



PROJETO BÁSICO

Título: Avaliação da taxa de corrosão de óleos do Pré-Sal e misturas

1 - DENOMINAÇÃO DO PROJETO

- PROJETO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO

2 – OBJETIVO(S) DO PROJETO

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver metodologias de estudo de corrosão usando autoclave e caracterização a nível molecular do petróleo, seus derivados, moléculas modelos e ligas metálicas empregados na indústria do petróleo.

2.2. Objetivos específicos

- a) Monitorar a corrosão em autoclave simulando condições de refino do Petróleo;
- b) Avaliar a taxa de corrosão em ligas metálicas usando medidas de perda de massa, impedância eletroquímica, microscopia de força atômica, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e medidas de energia de dispersão de raios-X;
- c) Propor um mecanismo de degradação naftênica, através da identificação de compostos heteroatômicos (N, S e O) e hidrocarbonetos aromáticos em amostras de petróleo e seus derivados submetidos aos ensaios de degradação térmica por meio das técnicas de FT-ICR MS, Ressonância magnética Nuclear (RMN) e cromatografia gasosa bidimensional acoplada à espectrometria de massas;
- d) Associar e comparar o grau de corrosão empregando padrões de ácidos naftênicos.
- e) Formar recursos humanos para o setor de petróleo e gás;
- f) Produzir material técnico e científico para publicações em revistas especializadas e eventos nacionais e internacionais.

3 – JUSTIFICATIVA DO PROJETO

A indústria do petróleo tem encontrado alguns desafios no que diz respeito às etapas de produção e refino do óleo, como destaque para esse estudo/projeto, tem-se a corrosão, principalmente causada pela presença de ácidos naftênicos. Entretanto, a corrosão naftênica pode exercer um sinergismo na presença de compostos sulfurados (H_2S , tióis, mercaptanas), sais inorgânicos ($NaCl$) ou óxidos ácidos como o CO_2 .

Os ácidos naftênicos, particular, possuem milhares de estruturas moleculares, não bem definidas, sendo os mais comuns os ácidos monocarboxílicos, onde uma carbonila é ligada a uma cadeia alicíclica com um ou mais cicloalcanos geminados. Em geral, a estrutura carbonila pode estar ligada diretamente à estrutura naftênica ou separados por grupos $-CH_2-$. A fórmula geral dos ácidos naftênicos é $R(CH_2)_nCOOH$, onde R é um ciclopentano ou ciclo hexano. Os ácidos de alta massa molar podem ser bicíclicos ($12 < n < 20$), tricíclicos ($n > 20$) ou até mesmo policíclicos. Os monocíclicos e bicíclicos, em geral, são encontrados em frações mais leves do petróleo. Em frações mais pesadas, os sistemas de anéis naftênicos ocorrem combinados com grupos aromáticos, formando sistemas aromáticos-naftênicos, possuindo vários substituintes alquilas. Os sistemas aromáticos podem ser responsáveis pela polaridade dos óleos pesados.

A corrosão naftênica é um tipo de corrosão causada em função da presença de ácidos naftênicos no óleo produzido. Este tipo de corrosão ocorre principalmente no refino onde as altas temperaturas empregadas aumentam os danos por corrosão nas torres de destilação. Estudos em campo indicam que a taxa de corrosão triplica a cada $55^\circ C$. Os ácidos naftênicos possuem ponto de ebulição que variam de $177^\circ C$ a $500^\circ C$, tendendo a se concentrar nas frações mais pesadas durante a destilação.

A corrosão naftênica é parcialmente controlada com os blends de óleos. Um blend de óleos possui uma faixa de NAT de 0,5 a 1,0. Entretanto isto não previne a corrosão no interior das torres de destilação na faixa de $290^\circ C$ a

345°C. Neste caso devem-se utilizar aços de alta resistência contendo molibdênio como os aços AISI 316 e AISI 317. Entretanto, devido ao baixo custo em relação aos aços resistentes a corrosão (inoxidáveis), os aços carbono são muito utilizados na indústria de petróleo e gás. Uma das propriedades inerentes aos aços carbono é a formação de uma camada protetora como produto das reações eletroquímicas que ocorrem na interface formada como o meio de exposição. Esta propriedade dos aços é o que torna possível a sua utilização por longos períodos de tempo, e em diversas áreas da indústria. Entretanto existem casos em que o produto de corrosão não fornece proteção, e acelera a corrosão.

Os valores de NAT em um óleo geralmente estão abaixo de 3 mg KOH g⁻¹. Entretanto, óleos com um NAT maior do que 0,5 mg KOH g⁻¹ são considerados ácidos. Um aumento no valor do NAT geralmente é acompanhado de um aumento nas taxas de corrosão. Entretanto é comum óleos com mesmo valor de NAT apresentar taxas de corrosão diferentes em função da natureza do óleo (ou natureza do tipo de ácido naftênico). Outro fator para esta discrepância é que o NAT não mede somente ácidos naftênicos. Sais hidrolisáveis presentes no petróleo como cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e cloreto de amônio, podem aumentar o valor do NAT.

Na presença de composto de enxofre, filmes de sulfeto de ferro podem ser formados na superfície metálica, podendo inibir ou favorecer o processo corrosivo. O teor de enxofre (ASTM D 4294-08) indica a quantidade de enxofre total existente no óleo. Os compostos de enxofre são um dos mais importantes constituintes heteroátomos do petróleo. Os mais comuns são: tióis (mercaptanas), sulfetos, bissulfetos, sulfetos cíclicos, tiofenóis, benzotiofenóis, naftobenzotiofenóis. As mercaptanas solúveis em hidrocarbonetos podem causar corrosão nas ligas metálicas. Os sulfetos livres, bissulfetos e tiofenóis também são corrosivos.

O controle para evitar ou desacelerar a corrosão, tem sido o fator responsável pelos altos custos de pesquisas e processos na indústria petrolífera. A elucidação das estruturas moleculares e o conhecimento das propriedades físico-químicas são onerosos, pois análises convencionais como NAT e teor de enxofre total não apresentam a resolução necessária para obter tais informações. Portanto este projeto tem como objetivo alinhar técnicas analíticas



modernas destinadas à:

1) Caracterização a nível molecular usando principalmente a espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão (FT-ICR MS), e quando necessário a cromatografia gasosa bidimensional (CG-CG-MS) e a espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN), todas, aliadas à;

2) A caracterização superficial e morfológica usando técnicas microscópicas como a microscopia de força atômica (AFM) e a eletrônica de varredura (MEV) juntamente com a espectrometria de dispersão de energia (EDX) e espectroscopia Raman;

3) e finalmente caracterizar as propriedades eletroquímicas do petróleo através da espectroscopia de impedância eletroquímica.

Todas essas técnicas serão empregadas para um único propósito, compreender de forma abrangente o mecanismo de corrosão na indústria do petróleo. Para o desenvolvimento desse projeto será utilizado a estrutura do Núcleo de Competências em Química do Petróleo - NCQP. O NCQP foi inaugurado na UFES, em 2012, fruto de iniciativa entre a UFES e Petrobras (UO-ES e CENPES), apoiado pelo Centro de Competências em Óleos Pesados do ES - COPEs. Entre os 20 laboratórios de pesquisa existentes, destacam-se o de Petroleômica, Eletroquímica, RMN e cromatografia, que suportaram o desenvolvimento deste projeto.

Este projeto contará com a participação de professores doutores nas áreas de corrosão, microscopia, espectrometria de massas e RMN. Portanto, o NCQP juntamente com a Petrobrás vem capacitando profissionais para atuar nas questões relacionadas à caracterização e avaliação de petróleos. Com a presente proposta, pretende-se fazer um estudo a nível molecular monitorando a corrosão, a composição química do petróleo, e os produtos de degradação produzidos durante os ensaios laboratoriais, avaliando os impactos destes na indústria de produção e refino.

4 – PRAZO DE DURAÇÃO DO PRESENTE PROJETO E RESULTADOS ESPERADOS

O projeto deverá ser executado em 02 anos, conforme a Tabela 1 e etapas descritas logo abaixo. A equipe deverá se reunir mensalmente e cada pesquisador ou grupo fará apresentações sobre o andamento dos seus trabalhos específicos, apresentando por escrito dados que subsidiem a elaboração de relatórios de acompanhamento e prestação de contas.

A Tabela 1, abaixo, sintetiza o cronograma de execução físico do projeto.

Tabela 1 - Cronograma executivo (ETAPAS)

ETAPAS/ATIVIDADES		DURAÇÃO PREVISTA (MESES)	
		Início	Término
Etapa 1	1.1 Montagem da equipe; adequação de espaço físico; definição de estratégia de trabalho.	01	03
	1.2 – Levantamento de referência bibliográfica relacionado à área de corrosão, AFM, Raman, MEV/EDX,	01	03
	1.3 – Aquisição de reagentes, vidrarias e padrões de ácidos naftênicos;	01	06
	1.4 Aquisição ou adequação da autoclave (Reator);	01	06
Etapa 2	2.1 – Ensaio de corrosão usando a norma ASTM G 31-72;	07	24
	2.2 – Caracterização dos corpos de prova por perda de massa, MEV/EDX, AFM e Raman	08	24
	2.3 – Caracterização do petróleo, seus derivados e produtos de degradação por FTMS, GC-GC-MS, EIE e RMN.	08	24
	2.4 – Ensaio de corrosão usando soluções contendo padrões de ácidos naftênicos	13	24
Etapa 3	3.1 – Relatório final	12	24
	3.2 – Interpretação dos Resultados	08	24
	3.3 – Publicação de artigos científicos	12	24

5 - Resultados Esperados:

Dentre os resultados esperados, destacam-se os seguintes:

- * Instalação de autoclave para estudos de corrosão;
- * Desenvolvimento de uma metodologia analítica para comparar a taxa de corrosão de diferentes óleos;
- * Avaliar a taxa de corrosão em diferentes ligas metálicas;
- * Propor um mecanismo de corrosão utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica;
- * Determinar os produtos de corrosão e sua morfologia utilizando as técnicas de microscopias e espectroscopias Raman;
- * Correlacionar à composição molecular (via FTMS, RMN e CG-CG-MS) do petróleo, seus derivados e as frações de ácidos naftênicos como processo de corrosão;
- * Formar recursos humanos.

6 - Equipe Executora:

Na tabela 3, abaixo, é apresentada a equipe executora do projeto, com a titulação de cada membro (quando for o caso), bem como a especialização e as linhas de atuação de cada um.

Tabela 3. Equipe Executora

Nº	Membro/Titulação	Área de Especialização	Linha de Atuação	Instituição	Horas Semanais	Nº de meses
1	Eustaquio Vinicius R. de Castro/Dr.*	Físico Química	Coordenação	UFES	02	24
2	Wanderson Romão (Doutor I)	Química Analítica	Pesquisador	IFES	04	24
3	Marcos Benedito José Geraldo de Freitas (Doutor II)	Físico-Químico	Pesquisador	UFES	04	24
4	Glória Maria de Farias Viêgas Aquije (Doutor I)	Biotecnologia	Pesquisadora	IFES	04	24
5	Pedro Vitor Morbach Dixini.*	Físico-Química	Pesquisador	IFES	04	24
6	Antonio Augusto Lopes Marins	Química Inorgânica	Técnico	UFES	06	24



7	A contratar Profissional Júnior (Supervisor de Laboratório)	-	Apoio técnico	UFES	40	24
---	---	---	---------------	------	----	----

*Não serão remunerados pelo presente projeto

7 - ENQUADRAMENTOS LEGAIS DO PROJETO

O presente projeto está amparado e rege-se pela Lei 8.958/94, Decreto nº 5.205/04 e Lei 8.666/93 e, para efeito de tipificação e enquadramento no âmbito do artigo 1º da Lei 8.958/94, classifica-se como Projeto de Pesquisa e Desenvolvimento Científico.

8 - JUSTIFICATIVA DA CONTRATAÇÃO DA FUNDAÇÃO DE APOIO

Será contratada a Fundação Espírito Santense de Tecnologia-FEST para gestão dos recursos financeiros e apoio à realização do Projeto, consoante permissão do Decreto 5.205/2004.

A escolha da FEST é com base nos seguintes motivos:

- a) A FEST é uma Instituição idônea, localizada dentro do Campus da UFES, em Goiabeiras, sendo de fácil acesso e apresentando boa disponibilidade de atendimento.
- b) A FEST tem à disposição para consulta toda a documentação necessária, atualizada, para que possa realizar convênios e contratos com instituições públicas, isto é, todas as certidões negativas de débito junto aos diversos órgãos de controle e fiscalização.
- c) A FEST já apoia a execução e gerenciamento de vários contratos e convênios da UFES com outras instituições, tendo demonstrado bom desempenho no mesmo.
- d) A FEST oferta preços compatíveis com os valores de mercado, de instituição especializada no ramo, na Praça de Vitória (ES), para execução dos serviços.
- e) A FEST encontra-se constituída nos termos da legislação brasileira e, na condição de Fundação de Apoio à Universidade, direciona suas atividades ao patrocínio e difusão do ensino, por meio do apoio à UFES no desempenho de suas atividades acadêmicas e à promoção da cultura.
- f) É próprio da finalidade da FEST apoiar as diversas atividades originadas da Instituição Federal de Ensino Superior, dando maior flexibilidade às ações estabelecidas entre a UFES e a comunidade interessada em seus serviços, nos estritos termos previstos na Lei 8.958/94.

g) A FEST realiza compras, locações, contrata serviços e obras, para atender as necessidades dos projetos apoiados, realizando as licitações pertinentes nas hipóteses previstas em lei.

9 - ATRIBUIÇÕES DA FUNDAÇÃO DE APOIO

As atribuições principais da FEST consistirão em:

- a) abrir uma conta bancária específica para execução do projeto;
- b) efetuar os pagamentos solicitados pelo Fiscal do Contrato conforme descrito no projeto;
- c) manter atualizadas as informações sobre a aplicação dos recursos do projeto;
- d) executar os serviços, compras e contratações estritamente de acordo com a Lei 8666/93, com as normas e com as especificações fornecidas pela Coordenação do Projeto e Ordenador de Despesa;
- e) pagar, quando cabível, todos os encargos trabalhistas, previdenciários, fiscais e comerciais resultantes da execução do contrato, apresentando à UFES a comprovação do efetivo recolhimento dos valores correspondentes à nota fiscal/fatura;
- f) adquirir material de consumo e/ou permanente, equipamentos, conforme as especificações fornecidas pela UFES de acordo com as disposições contidas na Lei nº 8.666/93;
- g) repassar à UFES, quando cabível, todo material permanente adquirido para a execução do projeto, de modo que os bens adquiridos passarão a fazer parte do acervo da UFES através de doação, que deverá ser efetuada até o ano seguinte da compra, em atendimento ao Acórdão 483/ 2005 – TCU – Plenário;
- h) contratar serviços de terceiros e/ou de pessoa jurídica, quando cabíveis e solicitados pelo coordenador do projeto, de acordo com as disposições contidas na Lei 8.666/93, observando o disposto no parágrafo único do artigo 3º do Decreto nº 5.205/2004, quando houver a utilização de recursos públicos;
- i) devolver à UFES, por meio de GRU, o saldo existente por ocasião do término ou da rescisão do contrato em prazo máximo de 48 (quarenta e oito) horas, incluindo-se aí os recursos resultantes da aplicação financeira dos saldos em caixa;
- j) responsabilizar-se pelos danos causados diretamente à Administração ou a terceiros, decorrentes de sua culpa ou dolo na execução do contrato;
- k) manter durante a vigência do contrato todas as condições de habilitação e qualificação exigidas na Lei nº 8666/93;



l) Apresentar, sempre que solicitado, as informações contábeis relacionadas ao Projeto;

m) atender, no prazo de 24 (vinte e quatro) horas, quaisquer notificações da UFES, relativas a irregularidades praticadas por seus empregados, bem como ao descumprimento de qualquer obrigação contratual;

n) prestar contas parciais semestralmente. A prestação de contas final da execução do projeto dar-se-á dentro de 60 (sessenta) dias após o término da vigência do contrato e será feita ao Conselho Universitário da UFES.

10 – PERÍODO DE VIGÊNCIA DO CONTRATO COM A FUNDAÇÃO DE APOIO

O contrato com a FEST terá vigência de 24 (Vinte e quatro meses).

11 - COORDENAÇÃO DO PROJETO/GESTÃO DO CONTRATO

A Coordenação do Projeto/Gestão do Contrato ficará a cargo do servidor Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro, matrícula SIAPE 11726938, lotado no Departamento de Química-CCE-UFES, a quem caberá dentre outras as atribuições previstas no Art. 2º, § 2º da Portaria 489 do Gabinete do Reitor.

12 - CARGA HORÁRIA ATRIBUÍDA À ATIVIDADE DE COORDENAÇÃO

A carga horária do Coordenador do Projeto será de 02 horas semanais, não remunerada e não será utilizada para abatimento de carga horária didática.

13 - FISCALIZAÇÃO DO CONTRATO A SER FIRMADO COM A FUNDAÇÃO DE APOIO

A Fiscalização do Contrato ficará a cargo do servidor Fernando Coutinho Bissoli, matrícula SIAPE 775311, lotado no Departamento de Química-CCE-UFES, a quem caberá dentre outras as atribuições previstas no Art. 2º, § 3º da Portaria 489 do Gabinete do Reitor.

14- CARGA HORÁRIA ATRIBUÍDA À FISCALIZAÇÃO DO PROJETO

A carga horária do fiscal do projeto será de 02 horas semanais.

15 - RECURSOS FINANCEIROS E PLANILHA DE RECEITAS E DESPESAS

15.1 Receitas e despesas

A planilha de receitas e despesas encontra-se em anexo.

15.2 – Destinação dos Saldos Remanescentes



Havendo saldo positivo, os recursos disponíveis serão devolvidos à UFES por meio de recolhimento (GRU) na conta única.

Vitória/ES, 02 de fevereiro de 2015.

Eustaquio Vinicius Ribeiro de Castro
Coordenador do Projeto



RECEITAS PREVISTAS		VALORES
1. Repasse Convênio Petrobras		
TOTAL DA RECEITA		801.726,92
2 – PESSOA FÍSICA (COM VÍNCULO COM A UFES)		
2.1 – Bolsa de pesquisa Doutor 2 (Marcos Benedito José Geraldo de Freitas – 24 x R\$		54.912,00
2.2 – Bolsa de pesquisa Mestre 1 (Antonio Augusto Lopes Marins – 24 x R\$ 1.980,00)		
SUBTOTAL		47.520,00
3 – PESSOA FÍSICA (SEM VÍNCULO COM A UFES)		
3.1 – Profissional Júnior (Supervisor de Laboratório – 24 x R\$ 8.448,00)		202.752,00
3.2 – Bolsa de pesquisa Doutor 1 (Wanderson Romao, Glória Maria de Farias Viégas Aquije – (2 x 24 x R\$ 2.112,00)		101.376,00
3.3 – Bolsa Iniciação		0,00
SUBTOTAL		304.128,00
4 – PESSOA JURÍDICA – (NO QUE COUBER)		
4.1 – Material de consumo		115.656,24
4.2 – Aquisição de equipamentos e material permanente que incorporarão ao patrimônio		120.000,00
4.3 – Custo Operacional da Fundação		35.303,56
4.4 – Auxílio Alimentação		0,00
4.5 – Outros Serviços de Terceiros		68.000,00
4.6 - Diárias		0,00
4.7 - Passagens		0,00
SUBTOTAL		338.959,80
5. Outras Despesas		
5.1 Desenvolvimento do Ensino, da Pesquisa e da Extensão		56.207,12
SUBTOTAL		
6- RESUMO DAS DESPESAS		
6.1 - PESSOA FÍSICA (COM VÍNCULO COM A UFES)		102.432,00
6.2 - PESSOA FÍSICA (SEM VÍNCULO COM A UFES-CLT)		304.128,00
6.3 - PESSOA JURÍDICA		338.959,80
6.4 - OUTRAS DESPESAS		56.207,12
TOTAL DE DESPESAS		801.726,92
DESPESAS ADMINISTRADAS DIRETAMENTE PELA UFES		
Desenvolvimento do Ensino, da Pesquisa e da Extensão		56.207,12
TOTAL DE DESPESAS ADMINISTRADAS DIRETAMENTE PELA UFES		56.207,12
RESUMO GERAL		
Valor a ser administrado pela UFES		56.207,12
Valor a ser administrado pela Fundação de apoio		745.519,80
TOTAL GERAL		801.726,92

OBS: O item 3.1 já incluiu 77,5% dos encargos



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**

JUSTIFICATIVA DE INTERESSE INSTITUCIONAL

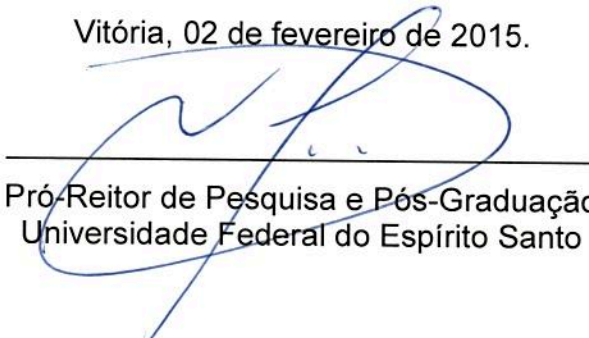
Título do Projeto: Avaliação da taxa de corrosão de óleos do Pré-Sal e misturas -
Termo de Cooperação 0050.0093981.14.9 UFESxPetrobras.

Nº Processo: 23068.022240/2014-90

A implementação deste Projeto é de interesse institucional e representa ganhos para a UFES e para o país pelos seguintes motivos, dentre outros:

- 1) Corresponde um projeto de pesquisa de interesse regional e nacional;
- 2) Viabiliza a participação de docentes e alunos da instituição;
- 3) Proporciona melhorias na infraestrutura acadêmica da instituição;
- 4) Facilita ambiente consolidação do doutorado em química;
- 5) Colabora na sustentabilidade do LabPetro-UFES;
- 6) Permitirá que parte de conhecimentos de ciência, tecnologia e inovação acumulados e gerados na instituição possam ser mais bem aplicados visando o desenvolvimento sustentável da nossa região e do país;
- 7) Contribuir na formação de pessoal capacitado.

Vitória, 02 de fevereiro de 2015.



Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação
Universidade Federal do Espírito Santo



DADOS DO PROJETO

Número projeto PRPPG: 5889/2015

UFES

TÍTULO: AVALIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO DE ÓLEOS DO PRÉ-SAL E MISTURAS			
Sigla NCQP9	Grande Área do Projeto CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA	Nome da Área QUÍMICA	
Programa PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA		Linha de Pesquisa no Programa de PG PETRÓLEO	
Situação EM ANDAMENTO	Data de início 17/12/2014	Natureza do Projeto PESQUISA	Tipo CIENTÍFICO
Página Web:			
E-mail para contato com o professor: eustaquiovinicius@uol.com.br			
Número de alunos Graduação 0	Número de alunos Mestrado 0	Número de alunos Especiais 0	Número de alunos Doutorado 0
Prazo de vigência (meses) 24			

Detalhamento do Projeto

Resumo

A indústria do petróleo tem encontrado alguns desafios no que diz respeito às etapas de produção e refino do óleo, como destaque para esse estudo/projeto, tem-se a corrosão, principalmente causada pela presença de ácidos naftênicos. Entretanto, a corrosão naftênica pode exercer um sinergismo na presença de compostos sulfurados (H₂S, tióis, mercaptanas), sais inorgânicos (NaCl) ou óxidos ácidos como o CO₂.

Os ácidos naftênicos, particular, possuem milhares de estruturas moleculares, não bem definidas, sendo os mais comuns os ácidos monocarboxílicos, onde uma carbonila é ligada a uma cadeia alicíclica com um ou mais cicloalcanos geminados. Em geral, a estrutura carbonila pode estar ligada diretamente à estrutura naftênica ou separados por grupos -CH₂-. A fórmula geral dos ácidos naftênicos é R(CH₂)_nCOOH, onde R é um ciclopentano ou ciclo hexano. Os ácidos de alta massa molar podem ser bicíclicos (12 < n < 20), tricíclicos (n > 20) ou até mesmo policíclicos. Os monocíclicos e bicíclicos, em geral, são encontrados em frações mais leves do petróleo. Em frações mais pesadas, os sistemas de anéis naftênicos ocorrem combinados com grupos aromáticos, formando sistemas aromáticos-naftênicos, possuindo vários substituintes alquilas. Os sistemas aromáticos podem ser responsáveis pela polaridade dos óleos pesados.

A corrosão naftênica é um tipo de corrosão causada em função da presença de ácidos naftênicos no óleo produzido. Este tipo de corrosão ocorre principalmente no refino onde as altas temperaturas empregadas aumentam os danos por corrosão nas torres de destilação. Estudos em campo indicam que a taxa de corrosão triplica a cada 55°C. Os ácidos naftênicos possuem ponto de ebulição que variam de 177°C a 500°C, tendendo a se concentrar nas frações mais pesadas durante a destilação.

A corrosão naftênica é parcialmente controlada com os blends de óleos. Um blend de óleos possui uma faixa de NAT de 0,5 a 1,0. Entretanto isto não previne a corrosão no interior das torres de destilação na faixa de 290°C a 345°C. Neste caso devem-se utilizar aços de alta resistência contendo molibdênio como os aços AISI 316 e AISI 317. Entretanto, devido ao baixo custo em relação aos aços resistentes a corrosão (inoxidáveis), os aços carbono são muito utilizados na indústria de petróleo e gás. Uma das propriedades inerentes aos aços carbono é a formação de uma camada protetora como produto das reações eletroquímicas que ocorrem na interface formada como o meio de exposição. Esta propriedade dos aços é o que torna possível a sua utilização por longos períodos de tempo, e em diversas áreas da indústria. Entretanto existem casos em que o produto de corrosão não fornece proteção, e acelera a corrosão.

Os valores de NAT em um óleo geralmente estão abaixo de 3 mg KOH g⁻¹. Entretanto, óleos com um NAT maior do que 0,5 mg KOH g⁻¹ são considerados ácidos. Um aumento no valor do NAT geralmente é acompanhado de um aumento nas taxas de corrosão. Entretanto é comum óleos com mesmo valor de NAT apresentar taxas de corrosão diferentes em função da natureza do óleo (ou natureza do tipo de ácido

47
80

naftênico). Outro fator para esta discrepância é que o NAT não mede somente ácidos naftênicos. Sais hidrolisáveis presentes no petróleo como cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e cloreto de amônio, podem aumentar o valor do NAT.

Na presença de composto de enxofre, filmes de sulfeto de ferro podem ser formados na superfície metálica, podendo inibir ou favorecer o processo corrosivo. O teor de enxofre (ASTM D 4294-08) indica a quantidade de enxofre total existente no óleo. Os compostos de enxofre são um dos mais importantes constituintes heteroátomos do petróleo. Os mais comuns são: tióis (mercaptanas), sulfetos, bissulfetos, sulfetos cíclicos, tiofenóis, benzotiofenóis, naftobenzotiofenóis. As mercaptanas solúveis em hidrocarbonetos podem causar corrosão nas ligas metálicas. Os sulfetos livres, bissulfetos e tiofenóis também são corrosivos.

O controle para evitar ou desacelerar a corrosão, tem sido o fator responsável pelos altos custos de pesquisas e processos na indústria petrolífera. A elucidação das estruturas moleculares e o conhecimento das propriedades físico-químicas são onerosos, pois análises convencionais como NAT e teor de enxofre total não apresentam a resolução necessária para obter tais informações.

Este projeto contará com a participação de professores doutores nas áreas de corrosão, microscopia, espectrometria de massas e RMN. Portanto, o NCQP juntamente com a Petrobrás vem capacitando profissionais para atuar nas questões relacionadas à caracterização e avaliação de petróleos. Com a presente proposta, pretende-se fazer um estudo a nível molecular monitorando a corrosão, a composição química do petróleo, e os produtos de degradação produzidos durante os ensaios laboratoriais, avaliando os impactos destes na indústria de produção e refino.

Objetivos

Este projeto tem como objetivo alinhar técnicas analíticas modernas destinadas à:

1) Caracterização a nível molecular usando principalmente a espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão (FT-ICR MS), e quando necessário a cromatografia gasosa bidimensional (CG-CG-MS) e a espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN), todas, aliadas à;

2) A caracterização superficial e morfológica usando técnicas microscópicas como a microscopia de força atômica (AFM) e a eletrônica de varredura (MEV) juntamente com a espectrometria de dispersão de energia (EDX) e espectroscopia Raman;

3) e finalmente caracterizar as propriedades eletroquímicas do petróleo através da espectroscopia de impedância eletroquímica.

Todas essas técnicas serão empregadas para um único propósito, compreender de forma abrangente o mecanismo de corrosão na indústria do petróleo. Para o desenvolvimento desse projeto será utilizado à estrutura do Núcleo de Competências em Química do Petróleo - NCQP. O NCPQ foi inaugurado na UFES, em 2012, fruto de iniciativa entre a UFES e Petrobras (UO-ES e CENPES), apoiado pelo Centro de Competências em Óleos Pesados do ES - COPES. Entre os 20 laboratórios de pesquisa existentes, destacam-se o de Petroleômica, Eletroquímica, RMN e cromatografia, que suportaram o desenvolvimento deste projeto.

Resultados Esperados

Dentre os resultados esperados, destacam-se os seguintes:

- * Instalação de autoclave para estudos de corrosão;
- * Desenvolvimento de uma metodologia analítica para comparar a taxa de corrosão de diferentes óleos;
- * Avaliar a taxa de corrosão em diferentes ligas metálicas;
- * Propor um mecanismo de corrosão utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica;
- * Determinar os produtos de corrosão e sua morfologia utilizando as técnicas de microscopias e espectroscopias Raman;

48
jos

* Correlacionar à composição molecular (via FTMS, RMN e CG-CG-MS) do petróleo, seus derivados e as frações de ácidos naftênicos como processo de corrosão; * Formar recursos humanos.

Palavras chave: petróleo, corrosão, refino

Pessoal Participante(UFES): *exceto alunos da graduação	Função
Eustaquio Vinicius Ribeiro de Castro	Coordenador
Marcos Benedito José Geraldo de Freitas	Pesquisador
Antônio Augusto Lopes Marins	Técnicos

Órgãos Financiadores	Valor do financiamento
PETROBRAS	801726,92

Instituições Participantes	SIGLA
Colaboradora	IFES