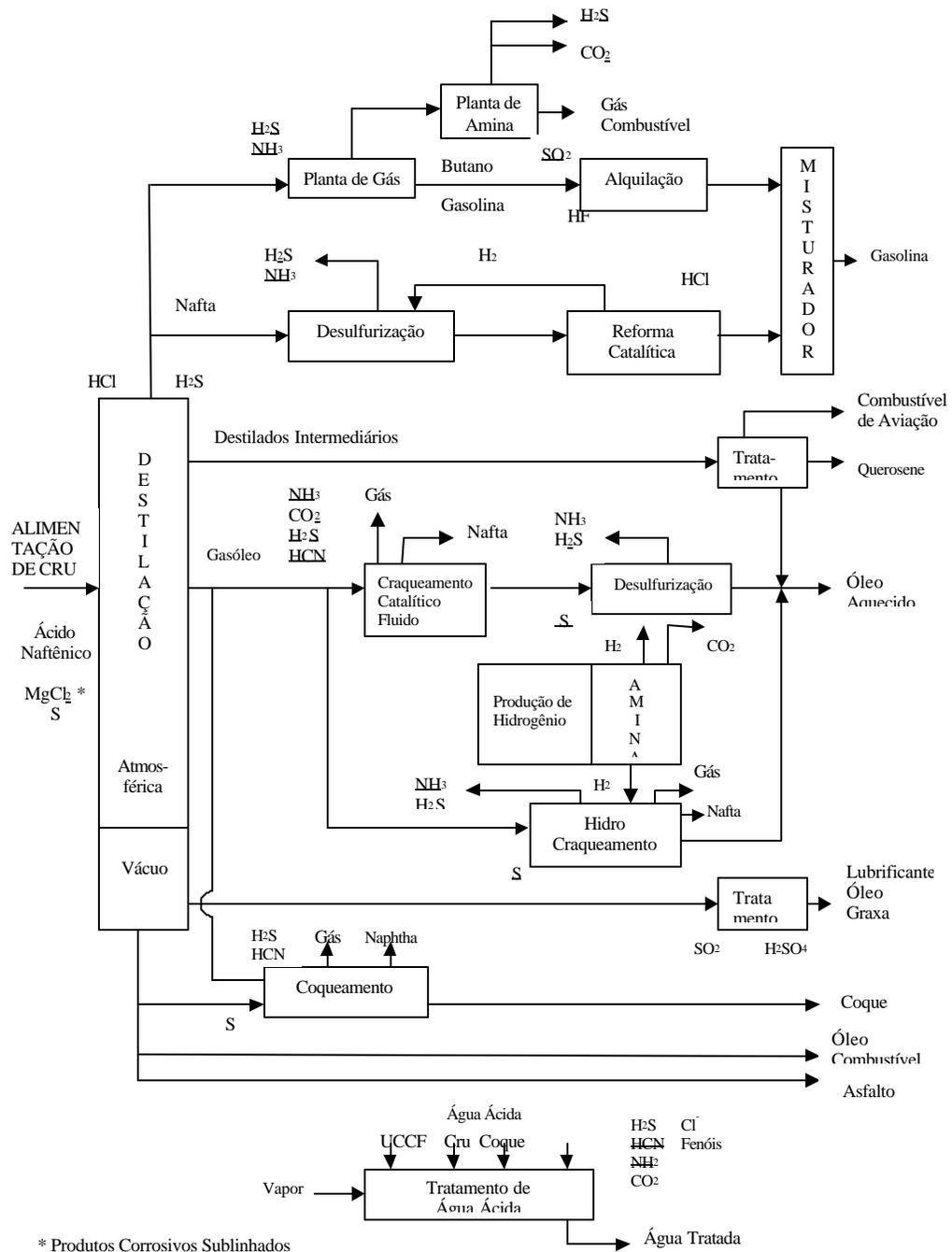


Figura 1 – Diagrama esquemático simplificado de uma refinaria, apresentando as diversas unidades e os compostos corrosivos em cada região.

II.1.1.3 – Destilação à vácuo

O cru reduzido, subproduto da destilação atmosférica do petróleo, é um corte de alto peso molecular e de baixo valor comercial. Sua única utilização prática é como óleo combustível. Contudo, acham-se nele contidas frações de elevado potencial econômico, tais como os gasóleos, que não podem ser separados por meio da destilação usual, devido aos seus altos pontos de ebulição à pressão atmosférica. Neste caso é impossível vaporiza-los, em face ao limite de 370° C, imposto pela decomposição térmica dos hidrocarbonetos pesados.

Sabe-se que a temperatura de ebulição varia diretamente com a pressão. Logo, se for diminuída a pressão, os pontos de ebulição das frações também cairão, ou seja, elas serão vaporizadas a uma temperatura menor que a necessária à sua vaporização quando se trabalha a pressão atmosférica. A destilação a vácuo é empregada usualmente em dois casos: produção de óleo lubrificante ou produção de gasóleo para carga da unidade de craqueamento catalítico. Apenas o último caso será abordado nessa discussão.

A carga aquecida após deixar os fornos vai ter à zona de flash da torre de vácuo. A pressão nessa região da torre é em torno de 100 mmHg (2 psia), o que provoca a vaporização de boa parte da carga. É importante salientar que quando mais baixas forem as pressões atingidas, melhores serão as condições de fracionamento. Os hidrocarbonetos vaporizados na zona de flash, como na destilação convencional, atravessam bandejas de fracionamento e são coletados em duas retiradas laterais: gasóleo leve (GOL) e gasóleo pesado (GOP). O gasóleo pesado é um produto bastante importante devido à sua utilização (em conjunto com o gasóleo leve) como carga para unidades de craqueamento catalítico ou pirólise.

Não existe retirada de produto de topo, saindo neste local somente vapor d'água, hidrocarbonetos leves e uma pequena quantidade de ar provenientes de pequenos vazamentos nos equipamentos. Esses gases são continuamente succionados da torre pelo sistema de produção de vácuo e posteriormente lançados na atmosfera.

O produto residual da destilação é conhecido como resíduo de vácuo. Ele é constituído de hidrocarbonetos de elevadíssimos pesos moleculares, além de contar com

uma razoável concentração de impurezas. Conforme as suas especificações, pode ser vendido como óleo combustível ou asfalto.

II.1.2 – Craqueamento catalítico

No processo de craqueamento catalítico a carga de gasóleo entra em contato com um catalisador a uma temperatura elevada, ocorrendo a ruptura (*cracking*) das cadeias moleculares, dando origem a uma mistura de hidrocarbonetos que são posteriormente fracionados. Este processo tem como finalidade principal a produção de GLP e/ou gasolina. Paralelamente, são também formados produtos mais pesados que a gasolina, além de um resíduo de alto teor de carbono, chamado coque, que se deposita na superfície do catalisador.

Para que a ação catalítica não seja prejudicada, torna-se necessária a remoção do coque formado, o que é feito por combustão, retirando-se o catalisador do vaso onde ocorrem as reações (reator) e enviando-o a outro vaso (regenerador), onde se processa a queima. O catalisador regenerado retorna então ao reator, ficando assim estabelecida uma contínua circulação, que se torna possível devido à diferença de pressão entre o regenerador e o reator. O sistema de craqueamento catalítico fluido surgiu na década de 40 e baseia-se na fluidificação de sólidos.

II.1.2.1 - Seção de reação ou conversão (conversor)

O gasóleo proveniente da destilação a vácuo, após penetrar na unidade, é aquecido em contra corrente com produtos quentes que saem e é encaminhado à base do *riser*. Neste ponto, recebe uma grande quantidade de catalisador a alta temperatura (~650°C), o que provoca a instantânea vaporização do gasóleo, fluidizando o catalisador. O *riser* é uma tubulação vertical de grande diâmetro, por onde sobe a mistura de catalisador e vapores de hidrocarbonetos. É onde ocorre a maior parte das reações de craqueamento. No reator, colocado imediatamente acima do *riser*, completam-se as reações de craqueamento. Este propicia um espaço para a separação inicial do catalisador, pois diminui a velocidade dos vapores em ascensão. Partículas finas de catalisador que sobem junto com a corrente gasosa (vapores de hidrocarbonetos, gases inertes e vapor d'água) são retidas pelos **ciclones**, no topo do reator, e devolvidas ao leito do catalisador. O efluente gasoso do reator (constituído de hidrocarbonetos craqueados e não craqueados, gases inertes e vapor d'água), é enviado então à seção

de fracionamento. No **regenerador**, o coque que se depositou na superfície do catalisador é queimada com ar, gerando uma grande quantidade de calor que, devido à circulação do catalisador, é a maior fonte de calor para a carga, suprimindo não só a energia necessária às reações do craqueamento, como também para o aquecimento e vaporização da carga.

II.1.2.2 - Seção de fracionamento

Os gases de craqueamento, efluentes do reator, são enviados à seção de fracionamento, onde os produtos são separados pelas suas faixas de ebulição, em uma torre de destilação. O produto de topo contém as frações mais leves produzidas (nafta de craqueamento, GLP e gás combustível). Como produtos laterais da fracionadora temos os óleos (leve e pesado), esses dois cortes são constituídos de moléculas médias pesadas, que foram parcialmente craqueadas. Parte dessas correntes são retiradas da unidade e o restante é reciclado ao encontro da carga, para que ocorra uma nova oportunidade das moléculas serem craqueadas. O produto de fundo da fracionadora é constituído de frações pesadas residuais de craqueamento e de partículas de catalisador que foram arrastadas pela corrente gasosa que deixou o reator.

A mistura de gasóleo de vácuo (carga fresca) e reciclo (LCO, HCO e borra), que é a carga que efetivamente penetra no riser, é conhecida como carga combinada. A relação entre a carga combinada e a carga fresca é conhecida como razão de carga combinada (RCC).

O gás proveniente do tambor de acúmulo da fracionadora é encaminhado para uma seção de recuperação de gases. Após esta operação o gás combustível vai a seção de tratamento (DEA), onde o H_2S é retirado da mistura. A fração de gasolina depois de recuperada vai para a unidade de debutanização.

A operação de debutanização é semelhante à estabilização, porém em condições mais severas. A finalidade do processo é, não só especificar a pressão de vapor da gasolina, como também enquadrar o intemperismo do GLP. Pelo fundo da debutanizadora sai gasolina estabilizada, pronta para ser submetido aos tratamentos de redução de enxofre. No topo saem vapores de GLP, que após o resfriamento, são liqüefeitos. O GLP contém razoável concentração de compostos de enxofre, sendo por isso enviado à seção de tratamento, para eliminação destas moléculas. Após o

tratamento, dependendo do interesse da refinaria e do mercado local, o GLP pode ser decomposto, numa torre separadora, em duas correntes: C3 (propano e propeno), como produto de topo e C4 (butanos e butenos), como produto de fundo. Normalmente esta operação é feita quando há petroquímicas próximas interessadas em uma das duas correntes.

II.1.2.3 - Tratamento com DEA

Existem três grupos principais de aminas que são utilizadas para remoção de H_2S e/ou CO_2 dos produtos do petróleo, as monoetanolamina (MEA), dietanolaminas (DEA) e trietanolaminas (TEA), sendo a mais utilizada a DEA. O tratamento com DEA tem por objetivo a remoção de H_2S do gás combustível e GLP, colocando-os dentro das especificações relacionadas à corrosividade e ao teor de enxofre. O processo baseia-se no fato de soluções de etanol-aminas (mono, di e tri), à temperatura próxima da ambiente, combinarem-se com H_2S e/ou CO_2 , formando produtos estáveis. Os produtos formados, quando sujeitos à aquecimento, são decompostos, regenerando a solução original e liberando H_2S e/ou CO_2 . Estes produtos podem ser encaminhados a uma unidade de recuperação de enxofre, produzindo este elemento a partir do H_2S .

O GLP ácido, proveniente do fracionamento, penetra próximo ao fundo da torre de extração, enquanto que, pelo topo, penetra a solução de DEA. Devido à diferença de densidades, estabelece-se um escoamento contra corrente dentro da torre. Para facilitar o contato entre os dois líquidos, a torre possui recheios, possibilitando a absorção de H_2S presente no GLP pela DEA.

O GLP tratado sai pelo topo da torre, seguindo para ser estocado, enquanto a solução de DEA rica (em H_2S) deixa o fundo da extratora e é bombeada para torre de regeneração. De modo semelhante ao exposto, o gás combustível pode ser tratado em uma torre absorvedora.

A DEA rica, vinda das torres de absorção/extração, é submetida a um processo de aquecimento progressivo até a torre regeneradora, onde o H_2S é liberado. O calor necessário à esta reação é cedido por um refervedor localizado próximo ao fundo da regeneradora, onde vapor d'água de média pressão é condensado.

Pelo fundo da torre sai a DEA regenerada, que, depois de resfriada, retorna ao processo. Pelo topo, sai o gás ácido, com um elevado teor de H_2S . Depois de ter removido alguma quantidade de DEA eventualmente arrastada, o gás ácido é endereçado à unidade de enxofre, ou é queimado no *flare*.

II.1.3 - Reformação catalítica

A reformação catalítica é um processo que consiste no rearranjo da estrutura molecular dos hidrocarbonetos contidos em certas frações de petróleo, com a finalidade de valorizar estas determinadas frações.

O processo ora apresentado pode ser orientado para se alcançar fundamentalmente um dos dois objetivos abaixo:

- obter um produto de elevado índice de octanagem, próprio para motores de alta taxa de compressão;
- formar um produto rico em hidrocarbonetos aromáticos nobres (benzeno, tolueno, xileno), que são posteriormente recuperados e fracionados, obtendo-se isoladamente cada componente com alto grau de pureza.

O processo de reformação consiste em passar sobre um catalisador, geralmente de platina e mais modernamente de platina com outro metal, uma mistura de hidrocarbonetos e hidrogênio mantidos a uma temperatura compreendida entre 470°C-530°C e a uma pressão entre 10-40 Kg/cm². Produz-se então um conjunto complexo de reações que conduzem a formação de um reformado rico em hidrocarbonetos aromáticos e isoparafínicos, produtos leves (GLP), hidrogênio e coque.

II.1.4 – Alquilação catalítica

A alquilação é um processo que se caracteriza na reunião de duas moléculas, originando uma terceira, de peso molecular elevado. Esta síntese pode ser feita por energia térmica ou por intermédio de catalisadores.

No primeiro caso, para que as condições de reação possam ser atingidas, é necessário pressões da ordem de 200 a 500 Kg/cm² e temperaturas da ordem de 500°C. Com o auxílio de catalisadores apropriados, as condições de reação podem ser

reduzidas à pressões de 1 a 14 Kg/cm² e temperaturas de 0° a 50° C. Os catalisadores empregados devem possuir caráter ácido, e os mais utilizados são o HF, H₂SO₄ e o AlCl₃.

A petroquímica emprega processos de alquilação principalmente na obtenção de núcleos aromáticos ramificados de interesse comercial. Desses processos, os exemplos mais comuns são: produção de etil-benzeno (plásticos), produção de cumeno (fenol e acetona) e produção de dodecil-benzeno (detergente).

Na indústria de refino, a alquilação tem um lugar de destaque, devido à utilização na produção de gasolina de alto índice de octanagem. Este processo, desenvolvido durante a segunda guerra mundial, envolve a combinação de uma isoparafina, geralmente o isobutano, com olefinas, tais como o propeno, os butenos e os pentenos. A gasolina sintéticas resultante, compostas principalmente de isoparafinas, devido ao alto índice de octano de que é dotada, constitui-se num excelente componente da gasolina de aviação. Com o desenvolvimento dos aviões a jato e o gradual declínio no consumo da gasolina de aviação, a produção de alquilado está se dirigindo para fabricação de gasolina automotiva de alta octanagem (premium).

II.1.5 – Processos térmicos de conversão

Os processos térmicos de conversão foram definidos como aqueles em que frações pesadas do petróleo são convertidas em produtos mais leves, por ação conjugada de temperatura e pressão. Nesses processos enquadram-se o Craqueamento Térmico, a Visco Redução e o Craqueamento Retardado.

Todos esses processos são baseados na decomposição de cadeias pesadas de hidrocarbonetos, quando sujeitas a condições severas de aquecimento, gerando moléculas mais leves. Paralelamente, uma parte da carga é convertida em coque.

O craqueamento térmico foi o primeiro processo a ser desenvolvido (1912), e a sua principal finalidade é a produção de gasolina e gases, a partir de uma carga de gasóleo ou cru reduzido.

A viscoredução foi desenvolvida um pouco mais tarde, e a finalidade é, como o próprio nome sugere, a redução de viscosidade de óleos residuais, de modo que sejam

eles aproveitados como óleos combustíveis. A carga desta unidade é constituída de resíduo de vácuo ou cru reduzido.

Tanto o craqueamento térmico como a viscoredução atualmente são considerados como processos obsoletos, suplantados que foram pelo craqueamento catalítico, que é sem sombra de dúvidas, um processo muito mais econômico e de mais fácil operação que os dois primeiros.

O craqueamento retardado é um processo mais moderno e tem como principal finalidade a produção de gasóleo para carga da unidade de craqueamento catalítico. O coque formado nas reações de decomposição é recuperado, sendo este um dos principais fatores que torna o processo econômico.

II.1.6 – Processos de tratamento de derivados

Os derivados de petróleo, tal como são produzidos, nem sempre estão enquadrados nas especificações requeridas. É muitas vezes necessário um processo de tratamento para especificar o produto, principalmente quanto ao teor de enxofre. A finalidade dos diversos processos de tratamento é eliminar os efeitos indesejáveis destes compostos, presentes em todos derivados.

A rigor podemos dividir os processos de tratamento em duas classes:

a) Processos de adoçamento: transforma compostos agressivos de enxofre (S,SH e RSH) em outros menos prejudiciais (RSSR – dissulfetos), sem os retirar, contudo, dos produtos. O teor de enxofre total permanece constante.

Os processos mais conhecidos são: tratamento Doctor para gasolina (já obsoleto) e tratamento Bender, utilizado principalmente para querosene de jato (QAV-1).

b) Processos de Dessulfurização: nestes processos, os compostos de enxofre são efetivamente removidos dos produtos. Entre eles encontramos os seguintes: lavagem cáustica (para remoção de H₂S e mercaptans). Tratamento com DEA (remoção de H₂S e mercaptans) e dessulfurização catalítica (destrói e remove todos compostos de enxofre).

O processo de tratamento Merox, bastante utilizado ultimamente, pode ser aplicado como processo de dessulfurização (removendo mercaptans) ou como adoçamento (transformando os mercaptans em dissulfetos).

II.2- PROCESSO CORROSIVO NA ÁREA FRIA DE UCCF E TRATAMENTO COM DEA

O processo corrosivo na área fria de unidades de craqueamento catalítico fluido e DEA é o tópico que será desenvolvido no escopo deste trabalho. No processo de craqueamento catalítico são formados três compostos químicos principais, do ponto de vista da corrosão, a partir de compostos de enxofre e de nitrogênio contidos na carga da unidade: H_2S , NH_4^+ e HCN . Estes compostos chegam a área de separação de gases (Área Fria) onde ocorre a corrosão do aço carbono pelo H_2S conforme equação II.1 e **figura 2**. No entanto, devido ao pH elevado pela presença de NH_4^+ que se verifica nesta unidade, é formada uma película razoavelmente protetora que em termos práticos cessa o processo corrosivo (WILHELM, 1992, SCHUTT, 1992, ABAYARATHNA, 1996, PRAGER, 1998, ZAMANZADECH, 1990, BERRY et al., 1976).



O HCN existente nesta região da unidade encontra-se na forma dissociada H^+ e CN^- , devido ao pH elevado, normalmente na faixa de 8 à 9. O CN^- ataca o filme passivo criando falhas em sua estrutura conforme a equação abaixo:



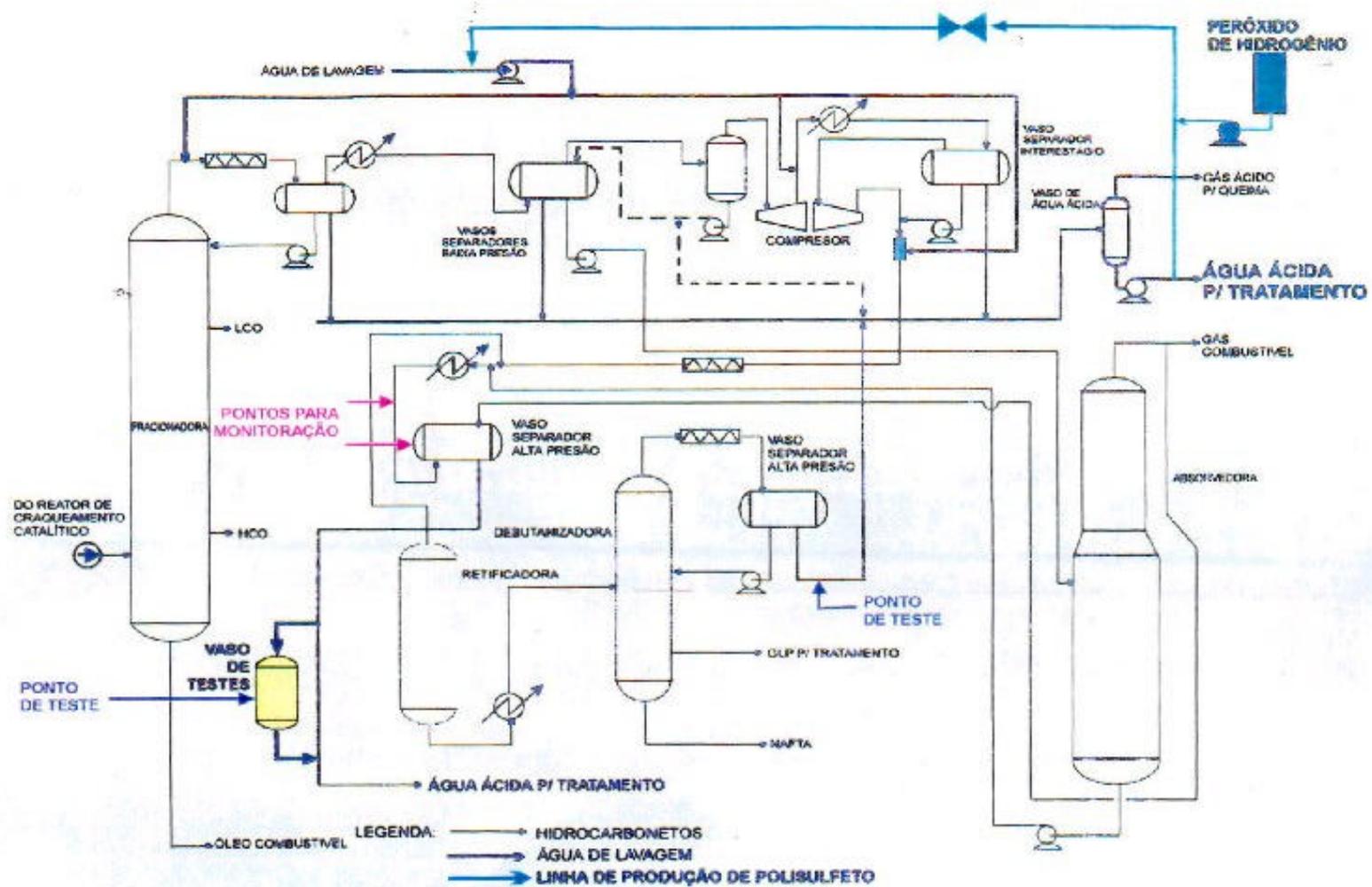


Figura 2 – Diagrama da área de separação de gases.

Uma vez despassivado o aço, a região exposta sofre um processo corrosivo e posterior passivação. O resultado principal deste ciclo de corrosão e passivação, neste meio, é a geração de hidrogênio atômico que em presença de S^{2-} e CN^- é fortemente induzido a penetrar no aço. O hidrogênio atômico que penetra no aço causa os fenômenos conhecidos como danos pelo hidrogênio, denominadas trincas induzidas por hidrogênio (hydrogen induced cracking - HIC), trincas induzidas pelo hidrogênio e orientada por tensão (stress oriented hydrogen induced cracking - SOHIC), empoamento pelo hidrogênio (blistering) e trincas pelo hidrogênio na região central da chapa (stepwise cracks). Na **figura 3** pode-se observar um processo corrosivo de trincas pelo hidrogênio (stepwise cracking), ocorrido em vaso de alta pressão da área de tratamento de gases.

No processo corrosivo apresentado acima o pH tem um papel fundamental. O equilíbrio estabelecido entre a amônia e o gás sulfídrico numa solução aquosa é responsável pelo pH alcalino observado na seção de separação de gases da Unidade de Craqueamento Catalítico. Nesta solução a permeação de hidrogênio é fortemente influenciada pela concentração de HS^- . Quanto maior esta concentração maior a penetração de hidrogênio no material. Esta elevação ocorre até pH 8,8 que coincide com a concentração mais elevada de HS^- (SAKAI & IWAWAKI, 2000, ABAYARATHNA, 1996), **figura 4**. O pH também influencia na dissociação do cianeto como mostra a **figura 5** pode-se observar que valores de pH acima de 8,5 levam a uma grande dissociação do HCN a CN^- , acarretando uma elevada permeação e danos pelo hidrogênio. Além das concentrações de HS^- e CN^- e pH outras variáveis físico químicas influenciam este processo corrosivo tais como natureza do produto de corrosão (SMITH & MILLER, 1975, NEWMAN et al., 1992, MEYER et al., 1958, GUEDES et al., 2001a), velocidade e característica do regime de fluxo (PRAGER, 1998, ERICKSON et al., 1993), temperatura (TSONOPOULOS et al., 1976, HAY, 1985) e pressão. Além dos parâmetros físico químicos, as características metalúrgicas do material, em particular composição química e microestrutura, determinam a natureza do filme de sulfeto de ferro formado e a resistência do aço à danos pelo hidrogênio.



Figura 3 – Trinca pelo hidrogênio (stepwise cracking) ocorrido em vaso de alta pressão da área de tratamento de gases.

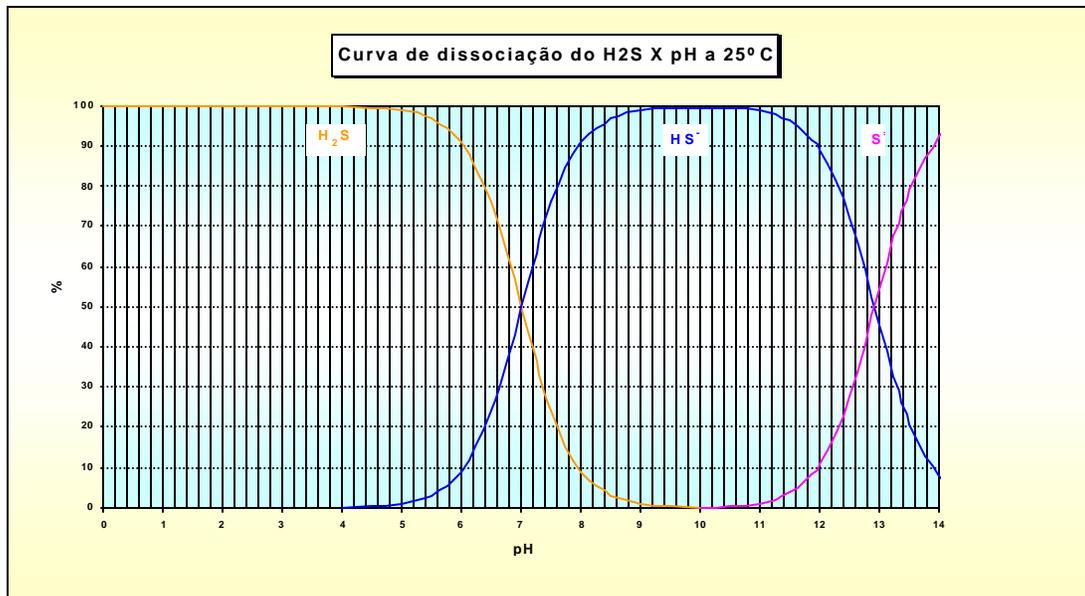


Figura 4 – Curva de dissociação para H₂S à 25°C em função do pH do meio.

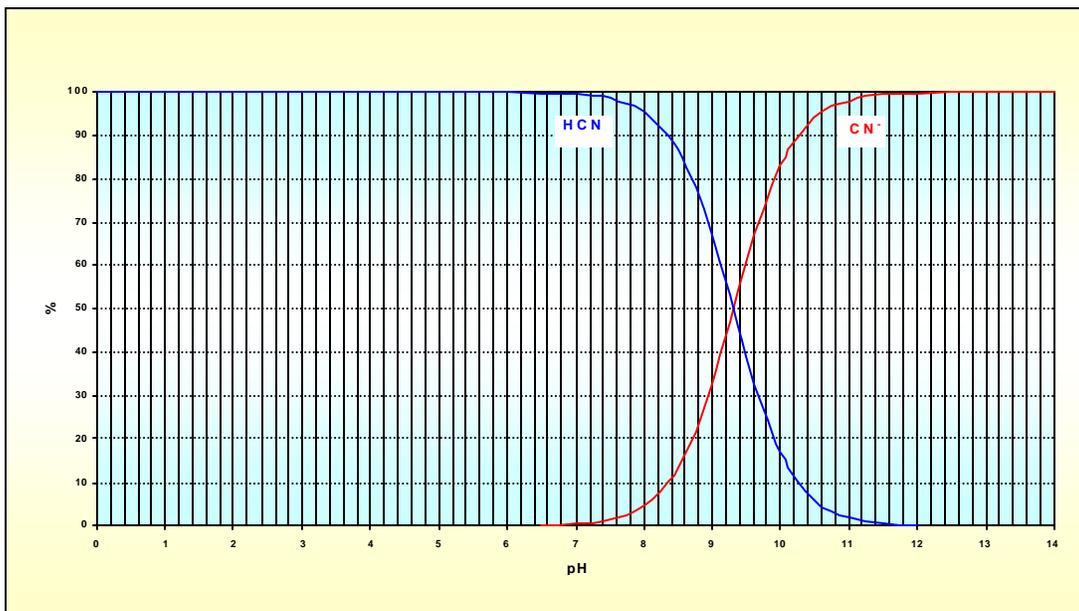


Figura 5 – Curva de dissociação do HCN em função do pH a 25°C.

Os gases oriundos da área fria, que possuem em sua composição elevado teor de H₂S, devem ser tratados em plantas de aminas. Estas plantas são amplamente utilizadas no tratamento de gases produzidos em refinarias de petróleo, plantas petroquímicas e nos campos de gás natural. Este tratamento tem como finalidade a remoção do sulfeto de hidrogênio (H₂S) e dióxido de carbono (CO₂) da corrente de gases produzidos nestas plantas que devem apresentar um valor máximo aceitável destes contaminantes.

Conforme pode ser observado na **figura 6**, o gás contendo H₂S ou CO₂ ou mistura com ambos, presentes na corrente de hidrocarbonetos, penetra na coluna absorvedora onde é absorvido pela passagem em contra corrente com uma solução de dietanolamina (DEA). A mistura de hidrocarbonetos purificados é o produto do topo da torre enquanto que a solução de amina rica em H₂S e CO₂ segue do fundo da torre absorvedora para o vaso de despressurização. A DEA rica segue então do vaso de despressurização para torre regeneradora, passando por um trocador de calor em contra corrente com a DEA pobre. Na coluna regeneradora os gases ácidos são removidos da solução por meio do suprimento de calor oriundo do regenerador. Os gases ácidos são os compostos produzidos no topo desta coluna enquanto que a DEA pobre é o produto do fundo. A DEA pobre proveniente do regenerador é resfriada pela passagem em contra corrente num trocador de calor com a DEA rica, sendo então bombeada para coluna absorvedora para completar o ciclo do processo.

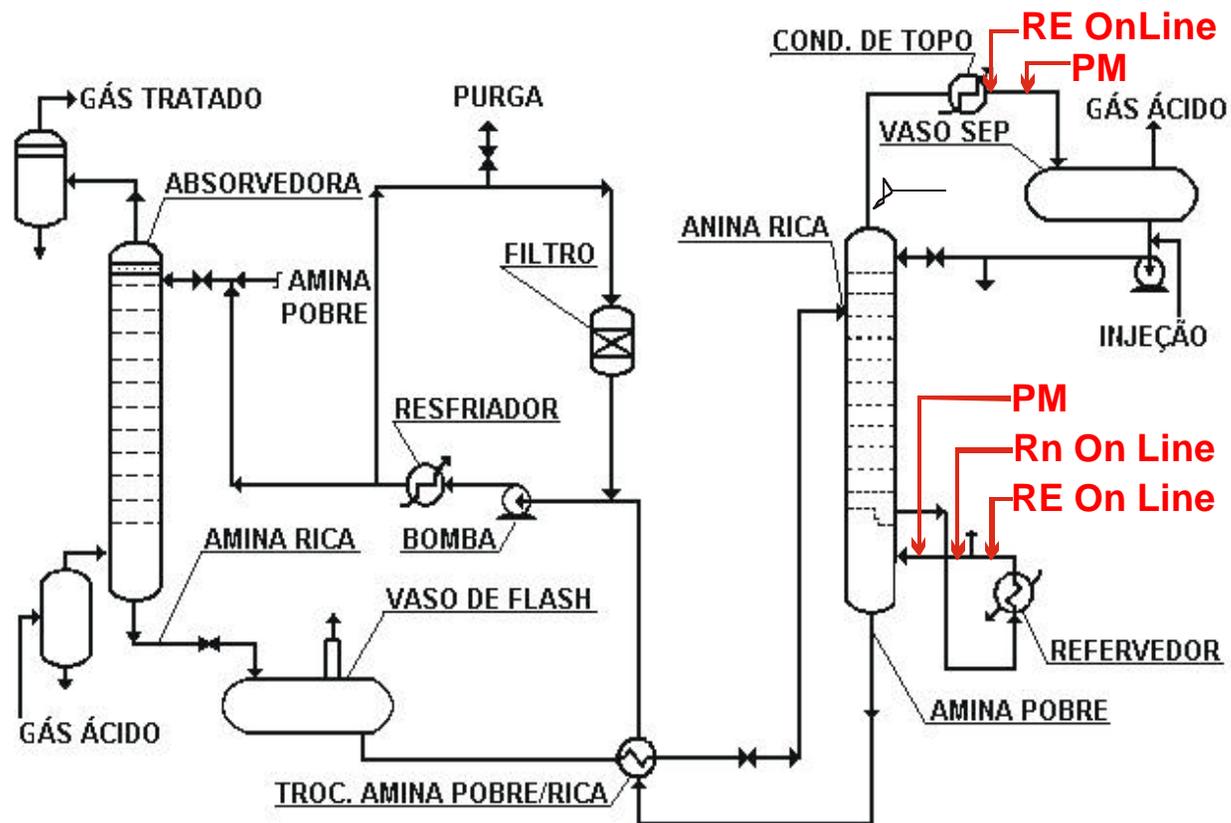


Figura 6 - Diagrama esquemático da área de tratamento de gases (DEA), onde, RE – resistência elétrica; Rn ruído eletroquímico e PM perda de massa.

A solução de DEA não é corrosiva para os diversos equipamentos construídos em aço carbono. No entanto, estas unidades estão sujeitas a diversos processos corrosivos devido ao descontrole na concentração de CO_2 e H_2S presentes nesta solução, temperatura elevada da solução e presença de produtos de degradação das aminas e contaminação.

Neste caso, o aço carbono pode experimentar diversos tipos de danos como corrosão generalizada, corrosão localizada (pites e alvéolos) além de corrosão sob tensão em meio básico (alkaline stress corrosion cracking - ASCC), empolamento pelo hidrogênio (blistering), corrosão sob tensão por sulfeto (sulfide stress corrosion cracking - SSCC) e trincamento induzido pelo hidrogênio orientado por tensão (stress oriented hydrogen induced cracking - SOHIC), Na **figura 7** pode-se observar o processo de corrosão sob tensão ocorrido em unidade de DEA.

Todos estes processos corrosivos foram bastante estudados (API, 1990, GUTZEIT, 1990, BAGDASARIAN et al., 1991, NIELSEN & LEWIS, 1995, GARRISON, 1988, FOROULIS, 1993, LIEBERMANN, 1980, BALLARD, 1966, VAZQUEZ et al., 2000, ROONEY & DUPART, 2000) e recomendações como concentração de $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$, velocidades, degradação de amina e controle de contaminação tem levado a níveis de corrosão baixos em muitas destas plantas.



Figura 7 – Corrosão sob tensão em meio básico ocorrido na alta pressão da DEA pobre.

II.3 - MÉTODO DE CONTROLE DE CIANETO LIVRE EM ÁGUA ÁCIDA

Sendo o cianeto o agente responsável pelos danos descritos, tem-se como meta seu controle. O controle tradicional deste processo é feito através do aumento da vazão de água de lavagem injetada na unidade. A injeção ocorre em vários pontos da unidade conforme indicado na **figura 2**. A quantidade de água injetada tem por objetivo ajustar, por diluição, a quantidade de contaminantes presente na água separada nos equipamentos da planta, entre eles o cianeto. O limite aceito de cianeto livre em solução nesta água varia, conforme diversos autores, entre 10 e 20ppm (SCHUTT, 1992, GUTZEIT, 1992, MILLER et al., 1994, KNOWLTON et al., 1980). Este limite permite a manutenção da integridade da camada passivante de FeS.

Porém, o controle de cianeto por diluição só é viável quando se processa petróleo mais leves, cujo gasóleo apresenta teor de nitrogênio total de até 1500 ppm. No processamento de petróleo pesado, que gera gasóleo com teores acima de 2000 ppm, o controle de cianeto por diluição se torna impraticável. Grandes volumes de água são requeridos, o que é inviável técnica e economicamente.

A seguir são apresentados os métodos convencionais de controle do cianeto em água ácida.

II.3.1 – Injeção de Polissulfeto

O polissulfeto (S_x^{2-}) reage com o cianeto produzindo o tiocianato(SCN), equação II.3. Este composto é solúvel e não corrosivo, controlando desta forma o processo corrosivo. A injeção de polissulfeto é feita juntamente com a água de lavagem, através de sistema de dosagem e bombeamento (EHMKE, 1981a, 1981b, KUNZ et al., 1978, FRISBIE et al., 1998, PETERSON, 1996). Porém, esta sistemática de controle apresenta muitas limitações práticas (SCHUTT, 1992, GUTZEIT, 1992), tais como:



- O polisulfeto é muito instável quimicamente, seu prazo de validade é muito curto, tornando o sistema de fornecimento muito complicado;
- Dificuldade de fabricação e transporte nas quantidades requeridas para controle do processo corrosivo. Não há fabricantes no Brasil;
- Precipita enxofre livre, ocasionando entupimento de linhas e de bombas de dosagem;
- Cristaliza compostos de enxofre, principalmente em temperaturas ambientes mais baixas, o que também ocasiona entupimento de tubulações e bombas do sistema de injeção.

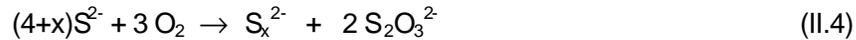
II.3.2 – Injeção de inibidor fílmico

A injeção de inibidores fílmico é utilizada, a nível laboratorial, com substancial redução do processo corrosivo. Compostos a base de propileno diamina, brometo de amônio, álcool propargílico, tiourea e piridina, que apresentem propriedades físicas como de adsorção na superfície do aço e controle por barreira das reações de corrosão acima descritas, tem sido bastante pesquisados (FRENCH, 1981, PARKINS, 1986, EDMONDSON & RUE, 1992, WILHEILM & ABAYARATHNA, 1992, MILLER, 1994). Porém, a eficiência destes inibidores em plantas de processo é ainda discutível, pois este meio químico assim como mecanismos de corrosão nestas unidades são muito complexos, havendo muitas espécies químicas interferentes.

Alem disso, os resultados de aplicações práticas têm revelado que a quantidade de inibidor requerida é da ordem de 30 ppm em relação à quantidade de água circulante na unidade. Para estes níveis de concentração, o uso de inibidor apresenta viabilidade econômica somente para casos especiais, por tempo limitado, devido a seu elevado custo (GUTZEIT, 1992, PARKINS, 1986, EDMONDSON & RUE, 1992, WILHEILM & ABAYARATHNA, 1992, MILLER, 1994).

II.3.3 – Injeção de ar

A presença de oxigênio no meio corrosivo ocasiona varias reações químicas, inclusive leva a formação de polisulfeto (II.4). O polisulfeto(S_x^{2-}) gerado pela oxidação do S^{2-} e do HS^- neutraliza o CN^- conforme descrito anteriormente (II.3).



A injeção de ar deve ser realizada juntamente com a água de lavagem. Esta prática, porém, apresenta diversas limitações (EHMKE, 1981a, 1981b, BONNER & BERNHAM, 1955), razão pela qual tem sido abandonada:

- O ar apresenta limite de solubilidade baixo, na ordem de 38 ppm em água pura, na pressão de 15 Kg/cm², pressão do sistema de separação de gases. Portanto, insuficiente para neutralizar o montante de cianeto presente, quando se processa gasóleo com teores de nitrogênio orgânico acima de 2000 ppm, mesmo com grande quantidade de água injetada.
- Volume de ar além do limite de solubilidade é deletério para o processamento da planta, uma vez que maiores quantidades de gases vão evoluir, ocasionando arrastes indesejáveis nos processos de separação, e contaminações nos processos de tratamento de gases, normalmente associados a este tipo de planta. Além disso, o excesso de oxigênio, na região de vapor dos equipamentos, acelera o processo de corrosão por oxidação da camada passivante de FeS.
- O sistema de injeção de ar deve possuir intertravamento de segurança sofisticado, para se evitar situações de risco de formação de mistura explosiva dentro dos equipamentos. Esta possibilidade ocorre principalmente em operações de parada e partida da planta e em situações de emergência operacional.

II.3.4 – Recirculação de água de lavagem

A velocidade de reação do cianeto com o polissulfeto depende da concentração das espécies químicas presentes, normalmente o tempo de reação é longo. Para assegurar tempo de adequado de residências dos compostos químicos no sistema de separação de água, é norma se recircular esta água. O sistema de recirculação adotada em várias plantas, consiste em se injetar a água do sistema de separação de alta pressão para os equipamentos de baixa pressão. Esta prática apresenta vários inconvenientes, tais como ciclo de concentração de contaminantes e expansão de gases solúveis em alta pressão, que evoluem durante a despressurização, provocando arrastes e tornando o processo de separação deficiente.

No capítulo VI é apresentado o sistema desenvolvido no escopo deste trabalho visando solucionar este problema (BAPTISTA, 2000b, PETROBRAS, 1998, CORREA & BAPTISTA, 1998 e 1999).

CAPÍTULO III

MONITORAMENTO DA CORROSÃO

III.1 – INTRODUÇÃO

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, 1978). Implícita a esta definição encontra-se a sua capacidade de detectar alterações no comportamento de materiais e componentes frente à corrosão, bem como a de medir alterações na taxa de corrosão dos mesmos em tempo real, ou não. Com efeito, esta informação pode ser utilizada para antecipar ou retroalimentar o sistema de decisões e as formas de controle do processo corrosivo adotadas pelas equipes de manutenção e de engenharia da corrosão das unidades de produção e de refino.

Até a início da década de sessenta as palavras de ordem utilizadas pelos profissionais encarregados de minimizar os danos causados pela corrosão em instalações industriais restringiam-se ao combate desta forma insidiosa de degradação e a proteção de tais instalações. Técnicas convencionais de proteção anticorrosiva, como a pintura e a proteção catódica, eram as principais formas empregadas para enfrentar este problema que impunha, e até hoje impõe, consideráveis prejuízos aos diversos setores produtivos e de serviços de nações com a grandeza continental e industrial como o Brasil. É no final dos anos sessenta que começa a ser sistematicamente registrada e mensurada a extensão das perdas de natureza econômica decorrentes da corrosão. A utilização conjugada de técnicas convencionais de proteção anticorrosiva, aliada ao emprego de novos métodos de prevenção e controle passa a ser adotada.

Dá-se início, portanto, a uma nova era no tratamento do processo corrosivo, com a introdução de novas idéias como a de monitoração da corrosão. Estas foram, desenvolvidas a partir da conjugação dos esforços de profissionais da área de inspeção de equipamentos e de especialistas em ensaios de corrosão em laboratório, com o objetivo de avaliar ou antecipar o comportamento de determinado equipamento ou instalação da planta nos períodos entre paradas (HANDBOOK, 1978).

Nos anos oitenta a pressão da opinião pública faz crescer o nível de exigências em termos de segurança na operação de unidades industriais, o que leva a uma maior cobrança por parte de agências governamentais encarregadas de garantir uma melhor qualidade de vida aos seus funcionários e à sociedade como um todo. Por outro lado, o aumento da competitividade econômica leva à um aumento da exigência de desempenho sobre estas unidades, tornando-se necessário, portanto, a operação destas plantas de forma mais econômica, segura e inteligente. A monitoração nesse contexto possui três funções principais, que permitem avaliar as condições de corrosividade da planta, fornecendo informações que visam:

- 1) programar mais efetivamente serviços de manutenção;
- 2) reduzir a necessidade de inspeção durante paradas;
- 3) evitar paradas resultantes de deterioração imprevista dos equipamentos.

Além disso, permite confeccionar um banco dados de inter-relação entre o processo corrosivo e variáveis operacionais. Este pode ser utilizado para diagnosticar os problemas de corrosão, introduzindo o controle da corrosão, melhorando ainda a operação da planta.

Um programa de monitoramento da corrosão pode ser hoje empregado com vários objetivos (HANDBOOK, 1978, NACE, 1984, DAWSON, 1991, NACE, 1986, EDEN & LEIPER, 2001), dentre os quais destacamos os seguintes:

- caracterização da natureza do ataque corrosivo;
- determinação da taxa de corrosão;
- avaliação dos procedimentos de prevenção e controle da corrosão adotados, como, por exemplo, a seleção de tratamentos químicos mais adequados, a caracterização da eficiência e da dosagem ótima de inibidores, etc.;
- análise de falhas decorrentes de problemas de corrosão e diagnóstico *on line* sobre o “estado” da superfície em contato com o meio corrosivo;
- auxílio no desenvolvimento de novas formas de controle da corrosão e de pesquisa de natureza tecnológica na área de corrosão e proteção;
- execução de testes de avaliação do comportamento de materiais, revestimentos, etc.;

III.2 - MÉTODOS DE MONITORAMENTO

São três as principais famílias de métodos de monitoramento: os métodos analíticos, os métodos não destrutivos e métodos de engenharia de corrosão. Informações pertinentes aos dois primeiros poderão ser encontrados na literatura (HANDBOOK, 1978, NACE, 1984, DAWSON, 1991, AGARWALA & AHMAD, 2000). Nosso enfoque será prioritariamente destinado aos métodos usuais de engenharia de corrosão.

- não-destrutivos - ultra-som, correntes parasitas, emissão acústica, radiografia, partícula magnética/ líquido penetrante, termografia, etc;
- analíticos - análise química de ions do metal sob corrosão, concentração de inibidores, medida de pH, medida do teor de oxigênio, medida de atividade microbiológica;
- métodos de engenharia de corrosão – abrangem os não eletroquímicos, que são os cupons de corrosão, a resistência elétrica e alguns tipos de provadores de hidrogênio, bem como os eletroquímicos, ou seja, a resistência à polarização ou polarização linear, método de Tafel, ruído eletroquímico, potencial de corrosão e impedância eletroquímica, além de alguns tipos de sensores de permeação de hidrogênio (HANDBOOK, 1978, NACE, 1984, BRITTON & TOFIELD, 1988, BOVANKOVICH, 1994, ROTHWELL t al., 1991, MANSFELD, 1988).

Os métodos não-destrutivos foram de propósito colocados em primeiro lugar, uma vez que são indispensáveis para indicar a presença de ataque, fissuras, trincas, reduções de espessura de parede, defeitos internos, vazamentos, porosidade e outras formas de dano. São empregados por ocasião das paradas ou com equipamento em operação, sendo que alguns ensaios como os de emissão acústica, já se encontram disponíveis para utilização em tempo real.

Os métodos analíticos são essencialmente complementares aos de engenharia de corrosão e não menos importantes. São extremamente úteis para os casos de corrosão controlados por parâmetros do meio, como, por exemplo, a corrosão em águas ácidas contaminadas por H_2S , em que o pH, a concentração de cianeto livre e a qualidade da água são as principais variáveis de controle do processo corrosivo.

Com relação aos métodos de engenharia de corrosão, os mesmos podem ser classificados em duas grandes famílias. Aqueles de natureza não eletroquímica, em que

as taxas de corrosão podem ser calculadas a partir da medição a intervalos fixos, sendo portanto possível obter valores médios ou integrados no período. Por outro lado os métodos que tomam partido da natureza eletroquímica dos fenômenos de corrosão possibilitam a obtenção de taxas de corrosão instantâneas, e/ou uma caracterização instantânea do estado ou da cinética do processo corrosivo, podendo assim ser continuamente avaliado. As técnicas eletroquímicas foram, inicialmente, atrativas por oferecerem um método direto para acelerar o processo corrosivo, sem necessidade de modificar o meio, como é feito em outros testes de laboratório quando um oxidante enérgico é adicionado ou a temperatura é elevada. No entanto, avanços recentes têm feito dessa técnica uma ferramenta, não-destrutiva, para avaliação dos fenômenos e taxas de corrosão, oferecendo a possibilidade de investigações, tanto no campo, quanto em laboratório. Assim, as técnicas eletroquímicas permitem medir a taxa de corrosão sem retirar o corpo-de-prova do meio corrosivo. Esse fato oferece vantagem sobre as técnicas de perda de massa e inspeção visual, pois a cinética do processo corrosivo pode ser continuamente estudada, como por exemplo, no caso da monitoração *on line* de unidades industriais. Outro importante fator de interesse está na possibilidade de monitoramento em tempo real e a determinação de valores instantâneos de taxas de corrosão em alguns casos.

A seguir serão descritos os principais métodos de engenharia, alguns deles de interesse fundamental no escopo deste trabalho.

III.2.1 - Cupons de corrosão

Método de natureza gravimétrica realizado através de instalação e retirada de corpos-de-prova (cupons de corrosão), que permanecem expostos ao meio corrosivo, a intervalos fixos de tempo no interior do equipamento ou linha que se deseja monitorar. É a técnica de uso mais difundida no campo do monitoramento da corrosão, tendo em vista o fato de que pode ser utilizado em meios aquosos ou não aquosos, é de custo relativamente baixo, há a possibilidade de emprego em regiões de difícil acesso e de alto risco. Oferece a vantagem de ser um método relativamente bem sucedido na determinação de taxas de corrosão estáveis em processo de corrosão uniforme, através de medidas de perda de massa. Possibilita também a determinação da profundidade máxima e densidade de pites, quando a corrosão é localizada. A inspeção visual do *coupon* pode revelar muitas características da morfologia do ataque corrosivo, como

presença de depósitos, de trincas, biofilmes, agentes passivantes, etc., cuja análise aprofundada pode fornecer subsídios importantes.

Utiliza-se na confecção dos cupons materiais idênticos aos dos equipamentos ou linhas que desejamos monitorar, sendo os mesmos submetidos a processo de preparação de superfície, conforme estabelecido em norma (ASTM G-1, 1997b) e (NACE RP-07, 1975). O cupon também pode ser selecionado conforme o tipo de corrosão sob estudo (corrosão sob tensão, por pites, em frestas, microbiológica, etc.), estabelecidos nas normas (ASTM G4, 1997a, ASTM G30, 1997c, ASTM G38, 1997d e ASTM G39, 1997e).

Existe um dispositivo chamado carretel de teste que permite o ensaio simultâneo de um grande número de materiais metálicos em condições reais de serviço. Consiste na montagem de diversos cupons de corrosão de diferentes materiais, isolados eletricamente entre si e fixados numa armação que é colocada dentro do equipamento. Normalmente só é possível instalar e retirar os carretéis de teste com o equipamento fora de operação (ASTM G4, 1997a).

A grande limitação dos cupons de corrosão é de que o método necessita de longos períodos de exposição e fornece, portanto apenas a taxa de corrosão acumulada, o que dificulta a correlação com as variáveis que influenciam o processo corrosivo. (FREEMAN & SILVERMAN, 1992).

III.2.2 - Resistência elétrica

É o método de monitoramento *on line* mais utilizado, no qual, a medição da taxa de corrosão é realizada a partir da variação da área da seção transversal do elemento sensor (sonda/probe), provocada pela corrosão, o que ocasiona variação na sua resistência elétrica. Está fundamentado na seguinte equação:

$$R = r \cdot l \frac{1}{A} \quad (\text{III.1})$$

onde

- R - resistência (ohm)
- l - comprimento
- A - área seção transversal (cm²)

ρ - resistividade (ohm.cm)

Neste método, a sonda é instalada no meio corrosivo e a evolução da corrosão é acompanhada por meio de um circuito baseado na Ponte de Kelvin. Um dos elementos resistivos é o sensor, que tem a variação da resistência medida contra um resistor referência que também está imerso no meio corrosivo, no entanto, encapsulado. O fato do elemento de referência estar a mesma temperatura do elemento sensor elimina o efeito de variação de temperatura (**figura 8** e equações abaixo) (NIELSEN & LEWIS, 1995, NACE, 1984, BOVANKOVICH, 1994, ROTHWELL, 1991).

$$R_t = R_0 (1 - \alpha (T - T_0)) \quad (\text{III.2})$$

onde R_t - resistência a temperatura T

R_0 - resistência a temperatura T_0

α - coeficiente de resistividade

T_0 - temperatura inicial

T - temperatura final

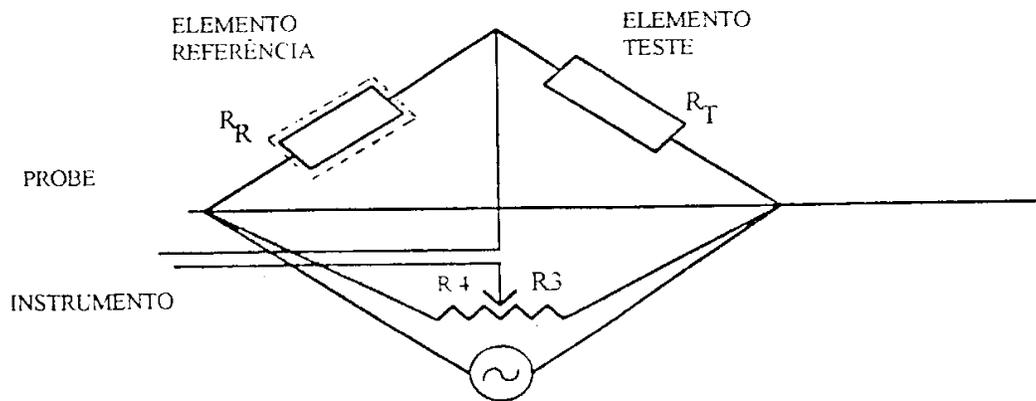


Figura 8 – Esquema da Ponte de Kelvin utilizada na técnica de resistência elétrica.

Este método é adequado para qualquer meio corrosivo, aquoso ou não aquoso, sendo considerado por alguns autores como um “cupon de corrosão automático”. Entretanto não permite que faça distinção entre corrosão generalizada e localizada, e também pode ter seus resultados alterados pela presença de depósitos condutores, tais como sais e mais especificamente o sulfeto de ferro. Permite o acompanhamento *on line* do processo corrosivo sendo capaz de identificar eventos de curta duração. No entanto, não permite medição de taxas de corrosão instantâneas, mas sim em intervalos de

tempo. Na **figura 9** pode-se observar um gráfico comparativo entre o cupon de corrosão e resistência elétrica. Os gráficos mostram que com o cupon de corrosão obteremos apenas o resultado final de perda de massa e conseqüentemente a taxa de corrosão, sendo que neste intervalo de tempo poderão ocorrer variações da corrosividade representadas pelas curvas 1, 2 e 3. A técnica de resistência elétrica permitirá avaliar, em determinados intervalos de medição, perdas de massa acumuladas o que fornecerá indicativos da taxa de corrosão.

Existem diversos tipos de elementos sensores e sua utilização depende do tipo de corrosão esperada, da taxa de corrosão, etc., os sensores mais comuns são o de arame, tubular e cilíndrico. Deve-se tomar o cuidado de selecionar um probe com sensibilidade adequada para as condições do meio corrosivo. Também, de modo geral, a vida do probe é limitada à 80% de sua espessura, por razões de segurança. Medidas acima deste limite começam a apresentar um aumento de erro devido à irregularidade da superfície sob corrosão.

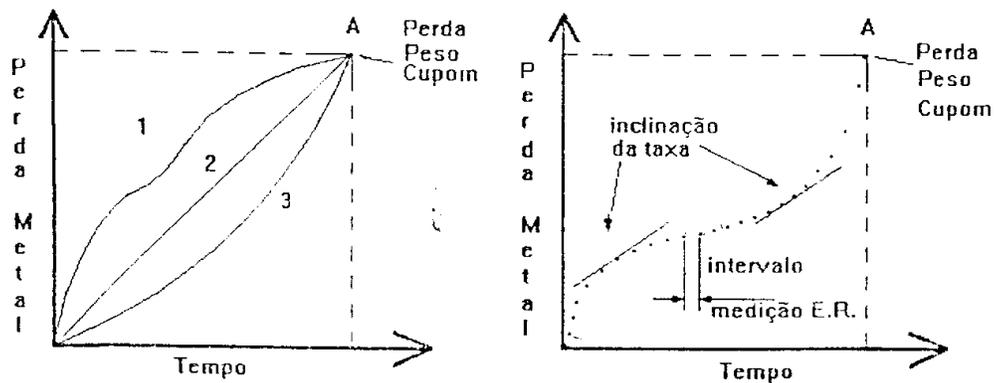


Figura 9 – Gráfico comparativo cupon x resistência elétrica.

Está sendo desenvolvida uma variante da técnica de resistência elétrica que possui a vantagem de medir a taxa instantânea de corrosão e que como a resistência elétrica pode ser aplicada em diversos meios. Esta técnica está sendo patenteada e apresenta nome comercial de MICROCOR (DENZINE & READING, 1997a, 1997b). O método consiste essencialmente em medir as variações da Resistência Indutiva de uma bobina alojada dentro do elemento sensor de metal/liga como resultado da diminuição de massa deste elemento devido à corrosão. O elemento sensor, que possui alta permeabilidade magnética, intensifica muito o campo magnético em torno da bobina, o

qual, em conseqüência, causa considerável aumento da magnitude da resistência indutiva da bobina. Resistências indutivas equivalentes a 1-5 ohms podem ser desenvolvidas neste sensor, em oposição a 2-60 miliohms de um sensor de RE de geometria similar. Conseqüentemente, utilizando-se instrumentação de resolução similar ao da tecnologia convencional de RE (aproximadamente 2/3 microohm), pode ocorrer um aumento em tempo de resposta e resolução da ordem de 100-2500 vezes. Os testes preliminares evidenciaram uma resposta mais rápida do que o elemento mais sensível de RE. Mudanças na taxa de corrosão na ordem de 3-4 mpy podem ser detectadas com acurácia em menos de dez minutos.

III.2.3 - Provadores de hidrogênio

Provadores de hidrogênio são instrumentos utilizados para medir o hidrogênio gerado na reação de corrosão. Quando o aço corrói, em alguns sistemas, o hidrogênio é produzido como um dos produtos da reação catódica. Parte deste penetra no aço, o restante é dissolvido no eletrólito ou se desprende em forma de bolhas de gás. Agentes envenenadores como o sulfeto de hidrogênio, cianeto e arsênio catalisam a difusão de grande parte do hidrogênio gerado para o interior do aço. O hidrogênio atômico ao penetrar no aço converte-se em hidrogênio molecular causando empolamento ou fissuração induzida pelo hidrogênio (FIPH).

Neste contexto, os instrumentos que medem a entrada do hidrogênio no aço podem ser utilizados para detectar possíveis danos causados ao material. Existem três tipos principais de provadores de corrosão: de pressão/volume/vácuo, eletroquímico e eletrolítico.

Os provadores de pressão e de volume são constituídos de um tubo de aço carbono com dureza máxima de 22 HRC, com uma extremidade fechada a qual é inserida no meio corrosivo que se deseja testar. Na outra extremidade são conectados medidores que podem ser de pressão ou volume. Após a difusão do hidrogênio atômico pela parede do sensor, este reage formando hidrogênio molecular, acarretando um aumento da pressão interna que pode ser medido por uma variação de pressão ou de volume. As principais limitações destes provadores são: efeito da temperatura, dificuldade de instalação, interferência da pressão atmosférica, volume interno e o fato das medidas

serem acumulativas. Para minimizar o efeito da temperatura costuma-se utilizar vácuo no interior do provador.

Um sensor de hidrogênio eletroquímico de inserção que funciona na realidade como uma sentinela, foi desenvolvido com o intuito de indicar quando o meio corrosivo esta sendo capaz de gerar hidrogênio com capacidade de penetrar no material metálico. Na **figura 10** pode-se observar o sensor de hidrogênio e seus constituintes. O cilindro externo é confeccionado em aço carbono ou outro metal onde se deseja estudar a permeação de hidrogênio. As reações de corrosão ocorrem na parede externa, que está em contato com o meio corrosivo. O hidrogênio atômico permeia por esta parede e ao chegar ao interior do sensor, na parede interna, é oxidado a H^+ , deixando um elétron na parede metálica. Devido a esta reação de oxidação, o potencial eletroquímico é modificado, apresentando um desbalanceamento em relação ao eletrodo central, forçando que circule uma corrente elétrica pelo amperímetro de resistência nula. É importante salientar que o cilindro externo encontra-se isolado do cilindro interno por meio de um suporte isolante na parte superior e pela bucha isolante na região inferior (JAMBO, 1995).

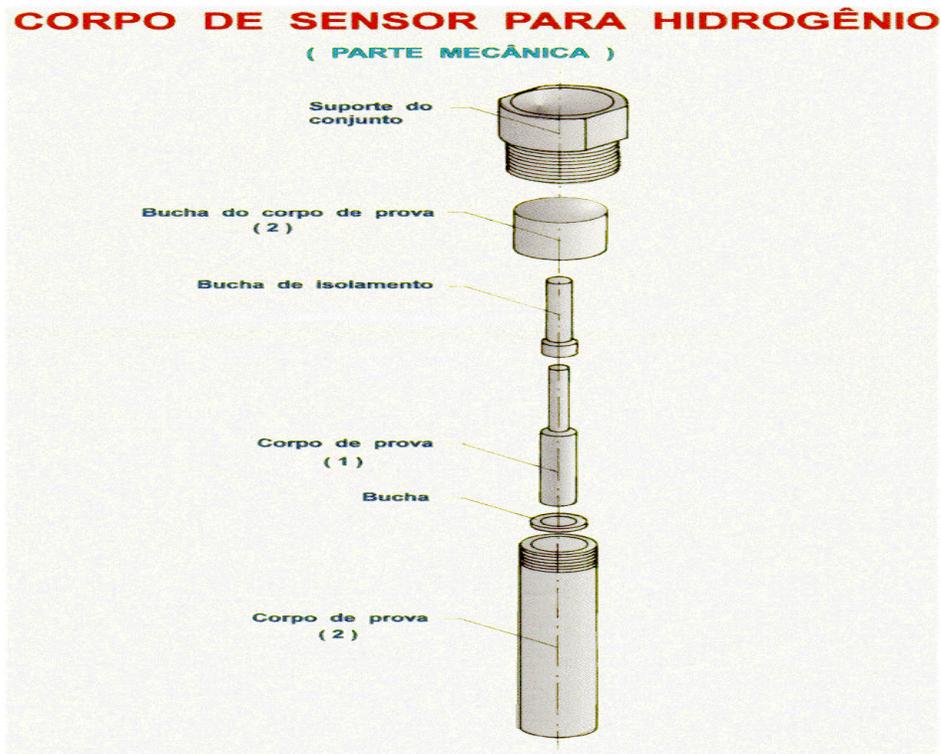


Figura 10 – Sensor de hidrogênio de inserção.

O sensor é cheio com uma solução de hidróxido de sódio. Nesta solução de pH em torno de 14 o aço carbono apresenta comportamento passivo e por conseqüência um potencial de eletrodo elevado. Este potencial elevado favorece a oxidação do hidrogênio atômico quando este alcança a parede interna do sensor. Cabe salientar que o acabamento superficial do tarugo interno assim como do cilindro externo devem ser semelhantes, para evitar uma diferença de potencial devido a esse fato. De modo geral o tempo de resposta deste sensor é rápido, em torno de uma hora.

A célula de detecção eletrolítica mais utilizada foi desenvolvida em 1962 por Devanathan, esta célula, é constituída de dois compartimentos separados por uma membrana metálica pela qual o hidrogênio permeia. O hidrogênio é gerado em um dos compartimentos pela aplicação de uma corrente catódica ou por um meio que gere hidrogênio de forma espontânea. No outro compartimento a superfície da membrana é mantida num potencial anódico suficiente para garantir a oxidação do hidrogênio a H^+ . Este lado da célula pode ser revestido por paládio ou níquel. Os provadores de hidrogênio por células eletrolíticas podem ser utilizados principalmente para medir a evolução da geração de hidrogênio de forma instantânea, e, por conseguinte, avaliar o dano aos materiais. Estes dispositivos são instalados externamente ou em *by pass* ao equipamento e permitem ligação *on line*, o método assume que todo hidrogênio gerado na reação de corrosão se difunde pela parede do equipamento ou pela fina parede do *by pass*, não ocorrendo oclusão de hidrogênio molecular no interior do aço. Os provadores eletrolíticos possuem grande sensibilidade, comparados ao de pressão. São utilizados de modo geral células eletrolíticas básicas ou ácidas, onde a medição é baseada na corrente elétrica gerada pela oxidação do hidrogênio.

O fluxo de permeação ao hidrogênio de um material exposto a um meio corrosivo é inversamente proporcional a sua espessura. Assim sendo, uma célula eletrolítica instalada exteriormente à um vaso de processo (de alta espessura) possui um tempo de retardo elevado a detecção do hidrogênio gerado em seu interior. Este fato não é relevante quando esta medida visa levantar a integridade do equipamento, no entanto, inviabilizará uma atuação em tempo real no controle do processo corrosivo. Com o objetivo de diminuir o tempo de resposta foi desenvolvido pela Petrobrás/CENPES uma célula de resposta rápida chamada de Multitest (CHAVEZ, 2000, JOIA, BAPTISTA et al., 2001, CAYARD et al., 1998, 1999, AZEVEDO, et al., 1999, CARDOSO, 2001). Nesta

célula a parede onde o hidrogênio é gerado é uma tubulação de aço carbono de pequeno diâmetro e espessura, dentro da qual circula o meio corrosivo. A detecção do hidrogênio é realizada do lado externo desta tubulação que é niquelada em uma solução alcalina. Esta célula pode ser instalada no *by pass* de uma unidade de processo ou em autoclave, permite efetuar diversas outras técnicas eletroquímicas além da permeação, como impedância eletroquímica, ruído eletroquímico e polarização linear. Isto é possível pela existência de três tubos isolados eletricamente entre si e alinhados com o tubo de permeação, dentro do qual circula o meio estudado.

Na **figura 11** é apresentada uma vista em corte da Multitest e na **figura 12** é mostrado o aspecto interno desta célula.

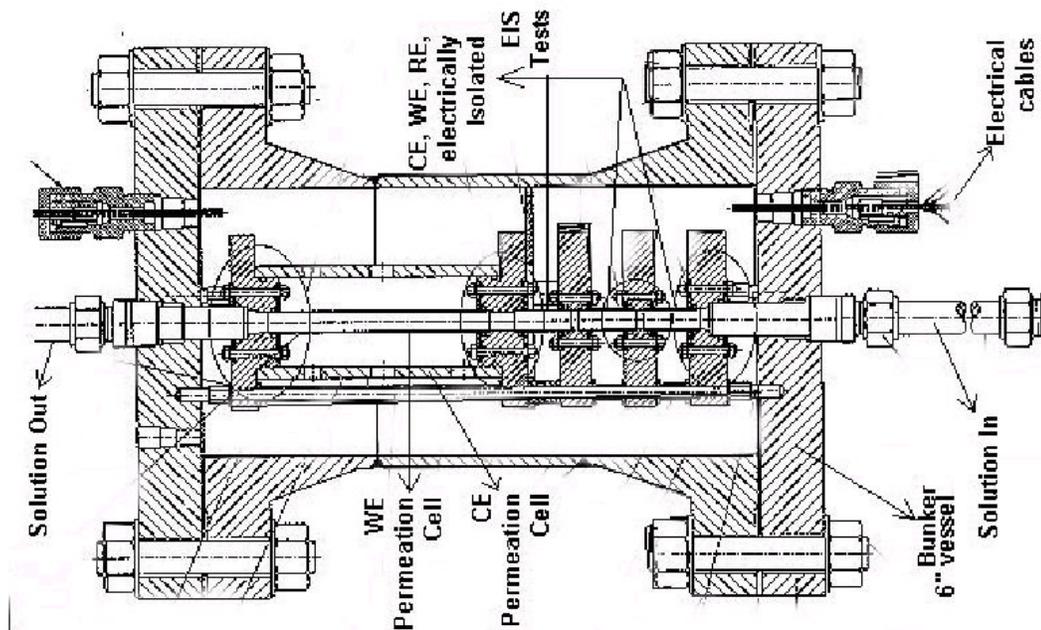


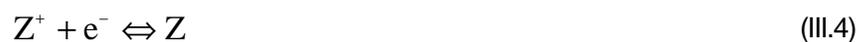
Figura 11 – Vista em corte da célula Multitest.



Figura 12 – Célula Multitest instalada em uma refinaria.

III.2.4 - Tafel e Resistência à Polarização

No processo corrosivo de determinado metal em um eletrólito (meio corrosivo), no mínimo duas reações eletroquímicas ocorrem, formando regiões anódicas e catódicas, respectivamente regiões de oxidação e redução:



onde M é o metal que sofre corrosão e Z, usualmente, uma espécie em solução. O eletrólito funciona como condutor iônico, ao passo que o metal, sobre o qual a corrosão ocorre, funciona como condutor eletrônico.

Por outro lado, sabe-se que a dependência da velocidade específica (K) de uma reação química com a temperatura (T) obedece à conhecida equação de Arrhenius:

$$(III.5) \quad K = Ae^{-Q/RT}$$

onde A é o fator de frequência e Q, a energia de ativação, que representa a barreira de energia que a molécula tem de vencer, antes de ser capaz de reagir.

Quando espécies carregadas tomam parte nesse processo, como no caso de reações de eletrodos, essa barreira é influenciada pelo campo elétrico. Existindo apenas a barreira para transferência de carga, chamada polarização por ativação, pode-se deduzir que, devido a esse efeito, a relação entre densidade de corrente e potencial, em torno do potencial de corrosão, pode ser expressa como se segue:

$$i_{med} = i_{ox,m} - i_{r,z} = 0 \quad \text{no} \quad E_{cor} \quad (III.6)$$

$$i_{cor} = i_{ox,m} = i_{r,z}$$

e

$$\eta = E_{apl} - E_{cor}$$

onde,

η é chamado de sobrepotencial;

E_{apl} é o potencial aplicado por uma fonte externa;

i_{med} é a corrente medida externamente;

i_{cor} é densidade de corrente de corrosão.

Nessas equações, i_{cor} representa um equilíbrio dinâmico onde as velocidades das reações anódicas e catódicas são iguais, e, portanto, a corrente líquida, que pode ser medida externamente (i_{med}), é igual a zero. Na realidade, é possível verificar, utilizando a Lei de Faraday, que esta grandeza é proporcional à velocidade de corrosão, o parâmetro de interesse. Pode-se observar, na **figura 13**, a relação densidade de corrente *versus* potencial num eletrodo duplo. Quando o sistema não está no equilíbrio dinâmico, a equação (III.6) não é igual a zero, e a corrente medida (i_{med}) é dada por :

$$i_{med} = i_{cor} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (III.7)$$

onde α é chamada coeficiente de transferência, que possui valores entre 0 e 1, é considerado como tendo o valor de 0,5.

A sobrepotenciais elevados ($|\eta| > 0,1V$), um dos termos da equação acima pode ser desprezado, pois torna-se muito pequeno frente ao outro. Nesse caso, obter-se-á a equação abaixo, também conhecido por equação Tafel, representada por:

$$\eta = \beta \log \left| \frac{i_{med}}{i_{cor}} \right|. \quad (III.8)$$

Em termos práticos, o acima exposto indica que, uma vez perturbado, por meio de uma fonte externa, o potencial, seja de um eletrodo de trabalho em laboratório ou de uma sonda de corrosão no campo, a partir do potencial de corrosão é possível plotar-se os sobrepotenciais anódicos e catódicos (η_a e η_c) contra o $\log |i|$, obtendo-se uma região linear, que quando extrapolada até $\eta = 0$ obtém $i_{med} = i_{cor}$. e, por conseguinte, a taxa de corrosão de forma instantânea. Os valores de β_a e β_c referem-se às constantes de Tafel e são expressos em mV/década ou V/década. Este método, também conhecido como método de Tafel, apresenta limitações para seu emprego em campo (*on line*). Requer, por exemplo, aplicações de potencial extensivas, ou seja, perturbações com faixas muito amplas, impondo polarização excessiva e de longa duração, o que provoca alterações muita das vezes irreversíveis na superfície do eletrodo ou sonda.

Substituindo-se os valores de β_a e β_c rearranjados na equação (III.7), obtém-se o seguinte:

$$i_{med} = i_{cor} \left(10^{2,3h/b_a} - 10^{-2,3h/b_c} \right) \quad (III.9)$$

Aplicando-se, no entanto, sinal de pequena amplitude (η pequeno), foi possível, a partir do tratamento de Stern e Geary, sumarizado abaixo, superar esta dificuldade, pois essa equação tende à linearidade, e assim obtém-se:

$$\frac{h}{i_{med}} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c) i_{cor}} \quad (III.10)$$

Considerando:

$$Rp = \frac{h}{i_{med}} \quad (\text{resistência à polarização}) \quad (III.11)$$

e

$$B = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad (\text{III.12})$$

obtém-se:

$$R_p = \frac{B}{i_{\text{cor}}} \quad (\text{III.13})$$

O valor de R_p pode ser expresso em $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ ou $\text{kohm}\cdot\text{cm}^2$.

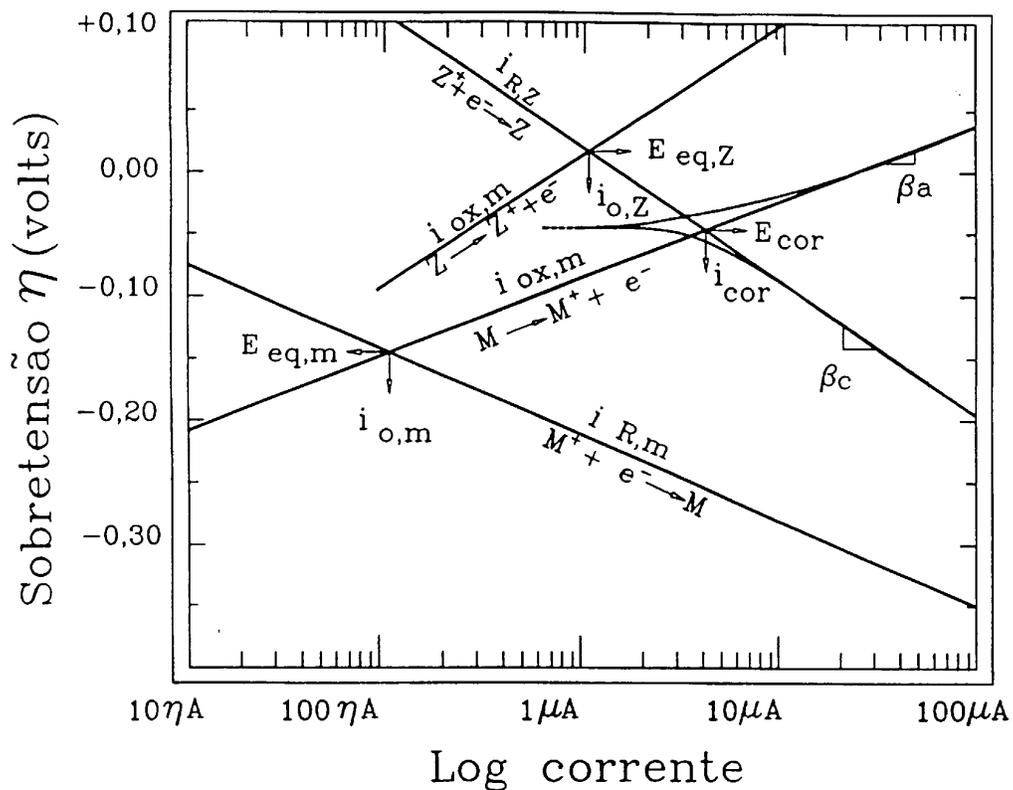


Figura 13 – Relação densidade de corrente versus potencial num eletrodo duplo.

A utilização da técnica de polarização linear, quando empregada na monitoração de corrosão eletroquímica, apresenta diversas vantagens. Pode-se citar a rapidez de determinação da taxa de corrosão e a sensibilidade para detectar pequenas variações no meio corrosivo, tais como mudança de pH, variação na concentração de inibidor, etc. Por outro lado, apresenta algumas limitações, dentre as quais o fato de ser uma técnica desenvolvida sobre os fundamentos de corrosão generalizada, fornecendo, portanto,

pouca ou nenhuma informação sobre corrosão localizada, que é, na prática, o tipo de corrosão mais importante. A taxa de corrosão medida por este método pode apresentar erros de 2 a 4 vezes neste valor, seja pelo erro na determinação da constante B ou pela existência de queda ôhmica em meios de alta resistividade. Para superar o problema da resistividade do meio corrosivo, costuma-se determinar R_p pela técnica de impedância eletroquímica em altas frequências, eliminando-se esse erro. No entanto, ainda permanecerá o erro relativo à determinação da constante B (LEROY, 1973, BANDY & JONES, 1976, HAUSLER, 1977, MANSFELD, 1973, DEAN, 1985, MORELAND & ROWLANDS, 1977, ROCCHINI, 1993). Apesar das limitações desta técnica, a necessidade de medidas de taxas de corrosão instantâneas em unidades industriais tem levado a utilização desta técnica em escala industrial (DAWSON, 1991, EDEN & LEIPER, 2001, ETTER, 1995, BAPTISTA, 1995a).

III.2.5 - Ruído eletroquímico

As reações de corrosão são oriundas de uma série de processos descontínuos compostos por eventos eletroquímicos estocásticos que ocorrem randomicamente na superfície do eletrodo. O ruído eletroquímico é definido como a flutuação randômica e espontânea do potencial ou da corrente oriunda dos processos corrosivos. Para as medidas de ruído utiliza-se um equipamento chamado de amperímetros de resistência nula (ARN). Geralmente as medidas de corrente são realizadas em dois eletrodos idênticas e um terceiro eletrodo, que pode ser idêntico aos outros dois ou um eletrodo de referência padrão, é utilizado para medida de potencial. Tanto a amplitude quanto à frequência do ruído de corrente ou de potencial podem ser medidos. Esta técnica tem a vantagem de permitir a aquisição de dados em tempo real, muitas vezes estes dados podem ter um tratamento matemático rápido, além de ser uma técnica não perturbativa (não é necessário polarizar os eletrodos). A análise dos resultados permite obter informações a respeito da natureza do processo corrosivo, por exemplo, corrosão por pites, frestas e sob tensão (GUSMANO, 1996a, 1996b, BENISH et al., 1998, EDEN, 1991, URUCHURTU, 1987, HLADKY & DAWSON, 1982), além da quebra de filmes passivos (HASHIMOTO, et al. 1992, BAPTISTA, 1995b, CAVALCANTI & BAPTISTA, 1995) e qualidade de revestimentos (METIKOS, 1989). Fornece também uma estimativa da taxa de corrosão para alguns sistemas (BABOIAN & PREW, 1993, DAWSON, 1989, LEGAT & ZEVIK, 1993, GUSMANO, 1996a, 1996b, EDEN et al., 1986, 1991, SEARSON & DAWSON, 1988, ROBERGE, 1989). Esta técnica vem ganhando espaço nos últimos

anos como uma ferramenta para ser utilizada na monitoração *on line* em escala industrial (DAWSON, 1989, ROBERGE, 1989, 2000, CORREA, BAPTISTA et al., 1996, EUTHYMIU, BAPTISTA et al., 1996, COX, 1986a, 1986b, TOWNLEY, 2001, RYDER, 2001, BARR, 2001, EDGEMON, 2001, KAWAI, 2000, ABALLE, 2000, BELL, 2000).

Atualmente, emprega-se com bastante intensidade como indicador de resistência à corrosão uma grandeza chamada resistência ao ruído (R_n), que é definida como a razão entre os desvios-padrão das flutuações de tensão e corrente, os quais podem ser calculados através das densidades espectrais de potência (DEP) dos ruídos em tensão e corrente, de acordo com a equação abaixo. Além disso, sabe-se que a variância σ_x^2 de um sinal aleatório é a integral de sua DEP $\psi_x(f)$ (BERTOCCI et al., 1997a, 1997b, BERTOCCI & HUEL, 1995).

$$R_n = \frac{s_v}{s_i} = \left(\frac{\int_0^{+\infty} y_v(f) df}{\int_0^{+\infty} y_i(f) df} \right)^{1/2} \quad (\text{III.14})$$

Em trabalhos realizados em laboratório (BERTOCCI et al., 1997a, 1997b), mediu-se as flutuações de corrente entre dois eletrodos idênticos, mantidos a um mesmo potencial através de um amperímetro de resistência nula (ARN). As flutuações de potencial também foram obtidas, utilizando-se como referência um eletrodo idêntico aos anteriores (**figura 14**) ou um eletrodo de calomelano. De acordo com o esquema de medidas, obtém-se uma relação entre a resistência ao ruído e a impedância do sistema. No caso limite para frequência zero, a resistência ao ruído pode ser igual, em alguns casos, à resistência de polarização.

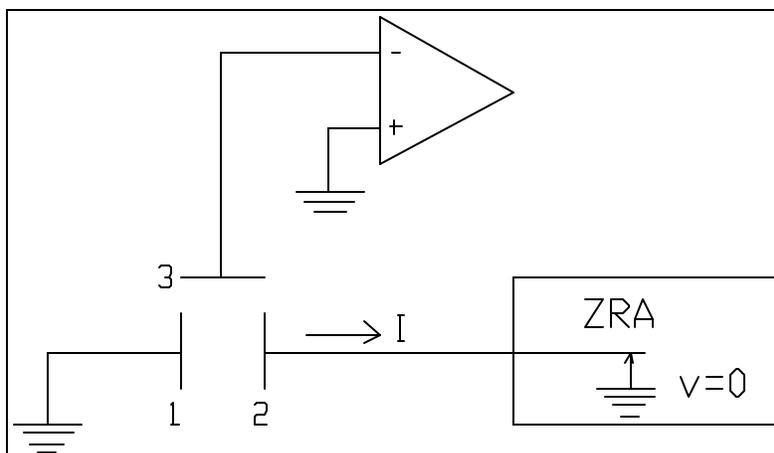


Figura 14 - Esquema de medidas com três eletrodos idênticos.

Observou-se através de ensaios utilizando-se um eletrodo de Fe em soluções de 1M Na_2SO_4 (pH 3 e 4) onde podem ocorrer processos de corrosão como por pites, uniforme (com ou sem desprendimento de hidrogênio) que a resistência ao ruído é proporcional ao módulo da impedância. É importante salientar que medidas empregando-se a técnica de ruído eletroquímico implicam em algumas dificuldades experimentais, concernentes a problemas de instrumentação, desempenho do sistema de medida (*aliasing*, etc.) e processamento dos dados.

III.2.6 - Impedância Eletroquímica

Os processos corrosivos ocorrem em uma interface metal/solução, nesta interface o eletrodo torna-se eletricamente carregado, sendo balanceado pelo acúmulo de íons na solução adjacente, tornando o sistema eletricamente neutro, formando a chamada dupla camada elétrica. O processo corrosivo ocorre em uma sucessão de várias etapas dentre elas destaca-se:

- transporte de massa entre a interface e a solução;
- adsorção de espécies reativas na superfície do eletrodo;
- reações químicas e eletroquímicas na interface.

A impedância é uma técnica não estacionária e apresenta as seguintes vantagens quando comparada com os métodos de corrente contínua:

- utiliza uma perturbação senoidal de potencial de pequena amplitude em torno de um potencial estacionário e analisa sua resposta em corrente, ou seja, causa o mínimo de perturbação no sistema em estudo;
- pode fornecer dados da capacitância do eletrodo e da cinética de transferência de carga, sendo muito útil para estudo de mecanismos;
- consegue-se utilizar esta técnica mesmo em meio de alta resistividade, de fato a técnica pode ser utilizada para determinar a resistência de uma determinada célula.

Por tratar-se de um número complexo, é comum representar a impedância sob a forma:

$$Z_{\text{total}} = Z' + Z''j \quad (\text{III.15})$$

Onde:

Z' = componente real

$Z''j$ = componente imaginária

Para se conseguir a informação completa do sistema em estudo, torna-se necessário realizar uma varredura em ampla faixa de frequência. Para cada frequência obtém-se um dado valor de impedância, o conjunto destes valores é conhecido como diagrama de impedância. Em altas frequências, evidencia-se a resistência do eletrólito seguido do efeito capacitivo da dupla camada elétrica, enquanto que em baixas frequências são evidenciados os processos faradaicos (dissolução, etc.) bem como outros fenômenos envolvendo transporte de massa. Em frequências em torno de zero o diagrama revela a resistência à polarização do sistema.

A técnica de impedância tem se revelado uma excelente ferramenta no laboratório, tanto para estudo de mecanismos (MATTOS, 1982, VEDAGE, 1993, GABRIELLI & KEDDAM, 1992) e estimativas da taxa de corrosão (DAWSON, 1980, LORENZ & MANSFELD, 1981, EPELBOIN, 1972), quanto para fins de seleção de produtos, tais como, inibidores de corrosão (DAWSON, 1993, ALTOÉ et al., 1995) e revestimentos orgânicos e metálicos (MANSFELD, 1992, LEE & MANSFELD, 1998). As principais limitações estão relacionadas com o tempo de medida e com a interpretação dos resultados. Apesar destas limitações vem sendo estudada a aplicação desta técnica para monitoração de unidades industriais (COX, 1986a, 1986b).

III.2.7 - Monitoração do potencial

Aplicações de monitoração de potencial têm sido mais amplas do que aquelas utilizando métodos de resistência à polarização e resistência elétrica. Serão apresentados alguns exemplos de aplicação.

A - Proteção anódica e catódica

Medidas de potencial metal - solo utilizando-se eletrodo de cobre/sulfato de cobre para monitorar sistemas de proteção catódica de dutos enterrados é um procedimento bem estabelecido. O principal objetivo é o de checar se o potencial tubo/solo esta na faixa de proteção que é considerada de -850 a -950 mV Cu/CuSO₄. A superproteção não é desejada, pois consome mais energia além de poder levar a danos no revestimento, assim como, no duto. Medidas de potencial também são utilizadas para descobrir interações entre tubulações adjacentes protegidas ou entre um sistema protegido e estruturas não protegidas em sua vizinhança.

Uma abordagem similar é utilizada para monitoração de estruturas submersas tais como plataformas, navios, etc. Neste caso são normalmente utilizados eletrodos de prata/cloreto de prata.

A utilização de monitoração do potencial em proteção anódica é geralmente similar. A faixa de potencial na qual a proteção é atingida é larga, no entanto, uma falha na proteção pode causar problemas enormes. Consequentemente, instalações permanentes de semicélulas são realizadas, pois a medida de potencial é utilizada tanto para monitorar o sistema e operar um alarme quanto para controlar a corrente de proteção automaticamente. Em geral são utilizados eletrodos de calomelano, prata/cloreto de prata e mercúrio/sulfato mercurioso.

Para rotina de monitoração tanto da proteção catódica quanto anódica, a faixa de potencial segura é bem definida e anormalidades podem ser detectadas pelo fato da corrente e potencial estarem fora de sua faixa normal de operação. A localização do eletrodo de referência não é normalmente muito crítica em sistemas de proteção catódica, a não ser que a geometria do sistema leve a uma distribuição de potencial irregular ou se o objetivo é determinar se uma proteção uniforme foi alcançada. Este fato

é menos verdadeiro em sistemas de proteção anódica onde pode ser importante determinar se potenciais elevados, intermediários ou baixos são mais relevantes para o controle.

B - Sistemas com comportamento ativo/passivo

A segunda categoria de aplicação em campo da monitoração de potencial é aquela onde existe uma larga faixa de potencial relacionada a estados ativos e passivos. A monitoração do potencial é usualmente direta em soluções alcalinas ou ácidas onde o metal deve-se apresentar passivo, ativo ou na fronteira e espera-se uma corrosão uniforme. O limite de potencial significativo pode sempre ser predito de experiência passada ou da literatura, e em alguns casos pode ser estabelecido com experimentos simples. É uma técnica também efetiva em soluções neutras mas tem-se que tomar cuidado se a solução é bem tamponada ou não. O processo corrosivo pode então causar mudança substancial no pH local e este fato pode complicar a interpretação e o estabelecimento do potencial limite seguro. A interpretação pode também ser mais complicada se é possível de ocorrer corrosão localizada, ou se sistemas de inibidores mistos é utilizada. Comportamento não ambíguo é normalmente obtido com a utilização de inibidores anódicos, mas se um inibidor sinérgico é utilizado o metal pode adquirir um potencial ativo mesmo quando a proteção é adequada.

A localização do eletrodo de referência é menos crítica do que pode ser suposto. O comportamento ativo/passivo é normalmente encontrado em meios que são bons eletrólitos, e a densidade de corrente na superfície do metal é pequena. O sistema tem, portanto uma boa condutividade, sendo capaz de ser sensível a variações no estado de passividade a grandes distâncias do eletrodo de referência.

C – Potencial Redox

As reações de oxidação e redução (redox) têm um papel importante na determinação do comportamento de muitos elementos num determinado meio. Por exemplo, a mobilidade de um grande número de metais e a forma solúvel de elementos biologicamente importantes, tais como nitrogênio e enxofre, são extremamente dependentes do potencial redox. Pode-se considerar que o potencial redox (E_h) esta

relacionado a atividade dos elétrons da mesma forma que o pH está relacionado a atividade do próton (H^+). Muitas reações em meios aquosos envolvem elétrons e prótons e são, portanto E_h e pH dependentes.

Teoricamente, o potencial redox de um sistema é o potencial atingido pelo equilíbrio de todas espécies redox reversíveis presentes. O potencial redox é normalmente medido por meio de um eletrodo inerte acoplado a um eletrodo de referência, normalmente de calomelano ou prata-cloreto de prata. A equação abaixo é aplicada quando utiliza-se eletrodo de prata-cloreto de prata saturado:

$$E_h = E^0 + 197 + 60 (\text{pH} - 7) \quad (\text{III.16})$$

Onde:

E_h = potencial redox

E^0 = potencial medido

CAPÍTULO IV

MONITORAÇÃO DE PROCESSO E INSTRUMENTAÇÃO EM UNIDADES INDUSTRIAIS

Na área de informática serão apresentados a seguir o programa de computador Plant Information (PI) e o Sistema Digital de Controle Distribuído (SDCD) e os parâmetros que permitiram a confecção das regras que é a base do sistema especialista em desenvolvimento. Ao nível de monitoração da corrosão e acompanhamento do processo serão apresentados os requisitos para que o sistema em desenvolvimento possa ser instalado em uma refinaria.

IV.1 – Plant Informtion (PI)

O P.I. é um software que permite ao usuário analisar e monitorar a operação de um equipamento de uma planta de processo.

Não é possível controlar o processo com o uso do P.I., contudo ele fornece ferramentas para que uma análise das variáveis de processo seja feita. A consulta a esses dados irá permitir a determinação de uma possível causa de um acontecimento significativo.

A coleta de dados pelo P.I. pode ser feita através de vários métodos, dentre eles, computadores de processo, SDCD, entrada manual e pela importação de dados de outros sistema como por exemplo de tancagem ou análise química.

Os dados armazenados no bando de dados do P.I. podem ser consultados de várias formas, tais como, gráficos de processo e de tendência, tabelas, relatórios, análises estatísticas e finalmente pode-se gravar os dados em mídia para uso posterior em outro software .

IV.2 – Sistema Digital de Controle Distribuído (SDCD)

Três estágios caracterizaram o desenvolvimento do controle de processos. O primeiro era o estágio artesanal, quando a produção era pequena e a preocupação principal se dirigia a contagem e a qualidade. O segundo veio com a Revolução Industrial exemplificado pela instrumentação analógica. Confiabilidade, reprodutibilidade e segurança foram acrescentados aos objetivos da instrumentação. Com o advento dos

microprocessadores, teve início um novo estágio, que poderá inclusive, introduzir novos objetivos, alguns nem mesmo ainda concebidos. O controle distribuído é a primeira evidência significativa deste novo potencial neste campo de instrumentação e controle. Uma outra modificação que está surgindo é a aplicação de microprocessadores nos controladores de malha simples.

Antes dos instrumentos de transmissão tornarem-se comuns, existia um grande número de operadores no campo. Eles se locomoviam pelas áreas de processo, lendo medidores e indicadores e tomando decisões de operação do processo. Para modificar vazões, níveis e temperaturas, eles operavam válvulas manuais. Com a evolução da eletrônica foi possível a combinação de instrumentos de pequeno tamanho e que permitem longas distâncias de transmissão, viabilizando o controle centralizado. Num controle centralizado diversos sinais de várias áreas de processo são trazidos até uma sala de controle e conectados a indicadores, controladores e registradores miniatura montados em painéis dentro da sala. Podia existir também um tubo de raios catódicos (TRC) mostrando informações de um computador utilizado para coletar grande quantidade de dados e tomar decisões baseadas nos programas que operam com as variáveis operacionais. O horizonte do operador reduziu-se a poucos metros quadrados de espaço de painel; suas atividades nas áreas de processo escassearam e a comunicação com seu(s) auxiliar(es) passou a ser via rádio. Do ponto de vista do operador, o processo restringiu-se a uma área de painel com talvez trinta controladores disposto em filas no nível ocular, com os ponteiros dos indicadores de instrumentos mostrando condições operacionais. Desta localização centralizada, o operador devia ser capaz de entender e reagir às informações visualizadas nos indicadores, registradores e anunciadores. O operador devia ser capaz de fazer modificações girando ou apertando botoeiras e acionando chaves. O controle centralizado, no contexto de instrumentação analógica, era o estado da arte na primeira metade dos anos 70. Por volta desta época apareciam as calculadoras de bolso e os microprocessadores se tornaram matéria de artigos de revistas técnicas.

Devido à grande concentração de capacidade computacional em *chips* e cartões de circuitos impressos, os custos dos microcomputadores caíram progressivamente. As tarefas que poderiam ser realizadas por microcomputadores tornaram-se menos caras e os microprocessadores tornaram-se responsáveis por grandes modificações não notadas pelo público em geral. Muitos dispositivos baseados em microprocessadores

foram desenvolvidos e as empresas de instrumentação, atentas à evolução, começaram a utilizar-se dessa tecnologia.

Simultaneamente duas outras áreas de tecnologia apresentaram progresso significativo, a de comunicação, com o desenvolvimento das redes locais, e a de *software*, com a linguagem orientada à solução de problemas. Essas áreas introduzem no mercado as fibras óticas, para comunicação local de dados a baixo custo e alta velocidade, e com a linguagem Bloco de Estrutura. Esses elementos, aliados à formidável capacidade de compactação dos *chips*, foram usados pelas indústrias de instrumentação para dar à luz ao Controle Distribuído.

Os dispositivos de medição e controle, baseados em microprocessadores puderam, então, ser distribuídos ao longo das áreas de processo, enquanto o operador pode, de um local central, manipular todas as malhas de controle de todas as áreas, através de comunicação com áreas remotas, pelo barramento de dados implementado por cabo coaxial, par trançado e fibra ótica.

A interface do operador com a área de controle passou a ser o computador de processo. A capacidade de controle passou a ser distribuída através da planta, enquanto a função de operação continuou centralizada em um ponto (**figura 16**).

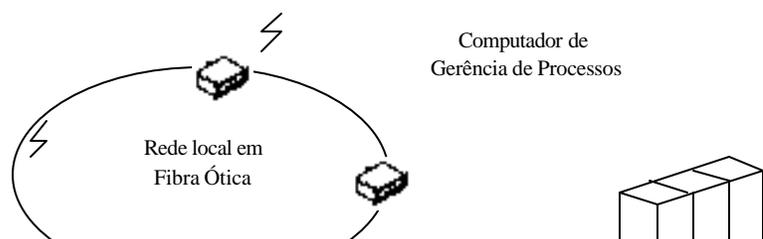
Do ponto de vista econômico, o controle distribuído oferece várias formas de reduzir custos de instalações de controle. A quantidade de cabos do campo para sala de controle será reduzida utilizando-se um barramento de dados (loop 4 – 20 mA), reduzindo-se assim os custos de instalação de cabos. O custo de instalação aumentaria ainda mais se dispositivos de condicionamento de sinais estivessem incluídos. Além da aquisição do próprio condicionador de sinais, deverá ser previsto espaço em painel para sua montagem.

Os fabricantes de controle distribuído afirmam que um sistema de controle distribuído não é um computador, embora os usuários sejam propensos a chamá-lo por este nome. Na realidade, o controle distribuído é um sistema de comunicação de dados e possui muita das características de uma rede de computadores que opera em tempo compartilhado.

Um sistema que opera em tempo compartilhado possui um computador central de grande porte que é o coração do sistema de comunicação de dados. Este sistema é constituído de computadores principais chamados de hospedeiros e de estações remotas de computação. O processador hospedeiro numa rede que opera em tempo compartilhado realiza os cálculos principais, controla os bancos de dados e geralmente supervisiona a operação da rede. As estações remotas são equipamentos locais com acesso ao processamento hospedeiro. Suas funções principais são as de obter e distribuir informações, agindo como satélites do dispositivo de processamento central.

O grau de confiabilidade dos sistemas distribuídos depende do projeto do fornecedor de cada equipamento. Em todos os casos, as unidades remotas possuem seus próprios processadores e memórias e continuarão operando caso a estação central de operação falhar. O operador não possuirá informação visual sobre as condições da instrumentação e do processo nem poderá fazer mudanças, mas o controle continuará. Se uma unidade remota falhar nenhuma das outras será afetada, sua operação continuará normalmente. As diferenças de confiabilidade entre os equipamentos dos diversos fornecedores dependem da quantidade de redundância instalada no equipamento ou fornecida opcionalmente e da quantidade de multiplexagem nos sinais de entrada e saída.

Resumindo e tendo em mente o contexto de controle de processo industrial, o controle distribuído é uma forma de instrumentação que permite colocar as funções de controle do sistema na área de processamento, onde mede os valores das variáveis de processo (entradas discretas), e produz sinais de saída para os elementos finais de controle em função dos desvios dos pontos de ajuste; enquanto por intermédio de transmissão elétrica estas informações são comunicadas para um local centralizado onde o operador pode manipular todas as malhas de controle do sistema. Os controladores remotos são modulares com certo número de malhas por módulos. A interface do operador com o processo é realizada através de telas de vídeo (TRC) e teclados. A capacidade de controle fica distribuída pela planta enquanto que a função de supervisão é centralizada em um ponto (SAITO, 1990).



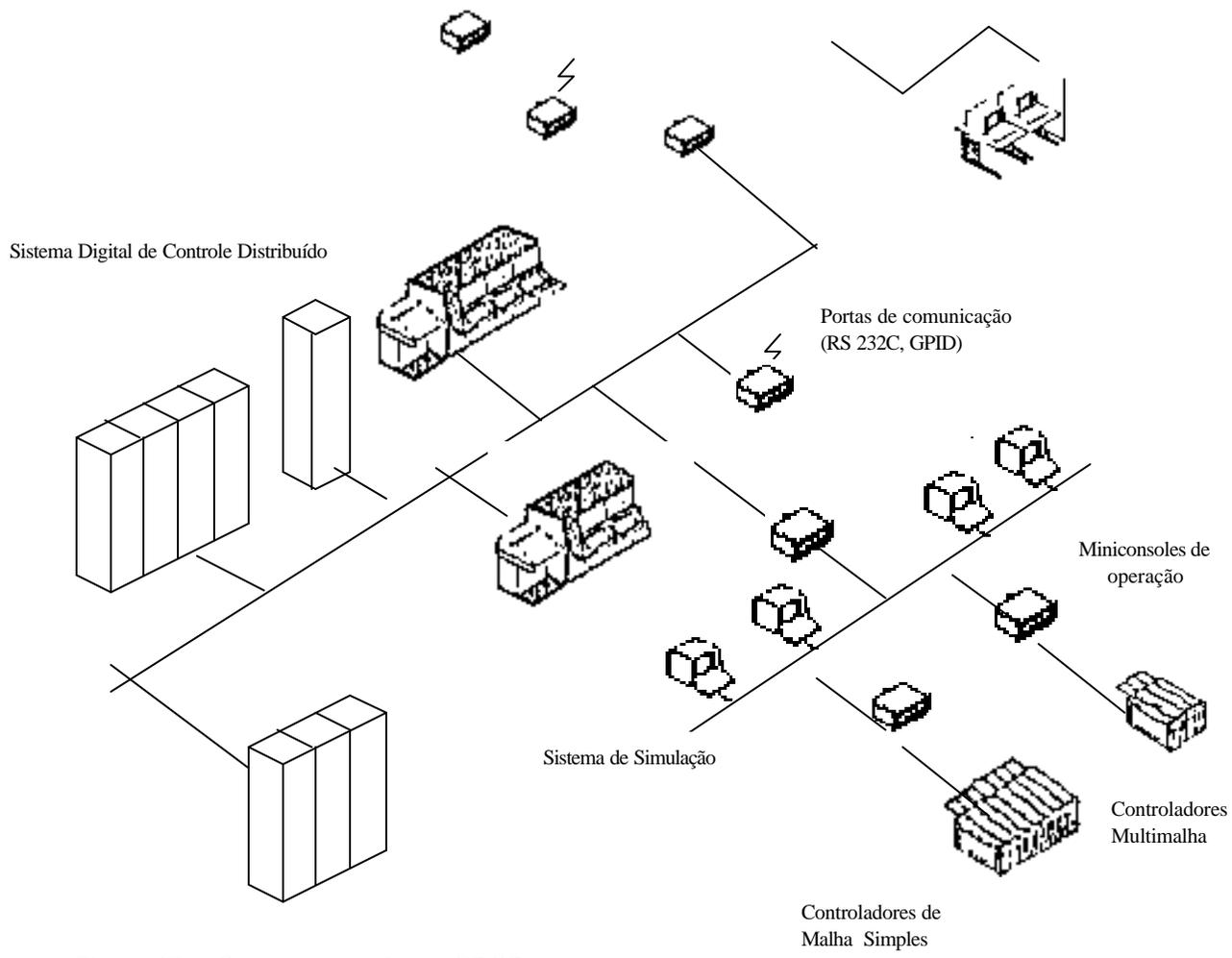


Figura 15 – Componentes de um SDCCD.

CAPÍTULO V

INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL (IA) E CORROSÃO

V.1 - INTRODUÇÃO

Inteligência artificial tem sido e será um assunto polêmico e controverso por que envolve temas como inteligência humana, conhecimento, arquitetura do cérebro, e coisas que nós seres humanos ainda não compreendemos. A definição acadêmica de inteligência artificial é **o subcampo da ciência de computação que diz respeito ao uso do computador em tarefas que são normalmente consideradas aquelas que exigem conhecimento, percepção, raciocínio, aprendizagem, entendimento e habilidades cognitivas similares, ou ainda segundo Schalkoff (1990) “IA é um campo de estudo que busca explicar e emular comportamento inteligente em termos de processo computacional”** (Schalkoff, 1990). Assim a meta da inteligência artificial é uma expansão qualitativa da capacidade do computador. Se as definições acima são aceitas como adequadas (os seres humanos possuem todas características em nível elevado), então estes fatores, quando incorporados num programa de computador, revelam inteligência. No contexto desta tese concordamos com RUSSEL e NORVIG (1995) que apresentam a Inteligência Artificial principalmente relacionada com a **ação racional**, ou seja, é inteligente o sistema que toma a melhor ação possível em determinada situação.

A inteligência artificial pode ser dividida, em analogia às linguagens de computador, em duas áreas: Alto Nível e Baixo Nível.

O alto nível representa o contexto psicológico da inteligência natural e tenta representar o conhecimento humano explícito e o raciocínio. Baseado neste entendimento, algoritmos de raciocínio e estruturas de dados para representação do conhecimento (técnicas de IA) são estruturadas para serem executadas em computadores. A natureza complexa do comportamento humano tem solicitado dos cientistas da área de computação a classificação de IA em diversas sub áreas, as quais incluem processamento da linguagem humana, reconhecimento da voz, robótica, sistema de visão artificial e sistemas especialistas. Destes tópicos a tecnologia de sistemas especialistas é a melhor estabelecida e tem de longe a mais extensa faixa de aplicação no campo da corrosão. Neste tipo de sistema o conhecimento é representado por

símbolos e cadeias de símbolos que formam uma grande árvore de conhecimento, também chamada de árvore de inferência.

O baixo nível representa o contexto neurológico da inteligência natural que não é relativa à explicação do conhecimento e ao processo de raciocínio, mas sim à arquitetura do cérebro. Este campo tenta entender e representar no computador o mecanismo do cérebro como a rede de milhões de neurônios trabalhando em série e/ou em paralelo. Neste caso, a IA procura disponibilizar aprendizagem e obter como retorno algoritmos baseados em ativação de conexões e inibição de neurônios na rede. Aplicações que caem neste nível são chamadas redes neurais artificiais (artificial neural networks). Estas podem ser implementadas em linguagens apropriadas de computadores convencionais ou em computadores neurais, que são na essência diversos processadores trabalhando em paralelo, simulando uma rede neural (ALEGRE, 1991).

Até recentemente, o campo de redes neurais tem sido utilizado principalmente no meio acadêmico, mas agora estão surgindo aplicações práticas. Este tipo de rede permite que sejam construídos sistemas que serão treinados para definir saídas desejadas como consequência de um grupo de condições de entrada. Este processo de treinamento envolve muitas operações de computador que são melhor realizadas por computadores rápidos, mas uma vez treinada esta rede pode ser executada em um micro computador pessoal. Redes neurais são extremamente úteis em modelos de reconhecimento rápido com grande número de dados, como é o cérebro humano, e são capazes de complementar sistemas especialistas que não estão adaptados para estas tarefas. Uma possível aplicação na área de corrosão pode ser a análise da resposta em corrente observada quando da utilização de técnicas eletroquímicas, por exemplo, a técnica de ruído eletroquímico. Essas respostas em corrente seriam geradas a partir da ocorrência de pites ou trincas, indicando a ocorrência de corrosão localizada num material passivo. Outra possibilidade seria a análise de sinais de emissão acústica provenientes de vasos sob trincamento. A supervisão de uma grande quantidade de dados produzidos na monitoração da corrosão ou sistema de inspeção também poderia ser indicada. Por fim é importante assinalar a possibilidade de se combinar os recursos de redes neurais com os recursos de sistemas especialistas, podendo a rede neural analisar uma grande quantidade de dados e o sistema especialista atuar nos resultados provenientes da rede neural. Uma descrição mais pormenorizada das características gerais dos sistemas especialistas será feita no item que se segue.

V.2 - SISTEMAS ESPECIALISTAS

Sistemas especialistas são programas de computadores desenvolvidos para simular as ações de um especialista humano adotadas ao resolver problemas complexos em sua área de especialização. Este sistema está baseado no conhecimento adquirido do especialista e representado explicitamente, da forma mais aproximada possível, em linguagem de computador. Colocado de uma forma simples, um sistema especialista é um programa de computador (software) que fornece diagnóstico e recomendação para resolução de problemas que são tratados de forma geral por especialistas humanos. Este programa de computador com um objetivo definido é projetado para ajudar as pessoas a resolverem problemas, é um “especialista artificial”. Sistemas especialistas são os únicos nos quais combina-se em um programa de computador informações reais numa área de estudo (o domínio) com diretrizes ou regras (também conhecido como heurístico) que especialistas utilizam para resolver um problema em seu domínio de especialização.

Sistemas especialistas, por outro lado, permitem ampliar o grupo de pessoas capacitadas a compartilhar do conhecimento de um único especialista, através da aquisição, preservação e mesmo recuperação de seus conhecimentos por intermédio de um programa de computador interativo no qual esse conhecimento encontra-se consolidado de forma sistemática e lógica. A disponibilização do conhecimento é o objetivo primordial, tendo importância secundária se esse processo ocorre de forma natural ou artificial. Um programa de computador não funciona realmente através de processos de pensamento, mas a resposta obtida na saída de um sistema especialista pode fornecer ao usuário uma recomendação equivalente àquela apresentada pelo especialista. (ALEGRE, 1991, SMART & HOLMES, 1992). Esse é, em suma, a função que se pretende ver cumprida por um sistema especialista desenvolvido e implementado com sucesso.

Os sistemas especialistas apresentam, porém, limitações. São normalmente limitados ao estudo de apenas um campo de aplicação por vez, apresentando bastante dificuldade com situações ou eventos cuja análise é quase imediata pelo que se denomina senso comum, uma vez que o conceito de senso comum é muito difícil de ser representado dentro de um programa de computador. As principais diferenças entre

programas convencionais e sistemas especialistas são apresentadas na tabela 1 (ALEGRE, 1991):

Tabela 1 – Principais diferenças entre programas convencionais e sistemas especialistas.

CONVENCIONAL	ESPECIALISTA
O conhecimento de como resolver o problema está estabelecido no código	Conhecimento de como resolver o problema é codificado separadamente do código no mecanismo de inferência;
Representa e manipula dados	Representa e manipula conhecimento
Algoritmo	Heurístico
Interativo	Inferência
Computação numérica	Raciocínio e aprendizagem

Para se evitar a perda do conhecimento acumulado durante anos de experiência se recorre a um processo contínuo de treinamento formal e/ou de aprendizado a partir da literatura, formando-se nesse processo novos especialistas. O sistema especialista, por sua vez, pode ser utilizado para preservar o conhecimento dentro de uma atividade produtiva ou de pesquisa. Pode também ser utilizado no treinamento de resolução de problemas, consistindo em um recurso educacional de grande capacidade.

Um problema apropriado para a tecnologia de sistema especialista tem as seguintes características (ALEGRE, 1991, SILVEIRA, 1998):

- 1 – Pode ser resolvido pela manipulação de símbolos. A maioria dos problemas do mundo real requer raciocínio simbólico. As exceções são aqueles que necessitam análise numérica;
- 2 – É de natureza heurística (envolve métodos experimentais);
- 3 – Não é de fácil solução, existe uma diferença significativa entre o novato e o especialista;
- 4 – É decomponível, permitindo que se desenvolva para uma aplicação um sistema que comporte incrementos progressivos;
- 5 – É prático e trata de problemas que não especialistas tratam rotineiramente;

6 – Dispõe de um acervo de conhecimento relativamente consolidado, com perspectiva de permanecer atual por um período futuro, caso contrário o desenvolvimento torna-se obsoleto rapidamente;

7 – Envolve algum grau de incerteza de dados e de raciocínio.

Para construir um sistema especialista é necessário coletar o conhecimento de um ou mais especialistas e codificar estas informações num programa de computador. Este processo de mineração é sempre feito por um **engenheiro do conhecimento**, o qual funciona como uma interface entre o especialista do domínio e o programador de computador. O sistema de controle complexo que executa um sistema especialista é chamado **máquina de inferência**. As entradas de questões (ou queries) no programa, feita pelo usuário do sistema, são processados pela máquina de inferência, que, se programada corretamente, deverá fornecer uma resposta de saída configurando uma sugestão ou diagnóstico que o usuário poderá utilizar como base para uma tomada de decisão (ALEGRE, 1991, SMART & HOLMES, 1992, CHERUBINI, 1989).

Sistemas especialistas podem ser desenvolvidos utilizando-se linguagens de computador especificamente projetado para programação de IA, embora muitos sistemas tenham sido desenvolvidos utilizando-se linguagens mais comuns. Para acelerar o processo de desenvolvimento de sistemas especialistas foram desenvolvidas **shells** que tem como característica possuir uma máquina de inferência embutida. A maioria destas **shells** utiliza uma interface em linguagem natural o que significa que podem ser programadas por indivíduos que não possuem um conhecimento extenso em linguagens de computador. Estas **shells** fornecem um ambiente que facilita a aquisição do conhecimento e representação e agilização de protótipos. As shells oferecem diferentes formas de representação do conhecimento (regras de if-then, estrutura, objetos, rede semântica e lógica) e mecanismos de raciocínio (cadeias de avanço e volta, hipóteses, etc.). Na sua forma mais simples elas relacionam um sistema de regras, “if...then” que é similar ao modelo humano de tomada de decisão. Por exemplo, o programa pode ter uma regra na qual estabelece:

“se (if) um duto esta operando continuamente a temperatura entre 180-200°C, então (then) recomendo revestimento tipo 10010”

Quando um engenheiro entra com os parâmetros de operação do duto e estes caem nesta faixa e a regra é executada (CHERUBINI, 1989, HAKKARAINEN, 1988).

Observa-se que o mecanismo de raciocínio emulado desta forma em um ambiente computacional, não apenas chega a um resultado similar em comparação com a inteligência humana, como também relaciona conceitos (infere) do mesmo modo que o raciocínio lógico humano.

Os sistemas especialistas são extremamente adequados para aplicações de um grupo de regras lógicas e fatos relatados e apresentam potencial para algumas aplicações no campo da corrosão:

- Fornecer recomendações em tópicos de corrosão;
- Gerenciar banco de dados e fornecer formatação de saída amigável em sistemas de informação da corrosão;
- Gerenciamento da monitoração da corrosão, na qual um sistema especialista gerencia por exemplo uma rede sensores *on line* e atua na saída destes de acordo de algumas regras pré estabelecidas;
- Sistema de professor inteligente para treinamento de pessoal em aspectos da corrosão e controle da corrosão.

V.3 - SISTEMAS ESPECIALISTAS PARA DIAGNÓSTICO DA CORROSÃO

Apesar do aumento de esforços em pesquisas para melhor entender os mecanismos do ataque corrosivo em metais e ligas, a principal restrição para uma predição segura em aplicações práticas continua sendo a falta de sistematização da grande massa de dados empíricos e experimentais. A resistência à corrosão de um metal ou liga não é uma simples propriedade do metal que pode ser expressa por uma relação (equação, cálculo) simples. As tabelas ou bancos de dados de resistência à corrosão normalmente contém um limitado número de dados e em condições restritas (HAKKARAINEN, 1997, MASHAYEKHI, 1997, CORREA et al., 1995^a, 1995b).

Para propósitos práticos uma predição mais ou menos quantitativa da possibilidade da ocorrência (ou alternativamente de ausência) do ataque corrosivo é sempre desejada. Modelos matemáticos foram desenvolvidos para prever, por exemplo, a ocorrência de corrosão localizada em aços inoxidáveis (HAKKARAINEN, 1997, TRASATTI & MAZZA, 1996) e corrosão do aço carbono em sistemas de produção de óleo e gás com e sem H₂S (JANGANA, 1997). Na maioria dos casos, no entanto, a utilização de

modelos rigorosos é excluída a princípio pela falta de informações suficientemente completas e acuradas que permitam uma entrada de dados consistentes para alimentar o modelo.

A incorporação de modelos baseados em engenharia do conhecimento, como sistemas especialistas apresenta vantagens claras. Em lugar de utilizar os dados disponíveis apenas para a execução de cálculos e aproximações, o sistema pode ser construído de forma a prevenir o uso incorreto do modelo rejeitando, por exemplo, a entrada de dados fora da faixa adequada, sem consistência física, solicitando informações adicionais que devem ser levadas em consideração e chamando ainda atenção especial para os limites e aplicabilidade dos resultados. Neste caso o usuário não precisa ser conhecedor da utilização do modelo de cálculo, o que pode diminuir o estagio inicial para utilização do modelo e assim facilitar sua utilização.

Com o crescente desenvolvimento de novos materiais, a seleção de materiais para utilização em meios agressivos necessita-se atualizar os critérios de avaliação de resistência à corrosão constantemente. Neste contexto, o engenheiro de corrosão freqüentemente recorre ao auxílio de fabricantes e fornecedores para esta seleção. Este processo demanda tempo e podem ocorrer diversas falhas de comunicação com conseqüências negativas nos resultados. Os sistemas inteligentes têm permitido uma grande melhoria na atividade de seleção de materiais, pois com o seu uso, neste caso, podem ser confeccionados catálogos eletrônicos que podem ser disponibilizados em tempo real contendo regras para a especificação de materiais. Os engenheiros poderão ter um aumento de produtividade, e uma redução nos gastos de suas empresas (CHERUBINI, 1989).

Outro exemplo de aplicação de sistemas especialistas no setor de corrosão (TRASATTI & MAZZA, 1996) se refere ao aço inoxidável e ligas similares que em meios neutros contendo cloreto podem sofrer corrosão localizada. Por exemplo, em plantas industriais onde a água do mar é utilizada de forma habitual para resfriar os equipamentos. Nestas condições, a corrosão sob frestas, assim como, outras manifestações de corrosão localizada, são processos estocásticos que devem ser tratados utilizando-se leis e conceitos de probabilidade. Muitos métodos de ensaio e muitos modelos diferentes têm sido desenvolvidos para estudar o fenômeno de corrosão por frestas. No entanto, muito falta a ser feito e a ser entendido antes deste problema ser resolvido. A complexidade dos processos que ocorrem durante o começo e propagação

da corrosão sob frestas, assim como a pequena confiança nos métodos de ensaio mencionados acima, levou ao desenvolvimento de sistemas de inteligência artificial. Os sistemas de redes neurais são uma ferramenta poderosa para enfrentar situações nas quais um grande número de dados está disponível, mas não estão equacionados em modelos simples. Os bancos de dados utilizados para treinamento da rede neural foram construídos utilizando-se dados de ensaios de longa duração de campo e de laboratório. As variáveis que afetam a ocorrência de corrosão por frestas também foram levadas em consideração. Dentre elas podemos citar: temperatura, velocidade do meio, conteúdo de cloreto, pH, relação de área catódica/anódica, composição das ligas, dispositivo para formar a fresta e o torque do mesmo, duração do teste e acabamento superficial. Os sistemas de inteligência artificial podem fornecer resultados interessantes desde que os parâmetros de caracterização sejam escolhidos corretamente.

Uma rede neural artificial é uma forma de inteligência artificial que “aprende” a partir de um padrão correlativo entre entrada e saída de informações sem um modelo específico. Este então utiliza as relações aprendidas para fazer predições. Uma rede neural artificial foi construída (SILVERMAN & ROSEN, 1992a, 1992b) para reconhecer certas características de curvas de polarização potenciodinâmicas e prever a ocorrência de corrosão generalizada, por frestas e pites. A rede assim construída mostrou ser capaz de fazer predições apropriadas utilizando varreduras não incluídas no treinamento original. A rede resultante foi incorporada dentro de um sistema especialista para tornar fácil a entrada de dados, verificação de consistência e para interpretar a saída numérica da rede neural realizando assim a predição final. São apresentados diversos exemplos, onde foram obtidos sucessos, na predição da ocorrência de diversos tipos de corrosão acima mencionados em diversos meios e temperaturas.

Estão sendo desenvolvidas aplicações que visam a incorporar o conhecimento existente em sistemas especialistas em corrosão em sistemas modernos de informação (SOPER, 1998). Neste caso os usuários interagem com o produto final de modo similar ao de acesso a documentos na internet. Poderá também seguir links para um banco de conhecimento de desempenho de materiais, para obter recomendações ou ser encaminhado para links em outra parte da hipermídia. Este tipo de sistema ainda está em desenvolvimento, e tendo em mente que esta pesquisa está voltada para o engajamento de sistemas com base em conhecimento e sistemas de hipermídia, há uma expectativa que um crescente número de aplicações utilizando esta tecnologia possa vir a ser beneficiados com esta pesquisa.

Outra preocupação crescente das organizações e indústria é o de armazenar o conhecimento tácito na área de corrosão em bancos de dados tendo em vista sua utilização no futuro de forma eficaz e explícita. É preconizado que as ferramentas para acessar eficientemente este conhecimento não estão ainda desenvolvidos, mas este problema deve ser resolvido em breve devido ao desenvolvimento da informática e inteligência artificial (ZISSON & MOORE, 2000).

V.4 - SISTEMAS ESPECIALISTAS PARA DIAGNÓSTICO E CONTROLE *ON LINE* DA CORROSÃO EM UNIDADES INDUSTRIAIS

A tecnologia utilizada em Inteligência Artificial e mais especificamente em Sistemas Especialistas não é trivial. O processamento simbólico necessário para modelar o conhecimento de um especialista humano em linguagem computacional apresenta um certo grau de complexidade. Esta complexidade é um aspecto negativo dos Sistemas Especialistas do ponto de vista industrial, pois em geral ela diminui o tempo de resposta dos sistemas e os torna mais suscetíveis a erros. Apesar disto, existem muitos casos de sucesso dos Sistemas Especialistas aplicados a ambientes industriais. Este sucesso se deve principalmente a demanda destes ambientes por conhecimento e aos benefícios de preservar e automatizar conhecimento especializado (SILVEIRA, 1998, PATRICIO, 1996).

Alguns SE são utilizados para a **simulação** de plantas industriais, reproduzindo seu comportamento. Deste modo é possível testar melhorias no modelo simulado sem interferir com o funcionamento da planta.

Uma aplicação similar de SE é a tarefa de **supervisão**, que tem alguns aspectos de simulação, porém utiliza dados reais vindos de sensores instalados na planta.

O SE também pode ser utilizado para realizar a **filtragem** de diversos alarmes, relacionados a sensores da planta, disponibilizando informações de maior relevância para os operadores.

Uma aplicação similar é o **diagnóstico** das condições de funcionamento de algum processo, baseado em dados de sensores. A similaridade está na análise de diversos dados da planta compondo informações. Estas informações são mais relevantes à medida que apresentam várias conclusões baseadas em uma análise.

Alguns SE têm ainda a responsabilidade do acionamento de atuadores na planta industrial dependendo de variáveis obtidas de sensores. No acionamento dos atuadores pode se utilizar cálculos da teoria de **controle** ou de diferentes técnicas de IA, como lógica fuzzy ou redes neurais.

Em resumo, os SE são utilizados em aplicações que vão da simulação ao controle ou, mais genericamente, de nenhuma interação com a planta, até a responsabilidade pelo funcionamento de algum processo, passando pelo diagnóstico de suas condições de funcionamento (SILVEIRA, 1998).

Diversos pesquisadores nesta área estão desenvolvendo sistemas para atuarem como auxílio a operadores. Nesta função, auxiliam o operador a resolver problemas importantes pela utilização das seguintes funções (LOUSHIN, 1988, CHEN, 1987, CORREA & RAMOS, 1995a, 1995b):

- Monitoração de sensores na planta e/ou em laboratório;
- Alertar o operador quando o problema pode ocorrer;
- Recomendar a ação ao operador para resolver o problema.

Em 1988 foi reivindicada a construção da primeira aplicação em inteligência artificial para controle da corrosão na indústria do petróleo (LOUSHIN, 1988). O sistema chamado de *"Mor or Les"* foi confeccionado para operar fornecendo diagnósticos na unidade de destilação. Na unidade para a qual o sistema foi desenvolvido o mecanismo do processo corrosivo era bem estabelecido e estava operando um sistema de monitoração da corrosão utilizando a técnica de resistência elétrica. A monitoração da corrosão ratificava o mecanismo do processo corrosivo que era acompanhado de forma empírica através de gráficos. Numa etapa inicial foi desenvolvido um procedimento para ser utilizado pelo pessoal de operação. A implementação desta metodologia era limitada pelo inconveniente da necessidade da interação de diversos grupos de formação diferentes. Nesta fase, optou-se pelo desenvolvimento de um sistema especialista que consolidasse toda esta experiência. O sistema especialista foi desenvolvido para operar em computador de grande porte e programado em FORTRAN pois nesta altura a capacidade de processamento dos micros computadores ainda era muito pequena.

O conceito utilizado e o programa tiveram um impacto direto e mensurável na capacidade de produção da refinaria. Um adicional de 200 000 barris de produção foi processado no ano de instalação do sistema. Ocorreram outros ganhos de produção, mas o controle da corrosão foi o principal benefício alcançado.

Outro sistema foi desenvolvido para controle da corrosão na seção de condensação de uma torre de destilação atmosférica. Antes da instalação do sistema de aquisição de dados, este foi revisado pela supervisão da operação da refinaria e pessoal técnico. Poucas sugestões foram dadas e estas prontamente implementadas. Após instalação do sistema, foi providenciado treinamento dos usuários. Alguns meses depois o manual de operação foi preparado e distribuído (CHEN, 1987).

Os seguintes benefícios foram auferidos:

- Os problemas na unidade foram menos freqüentes resultando numa maior produção;
- Menos neutralizante foi utilizado para manter o pH na faixa desejada;
- As taxas de corrosão foram bem menores e aceitáveis.

CORREA e RAMOS (1995b) apresentam a motivação técnico-econômica para o desenvolvimento de um sistema especialista chamado de MONITOR a ser utilizado no topo da unidades de crus. É descrita a base teórica do processo corrosivo, assim como dos métodos de controle e monitoração empregados, os aspectos químicos também são apresentados. Embora a metodologia de controle do processo corrosivo estivesse bem estabelecida na refinaria onde o estudo foi desenvolvido, as taxas de corrosão permaneciam elevadas. A experiência demonstra que para a taxa de corrosão diminuir é necessário um acompanhamento constante. Este trabalho requer usualmente mais tempo do que normalmente está disponível. Este impasse levou ao desenvolvimento do sistema MONITOR que foi programado em C++ em estação IBM-PC. Após a implementação do sistema a taxa de corrosão diminuiu em 75%. A experiência no desenvolvimento deste sistema demonstrou que a inteligência artificial e sistemas especialistas aplicados a monitoração *on line* e sistema de diagnóstico são recursos particularmente importantes para aperfeiçoar o controle do processo industrial.

Uma outra técnica para a confecção de SE denominada de Sistemas Multi-Agentes é apresentada por RAMOS e CORREA (1996). Nesta técnica os agentes

formam uma comunidade que pode ser definida como um grupo de agentes inteligentes trabalhando em conjunto e cooperando para alcançar um objetivo determinado, de uma forma coordenada. Cada agente dentro desta comunidade pode ser um CNC, um simples sensor, uma base de dados, uma rede neural, um sistema especialista, etc, controlando de uma parte específica do processo.

ROBERGE (1992, 1994, 1999) apresenta uma revisão crítica de sistemas especialistas desenvolvidos na área de corrosão. Enfatiza a grande defasagem que existe entre a moderna ciência da corrosão e o mundo real, onde uma grande soma de dinheiro é continuamente gasta em diversos processos corrosivos. Este fato é um claro indicador de que o conhecimento dos mecanismos de corrosão não é transferido em escala para o campo aplicado. A dicotomia entre princípios de prevenção descobertos em laboratório e sua aplicação em escala industrial pode sempre ser percebida em conferências especializadas onde cientistas e engenheiros de operação parecem falar línguas diferentes. A aplicação da inteligência artificial para realizar funções de um especialista abriu um novo canal de comunicação entre os seguidores detentores do conhecimento de corrosão, teórico ou aplicado. Foram desenvolvidos por autores de diversos países alguns sistemas especialistas durante o período de 1984 a 1994, estes sistemas são analisados nestes artigos. Conclui que o número de sistemas desenvolvidos nesta área deve ter um aumento progressivo. Os autores enfatizam que os sistemas desenvolvidos foram utilizados praticamente nas companhias de origem, ou seja, não foram exportados para outras. Na confecção destes sistemas são utilizados conhecimentos internos das corporações, soma-se a este fato as particularidades de hardware e software o que torna difícil a transferência destes sistemas para ampla utilização.

FARINA (1997) e SRINIVASSAN (2000) apresentam diversos sistemas para controle e diagnóstico da corrosão baseados em software e em sistemas especialistas. É apresentado também um software para inspeção de unidades industriais. É enfatizado que estes softwares podem ser enriquecidos pelos dados reais do comportamento dos materiais que periodicamente podem ser incorporados, após realização de inspeção e ensaios não destrutivos, durante as paradas destes equipamentos (2-3 anos). Estes dados permitem a confirmação ou modificação do comportamento esperado do equipamento, o que conseqüentemente fornece subsídio para o pessoal de inspeção. É proposto que esta situação pode ser melhorada caso seja interligado a estes softwares um sistema de monitoração *on line* da corrosão da unidade. É proposta uma técnica,

controlada por software, bastante interessante para monitoramento do aço carbono. Nesta técnica utilizam-se provadores mistos com sensores de RE e resistência à polarização. Um software que atua num banco de dados faz correção retroativa da constante B da técnica de resistência à polarização por intermédio dos valores obtidos do sensor de resistência elétrica.

HAMMONDS & ROTHWELL (2000) preconiza um gerenciamento do processo de tratamento químico utilizando a integração de informações de parâmetros físicos, análise química, tipo de tratamento químico e dados em tempo real de seus efeitos no processo corrosivo, formação de incrustação, etc. Estas informações seriam utilizadas em um banco de dados objetivando otimizar a quantidade de produtos químicos utilizados, armazenagem e compra de produtos, ocorrência de incrustação em permutadores de calor e outros indicadores de desempenho. Aponta para o futuro a integração de sistemas especialistas com a rede de banco de dados aumentando a capacidade deste programas. Afirma que a combinação desta tecnologia com as mudanças no processo de produção de hidrocarbonetos irão revolucionar a indústria de energia.

ANDRADE, BAPTISTA et al. (2001) descreve a estratégia de um sistema especialista que está sendo desenvolvido para plantas de injeção de água. Este sistema permitirá a aquisição de dados de corrosão e de variáveis da qualidade da água. Permitirá gerar diagnósticos, recomendações e alarmes que indicarão procedimentos para controle do processo corrosivo e manutenção da água injetada no reservatório de petróleo. Este sistema está sendo desenvolvido com o conhecimento de metodologia adquirido no escopo desta tese de doutorado.

V.5 – PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA ESPECIALISTA

Um sistema especialista é de qualquer maneira um recurso de software e, portanto, deve obedecer às diretivas da engenharia de software quanto à qualidade, confiabilidade e robustez. Porém, este difere dos sistemas ditos convencionais porque na sua essência busca codificar e reproduzir o conhecimento humano, e o seu processo de aquisição e construção torna-se bastante complexo, inviabilizando a aplicação direta dos métodos e técnicas da engenharia de software. Duas abordagens são então adotadas: (i) adotar de forma flexível os métodos e técnicas da engenharia de software como padrão geral de desenvolvimento, com vistas a garantir a qualidade do produto

final; (ii) nas questões relacionadas ao conhecimento propriamente dito (aquisição, modelagem, base de conhecimento e motor de inferência) devem-se adotar os modelos e técnicas oriundos da Inteligência Artificial, numa abordagem sempre heurística, empírica e experimental. São descritos em seguida de forma sucinta os métodos desenvolvidos e adotados pela equipe que apoiou o desenvolvimento desse trabalho voltado para a construção de sistemas especialistas para aplicações industriais.

V.5.1 – Ciclo de desenvolvimento de um Sistema Especialista.

A diferença fundamental entre os sistemas especialistas e outros sistemas é que não se conhece, a priori, todos os aspectos que serão utilizados pelo sistema. É o processo de aquisição do conhecimento que irá definir estes aspectos. Sendo assim, deve-se ter em mente que durante o desenvolvimento será necessário diversas vezes voltar atrás, rever decisões tomadas anteriormente, experimentar outras abordagens e reconstruir partes do sistema. Tipicamente adota-se a prototipagem rápida e o refinamento sucessivo como procedimento de desenvolvimento (SCHALKOFF, 1990), segundo 4 fases:

- 1) Definição dos objetivos funcionais e condições de teste do sistema final;
- 2) Definição da forma de representação do conhecimento a ser adotada, do procedimento de aquisição (ver seção IV.5.2) e da ferramenta de programação;
- 3) Aquisição do conhecimento e elaboração de protótipos do sistema;
- 4) Testes do sistema e validação da base de conhecimento.

V.5.2 – Processo de aquisição do conhecimento

A aquisição do conhecimento é um processo longo e complexo que normalmente se dá através de reuniões e entrevistas, envolvendo o engenheiro do conhecimento e o especialista, seguindo técnicas variadas conforme a necessidade. Trata-se do aspecto mais crítico envolvido na construção de um sistema especialista, pois dele dependem a qualidade e real utilização do produto final.

A partir de vários outros modelos (MCGRAW & HARBISON-BRIGGS, 1989) a equipe adotou a aquisição do conhecimento dividida em três fases distintas:

- 1) Estudo inicial do problema: contato inicial com o domínio em questão, início do desenvolvimento de um thesaurus com o jargão usado pelos especialistas, rastreamento dos processos de solução de problemas usados por estes especialistas, elaboração de um programa de aquisição do conhecimento (duração típica da fase: 60 dias);
- 2) A partir do programa estabelecido na fase anterior, realização de entrevistas com os especialistas buscando fazer a aquisição do conhecimento inicialmente de aspectos isolados do sistema e posteriormente dos relacionamentos entre variáveis e fenômenos (duração típica da fase: praticamente durante todo o desenvolvimento do sistema);
- 3) Validação da base de conhecimento, fase relacionada à etapa final de desenvolvimento do sistema: verificação das inconsistências na base, correções e/ou modificações sugeridas por outros especialistas, etc. Busca-se garantir que o conhecimento adquirido está correto e é bem aplicado (duração típica da fase: 60 dias).

V.5.3 – Sistema especialista e interação com unidades industriais

A elaboração com êxito de um Sistema Especialista dessa natureza requer que sejam analisados os seguintes aspectos do problema:

A concepção de um Sistema Especialista requer uma análise prévia visando definir de forma clara:

- 1) Sensores - elementos de informação do ambiente para o SE.
- 2) Atuadores - elementos de atuação do SE sobre o ambiente.
- 3) Objetivos - deve ser definido com clareza o objetivo que irá nortear as ações do SE sobre o ambiente.
- 4) Ambiente - como os Sistemas Especialistas encontram aplicação em quase todas as áreas tecnológicas, os ambientes de atuação são de natureza variada. Uma precisa

caracterização desse ambiente essencial para se configurar adequadamente um SE, tornando possível inclusive apontar os limites de interação do SE com o ambiente, entendendo-se como interação o conjunto dos elementos de informação e atuação entre SE e ambiente, definidos em (1) e (2). Essa definição é essencial para a se aquilatar a viabilidade de se alcançar o objetivo definido em (3).

Os diversos ambientes são caracterizados a partir da definição de suas seguintes características :

- **Acessibilidade** – um ambiente é dito acessível se as informações fornecidas pelo conjunto de sensores permite definir com exatidão e de forma completa o estado em que o sistema ou ambiente se encontra. Em outras palavras, um ambiente é considerado acessível se todas as mudanças que nele ocorrem impliquem em uma alteração relevante em relação à consecução do objetivo definido e são transmitidas para o SE.
- **Determinístico ou não determinístico**– um sistema é dito determinístico se uma vez definido o seu estado atual o próximo estado fica definido pelas ações implementadas pelo SE no ambiente. Isso equivale a afirmar que conhecendo-se o estado atual e as atuação do SE pode-se determinar com certeza o próximo estado.
- **Episódico ou não episódico** – um ambiente episódico caracteriza-se pela independência entre eventos distintos constituídos pela seqüência percepção/atuação de um SE. Cada episódio é caracterizado como um evento isolado, não interferindo em episódios subseqüentes.
- **Estático ou dinâmico** – um ambiente é caracterizado como estático quando permanece inalterado ao longo do tempo decorrido em um ciclo percepção/análise/atuação de um SE. Caso contrário o sistema é dito dinâmico.
- **Discreto ou contínuo** – um ambiente de natureza discreta é aquele que interage com o SE através de informações discretizadas, sendo por analogia contínuo se essas informações forem funções contínuas.

Ainda segundo os autores RUSSEL & NORVIG (1995), adotando-se o critério classificatório descrito, Sistemas Especialistas para controle de unidades de refino poderiam ser considerados como SE interagindo com um ambiente não acessível, não determinístico, não episódico, dinâmico e contínuo. Esse quadro é o que representa o maior grau de complexidade, caso se considere como objetivo para o SE o controle otimizado de toda a rotina operacional de uma unidade de refino.

CAPÍTULO VI

O SISTEMA ESPECIALISTA

VI.1 – TECNOLOGIAS DESENVOLVIDAS PARA MONITORAÇÃO E CONTROLE DA CORROSÃO

Para o desenvolvimento do SE existiam diversas lacunas tecnológicas com relação à monitoração e controle da corrosão, aqui são apresentadas as tecnologias desenvolvidas no escopo deste trabalho visando solucionar estes problemas.

VI.1.1 – Área de tratamento de gases DEA

- **Monitoração da corrosão**

Como apresentado no item II.2 o processo corrosivo no fundo da Torre Regeneradora de DEA é caracterizado pela ocorrência de corrosão generalizada e localizada (pites e alvéolos) além de corrosão por trincas. A região que trabalha com DEA pobre é a mais sensível à ocorrência destes processos corrosivos, pois o baixo teor de H_2S dificulta a formação de um filme protetor de sulfeto de ferro. Utiliza-se para monitoramento *on line* do processo corrosivo nesta unidade duas técnicas, a resistência elétrica e a resistência à polarização. A resistência elétrica, embora apresente bons resultados possui o inconveniente de apresentar resultados com um retardo de até vinte e quatro horas após a efetiva despassivação da unidade e como conseqüência o início do processo corrosivo. Na DEA certas alterações no regime de corrosividade da unidade são detectáveis pela técnica de resistência a polarização (ETTER, 1995, CORREA et al., 1996 e 1991). No entanto, a grande oscilação do sinal leva a indicações falsas do estado de corrosividade da unidade.

Nesta região da unidade o filme passivo possui características tão marcantes que após as mudanças operacionais, com o intuito de gerar passivação ou despassivação, pode-se verificar visualmente as características do filme de FeS que se forma sobre os eletrodos das sondas, ou no caso contrário, constatar a destruição deste filme de FeS. Como o processo corrosivo se caracteriza inicialmente pela quebra de um filme passivo e posterior corrosão generalizada a técnica de ruído eletroquímico para monitoramento deste processo corrosivo apresentou-se como uma boa alternativa. Neste caso pode-se identificar estas mudanças superficiais antes mesmo do processo corrosivo começar a

acontecer em escala apreciável. Trata-se de uma técnica na qual a resposta é rápida (em torno de uma hora) quando comparada com a resistência elétrica e os equipamentos e sondas são simples e de custos acessíveis. Durante a realização de ensaios de campo foram induzidas modificações no estado de corrosividade da unidade, com o acompanhamento de medidas eletroquímicas de flutuações de potencial e de corrente em sondas de três eletrodos de 8 cm² de área. Utilizou-se um analisador dinâmico de sinais HP-3560 para coleta, análise dos dados (BAPTISTA et al, 1995b, BAPTISTA, 2000b, CORREA, BAPTISTA, et al. 1996). Estas medidas foram realizadas em paralelo a alterações nos seguintes parâmetros de processo:

- vazão de gás na planta de amina, que eleva ou diminui os contaminantes proveniente da UCCF;
- teor de cianeto no gás proveniente da UCCF, o aumento do cianeto livre leva a quebra do filme passivo de FeS;
- vazão de vapor no reboiler eleva ou diminui a temperatura do fundo da torre regeneradora.

Os resultados foram plotados segundo sua densidade espectral de potência DEP. Na **figura 16** pode-se observar a DEP quando há um aumento de 5% no fluxo de vapor do reboiler. Na **figura 17** observa-se as DEPs quando ocorre um incremento de 10 % da vazão de gás proveniente da UCCF. Pode-se também observar a DEP quando há um incremento de 0,2 para 0,32 % em peso do teor de nitrogênio na carga da UCCF (**figura 18**). O próximo passo foi examinar o efeito do fluxo de vapor quando o teor de nitrogênio orgânico no gásóleo foi mantido elevado, acima de 0,3 % em peso. A **figura 19** mostra que após a destruição do filme passivo pelo elevado teor de cianeto o processo corrosivo continua mesmo diminuindo-se o fluxo de vapor, ou seja, aumentando o teor de H₂S na DEA pobre.

Cabe salientar que a utilização de sinais representados no domínio da frequência, através de sua respectiva Densidade Espectral de Potência envolveria a utilização de uma instrumentação sofisticada de operação complexa, assim como, de interpretação de resultado também complexa. Exigiria ainda a execução de uma etapa adicional de trabalho para compatibilizar os sinais de saída destes instrumentos com o sistema digital de controle distribuído (SDCD) da unidade.

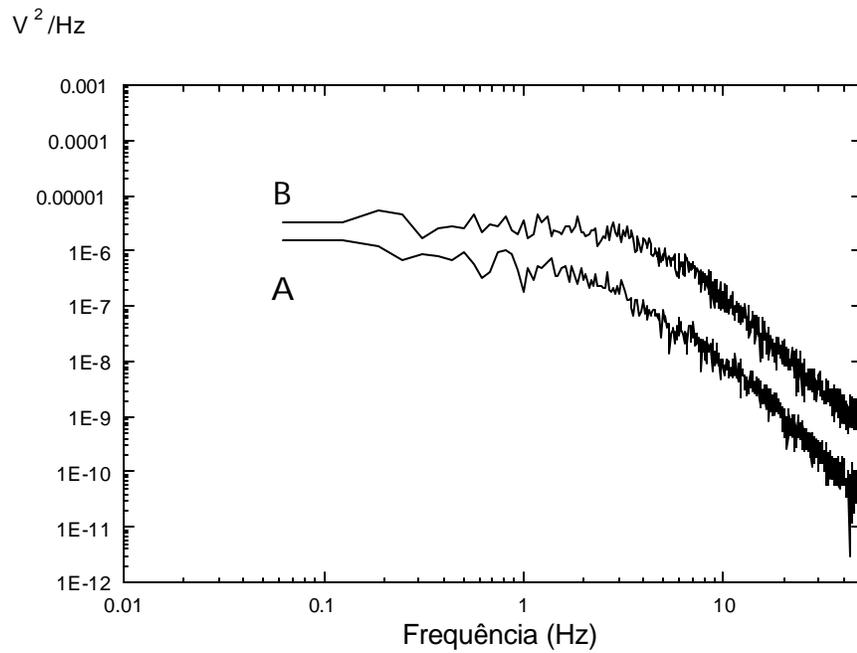


Figura 16 – Curva DEP com baixo (Curva A) e alto fluxo de vapor no reboiler (Curva B).

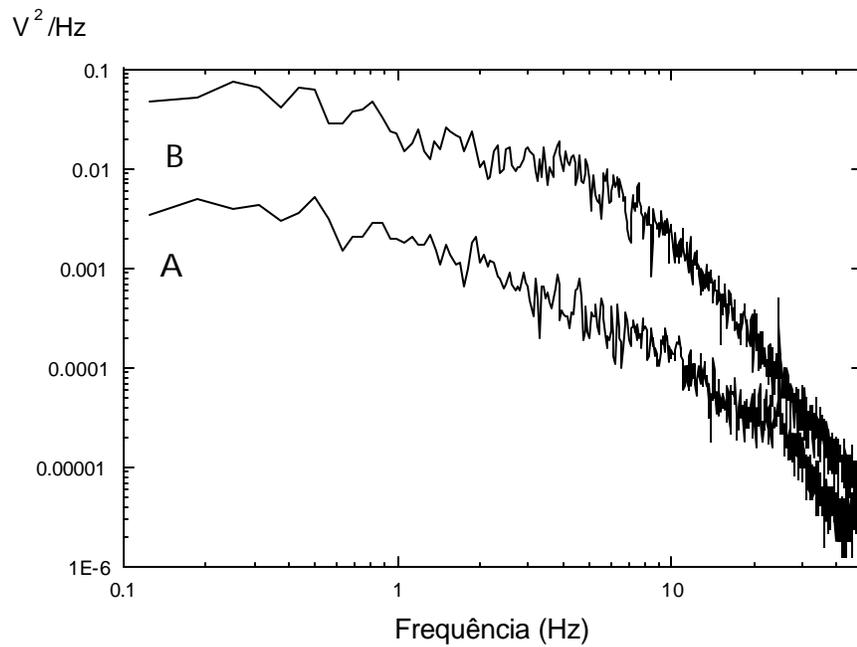


Figura 17 – Curva de DEP para baixa (Curva A) e alto (Curva B) fluxo de gás na unidade.

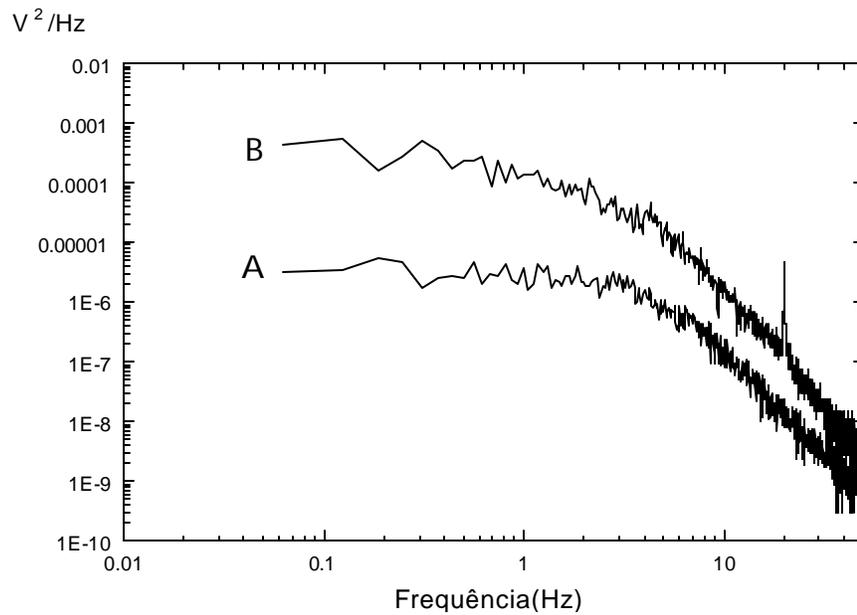


Figura 18 – Curva de DEP para baixa (Curva A) e alto teor de cianeto (Curva B) no gás de alimentação da unidade de DEA

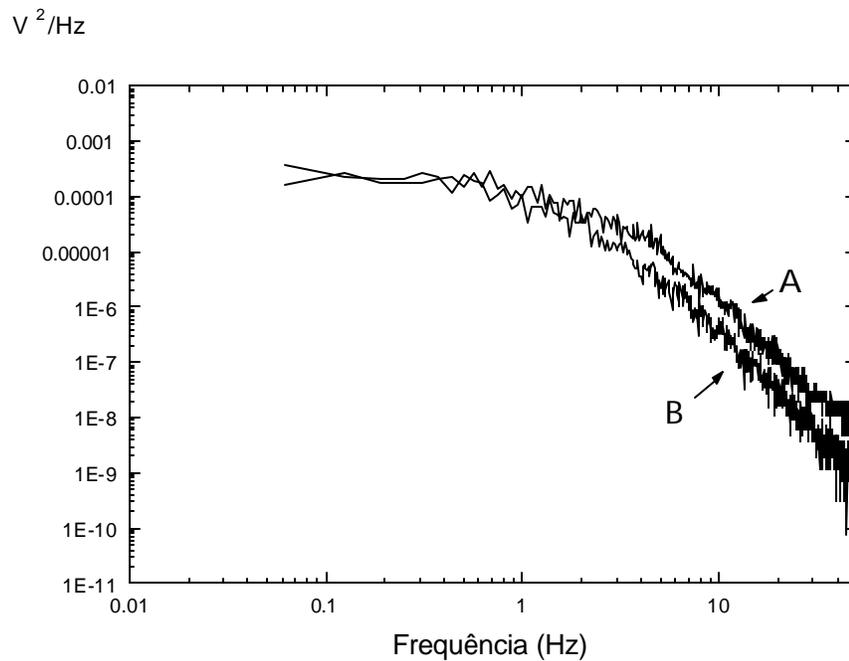


Figura 19 – Curva de DEP para baixa (Curva A) e alto (Curva B) fluxo de vapor no reboiler com alto teor de cianeto no gás.

Todos experimentos realizados indicaram que a região de baixa frequência apresenta variações significativas com a mudança do estado de corrosividade da unidade. Sendo assim, após uma análise de alternativas, identificou-se a possibilidade de se utilizar às flutuações de potencial e de corrente não sob a forma de sua DEP, mas sim através da correlação entre os desvios padrão dos dois sinais, definindo-se uma grandeza com a dimensão de resistência, denominada resistência ao ruído R_n , definido no capítulo III.

As medidas foram realizadas em paralelo aos experimentos de DEP utilizando-se um amperímetro de resistência nula ACM Instruments, Modelo Auto ZRA (zero resistance ammeter), controlado por software AZRA instalado em microcomputador dedicado. A frequência de aquisição de dados foi de 1 Hz.

Embora o critério baseado na análise de R_n tenha sido validado para o sistema em questão, é importante ressaltar que esta característica não pode ser generalizada e aplicada a todos sistemas eletroquímicos. Contudo, no caso específico da DEA, observou-se que se pode correlacionar quantitativamente a intensidade do processo de corrosão ao valor de R_n , o que traz grande vantagem em termos de simplicidade de rotina de monitoramento (BERTOCCI, 1997a, 1997b, BAPTISTA et al., 1999b e 2000a).

Um dos parâmetros mais crítico em relação ao controle da corrosão é temperatura de fundo da torre regeneradora (T_{fr}). Temperaturas elevadas implicam em altas taxas de corrosão devido a inibição da formação do filme passivo de FeS na DEA pobre. Este fato se deve a dois motivos principais:

- A elevação da temperatura melhora o processo de regeneração diminuindo o teor de H_2S na DEA pobre, dificultando a formação do filme passivo que se forma devido ao ataque do H_2S sobre o aço;
- A elevação da temperatura aumenta a degradação da DEA incrementando o teor de DEA fixa que apresenta um caráter corrosivo.

Na **figura 20** pode-se observar a correlação entre a temperatura de fundo na torre regeneradora (T_{fr}) e o teor de H_2S em DEA pobre durante o período de realização dos ensaios de campo. Pode-se observar que o processo de regeneração é

incrementado com a elevação da temperatura, pois o teor de H_2S decresce, o que é o objetivo do processo.

Para um controle adequado do processo corrosivo a T_{fr} máxima admitida é de $120^\circ C$, acima da qual a degradação térmica ocorre. A temperatura mínima admitida é de $117^\circ C$ abaixo da qual o processo de regeneração não é adequado. Os dados levantados em campo indicam uma faixa de temperatura de $117,4$ à $121,9^\circ C$. A tendência de operar a temperaturas elevadas ocorre quando há o aumento de vazão de gases da UCCF, levando a necessidade de maior regeneração.

Com relação ao teor de DEA fixa pode-se observar valores de 4,35 a 13,13 %p/p, indicando que realmente a temperatura de regeneração está elevada.

Na **figura 21** pode-se observar a variação da T_{fr} com o valor de ruído eletroquímico (R_n) durante a realização dos ensaios, verificou-se que a correlação entre estes parâmetros não seguiu adequadamente o que seria esperado em relação à hipótese de processo corrosivo. Este fato pode ser explicado pelo processo complexo e dinâmico que é a regeneração de DEA onde existe a correlação com diversos outros parâmetros que aqui não estão sendo levados em conta. Este é um dos motivos principais em se utilizar a tecnologia de SE onde não necessitamos de equações matemática fechadas e sim de conhecimento e tendências. Se esta correlação matemática existisse poderia ser utilizado um software de controle com um algoritmo definido.

Embora nesta fase inicial os dados não apresentassem uma correlação totalmente definida, pode-se estabelecer valores empíricos de limites para a monitoração do processo corrosivo. Estes valores foram utilizados para confecção da base de conhecimento do SE. Foi utilizado com esta finalidade todo o conjunto de medidas realizadas tanto de R_n quanto de DSP. Nestas medidas foram identificados dois patamares para os valores de R_n (BAPTISTA et al., 1999c e 2000a) um abaixo de 50 Kohms e um outro acima de 100 Kohms. Pode-se a principio definir os patamares abaixo:

- Acima de 100 Kohms, considerado como passivo;
- Entre 100 e 50 Kohms, considera-se como moderadamente corrosivo;
- Abaixo de 50 Kohms, corresponde a uma taxa de corrosão elevada.

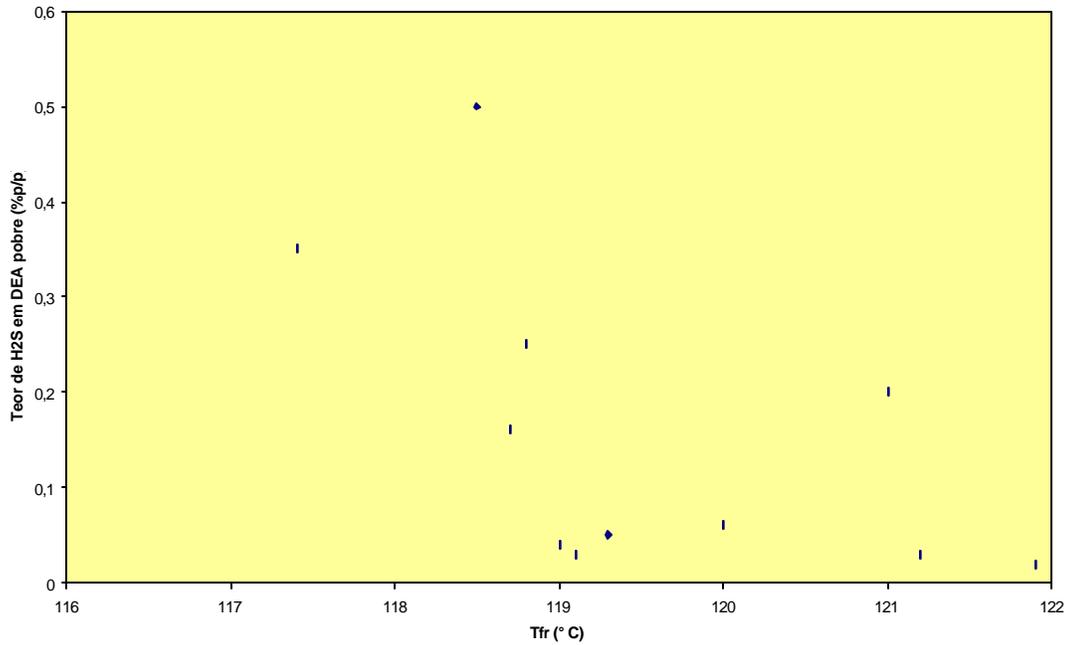


Figura 20 – Gráfico de temperatura de fundo da torre regeneradora (Tfr) versus teor de H₂S em DEA pobre determinada por análise química.

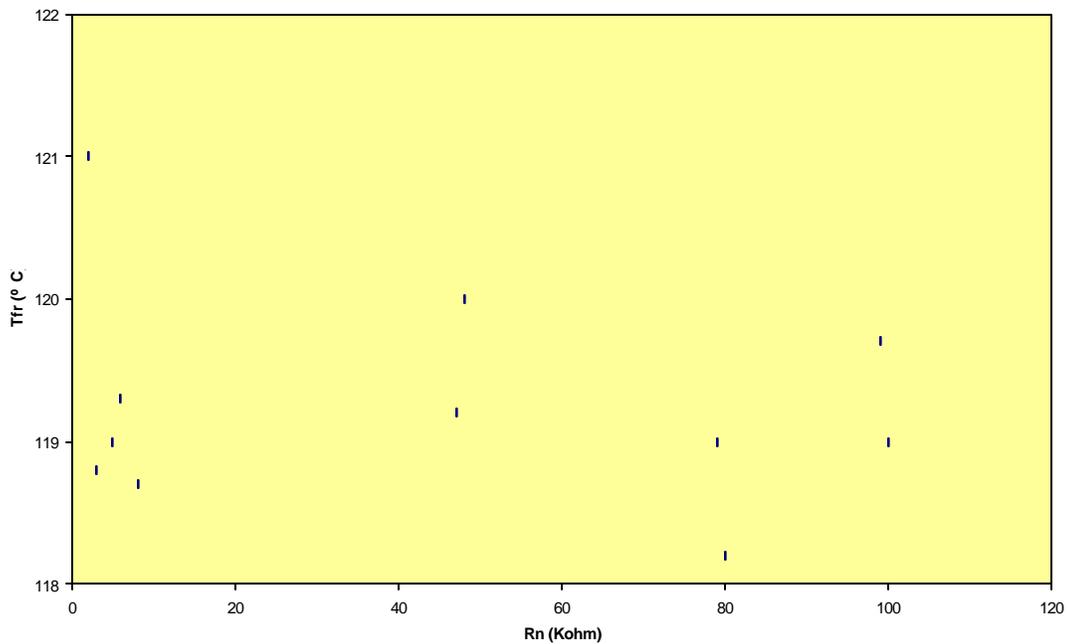


Figura 21 – Gráfico de ruído eletroquímico (Rn) versus temperatura de fundo da torre regeneradora (Tfr).

Considera-se, portanto que a avaliação de corrosividade baseado em Rn pode ser implementado de forma definitiva, em campo, através de uma instrumentação dedicada. No caso, um amperímetro de resistência nula que foi instalado no campo ao lado da unidade de processo. Este amperímetro é alimentado pela linha de instrumentação 24 V CC, possui ajuste automático de entrada de potencial e corrente e saída em *loop* de 4-20 mA. É equipado com barreira de isolamento na entrada e saída e foi acondicionado em recipiente a prova de explosão. Em paralelo a sonda para ruído eletroquímico foi instalada uma sonda para resistência elétrica que também é adequada para esta monitoração. Embora com o tempo de resposta mais lento, esta técnica serviu para referendar a técnica de ruído eletroquímico. No SE é possível varrer o banco de dados do PI para frente ou para trás e assim comparar medidas com tempos de resposta diferentes. O ponto monitorado para a instalação do sistema especialista é a saída do refervedor que é um ponto onde a DEA pobre deixa a torre regeneradora e apresenta as características mais corrosivas (**figura 6**).

Outro ponto de processo corrosivo importante na unidade de DEA ocorre no vaso de topo da torre regeneradora. Nesta região ocorre corrosão ácida por ciclo de concentração de sulfeto de hidrogênio. Como esta forma de corrosão leva a perda de massa, a técnica RE é adequada. O controle da corrosão por concentração ácida neste ponto via SE foi desenvolvido e implementado. Quando a taxa de corrosão eleva-se acima de um certo valor (0,13 mm/ano) é gerada uma instrução para realizar a purga do vaso, evitando-se desta forma o ciclo de concentração ácida e, por consequência, a corrosão por perda de massa e o trincamento pelo hidrogênio. Normalmente o operador não realiza esta purga rotineiramente, apenas o alarme acoplado ao sensor *on line* de taxa de corrosão poderá informar exatamente a hora em que esta operação deve ser realizada.

A instalação do sensor de RE foi realizada na saída do vaso. Neste ponto ocorre o processo corrosivo mais intenso segundo observações da equipe de corrosão da refinaria ao longo dos anos. Embora a técnica de RE seja utilizada comercialmente a monitoração e controle da corrosão aqui descrita é uma inovação tecnológica. Normalmente o controle do processo corrosivo neste ponto se dá pela utilização de materiais nobres de alto custo, como, por exemplo, o titânio.

VI.1.2 – Área de lavagem de gases (Área Fria)

- **Monitoração da corrosão**

Na área fria, como já apresentado no item II.2, o processo de deterioração se caracteriza pela quebra de um filme passivo e entrada de hidrogênio no material. A diferença principal quando comparada a DEA é a de que as taxas de corrosão generalizada e localizada neste caso são desprezíveis. Portanto para monitorar esta região da unidade a técnica mais adequada é a de permeação de hidrogênio, utilizando-se um sensor de hidrogênio de resposta rápida. A técnica de RE não é adequada neste caso.

Durante a realização de ensaios de campo foram realizadas modificações no estado de corrosividade da unidade que foram acompanhadas pelas técnicas de ruído eletroquímico e resistência à polarização. Os pontos monitorados neste estudo foram a bota do vaso inter estágio e um reator acoplado ao vaso de alta pressão. Em ambos os casos não foram observados padrões reprodutíveis por estas técnicas. Considera-se, portanto que estas técnicas não são adequadas para esta monitoração. Isso deve-se ao fato de que em alguns sistemas R_n é um parâmetro dependente da frequência.

Devido a problemas operacionais não pode-se utilizar a bota do vaso de alta pressão que é o ponto mais indicado para a monitoração, uma vez que a maior concentração de cianeto ocorre em alta pressão. Assim sendo, optou-se pela utilização de um reator que permanece acoplado a unidade no vaso de alta pressão (**figuras 2 e 22**). Este reator trabalha na mesma pressão da unidade neste ponto, permitindo a circulação do meio corrosivo, a injeção de produtos químicos, além de possuir entrada para três sondas de monitoração. O material de confecção do reator foi o aço inox 316.

Uma alternativa de análise complementar desenvolvida envolve o acompanhamento da evolução do valor médio do potencial de corrosão medido contra um eletrodo de referência real (Iazaram) ou virtual, no caso, o aço inox 316. Como o eletrodo de Iazaram (eletrodo de Ag/AgCl encapsulado em teflon poroso) apresentou diversos problemas de vazamento em campo comprometendo sua confiabilidade, considerou-se a melhor opção a utilização de um eletrodo de referência virtual de aço inox 316. Utilizou-se para realização dos ensaios o reator mencionado acima (**figura 22**)

no qual introduziu-se uma sonda de três eletrodos. Após a equalização da pressão do equipamento de processo com o reator pode-se acompanhar o potencial durante oito ciclos de passivação e despassivação, pela introdução de cianeto na água ácida com características passivantes. Utilizou-se para acompanhar estas medidas um amperímetro de resistência nula da ACM, modelo AutoZRA. Observou-se que para potenciais de -75 mV (em relação ao eletrodo de aço inox 316) ou mais nobres, o aço carbono, material em que a unidade é confeccionada, encontra-se no estado passivo. Para potenciais de -220 mV ou mais negativos a unidade encontra-se no estado ativo, ou seja, é possível entrada de hidrogênio no material. A utilização de um eletrodo de referência virtual de aço inox foi proposto no escopo deste trabalho pois entende-se que o aço inox encontra-se passivo em água ácida em qualquer situação, com e sem cianeto. Assim sendo, quando o aço carbono está no estado passivo seu potencial aproxima-se do potencial do aço inox. Quando o aço carbono está ativo o potencial se desloca para valores mais negativos quando comparado com o aço inox, o referência virtual (BAPTISTA, 1999b, 2000b). Os primeiros resultados obtidos com esta técnica foram no escopo deste trabalho e posteriormente referendados e aprofundados com trabalhos desenvolvidos em uma tese de mestrado (CHAVEZ, 2000) e outra de doutorado em curso (GUEDES, 1999 e 2001b).

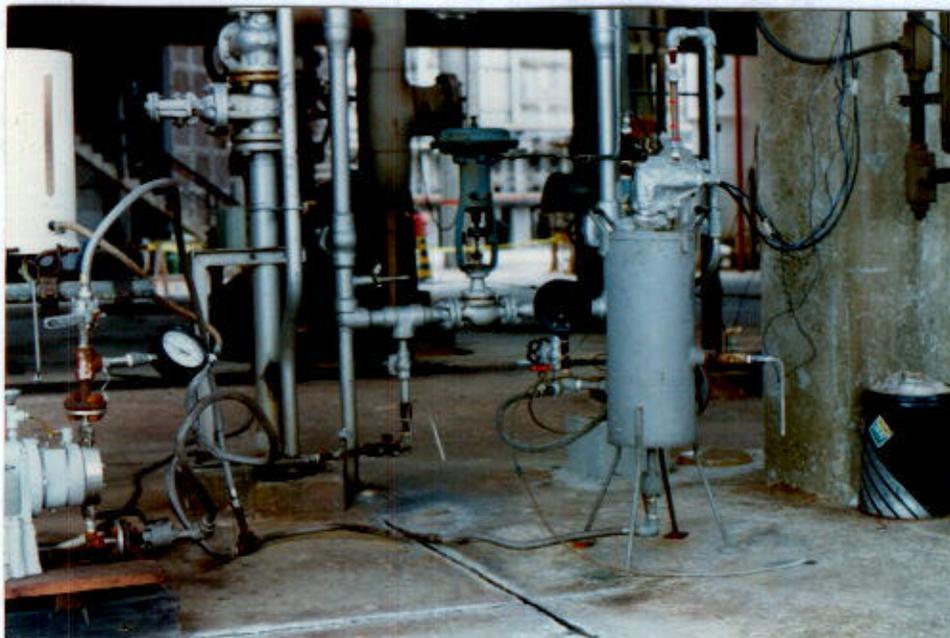


Figura 22 – Reator de teste interligado ao vaso de alta pressão.

Ensaio em autoclave com medição de potencial em paralelo com medição de fluxo de hidrogênio indicaram potenciais mais nobres que -120 mV para o estado de

permeação de hidrogênio e mais ativo que -150 mV para entrada de hidrogênio no material, aqui utilizou-se também um eletrodo de referência virtual de aço inox (CHAVEZ, 2000). Da mesma forma ensaios realizados em laboratório indicaram potenciais da ordem de -200 mV em relação ao referência de inox na presença de cianeto, na ausência de cianeto este potencial permanece em torno de zero (GUEDES 1999).

Como já enfatizado anteriormente, nesta região da planta o mais indicado é a utilização de um sensor de permeação de hidrogênio de resposta rápida, pois como o processo corrosivo está associado à quebra do filme passivo e posterior penetração de hidrogênio no material. Neste caso pode-se ter uma resposta mais confiável no desenvolvimento do sistema de monitoração definitivo. Numa fase inicial de testes de campo utilizou-se sensor de hidrogênio construído segundo o esquema apresentado anteriormente (**figura 10**). Durante estes testes, os sensores apresentaram diversos problemas operacionais relacionados a vazamentos constantes da solução interna. Estes vazamentos ocorrem devido ao aumento da pressão no interior da célula como consequência da geração de hidrogênio gasoso. Este hidrogênio é o produto de uma oxidação parcial do hidrogênio atômico, gerado na superfície externa do aço em contato com o meio corrosivo, pois a eficiência de oxidação do sistema não é capaz de leva-lo a H^+ . O curto intervalo de tempo de operação inviabilizou a utilização desta célula em campo num sistema definitivo de monitoração da corrosão.

Para operação do sistema especialista foi instalada na bota do vaso de alta pressão uma sonda de três eletrodos para acompanhamento do potencial e uma célula de permeação de hidrogênio de resposta rápida (**figura 11 e 12**). Neste caso o amperímetro de resistência nula utilizado para medição de potencial é idêntico ao utilizado na DEA, já descrito anteriormente. A célula de resposta rápida que foi instalada é a Multitest. Esta célula apresentou bons resultados em ensaios de campo e de laboratório, e foi descrito no item III.2.3. O controle desta célula é realizado por intermédio de um potenciostato de campo, onde correntes da ordem de $0,5 \mu A/cm$ (a espessura neste caso é de $0,17$ cm) ou menores estão relacionadas a corrente de passivação. Acima deste valor está ocorrendo permeação de hidrogênio no aço. Este tipo de célula está sendo utilizado pela primeira vez com esta finalidade.

A determinação da quantidade de cianeto livre presente em águas de processo, como por exemplo, na água ácida da região de separação de gases de unidades de craqueamento catalítico fluído, também é fundamental para a avaliação e monitoração

do processo corrosivo. É este composto iônico que determina a cinética do processo corrosivo dos equipamentos nesta unidade, sendo que esta se inicia em concentrações que variam de 10 a 20 ppm de cianeto livre. Diversos métodos de análise química quantitativa deste composto apresentam erros na determinação de teores reais, seja devido a amostragem seja devido a presença de interferentes neste meio extremamente complexo. A determinação do teor de CN pode ser realizada através de diversos métodos, em campo utiliza-se o *Spot Test* e em laboratório utiliza-se as técnicas de difração de íons, espectrográficos e outros. A quantificação do CN através de sensores de íon seletivo não pode ser empregada devido à complexidade do meio, com muitos íons interferentes. O *Spot Teste* é qualitativo e determina a presença ou não do CN, não sendo, portanto adequado para uma avaliação do processo corrosivo.

No escopo deste trabalho (BAPTISTA et al, 1999a) foi desenvolvido um método para análise de cianeto livre em água ácida. As principais características deste método são a simplicidade de análise e o esquema de amostragem, que evita que a água ácida se deteriore e contamine devido aos seguintes aspectos:

- A água ácida é coletada de um vaso de alta pressão, assim sendo, quando passa para pressão atmosférica perde diversos gases dissolvidos (sulfeto de hidrogênio, amônia, ácido cianídrico, etc), modificando por conseqüência sua composição química e pH;
- O ambiente no interior do vaso de alta pressão apresenta um baixo potencial redox, uma vez que não possui oxigênio, normalmente ao se coletar a amostra há a contaminação pelo oxigênio.

A perda de cianeto na forma gasosa causaria um erro direto de análise, mas esta perda seria pequena se o pH da água ácida amostrada fosse mantido elevado, em valores acima de nove. A contaminação da água ácida pelo oxigênio poderia causar erros significativos na determinação do cianeto livre, conforme as equações a seguir:



Neste método utilizam-se dois frascos lavadores com soluções específicas para coleta seletiva. Embora o ponto de amostragem seja o mesmo a coleta torna-se seletiva, pois cada frasco contém uma solução diferente, cada qual reagindo seletivamente com a água ácida e impedindo que as reações de deterioração ocorram. Após se purgar a linha de amostragem com a água ácida, conecta-se esta linha a um frasco lavador. O frasco lavador permite que a solução de processo seja coletada diretamente no seio da solução contida em seu interior. No primeiro frasco coleta-se a água ácida sob uma solução de cloreto de zinco. A solução resultante apresenta coloração branca leitosa característica de sulfeto de zinco formado. A segunda coleta é feita sob uma solução de polissulfeto de coloração castanha.

O teor de zinco na solução de cloreto de zinco é calculado em excesso para reagir com todo o sulfeto presente. Precipitando-se todo o sulfeto presente evita-se que as reações representadas nas equações de VI.1 à VI.4 ocorram, e consegue-se manter a solução com a concentração real de tiocianato existente no vaso. A solução de polissulfeto, obtida a partir da reação entre sulfeto de sódio e enxofre em solução de hidróxido de sódio, é também calculada em excesso de forma que promova a conversão à tiocianato de todo cianeto livre presente no meio, impedindo qualquer perda de cianeto na forma de HCN para a fase gasosa. O pH elevado ajuda a evitar estas perdas.

As concentrações de tiocianato para cada amostra são obtidas utilizando-se a técnica de espectrofotometria de absorção molecular. A diferença entre o tiocianato total e o presente inicialmente, transformado em concentração de cianeto livre, fornece o teor de cianeto livre.

Este método evita os erros em que incorrem outros métodos disponíveis atualmente, a saber:

- elimina significativamente as interferências geradas pela presença de sulfeto no meio analisado;
- discute a importância de uma amostragem bem feita, ou seja, a importância de se purgar previamente a linha de amostragem e em seguida retirar amostra

diretamente no seio das soluções de coleta (solução de cloreto de zinco e solução de polisulfeto), a fim de se evitar as reações de degradação da amostra;

- utiliza o cloreto de zinco ao invés de acetato de zinco, a utilização do acetato de zinco leva a erros elevados nos teores de cianeto livre (valores menores) e torna a análise muito demorada devido ao processo de filtração;
- as análises podem ser realizadas rapidamente, no intervalo de uma ou duas horas, tornando possível a tomada de decisões operacionais, outra vantagem seria o menor custo dos equipamentos de análise.

Outro processo corrosivo importante na área de lavagem de gases ocorre no topo da torre fracionadora. Nesta região a corrosão ocorre por condensação de ácido, principalmente ácido clorídrico. Como este processo corrosivo leva a perda de massa, a técnica RE em princípio é adequada. O controle da corrosão neste ponto é conseguido pela adequação da concentração de cloreto na carga e/ou via injeção de inibidor somado a injeção de água. O sistema especialista possui um módulo desenvolvido para esta região, este módulo não foi implementado, pois a RLAM – unidade de teste - não possuía os pontos para instalação da sonda e utiliza permutadores de calor com feixes de latão e não *air cooler* com feixe de aço carbono, material para o qual foi definida a base de conhecimento neste caso. Embora a técnica de RE seja utilizada comercialmente a utilização neste ponto representa também uma novidade tecnológica, pois trata-se de monitoração da corrosão que ocorre por condensação ácida. Neste caso o principal não é necessariamente a técnica e sim o tipo de sensor e principalmente sua localização na planta. Esta localização é proveniente de um levantamento ao longo dos anos dos principais segmentos do feixe do *air cooler* onde há a ocorrência deste processo.

- **Controle da corrosão**

Conforme apresentado no item II.3 existia uma lacuna tecnológica em relação ao controle da corrosão na área fria da UCCF. Considerando-se as dificuldades apresentadas pelos sistemas de controle do cianeto em água ácida e a importância deste controle para se processar gás-óleo com elevado teor de nitrogênio aparecia como prioridade deste trabalho o desenvolvimento de um método mais adequado em termos técnicos e econômicos. Com o objetivo de sanar esta lacuna foi desenvolvida e patenteada pela Petrobrás uma nova tecnologia (PETROBRAS, 1998, BAPTISTA, 1999b, BAPTISTA, 2000b, CORREA, BAPTISTA et al., 1998 e 1999). Numa primeira etapa parte

da água ácida efluente da planta é recirculada. Esta água se encontra normalmente a pressão atmosférica e em equilíbrio com o sistema de queima de gases da planta. A recirculação é feita desta região para a região de captação das bombas injetoras, como pode ser observado no diagrama da **figura 2**. A água ácida é rica em H_2S e NH_3 e em função do elevado teor de NH_3 , o pH é elevado, e, por consequência, o H_2S se encontra dissociado em HS^- e S^{2-} .

Nesta linha é injetado o peróxido de hidrogênio que prontamente reage com o HS^- e o S^{2-} quando o pH é mais elevado. Como produto principal desta reação é produzido o polissulfeto que é injetado na planta juntamente com a água de lavagem neutralizando o cianeto presente. Além disso, os ions S_x^- promovem a formação de triolita e pirrotita ao invés de kansita, tornando a camada passivadora muito mais densa e protetora (CORREA, BAPTISTA, 1999). Este sistema elimina os diversos inconvenientes apresentados pela injeção direta de polissulfeto por um sistema de dosagem do produto comercial. Foi desenvolvido um projeto de engenharia visando a utilização do peróxido de forma segura. As reações discutidas já foram apresentadas anteriormente, equações VI.1 à VI.4, nas equações VI.1 e VI.2 o oxigênio é proveniente da decomposição do peróxido de hidrogênio:

O peróxido apresenta alta reatividade comparando-se ao oxigênio do ar, por consequência as reações ocorrem em alta velocidade e com rendimento elevado na produção do polissulfeto. O peróxido não apresenta limite de solubilidade na solução como o ar e as reações se dão entre compostos na fase líquida. Outro fato que cabe salientar é que o meio em que é injetado o peróxido de hidrogênio é bastante redutor, o que facilita a oxidação das espécies presentes. Assim sendo, o sistema de injeção e controle do peróxido é mais simples, seguro e econômico. Também não apresenta os problemas de cristalização, entupimento e de dosagem apresentado pelo polissulfeto, quando utilizado como produto pronto.

O polisulfeto neutraliza o cianeto conforme a equação VI.4, sendo que esta neutralização é mais eficiente que a injeção de inibidor. No caso do inibidor para que o processo seja eficaz deve ocorrer a formação de um filme de inibidor sobre o aço, no entanto, como o meio é muito complexo há uma competição pelo inibidor entre o meio e o aço, este fato leva a necessidade da utilização de altas concentrações de inibidor.

Além disso, com o emprego do peróxido, é possível redimensionar-se a quantidade de água de lavagem a ser injetada na unidade, reduzindo-se esta quantidade a valores requeridos pelo processo exclusivamente, eliminando-se o adicional de água requerido para o controle do cianeto.

Além da efetividade no controle da corrosão por cianeto, e do aspecto econômico de seu emprego, o peróxido apresenta outras características importantes, como ser inócuo em relação ao meio ambiente, pois não produz qualquer resíduo. O fato do volume utilizado ser maior do que o estequiométrico para a neutralização do cianeto, contribui na melhoria da água ácida, pois esta quantidade é consumida na oxidação de outros poluentes importantes do ponto de vista ambiental, tais como os fenóis. Este método tem auxiliado também a enquadrar os afluentes industriais em relação ao teor de cianeto.

O processo de injeção de peróxido foi testado em escala piloto e autoclave (BAPTISTA, 1999b, CORREA, BAPTISTA et al., 1998 e 1999, CHAVEZ, 2000) podendo-se observar uma queda expressiva das correntes de permeação e melhora das características do filme passivo.

VI.2 – Variáveis do Sistema

VI.2.1 – DEA

Na **tabela 2** pode-se observar as variáveis de controle da corrosão no fundo da regeneradora de DEA e para o topo da regeneradora, estas foram divididas em *off line* e *on line*. As variáveis *on line* serão adquiridas diretamente da unidade em tempo real. As variáveis *off line* são transferidas para o PI do software de controle do laboratório por meio de uma rotina dedicada. No caso da resistência elétrica a aquisição é *on line*, mas o valor de taxa de corrosão se refere a uma perda de massa acumulada num período de tempo. O tempo de retardo irá depender da sensibilidade do sensor e da taxa de corrosão da unidade. Abaixo é apresentado um resumo de operação de cada variável no sistema e de onde o conhecimento provém:

a – Ruído eletroquímico – indica a integridade ou não do filme protetor de sulfeto de ferro (desenvolvimento neste trabalho);

b – Recirculação – esta variável indicará se a unidade está operando ou não (equipe de operação da refinaria);

c – Temperatura de fundo da regeneradora – esta temperatura é a responsável pela regeneração da DEA, mas, se muito alta, pode degradá-la (literatura);

d – Temperatura de vapor no Reboiler – é a responsável pela temperatura do fundo da regeneradora (equipe de operação da refinaria);

e – Concentração de DEA fixa – é dividida em DEA contaminada e DEA degradada. DEA contaminada é aquela formada pela reação com ácidos fortes e oxigênio, a DEA degradada é aquela que teve sua molécula quebrada gerando geralmente ácidos orgânicos. A DEA contaminada pode ser regenerada, aquela formada, por exemplo, pela reação com um ácido forte pode ser regenerada pela reação com uma base forte. De modo geral a DEA fixa apresenta características corrosivas (literatura);

f – Concentração de H_2S na DEA pobre – tem que ser maior do que um certo valor, pois ajuda a passivar o aço carbono (literatura);

g – Concentração de DEA – a DEA é um composto não corrosivo e abaixo de um certo limite compromete a operação da unidade por diminuir a eficiência de remoção do H_2S . Abaixo deste limite também ocorre um aumento da corrosividade (literatura);

h – Concentração de sólidos em suspensão – possui poder abrasivo o que ajuda a remover o filme de sulfeto de ferro despassivando a unidade (literatura);

i – RE no refervedor – mede a taxa de corrosão acumulada em um período no fundo da torre regeneradora (literatura fundamentos e equipe de corrosão da refinaria localização da sonda);

j – RE no topo da torre regeneradora – mede a taxa de corrosão acumulada no topo da regeneradora (literatura fundamentos e equipe de corrosão da refinaria a localização da sonda);

As análises químicas seguem uma rotina em cada refinaria e esta rotina é implementada na base de conhecimento. Existem regras para solicitar as análises quando a rotina não for obedecida.

Tabela 2 – Parâmetros de monitoração e controle para DEA.

On Line	Off Line	Constantes	Valores de Referência
Ruído Eletroquímico		Corrosivo Limite Passivo	Menor que 50 K Ω Maior que 100 K Ω
Recirculação		Recirculação	(1)
Temperatura Fundo Regeneradora		Limite Superior	120 °C
Temperatura do Vapor no Reboiler		Limite Superior	125 °C
	Concentração H ₂ S em Amina Pobre	Limite Superior	7 %
	Concentração de Amina Fixa	Limite Inferior	4 %
		Limite Superior	4 %
	Concentração de Amina	Limite Inferior	20 %p/p
	Concentração de Sólidos em Solução	Limite Superior	30 ppm
	Resistência Elétrica Fundo Regeneradora	Limite Máximo	(2)
	Resistência Elétrica no Topo da Regeneradora	Limite Máximo	(2)

(1) Depende de cada unidade operacional.

(2) O valor máximo de 80 % da sonda é medido tomando como base uma escala de 1 a 1000 que se relaciona com a resistência do elemento sensor ou pela saída de 4 a 20 mA.

VI.2.2 –Área Fria

Na **tabela 3** pode-se observar as variáveis de controle para área de separação de gases e topo da fracionadora. Estas foram divididas também em *off line* e *on line*. As variáveis *on line* serão adquiridas diretamente da unidade em tempo real. As variáveis *off line* são transferidas para o PI do software de controle do laboratório por meio de uma rotina dedicada. No caso da resistência elétrica a aquisição é *on line*, mas o valor de taxa de corrosão se refere a uma perda de massa acumulada num período de tempo. O tempo de retardo irá depender da sensibilidade do sensor e da taxa de corrosão da unidade. Abaixo é apresentado um resumo de operação de cada variável no sistema e de onde o conhecimento provém:

a – Célula de Hidrogênio – o valor da corrente indica se está ocorrendo difusão de hidrogênio através do aço, para ser utilizada no auxílio do controle de processo tem de possuir uma resposta rápida (literatura);

b – Potencial de Corrosão – neste caso é um bom indicativo se a unidade está com um filme passivo formado ou não, este é o primeiro estágio para difusão de hidrogênio no aço que ocorre quando o filme passivo é destruído (desenvolvimento neste trabalho);

c – Vazão de Água de Lavagem – ajuda a eliminar o cianeto livre, controlando o processo corrosivo (literatura);

d – Vazão de Água de Recirculação – é um parâmetro importante quando utiliza-se o sistema de peróxido para o controle da corrosão (desenvolvimento neste trabalho);

e – Vazão da Carga – indica se a unidade está em operação (equipe de operação da refinaria);

f – Temperatura dos Vasos Separadores – indica se está ocorrendo uma separação adequada da água dos hidrocarbonetos leves. É importante quando se utiliza o sistema de controle por peróxido (equipe de operação da refinaria);

g - Nitrogênio total carga – petróleo com alto teor de nitrogênio tende a produzir mais cianeto livre (equipe de corrosão da refinaria);

h – Concentração de CN livre – é um indicador importante se o aço carbono está passivo ou ativo (literatura);

i - Vazão de Inibidor – o programa irá trabalhar com regras que permitem utilizar os três principais métodos de controle da corrosão, inibidor filmico, polisulfeto e injeção de peróxido (literatura e desenvolvimento);

j – Resistência Elétrica no Topo da Fracionadora – mede a taxa de corrosão acumulada em um período de tempo (literatura fundamentos e equipe de corrosão da refinaria para a localização da sonda);

I – Concentração de cloreto na carga – o teor de cloreto indica se o gasóleo é passível de gerar ácido clorídrico o que leva à corrosão no Topo da Fracionadora (equipe de corrosão da refinaria).

As análises químicas seguem uma rotina em cada refinaria e esta rotina é implementada na base de conhecimento. Existem regras para solicitar as análises quando a rotina não for obedecida.

Tabela 3 – Parâmetros de monitoração e controle para área fria

On Line	Off Line	Constantes	Valores de Referência
Célula de Hidrogênio		Limite inferior de corrente	0,5 μ A/cm
Potencial de Corrosão		Corrosivo Passivo	Menor que -220 mV Maior que - 75 mV
Vazão de água de lavagem (topo)		Limite mínimo	(1)
Vazão de água de lavagem (inter-estagio)		Limite mínimo	(1)
Vazão de água de lavagem (saída compressor)		Limite mínimo	(1)
Vazão água recirculacao		Limite Inferior	50 m ³ /dia
Vazão de carga da unidade		Limite Inferior	(2)
	Nitrogênio total carga	Concentração de Nitrogênio	(1)
	Concentração de Cianeto	Limite superior	20 ppm
	Vazão de Inibidor	Limite vazão	(3)
	Resistência Elétrica no topo	Limite Máximo	(4)
	Concentração cloreto na Carga	Limite Máximo	1 ppm NaCl

(1) Existe uma tabela embutida no programa que correlaciona o teor de nitrogênio com a qualidade da carga, ou seja, correlaciona a vazão da carga com a quantidade de água de injeção (ver **figura 30**);

(2) Depende de cada unidade operacional;

(3) o programa irá trabalhar com regras que permitem utilizar os três principais métodos de controle da corrosão na área fria, inibidor filmico, polisulfeto e injeção de peróxido;

(4) O valor máximo, 80 % da sonda é medido em uma escala de 1 a 1000 que se relaciona com a resistência do elemento sensor ou pela saída de 4 a 20 mA.

VI.3 - ARQUITETURA DO SISTEMA ESPECIALISTA

VI.3.1 – Integração entre o sistema especialista, SDCD e PI

O sistema especialista desenvolvido apresenta, pela filosofia utilizada em seu desenvolvimento, uma interação muito grande com as variáveis de processo e análises químicas relacionados ao processo corrosivo, assim como com os parâmetros oriundos da monitoração e controle da corrosão (**figura 23**).

Todos parâmetros relacionados ao processo corrosivo são obtidos pelo SE diretamente do PI. O sistema especialista opera em uma frequência ditada pela planta de processo e exigências relacionadas ao processo corrosivo, neste caso a cada uma hora. Os resultados da inferência são diagnósticos, recomendações e alarmes, além de um histórico completo. Estas mensagens chegam ao operador no mesmo console que este utiliza para gerenciar o controle de processo. O operador de posse destes dados pode agir para o controle do processo corrosivo. Estes mesmos resultados estarão disponibilizados através da rede de computadores para a equipe de corrosão, equipe de processo e outras equipes que necessitem destes dados na refinaria. Estes dados também poderão ser acessados em outras unidades industriais ou o Centro de Pesquisa, para que seja dado suporte de operação do sistema especialista quando necessário. Na **figura 24** pode ser vista a forma que estes dados são apresentados na rede de computadores. Observa-se que todos os parâmetros pertinentes ao controle da corrosão e alarmes estão dispostos de forma semelhante a apresentada no monitor do operador.

A arquitetura do SE como apresentada acima permite que sejam alcançadas as três principais premissas para o efetivo controle da corrosão:

- Integração de todos parâmetros relacionados à corrosão;
- Inferência de diagnósticos contínua;
- Interação entre a ação do operador e o conhecimento de corrosão disponível.

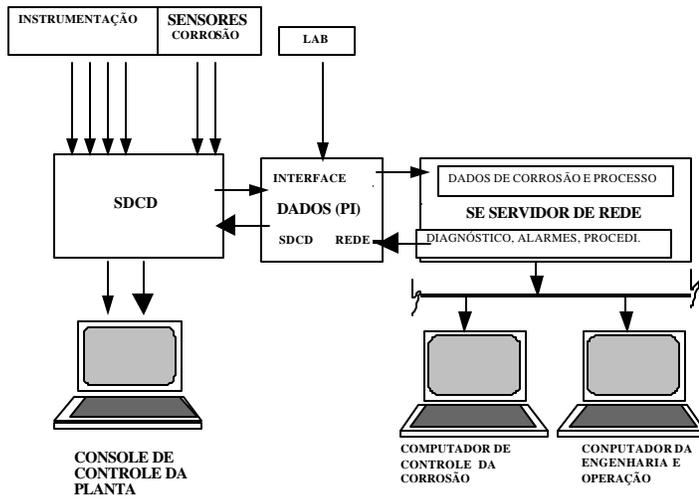


Figura 23 – Integração entre o Sistema Especialista o SDCD e PI.

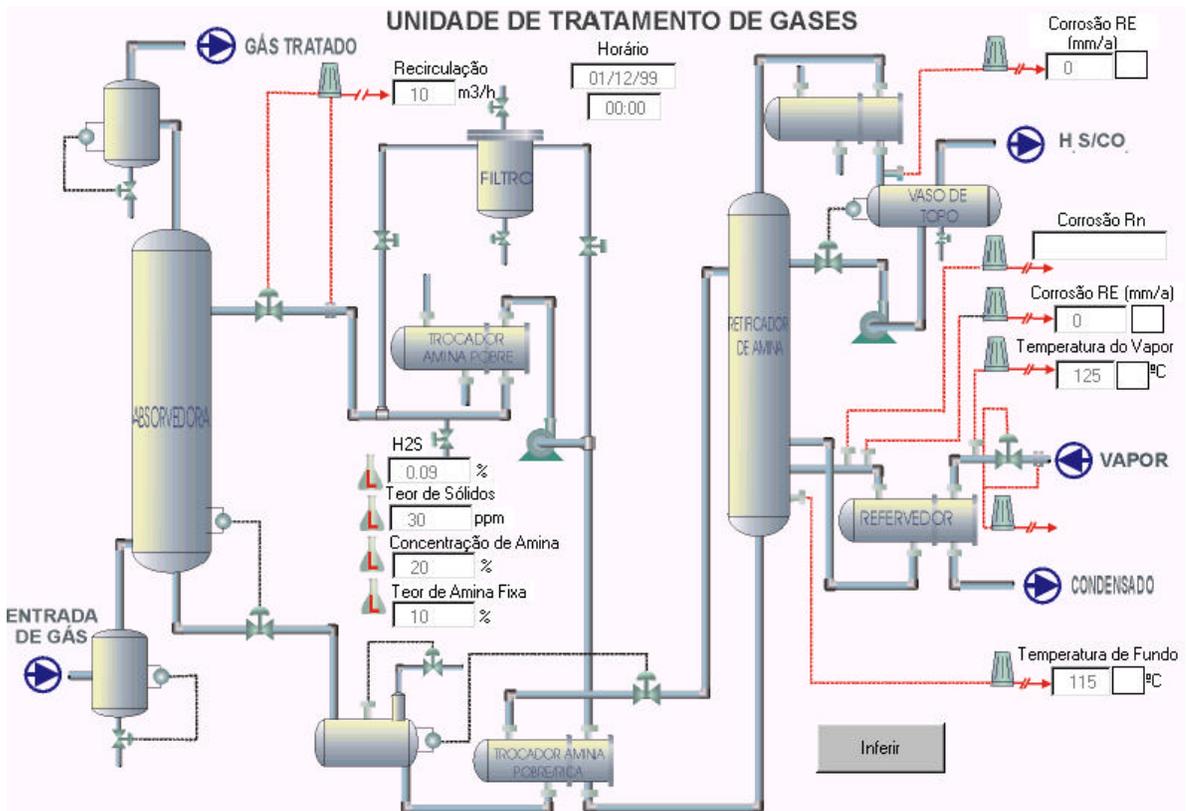


Figura 24 – Aparência da tela do Sistema Especialista na rede.

VI.4 . DO CONHECIMENTO AO SISTEMA ESPECIALISTA

V.4.1 - Introdução

O acompanhamento das variáveis de processo, análises químicas e sinais provenientes de sensores de corrosão visando o controle do processo corrosivo é uma tarefa difícil de ser realizada. Existe uma interdependência entre as diversas variáveis e seria necessário que um ou mais especialistas se dedicassem quase que em tempo integral a esta tarefa. No caso em pauta um sistema especialista é plenamente indicado, pois se trata de um problema que preenche todas as características para o desenvolvimento de um sistema deste tipo (Capítulo V).

Além da economia proveniente de se evitar a ocorrência de corrosão de equipamentos e danos que podem ocorrer ao meio ambiente devido a corrosão, o controle eficaz do processo corrosivo pode levar ao aumento da produção da unidade e melhoria da qualidade do produto final.

Neste contexto e adotando-se o critério de classificação proposto por Russel e Norvig (item V.5.3), o Sistema Especialista para controle da corrosão em unidades de refino podem ser considerados interagindo com um ambiente não acessível, não determinístico, não episódico, dinâmico e contínuo. Sendo este quadro o que apresenta o maior grau de complexidade, caso seja considerado como objetivo o controle otimizado de toda rotina operacional.

O sistema especialista que foi desenvolvido é pioneiro em diversos aspectos:

- Não existe este tipo de sistema para unidades de craqueamento catalítico fluido;
- Utiliza técnicas não convencionais para monitoração em campo, como por exemplo, o ruído eletroquímico;
- Permite verificar a consistência dos diversos sensores *on lines* com as variáveis operacionais e análises químicas o que diminui muito a probabilidade de um diagnóstico falso.

Os principais pontos de monitoração e controle da corrosão definidos são:

- Topo da coluna fracionadora da UCCF;
- Região de alta pressão da área de separação de gases da UCCF;
- Topo da torre regeneradora de DEA;
- Funda da torre regeneradora de DEA.

O sistema é modular o que permite sua instalação independente nas quatro regiões acima citadas. O sistema foi desenvolvido em base de conhecimento, cuja função principal será de diagnóstico, recomendações operacionais e alarmes. Este programa avalia continuamente o processo corrosivo e sua inter-relação com o processo químico, assim como, as medidas anticorrosivas adotadas.

Os sistemas contém os parâmetros e o conhecimento obtidos durante o desenvolvimento de novas tecnologias no escopo deste trabalho, da literatura e do pessoal da refinaria nas áreas de corrosão e processo. Funciona em plataforma de trabalho windows® e foi instalado em servidor de rede da refinaria. Este software foi desenvolvido utilizando-se a linguagem C++ e a ferramenta RuleSketch® (SILVEIRA, 1998) do TECPAR, como facilidades para construção da base de conhecimento, motor de inferência e suas interfaces. Disponibiliza via interface com o PI, diagnóstico, recomendações e alarmes diretamente para o operador via mensagens incluídas no console do SDCD da Central de Controle. A aquisição de dados pelo sistema tais como, dados de processo, análise química, monitoração da corrosão e de controle da corrosão (inibidores, sequestrantes e injeção de água de lavagem) é feita através de interface com o PI. O acompanhamento pelos engenheiros de corrosão responsáveis pela planta é realizado através de computador conectado a rede em uma tela própria para esta finalidade, onde haverá a possibilidade de modificação de parâmetros de configuração e fórmulas, via senha.

A plataforma windows foi a escolhida, pois o servidor onde o sistema foi instalado e a rede da companhia são baseados na plataforma windows NT/2000.

A implantação do SE apresenta vantagens como prevenir o uso incorreto do modelo rejeitando, por exemplo, a entrada de dados fora da faixa adequada, sem consistência física, solicitando informações adicionais que devem ser levadas em

consideração e chamando ainda a atenção especial para os limites de aplicabilidade dos resultados, ao invés de utilizar os dados disponíveis apenas para execução de cálculos e aproximações.

VI.4.2 – Novos conhecimentos adquiridos na unidade industrial

Um aspecto positivo do Sistema Especialista se refere ao fato de se poder adquirir conhecimentos locais específicos e implementá-los. Na refinaria em que foi instalado ocorreu um processo corrosivo-erosivo intenso nos rotores do compressor da área fria. A análise no problema identificou como uma das prováveis causas o arraste de água do vaso que precede o compressor. A equipe de processo da refinaria desenvolveu um algoritmo que leva em conta a vazão e nível do vaso para calcular um tempo de residência adequado e evitar o arraste. Como os dados necessários para estes cálculos estão no PI pode-se implementar no SE esta regra com elaboração de diagnósticos e recomendações em tempo real.

Outro conhecimento local que foi aproveitado diz respeito ao volume de água separado no topo da torre debutanizadora, que é acompanhado pelo nível do vaso. Se começa a condensar muita água a possibilidade de arraste para a torre absorvedora de DEA aumenta muito, e este fato pode causar problemas de corrosão na DEA. Foi implementado então o conhecimento para evitar este arraste.

VI.4.3 – Confeção, Instalação e Depuração do Sistema Especialista

O desenvolvimento do SE foi realizado segundo as seguintes etapas:

- Aquisição de conhecimento: construção de regras baseadas no conhecimento dos especialistas e constitui a base do sistema;
- Definição de limites válidos para os diversos dados de entrada do sistema;
- Depuração das regras através de software apropriado para que fossem retiradas as regras em duplicidade;

- Confecção de um simulador para que as regras fossem depuradas pelos especialistas;
- Integração das regras com os cálculos, dados de entrada e de saída;
- Levantamento dos dados de entrada: levantamento das TAGS de acesso as variáveis de processo e os sensores necessários para o sistema;
- Confecção de programa de configuração que informe TAGs de entrada, escala de entrada, TAGs de saída, escala de saída;
- Desenvolvimento da interface windows para apresentação dos resultados;
- Levantamento dos dados de saída: definidos com os responsáveis pela administração do SDCD e PI o conjunto de TAGs nas quais serão armazenados os resultados do sistema;
- Testes de correção do sistema: observar a operação efetiva do sistema, verificando seus resultados para validar seu desempenho em operação;

Os SE desenvolvidos possuem uma arquitetura cliente-servidor. Os sistemas na '*versão servidor*' ficam instalados em um equipamento servidor, rodando continuamente e disponibilizando informações para a '*versão cliente*'. Esta, por sua vez, será instalada em qualquer outra máquina cujo usuário necessite monitorar a unidade em questão. Sendo executada sob demanda, a '*versão cliente*' procura na rede a '*versão servidor*' da qual obtém os dados referentes à sua última execução (última hora), executando localmente a inferência sobre a base de conhecimento a partir destes dados, e disponibilizando para o usuário seu parecer (análise) sobre a situação da unidade, suas recomendações de controle e chamando atenção para situações de alarme, quando for o caso.

VI.4.3.1 – Aquisição do conhecimento e construção das regras

Para aquisição do conhecimento foram necessárias em torno de 400 horas de reuniões por uma equipe composta de dois especialistas em corrosão e dois analistas de

sistemas. Neste caso em particular, os especialistas fizeram também a tarefa de engenheiros do conhecimento, ou seja, além de possuírem o conhecimento colocaram-no sob a forma de regras. A equipe de informática recebeu as informações necessárias para entender o sistema e realizar a tarefa de programação das regras que posteriormente eram discutidas novamente com os especialistas. Os conjuntos de regras foram então depurados por um software chamado de *Rule Sketch*^â com a finalidade da retirada das regras em duplicata ou conflitantes. Nesta fase também eram passadas para o pessoal de informática as rotinas de cálculo necessárias: cálculo da taxa de corrosão pela técnica de RE e cálculo da resistência ao ruído. Os limites de valores e definição de valores válidos, tanto para as variáveis de processo quanto de corrosão, foram incorporados às regras. Os limites e valores válidos das variáveis de corrosão que foram utilizados são oriundos do trabalho de pesquisa de campo e laboratório desenvolvidos e apresentados no escopo deste trabalho. A representação do conhecimento dos especialistas segue o modelo conhecido como '*regras de produção*', isto é, regras lógicas descritas como: Regra n:- Se premissa P1 e premissa P2, então conclusão C1.

Os valores de processo foram retirados dos registros de operação e de projeto da unidade. No anexo II pode-se observar o conjunto de regras para o SE para monitoração e controle da corrosão em área fria da UCCF (FCC Monitor). No anexo III pode-se observar o conjunto de regras para o SE desenvolvido para DEA (AmineX).

VI.4.3.2 – Simulador e Telas de instalação

O simulador é semelhante ao SE com a diferença de não possuir as interfaces para aquisição *on line* de dados, ou seja, não possui as interfaces com o PI. O simulador contém toda base de conhecimento e de cálculos e permite a entrada de dados manualmente. Pode-se entrar com valores para análise química, sensores de corrosão e variáveis de processo.

O simulador é utilizado pelo especialista para depurar as regras da base de conhecimento avaliando a coerência das regras, dados válidos, diagnósticos, recomendações e históricos. Após a utilização do simulador pelo especialista o SE volta para os programadores e analistas de sistema para as correções necessárias. Só então

o SE estará pronto para instalação na unidade operacional para cumprir a etapa de validação antes de ser considerado em plena operação.

A instalação do Sistema Especialista se dá mediante a execução do arquivo setup.exe do disco de instalação. Aparecerá um gerenciador de instalação que dará as orientações para realizar a instalação. Este menu só é acessado por meio de senha e apenas o pessoal qualificado está autorizado a possuir esta senha (**figura 25**). Na tela do Configurador pode-se optar pela instalação do FCCMonitor e/ou AmineX, selecionando os itens desejados (**figura 26**).



Figura 25 - Tela de senha.

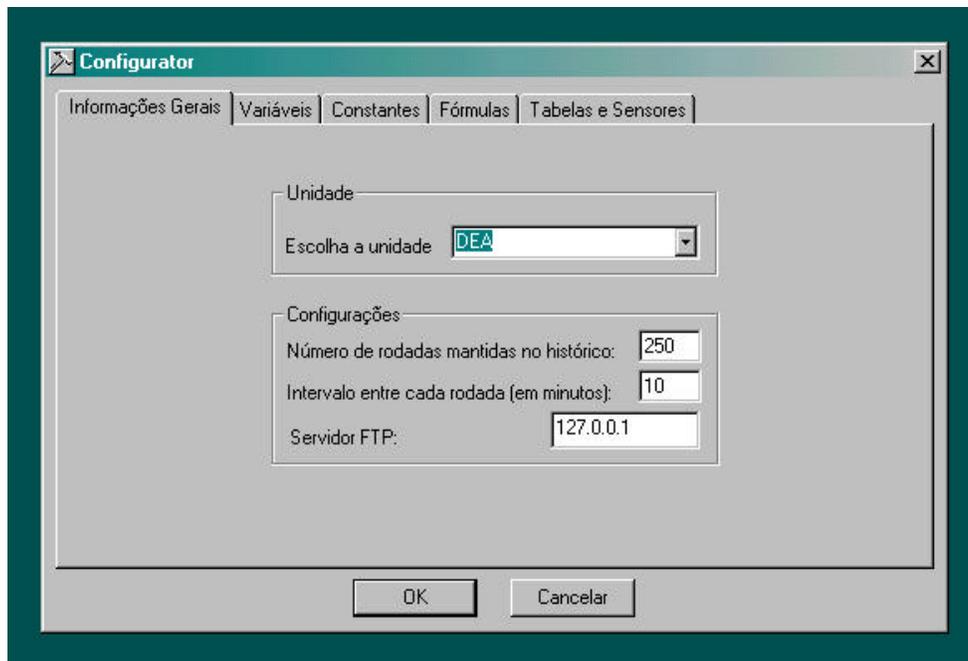


Figura 26 - Tela do configurador.

Os Sistemas Especialistas desenvolvidos utilizam três tipos de dados:

- calculados;
- resultantes de regras;
- exibidos diretamente dos TAG's.

O programa de configuração permite:

- Que se relacionem TAG's principais, TAG's alternativas e fórmulas de conversão de unidade para cada variável da seção de *Inputs* do arquivo de regras.
- Modificar o valor de constantes utilizadas em regras e fórmulas.
- Modificar as fórmulas utilizadas nos cálculos.

- **Variáveis**

Mostra as variáveis dos arquivos de regras associados as TAG's da refinaria, tag alternativa e uma conversão correspondente (**figura 27**).

A TAG alternativa é usada quando dispomos de mais de uma TAG disponibilizando um mesmo dado, caso a TAG principal venha a falhar, a TAG alternativa é usada.

A conversão é uma expressão que pode ser utilizada para converter unidades. A expressão de conversão é utilizada e posteriormente o sistema utiliza a variável. Por exemplo, o sinal do sensor de RE é fornecido em padrão de 4-20 mA e a TAG armazena este valor nesta unidade. A expressão $[(x-4)*(1000/16)]$ é utilizada para transformar este valor em uma escala de 0 a 1000 que é a utilizada pelo sistema e normalmente também utilizada pelos equipamentos comerciais.

O comentário das TAG's está no arquivo de regras e serve para indicar qual é a procedência e a unidade da variável. O próprio comentário é utilizado ao se mostrar o valor de uma TAG no programa. É possível alterar, "com cuidado", o comentário de uma variável no arquivo de regras (base2k2.log), que é um arquivo do tipo texto.

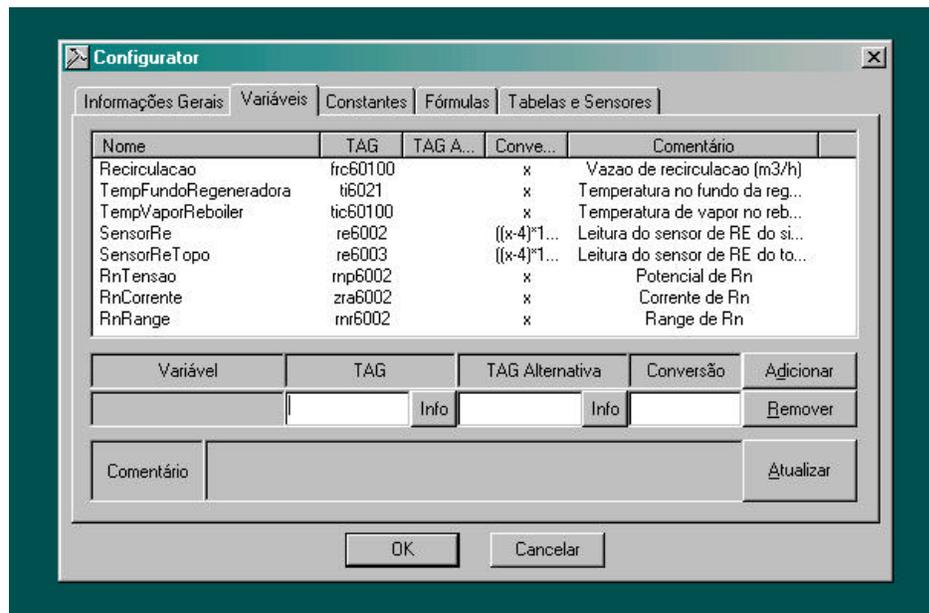


Figura 27 - Tela do de variáveis.

- **Constantes**

A pasta de constantes permite alterar o valor de constantes utilizadas em regras e fórmulas, **figura 28**. O comentário fornece uma descrição mais detalhada da constante.

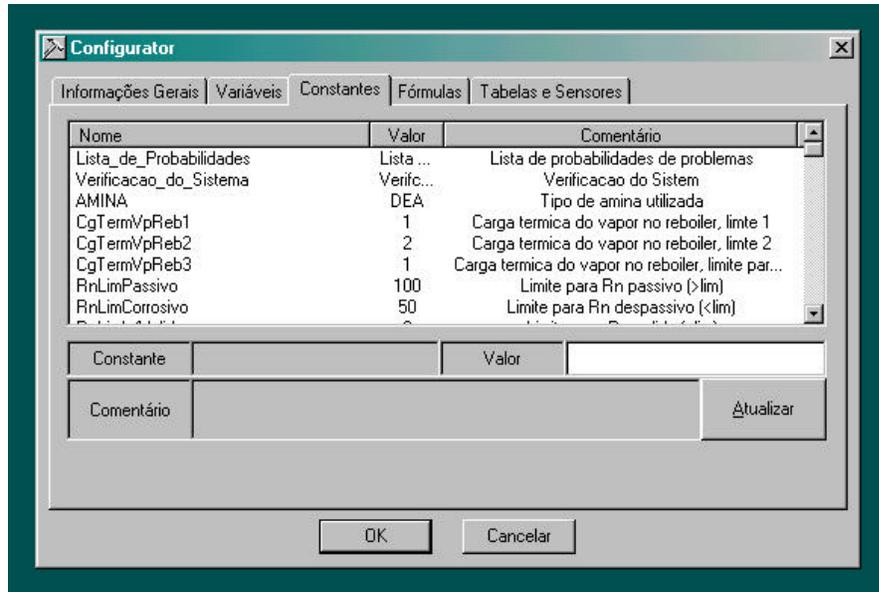


Figura 28 - Tela de constantes.

- **Fórmulas**

A pasta de Fórmulas apresenta os cálculos do sistema, permitindo sua modificação. A coluna TAG informa a variável em que será armazenado o resultado da expressão após o cálculo.

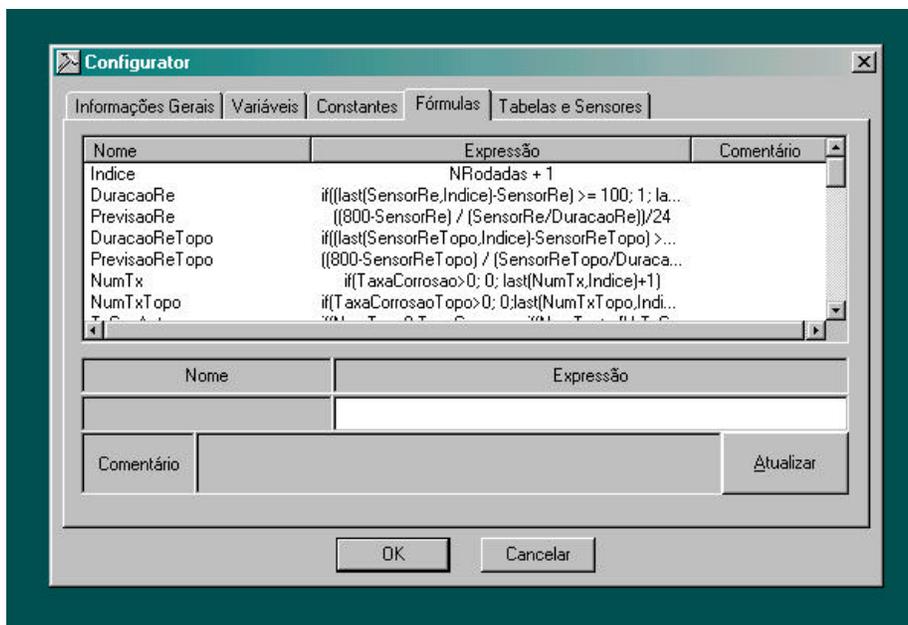


Figura 29 - Tela de fórmulas.

- **Tabelas e sensores**

Na instalação permite selecionar as características do sensor RE, por exemplo, de 20 mils ou 10 mils. Apresenta também valores tabelados que podem ser editados, por exemplo, o teor de nitrogênio na carga com a quantidade de água de injeção dada em percentagem da carga da unidade.

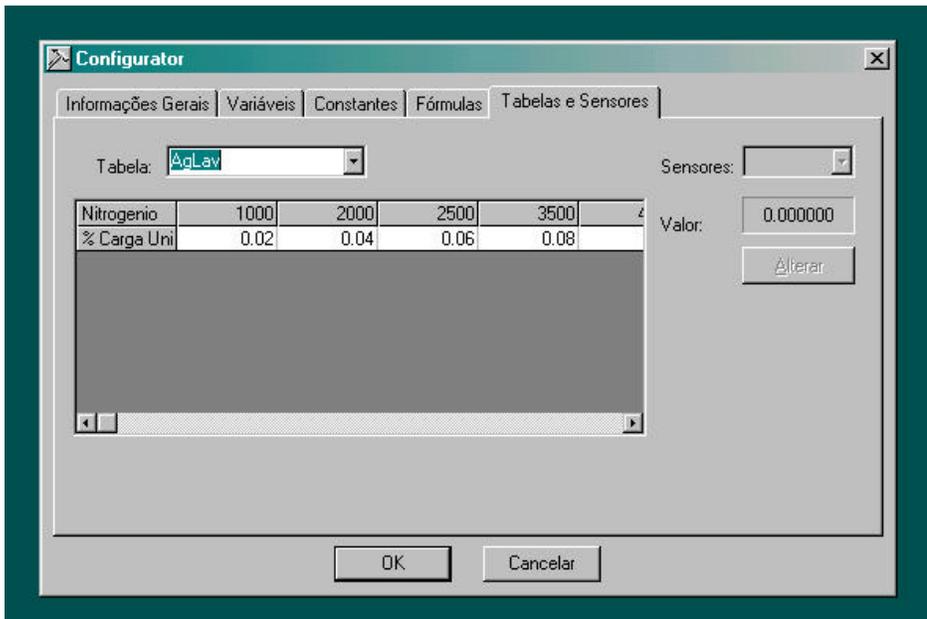


Figura 30 – Tela do configurador relativa a tabelas.

VI.4.3.3 – Análise de algumas regras

Algumas regras retiradas da base de conhecimento serão analisadas para melhor entendimento da lógica do Sistema Especialista.

1 – FCC Monitor

a – Vazão da carga da unidade

No caso da área fria da UCCF esta é a variável de processo que indica se a unidade está operando ou não. Caso não esteja operando o SE não deve inferir as regras restantes e enviar uma mensagem “A unidade não está operando”. Esta regra é essencial uma vez que qualquer diagnóstico com a unidade fora de operação não possui consistência. Toda análise é realizada para uma condição dinâmica e operacional. Como em todo sinal de processo ou corrosão o dado é verificado em sua consistência e validade.

Limites

[VazaoCargaUnidadeLimiteMinimo] = 2000 :Limite minimo de vazao de carga da unidade (m3/d)

Inputs

VazaoCargaUnidade :Vazao de carga da unidade

EVazaoCargaUnidade :Estado do medidor de vazao de carga da unidade

If EVazaoCargaUnidade = [Off]
Then Medidor de vazao de carga da unidade desligado

If VazaoCargaUnidade < 0
Or EVazaoCargaUnidade = [Problema]
Then Medidor de vazao de carga com problemas

If Medidor de vazao de carga com problemas
And !Medidor de vazao de carga da unidade desligado
Then Problemas com medidor de vazao de carga da unidade

If Medidor de vazao de carga da unidade desligado
Or Problemas com medidor de vazao de carga da unidade
Then Nao inferir vazao de carga

If VazaoCargaUnidade < [VazaoCargaUnidadeLimiteMinimo]
And VazaoCargaUnidade >= 0
And !Nao inferir vazao de carga
Then Unidade nao esta operando

```
If !Unidade nao esta operando  
And !Nao inferir vazao de carga  
Then Medidor de vazao de carga da unidade ok
```

Na **figura 31** pode-se observar a tela para alta pressão do FCC MONITOR, com a variável de vazão da carga abaixo do limite operacional. Nesta condição a única regra processada diz respeito a operação da unidade, nenhuma outra regra é processada, como pode-se observar na **figura 32**.

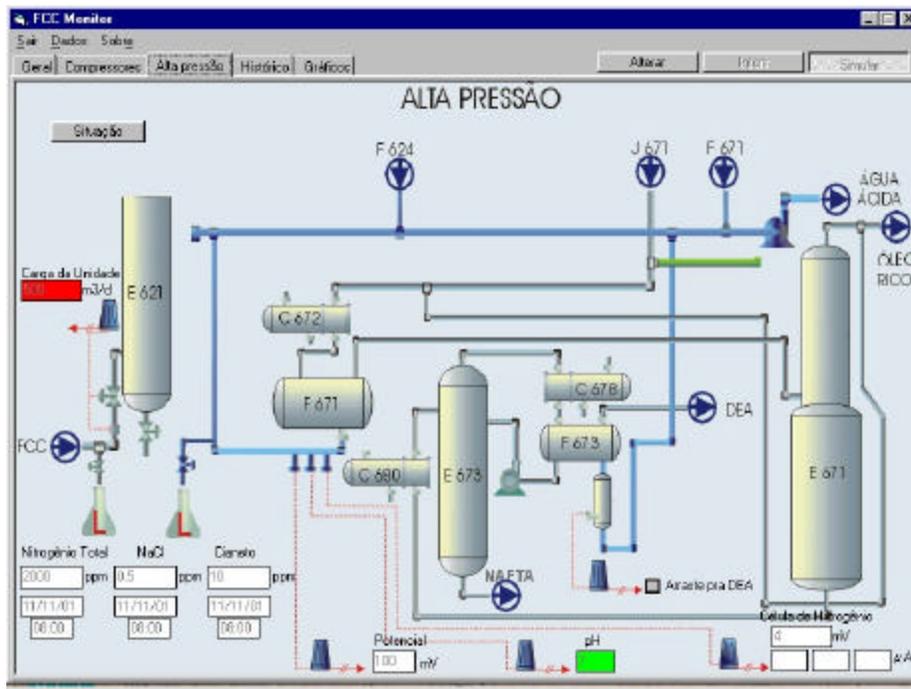


Figura 31 - Tela do FCCMonitor, com a vazão de carga abaixo do mínimo operacional.

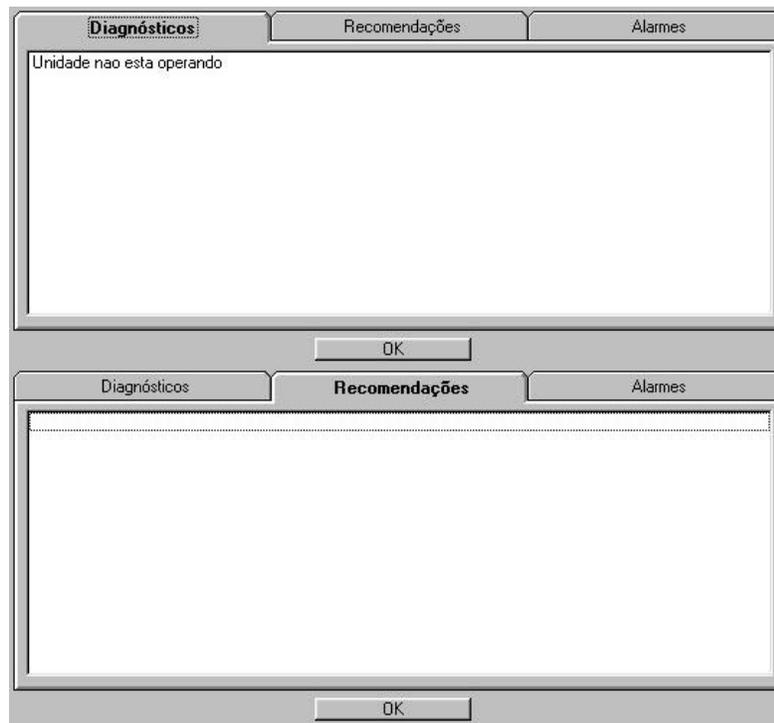


Figura 32 – Diagnóstico e recomendação para condições da figura 31.

b – Potencial no vaso de alta pressão

Esta variável indica o estado de passividade ou não passividade do aço na área fria. É uma variável que será validada pela técnica de permeação de hidrogênio. Quando o valor cair na faixa entre -75 e -220 mV é considerado indefinido e assumido o valor anterior, estes valores são transientes e não devem repetir diversas vezes. É uma experiência obtida no desenvolvimento deste SE que quando um sinal for transiente não deve-se utilizar uma faixa e nível de alarme intermediários.

Limites

```
[PoLimPassivo] = -75 :Limite superior para potencial passivo  
[PoLimCorrosivo] = -220 :Limite inferior para potencial despassivo  
[PoLimMax] = 50 :Limite maximo para validar potencial  
[PoLimMin] = -300 :Limite minimo para validar potencial
```

Inputs

```
Po :Valor do potencial  
PoAnterior :Situacao anterior do potencial  
Epo : Estado do medidor de potencial
```

```
// chech
```

```
if EPo = [Off]  
And !Unidade nao esta operando  
Then Sensor de potencial desligado
```

```
If Sensor de potencial desligado  
Then Nao inferir potencial
```

```
if EPo = [Problema]  
And !Unidade nao esta operando  
Then Potencial com problemas
```

```
If Po > [PoLimMax]  
Or Po < [PoLimMin]  
Then Potencial fora de parametros
```

```
If Potencial fora de parametros  
And !Unidade nao esta operando  
And !Sensor de potencial desligado  
then Potencial com problemas
```

```
If Potencial com problemas  
Then Nao inferir potencial
```

```
if Potencial com problemas  
Then Verficar equipamento do potencial
```

```
If Po >= [PoLimPassivo]
```

```

And !Nao inferir potencial
And !Unidade nao esta operando
Then Potencial passivo

If Po < [PoLimCorrosivo]
And !Nao inferir potencial
And !Unidade nao esta operando
Then Potencial despassivo

If !Potencial passivo
And !Potencial despassivo
then Potencial indefinido

If Potencial indefinido
Then Assume anterior

If Assume anterior
And PoAnterior = [PoPassivo]
And !Nao inferir potencial
And !Unidade nao esta operando
Then Sistema passivo

If Assume anterior
And PoAnterior = [PoDespassivo]
And !Nao inferir potencial
And !Unidade nao esta operando
Then Sistema despassivo

If Potencial passivo
Then Sistema passivo

If Potencial despassivo
Then Sistema despassivo

// Alarmes

if Sistema passivo
then Alarme Verde - Sistema Passivo

if Sistema despassivo
then Alarme - Sistema Despassivo

```

Nas **figuras 33 e 34** pode-se observar a condição de alarme vermelho para o potencial, despassivado, e verde para permeação, pois não há permeação ainda. Este retardo está relacionado ao fato do potencial medir um fenômeno na superfície do aço, já no caso da permeação há ainda o tempo para o hidrogênio atômico permeiar pela parede da célula de permeação de hidrogênio. Neste caso, apenas o potencial não é suficiente para solicitar a intervenção na unidade, é necessário que ocorra alarme vermelho de permeação em três inferências consecutivas, o que equivale a três horas, **figuras 35 e 36**. Somente neste caso a intervenção é sugerida, **figura 37**. Este é um dos modos em que o SE verifica a consistência dos dados o que impede que ocorram recomendações equivocadas.

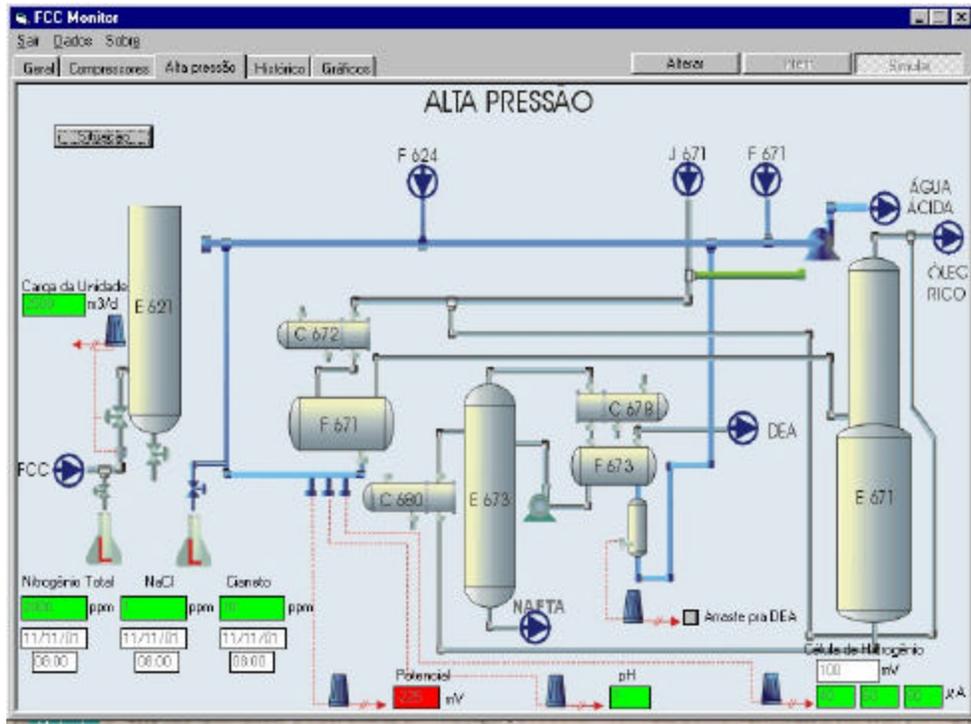


Figura 33 – Tela do FCCMonitor indicando alarme vermelho de potencial e verde de permeação de hidrogênio.



Figura 34 – Tela de diagnóstico relativa à figura 33.

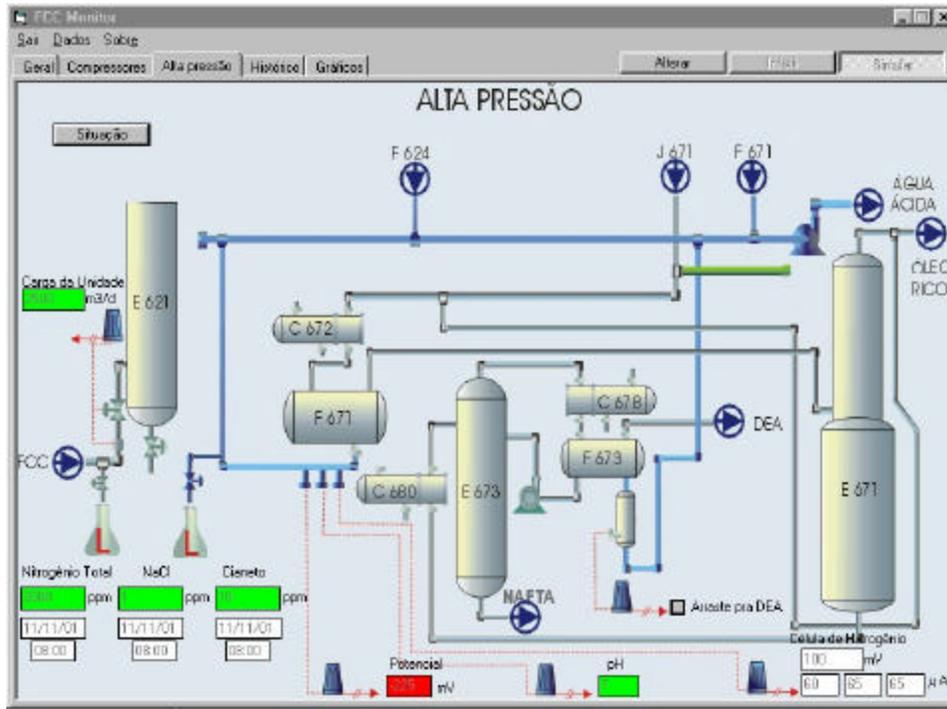


Figura 35 – Tela do FCCMonitor com alarme vermelho de potencial e de permeação de hidrogênio.

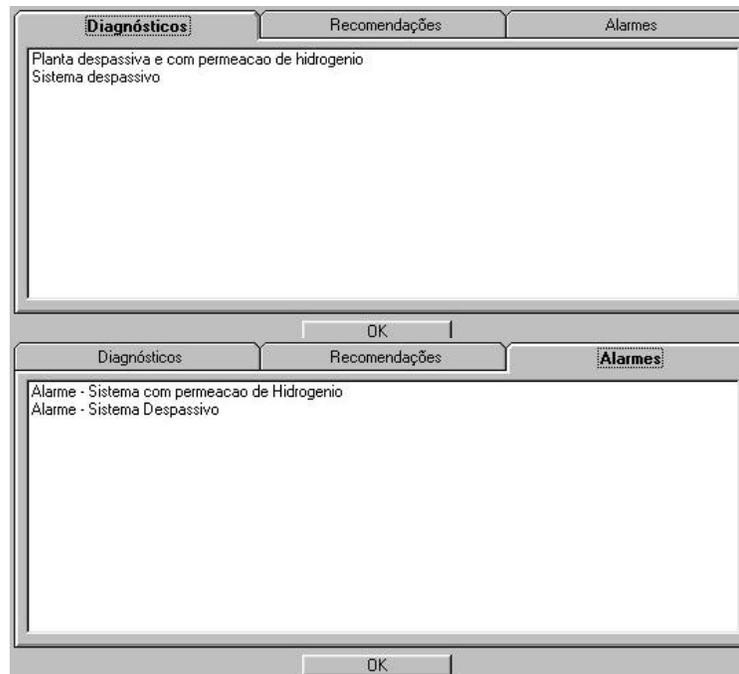


Figura 36 – Telas de diagnóstico e alarme relativas à figura 35.



Figura 37 – Tela de recomendação relativa à figura 35.

VI.4.3.4 – Instalação e operação do sistema

- **Instalação dos equipamentos**

Inicialmente foi elaborado um plano de monitoração da corrosão para área fria e DEA de UCCF. Este plano foi distribuído a todas refinarias com objetivo de que estes se adequassem para receber a instalação do SE.

O plano de monitoração era constituído dos pontos a serem monitorados, do tipo de equipamento e sonda a serem utilizados. Ao longo deste texto os principais pontos deste documento já foram abordados.

Os equipamentos de RE eram todos comerciais com o envio do sinal e alimentação em *loop* de 4-20 mA, neste caso as sondas também foram comerciais. No caso do ruído eletroquímico foi encomendado a ACM um equipamento analógico dedicado, com saídas de potencial, corrente e fundo de escala de corrente em padrão de 4-20 mA e alimentação de 24 VCC. As sondas utilizadas foram comerciais, as mesmas de equipamentos de resistência à polarização de três eletrodos.

A célula de permeação de hidrogênio, que foi desenvolvida pelo CENPES, é controlada por um potenciostato dedicado instalado no interior de um micro computador. Foi desenvolvido um programa de computador que transfere o sinal de corrente desta célula para uma TAG no PI.

Após instalação dos equipamentos e interligação ao SDCD foram criadas TAGs.

- **TAGs**

O sistema especialista instalado na RLAM utiliza as TAGs apresentadas na tabela 4 abaixo:

Tabela 4 – TAGs utilizadas na instalação do SE.

Variáveis	TAGs	Conversão
AMINEX		
Recirculacao	FRC60100	m ³ /dia
TempFundoRegeneradora	TI6021	°C
TempVaporReboiler	TIC60100	°C
H2SAminaPobre	U06H2S/DEP	%
TeorAminaFixa	U06DEAFIX	%
TeorSolidosDEA	U06DEASOLT	ppm
ConcentracaoAmina	U06DEAPOB	%
SensorReFundo	RE6002	0-1000
SensorReTopo	RE6003	0-1000
RnTensao	RNP6002	4-20mA
RnCorrente	RNC6002	4-20mA
RnRange	RNR6002	4-20mA
desvio padrão corrente	DZRA6002	mA
potencial em mV	VRNP6002	mV
Desvio padrão potencial	DVRNP6002	mV
corrente	ZRA6002	mA
FCC MONITOR		
Potencial	RNP672	4-20 mA
Potencial	VRNP672	mV
Desvio padrão potencial	DVRNP672	mV
Rn corrente	ZRA672	mA
Rn Range	RNR672	4-20 mA
Desvio padrão corrente	DZRA672	mA
CelulaHidrogenio	SHF672C5	mA
VazaoAguaLavInterEstagio	FIC6017	m ³ /dia
VazaoAguaLavSaidaCompressor	FIC6016	m ³ /dia
VazaoCargaUnidade	FRC6001	m ³ /dia
Nitrogenio	U06NTOT/CG	ppm
Cianeto	U06CN/F672	ppm
Teor Cloreto	U06CL/CG	ppm
pH1	AIC6002	-
pH2	AIC6003	-
ChaveNivel	ALARMEF673	-
VelGasF624	VELF624G	m/s
VelGasF624Lim	VELF624HH	m/s
VelGasF671	VELF671G	m/s
VelGasF671Lim	VELF671HH	m/s

- **Período de pré-operação**

Após a instalação do SE foi iniciada a etapa de pré-operação, que vem a ser a validação do sistema instalado na unidade operacional. Este período foi caracterizado por uma série de episódios promissores e de dificuldades. Os eventos positivos dizem respeito à aceitação do sistema pelas diversas equipes envolvidas no processo, já mencionadas. Assim como pela demonstração de ser o SE uma ferramenta útil e confiável em sua arquitetura e concepção.

Os episódios de dificuldade situaram-se principalmente na dificuldade dos órgãos operacionais de disponibilizar todas as variáveis necessárias ao correto funcionamento do SE. Por exemplo, não estava disponível o equipamento para realização da análise de nitrogênio total. Não havia um método implementado para análise de sólidos na DEA, cianeto livre e cloreto da carga. Estes fatos levaram o SE a solicitar insistentemente as análises não disponíveis e que o diagnóstico e recomendações não fossem completos.

A instalação e operação do amperímetro de resistência nula da ACM apresentou diversas dificuldades, pois não se tratava de um equipamento comercial e apropriado para instalação em área classificada.

Após a resolução ou não dos problemas passou-se ao acompanhamento do SE via rede no próprio órgão operacional ou no Centro de Pesquisas. Nesta etapa foram avaliados os diagnósticos e recomendações e sua coerência com a realidade operacional da unidade. Também foi avaliada a clareza das mensagens a não especialistas de corrosão e a transparência da seqüência de eventos que levaram a determinado diagnóstico e recomendação.

VI.4.4 – Exemplos de operação do SE

VI.4.4.1 Módulo AmineX

A tela principal do sistema é a geral e além desta existem três caixas que são: Parâmetros, Históricos e Gráficos (**figura 38**). Na **Figura 39** é mostrada a segunda tela (Parâmetros)- incorporando dados registrados na RLAM em 18 de julho de 2001, às 15:00h. De acordo com o Sistema Especialista, encontram-se com valores operacionalmente inadequados o volume de recirculação, em m³/dia e o teor de H₂S em DEA. Os parâmetros fora dos valores adequados são indicados pela cor vermelha de suas respectivas caixas na tela do computador. Outros parâmetros apresentam também valores inadequados, porém com menor desvio em relação aos valores ótimos, tendo suas caixas apresentadas em amarelo. Esses parâmetros são a Temperatura de Vapor, a Temperatura no fundo da Regeneradora e Rn - resistência de ruído. Outros parâmetros, ainda segundo a análise do sistema instalado, estariam em conformidade com os valores prescritos (indicados pelas caixas em verde) que seriam a Taxa de Corrosão, Concentração de amina em solução e o teor de amina fixa (ou DEA fixa). A cor cinza do parâmetro teor de sólidos indica que há uma informação indefinida com possível problema de medição, resumindo:

- Vermelho – Alerta, situação fora do normal que requer ação imediata sobre o processo;
- Amarelo – Alerta, parâmetro evoluindo de forma anormal, tendência de perda de controle;
- Verde – Situação normal;
- Cinza – Informação indefinida, possível problema com o sistema de medição.

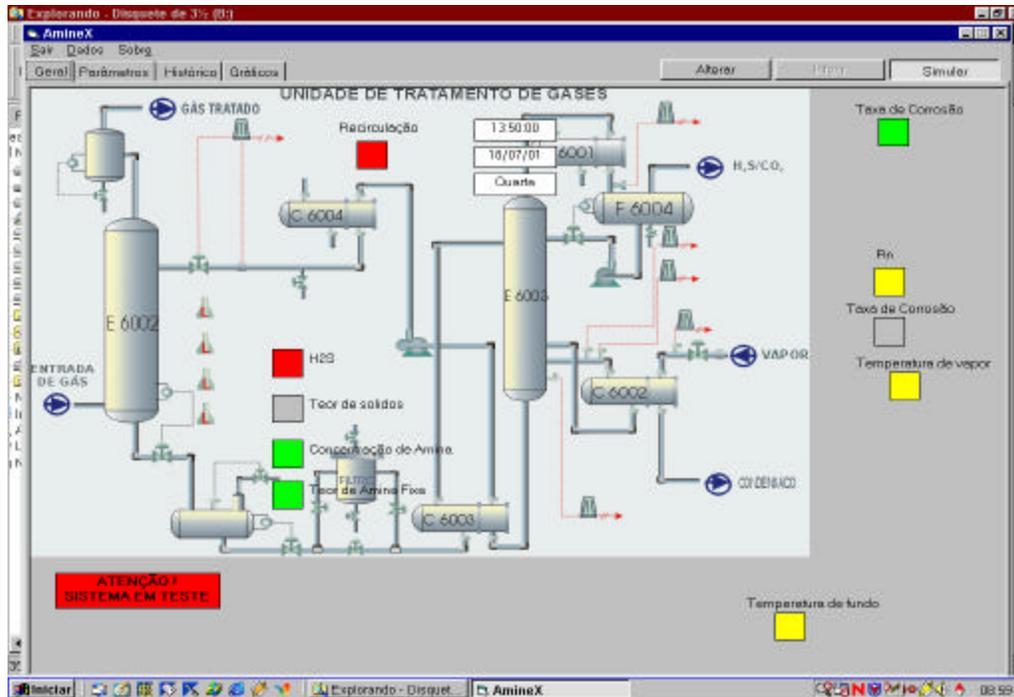


Figura 38 - Tela de entrada do SE correspondente ao módulo AmineX no dia 18 de julho de 2001.

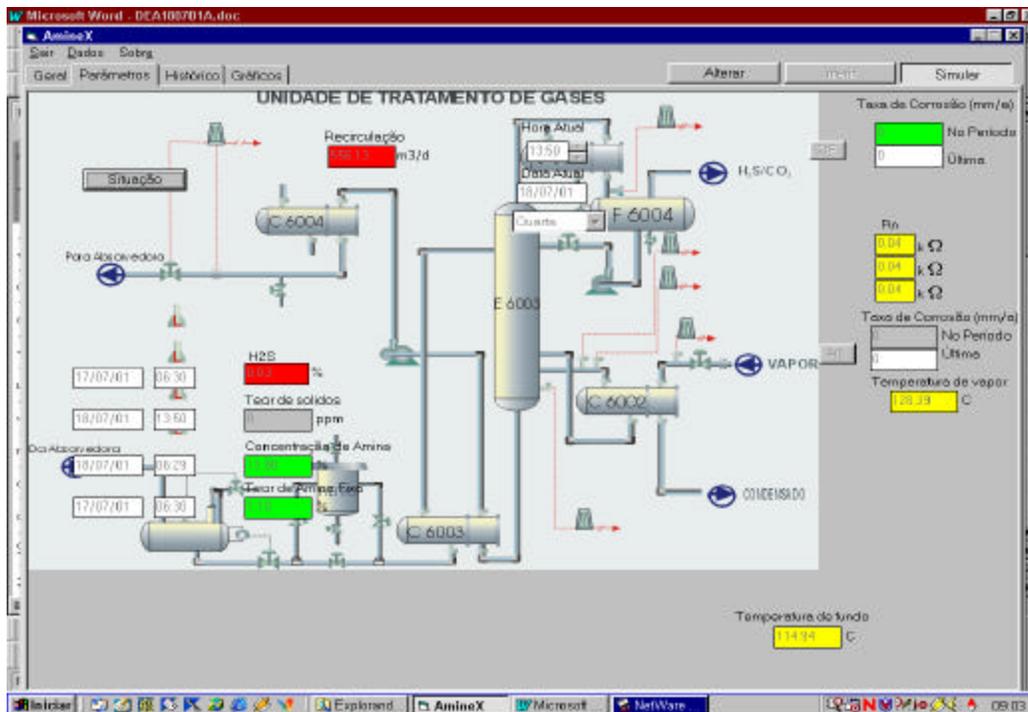


Figura 39 - Tela de parâmetros do módulo AmineX.

A operação seguinte feita pelo sistema é a formulação do diagnóstico de corrosividade elaborado que é acessado via a caixa “situação” na tela parâmetros. Esse diagnóstico está mostrado na **Figura 40**, confirmado as indicações antecipadas na tela anterior. Confrontados com as premissas definidas quando discutida e formulada a base de conhecimento que constitui a essência do sistema, observa-se que as inferências e o consequente diagnósticos são perfeitamente coerentes.

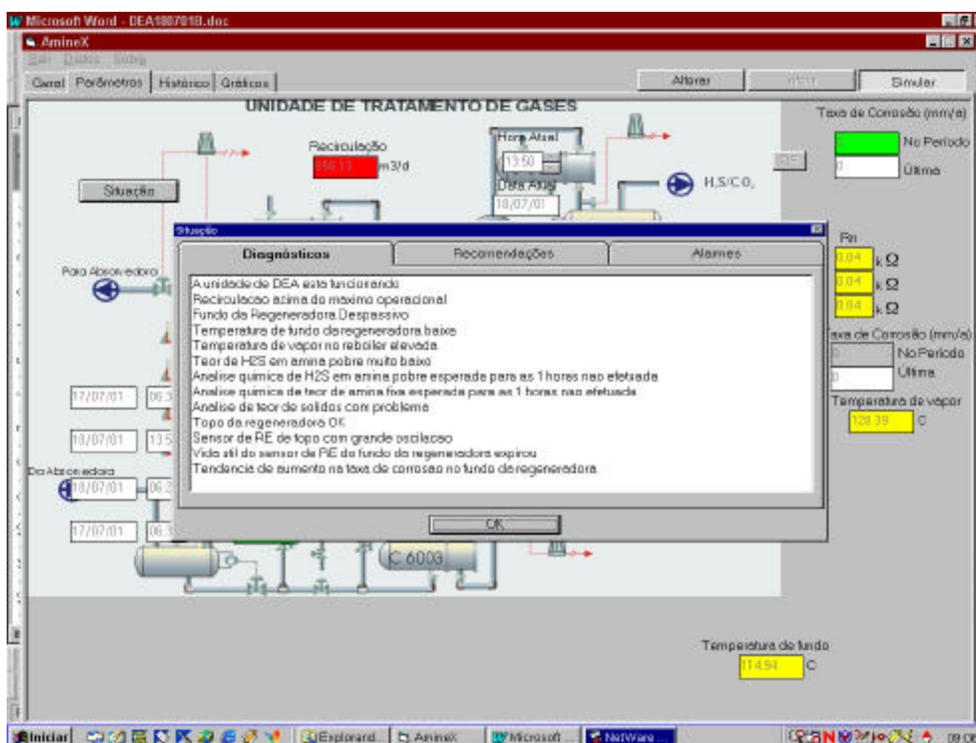


Figura 40 - Diagnóstico formulado a partir do status da unidade de tratamento de gases definido na tela anterior.

Uma vez elaborado o diagnóstico, o sistema elabora recomendações que são indicadas na tela seguinte, como mostra a **Figura 41**.

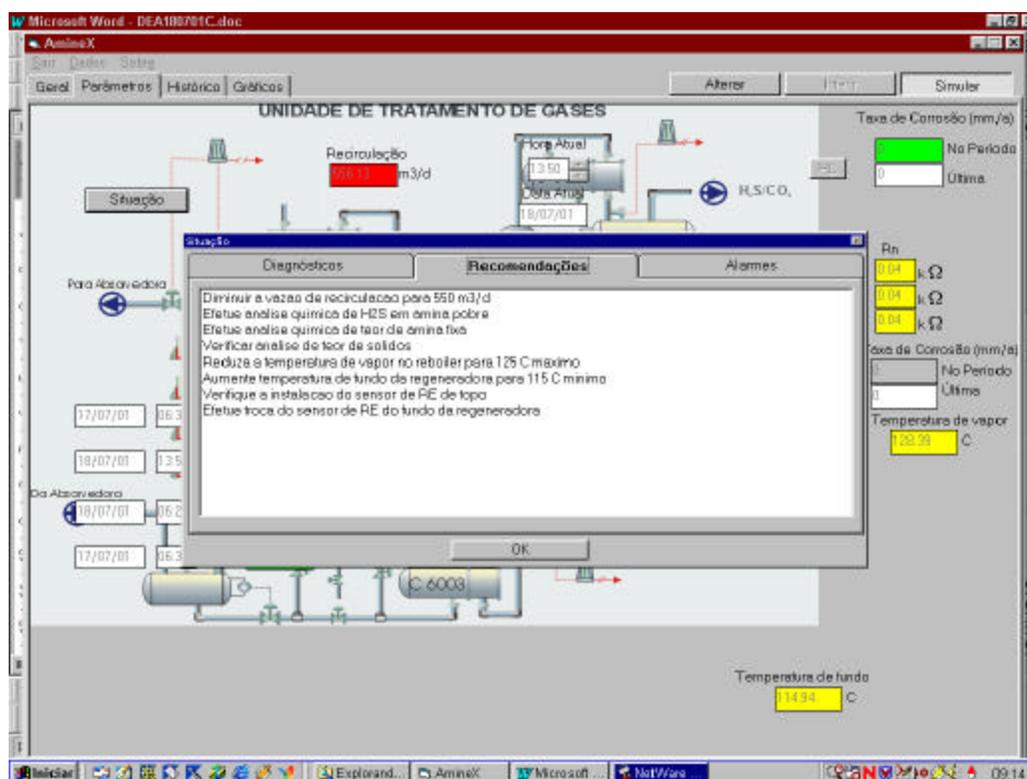


Figura 41 - Recomendações geradas pelo SE a partir do diagnóstico apresentado na figura 40.

O diagnóstico indicou primeiramente o funcionamento da unidade. Em seguida é apresentado o comentário referente ao volume de recirculação que estaria acima do valor máximo recomendado (cerca de 550m³/d). Esse valor de referência é o que foi adotado para o caso específico da unidade de tratamento de gases da RLAM. Com base nos valores de Rn, por sua vez, inferiu-se que o fundo da regeneradora estava despassivo. Ambas as temperaturas de referência, de fundo da regeneradora (114°C) e de vapor (128,39°C), encontravam-se abaixo e acima, respectivamente, dos valores adequados.

O teor de H₂S na amina pobre, por sua vez, apresentou-se abaixo do limite inferior especificado para a faixa ótima. Esse desvio se relaciona de forma coerente com a temperatura de vapor excessivamente elevada indicada anteriormente que levaria a uma

maior taxa de regeneração da DEA, diminuindo os teores de H₂S na DEA regenerada e aumentando a sua corrosividade. Estas inferências se correlacionam de forma lógica com as premissas consideradas pela Base de Conhecimento.

Em seguida o diagnóstico assinala a inexistência de dados referentes a dois parâmetros *off line* que são as análises químicas de concentração de H₂S na DEA pobre e do percentual de DEA fixa ou degradada, os valores apresentados na tela do SE são os últimos disponíveis. O SE indicou ainda problemas com a análise de teores de sólidos, que aparece, conseqüentemente, com cor cinza.

O item referente ao Topo da Regeneradora aparece com diagnóstico positivo, ou seja, o equipamento aparece como estando protegido contra a corrosão no topo, com taxas de corrosão aceitáveis. As taxas de corrosão foram calculadas a partir dos sensores de resistência elétrica (RE) posicionados no topo e no fundo da regeneradora. Foi detectado nesta época um problema com o algoritmo de cálculo da taxa de corrosão que foi sanado posteriormente. Com a finalidade de facilitar o acompanhamento da taxa de corrosão foi então desenvolvido o módulo CorPlotter que se encontra atualmente incorporado ao sistema e que não será apresentado aqui.

As recomendações relacionada com o diagnóstico, prescrevendo ações corretivas adequadas a cada caso, com os ajustes de vazão e de temperaturas, realização de análises para atualização de dados *off line* e realização de manutenção dos sensores de resistência elétrica.

VI.4.4.2 Módulo FCCMonitor

O módulo FCCMonitor se apóia em uma base de conhecimento mais complexa, de maior abrangência e difícil expressão sintética como a que se pode fazer no caso das correlações adotadas para a unidade de tratamento de gases. O número de parâmetros e variáveis envolvidas é significativamente maior, resultando em um conjunto de regras maior e de maior complexidade.

Na **figura 42** se pode ver a tela principal dentro do módulo FCCMonitor a partir de sua tela geral, considerando-se os dados introduzidos no sistema relativos ao dia 18 de julho de 2001.

Esse módulo permite acessar os dados relevantes no que se refere ao controle de corrosão na área fria da unidade, sejam eles variáveis de processo ou gerados a

partir de sensores dedicados à monitoração do processo corrosivo. Há ainda dados que são inseridos periodicamente no sistema, que não estão disponíveis *on line*, principalmente resultados de análises químicas, sendo a mais importante a análise de cianeto total na água ácida.

A partir do *status* da unidade, definida pelos diversos valores das variáveis de processo e dos parâmetros de monitoramento, é feito o diagnóstico sobre as condições de corrosão existentes na unidade. Esse diagnóstico é inferido também a partir das regras geradas pela Base de Conhecimento.

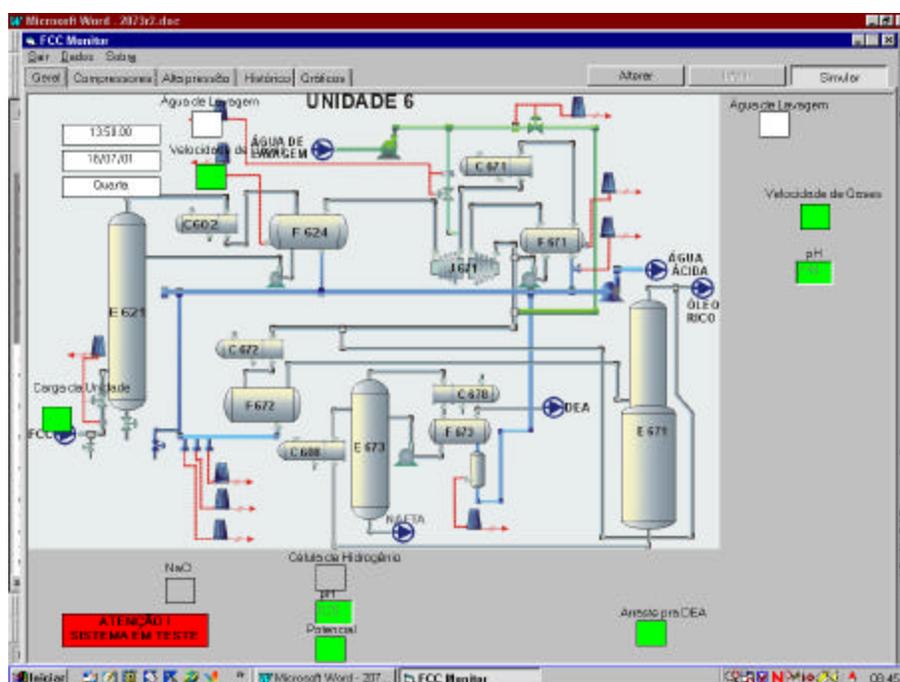


Figura 42 - Tela do SE referente ao módulo FCCMonitor no dia 18 de julho de 2001.

Observa-se que quase todos os parâmetros acessados pelo SE no módulo FCCMonitor estariam em conformidade com os valores prescritos para um controle adequado dos processos de monitoramento. Na **Figura 43** se apresenta a tela correspondente ao sistema de compressores da área fria.

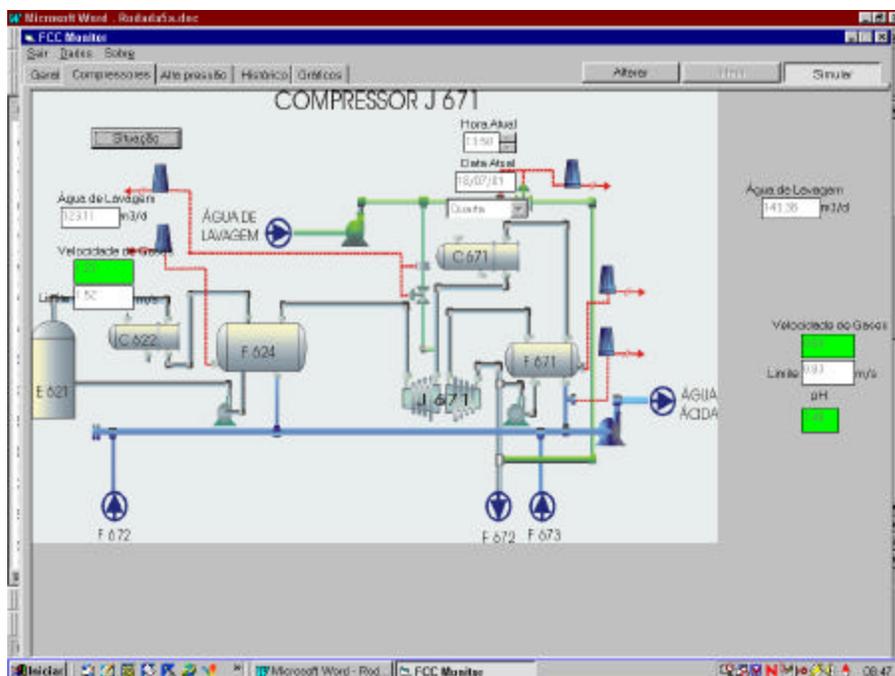


Figura 43 - Tela correspondente ao sistema de compressores da área fria no dia 18 de julho de 2001.

O diagnóstico simulado pelo SE pode ser visto na **figura 44**, no qual se indica estar a unidade passiva (o que significa estar em condições favoráveis à proteção contra deterioração) porém com desajustes no que se refere às vazões de água de lavagem no inter-estágio e na saída do compressor, estando ambas acima dos valores recomendados para a condição de passivação.

Na **figura 45** por sua vez tem-se a recomendação apresentada pelo SE a partir do diagnóstico exibido na **figura 44**, como a recomendação para diminuir a vazão de água de lavagem havia sido dada seguidas vezes e o valor da vazão não diminuía há a recomendação de verificar o medidor de vazão.

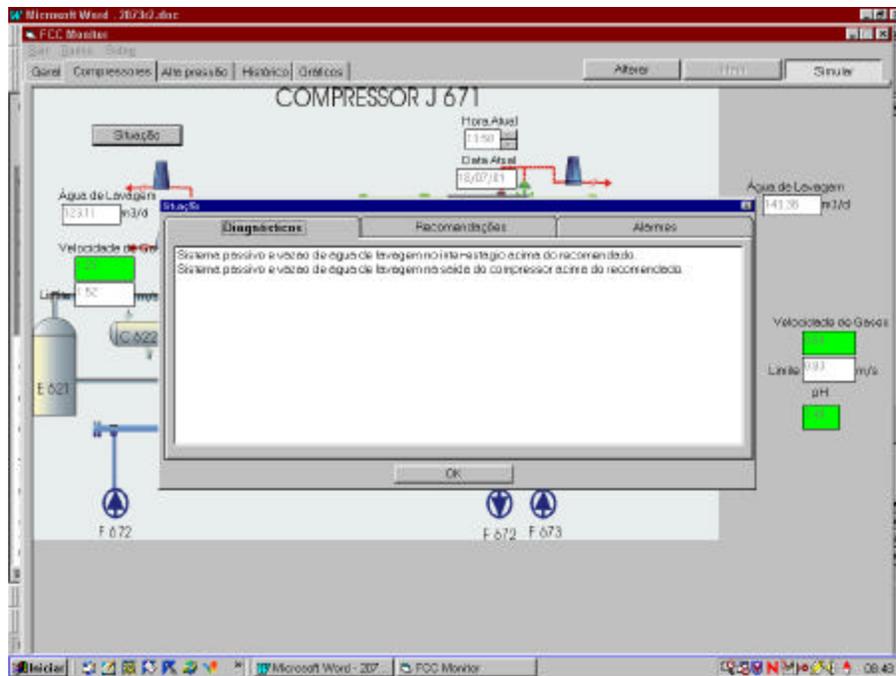


Figura 44 - Diagnóstico apresentado pelo SE a partir do *status* da unidade definido na tela anterior

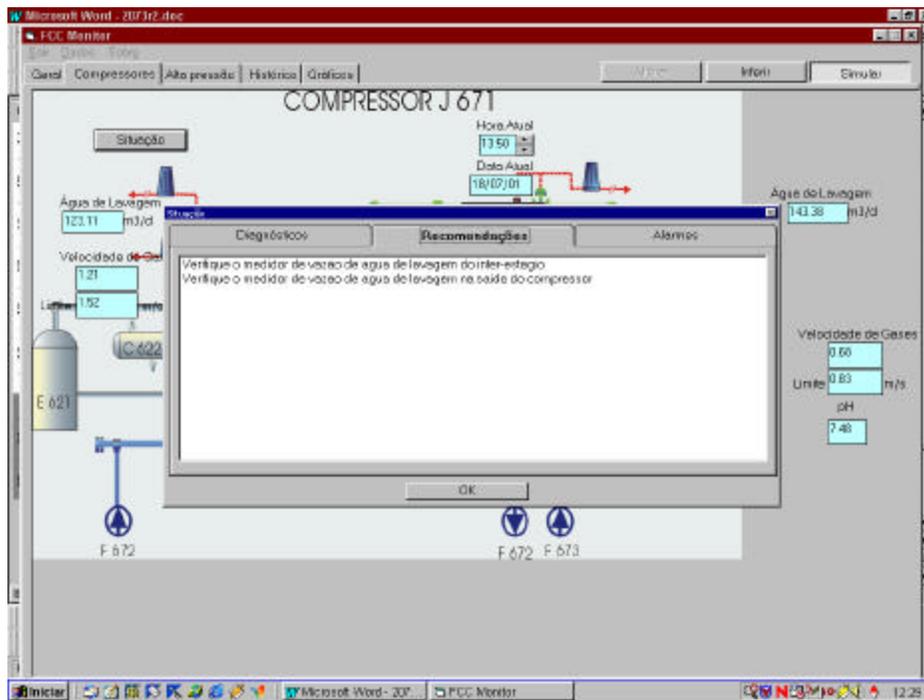


Figura 45 – Tela de recomendação com ações corretivas formuladas a partir do diagnóstico formulado na tela anterior (Figura 44)

As **figuras 46, 47 e 48** mostram as telas correspondentes ao estágio de alta pressão, com o status da unidade, diagnóstico e recomendações respectivamente. Como as análises de nitrogênio total e cloreto de sódio não estavam sendo realizadas aparecem em cor cinza. Também nesta época os dados da célula de hidrogênio não estavam disponíveis no PI, atualmente encontram-se disponíveis.

46 –
do

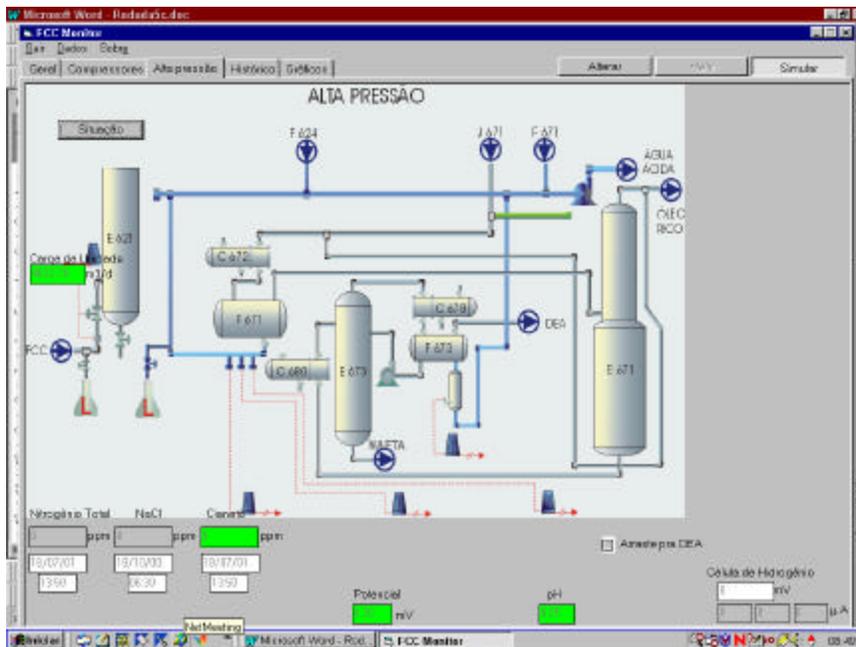


Figura
Tela

Sistema Especialista referente a seção de alta pressão no dia 18 de julho de 2001.

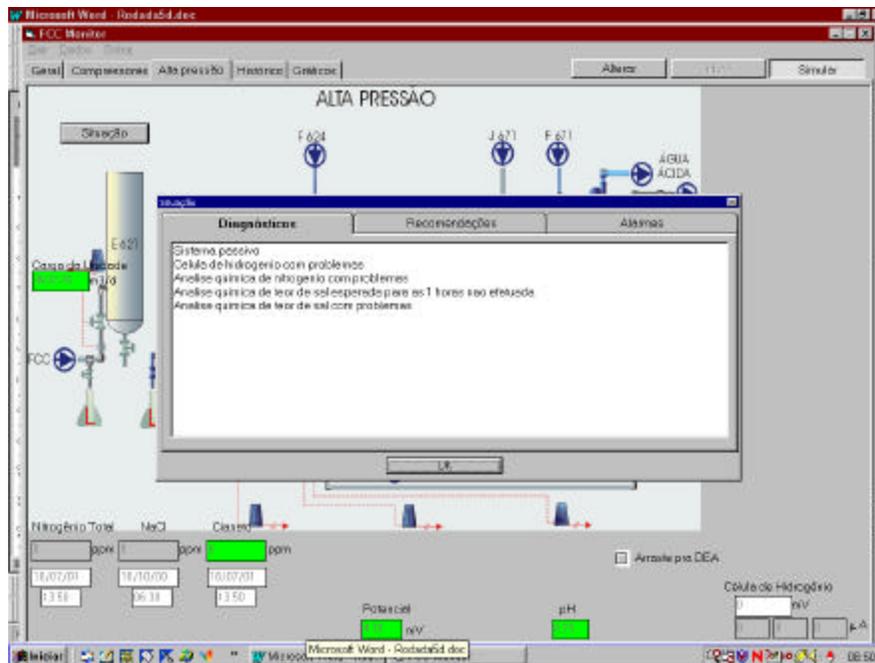


Figura 47 – Diagnóstico gerado a partir dos dados apresentados na tela anterior.

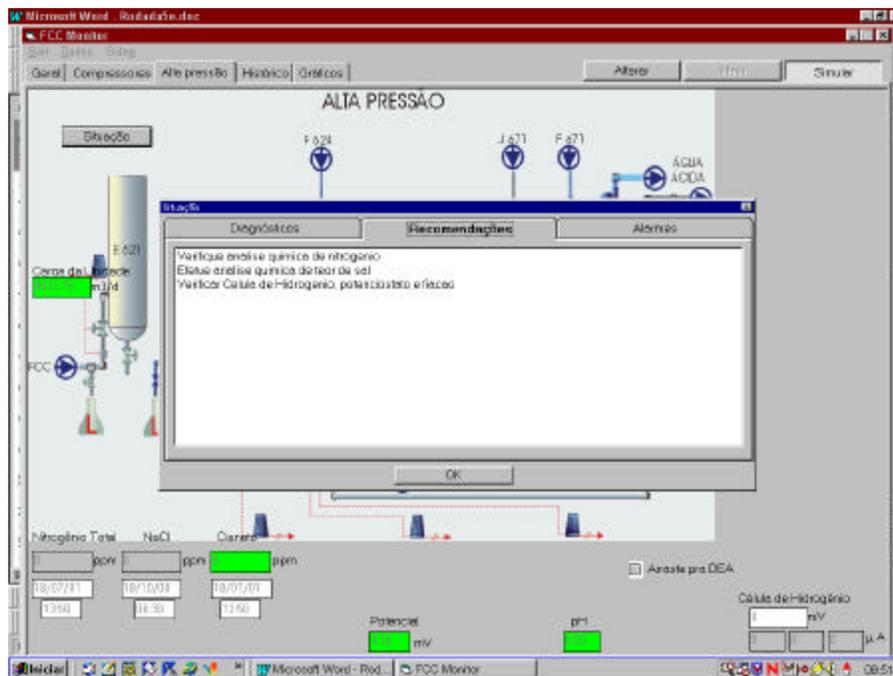


Figura 48 - Recomendações de medidas corretivas para o estágio de alta pressão geradas a partir do diagnóstico mostrado na tela anterior.

VI.5 – Benefícios

VI.5.1 – Manutenção e Inspeção

Considera-se na história da manutenção a existência de três gerações delineadas por inovações tecnológicas e conseqüentes quebras de paradigmas e maneira de encarar este tema (PINTO & XAVIER, 1998). A primeira geração abrange o período antes da segunda guerra mundial, quando a indústria era pouco mecanizada, os equipamentos eram simples e, na sua maioria superdimensionados. Aliado a tudo isto, devido à conjuntura econômica da época, a questão da produtividade não era priorizada, os serviços restringiam-se a limpeza, lubrificação e reparo após a troca, ou seja, a manutenção era, fundamentalmente, corretiva. A manutenção corretiva pode ser definida como a atuação para a correção de falha ou de desempenho menor do que o esperado.

Na segunda geração que vai da segunda guerra mundial até os anos 60 ocorreu uma forte mecanização, assim como um aumento da complexidade das instalações industriais. Neste período houve uma grande busca pelo aumento da produtividade, como conseqüência de uma maior disponibilidade e confiabilidade dos equipamentos. Isto levou à idéia de que falhas dos equipamentos poderiam e deveriam ser evitados, o que resultou no conceito de manutenção preventiva. A manutenção preventiva pode ser definida como a atuação realizada de forma a reduzir ou evitar a falha ou queda no desempenho, obedecendo a um plano previamente elaborado, baseados em intervalos definidos de tempo.

A partir da década de 70, a terceira geração, acelerou-se o processo de mudança nas indústrias. A manutenção da capacidade de produção em contra partida com a paralisação da produção, que ocorre durante paradas para manutenção, torna-se um imperativo. Ao lado disto, as falhas provocam sérias conseqüências na segurança e no meio ambiente, em um momento em que os padrões de exigência nessas áreas estão aumentando rapidamente. Estamos chegando a um ponto em que as empresas devem satisfazer as expectativas de segurança e de preservação ambiental, ou poderão ser impedidas de funcionar. A terceira geração reforçou o conceito de uma manutenção preditiva. A manutenção preditiva pode ser definida com uma atuação realizada com

base em modificação e parâmetro de condição ou desempenho, cujo acompanhamento obedece a uma sistemática.

Dentro da terceira geração há o começo de outra corrente de manutenção, a detectiva. A manutenção detectiva, iniciada na década de 90, pode ser definida como a atuação efetuada em sistemas de proteção buscando detectar falhas ocultas ou não perceptíveis ao pessoal de operação ou manutenção. Um conceito que também passou a fazer parte desta área é o de engenharia e manutenção. Esta está ligada a deixar de ficar consertando continuamente, para procurar as causas básicas, modificar situações permanentes de mau desempenho, deixar de conviver com problemas crônicos, melhorar padrões e sistemáticas, desenvolver a manutenibilidade, retroalimentar ao projeto e interferir tecnicamente nas compras.

Com a implementação de cada modalidade de manutenção apresentada acima há um incremento nos resultados obtidos e na diminuição de custo. Na evolução da manutenção corretiva para preventiva há um aumento linear, desta última para a manutenção preditiva, detectiva e engenharia de manutenção este aumento está acima da linearidade.

As técnicas preditivas se desenvolveram bastante para equipamentos rotativos. Nestes equipamentos são monitorados de forma contínua, por exemplo, qualidade do óleo, vibrações, ruído, etc. Já para os equipamentos estáticos, na avaliação de sua integridade utiliza-se normalmente as técnicas de inspeção de equipamentos, ultra-som, líquido penetrante, emissão acústica, etc.. Na avaliação direta da corrosão, é apresentada na literatura de manutenção, apenas a técnica de cupons de perda de peso.

A monitoração da corrosão, abordada no capítulo III, vem solucionando a carência nesta área. Esta monitoração inicialmente foi realizada sem que os sinais fossem enviados a sala de controle. Para tanto utilizavam-se equipamentos que descarregavam os dados de corrosão em uma interface local ou simplesmente fornecem o valor da taxa de corrosão que é anotada em uma planilha. Esta forma de monitoração vem sendo substituída pela monitoração *on line*, na qual os sinais são transmitidos até a casa de controle onde existe um receptor que transforma o sinal enviado, por exemplo, em uma taxa de corrosão. Até o momento a utilização da monitoração da corrosão é realizada nos órgãos operacionais pelo pessoal de inspeção das unidades

caracterizando-se por uma atividade a parte do processo. A filosofia utilizada nesta tese vem quebrar os paradigmas de inspeção e até mesmo de monitoração da corrosão, ao elevar as variáveis de corrosão ao nível de variáveis operacionais. Ou seja, a corrosão passa a ser entendida como uma grandeza fundamental para a operação de uma unidade, não por aumentar a produção de uma forma direta, mas sim por permitir a operação contínua da planta por um período maior, ou seja, sem paradas de emergência e sendo capaz de aumentar a continuidade operacional. Neste caso é uma ferramenta, que utilizada desta forma leva a atividade de manutenção de equipamentos estáticos para uma condição preditiva e detectiva.

Neste contexto surgem algumas dificuldades. Mesmo as técnicas de monitoração da corrosão convencionais (resistência elétrica, LPR e par galvânico) não são dominadas de forma satisfatória pelo pessoal de manutenção, inspeção e processo sendo dominadas apenas pelos engenheiros de corrosão. As outras técnicas (ruído eletroquímico, permeação, etc.), não convencionais, estão sendo desenvolvidas ou utilizadas em nível de centros de pesquisa ou universidades. Assim sendo, surge uma grande necessidade de treinamento e difusão destas técnicas, principalmente quando utilizadas em conjunto com as variáveis operacionais (vazão, temperatura, etc.). O SE surge como uma ferramenta que implementa a difusão deste conhecimento de uma forma mais veloz servindo também como um tutor, acelerando esta revolução na engenharia de manutenção.

VI.5.2 – Benefícios Econômicos

- **AMINEX**

O sistema especialista aminex tem como base evitar a degradação da DEA. Esta degradação como já relatado ocorre predominantemente devido a desconroles operacionais e leva ao incremento do processo corrosivo. Neste caso o SE atinge benefícios econômicos tanto do ponto de vista de evitar a corrosão quanto do ponto de vista de reposição de matéria prima. A DEA degradada necessita ser tratada e em alguns casos é necessária a troca de todo o inventário levando também a perdas econômicas.

A economia que se atinge com a não reposição de DEA por unidade chega a casa dos R\$ 696 000,00 por ano. No caso da Petrobras que possui um total de 10

unidades de DEA o benefício potencial pode chegar a casa dos R\$ 6 960 000,00. O SE permite minimizar as taxas de corrosão e acessar a taxa de corrosão acumulada, permitindo que se programe melhor os eventos de manutenção tornando as campanhas mais longas e seguras. Evita também a ocorrência de corrosão de uma forma descontrolada que pode levar a perdas de equipamentos, danos para o meio ambiente e ao ser humano.

- **FCCMonitor**

O SE FCCMonitor tem como base o de controlar as variáveis de processo para evitar a entrada de hidrogênio nos materiais e também o de controlar a taxa de corrosão. O controle do processo corrosivo se dá neste caso principalmente nos permutadores do topo do reator e nas linhas de pequenos diâmetros. A permeação de hidrogênio ocorre principalmente na região de alta pressão da área fria, no sistema de água ácida.

Evitar o processo corrosivo na área fria leva pode levar a uma economia, por evitar a troca de equipamentos, de R\$ 7 500 000,00 por unidade e por campanha de três anos. Neste caso também há um ganho com a manutenção programada e com a extensão da campanha de operação, o que leva a um ganho expressivo em relação à não ocorrência de perda de lucro cessante, já que esta unidade possui um faturamento em torno de R\$ 375 000,00/dia. Evita também a ocorrência de corrosão de uma forma descontrolada que pode levar a perdas de equipamentos, danos para o meio ambiente e ao ser humano.

CAPÍTULO VII CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho podem ser destacadas as seguintes conclusões:

1. Com a abordagem feita foi possível criar uma base de conhecimento consistente para elaboração de um Sistema Especialista na forma pretendida, aplicável às duas situações de interesse tecnológico enfocadas. Dessa forma o desafio tecnológico de monitoração e controle da corrosão em unidades de processo que tem persistido por longa data pode ser enfrentado de forma inovadora com o uso de Sistemas Especialistas. Estima-se ser possível alcançar dessa forma um conjunto de benefícios, tanto econômicos como de produtividade e de redução de impacto ambiental

2. Ao longo do desenvolvimento dos métodos de controle de corrosão pretendidos diversas dificuldades a superar puderam ser identificados, como por exemplo a falta de equipamentos de monitoração confiáveis, a escassez de especialistas que possam acompanhar os sinais da monitoração e sua interação com o processo, a complexidade da interação das variáveis de processo e de corrosão, a variação constante das variáveis operacionais e por último, práticas de manutenção corretivas já estabelecidas. Nesse aspecto pode-se concluir que o Sistema Especialista contribui positivamente para a superação das limitações apresentadas, uma vez que apresenta características de automação e acompanhamento contínuo e principalmente ao dispor de uma base de conhecimento estruturada de forma a incorporar novas regras de inferência deduzidas a partir da acumulação de conhecimento em cada ambiente de aplicação específico.

3. O desenvolvimento de sistemas especialistas para atuação *on line* apresentou-se como um recurso extremamente adequado para a sistematização e aplicação do conhecimento em uma área multidisciplinar como a de monitoração e controle da corrosão em unidades de refino, que se apoia em conceitos básicos de corrosão, técnicas eletroquímicas, instrumentação, química analítica e do petróleo, além, obviamente, da capacidade de utilização de recursos de hardware e de software. Esta atividade encontra-se ainda em fase incipiente no contexto mundial. Assim sendo, a capacitação adquirida no contexto desta tese de doutorado foi significativa.

4. É importante, todavia ressaltar que o desempenho do SE estará condicionado à confiabilidade da base de conhecimento e dos sistemas de informação que o alimentam. É importante ressaltar também que o objetivo de um SE para controle de deterioração, como o aqui descrito, é na verdade um objetivo subsidiário, subordinado a um objetivo maior que é o de garantia de resultados em termos de produção e produtividade da unidade. Este objetivo geral é definido a partir das características desejadas do produto de refino e que por sua vez é ditada por fatores de mercado e pelas características de carga processada.

5. Podem ser ressaltados especificamente os pontos mais relevantes de desenvolvimento alcançados nesse trabalho e que permitiram eliminar lacunas existentes na base de conhecimento que foram os seguintes:

- Desenvolvimento de um sistema de geração de inibidor de corrosão na área fria via injeção de peróxido, patenteado pela Petrobrás;
- Desenvolvimento de método para análise de cianeto livre em área fria;
- Desenvolvimento de metodologia para utilização de ruído eletroquímico em campo;
- Aproveitamento e adequação de tecnologias de monitoração e controle de corrosão já disponíveis como a de Resistência Elétrica e rotinas de análise em pontos específicos da unidade de tal forma que o SE pudesse utilizar de forma adequada e consistente suas informações.
- Proposição de uma metodologia que utilize as informações disponíveis em tempo real e a disponibilização deste conhecimento para se alcançar objetivos econômicos, de produção e ambientais. Este objetivo foi alcançado utilizando regras que são encadeadas e validadas por outras regras estando o sistema conectado ao sistema de informação principal da unidade de refino, sendo capaz de armazenar dados de uma forma segura e confiável. Dessa forma tornou-se possível também utilizar variáveis *on line* e em tempo real e variáveis *off line*.

6. Como um dividendo adicional alcançado pela introdução do Sistema Especialista, pode-se apontar o incentivo a uma mudança de concepção do estado de manutenção corretiva para o de manutenção preditiva ou mesmo detectiva. Esta é uma mudança muito importante e também muito difícil de ser implementada em condições ordinárias já que requer que as equipes de manutenção e inspeção revejam sua atuação passando das intervenções de emergência para se dedicar ao acompanhamento *on line* do processo corrosivo e previsão de compras de insumos para manter a monitoração e controle da corrosão da unidade operando adequadamente.

7. O Sistema Especialista encontra-se em contínua evolução, podendo incorporar novos conhecimentos disponibilizados na literatura ou desenvolvidos por demanda de mudanças tecnológicas. Por exemplo, pode-se antever que a utilização de uma nova geração de catalisadores para UCCF provavelmente irá gerar produtos e subprodutos diferentes dos convencionais, levando a mudanças na composição química e agressividade da água ácida.

CAPÍTULO VIII

TRABALHOS FUTUROS

São propostos alguns trabalhos para completar a base de conhecimento do sistema especialista desenvolvido, para que o acompanhamento via rede seja realizado mais facilmente e com perspectivas de novos desenvolvimentos:

1. Introdução na base de conhecimento de regras que contemplem a variação de pH até 7

Foi constatado pelo acompanhamento do SE instalado na refinaria que o pH do vaso de alta pressão pode atingir valores da ordem de sete. Nesta condição, tem fundamento a hipótese de que a permeação de hidrogênio pode não ser o fator determinante da deterioração do aço, havendo uma preponderância da contribuição dos processos de corrosão por dissolução ativa. Portanto, a corrosão por perda de massa necessita ser melhor avaliada, incluindo nesta análise o efeito da injeção de peróxido de hidrogênio, introduzido com objetivo de neutralizar a presença do cianeto, uma vez que neste pH o peróxido poderia oxidar o sulfeto de enxofre elementar, substância que por sua vez levaria a um incremento significativo da taxa de corrosão.

2. Transformar o SE para ambiente de intranet

No modelo atual de SE é necessária a instalação do programa cliente em micro conectado a rede para aquisição dos parâmetros da unidade operacional que possui a versão servidor instalada. O desenvolvimento de uma versão internet permitirá que acessando a página intranet do órgão operacional tenha-se acesso ao SE com a utilização ou não de senha.

3. Identificação de novas aplicações para desenvolvimento de SE

No período de desenvolvimento deste trabalho foi identificada uma possível aplicação em SE na área de corrosão, um sistema para controle da qualidade da água para recuperação secundária de petróleo. Este sistema está sendo desenvolvido. Existem outras aplicações passíveis de utilização da tecnologia de SE dentre elas pode-se citar o tratamento de água de refrigeração e proteção catódica.

CAPÍTULO IX

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E., 1990, **Apostila de processos de refino**, Rio de Janeiro, PETROBRAS.CENPES.DIVEN.

ABALLE, A., BAUTISTA, A, BERTOCCI, U., et al., 2000, "The measurement of the noise resistance for corrosion applications". In: **CORROSION 2000**, paper 424, Orlando.

ABAYARATHNA, D., 1996, "The role of environmental parameters on the severity of hydrogen charging in wet H₂S environments". In: **CORROSION 96**, paper 606, Denver.

AGARWALA, V. S., AHMAD, S., 2000, "Corrosion detection and monitoring : a review". In: **CORROSION 2000**, paper 271, Orlando.

ALEGRE, L., 1991, "Potential applications for artificial intelligence in the petroleum industry". In: **Proceedings of the SPC Latin America**, paper 21138, Rio de Janeiro.

ALTOÉ, P., PIMENTA, G., MOULIN, C. F., et al., 1995, "Estudo cinético do desempenho de inibidores de corrosão em meio de CO₂". In: **Anais do 18º Congresso Brasileiro de Corrosão**, pp. 164-174, Rio de Janeiro.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 1990, **Avoiding environmental cracking in amine units**, Washington, Aug. (API RP 945-90).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1997a, **G4 Method for conducting corrosion coupon test in plant equipment : wear and erosion, metal corrosion**, Philadelphia. (ASTM STD v. 03.02).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1997b, **G1 Practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimen : wear and erosion, metal corrosion**, Philadelphia. (ASTM STD v. 03.02).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1997c, **G30 Practice for making and using u-bend stress-corrosion test specimens : wear and erosion, metal corrosion**, Philadelphia. (ASTM STD v. 03.02).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1997d, **G38 Practice for making and using C-rings stress-corrosion test specimens : wear and erosion, metal corrosion**, Philadelphia. (ASTM STD v. 03.02).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1997e, **NG39 Practice for preparing and use of bent-beam stress-corrosion test specimens : wear and erosion, metal corrosion**, Philadelphia. (ASTM STD v. 03.02).

ANDRADE, C., BAPTISTA, W., CORREA, L. A. D., et al., 2001, "Corrosion monitoring and control of seawater injection system using an expert system approach". In: **CORROSION 2001**, paper 1010, Houston.

AZEVEDO, C., BEZERRA, P. S. A., ESTEVES, F., et al., 1999, "Hydrogen permeation studies by electrochemical techniques", **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 24, pp. 4431-4442.

BABOIAN, R., PREW, P., 1993, "Low-cost electronic devices for corrosion measurements", **Materials Performance**, v. 32, n. 7 (Jul.), pp. 56-59.

BAGDASARIAN, A. J., CATHLEEN, A. S., COOMBS, J. W., 1991, "Stress corrosion cracking of carbon steel in DEA and ADIP solutions", **Materials Performance**, v. 30, n. 5, (May), pp. 63-67.

BALLARD, D., 1966, "How to operate amine plant", **Hydrocarbon Processing**, v. 45, n. 4 (Apr.), pp. 21-25.

BANDY, R., JONES, D. A., 1976, "Analysis of errors in measuring corrosion rates by linear polarization", **Corrosion**, v. 32, n. 4 (Apr.), pp. 126-134.

BAPTISTA, W., BORGES, A. C., COBUCCI, J. C. et al., 1995a, "Pré monitoração on line da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido". In: **Anais do 3º Seminário**

Latino Americano de Inspeção de Equipamentos e 21º Seminário Brasileiro de Inspeção de Equipamentos, pp. 347-356, Foz do Iguaçu.

BAPTISTA, W., BORGES, A. C., NOGUEIRA, R. P., et al., 1995b, "Avaliação em laboratório das condições de monitoramento da corrosão em fluídos de processo através da técnica de ruído eletroquímico". In: **Anais do 18º Congresso Brasileiro de Corrosão**, pp. 17, Rio de Janeiro.

BAPTISTA, W., CORREA, L. A. D., FERREIRA, L. A., 1999a, "Improved method for measuring free cyanide (CN⁻) in industrial waste water", In: **Proceedings of the Nace Brazil Corrosion Congress**, São Paulo.

BAPTISTA, W., 1999b, **Desenvolvimento de sistema especialista para controle de corrosão em unidade de craqueamento catalítico fluido : relatório parcial**, Rio de Janeiro, PETROBRAS. CENPES.

BAPTISTA, W., PONCIANO, J. A. G., CORREA, L. A. D., 1999c, "Field data analysis for corrosion control in gas treatment units". In: **EUROCORR'99**, Germany.

BAPTISTA, W., PONCIANO, J. A. .C., CORREA, L. A. D., 2000a, "Expert system for corrosion monitoring in gas treatment unit", **Materials and Corrosion**, v. 52, pp. 112-116.

BAPTISTA, W., 2000b, **Desenvolvimento de sistema especialista para controle de corrosão em unidade de craqueamento catalítico fluido DEA : relatório final**, Rio de Janeiro, PETROBRAS. CENPES.

BARR, E. E., GREENFIELD, A. H., PIERRARD, L., 2001, "Application of electrochemical noise monitoring to inhibitor evaluation and optimization in the field: results from the Kaylob South Sour Field". In: **CORROSION 2001**, paper 01288, Houston.

BELL, G. E. C., ROSENTHAL, L. M., LAWSON, K., 2000, "Electrochemical noise corrosion monitoring field trial at 3 water treatment plant lost hills, California". In: **CORROSION 2000**, paper 412, Orlando.

BENISH, M. L. , SIKORA, J., SHAW, B., et al., 1998, "A new electrochemical noise technique for monitoring the localized corrosion of 304 SS in chloride-containing solutions" . In: **CORROSION 98**, paper 370, San Diego.

BERRY, W. E., WHITE, E. L., BOYD, W. K., 1976, "A study of variables that affect the corrosion of sour water strippers", **Proceedings API**, v. 55, n. 1, pp. 751-780.

BERTOCCI, U., HUEL, F., 1995, "Noise analysis applied to electrochemical systems", **Corrosion Science** , v. 51, n. 2 (Feb.), pp. 131-142.

BERTOCCI, U, GABRIELLI, C., HUET, F., et al., 1997a, "Noise resistance applied to corrosion measurements : II. experimental tests", **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n.1 (Jan.), pp. 37- 43.

BERTOCCI, U., HUET, F., 1997b, "Noise resistance applied to corrosion measurements : I. theoretical analysis", **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n.1 (Jan.), pp. 31-37.

BONNER, W. A., BERNHAM, H. D.,1955, "Air injection for prevention of hydrogen penetration of steel", **CORROSION – NACE**, Oct., pp. 447-453.

BOVANKOVICH, J. C., 1994, "On line corrosion monitoring for process plant control", **Materials Performance**, v. 33, n.11 (Nov.), pp. 57-60.

BRITTON, C. F., TOFIELD, B. C., 1988, "Effective corrosion monitoring", **Materials Performance**, v. 27, n. 4 (Apr.), pp. 41-44.

CARDOSO, E. M., 2001, "Monitoração da corrosão em área fria de uma unidade de craqueamento catalítico". In: **Anais do 5º COTEQ**, São Paulo, SP.

CAVALCANTI, E. H. S., BAPTISTA, W., 1995, "Aplicação da técnica de ruído eletroquímico para avaliar a corrosão em águas ácidas em laboratório". In: **Anales del 5º Congreso Ibero-Americano de Corrosión y Protección**, pp. 379-380, Ilhas Canarias.

CAYARD, M. S., KANE, R. D., JOIA, C. J. B. M., et al., 1998, "Methodology for the application of hydrogen flux monitoring devices to assess equipment operating in the H₂S service". In: **CORROSION 98**, paper 394, San Diego.

CAYARD, M. S., KANE, R. D., JOIA, C. J. B. M., et al., 1999, "Hydrogen flux monitoring devices in wet H₂S service", **Petroleum Technology Quarterly**, v. 4, n. 2, pp. 71-77.

CHAVEZ JUNIOR, L. A. G., 2000, **Técnicas eletroquímicas e respectivos parâmetros que viabilizem a monitoração da integridade de equipamentos utilizados no refino de petróleo**. Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

CHEN, J., DASGUPTA, J., LOUSHIN, L. L., et al., 1987, "An operator advisor for controlling corrosion in a crude fractionator". In: **Proceedings of the 1987 AICHE Annual Meeting**, v. 1, pp. 643-660, New York.

CHERUBINI, V., 1989, "Expert systems : their impact on the specifying engineer and corrosion technician", **Pipes & Pipelines International**, n. 10 (Oct.), pp. 12-15.

CORREA, L. A. D., 1991., **Controle da corrosão pelo monitoramento contínuo em unidades de tratamento de gases : curso funcional de deterioração em FCC e tratamento DEA**, Rio de Janeiro, PETROBRAS.

CORREA, L. A. D., IWASSE, A., RAMOS, M. P., et al., 1995a, "Improvements on welding technology by an expert system application". In: **Proceedings of the Process Plant a Structural Engineers**, v. 1, pp. 32, São Paulo, Aug.

CORREA, L. A. D., RAMOS, M. P., 1995b, "On-line corrosion control in refinery overhead systems". In: **CORROSION 95**, paper 336, Orlando.

CORREA, L. A. D., BAPTISTA, W., NOGUEIRA, R. P., et al., 1996, "Corrosion control by on line monitoring in gas treatments units". In: **Proceedings of the 2nd NACE Latin American Region Corrosion Congress**, paper 77, Rio de Janeiro.

CORREA, L. A. D., BAPTISTA, W., FERREIRA, L. A., 1998, "Emprego de peróxido de hidrogênio no controle da corrosão por H₂S e CN em meio aquoso". In: **Anais do 24^o Seminário de Inspeção de Equipamentos**, v. 1, pp. 88-91, São Paulo, nov.

CORREA, L. A. D., BAPTISTA, W., FERREIRA, L. A., 1999, "Wet H₂S and CN corrosion control through *in situ* polysulfide generation". In: **Proceedings of NACE-Brazil Corrosion' 99**, São Paulo, Set.

COUTINHO, B. G., 1988, **Craqueamento catalítico fluido : manual básico**, Rio de Janeiro, PETROBRAS, DEPIN.

COX, W. M., PHULL, B. S., WROBEL, B. A., et al., 1986a, "On line monitoring of FGD systems corrosion in laboratory and plant environment". In: **CORROSION 86**, paper 361, Houston.

COX, W. M., PHULL, B. S., WROBEL, B. A., et al., 1986b, "On line monitoring of FGD systems corrosion in laboratory and plant environment", **Materials Performance**, (Nov), pp. 9-16.

DAWSON, J. L., 1989, "Corrosion monitoring using electrochemical noise measurements". In: **CORROSION 89**, paper 31, New Orleans.

DAWSON, J. L., 1991, "Corrosion monitoring, surveillance and life prediction". In: **NACE Meeting on Life Prediction of Corrodible Structures**, paper 35, Cambridge.

DAWSON, J. L., ROTHWELL, A. N., WALSH, T. G., et al., 1993, "Electrochemical measurements for inhibitor assessments". In: **CORROSION 93**, paper 108, Houston.

DEAN, S. W., 1985, "Electrochemical method of corrosion testing". In: **CORROSION 85**, paper 76, Boston.

DENZINE, A. F., READING, M. S., 1997a, "A critical comparison of corrosion monitoring techniques used in industrial applications". In: **CORROSION 97**, paper 288, New Orleans.

DENZINE, A. F., READING, M. S., 1997b, "An improved, rapid corrosion rate measurement technique for all process environment". In: **CORROSION 97**, paper 287, New Orleans.

EDEN, D. A., KLADKY, K., JOHN, D. G., et al., 1986, "Electrochemical noise : simultaneous monitoring of potential and current noise signal from corroding electrodes". In: **CORROSION 86**, paper 274, Houston.

EDEN, D. A., ROTHWELL, A. N., DAWSON, J. L., 1991, "Electrochemical noise for detection of susceptibility to stress corrosion cracking". In: **CORROSION 91**, paper 444, Cincinnati.

EDEN, D. A., LEIPER, G., 2001, "On-line electrochemical monitoring using distributed hardware and data analysis envelopes". In: **CORROSION 2001**, paper 01284, Houston.

EDGEMON, G. L., BARR, E. E., 2001, "Applications of electrochemical noise: real time plant and field challenges". In: **CORROSION 2001**, paper 01283, Houston.

EDMONDSON, J. G., RUE, J. R., 1992, "Wet H₂S corrosion inhibition". In: **CORROSION 92**, paper 441, Nashville.

EHMKE, E. F., 1981a, "Use ammonium polysulfide to stop corrosion and hydrogen blistering". In: **CORROSION 81**, paper 59, Toronto.

EHMKE, E. F., 1981b, "Polysulfide Stops FCCU Corrosion", **Hydrocarbon Processing**, v. 60, n. 7 (July), pp. 149-155.

EPELBOIN, I., KEDDAM, M., TAKENOUTI, H., 1972, "Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion", **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 2, pp. 71-79.

ERICKSON, D., BUCK, E., KOLTS, J., 1993, "Corrosion inhibitor transport in a wet-gas pipeline", **Materials Performance**, v. 32, n. 9 (Sept.), pp. 49-56.

ETTER, J. A. N., 1995, "Implantação e resultados da monitoração on line em sistemas de tratamento dietanolamina (DEA)". In: **Anais do 3º Seminário Latino Americano de Inspeção de Equipamentos**, pp. 335-346, Foz do Iguaçu.

EUTHYMIU, E. J., BAPTISTA, W., NOGUEIRA, R. P., et al., 1996, "Instalação de sistema de medida de ruído eletroquímico para monitoramento de processos corrosivos em

unidades de craqueamento catalítico fluido”. In: **Proceedings of the 2nd NACE Latin American Region Corrosion Congress**, paper 75, Rio de Janeiro.

FARINA, C. A., FELICOLI, G., GRASSINI, U., et al., 1997, “Corrosion control software and corrosion monitoring”. In: **CORROSION 97**, paper 256, New Orleans.

FOROULIS, Z. A., 1993, “Role of solution pH on wet H₂S cracking in hydrocarbon production”, **Corrosion Prevention & Control**, v. 30, n. 8 (Aug.), pp. 84-89.

FREEMAN, R. A., SILVERMAN, D. C., 1992, “Error propagation in coupon immersion tests”, **Corrosion**, v. 48, n.6 (June), pp. 463-466.

FRENCH, E. C., 1981, **The application of water soluble filming inhibitor in FCC recovery systems**. In: Petrolite Corporation Report, St. Louis.

FRISBIE, S. H., NELSEN, D. K., CROCE, S. S., 1998, “Cyanide generation, corrosion, treatment, and discharge at a petroleum refinery”. In: **CORROSION 98**, paper 584, San Diego.

GABRIELLI, C., KEDDAM, M., 1992, “Review of applications of impedance and noise analysis to uniform and localized corrosion”, **Corrosion**, v. 48, n. 10 (Oct.), pp. 794-811.

GARRISON, W. G., 1988, “Major fires and explosions analyzed for 30-year period”, **Hydrocarbon Processing**, v. 67, n. 9 (Sept.), pp. 115-120.

GUEDES, F. M. F., PINTO, J. E. R., BAPTISTA, W., et al., 1999, “Simulation and electrochemical study of alkaline sour refinery environments “. In: **EUROCORR’99**, Germany.

GUEDES, F. M. F., JOIA, C. J. B. M., PONCIANO, J. A. G., 2001a, “Experimental simulation of FeS film breakdown in alkaline sour environments”, **Materials and Corrosion**, v. 52, n. 1, pp. 1-4.

GUEDES, F. M. F., JOIA, C. J. B. M., PONCIANO, J. A. C., 2001b, “Experimental simulation of FeS film breakdown in alkaline sour environments”, **Materials and Corrosion**, v. 54.

GUSMANO, G., 1996a, "Resistance electrochemical noise as a tool for corrosion rate prediction". In: **CORROSION 96**, paper 336, Denver.

GUSMANO, G., MONTESPERELLI, G., PACETTI, S., et al., 1996b, "Resistance electrochemical noise as a tool for corrosion rate prediction". In: **CORROSION 96**, paper 336, Denver.

GUTZEIT, J., 1990, "Cracking of carbon steel components in amine service", **Materials Performance**, v. 29, n. 9, (Sept.), pp. 54-58.

GUTZEIT, J., 1992, "Process Changes for Reducing Pressure Vessel Cracking Caused by Aqueous Sulfide Corrosion", **Materials Performance**, v. 31, n. 5 (May), pp. 60-63.

HAKKARAINEN, T., CARPEN, L. I., HAKKARAINEN, R. L. T., 1988, "Microcomputer as corrosion expert : an approach by corrosion specialists". In: **CORROSION 88**, paper 126, St. Louis.

HAKKARAINEN, T. J., 1997, "Transferring corrosion knowledge to computers : models for predicting corrosion". In: **CORROSION 97**, Paper 396, New Orleans.

HAMMONDS, P., ROTHWELL, A. N., 2000, "Process management using software systems". In: **CORROSION 2000**, paper 480, Orlando.

HANDBOOK of Industrial Corrosion Monitoring, 1978, London, Committee on Corrosion.

HASHIMOTO, M., MIYAJIMA, S., MURATA, T., 1992, "A spectrum analysis of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron", **Corrosion Science**, v. 33, n. 6 (Jun.), pp. 917-925.

HAUSLER, R. H., 1977, "Practical experiences with linear polarization measurements", **Corrosion**, v. 33, n. 4 (Apr.), pp. 117-127.

HAY, M. G., 1985, "Sour gas line pipes : the need for hydrogen induced cracking resistance". In: **Proceedings of the Petroleum Society of CIM**, paper 88, Edmonton.

HLADKY, K., CALLOW, L. M., DAWSON, J. L., 1980, "Corrosion rates from impedance measurements: an introduction", **British Corrosion Journal**, v. 15, n. 1 (Jan.), pp. 20-22.

HLADKY, K., DAWSON, J. L., 1982, "The measurement of corrosion using electrochemical 1/f noise", **Corrosion Science**, v. 22, n. 3 (Mar.), pp. 231-237.

IWAWAKI, H., MATSUMOTO, K., 1996 "Hydrogen absorption in non-acidic H₂S environment". In: **CORROSION 96**, paper 602, Denver.

JAMBO, H. C. M., 1995, **Desenvolvimento de sensor eletroquímico para detecção de hidrogênio**. Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

JANGANA, V. R., 1997, "A computer model for prediction of corrosion of carbon steels", In: **CORROSION 97**, paper 318, New Orleans.

JOIA, C. B. M., GARCIA, L. A., BAPTISTA, W., et al., 2001, "Process control using real time hydrogen flux monitoring probe". In: **CORROSION 2001**, paper 1527, Houston.

KAWAI, N., WADA, K., HIRANO, H., et al., 2000, "Application of electrochemical techniques to corrosion control in feedwater and boiler systems". In: **CORROSION 2000**, paper 408, Orlando.

KNOWLTON, H. E., COOMBS, J. W., ALLEN, E. R., 1980, "Chevron process reduces FCC/coker corrosion and saves energy", **Oil and Gas Journal**, v. 78, n. 15 (Apr.), pp. 150-153.

KUNZ, R. G., CASEY, J. P., HUFF, J. E., 1978, "Refinery cyanides : a regulatory dilemma", **Hydrocarbon Processing**, v. 22, n. 10 (Oct.), pp. 98-106.

LEE, C. C., MANSFELD, F., 1998, "Automatic classification of polymer coating quality using artificial neural networks". In: **Proceedings of the 4th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy**, pp. 20-28, Angra dos Reis.

LEGAT, A., ZEVIK, C., 1993, "The electrochemical noise of mild and stainless steel in various water solutions", **Corrosion Science**, v. 35, n. 5, pp. 1661-1666.

LEROY, R. L., 1973, "The range of validity of the linear polarization method for measurement of corrosion rates", **Corrosion**, v. 29, n. 7 (Jul.), pp. 272-275.

LIEBERMANN, N. P., 1980, "Amine appearance signals condition of system", **Oil & Gas Journal**, v. 78, n. 5 (May), pp. 115-120.

LORENZ, W. J., MANSFELD, F., 1981, "Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods", **Corrosion Science**, v. 21, n. 9 (Sept.), pp. 647-671.

LOUSHIN, L. L., 1988, "First application of artificial intelligence for corrosion control in the petroleum industry". In: **CORROSION 88**, paper 164, St. Louis.

MANSFELD, F., 1973, "Simultaneous determination of instantaneous corrosion rates and tafel slopes from polarization resistance measurements", **Journal of the Electrochemical Society**, v. 120, n.4 (Apr.), pp. 515-518.

MANSFELD, F., 1988, "Don't be afraid of electrochemical technique : but use them with care", **Corrosion**, v. 44, n.12 (Dec.), pp. 856-868.

MANSFELD, F., 1992, "Electrochemical techniques for laboratory and field studies of corrosion phenomena". In: **CORROSION 92**, paper 291, Nashville.

MASHAYEKHI, B., STURROCK, C. P., FLANIGAN, C. D., 1997, "Corrosion data survey : the next generation ". In : **CORROSION 97**, paper 604, New Orleans.

MATTOS, O. R., 1982, "Caracterização dos processos de eletrodo com auxílio de impedância eletroquímica". In: **Anais do 9º Seminário Nacional de Corrosão**, v. 1, pp. 1-18, Rio de Janeiro.

MCGRAW, K. L., HARBISON-BRIGGS, K., 1989, **Knowledge acquisition : principles and guidelines**. New Jersey, Prentice-Hall.

METIKOS-HUKOVIC, M, 1989, "Monitoring the electrochemical potential noise produced by coated metal electrodes", **Werkstoffe und Korrosion**, v. 40, pp. 494-499.

MEYER, F. H., RIGGS, O. L., McGLASSON, R. L., 1958, "Corrosion products of mild steel in hydrogen sulfide environment", **Corrosion Science**, v. 14, pp. 109-115.

MILLER, R. F., NELSEN, D. K., EBELING, K. L., et al., 1994, "Recent advances in the prediction, analysis and treatment of cyanides in fluid catalytic cracking units". In: **CORROSION 94**, paper 525, Baltimore.

MORELAND, P. J., ROWLANDS, J. C., 1977, "Technique and instrumentation for polarization resistance measurements", **British Corrosion Journal**, v. 12, n. 2, pp. 72-79.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS, 1975, **Preparation and installation of corrosion coupons and interpretation of test data in oil production**, Houston. (NACE RP 07-75).

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS, 1984, **Electrical and electrochemical methods for determining corrosion rates**, Houston. (NACE Publication 3D170).

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERING, 1986, **NACE Symposium on Computers in Corrosion Control**, Texas.

NEWMAN, R. C., RUMASH, K., WEBSTER, B. J., 1992, "The effect of pre-corrosion on the corrosion rate of steel in neutral solution containing sulfide : relevance to microbially influenced corrosion", **Corrosion Science**, v. 33, n. 12, pp. 1877-1884.

NIELSEN, R. B., LEWIS, K. R., 1995, "Corrosion in refinery amine systems". In: **CORROSION 95**, paper 571, Orlando.

PARKINS, R. N, 1986, "Inhibitors and environment sensitive fracture", **British Corrosion Journal**, v. 21, n. 1 (Jan.), pp. 10-15.

PATRICIO, A. R., 1996, **Estudo de um sistema inteligente para elevação de poços e controle de processos petrolíferos**. Tese de D. Sc., Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil.

PETERSON, P. R., 1996, "The use of corrosion inhibitors in the refinery industry". In: **CORROSION 96**, paper 594, Denver.

PETROBRAS, BAPTISTA, W., CORREA, L.A.D., 1998 **Processo de controle de corrosão causada por gás sulfídrico e por íon cianeto em meio aquoso não aerado em unidade de refino**. BR PI 9806587-4, Nov. 12.

PINTO, A. K., XAVIER, J. N., 1998, **Manutenção função estratégica**. Rio de Janeiro, Qualitymark.

PRAGER, M., KANE, R. D., 1998, **Task 3 topical report : characterization of wet H2S environments**. In: Project n. L941145TK, Materials Properties Council and InterCorr International, Houston.

RAMOS M. P., CORREA, L. A. D., 1996, "Corrosion control under a multi-agent approach". In: **CORROSION 96**, paper 384, Denver.

ROBERGE, P. R., 1989, "Electrochemical noise measurements for field applications", **Corrosion Science**, v. 29, n. 1, pp.

ROBERGE, P. R., 1992, "Bridging the gap between corrosion laboratories and the real world : the expert system approach". In: **CORROSION 92**, paper 258, Nashville.

ROBERGE, P. R., 1993, "Analysis of spontaneous electrochemical noise for corrosion studies", **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 23, pp. 1223-1231.

ROBERGE, P. R., 1994, "A critical review of expert systems for corrosion prevention and control". In: **CORROSION 94**, paper 368, Baltimore.

ROBERGE, P. R., 1999, "Searching for corrosion intelligence". In: **CORROSION 99**, paper 232, San Antonio.

ROBERGE, P. R., KLASSEN, R. D., TULLMIN, M., 2000, "Electrochemical noise analysis for corrosivity assessment". In: **CORROSION 2000**, paper 281, Orlando.

ROCCHINI, G., 1993, "A numerical method for the evaluation of the corrosion rate of a metal", **Corrosion Science**, v. 34, n. 6 (Jun.), pp. 885-897.

ROONEY, P. C., DUPART, M. S., 2000, "Corrosion in alkanolamine plants : causes and minimization". In: **CORROSION 2000**, paper 494, Orlando.

ROTHWELL, A. N, WALSH, T. G., COX, W. M., 1991, "On-line corrosion investigation and surveillance : chemical plant case studies". In: **CORROSION 91**, paper 170, Cincinnati.

RUSSELL, S., NORVIG, P., 1995, **Artificial Intelligence : a modern approach** . New Jersey, Prentice-Hall.

RYDER, J. C., PICKIN, N. J., WOODING, G. P., 2001, "Electrochemical noise corrosion monitoring in hydrocarbon pipelines : field experience". In: **CORROSION 2001**, paper 01293, Houston.

SAITO, Y. A., 1990, **Apostila do curso de Sistemas Digital de Controle Distribuído**, Rio de Janeiro, Instituto Nacional de Petróleo.

SAKAI, N., IWAWAKI, H., 2000, "Hydrogen absorption in wet NH_4HS environment". In: **CORROSION 2000**, paper 681, Orlando.

SCHALKOFF, R. J., 1990, **Artificial intelligence: an engineering approach**. New York, McGraw-Hill.

SCHUTT, H. U., 1992, "Intergranular wet hydrogen sulfide cracking". In: **CORROSION 92**, paper 454, Nashville.

SEARSON, P. C., DAWSON, J. L., 1988, "Analysis of electrochemical noise generated by corroding electrodes under open-circuit conditions", **Journal of the Electrochemical Society**, v. 135, n. 8 (Aug.), pp. 1908-1915.

SILVEIRA, L. M., 1998, **Uma proposta de gerador de sistemas especialistas orientados às aplicações industriais**. Tese de D. Sc., Centro Federal de Educação Tecnológica, Paraná, Brasil.

SILVERMAN, D. C., ROSEN, E. M., 1992a, "Corrosion prediction from polarization scans using an artificial neural network integrated with an expert system". In: **CORROSION 92**, paper 264, Nashville.

SILVERMAN, D. C., ROSEN, E. M., 1992b, "Corrosion prediction from polarization scans using an artificial neural network integrated with an expert system", **CORROSION**, v. 48, n. 9 (Sep.), pp. 734-745.

SMART, N. R., HOLMES, D. R., 1992, "An expert system on corrosion and protection". In: **CORROSION 92**, paper 280, Nashville.

SMITH, J. S., MILLER, J. D. A., 1975, "Nature of sulfides and their corrosive effect on ferrous metals: a review", **British Corrosion Journal**, v. 10, n. 3.

SOPER, P., BOARDMAN, C., TRETHERWEY, K., 1998, "Using hypermedia to modernize legacy expert systems". In: **CORROSION 98**, paper 398, San Diego.

SRINIVASAN, S., 2000, "Review of computer application in corrosion science and engineering". In: **CORROSION 2000**, paper 473, Orlando.

TOWNLEY, D., DURANCEAU, S. J., 2001, "Instrumentation considerations for electrochemical noise corrosion monitoring in the field". In: **CORROSION 2001**, paper 01287, Houston.

TRASATTI, S. P., MAZZA, F., 1996, "Crevice Corrosion: a neural network approach", **British Corrosion Journal**, v. 31, n. 2, pp. 105-112.

TSONOPOULOS, C., COULSON, D. M., INMAN, L. B., 1976, "Ionization constants of water pollutants", **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 21, n. 2, pp.

URUCHURTU, J. C., 1987, "Noise analysis of pure aluminum under different pitting conditions", **Corrosion**, v. 43, n. 1 (Jan.), pp. 19-26.

VAZQUEZ, R. C., RIOS, G., TREJO, A., et al., 2000, "The effect of DEA solution concentration in the corrosion of steel". In: **CORROSION 2000**, paper 696, Orlando.

VEDAGE, H, RAMANARAYANAN, T. A., MUMFORD, J. D., et al., 1993, "Electrochemical growth of iron sulfide films in H₂S-saturated chloride media", **Corrosion**, v. 49, n. 2 (Feb.) pp. 114-121.

WILHEILM, S. M., ABAYARATHNA, D., 1992 "Inhibition of absorption of hydrogen by steel in wet H₂S refinery environment". In: **CORROSION 92**, paper 449, Nashville

ZAMANZADECH, M., 1990, "Hydrogen sulfide corrosion in the oil industry and application of the IPZ model for its analysis". In: **CORROSION 90** , paper 208, Orlando.

ZISSON, P. S., MOORE, D. E., 2000, "Tapping the tacit corrosion knowledge in the organization and the industry". In: **CORROSION 2000**, paper 485, Orlando.