

Artigo

Estudo da Acidez Naftênica e Potencial Corrosivo de Petróleos Brasileiros por ESI(-) FT-ICR MS**Martins, L. L.;*** da Silva, P. F.; da Cruz, G. F.;* Pudenzi, M. A.; Eberlin, M. N.; Riehl, C. A. da S.; Souza, D.*Rev. Virtual Quim.*, 2018, 10 (3), no prelo. Data de publicação na Web: 1 de junho de 2018<http://rvq.sbq.org.br>**Study of Naphthenic Acidity and Corrosivity of Brazilian Crude Oils by ESI(-) FT-ICR MS**

Abstract: In the last years most of the petroleum reserves discovered in Brazil, except for the large pre-salt reserves, as well in many parts of the world, contain unconventional oils with lower API gravity and high total acid number (TAN). The main species responsible by the high acidity are the naphthenic acids, which also leads to several problems in the petroleum industry, such as corrosivity in both up and downstream production processes. In this context, the aim of this work was to study the naphthenic acidity and corrosiveness of 35 Brazilian crude oil samples using the relative abundance of O₂ class, obtained via Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) with electrospray ionization (ESI) in negative ion mode, and correlate it with the TAN and corrosion rate in a stainless steel type (316L). It was observed poor correlation between O₂ class abundance and TAN, probably due to others heteroatom compounds that contribute to total acidity. Besides, %O₂ is likely more reliable to evaluate petroleum corrosivity than TAN, based on corrosion testes using a 316L steel cupons.

Keywords: Petroleum; naphthenic acid; corrosion; petroleomics; FT-ICR MS.

Resumo

Nos últimos anos grande parte das reservas de petróleo descobertas no Brasil, com exceção das grandes reservas do pré-sal, bem como em todo o mundo, compreendem óleos de baixo grau API e de alto número de acidez total (*Total Acid Number*, TAN). Os ácidos naftênicos são os principais compostos responsáveis por esta elevada acidez, o que leva a muitos problemas na indústria petrolífera, tais como a corrosão durante o processo de produção. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a acidez naftênica e o potencial corrosivo de 35 amostras de óleos brutos brasileiros utilizando a abundância relativa da classe O₂ obtida por espectrometria de massas de ressonância ciclôtrica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS) acoplada a uma fonte de ionização por *electrospray* (ESI) no modo negativo, correlacionando-a com o número de acidez total (TAN) e a taxa de corrosão em um tipo de aço inoxidável comumente utilizado em torres de destilação de refinarias de petróleo. Foi observada uma baixa relação entre a abundância da classe O₂ e o TAN, provavelmente devido a compostos de outras classes heteroatómicas que podem ter contribuído para a acidez total ou mesmo devido a outros ácidos e compostos da classe O₂ não ionizados por ESI (-). Além disso, neste estudo a %O₂ se mostrou mais coerente para avaliar a corrosividade dos petróleos avaliados do que o TAN, baseando-se nos testes de corrosão com cupons do aço 316L.

Palavras-chave: Petróleo; ácidos naftênicos; corrosão; petroleômica; FT-ICR MS.

* Universidade Estadual do Norte Fluminense, Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, CEP 27925-535, Macaé-RJ, Brasil.

✉ georgiana@lenep.uenf.br; laerciolopesdm@hotmail.com

DOI:

Estudo da Acidez Naftênica e Potencial Corrosivo de Petróleos Brasileiros por ESI(-) FT-ICR MS

Laercio L. Martins,^{a,*} Pollyana F. da Silva,^a Georgiana F. da Cruz,^{a,*}
Marcos A. Pudenzi,^b Marcos N. Eberlin,^b Carlos Alberto da S. Riehl,^c
Djalma Souza^d

^a Universidade Estadual do Norte Fluminense, Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, CEP 27925-535, Macaé-RJ, Brasil.

^b Universidade Estadual de Campinas, Laboratório ThoMson de Espectrometria de Massas, Instituto de Química, CEP 13083-970, Campinas-SP, Brasil.

^c Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^d Universidade Estadual do Norte Fluminense, Laboratório de Materiais Avançados, CEP 28013-602, Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil.

* georgiana@lenep.uenf.br

Recebido em 17 de janeiro de 2018. Aceito para publicação em 21 de maio de 2018

1. Introdução

2. Material e Métodos

2.1. Amostras

2.2. Número de Acidez Total (TAN)

2.3. Espectrometria de Massas de Alta Resolução por FT-ICR MS

2.4. Teste de Corrosão

2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

3. Resultados e Discussão

3.1. Acidez Total

3.2. Acidez Naftênica Avaliada por FT-ICR MS

3.3. Potencial Corrosivo Avaliado por FT-ICR MS

4. Conclusões

1. Introdução

Os ácidos naftênicos estão presentes em baixas concentrações no petróleo, no

entanto são considerados os principais compostos responsáveis pela acidez e por problemas de corrosão na indústria petrolífera.^{1,2} A ocorrência de óleos com elevada acidez é observada em diversos países, como na China, Índia, Leste Europeu,

Rússia, Estados Unidos e também no Brasil.^{3,4}

Os ácidos naftênicos englobam os ácidos carboxílicos acíclicos e cíclicos, com fórmula química geral $C_nH_{2n+Z}O_2$, onde n é o número de carbonos e Z é zero ou um número inteiro negativo que especifica a deficiência de hidrogênio resultante da formação do anel. O valor absoluto de Z dividido por dois resulta no número de anéis do composto.¹ O termo "naftênico" é devido ao fato de que os

primeiros ácidos carboxílicos identificados no petróleo continham estruturas cíclicas, denominadas naftênicas, mas atualmente foi expandido para todos os ácidos carboxílicos encontrados no petróleo.⁴ A Figura 1 apresenta a estrutura geral dos ácidos naftênicos, onde m representa o número de grupos $(-CH_2-)$, n o número de anéis e R a cadeia alquílica.⁴

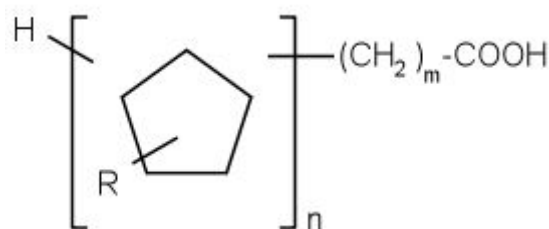


Figura 1. Estrutura geral dos ácidos naftênicos, na qual m representa o número de grupos $(-CH_2-)$, n o número de anéis e R a cadeia alquílica. Note que quando $n = 0$, a estrutura representa um ácido naftênico linear⁴

Usualmente na indústria petrolífera para se avaliar a acidez do petróleo utiliza-se o número de acidez total (*Total Acid Number*, TAN), que é definido como a quantidade de KOH necessária para neutralizar os compostos ácidos presentes, determinado pelo ensaio ASTM D664-09⁵ e expresso em miligramas de KOH por grama de petróleo.⁶ Esse número é denominado erroneamente por alguns autores como "acidez naftênica", no entanto outros tipos de compostos ácidos além dos ácidos naftênicos contribuem em seu valor, tais como compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos.^{6,7}

A determinação do TAN tem sido rotineiramente empregada para avaliar a corrosividade do petróleo, considerando-se óleos com número de acidez total maior que 0,5 mg de KOH/g de óleo como sendo potencialmente corrosivos. No entanto, sabe-se atualmente que este não é um indicador totalmente confiável, já que diferenças significativas na corrosividade de óleos com o mesmo TAN têm sido observadas.^{3,4} Além disso, a determinação do TAN não fornece informações a respeito da composição

molecular dos ácidos. Assim, têm sido propostos na literatura novos métodos para melhor caracterização dos ácidos e avaliação da corrosividade.⁸⁻¹²

Como alternativa à análise TAN, nos últimos anos, pesquisadores têm utilizado uma variedade de técnicas de espectrometria de massas como ferramentas para investigar a estrutura molecular dos ácidos naftênicos, enquanto outros trabalhos têm reportado a caracterização desses ácidos por espectroscopia por infravermelho e espectroscopia RAMAN.^{10,13,14} Tomczyk *et al.*⁸ caracterizaram óleos do Vale de San Joaquin (Califórnia, EUA) por espectrometria de massas de alta resolução e observaram que 40% dos compostos ácidos não continham o grupo funcional ácido carboxílico, mas sim heteroátomos tais como enxofre e nitrogênio. Além disso, 85% dos ácidos carboxílicos continham outros heteroátomos em sua composição, além dos dois átomos de oxigênio encontrados nos ácidos naftênicos.

Uma outra alternativa que vem sendo estudada nas últimas décadas é a análise destes ácidos por meio de técnicas de

espectrometria de massas com alto poder de resolução,⁴ tais como a espectrometria de massas de ressonância ciclôtrica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS), que se tornou uma ferramenta comercialmente disponível capaz de detectar centenas de milhares de componentes do petróleo em uma única análise.^{12,15,16}

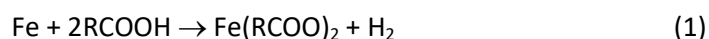
A FT-ICR MS tem sido empregada para o estudo da composição química do petróleo a nível molecular, predizendo suas propriedades e comportamentos, em um campo de estudo denominado de Petroleômica.^{17,18} O uso desta técnica acoplada com fonte de ionização por *electrospray* (ESI) favorece a ionização das espécies mais polares presentes no petróleo (compostos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio) mesmo quando estes compostos constituem menos de 10% da composição química da amostra.¹⁵ A partir desta análise é possível identificar a composição molecular para os íons resolvidos e então classificá-los de acordo com classes heteroatômicas, atribuindo fórmulas moleculares do tipo $C_cH_hN_nO_oS_s$, número de insaturações (DBE, *Double Bond Equivalent*) e número de carbonos.¹⁸

Alguns estudos vêm utilizando o ESI(-) FT-ICR MS para estimar propriedades físicas e químicas do petróleo, tais como o número de acidez total (TAN).¹⁴ Por exemplo, Vaz *et al.*¹⁶ realizaram um estudo de correlação entre a composição química de óleos brasileiros analisada por ESI(-) FT-ICR MS com o TAN por meio de análises quimiométricas, e observaram uma clara correlação entre a abundância relativa da classe O_2 , composta provavelmente por ácidos naftênicos, com os valores de TAN. Terra *et al.*,¹² também utilizaram o sistema ESI(-) FT-ICR MS

juntamente com métodos quimiométricos (*Partial Least Squares Regression and Variable Selection Methods*) para estimar o TAN de 34 amostras de óleo de bacias sedimentares brasileiras costeiras, e também observaram uma relação entre os valores de TAN e a abundância da classe O_2 , indicando que estes compostos ácidos são os contribuintes principais para os valores de acidez total de óleos.

A presença dos ácidos naftênicos no petróleo tem trazido diversos problemas para a indústria, tais como a estabilização de emulsões óleo/água, a formação de espumas durante a dessalinização do petróleo nas refinarias, a deposição orgânica devido à formação dos naftenatos de cálcio e sódio, e principalmente a corrosão naftênica nas torres de destilação das refinarias.^{2,19} De acordo com Derungs²⁰ o problema de corrosão naftênica foi inicialmente identificado na década de 1920 durante o refino de óleos da Romênia, Califórnia, América do Sul e Rússia, e já no início da década de 1930, na presença do gás sulfídrico em altas temperaturas, se tornou um grande problema nas refinarias de petróleo.

Os principais fatores que influenciam a corrosão naftênica em refinarias são: acidez total, temperatura de operação, velocidade e turbulência, estado físico do óleo, materiais de construção das plantas de destilação e pressão.³ O processo de corrosão por ácidos naftênicos é geralmente descrito de acordo com as Equações 1-3 (Eq. 1-3), onde R representa o radical do ácido naftênico e $Fe(RCOO)_2$ representa o produto de corrosão que é solúvel no óleo (Eq. 1). Na presença de H_2S , um filme de sulfeto é formado, o qual pode oferecer alguma proteção dependendo da concentração do ácido (Eq. 2 e 3).^{3,21}



Nos dias atuais, o interesse na corrosão por ácidos naftênicos têm aumentado. Se óleos produzidos atualmente pudessem ser processados em plantas de destilação construídas com aços convencionais de baixo preço, então poderia ocorrer considerável economia. No entanto, o processamento de óleos ácidos em refinarias convencionais de aço carbono é considerado arriscado, já que estes são potencialmente corrosivos.³ Torna-se então importante avaliar com confiabilidade o potencial corrosivo do petróleo, para melhor definir a unidade de refino, com os materiais e facilidades adequadas para cada tipo de óleo. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar o potencial da ESI(-) FT-ICR MS para avaliar a acidez naftênica e o potencial corrosivo de petróleos das principais bacias sedimentares brasileiras produtoras marítimas e terrestres.

2. Material e Métodos

2.1. Amostras

Neste trabalho, foi utilizado um total de 35 amostras de petróleo, sendo seis amostras provenientes de bacias desconhecidas (U01-U06) e as demais provenientes de seis bacias sedimentares brasileiras: Campos (C01 a C21); Santos (SA01); Solimões (SO02); Potiguar (PO1); Espírito Santo (E01); e Recôncavo (R01 a R04). Essas seis bacias estão entre as principais províncias responsáveis atualmente pela produção de petróleo no Brasil.²² Além disso, grande parte destas mesmas amostras foram avaliadas quanto à extensão da biodegradação por Martins *et al.*²³

2.2. Número de Acidez Total (TAN)

Utilizou-se o método padrão ASTM D664-09⁵ para determinação do número da acidez total dos 35 óleos brutos, em equipamento

de titulação potenciométrica 809 Titrando e agitador magnético 801 *Stirrer*, ambos da Metrohm. A medida do TAN consistiu da titulação potenciométrica de 2 g das amostras de óleo com solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ em isopropanol, utilizando um eletrodo indicador de vidro e eletrodo de referência de calomelano.

2.3. Espectrometria de Massas de Alta Resolução por FT-ICR MS

O preparo de amostras consistiu na pesagem de 2 mg da amostra, dissolvidas em 1 mL de tolueno, e então diluídas com 1 mL de metanol contendo 0,2 % de hidróxido de amônio (28% v/v). As análises foram realizadas em um espectrômetro de massas FT-ICR MS do tipo 7,2 T LTQ FT Ultra *mass spectrometer* (ThermoScientific, Bremen, Germany) com resolução de 400.000 na *m/z* 400 operando com fonte de ionização por ESI. Os reagentes foram obtidos da Sigma-Aldrich, sendo os solventes grau HPLC. As amostras foram inseridas no espectrômetro de massas por infusão direta no modo negativo de análises, e analisadas em uma faixa de *m/z* 200-1000. Foi utilizado um fluxo na seringa de 5 mL min⁻¹, voltagem capilar de -3,1 kV e foram obtidos espectros de massas pela soma de 100 transientes, totalizando 6 min de aquisição por análise.

Os espectros de massas obtidos no FT-ICR MS foram processados utilizando um *software* desenvolvido especialmente para processar dados de análises de petróleo, o PetroMS.²⁴ Este *software* foi designado para atribuir as fórmulas moleculares a partir da medida dos valores de *m/z* dos compostos polares do petróleo e comparação das *m/z* experimentais com valores de séries homólogas conhecidas, após calibração do espectro com as mesmas séries homólogas. Para cada espectro, processamentos automatizados foram realizados para designar fórmulas moleculares aos picos com sinal/ruído maior que três (> 3). Os elementos permitidos foram o ¹²C, ¹³C, ¹H, ¹⁶O, ¹⁴N e ³²S. O erro máximo permitido para

a atribuição de fórmulas moleculares foi de 1 ppm. Estes compostos identificados foram então separados e classificados em classes heteroatômicas ($C_cH_hN_nS_sO_o$), tal como a

classe O_2 , constituída principalmente pelos ácidos naftênicos, como mostrado no *workflow* do esquema da Figura 2.

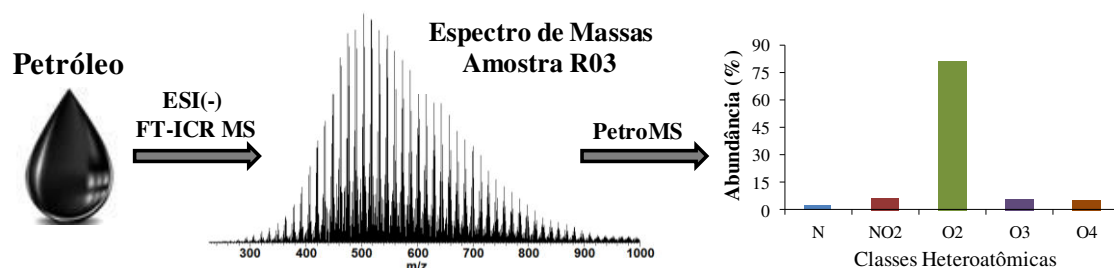


Figura 2. Esquema apresentando o procedimento experimental para obtenção das classes heteroatômicas presentes em amostra de petróleo, exemplificando para a amostra R03

2.4. Teste de Corrosão

O procedimento utilizado para os testes de corrosão foi baseado no trabalho de Silva *et al.*⁷ (Figura 3), em que cupons de aço inoxidável 316L de dimensões 4,32 x 1,78 x 0,21 cm (Figura 3a), fornecido pela fabricante *MetalSamples* e com acabamento através de jateamento com esferas de vidro, foram imersos em amostras de óleo, replicando as condições de corrosão naftênica em fase líquida que ocorrem nas torres de destilação de refinarias de petróleo. Antes dos experimentos, os cupons foram lavados com água destilada e acetona, então secos a temperatura ambiente, pesados e colocados no sistema do teste de corrosão. Este foi aquecido até cerca de 180 °C, e foi mantido

nesta temperatura por vinte horas (Figura 3b). Após o teste, o sistema foi resfriado por 30 min, aberto e o cupom removido (Figura 3c), sendo posteriormente lavado com querosene em banho ultrassônico por quatro min. Em seguida, foram então imersos em solução Clark preparada de acordo com as normas ASTM G1,²⁴ constituindo de uma mistura de 20 g de trióxido de antimônio (Sb_2O_3) e 50 g de cloreto de estanho ($SnCl_2$) em 1000 mL de ácido clorídrico concentrado (37%), e deixados em banho ultrassônico por quatro min (Figura 3d). Os cupons foram lavados com água deionizada e acetona, secos a temperatura ambiente e pesados para o cálculo da taxa de corrosão e guardados para posterior análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

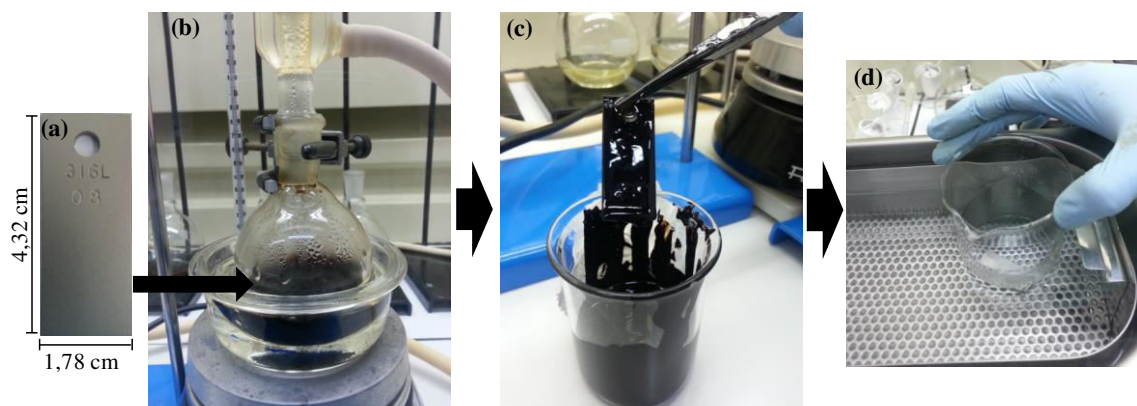


Figura 3. Esquema apresentando o procedimento experimental utilizado no teste de corrosão, baseado em Silva *et al.*⁷ (a) Cupom de aço inoxidável 316L; (b) Aquecimento a 180 °C da amostra de óleo com o cupom imerso, por vinte horas; (c) Retirada do cupom; (d) lavagem do cupom, inicialmente com querosene por quatro min, seguido por limpeza com solução de Clark para retirada do produto de corrosão

A taxa de corrosão foi calculada pela Equação 4 (Eq. 4), onde m_i e m_f são as massas iniciais e finais do cupom de aço, respectivamente, t é o tempo de experimento, ρ é a densidade da liga metálica ($7,86 \text{ g cm}^{-3}$) e A é a área exposta do cupom.

A constante $K = 8,76 \times 10^4$ foi incluída para converter o resultado na unidade mm ano^{-1} .⁷

Os cupons metálicos são de aço inoxidável austenítico 316L, comumente utilizado em refinarias de petróleo⁵ e sua composição química é apresentada na Tabela 1.

$$\text{Taxa de corrosão} = \left[\frac{(m_i - m_f)}{t \times \rho \times A} \right] \times k \quad (4)$$

Tabela 1. Composição química dos cupons de aço 316L, fornecidos pela fabricante MetalSamples (% em massa)

Aço	Elementos Químicos Presentes									
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	N
316L	0,019	1,620	0,036	0,003	0,360	16,590	10,050	2,030	0,440	0,050

2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas com o objetivo de avaliar qualitativamente aspectos morfológicos da superfície dos cupons de aço após o teste de corrosão. As micrografias de MEV foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura SSX-550 da Shimadzu, utilizando elétrons secundários e

tensão de aceleração de 25 kV. Os cupons foram analisados após o procedimento de limpeza empregado ao final dos testes de corrosão, sem qualquer outro tipo de preparação.

3. Resultados e Discussão

3.1. Acidez Total

O TAN é um parâmetro rotineiramente utilizado pela indústria petrolífera como medida de acidez e corrosividade do óleo cru.^{26,27} Este é um parâmetro importante medido durante a avaliação do petróleo, que afeta a otimização do uso de refinarias, o gerenciamento da corrosão e o refino seguro

de óleos com altos valores de acidez total.⁸ Em geral, considera-se petróleos ácidos, com alto potencial de corrosão, aqueles com número de acidez total maior que 0,5 mg KOH/g de óleo.^{2,3,21} A Figura 4 apresenta a classificação das 35 amostras de óleo utilizadas neste trabalho de acordo com os valores de TAN.

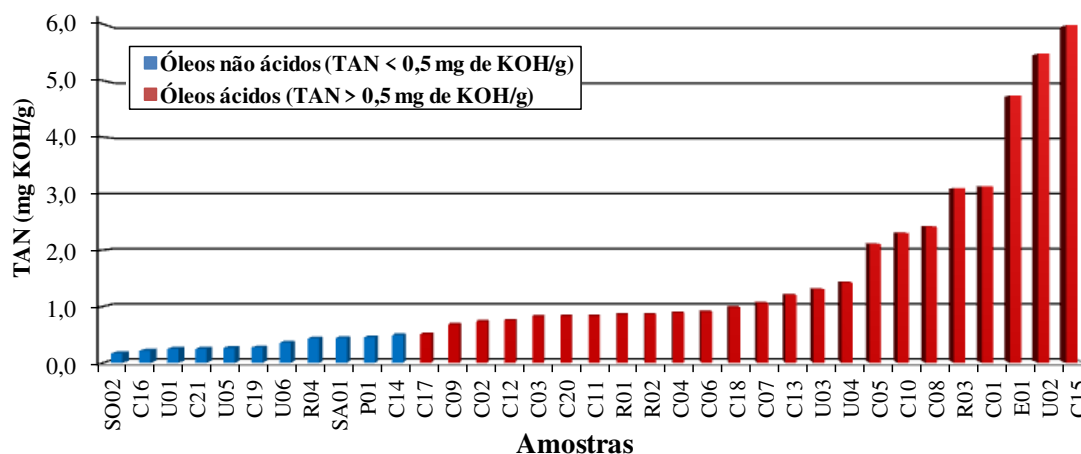


Figura 4. Classificação das amostras de óleo segundo o número de acidez total (TAN)

Observa-se na Figura 4 que a maioria das amostras pode ser considerada de elevada acidez (24 das 35 amostras possuem TAN > 0,5 mg de KOH/g de óleo). Além disso, considerando a corrosividade dos óleos em função do TAN, os óleos mais corrosivos seriam as amostras C15, U02 e E01. Vaz *et al.*¹⁶ já haviam observado esse comportamento ácido para óleos de bacias brasileiras, nos quais dos 27 óleos analisados em seu trabalho, apenas oito tiveram o TAN menor que 0,5 mg de KOH/g de óleo.

Em adição, os valores de TAN apresentados na Figura 4 estão coerentes com a qualidade dos petróleos das bacias sedimentares brasileiras, visto que a acidez tende a aumentar com diminuição da qualidade destes.²⁸ A amostra SO02 é a menos ácida, e é originada da Bacia de Solimões, que produz petróleo leve com a melhor qualidade do mercado brasileiro, como o extraleve do Campo de Urucu, com 48,5 de °API.^{6,28} Já as amostras R04, SA01,

P01 que também possuem baixa acidez, são originadas das bacias sedimentares brasileiras Recôncavo, Santos e Potiguar, respectivamente, que possuem reservas de óleos não biodegradados, e portanto leves com alto °API.²⁹⁻³¹ Por outro lado, as amostras da Bacia de Campos em geral apresentaram elevada acidez, sendo provavelmente originadas de reservatórios do pós-sal, que possuem reservas de óleo mais biodegradados. A amostra E01 também apresentou elevada acidez, e pode ser provavelmente originada da região *onshore* (produção terrestre), onde existe a ocorrência de óleos pesados.²⁹

Na indústria do petróleo, óleos com alta acidez são tratados antes do refino. O tratamento pode estar relacionado à remoção destes ácidos por solventes ou adsorventes, tais como argila ou alumina ativada, ou mesmo promover a mistura destes com petróleos de baixa acidez.⁷ Assim, levando em conta apenas o resultado do TAN

como normalmente utilizado pela indústria, os 24 óleos de elevada acidez total deveriam passar por este pré-tratamento antes de serem encaminhados para a refinaria.

3.2. Acidez Naftênica Avaliada por FT-ICR MS

A medida do TAN normalmente requer considerável quantidade de óleo, não sendo possível realizar a análise de pequenas quantidades de amostras e nem quando o óleo contém grandes quantidades de água.¹⁶ Além disso, os valores obtidos por meio do

método potenciométrico (ASTM D664-09⁵) podem ser influenciados pela presença de gases ácidos, tais como H_2S e CO_2 , e de alguns sais, por exemplo $MgCl_2$ e $CaCl_2$ que podem se hidrolisar.³ Assim, torna-se interessante analisar a acidez de óleos por outras técnicas mais eficientes, como o FT-ICR MS, que podem eliminar etapas, como a padronização da solução titulante de KOH, reduzindo o número de análises, já que é necessário apenas uma única injeção da solução da amostra.¹⁶ Assim, foi então correlacionado os valores das abundâncias relativas da classe O_2 obtidas pelas análises por ESI(-) FT-ICR MS, com os valores de TAN para as 35 amostras, como mostrado na Figura 5.

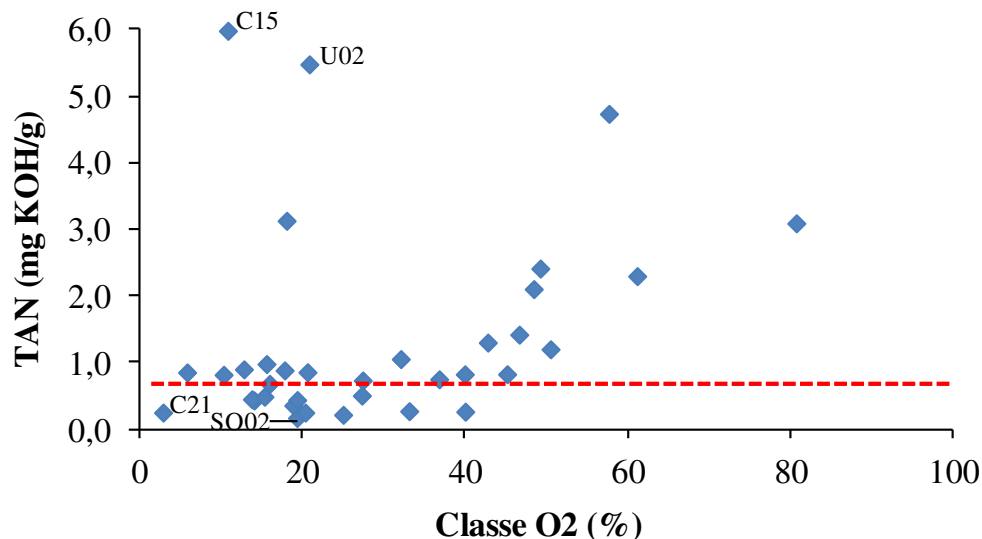


Figura 5. Abundância da classe O_2 versus valores de TAN para as 35 amostras de óleo. A linha tracejada em vermelho delimita as 11 amostras consideradas não ácidas, com menos de 0,5 mg de KOH/g de óleo

Observa-se na Figura 5 que existe uma baixa relação entre a classe O_2 e os valores de TAN, diferentemente do que foi observado por Vaz *et al.*¹⁶ e Terra *et al.*¹² Uma possível explicação para esta baixa relação é que embora os ácidos naftênicos sejam os principais contribuintes para a acidez total do petróleo, compostos nitrogenados não básicos, bem como os fenóis e compostos sulfurados também podem contribuir para o seu valor.¹² Além disso, mesmo os compostos ácidos carboxílicos podem conter outros

heteroátomos em sua composição, além dos dois átomos de oxigênio da carboxila, contribuindo para o aumento do valor de TAN.⁸

Na Figura 5 observa-se que as amostras C15 e U02 possuem elevados valores de acidez total, embora as porcentagens da classe O_2 sejam baixas (menos de 20%). Ao avaliar-se as demais classes heteroatômicas presentes nestas amostras (Figura 6), comparando com duas amostras de baixa acidez total, C21 e SO02, pode-se constatar

que compostos de caráter ácido presentes em outras classes heteroatômicas provavelmente têm uma importante contribuição para a acidez total obtida na titulação com o KOH, tais como os presentes nas classes NO_2 , NO_3 , N_3O_2 , O_3S , O_4S , que apresentam elevada e maior abundância para a amostra C15, a qual tem maior acidez total, e a classe O_4S que apresenta elevada abundância para a amostra U02, a qual tem a segunda maior acidez total. Isso é devido à provável presença do grupo funcional carboxila nas espécies presentes nestas

classes, que apresentam no mínimo dois átomos de oxigênio, e a presença dos outros heteroátomos que podem aumentar ainda mais a acidez desse grupo. Além disso, outros compostos ácidos e espécies da classe O_2 não ionizadas por ESI(-) podem ter influenciado no valor do TAN, principalmente para amostra U02. Pode-se observar também que as amostras de baixa acidez total C21 e SO02 possuem em maior porcentagem as classes N_1 e O_1 , que não possuem a carboxila nas espécies presentes nestas.

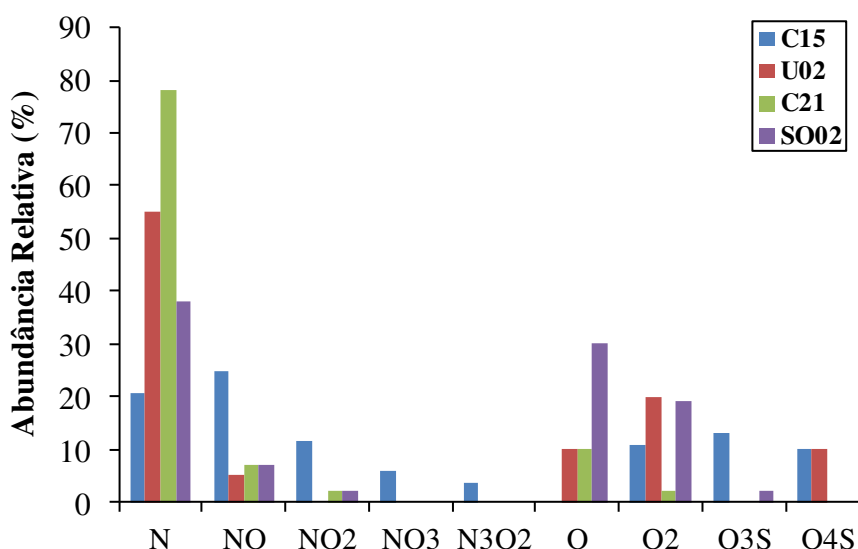


Figura 6. Abundância relativa das classes heteroatômicas identificadas nas amostras C15 e U02, de maior TAN, e nas amostras C21 e SO02, com baixos valores de TAN

3.3. Potencial Corrosivo Avaliado por FT-ICR MS

Levando em conta os resultados de TAN e da porcentagem da classe O_2 , observou-se que seria mais coerente para este estudo utilizar um parâmetro relacionado à concentração dos ácidos naftênicos, como a abundância relativa da classe O_2 , para avaliar o potencial corrosivo dos óleos, visto que não se observou uma clara correlação desta classe com os valores de TAN para as amostras avaliadas. Assim, torna-se interessante verificar se a porcentagem da

classe O_2 se correlaciona com a corrosividade dos óleos. Neste sentido, foi realizado um teste de corrosão baseando-se no trabalho de Silva *et al.*,⁷ para verificar a corrosividade de algumas das amostras de óleo sobre o aço inoxidável austenítico 316L. Este aço é preferencialmente utilizado em refinarias de petróleo,⁶ e possui molibdênio (Mo) em sua composição. Alguns estudos já mostraram que a adição deste metal nas ligas de aço aumenta consideravelmente a sua resistência à corrosão.^{32,33}

As amostras de óleo C19, C20, U02 e U04 foram selecionadas para a realização do teste de corrosão, baseando-se nos valores de TAN

e de abundância da classe O₂. A Tabela 2 apresenta a taxa de corrosão do aço em milímetros por ano, calculada através da perda de massa do aço após o teste (Eq. 4), que leva em consideração o tempo de experimento, relacionado ao tempo de contato do óleo com o cupom de aço, bem como a densidade da liga metálica. A Tabela

2 também fornece as principais propriedades das amostras de óleo utilizadas no teste. Estes resultados são melhores apresentados em forma de gráfico na Figura 7, o qual mostra a variação da taxa de corrosão com os valores de TAN e com a porcentagem da classe O₂.

Tabela 2. Taxas de corrosão calculadas pela perda de massa do aço austenítico 316L durante o teste de corrosão para as amostras de óleo selecionadas

Amostra	TAN	%O ₂	Taxa de corrosão (mm/ano)			
			(1)	(2)	Média	Desvio Padrão
C19	0,27	33	0,056	0,081	0,069	0,012
C20	0,82	40	0,059	0,072	0,065	0,006
U04	1,42	47	0,050	0,072	0,061	0,011
U02	5,48	21	0,019	0,019	0,019	0,000

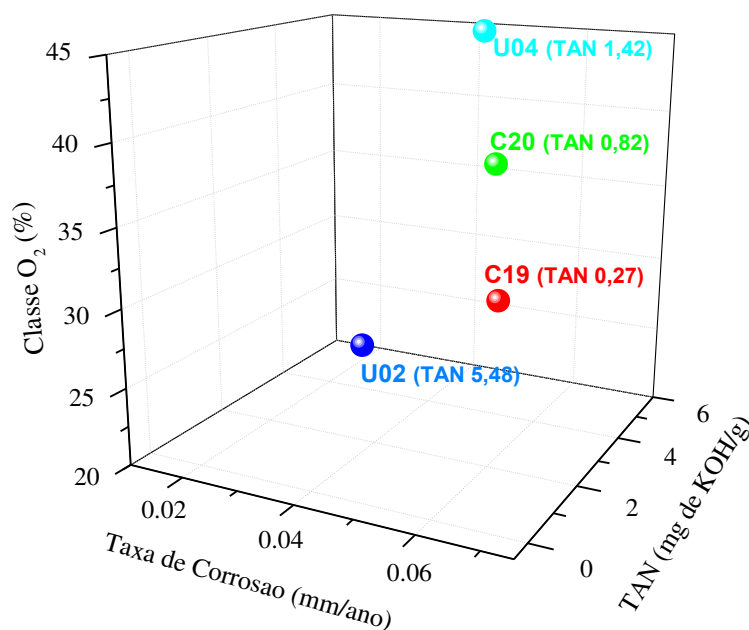


Figura 7. Variação da taxa de corrosão com os valores de TAN e com a porcentagem da classe O₂

Observa-se na Tabela 2 e Figura 7 que a amostra U02, que obteve a menor taxa de corrosão, é a de maior acidez total. Já as amostras C19, C20 e U04, tiveram maiores taxas de corrosão e apresentam maiores porcentagens da classe O₂, o que permite sugerir, levando em conta os procedimentos

adotados neste trabalho e para este conjunto de óleos, que a %O₂ é um parâmetro mais coerente para se avaliar o potencial corrosivo do petróleo quando comparado ao TAN. Vale ressaltar, no entanto, que deve-se realizar um maior número de análises com óleos de diferentes valores de TAN e porcentagens da

classe O_2 para validar os resultados encontrados. Além disso, pode-se estabelecer outros parâmetros levando em consideração as demais classes heteroatômicas contendo compostos com a carboxila em sua composição, N_nO_o e O_oS_s , e que podem também contribuir para potencializar a corrosão.

Os baixos valores de taxa de corrosão obtidos nos ensaios estão coerentes com os encontrados em outros estudos. Wu *et al.*³³ avaliaram a dependência da taxa da corrosão naftênica em relação à porcentagem de molibdênio em aços inoxidáveis, por meio de um teste de corrosão utilizando uma amostra de petróleo com TAN = 12,0 mg de KOH/g de óleo, e obtiveram uma taxa de aproximadamente $0,04 \text{ mm ano}^{-1}$ para ligas com 2,5% de Mo. Moura *et al.*³² também avaliaram a corrosão naftênica sob vários tipos de liga metálica contendo Mo, por meio de um teste de corrosão utilizando um petróleo de TAN = 2,5 mg de KOH/g de óleo, e observaram que para o aço 316L a taxa de corrosão foi de aproximadamente $0,1 \text{ mm ano}^{-1}$.

Além da taxa de corrosão, a corrosividade dos óleos foi qualitativamente avaliada através de aspectos morfológicos da superfície dos cupons de aço 316L, após o teste de corrosão, por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 8 apresenta as micrografias obtidas após o teste de corrosão por imersão e aquecimento dos óleos C19, C20, U04 e U02, em ordem crescente de acidez total, bem como de uma amostra em branco, ou seja, sem exposição ao petróleo.

Os cupons antes das análises passaram pelo procedimento de limpeza descrito na metodologia experimental.

Observa-se na Figura 8 a presença de maiores irregularidades devido ao processo de corrosão para os cupons de aço expostos as amostras C19, C20 e U04 do que os expostos a amostra U02, confirmando os resultados obtidos das taxas de corrosão, de que a amostra de óleo U02 é a menos corrosiva entre as quatro avaliadas, mesmo apresentando o maior valor de acidez total. Porém, a abundância relativa da classe O_2 para essa amostra é menor do que para os outros óleos, o que indica que a porcentagem da classe O_2 pode sim, ser um parâmetro mais adequado para se avaliar a corrosividade. No entanto, ressalta-se novamente que é necessário um estudo mais completo com um maior número de amostras para se confirmar esses resultados.

Em relação ao tipo de corrosão que afetou os cupons de aço 316L, visto que aparentemente o diâmetro da área corroída é maior do que a profundidade, pode-se sugerir que seja do tipo alveolar. Este tipo de corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.³⁴ Dias *et al.*²¹ também observaram esta forma de corrosão devido a presença de ácidos naftênicos em óleos da Bacia do Espírito Santo sob o aço AISI1020, outro tipo de liga metálica também utilizada em torres de destilação de refinarias de petróleo.

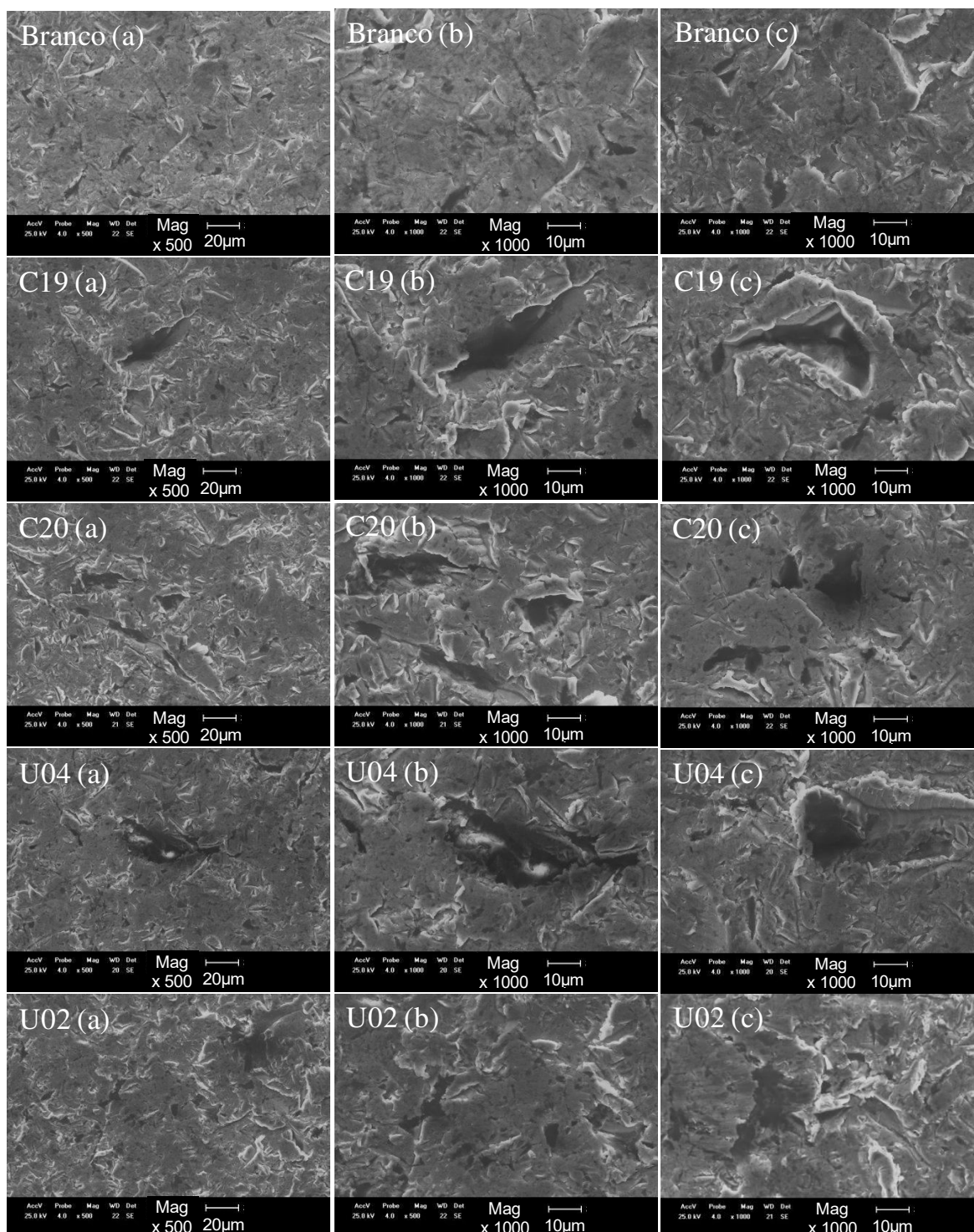


Figura 8. Micrografia dos cupons de aço após o teste de corrosão por imersão dos óleos C19, C20, U04 e U02, aumentado 500 vezes (a), e 1000 vezes para a primeira (b) e segunda (c) duplicata. Branco: Micrografia do cupom não exposto ao óleo

4. Conclusões

A maioria das amostras de petróleo

brasileiro analisadas neste trabalho (24 amostras) apresentou número de acidez total (TAN) maior do que 0,5 mg de KOH/g de óleo, ou seja, são consideradas de alta acidez total. Isto está coerente com o fato de que parte

das reservas de petróleo brasileira, principalmente dos campos do pós-sal da Bacia de Campos, compreendem óleos biodegradados, de elevada acidez total.

Não foi observada uma correlação entre estes valores de TAN e a abundância relativa da classe O₂ (%O₂) obtida por ESI(-) FT-ICR MS, diferentemente do que já foi relatado em outros trabalhos que investigaram óleos brasileiros. Isto mostra que se deve ter mais cautela ao tentar prever o TAN utilizando apenas a classe O₂. Isto pode ser explicado pelo fato de que compostos de caráter ácido presentes em outras classes heteroatômicas provavelmente contribuem para acidez total obtida na titulação com KOH, tais como os presentes nas classes NO₂, NO₃, N₃O₂, O₂S, O₃S, O₄S, que podem apresentar o grupo funcional carboxila em sua estrutura. Além disso, outros compostos ácidos e compostos da classe O₂ não ionizados por ESI(-) podem também contribuir para o valor do TAN.

Por fim, por meio de um teste de corrosão por imersão de cupons de aço inoxidável 316L em óleos de diferentes valores de acidez total, observou-se, nas condições realizadas neste trabalho para quatro amostras de óleo, que a %O₂ obtida por ESI(-) FT-ICR MS pode ser considerado um parâmetro mais coerente para avaliar o potencial corrosivo do petróleo, quando comparado ao TAN.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro do PRH20-ANP, Capes, CNPq e FAPERJ. Ao professor Alexandre S. L. Vaz Júnior pelo auxílio para obtenção dos cupons do aço 316, utilizados no teste de corrosão.

Referências Bibliográficas

¹ Clemente, J. S.; Fedorak, P. M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and

biodegradation of naphthenic acids. *Chemosphere* **2005**, *60*, 585. [CrossRef]

² Flego, C.; Galasso, L.; Montanari, L.; Gennaro, M. E. Evolution of naphthenic acids during the corrosion process. *Energy & Fuels* **2014**, *28*, 1701. [CrossRef]

³ Slavcheva, E.; Shone, B.; Turnbull, A. Review of naphthenic acid corrosion in oilrefining. *British Corrosion Journal* **1999**, *34*, 125. [CrossRef]

⁴ Gruber, L. D. A.; Damasceno, F. C.; Caramão, E. B.; Jacques, R. A. Ácidos naftênicos no petróleo. *Química Nova* **2012**, *35*, 1423. [CrossRef]

⁵ American Society for Testing and Materials; *Standard D664 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*, 2009. [Link]

⁶ Farah, M. A. Em *O Petróleo*; Brasil, N. I.; Araújo, M. A. S.; Sousa, E. C. M., eds.; 2. ed. – Rio de Janeiro: LTC, 2014, cap. 2.

⁷ Silva, J. P.; Senna, L. F.; Do Lago, D. C. B.; Da Silva Junior, P. F.; Dias, E. G.; De Figueiredo, M. A. G.; Chiaro, S. S. X. Characterization of commercial ceramic adsorbents and its application on naphthenic acids removal of petroleum distillates. *Materials Research* **2007**, *10*, 219. [CrossRef]

⁸ Tomczyk, N. A.; Winans, R. E.; Shinn, J. H.; Robinson, R. C. On the nature and origin of acidic species in petroleum. 1. Detailed acid type distribution in a California crude oil. *Energy & Fuels* **2001**, *15*, 1498. [CrossRef]

⁹ Barth, T.; Hoiland, S.; Fotland, P.; Askvik, K. M.; Pedersen, B. S.; Borgund, A. E. Acidic compounds in biodegraded petroleum. *Organic Geochemistry* **2004**, *35*, 1513. [CrossRef]

¹⁰ Chakravarti, R.; Patrick, B. N.; Barney, M.; Kusinski, G.; Devine, T. M. Toward the mechanism of corrosion in crude oil: a study using vibrational spectroscopic techniques at elevated temperatures. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 7905. [CrossRef]

¹¹ Terra, L. A.; Filgueiras, P. R.; Tose, L. V.; Romão, W.; De Souza, D. D.; De Castro, E. V. R.; De Oliveira, M. S. L.; Dias, J. C. M.; Poppi, R. J. Petroleomics by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry coupled to partial least squares with variable selection

- methods: prediction of the total acid number of crude oils. *Analyst* **2014**, *139*, 4908. [CrossRef]
- ¹² Terra, L. A.; Filgueiras, P. R.; Pereira, R. C. L.; Gomes, A. O.; Vasconcelos, G. A.; Tose, L. V.; Castro, E. V. R. C.; Vaz, B. G.; Romão, W.; Poppi, R. J.; *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2017**, *28*, 1822. [CrossRef]
- ¹³ Hsu, C. S.; Dechert, G. J.; Robbins, W. K.; Fukuda, E. K. Naphthenic acids in crude oils characterized by mass spectrometry. *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 217. [CrossRef]
- ¹⁴ Rudzinski, W. E.; Oehlers, L.; Zhang, Yi. Tandem mass spectrometric characterization of commercial naphthenic acids and a Maya crude oil. *Energy & Fuels* **2002**, *16*, 1178. [CrossRef]
- ¹⁵ Rodgers, R. P.; Schaub, T. M.; Marshall, A. G. Petroleomics: MS returns to its roots. *Analytical Chemistry* **2005**, *77*, 20A. [CrossRef]
- ¹⁶ Vaz, B. G.; Abdelnur, P. V.; Rocha, W. F. C.; Gomes, A. O.; Pereira, R. C. L. Predictive petroleomics: measurement of the Total Acid Number by Electrospray Fourier Transform Mass Spectrometry and chemometric analysis. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 1873. [CrossRef]
- ¹⁷ Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Petroleomics: The next grand challenge for chemical analysis. *Accounts of Chemical Research* **2004**, *37*, 53. [CrossRef]
- ¹⁸ Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Petroleomics: Chemistry of the underworld. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2008**, *105*, 18090. [CrossRef]
- ¹⁹ Mapolelo, M. M.; Rodgers, R. P.; Blakney, G. T.; Yen, A. T.; Asomaning, S.; Marshall, A. G. Characterization of naphthenic acids in crude oils and naphthenates by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* **2011**, *300*, 149. [CrossRef]
- ²⁰ Derungs, W. A. Naphthenic acid corrosion – an old enemy of the petroleum industry. *Corrosion* **1956**, *12*, 41. [CrossRef]
- ²¹ Dias, H. P.; Pereira, T. M. C.; Vanini, G.; Dixini, P. V.; Celante, V. G.; Castro, E. V. R.; Vaz, B. G.; Fleming, F. P.; Gomes, A. O.; Aquije, G. M. F. V.; Romão, W. Monitoring the degradation and the corrosion of naphthenic acids by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and atomic force microscopy. *Fuel* **2014**, *126*, 85. [CrossRef]
- ²² ANP – Agência Nacional do Petróleo. *Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural*; Novembro 2017, 87; PP 1-33. [Link]
- ²³ Martins, L. L.; Pudenzi, M. A.; da Cruz, G. F.; Nascimento, H. D. L.; Eberlin, M. N. Assessing biodegradation of Brazilian crude oils via characteristic profile of O₁ and O₂ compound classes: Petroleomics by negative-ion mode electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels* **2017**, *31*, 6649. [CrossRef]
- ²⁴ Corilo, Y. E.; Vaz, B. G.; Simas, R. C.; Nascimento, H. D. L.; Klitzke, C. F.; Pereira, R. C. L.; Bastos, W. L.; Santos Neto, E. V.; Rodgers, R. P.; Eberlin, M. N. Petroleomics by EASI(±) FT-ICR MS. *Analytical Chemistry* **2010**, *82*, 3990. [CrossRef]
- ²⁵ American Society for Testing and Materials; Standard G1 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, 1990. [Link]
- ²⁶ Turnbull, A.; Slavcheva, E.; Shone, B. Factors Controlling Naphthenic Acid Corrosion. *Corrosion* **1998**, *54*, 922. [CrossRef]
- ²⁷ Barrow, M. P.; Headley, J. V.; Peru, K. M.; Derrick, P. J. Data visualization for the characterization of naphthenic acids within petroleum samples. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 2592. [CrossRef]
- ²⁸ Wenger, L. M.; Davis, C. L.; Isaksen, G. H. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* **2002**, *5*, 375. [CrossRef]
- ²⁹ Sítio da Petrobras. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em: 15 Janeiro 2018.
- ³⁰ Gaglianone, P. C.; Trintade, L. A. F. Caracterização geoquímica dos óleos da Bacia do Recôncavo. *Geochimica Brasiliensis* **1988**, *2*, 15. [Link]
- ³¹ Behar, F.; Penteado, H. L. de B.; Lorant, F.; Budzinski, H. Study of biodegradation processes along the carnaubais trend,

Potiguar Basin (Brazil) – Part 1. *Organic Geochemistry* **2006**, *37*, 1042. [[CrossRef](#)]

³² Moura, L. B.; Guimarães, R. F.; De Abreu, H. F. G.; De Miranda, H. C.; Tavares, S. S. T. Naphthenic corrosion resistance, mechanical properties and microstructure evolution of experimental Cr-Mo steels with high Mo

content. *Materials Research* **2012**, *15*, 277. [[CrossRef](#)]

³³ Wu, X.; Jing, H.; Zheng, Y.; Yao, Z. Ke, W. Erosion-corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid. *Wear* **2004**, *256*, 133. [[CrossRef](#)]

³⁴ Gentil, V.; *Corrosão*, 5ª Ed., LTC: Rio de Janeiro, 2007.