

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Estudo da evolução de ácidos orgânicos no processo de
destilação de petróleos**

Flora Gomes Machado

Dissertação de Mestrado em Química

Vitória

2014

Flora Gomes Machado

**Estudo da evolução de ácidos orgânicos no processo de destilação de
petróleos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Eustáquio Vinícius
Ribeiro de Castro

VITÓRIA
2014

Estudo da evolução de ácidos orgânicos no processo de destilação de petróleos

Flora Gomes Machado

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado(a) em 24/03/2014 por:

Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Profa. Dra. Camila Nunes Costa Corgozinho
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Wanderson Romão
Instituto Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Fevereiro de 2014

Dedico este trabalho aos meus amados
pais, Selma e João Marcos,
minha irmã Gabriela
e minha avó Divina,
pelo amor e apoio
incondicionais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela inteligência, saúde, coragem, paciência e pela oportunidade de realizar um curso de pós-graduação.

Agradeço a minha família, principalmente a meus pais Selma e João Marcos que me educaram e proporcionaram a realização de incontáveis feitos na minha vida. Agradeço a minha irmã, que mesmo de longe sempre me apoiou nas minhas lutas. A minha avó Divina, por existir na minha vida.

Ao meu namorado Jura, por todo amor, dedicação, companheirismo e, principalmente, paciência durante esse período de conclusão do mestrado.

Agradeço aos amigos de longa data Letycia, Filipe, Rafael, Cleidi, Laís, Patrícia, Mariana, Lara, Taísa, Yara, que desde sempre estiveram comigo e participaram ativamente de muitas das minhas vitórias.

Agradeço aos companheiros do laboratório de destilação, Ivo, Guilherme, Mansur, e especialmente, Tamires e Roberta, por todo apoio, convivência e brincadeiras. Vocês são demais!

Aos amigos de faculdade Susany, Gabi, Josué, Renata, Isaac, Thales, Titi, Pedro Vítor, Geisa, Lindamara pela convivência prolongada que nos proporcionou inúmeras conversas, risadas, conselhos e gozações.

Ao meu orientador Professor Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro pela confiança, orientação e, principalmente, por todas as oportunidades concedidas.

Aos membros da banca profa. Dra. Camila Nunes Costa Corgozinho e prof. Dr Wanderson Romão.

Ao Alexandre Gomes e Regina Guimarães do CENPES/Petrobras por toda ajuda durante a realização desse trabalho.

À professora Dr. Maria de Fátima por todas as conversas, sugestões e apoio dado durante a realização do trabalho e pela confiança.

Agradeço aos demais professores do programa de pós-graduação em química e à Capes pelas bolsas concedidas.

Agradeço à Universidade Federal do Espírito Santo por proporcionar-me condições para realizar esse mestrado.

Agradeço ao LABPETRO por proporcionar toda a estrutura necessária para realização do trabalho.

À Suzy, Carlão, Cristina, Carla por toda ajuda no dia-a-dia.

Aos estagiários e alunos de iniciação científica do Laboratório de Águas, Luma, Mayra, Jade, Renan, Gabriela, Henrique e Bruna, pela ajuda, conversas, risadas e oportunidade de transferir meus conhecimentos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Constituintes do petróleo	18
Figura 2. Compostos sulfurados	19
Figura 3. Compostos nitrogenados	20
Figura 4. Compostos Oxigenados	20
Figura 5. Modelo de um asfalteno.....	22
Figura 6. Estrutura geral de um ácido naftênico, sendo R a cadeia alquílica ligada ao anel, n o número de anéis naftênicos e m uma série homóloga de CH ₂	28
Figura 7. Exemplos de estruturas de ácidos naftênicos com z=0, 2, 4, 6 ¹⁶	29
Figura 11. História dos trocadores iônicos e da cromatografia de íons ⁴³	32
Figura 12. Esquema típico para CLAE ⁴²	33
Figura 13. Ilustração esquemática da separação de dois componentes A e B por cromatografia de íons ⁴²	34
Figura 14. Cromatograma típico para a análise de uma mistura de dois componentes	35
Figura 15. Classificação de trocadores iônicos	37
Figura 16. Exclusão de Donnan como princípio de separação em cromatografia de exclusão de íons ⁴³	38
Figura 17. Dependência do volume de eluição sobre o valor pK _A particular de ácidos em cromatografia por exclusão de íons ⁴³	39
Figura 18. Mecanismo para separação por formação de par iônico ⁴³	40
Figura 19. Sistema de pequeno porte para teste de eficiência	45
Figura 20. Sistema de destilação: (a) Pressão atmosférica; (b) pressões reduzidas.....	46
Figura 21. Calibração não linear para detecção por condutividade com supressão química ⁴²	52
Figura 22. Gráficos de resposta relativa versus Log C.....	53
Figura 23. Curva PEV - Óleo A	58

Figura 24. Distribuição do NAT nos cortes do petróleo A.....	60
Figura 25. Distribuição do NAT_{rep} acumulado no petróleo A	60
Figura 26. Análise quantitativa de ácidos de cadeia curta por etapa de destilação.....	61
Figura 27. Análise quantitativa de ácidos de cadeia curta por etapa de destilação.....	61
Figura 28. Ácidos gerados nas duplicatas de destilação	61
Figura 29. NAT referente aos ácidos capturados no topo	62
Figura 30. Curva PEV - Óleo B	63
Figura 31. Distribuição de NAT nos cortes do petróleo B	64
Figura 32. Distribuição do NAT_{rep} acumulado no petróleo B.....	64
Figura 33. Análise quantitativa de ácidos de cadeia curta	65
Figura 34. Análise quantitativa de ácidos de cadeia curta por etapa de destilação.....	65
Figura 35. Comparação entre as quantidades de ácidos geradas no processo de destilação.....	65
Figura 36. NAT referente aos ácidos capturados no topo	66
Figura 37. Curva PEV - Óleo C	66
Figura 38. Distribuição de NAT nos cortes do petróleo C	68
Figura 39. Distribuição de NAT em óleo C que não foi submetido a tratamento térmico	68
Figura 40. Análise quantitativa de ácidos de cadeia curta por etapa de destilação.....	69
Figura 41. Análise quantitativa de ácidos de cadeia curta por etapa de destilação.....	71
Figura 42. Análise quantitativa dos ácidos leves por destilação.....	72
Figura 43. Ácido naftênico.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição elementar do petróleo. ⁶	18
Tabela 2. Classificação dos petróleos segundo sua composição de hidrocarbonetos. ⁷	18
Tabela 3. Classificação de petróleos segundo °API. ¹	23
Tabela 4. Grupos funcionais encontrados em trocadores iônicos sintéticos típicos.....	37
Tabela 5. Temperaturas dos condensadores e taxa de refluxo.	47
Tabela 6. Faixas dinâmicas lineares para cada ácido analisado	53
Tabela 7. Dados para obtenção da curva de calibração	54
Tabela 8. Parâmetros de calibração	54
Tabela 9. Avaliação da precisão em relação ao nível de repetibilidade do método – tempo de retenção.....	55
Tabela 10. Avaliação da precisão em relação ao nível de repetibilidade do método – tempo de retenção.....	56
Tabela 11. Resultados dos testes de recuperação dos ácidos orgânicos	57
Tabela 12. Caracterização dos óleos estudados	57
Tabela 13. Balanço de massa da destilação – Petróleo A	58
Tabela 14. Dados de NAT para destilações do petróleo A.....	59
Tabela 15. Comparação do NAT real e o NAT reportado	59
Tabela 16. Análise quantitativa dos ácidos de cadeia curta.....	60
Tabela 17. Balanço de massa para as destilações - Petróleo B.....	63
Tabela 18. Dados de NAT para destilações do petróleo B.....	63
Tabela 19. Comparação do NAT real e o NAT reportado - Petróleo B	64
Tabela 20. Análise quantitativa dos ácidos capturados no topo	64
Tabela 21. Balanço de massa - Petróleo C.....	67
Tabela 22. Dados de NAT para destilação de Petróleo C.....	67
Tabela 23. Comparação do NAT real e o NAT reportado - Petróleo C	67

Tabela 24. Análise quantitativa dos ácidos capturados no topo	69
Tabela 25. NAT dos cortes e resíduos de destilação.	70
Tabela 26. NAT reportado para os cortes e resíduos de destilação	70
Tabela 27. Balanço de acidez	70
Tabela 28. NAT estimado para os ácidos capturados no topo da coluna de destilação.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AET - *Atmospheric Equivalent Temperature* (Temperatura Equivalente Atmosférica)

API - *American Petroleum Institute*

ASTM - *American Standard Test e Materials*

BP - *British Petroleum*

BTX - Benzeno, Tolueno, Xileno

CENPES - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

DQUI - Departamento de Química

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo

LABPETRO - Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo

LD - Limite de Detecção

NAT - Número de Acidez Total

PETROBRAS - Petróleo Brasileiro S.A

PEV - Ponto de Ebulição Verdadeiro

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

LISTA DE SÍMBOLOS

° C - Grau Celsius

d - Densidade

g - Grama

L - Litros

m - Massa

μ - Micro

mg - Miligrama

mL - Mililitros

mm - Milímetros

mmol - Milimol

mmHg - Milímetros de mercúrio

RESUMO

A presença de ácidos orgânicos em petróleo e seus efeitos estão bem descritos na literatura, principalmente pelo termo “corrosão naftênica”. Tradicionalmente, a estrutura dos ácidos naftênicos inclui a presença de pelo menos um anel com cinco ou seis átomos de carbono saturados. Atualmente este termo inclui também os ácidos lineares. O teor de ácidos naftênicos é, em geral, representado pelo número de acidez total (NAT), que é reportado em mgKOH/g de amostra. Estudos sugerem que a taxa de corrosão não se relaciona diretamente aos valores de NAT, mas são dependentes da estrutura das espécies ácidas presentes no petróleo, da temperatura de operação, do teor de enxofre, dentre outros. Estes ácidos estão no petróleo em concentrações relativamente baixas. Dependendo do ponto de ebulição destes compostos, estes podem se concentrar em determinados cortes durante o processo de destilação e provocar corrosão não aquosa em temperaturas elevadas. Os ácidos de cadeia curta, principalmente de um a quatro átomos de carbono, se concentram nos sistemas de topo das torres da refinaria agravando a corrosão das soluções aquosas presentes nestes sistemas. Dessa forma, o objetivo desse trabalho é realizar a quantificação e especificação dos ácidos de um a quatro átomos de carbono que durante o processo de destilação de petróleos brasileiros alcança o topo da coluna de destilação, além de estudar a possível degradação durante o processo de destilação de espécies ácidas de maior massa molecular. A metodologia deste trabalho abrange o processo de destilação de petróleos de diferentes procedências em unidade laboratorial manual de destilação adaptada para captura de ácidos no topo da coluna. Realizou-se estudo quantitativo da acidez dos óleos crus, dos cortes e dos resíduos gerados após submissão à norma ASTM D2892. Através do sistema de captura de ácidos gerou-se um extrato aquoso onde se analisaram quantitativamente os ácidos fórmico, acético, propiônico e butírico por meio de cromatografia de íons. Através do balanço de massa de acidez, verificou-se, em geral, que a acidez inicial do óleo era maior que a acidez dos cortes e resíduo após destilação, sugerindo uma perda de acidez por degradação térmica dos ácidos naftênicos. As análises dos extratos obtidos do topo da coluna apresentaram teores consideráveis de ácidos orgânicos de cadeia curta.

Palavras-chave: Petróleo, acidez naftênica, degradação térmica, destilação, ácidos de cadeia curta, cromatografia de íons.

ABSTRACT

The presence of naphthenic acids in petroleum and its effects are well described in the literature, especially the term "naphthenic corrosion". Traditionally, the structure of naphthenic acids include the presence of at least one ring having five or six saturated carbon atoms. Currently this term also includes linear acids. The content of naphthenic acids is usually represented by the total acid number (TAN), which is reported in mg KOH.g^{-1} sample. Studies suggest that the corrosion rate is not directly related to the values of TAN, but are dependent on the structure of the acidic species present in the oil, the operating temperature, sulfur content, among others. These acids are presents at the oils in relatively low concentrations. Depending on the boiling point of these compounds, they may concentrate on certain sections during the distillation process and cause non-aqueous corrosion at elevated temperatures. The short-chain acids, especially one to four carbon atoms, concentrates on top of the refinery towers exacerbating corrosion of the aqueous solutions present in these systems. Thus, the objective of this study is to perform the measurement and speciation of acids from one to four carbon atoms which during the distillation process of crude Brazilian reaches the top of the distillation column, and study the possible thermal degradation during the distillation process of the acidic species of higher molecular mass. The methodology of this work covers the distillation of oils from different sources in laboratory manual distillation unit adapted to capture acids at the top of the column. We carried out a quantitative study of the acidity of crude oils, cuts and waste generated after submission to ASTM D2892. Through the acids capture system was generated an aqueous extract which were quantitatively analyzed formic, acetic, propionic and butyric acids by ion chromatography. By mass balance of acidity, in general, the initial acidity of the oil was greater than the acidity of cuts and residue after distillation, suggesting a loss of acidity by thermal degradation of naphthenic acids. The analyses of extracts obtained from the top of column showed significant levels of short chain organic acids.

Keyword: Oil, naphthenic acidity, thermal degradation, distillation, short-chain acids, ion chromatography

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Petróleo	17
1.1.1. Hidrocarbonetos	18
1.1.2. Não-hidrocarbonetos	19
1.1.2.1. Sulfurados	19
1.1.2.2. Nitrogenados	20
1.1.2.4. Compostos Metálicos	20
1.2. Propriedades do Petróleo	22
1.2.1. Propriedades Físicas	23
1.2.1.1. Viscosidade	24
1.2.1.2. Ponto de Fluidez	24
1.2.2. Caracterização Química	24
1.2.2.2. Contaminantes	25
1.2.2.3. Volatilidade	25
1.3. Ácidos naftênicos	27
1.3.1. Estrutura	27
1.3.2. Degradação Térmica	31
1.4. Cromatografia de Íons	32
1.4.1. Definição	33
1.4.2. Métodos de separação	35
1.4.2.1. Troca iônica	36
1.4.2.1.1. Tipos de trocadores iônicos	37
1.4.2.2. Exclusão iônica	38
1.4.2.3. Par-iônico	39
2. OBJETIVOS	41
2.1. Objetivos gerais	41
2.2. Objetivos específicos	41
3. METODOLOGIA	42
3.1. Caracterização das Amostras	42
3.1.1. Densidade e °API	42
3.1.2. Teor de Água	42
3.1.3. Acidez	43
3.2. Sistema de Captura de Vapores Ácidos	44
3.2.1. Impregnação das Pérolas de Vidro	44

3.2.2.	Testes de Eficiência de Captura pelas Pérolas de Vidro	44
3.2.3.	Extração das Pérolas de Vidro	45
3.3.	Procedimentos para Destilação	45
3.3.1.	Montagem do Sistema de Captura dos Vapores na Unidade de Destilação Manual	45
3.3.2.	Destilação.....	47
3.4.	Quantificação dos ácidos orgânicos.....	48
3.5.	Verificação de parâmetros analíticos	49
3.5.1.	Limites de detecção e Quantificação.....	49
3.5.2.	Precisão.....	49
3.5.3.	Exatidão.....	50
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1.	Testes do Sistema de Captura de Vapores Ácidos	51
4.2.	Verificação de Parâmetros Analíticos	51
4.2.1.	Linearidade e faixa linear	51
4.2.2.	Limites de detecção e quantificação	54
4.2.3.	Precisão.....	55
4.2.4.	Exatidão.....	56
4.2.	Caracterização das amostras.....	57
4.3.	Destilação dos óleos - Primeira parte	58
4.3.1.	Óleo A	58
4.3.2.	Óleo B	62
4.3.3.	Óleo C	66
4.4.	Destilação dos Óleos - Segunda Parte.....	69
4.5.	Proposição de mecanismos de degradação térmica.....	73
4.5.1.	Formação de ácido fórmico	74
5.	CONCLUSÕES.....	75
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

1. INTRODUÇÃO

1.1. Petróleo

O petróleo é conhecido desde a antiguidade e sua utilização é referenciada na Bíblia, como na passagem da Arca de Noé, onde teria sido utilizado betume para impermeabilização da madeira¹.

Foi utilizado por povos bíblicos e chineses para cozimento de alimentos, iluminação e aquecimento, há cerca de 6000 anos¹. Embora conhecido desde a antiguidade, a indústria de petróleo surgiu por volta de 1859, quando George Bissel, obteve sucesso na perfuração do primeiro poço produtor de petróleo na Pensilvânia, Estados Unidos. Esse fato desencadeou a corrida pelo óleo e propiciou a descoberta de diversos poços no nordeste dos Estados Unidos². Inicialmente, o principal produto obtido do óleo era o querosene, que substituiu o óleo de baleia antes utilizado para iluminação. Com o avanço da tecnologia após a revolução industrial a exploração e refino dessa matéria-prima tornaram-se ainda mais expressivos, devido à alta demanda por combustíveis, como a gasolina e óleo diesel³.

De acordo com a *American Society for Testing and Materials*, ASTM⁽¹⁾, (norma D 4175-09a, 2010⁴) o petróleo é tido como “uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados e outros elementos”. De uma forma geral, seria uma mistura entre hidrocarbonetos e impurezas⁵.

O petróleo bruto pode vir acompanhado de substâncias que não fazem parte de sua composição, como água, sais, gases e sedimentos. Geralmente, encontra-se no estado líquido embora seus componentes possam estar nos estados sólido e gasoso, em variadas proporções. Apresenta-se normalmente menos denso do que a água e inflamável sob temperatura ambiente¹.

Apesar de variações em sua composição e características físicas, sua composição elementar não varia muito entre óleos distintos (Tabela 1).

⁽¹⁾ ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA

Tabela 1. Composição elementar do petróleo.⁶

Elemento	Porcentagem mássica
Carbono	83,0 – 87,0
Hidrogênio	11,0 – 14,0
Enxofre	0,06 – 8,0
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,5
Metais	0,3

O petróleo pode ser dividido principalmente em dois grandes grupos/classes: em hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos conforme Figura 1.

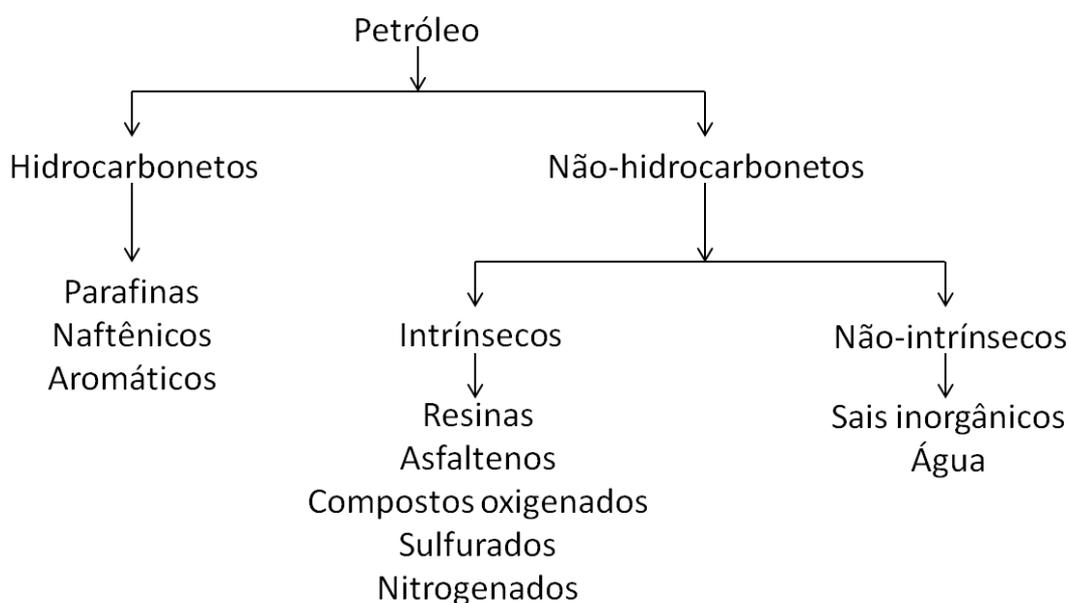


Figura 1. Constituintes do petróleo

1.1.1. Hidrocarbonetos

De acordo com a proporção de compostos hidrocarbonetos na sua composição, o petróleo será mais adequado à produção de determinado derivado. A Tabela 2 apresenta a classificação do petróleo proposta por Thomas (2004)⁷, na qual se correlaciona o teor médio de hidrocarbonetos com outras propriedades do petróleo, como principais produtos e teor de enxofre.

Tabela 2. Classificação dos petróleos segundo sua composição de hidrocarbonetos.⁷

Classificação	Composição	Produção	Teor de Enxofre	Outras características
Parafínica (óleos leves)	>75 % parafinas	Querosene de aviação, diesel e lubrificantes, gasolina	Baixo	Densidade < 0,85 Resinas e asfaltenos <10 %

				Viscosidade baixa
Parafínica naftênica	50-70 % parafinas, >20 % naftênicos	-	Menos de 1%	Resinas e asfaltenos: 5-15 %
Naftênica	>70 % naftênicos	Lubrificantes, gasolina, asfalto, QAV, diesel	Baixo	-
Aromática intermediária (pesados)	>50 % aromáticos	Gasolina, solventes, QAV, diesel, lubrificantes	Alto (>1 %)	Densidade >0,85 Resinas e asfaltenos: 10-30%
Aromática-naftênica	>35 % naftênicos	-	0,4-1 %	Resinas e asfaltenos >25%
Aromática-asfáltica	>35 % asfaltenos e resinas	-	1-9 %	Alta viscosidade

1.1.2. Não-hidrocarbonetos

De maneira geral, os hidrocarbonetos são responsáveis pelas características desejadas nos derivados de petróleo. Porém, os não-hidrocarbonetos mesmo estando presentes em pequenas quantidades no óleo, podem acarretar diversos problemas nos processos de produção, estocagem e refino.

1.1.2.1. Sulfurados

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante no petróleo, podendo ocorrer nas formas de tiois ou mercaptanas (termo recorrente na área de petróleo e gás), sulfetos, polissulfetos, tiofenos, benzotiofenos e derivados, sulfeto de hidrogênio, dentre outras (Figura 2).

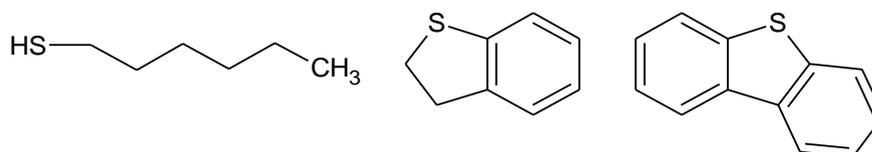


Figura 2. Compostos sulfurados

Visto como indesejáveis no óleo cru, os compostos sulfurados presentes nos combustíveis geram os gases derivados de SO_x após combustão, e ao reagirem com a água presente na troposfera formam os ácidos sulfúrico e sulfuroso, causando a chuva ácida. Além disso, são responsáveis pela contaminação de catalisadores

automotivos e de processos de refino.

1.1.2.2. Nitrogenados

Assim como as espécies sulfuradas, os compostos nitrogenados envenenam catalisadores, além de estabilizarem emulsões e tornarem instáveis os produtos finais do refino (formação de gomas e alteração da coloração). Apresentam-se majoritariamente na forma orgânica, sendo básicos (piridinas e quinolinas), ou não-básicos (pirróis, indóis e carbazóis) (Figura 3). Valores de nitrogênio acima de 0,25 % (em massa) são considerados elevados e o valor médio está em torno de 0,1 %.

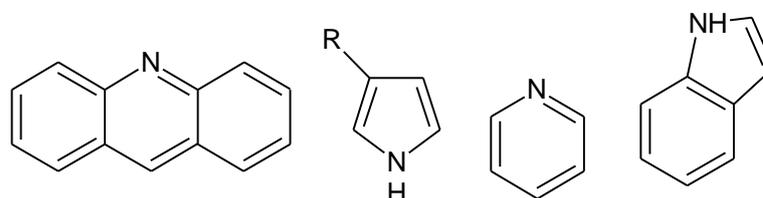


Figura 3. Compostos nitrogenados

1.1.2.3. Compostos Oxigenados

Os oxigenados ocorrem no petróleo de várias formas, como ácidos carboxílicos e fenóis (ácidos) e ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos (não ácidos) (Figura 4). Afetam o odor, coloração, corrosividade e acidez das frações, além de causar a formação de depósitos, sendo, dessa maneira, também indesejáveis. Destaque especial é dado aos ácidos naftênicos, que fazem parte do grupo dos ácidos carboxílicos, devido aos problemas de corrosão relacionados à presença destes no óleo (1).

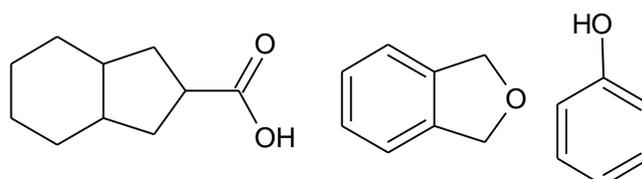


Figura 4. Compostos Oxigenados

1.1.2.4. Compostos Metálicos

Estão presentes no petróleo nas formas orgânica (principalmente nas resinas e asfaltenos) e inorgânica na forma de sais (principalmente de Na, Ca, Mg), que não fazem parte intrinsecamente do petróleo, mas encontram-se dissolvidos ou dispersos na água emulsionada).

De maneira geral, quanto maior o teor de asfaltenos, maior a presença de metais, pois estes se concentram nessas estruturas. Os mais comuns são Fe, Zn, Cu, Pb, As, Co, Mo, Mn, Cr, Hg, Ni e V. Os dois últimos aparecem com maior incidência: entre 1 mg.kg⁻¹ e 150 mg.kg⁻¹ (níquel) e entre 1 mg.kg⁻¹ e 1200 mg.kg⁻¹ (vanádio)⁸.

São indesejáveis aos processos de produção por provocarem o envenenamento de catalisadores. A presença de sódio e vanádio em derivados combustíveis, por exemplo, afeta o revestimento dos fornos, pois formam óxidos que reduzem o ponto de fusão dos materiais refratários usados no revestimento³.

1.1.2.5. Resinas e asfaltenos

Existem no petróleo compostos não-hidrocarbonetos com estrutura complexa policíclica aromática e/ou nafteno-aromática, sendo que os heteroátomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio apresentam-se em maiores teores, além de metais (principalmente níquel e vanádio). Esses compostos, denominados resinas e asfaltenos (Figura 5) estão presentes nas frações pesadas e nos resíduos de petróleo. Como características principais, eles apresentam elevada razão carbono/hidrogênio, alta massa molar, elevada polaridade e baixa volatilidade.⁶

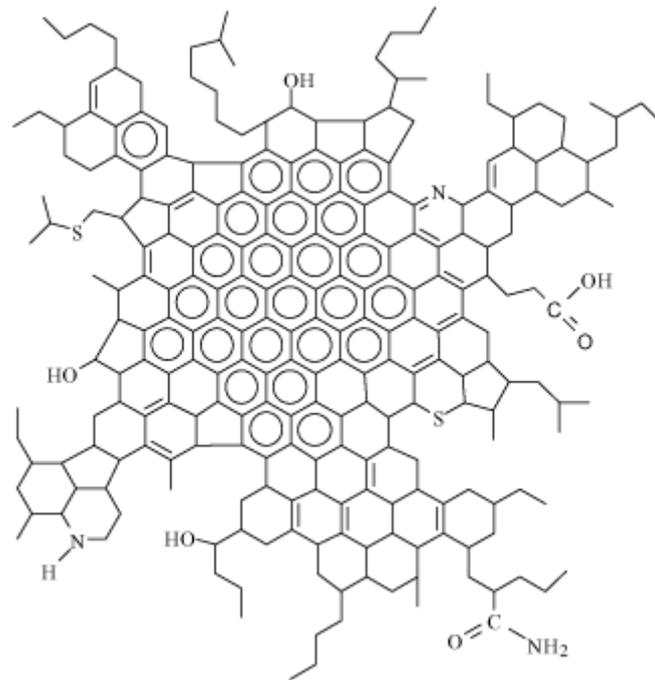


Figura 5. Modelo de um asfalteno.

1.1.2.6. Impurezas oleofóbicas

Existem gotículas de fluidos aquosos, chamadas de água de produção, pois acompanham o petróleo nas suas jazidas, e carregam consigo algumas impurezas, dentre as quais estão os sais (cloretos, brometos, iodetos, sulfetos, etc.), argilas, areias e sedimentos.

A presença de água nos petróleos e derivados pode causar diversos problemas como: cristalização (formação de hidratos), crescimento de microrganismos que geram material corrosivo e reação com os óxidos de enxofre, formando H_2SO_4 , que ocasiona corrosão no sistema de exaustão de combustíveis¹. Além desses prejuízos, a presença de sais inorgânicos está associada com os fenômenos de corrosão em sistemas de topo das torres de destilação de petróleo⁹.

1.2. Propriedades do Petróleo

Tendo visto que os petróleos apresentam características diferentes, a indústria do petróleo realiza um estudo técnico-econômico do refino desses óleos, na qual se avalia o potencial de produção de cada óleo, bem como a viabilidade

econômica e o consumidor final, levando em consideração as características dos equipamentos para a realização das etapas de refino. Assim, os procedimentos mais comuns utilizados na análise primária dos óleos consistem em:

- Caracterização físico-química do óleo cru;
- Obtenção da curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV);
- Caracterização físico-química das frações obtidas pelo processo de destilação, dentre outros.

1.2.1. Propriedades Físicas

Dentre as propriedades físico-químicas, destacam-se a densidade, o ponto de fluidez e a viscosidade.

- Densidade

Especificamente para o petróleo, a densidade é expressa como °API⁽²⁾, definida pelo *American Petroleum Institute*, com base na equação (1):

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5 \quad (1)$$

Onde,

$d_{15,6/15,6}$ – densidade relativa do petróleo a 15,6 °C referido à água na mesma temperatura.

A densidade é uma das formas mais utilizadas para classificação de um petróleo. Pela sua definição, quanto maior a densidade de um óleo (mais pesado), menor será seu °API. Desta forma, os óleos são classificados de extraleves até asfáltico, de acordo com sua faixa de °API (Tabela 3).

Tabela 3. Classificação de petróleos segundo °API.¹

°API	Classificação
> 40	Extraleve
40 - 33	Leve
33 - 27	Médio
27 - 19	Pesado
19 - 15	Extrapesado
< 15	Asfáltico

⁽²⁾American Petroleum Institute (API), 1220 L Street, NW, Washington, DC 20005-4070

O valor do grau API é um bom indicativo de que tipos de derivados serão obtidos em grandes quantidades em determinado óleo. Em geral, quanto maior o °API, maior a quantidade de derivados de alto valor agregado, como os combustíveis (gasolina, diesel e gás liquefeito de petróleo, GLP), em relação a um petróleo de menor grau API⁵.

1.2.1.1. Viscosidade

A viscosidade está relacionada com a resistência de uma substância ao escoamento. Dessa forma, influencia em diversas etapas do processo de produção de petróleo, principalmente o transporte, sendo um parâmetro físico amplamente utilizado nos projetos de engenharia.

1.2.1.2. Ponto de Fluidez

O ponto de fluidez é definido como a menor temperatura na qual uma substância consegue fluir. É um indicativo da parafinidade do petróleo ou fração, pois quanto maior o ponto de fluidez, maior a quantidade de parafinas. É um parâmetro muito importante, pois é utilizado para definir as condições de temperatura de estocagem e transporte de petróleos em oleodutos. Os valores típicos compreendem uma ampla faixa de temperaturas, que vão desde temperaturas negativas (petróleos muito fluidos) até temperaturas superiores a 40 °C.

1.2.2. Caracterização Química

Compreende a determinação da composição (hidrocarbonetos saturados e aromáticos, resinas e asfaltenos), compostos heteroatômicos e dos teores de água e sais inorgânicos.

1.2.2.1. Hidrocarbonetos, resinas e asfaltenos

A determinação da composição química é realizada por uma série de

análises. Um dos métodos utilizados é a técnica conhecida como SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), descrita pela norma ASTM D6560¹⁰. Com esse resultado, é possível identificar se um petróleo é adequado para produção dos combustíveis líquidos ou outros produtos do qual o mercado demanda.

1.2.2.2. Contaminantes

Consideram-se contaminantes os compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados presentes no petróleo, além dos sais inorgânicos carregados com a água emulsionada ao óleo. Realizam-se ensaios para determinação do percentual total mássico de nitrogênio, enxofre, água e acidez. Dentre os compostos oxigenados encontrados no petróleo, dá-se importância àqueles que conferem acidez ao óleo. Dessa maneira, não é comum determinar a quantidade de oxigênio e sim sua acidez.

O número de acidez total (NAT) é definido como a quantidade de base, reportados em miligramas de KOH, necessária para neutralizar um grama de amostra. Embora os principais responsáveis pela acidez do petróleo sejam os ácidos naftênicos, essa determinação considera quaisquer outras espécies ácidas presentes no óleo, como fenóis, gases inorgânicos, como ácido sulfídrico (H₂S) e gás carbônico (CO₂), e sais presentes no petróleo, como cloretos de cálcio e magnésio¹¹.

Dois ensaios podem ser realizados para determinação do número de acidez: ASTM D974¹² e ASTM D664¹³. O primeiro consiste em uma titulação com KOH, onde o ponto final é definido pela mudança de coloração do indicador; no segundo, o ponto final é determinado pelo ponto de inflexão da curva potenciométrica. Atualmente, utiliza-se largamente a norma ASTM D664.

1.2.2.3. Volatilidade

O petróleo apresenta-se como uma mistura homogênea que geralmente encontra-se no estado líquido. Porém, possui em sua constituição substâncias que nas condições ambientais de temperatura e pressão, estariam nos estados sólido ou gasoso, se estivessem isolados. Na mistura, os gases estão dissolvidos na fase

líquida e as substâncias sólidas apresentam-se dispersas no óleo, de forma estável. O aquecimento pode provocar certa desestabilização da mistura provocando evaporação dos compostos mais leves e precipitação dos compostos pesados, como asfaltenos.

A separação através do procedimento laboratorial de destilação fracionada do petróleo é conhecida como curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro – PEV, que é o ponto de partida para determinação do rendimento dos derivados de petróleo e, por conseguinte, importante ferramenta para valoração dos óleos. Esse procedimento é realizado em laboratório, segundo as normas ASTM D 2892¹⁴ e D 5236¹⁵. As normas apresentam condições flexíveis quanto à aparelhagem e condições de operações.

O procedimento consiste no aquecimento gradual do petróleo, de maneira que, a cada instante estejam vaporizados no topo da coluna componentes com ponto de ebulição iguais ou menores do que a temperatura neste ponto. Com isso, a temperatura de corte de uma fração indica a temperatura de ebulição do componente mais pesado presente na fase vapor.

Em um sistema completo, primeiramente ocorre a desbutanização do petróleo, onde se separam os hidrocarbonetos mais leves (do metano ao butano) sem necessidade de aquecimento. Em seguida, inicia-se a destilação através do aquecimento do balão e da coluna e as frações destiladas vão sendo recolhidas. A torre ora trabalha em condições de refluxo total, onde a válvula solenoide que está instalada no topo da coluna controlando a saída de produto está em uma posição que permite o retorno do líquido à coluna, ora sem refluxo, onde se realiza a retirada de produto. Para cada volume retirado, deve-se anotar a massa, a temperatura do vapor, a temperatura do líquido em ebulição (temperatura de fundo), a pressão do sistema, dentre outros pontos.

Quanto à pressão de operação, a destilação pode ser subdividida em etapas sob pressão atmosférica e pressões subatmosféricas:

a) sob pressão atmosférica, realiza-se aquecimento do óleo até que a temperatura de topo atinja 220 °C ou a temperatura do líquido em ebulição atinja 310 °C (método ASTM D2892 atmosférica). Neste estágio, obtém-se cortes com temperatura equivalente atmosférica (AET, do inglês *atmospheric equivalent temperature*) de 400 °C.

b) sob pressões subatmosféricas, alguns estágios são ocorrem sob as condições descritas no método ASTM D2892 a vácuo, onde se utilizam as pressões de 100, 10 e 2 mmHg; outros estágios ocorrem segundo a norma ASTM D5236, onde as pressões de operação são 1,0, 0,3 3 0,1 mmHg, atingindo-se o máximo de 565°C.

Os limites de temperatura evitam a ocorrência de craqueamento térmico do petróleo e o emprego de pressões subatmosféricas permite a separação da maior quantidade possível de frações. Ao final do procedimento, as temperaturas lidas em cada pressão são convertidas em temperaturas AET e plota-se um gráfico no qual a porcentagem em massa ou porcentagem em volume estão no eixo das abcissas (eixo x) e as temperaturas, no eixo dos ordenadas (eixo y), obtendo-se então a curva PEV.^{3,1}

1.3. Ácidos naftênicos

Os ácidos naftênicos são apontados historicamente como grandes causadores de corrosão no transporte e refino de petróleo. São formados principalmente por degradação bacteriana, onde ocorre o ataque a cadeias parafínicas, formando compostos com anéis naftênicos e aromáticos de cadeia mais curta. Estão comumente presentes em maiores quantidades nos óleos pesados, entretanto recentes descobertas de reservas de petróleo não-pesados têm apresentado óleos mais ácidos¹⁶.

Em regiões como China, Rússia, Índia e Venezuela foram encontrados petróleos de elevada acidez. No entanto, estes óleos ácidos têm sido também encontrados em outras regiões como o Mar do Norte, Africa Ocidental, México e a costa do Brasil¹⁷. Por essas características ácidas, a indústria do petróleo têm enfrentado certas dificuldades para seu processamento. Com isso, é crescente a quantidade de estudos referentes a esses compostos vistos como problemáticos, a fim de minimizar os danos e maximizar seu aproveitamento.

1.3.1. Estrutura

Os naftenos, termo usualmente utilizado na indústria de petróleo, são

compostos hidrocarbonetos que apresentam em sua estrutura anéis de 5 ou 6 membros. De maneira similar, os ácidos naftênicos são compostos da classe dos ácidos carboxílicos, apresentando o grupamento $-\text{COOH}$, que possuem um ou mais anéis naftênicos fundidos em sua cadeia. Geralmente, são monocarboxílicos, apesar de existirem compostos dicarboxilados, tetracarboxilados com alto peso molecular^{18,19}. Entretanto, o termo ácido naftênico têm sido utilizado indistintamente para denominar quaisquer ácidos carboxílicos presentes no petróleo^{20,21}. Seguem, predominantemente, a estrutura apresentada na Figura 6.

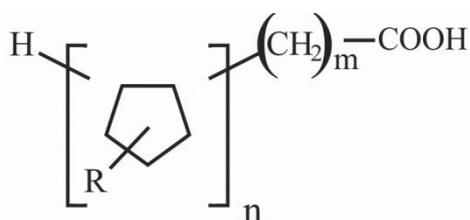


Figura 6. Estrutura geral de um ácido naftênico, sendo R a cadeia alquílica ligada ao anel, n o número de anéis naftênicos e m uma série homóloga de CH_2 .

Esses ácidos podem ser também representados por uma fórmula genérica $\text{C}_n\text{H}_{2n-z}\text{O}_2$, em que n indica o número de carbonos e z representa o número de átomos de hidrogênio perdidos na ciclização da estrutura (especificando as séries homólogas). Assim, $z = 0$ para ácidos acíclicos saturados, $z = 2$ em monocíclicos, $z = 4$ em bicíclicos e assim sucessivamente (Figura 7).

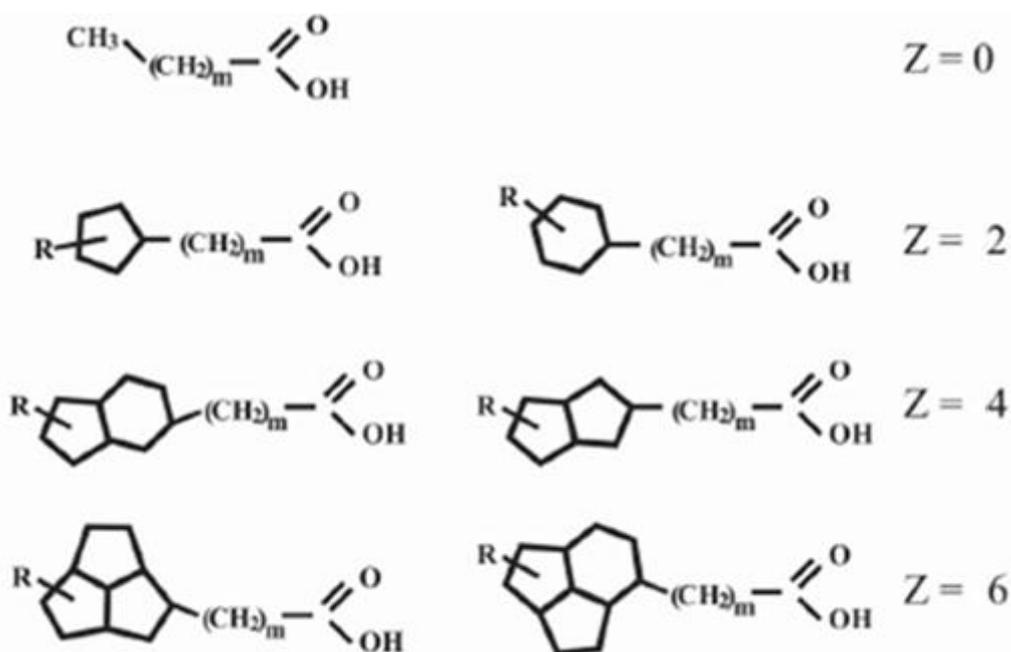


Figura 7. Exemplos de estruturas de ácidos naftênicos com $z=0, 2, 4, 6$ ¹⁶

Os ácidos naftênicos ocorrem em petróleos de todo o mundo, e seu percentual estima-se entre 2 e 3 % em peso do óleo, podendo variar de acordo com sua origem e formação. Por evaporação nos processos de separação, esses ácidos estão presentes nas frações de petróleo, principalmente as de maior ponto de ebulição, se concentrando nas frações entre 220-370 °C²², causando diversos problemas na qualidade do produto final, sendo atualmente considerado um dos principais responsáveis pela corrosividade do óleo e suas frações¹⁶.

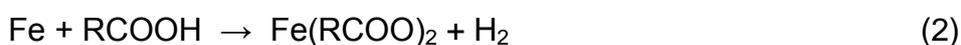
Estes ácidos têm sido alvo de estudo desde as primeiras verificações de corrosão causada por tais compostos. Este tipo de corrosão foi identificado nos Estados Unidos na década de 1930, como um grande problema para o refino²³. Em 1956, Derungs²⁴ realizou um estudo apontando as características do óleo cru e as condições que favorecem esse processo corrosivo.

A partir das pesquisas relacionadas à corrosão, passou-se a utilizar o Número de Acidez Total (NAT) como um parâmetro físico-químico para as medidas da quantidade de espécies ácidas na matriz orgânica. A princípio, a medida do número de acidez total foi utilizada amplamente como estimativa da corrosividade do óleo: quanto maior o valor de NAT, mais corrosivo seria o óleo ou derivado. O valor de 0,5

mgKOH.g⁻¹ de amostra é utilizado como parâmetro de enquadramento para o refino do óleo. Estima-se que cada unidade de NAT corresponda a uma depreciação de US\$ 0,50 no valor de mercado do petróleo, independentemente de outros fatores²⁵.

No entanto, essa medida é insuficiente do ponto de vista quantitativo. Slavcheca *et al*²⁶ relataram que óleos com mesmo NAT diferem substancialmente em corrosividade. Outros relatos indicam também a existência de óleos pouco corrosivos com número de acidez elevado, assim como o inverso, apontando que a corrosão depende de outros fatores além do NAT, como a estrutura química dos ácidos naftênicos, a presença de outros constituintes químicos e fatores inerentes ao processo, como a temperatura e o fluxo do fluido²⁶.

O mecanismo de ataque da superfície metálica por ácidos naftênicos não é completamente conhecido, porém, a literatura registra a reação desses ácidos com o ferro, formando sais, os naftenatos de ferro. Estes sais, por serem solúveis no óleo desorvem facilmente da superfície metálica, expondo o metal a novo ataque ácido. Em presença de ácido sulfídrico, os naftenatos de ferro podem ainda formar sulfeto de ferro, regenerando o ácido, dando origem assim, a um ciclo de processos interligados^{27,28}. O processo é representado pelas equações abaixo.



Além de dito como principal agente corrosivo, a presença de ácidos naftênicos está associada à formação de sais orgânicos, os naftenatos, que são indesejáveis no processo de produção por formarem emulsões estáveis e depósitos que obstruem tubulações e incrustam separadores água-óleo²⁹.

Os naftenatos mais comuns são os de sódio e os de cálcio. Os primeiros, solúveis no óleo, são formados por ácidos naftênicos monocarboxilados acíclicos de baixo peso molecular³⁰. Os sais de cálcio são provenientes dos ácidos aromáticos tetrapróticos, com alto valor de DBE (do inglês *Double Bond Equivalente*), que possuem estrutura complexa e estável, sendo insolúveis no óleo, causando assim as incrustações³¹.

Associado a ocorrência de diversas consequências indesejadas no

processamento de petróleo, torna-se cada vez mais importante metodologias que caracterizem da maneira mais fidedigna possível o teor desses compostos no petróleo, bem como sua estrutura química e distribuição ao longo dos derivados.

Métodos para quantificação exclusiva da acidez naftênica (NAN – número de acidez naftênica) vêm sendo desenvolvidos. Tais métodos baseiam-se na extração líquido-líquido alcalina^{32,33} ou em fase sólida^{34,35} dos ácidos do petróleo, seguida de análise por espectroscopia no infravermelho. Nessas metodologias, são construídas curvas de calibração com misturas ácidas de padrões conhecidos e posterior conversão da concentração encontrada em mgKOH.g^{-1} , a fim de comparações com os valores de NAT.

1.3.2. Degradação Térmica

Por ação da temperatura, os ácidos naftênicos de alta massa molar podem se decompor, gerando ácidos leves. A presença desses ácidos pode exigir uma mudança na abordagem às técnicas tradicionais de controle de corrosão. Tais mudanças devem considerar a força dos ácidos: sendo ácidos fortes, uma amina neutralizante deve ser utilizada para proteger contra a diminuição do pH; em caso de ácidos fracos, a melhor opção seria utilizar um filme de amina mais viscoso³⁶.

Apesar de existirem diversas pesquisas relacionadas ao fenômeno da degradação térmica^{37,38,39}, ainda há divergências em relação ao fato de que os ácidos leves podem não ser gerados por efeitos térmicos, mas sim incorporados ao óleo por meio dos processos de produção e dessalgação. Dessa maneira, alguns trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de investigar a real ocorrência desse fenômeno, como, por exemplo, tipos de ácidos formados, efeito da temperatura e do tempo de aquecimento, além da investigação de catalisadores ou inibidores do processo.

Gomes e Guimarães³⁷ relataram a presença dos ácidos fórmico e acético em topo de sistemas de destilação de petróleo, que supostamente foram gerados por degradação térmica de ácidos pesados. Baibing *et al*³⁹, relataram a presença dos ácidos acético, propiônico, butírico, isobutírico, valérico e capróico em experimentos que estimularam o craqueamento do óleo (altas pressões e temperatura). Contudo,

nenhum mecanismo coerente foi proposto para explicar a geração dos ácidos de cadeia curta.

1.4. Cromatografia de Íons

A cromatografia de íons é uma técnica analítica de separação desenvolvida a partir da segunda metade do século passado, com os avanços nos estudos sobre os trocadores iônicos e suas aplicações. O termo “cromatografia de troca de íons” foi utilizado pela primeira vez em 1975, por Small, Stevens e Baumann⁴⁰ onde em seu trabalho utilizaram a troca iônica como método de separação e para detecção, condutividade combinada com uma técnica química de redução da condutância de fundo, o que hoje chamamos de supressor químico. Mais tarde, o nome encurtado da técnica, cromatografia de íons, foi patenteado pela Dionex Corporation⁴¹. A Figura 8 apresenta a evolução histórica dessa técnica.

185	Solo como trocador de íons	Thomsom & Way	CL
1935	Polímeros de condensação entre grupos aniônicos e sulfonados (fenol/formaldeído)	Adams, Holmer	
1942	Resinas sulfonadas de PS/DVB (poliestireno / divinilbenzeno) como resinas trocadoras de cátions (Projeto Manhattan)	d’Alelio	
1947	Resinas amínicas PS/DVB como trocadoras de ânions	McBurney	
1953	Cromatografia de exclusão iônica	Wheaton, Baumann	
1957	Trocadores iônicos macroporosos	Corte, Meyer, Kunin <i>et al</i>	
1959	Princípios básicos teóricos	Heifferich	
1967 -70	Trocadores de íons peliculares	Horvath, Kokland	
1975	Cromatografia de troca iônica com detecção de condutividade com supressão	Small, Stevens, Baumann	
1979	Detecção de condutividade com supressão	Gjerde, Fritz, Schmuckler	
1976-80	Cromatografia de par iônico	Water, Bidiingneier, Horvath <i>et al</i>	CLAE

Figura 8. História dos trocadores iônicos e da cromatografia de íons⁴²

Inicialmente, o rápido crescimento da técnica ocorreu devido à possibilidade de análises simultâneas de diversos íons inorgânicos de maneira reprodutível e precisa. No entanto, com a percepção de que muitos solutos orgânicos poderiam ser determinados utilizando o mesmo aparato instrumental, variando-se as fases estacionárias e os detectores, a gama de aplicações da técnica foi extensamente ampliada. A partir de então, o termo cromatografia de íons passou a ter uma

definição e aplicação mais abrangente do que sua concepção original.

1.4.1. Definição

A cromatografia de íons inclui-se na categoria de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e foi definida por Schwedt⁴³ como uma técnica que inclui qualquer separação cromatográfica líquida rápida de íons em colunas acopladas “*on-line*” com detecção e quantificação em um detector em fluxo.

Os cromatógrafos de íons apresentam um *layout* comum aos cromatógrafos do tipo CLAE, onde seus principais componentes são a bomba de alta pressão, a coluna de separação e o detector (Figura 9).

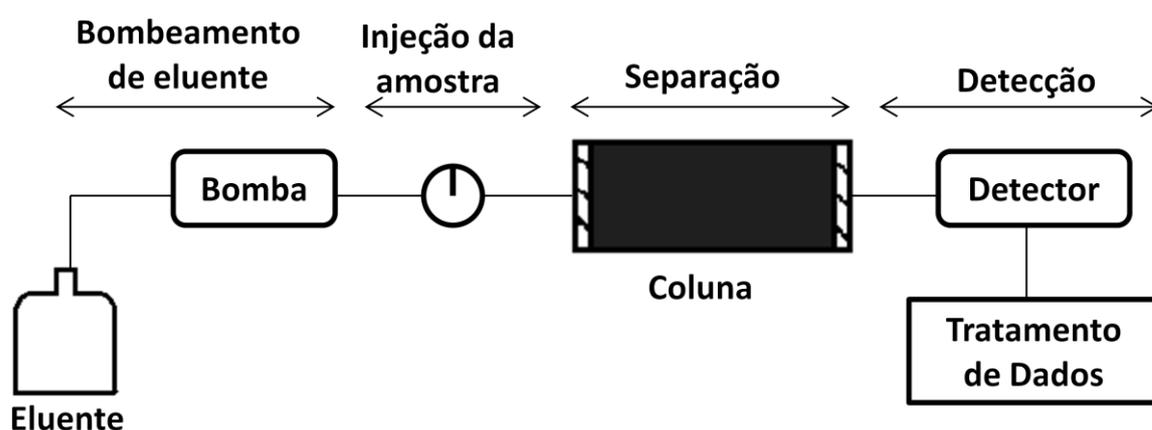


Figura 9. Esquema típico para CLAE⁴¹

Como em todos os métodos cromatográficos, a separação dos componentes de uma mistura independentemente do mecanismo de separação utilizado, é resultado da interação diferencial estabelecida entre o analito, a fase estacionária e a fase móvel⁴⁴. Como a análise é realizada em fluxo, a medida em que a mistura é separada ao passar pela coluna e atinge o detector, um sinal é gerado e analisado pelo processador de dados gerando o cromatograma da análise (Figura 10).

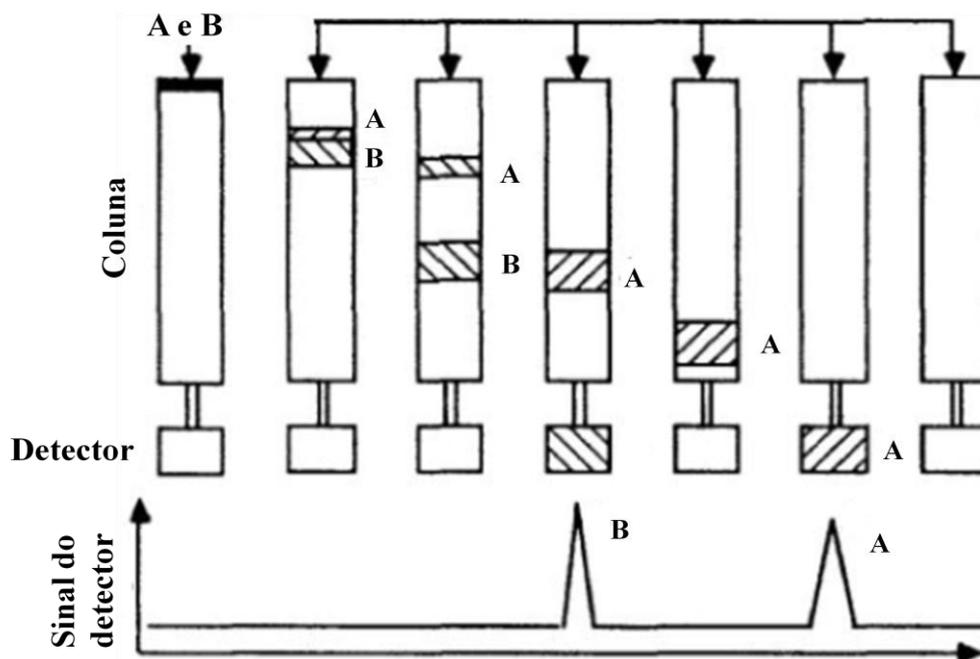


Figura 10. Ilustração esquemática da separação de dois componentes A e B por cromatografia de íons⁴¹

A interação analito-eluente-fase móvel provoca a existência de um equilíbrio de distribuição para cada componente da mistura. Com isso, uma separação só é eficiente se os coeficientes de distribuição (D) de cada componente diferirem significativamente uns dos outros. Esse coeficiente é determinado pela razão entre as concentrações de uma dada substância, A , na fase estacionária ($[A]_E$) e na fase móvel ($[A]_M$):

$$D_A = \frac{[A]_E}{[A]_M} \quad (5)$$

Quanto maior o coeficiente D , mais retido ficará o analito na coluna de separação⁴⁴. A diferença entre os coeficientes de retenção é demonstrada em um cromatograma, como pode ser observado na Figura 10: a substância A , que interage mais fortemente com a fase estacionária do que a substância B , surge mais adiante no diagrama sinal de detecção *versus* tempo. O tempo no qual é registrado o sinal de cada substância é denominado tempo de retenção, t_R , e é composto pela soma do tempo de retenção líquido (t_L), correspondente ao tempo em que a substância fica realmente retida na coluna durante o processo de migração, e o tempo morto, t_M , que é o tempo de corrida na fase móvel sem qualquer interação com a fase estacionária:

$$t_R = t_M + t_L \quad (6)$$

Nas análises reais, um pico de um cromatograma não é formado por sinais discretos em cada tempo de retenção, mas de um pico com distribuição do tipo gaussiana. Isto ocorre devido à formação de canais, processos de difusão ou quaisquer irregularidades que possam ocorrer no equilíbrio analito-fase móvel-fase estacionária, que podem fazer com que as substâncias passem através da coluna de separação de maneira mais lenta ou mais rápida do que o esperado pelo tempo de retenção líquido (Figura 11).

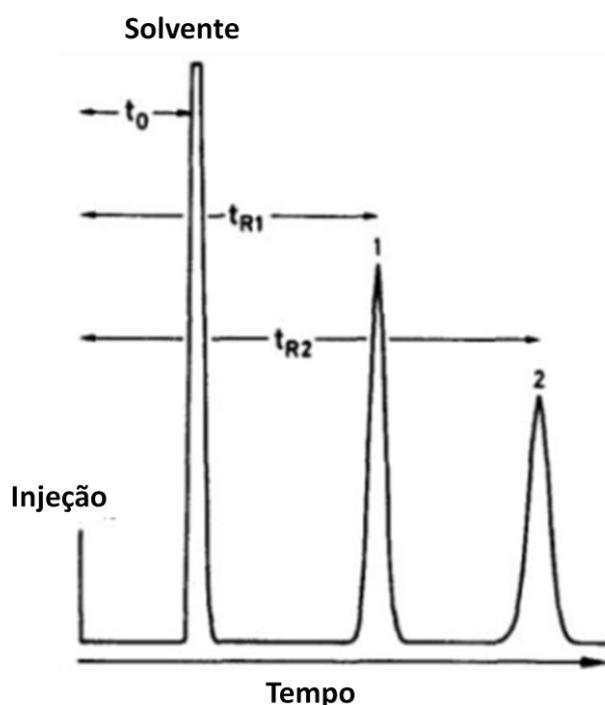


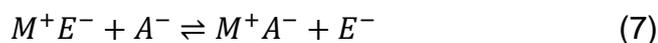
Figura 11. Cromatograma típico para a análise de uma mistura de dois componentes

1.4.2. Métodos de separação

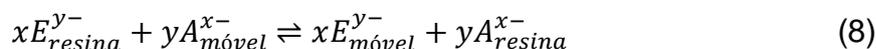
A separação dos componentes de uma mistura pode ocorrer através de distintos mecanismos definidos pela natureza dos analitos, da fase estacionária e da fase móvel. Em cromatografia de íons, os mecanismos mais comuns são: troca iônica, exclusão iônica, formação de par iônico e mecanismos mistos.

1.4.2.1. Troca iônica

Um trocador iônico em solução aquosa consiste de ânions, cátions e água, onde ambos os cátions ou ânions são quimicamente ligados a uma matriz insolúvel. Os íons ligados à matriz são denominados íons fixos e os íons móveis de carga oposta são denominados contra-íons. A matriz pode conter resina orgânica ou inorgânica, sintética ou natural, ligada a um grupo iônico, responsável pelo mecanismo de troca. Os trocadores são classificados como trocadores de cátions quando o material iônico fixo contém uma carga negativa e trocadores de ânions, quando os íons fixos possuem carga positiva^{41,42}. O processo de troca aniônica pode ser representado pelo equilíbrio abaixo:



Onde M^+ representa a resina insolúvel contendo o cátion fixado e E^- seu contra-íon, que é deslocado por A^- contido na solução que percola a coluna de troca iônica. Devido à necessidade de se manter a eletroneutralidade da solução, a troca iônica deve ser estequiométrica. Assim, para íons com diferentes cargas, a equação pode ser generalizada para:



A constante de equilíbrio de troca iônica, designada coeficiente de seletividade entre E^{y-} e A^{x-} , pode ser representada por:

$$K_{E,A} = \frac{[A_{resina}^{x-}][E_{móvel}^{y-}]}{[A_{móvel}^{x-}][E_{resina}^{y-}]} \quad (9)$$

Com esse parâmetro, pode-se estimar se dois analitos podem ser separados por esse mecanismo:

- Se $K=1$, a fase estacionária não apresenta seletividade quanto aos ânions E^{y-} e A^{x-} ;
- Se $K<1$, a resina contém uma maior quantidade de E^{y-} do que a fase móvel, sendo então seletiva a E^{y-} , preferencialmente sobre A^{x-} ;
- Se $K>1$, a fase estacionária seleciona A^{x-} em detrimento de E^{y-} .

O que se vê claramente é a existência de uma competição entre os íons pela matriz, sendo conveniente denominar E^{y-} de ânion competidor e A^{x-} de soluto, o qual se deseja separar da solução⁴¹.

1.4.2.1.1. Tipos de trocadores iônicos

Os trocadores são classificados tanto pela natureza iônica da espécie fixa quanto pela natureza da matriz insolúvel. Quanto à natureza da resina, são subdivididas em inorgânica e orgânica (Figura 12).

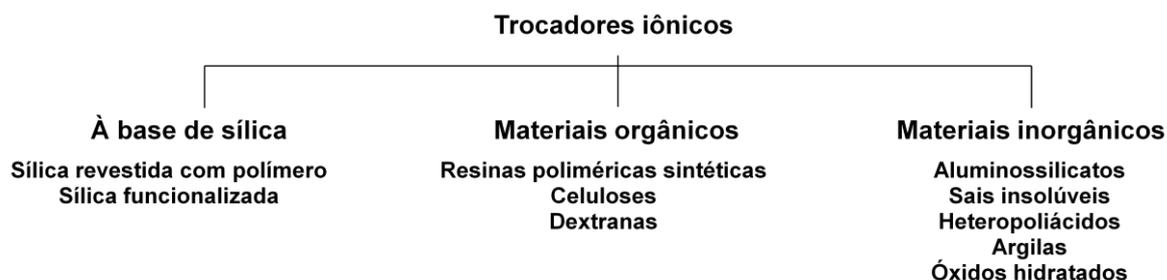


Figura 12. Classificação de trocadores iônicos

Os grupos trocadores de íons são introduzidos na superfície das resinas através de ligações covalentes, à exceção dos grupos funcionais do tipo hidróxido, que são introduzidos por protonação e desprotonação⁴¹.

Trocadores de cátions são classificados como ácidos fortes ou fracos, de acordo com o tipo de grupo funcional, enquanto os trocadores de ânions classificam-se como bases fortes ou fracas (Tabela 4).

Tabela 4. Grupos funcionais encontrados em trocadores iônicos sintéticos típicos.

Trocadores catiônicos		Trocadores aniônicos	
Tipo	Grupo funcional	Tipo	Grupo funcional
Ácido sulfônico	$-\text{SO}_3^- \text{H}^+$	Amina quaternária	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{OH}^-$
Ácido carboxílico	$-\text{COO}^- \text{H}^+$	Amina quaternária	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{ETOH})^+ \text{OH}^-$
Ácido fosfônico	$-\text{PO}_3\text{H}^- \text{H}^+$	Amina terciária	$-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+ \text{OH}^-$
Ácido fosfínico	$-\text{PO}_2\text{H}^- \text{H}^+$	Amina secundária	$-\text{NH}_2(\text{CH}_3)^+ \text{OH}^-$
Fenólico	$-\text{O}^- \text{H}^+$	Amina primária	$-\text{NH}_3^+ \text{OH}^-$
Ácido arsênico	$-\text{AsO}_3\text{H}^- \text{H}^+$	-	-

Apesar da existência de diversos trocadores iônicos, a maioria das separações por cromatografia de íons utiliza ácidos forte como trocadores catiônicos que contém ácido sulfônico como grupo funcional e bases fortes como trocadores de

ânions, onde o grupo funcional é do tipo amônio quaternário^{42,41}.

1.4.2.2. Exclusão iônica

A cromatografia de exclusão iônica foi introduzida por Wheaton e Bauman em 1953⁴⁵, para a separação de solutos iônicos de solutos fracamente ionizados ou neutros, como ácidos e bases fracos. Nesta técnica, a carga fixa da resina trocadora tem o mesmo sinal que os solutos fracamente ionizados que se deseja separar, configuração contrária ao que se encontra em cromatografia de troca iônica. Assim, por exemplo, analitos com carga parcial negativa, tais como ácidos carboxílicos, são separados em colunas de troca catiônica contendo grupos funcionais do tipo sulfonato.

Com mecanismo complexo e bastante discutido, a cromatografia de exclusão iônica encontra aplicações na separação de um largo grupo de compostos pequenos, neutros ou parcialmente dissociados. Os princípios de separação são ilustrados na figura:

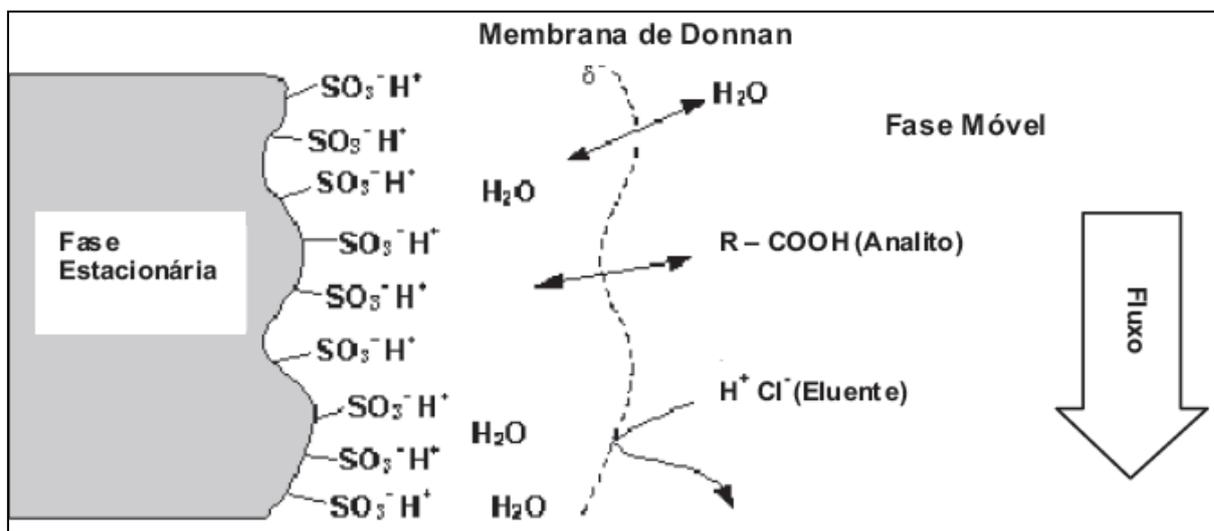


Figura 13. Exclusão de Donnan como princípio de separação em cromatografia de exclusão de íons⁴²

Na Figura 13, os grupos sulfônicos são eletricamente neutralizados por prótons (contra-íons) provenientes da fase móvel. Em eluentes aquosos, os grupos funcionais da resina são hidratados, formando uma camada de hidrato que é delimitada por uma membrana carregada negativamente, denominada membrana de Donnan. Essa membrana, apesar de imaginária, provoca repulsão às moléculas de

carga negativa, de maneira que somente moléculas não-dissociadas ou neutras podem atravessar. Assim, ácidos fracos, como o fórmico, acético, dentre outros, podem ser separados de ácidos minerais fortes quando eluentes ácidos forem utilizados, já que em baixo pH, estes ácidos estão não-dissociados, enquanto os ácidos minerais completamente dissociados não irão interagir com a fase estacionária e serão excluídos^{41,46}. De maneira análoga, uma resina trocadora de ânions pode ser usada para separar bases fracas, como amônia de bases fortes.

A carga dos analitos, certamente influencia na retenção dos mesmos nas colunas de separação, já que efeitos elétricos repulsivos estão ligados ao mecanismo em questão. Porém, outros fatores estão relacionados à retenção de compostos na resina, como o grau de ionização do soluto, relacionado ao pK_A dos solutos (Figura 14), o pH do eluente utilizado, o tamanho das moléculas do soluto, dentre outros fatores^{47,48}.

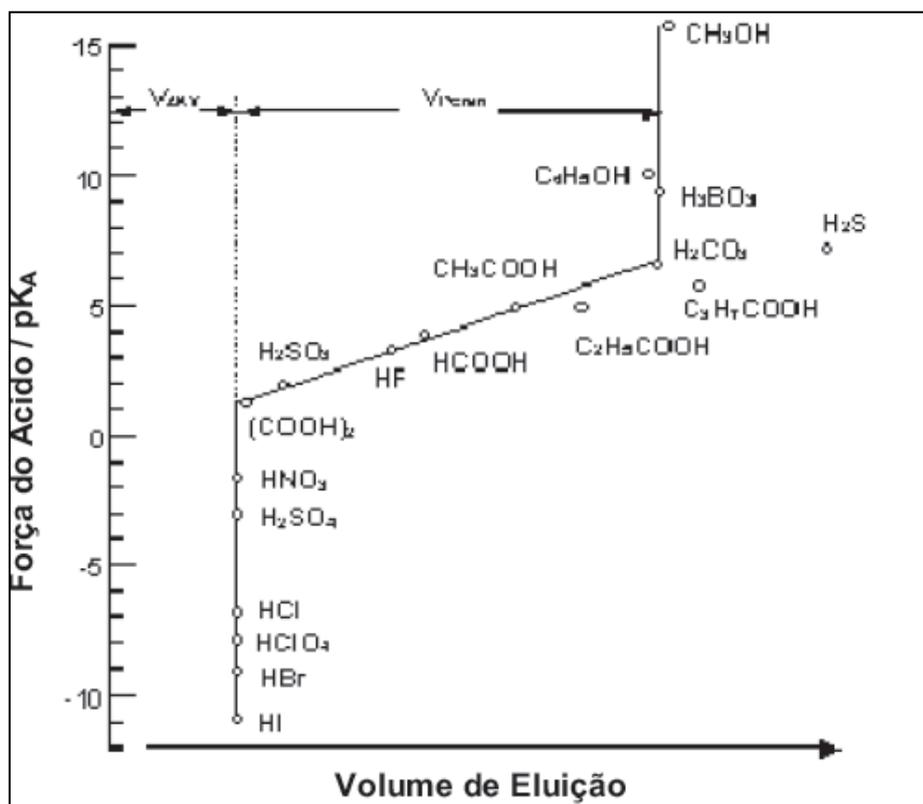


Figura 14. Dependência do volume de eluição sobre o valor pK_A particular de ácidos em cromatografia por exclusão de íons⁴².

1.4.2.3. Par-iônico

A cromatografia de formação de par iônico pode ser utilizada para separar

íons hidrofílicos que apresentam pequena ou nenhuma interação com fases estacionárias lipofílicas, quando eluentes de fase reversa são utilizados. Para promover a retenção do analito na coluna de separação e, conseqüentemente, a separação de solutos nesse tipo de resina, são utilizados reagentes lipofílicos com carga oposta a do íon soluto.

Assim, como na separação por exclusão iônica, muitos mecanismos foram propostos para explicar as interações que regem esse modelo⁴¹. O reagente de par iônico adicionado à fase móvel é adsorvido na fase estacionária através de interações apolares de sua cadeia lipofílica. Sua extremidade iônica interage com os íons de carga oposta do soluto, formando um par iônico que fica retido na fase estacionária, não sendo eluído com a fase móvel. A separação dos diversos analitos ocorre devido à diferença entre as constantes de formação de par iônico e seus diferentes graus de adsorção (Figura 15)



Figura 15. Mecanismo para separação por formação de par iônico⁴²

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Investigar a degradação térmica de ácidos naftênicos de alta massa molar durante o processo de destilação e correlacionar aos impactos na produção e refino.

2.2. Objetivos específicos

A fim de se alcançar os objetivos traçados, definiram-se os seguintes passos:

- a) Aprimorar uma metodologia para coleta de vapores ácidos no topo da unidade de destilação manual presente no LabPetro/UFES;
- b) Realizar testes de eficiência de captura de vapores ácidos pelo sistema proposto;
- c) Caracterizar e destilar petróleos de diferentes correntes brasileiras;
- d) Quantificar a acidez total dos óleos, cortes e resíduo de destilação;
- e) Especiar e quantificar os ácidos coletados no topo da unidade de destilação através de cromatografia de íons;

3. METODOLOGIA

Neste tópico serão abordados os assuntos pertinentes à execução do trabalho. Será feita uma descrição dos equipamentos, reagentes e outros materiais e procedimentos necessários para a execução deste trabalho.

3.1. Caracterização das Amostras

Cada amostra utilizada no estudo foi caracterizada de acordo com os parâmetros físico-químicos, como teor de água, densidade, salinidade e acidez. Os ensaios foram realizados no LabPetro do DQUI/UFES, seguindo as normas internacionais ASTM. Todos os reagentes e solventes utilizados para análise possuíam padrão P.A.

3.1.1. Densidade e °API

Para determinação da densidade dos petróleos, seguiu-se a norma ASTM D 5002-99⁴⁹ e utilizou-se um densímetro digital Anton Paar, modelo DMA 5000M.

A metodologia consiste em injetar com o auxílio de uma seringa, uma quantidade de amostra sob temperatura de 20 °C suficiente para preencher a cela de amostragem e iniciar a medição da densidade (eletrônica). A partir dos dados obtidos, obtém-se o valor médio e calcula-se o grau API, conforme equação 1. Entre cada análise deve ser realizada uma limpeza da célula com solventes orgânicos.

3.1.2. Teor de Água

O teor de água do óleo cru foi determinado anteriormente aos procedimentos de destilação, a fim de se evitar problemas durante o processo, uma vez que o teor máximo de água não pode ultrapassar 1,0 % (m/m). A determinação foi realizada pelo método de Karl Fischer volumétrico (ASTM D 4377-00)⁵⁰, através de um titulador automático Metrohm modelo Titrand 836, equipado com módulo de agitação magnética modelo 803 Ti Stand, e eletrodo de platina (modelo 6.0338.100).

Para realização das análises, as amostras previamente pesadas foram

adicionadas à uma mistura de solventes a base de xileno e metanol e tituladas com o reagente de Karl Fischer 5 mg.L⁻¹, previamente padronizado. Os ensaios foram realizados em triplicata e o teor de água foi calculado pelo software do equipamento, reportados em % m/m.

3.1.3. Acidez

A acidez do óleo cru, do resíduo e dos cortes provenientes da destilação de cada petróleo foi determinada a partir da norma ASTM D664-11a¹³. O ensaio consistiu na titulação potenciométrica utilizando uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,1 mol.L⁻¹ como titulante. O instrumento utilizado para a determinação dos resultados foi um potenciômetro Titrando Modelo 809 (Metrohm), presente no LabPetro, equipado com módulo de agitação magnética modelo 803 Ti Stand. O eletrodo utilizado foi o Solvotrode modelo 6.0229.100, do tipo membrana, contendo uma solução de cloreto de lítio saturada em etanol.

Para preparação do titulante, dissolveram-se 6 g de KOH em aproximadamente 400 mL de etanol e aqueceu-se a solução para completa dissolução do KOH. Após resfriamento, transferiu-se a mistura para um balão volumétrico de 1000,00 mL e aferiu-se até com o etanol. Reservou-se a solução num frasco de polipropileno por 48 horas e filtrou-se a solução à vácuo. Para padronização, utilizou-se como padrão primário hidrogenoftalato de potássio, onde 0,100 g foram dissolvidos em aproximadamente 150 mL de água. Após padronização (em triplicata), obteve-se o fator de correção para a concentração do titulante, FAT.

Anteriormente às análises, foi realizada titulação em branco com 125 mL da mistura de solventes utilizada para dissolução da amostra: tolueno, propan-2-ol, água (500:495:5). Para determinação do NAT, homogeneizou-se a amostra e pesou-se cerca de 20 g. Em seguida, adicionaram-se 125 mL do solvente de titulação e uma barra de agitação magnética. Após homogeneização, inseriu-se o eletrodo e a saída da bureta na solução e iniciou-se a titulação. As análises foram realizadas em duplicata. Com as amostras não fluidas a temperatura ambiente, foi necessário aquecimento em estufa (80 °C) para homogeneização. Os resultados foram reportados pelo software do equipamento em expressos pelo em mgKOH.g⁻¹ de

amostra, onde se utilizou para os cálculos a fórmula 10:

$$NAT = \frac{(V_{PF} - V_B) \times C \times FAT \times MM_{KOH}}{m_{am}} \quad (10)$$

Onde: V_{PF} = volume do ponto final da amostra (mL); V_B = volume do ponto final do branco de titulação, C = concentração do titulante (mol.L^{-1}); FAT = fator de correção da concentração do titulante; MM_{KOH} = massa molar do KOH; m_{am} = massa da amostra

3.2. Sistema de Captura de Vapores Ácidos

3.2.1. Impregnação das Pérolas de Vidro

Pérolas de vidro (2 a 5 mm de diâmetro) foram impregnadas com solução de carbonato de sódio. Neste processo, as pérolas foram mantidas submersas por 24 h na solução e, posteriormente, secas em estufa a 60 °C, com circulação de ar. Após secagem, as mesmas foram armazenadas. O trabalho foi realizado em duas etapas, onde algumas pequenas alterações na metodologia de destilação foram realizadas. Assim, na primeira parte do trabalho, utilizou-se solução de Na_2CO_3 5,0 % m/v para impregnação das pérolas de vidro, enquanto na segunda parte a concentração foi de 2,0 %. Essas alterações foram necessárias para atender a demanda de utilização e pesquisas na unidade manual de destilação de petróleo do LabPetro.

3.2.2. Testes de Eficiência de Captura dos Vapores pelas Pérolas de Vidro

Para verificação da eficiência da captura de vapores ácidos pelo sistema de coletores, foram realizados testes preliminares em sistema de pequeno porte (Figura 16). Foi adicionada certa massa de ácido fórmico e acético ao *schlenk* e, posteriormente, iniciou-se o aquecimento do sistema, através de um banho contendo óleo de silicone, sob pressão reduzida.

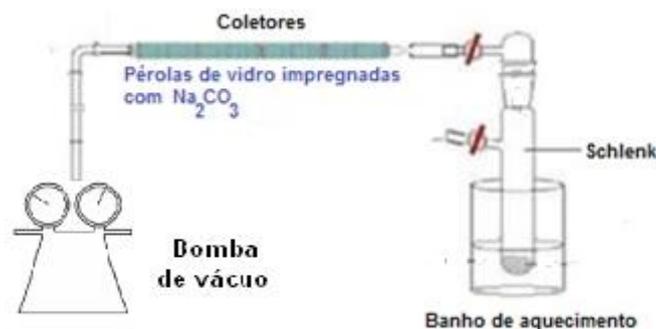


Figura 16. Sistema de pequeno porte para teste de eficiência

O sistema foi mantido em aquecimento durante 30 minutos. Após resfriamento, as pérolas foram extraídas e o extrato analisado. As demais vidrarias foram lavadas com água ultrapura e a mesma foi transferida para um balão de 500,00 mL, posteriormente avolumado para análise.

3.2.3. Extração das Pérolas de Vidro

As pérolas de cada coletor e do branco das pérolas de vidro foram extraídas e analisadas separadamente. Adicionaram-se 100 mL de água ultrapura às pérolas de vidro, as quais foram mantidas sob agitação constante por 30 minutos com o auxílio de um agitador magnético. Decorrido esse tempo, as pérolas foram filtradas, utilizando-se um funil de Büchner, e lavadas com 100 mL de água ultrapura. O extrato de aproximadamente 200 mL gerado foi pesado e, posteriormente, analisado por cromatografia de íons.

Para obtenção dos brancos das pérolas, utilizou-se uma quantidade de pérolas impregnadas equivalente à medida de um coletor de vidro, Tais pérolas foram extraídas e analisadas da mesma maneira que as mesmas utilizadas em cada destilação.

3.3. Procedimentos para Destilação

3.3.1. Montagem do Sistema de Captura dos Vapores na Unidade de Destilação Manual

O sistema de captura de topo foi montado com quatro frascos coletores

preenchidos com as pérolas de vidro, unidos por garras e *o'rings* lubrificadas com silicone para permitir o abaixamento de pressão e evitar vazamentos. Foi necessário compactar adequadamente as pérolas nos frascos coletores para garantir a captura dos ácidos nos primeiros coletores, evitando possíveis perdas.

Com o sistema de captura montado, este foi adaptado à unidade de destilação: uma extremidade foi unida à saída do condensador superior e a outra, permaneceu aberta (etapa de destilação sob pressão atmosférica) ou foi ligada à bomba de vácuo (nas etapas de destilação sob pressão reduzida), conforme observado na Figura 17. Em cada etapa de destilação foi montado um novo sistema de captura de ácidos.

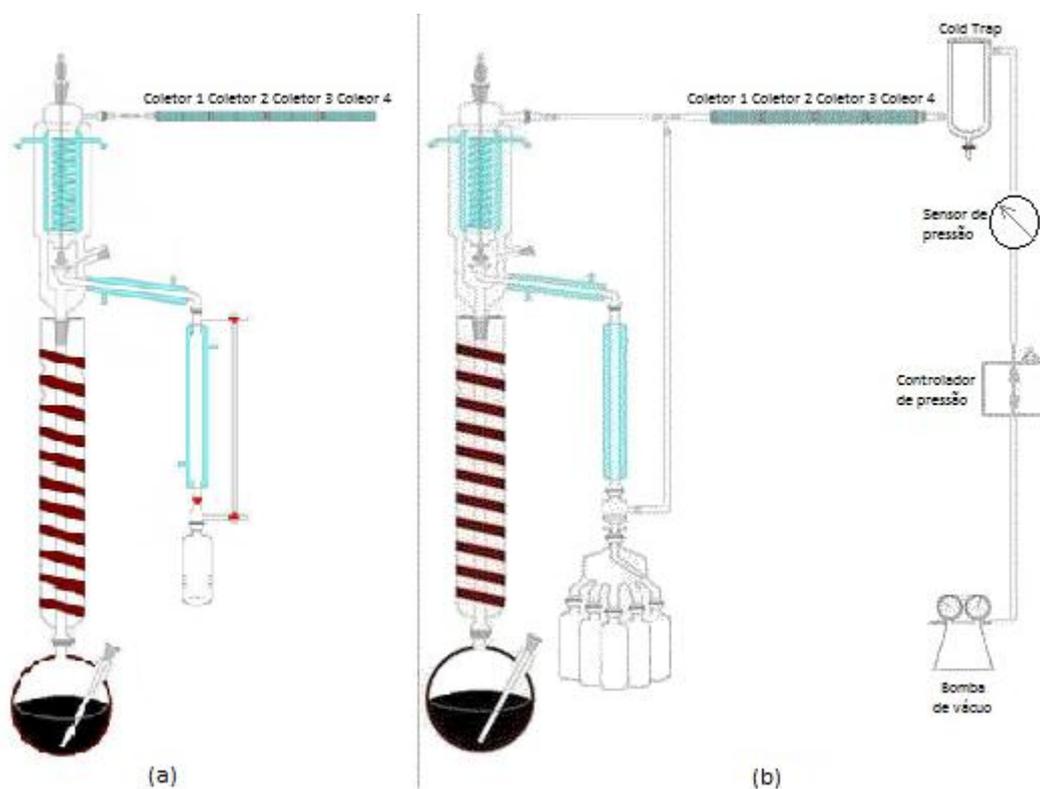


Figura 17. Sistema de destilação: (a) Pressão atmosférica; (b) pressões reduzidas

3.3.2. Destilação

Após homogeneização, uma quantidade de petróleo foi transferida para um balão limpo e seco, de massa conhecida. O óleo foi pesado e sua massa anotada para posterior obtenção da curva PEV. Para o preenchimento do balão, observou-se se quantidade de óleo não era inferior à metade do balão ou superior a $\frac{3}{4}$ (três quartos) de sua capacidade (5,0 L). Adicionaram-se anéis de *Raschig* (previamente pesados) ao balão, e fixou-o na parte inferior da coluna de destilação.

Inseriu-se um termopar no balão de destilação e outro entre a manta de aquecimento e o balão. Em seguida, a manta superior foi inserida e ligou-se o painel de controle de temperatura. Nas etapas sob pressão atmosférica, após montagem do sistema como citado, os aquecedores foram ligados e procedeu-se a destilação. Nas etapas sob pressão reduzida, preencheu-se o *dewar* do *cold trap* com nitrogênio líquido, para evitar possíveis danos à bomba de vácuo. O painel de controle de pressão foi ligado e abaixou-se a pressão do sistema antes de se iniciar o aquecimento do óleo.

Para evitar a ocorrência de corrosão nos materiais metálicos, os mesmos foram revestidos com fita de PTFE. As junções das vidrarias foram lubrificadas com silicone, para evitar a entrada de ar.

A destilação dos óleos procedeu-se seguindo a norma ASTM D 2892-11a⁵¹. As pressões de trabalho foram: 760 mmHg, 100 mmHg e 2 mmHg. A coluna utilizada foi de pratos de vidro perfurados, tipo *Oldershaw*. Para cada pressão de destilação, foi necessário ajustar as temperaturas dos banhos de condensação e a taxa de refluxo (Tabela 5).

Tabela 5. Temperaturas dos condensadores e taxa de refluxo.

Pressão (mmHg)	Temperatura do cond. inferior (°C)	Temperatura do cond. superior (°C)	Taxa de refluxo
760	10	-20	5:1
100	25	25	5:1
2	30	30	2:1

No início da destilação, manteve-se a temperatura da coluna 40 °C abaixo da temperatura da carga do balão. Após surgimento de vapor no topo da coluna, ajustou-se o regulador de aquecimento, de modo que a temperatura da coluna

ficasse 5 °C abaixo da temperatura do vapor, porém sem que a mesma excedesse 150 °C. Foram retirados cortes de petróleo de acordo com temperaturas previamente definidas em cada parte do trabalho. Cessou-se o aquecimento quando a amostra atingiu 310 °C e aguardou-se o resfriamento até o dia seguinte, quando se iniciou uma nova etapa de destilação.

Na primeira parte do trabalho (parte A), foram retirados seis cortes de petróleo nas temperaturas: 145, 178, 232, 270, 308 e 343 °C, a exceção do óleo B. Para adequar-se a demanda do laboratório, o procedimento foi ligeiramente modificado, reduzindo-se o número de cortes, de seis para três nas temperaturas de 145, 245 e 400 °C, e adicionou-se uma etapa intermediária entre cada mudança de pressão. Esta etapa adicional consistiu no abaixamento da pressão do sistema (2 mmHg), sem que houvesse aquecimento do óleo, durante um período de seis horas.

Ao fim da destilação, após resfriamento completo, o balão contendo o resíduo de destilação foi pesado para determinação da massa remanescente. Em seguida, o sistema foi lavado em duas etapas com tolueno e água, respectivamente. Para acompanhamento das destilações, foram utilizadas fichas contendo as principais grandezas e variáveis pertinentes ao processo (Anexo1).

3.4. Quantificação dos ácidos orgânicos

A quantificação dos ácidos orgânicos foi realizada através de cromatografia de exclusão iônica, utilizando o cromatógrafo 881 IC Compact Pro, Metrohm com detecção de condutividade. O equipamento é equipado com:

- Amostrador automático 858 Professional Sample Processor, Metrohm, com capacidade para 148 tubos amostrais.
- Sistema de diálise (membrana de acetato de celulose, porosidade de 0,2 µm) para pré-tratamento de amostra online.
- Sistema de supressão química, MSM.
- Sistema de supressão de dióxido de carbono, MCS.

Para separação, foi utilizada uma coluna de exclusão iônica Metrosep Organic Acids, Metrohm (250 x 7.8 mm, comprimento x diâmetro interno), preenchida com poliestireno/divinilbenzeno (tamanho de partícula 9 µm). Para proteção da coluna, foi

utilizada uma pré-coluna de material idêntico ao encontrado na coluna, modelo Metrosep Organic Acids Guard/4.6.

Foi utilizado ácido perclórico 0,5 mmol.L⁻¹ como eluente, cloreto de lítio 20,0 mmol.L⁻¹ como solução supressora e água ultrapura como regenerante. O fluxo foi ajustado para 0,5 mL.min⁻¹.

Foram construídas curvas de calibração analítica para cada ácido analisado: fórmico, acético, propiônico e butírico. Após análise dos extratos aquosos, os resultados foram processados pelo software MagIC Net, Metrohm.

3.5. Verificação de parâmetros analíticos

Para verificação da metodologia de análise, foram realizados alguns experimentos para determinação dos limites de detecção e quantificação, linearidade e faixa linear, precisão e exatidão.

3.5.1. Limites de detecção e Quantificação

Para determinação do limite de detecção, utilizou-se um método baseado nos parâmetros da curva de calibração, onde:

$$LD = \frac{3,3 \times s}{S} \quad (11)$$

s = valor do erro padrão obtido na estatística de regressão linear;

S = inclinação da reta.

O limite de quantificação é definido como:

$$LQ = \frac{10 \times s}{S} \quad (12)$$

3.5.2. Precisão

Para avaliar a precisão do método, em nível de repetibilidade, 10 replicatas de uma amostra contendo ácido acético foram analisadas, sob as mesmas condições, em um mesmo dia de análise, pelo mesmo analista. Em seguida, calculou-se o

desvio-padrão das determinações.

3.5.3. Exatidão

A exatidão foi analisada através de testes de recuperação, comparando-se os resultados obtidos antes e depois de se adicionarem uma quantidade conhecida de padrões nas amostras.

Adicionaram-se quantidades de padrão iguais (aproximadamente) a 1, 1,5 e 2 vezes a quantidade de cada analito encontrada na amostra original. Calculou-se o percentual de recuperação pela equação (3):

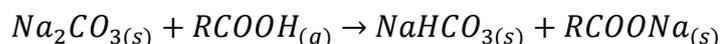
$$\%R = \frac{C_C - C_A}{C_B} \times 100 \quad (13)$$

Onde, C_A = concentração do analito na amostra original, C_B = concentração adicionada. C_C = concentração do analito na amostra adicionada de padrão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Testes do Sistema de Captura de Vapores Ácidos

A fim de verificar a eficiência de captura de vapores ácidos pelo sistema coletor proposto no trabalho, foram realizados testes preliminares às destilações dos óleos. Esses testes consistiram na evaporação de uma massa conhecida dos quatro ácidos que se desejava estudar: fórmico, acético, propiônico e butírico. Com o sistema de captura proposto, espera-se que quando os ácidos voláteis entrem em contato com as pérolas de vidro impregnadas com Na_2CO_3 ocorra a seguinte reação de neutralização parcial:



Os teores de ácidos encontrados nos extratos aquosos das pérolas de vidro e água de lavagem do sistema de vidrarias, mostrou que não houve recuperação total da quantidade de ácidos existente no início do experimento. A aparência escura e viscosa dos ácidos no *schlenk* durante o aquecimento sugere que tenha ocorrido decomposição ou polimerização dos mesmos nas condições de operação, mesmo realizando-se o procedimento em pressão reduzida.

Apesar do insucesso na recuperação total, as pérolas de vidro apresentaram quantidades consideráveis dos ácidos estudados após análise, com teores variando entre 50 e 73% das quantidades iniciais dos ácidos, somente no primeiro coletor, mostrando ser capaz de capturar os ácidos que porventura alcancem o topo do sistema.

4.2. Verificação de Parâmetros Analíticos

Para utilização de cromatografia de íons para quantificação dos ácidos de cadeia curta, foi necessário primeiramente verificar a adequação desta técnica para o tipo de matriz disponível. Assim, foram realizados ensaios para verificação da linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão.

4.2.1. Linearidade e faixa linear

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação^{52,53}. Pode ser determinada pela relação matemática entre o sinal medido, no caso de cromatografia de íons, a área, e a concentração do analito de interesse, gerando-se uma equação de reta $y = ax + b$, conhecida como curva de calibração. Para cada técnica e cada analito, existe uma faixa linear dinâmica, representando o intervalo de concentrações em que se pode construir uma curva analítica por regressão linear.

Em cromatografia de íons com detecção de condutividade com supressão química, o comportamento de uma curva analítica não é linear por toda sua extensão, apresentando um ajuste aproximadamente quadrático, com duas regiões de relação linear com diferentes coeficientes angulares, uma região para baixas concentrações, outra para concentrações mais elevadas e pontos em que uma equação de reta não é adequada para representar a relação entre a área do pico e a concentração do analito (Figura 18).

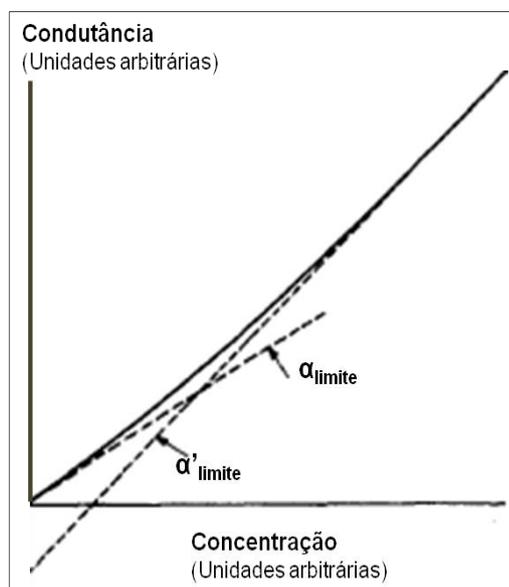


Figura 18. Calibração não linear para detecção por condutividade com supressão química⁴¹

Para determinação da concentração dos analitos nas amostras, podem-se utilizar curvas com ajuste quadrático. A determinação do limite de detecção realizado no trabalho, porém, baseia-se nos parâmetros da equação de reta da curva analítica. Dessa maneira, determinaram-se, para cada analito, os intervalos de concentração onde o ajuste linear pode ser aplicado. Para determinar as faixas

lineares, plotou-se um gráfico com as respostas relativas versus o logaritmo da concentração dos analitos (Figura 19).

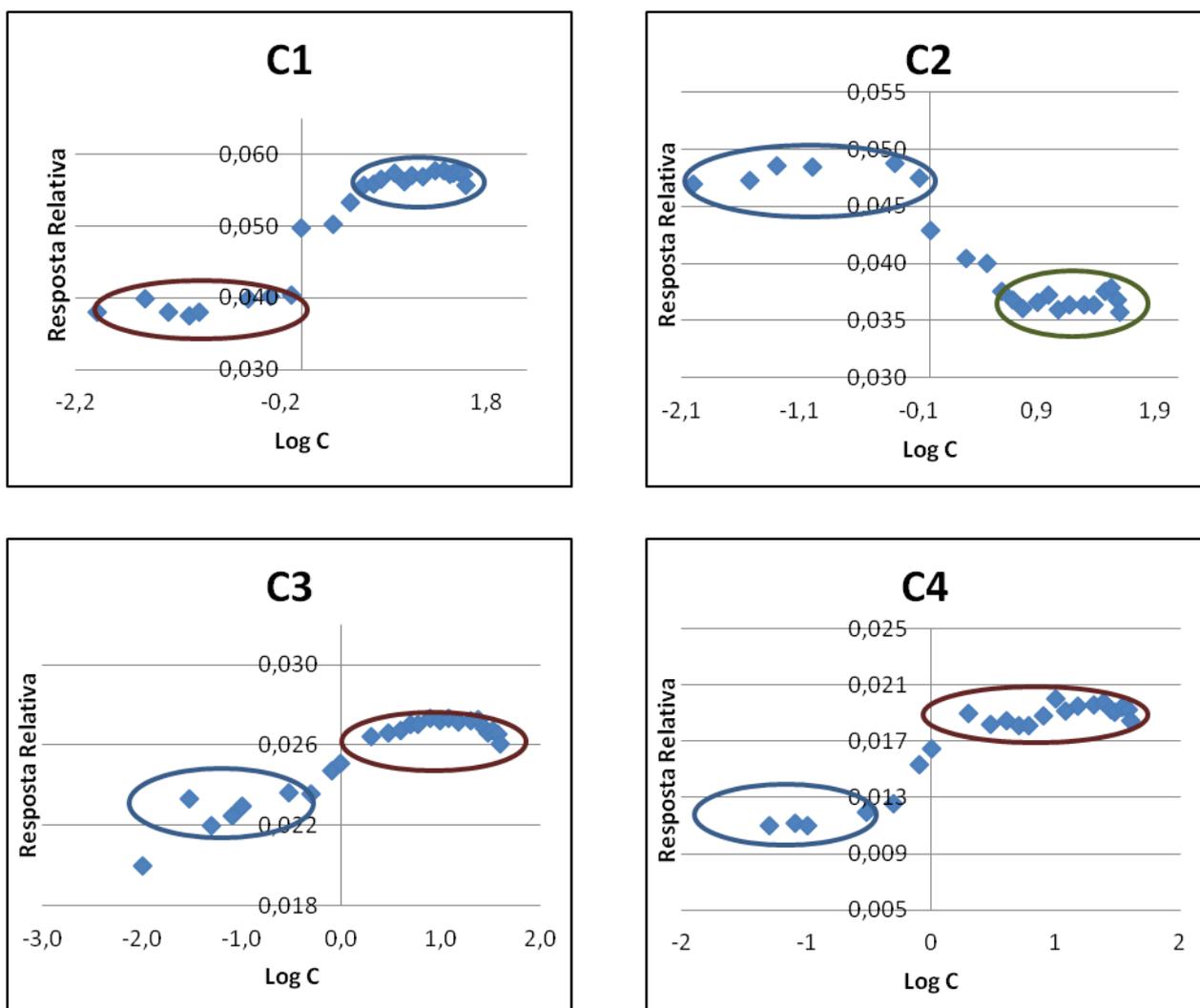


Figura 19. Gráficos de resposta relativa versus Log C

Neste trabalho, C1 = ácido fórmico, C2 = acético, C3 = ácido propiônico, C4 = ácido butírico.

Pelo gráfico, observa-se a segregação entre os fatores de resposta relativa esperado: um grupo com fatores similares para baixas e altas concentrações e uma zona intermediária não linear. As faixas dinâmicas lineares de cada ácido são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6. Faixas dinâmicas lineares para cada ácido analisado

	C1	C2	C3	C4
Faixa de concentração (mg.L ⁻¹)	0,01-0,80	0,01-0,80	0,01-0,50	0,05-0,50

4.2.2. Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados a partir dos parâmetros da curva de calibração. Embora, como foi apresentado anteriormente, uma equação quadrática se ajuste melhor aos pontos experimentais em amplos intervalos de concentração, uma equação de reta pode ser utilizada para determinação do limite de quantificação, desde que o coeficiente de correlação e o desvio padrão da equação se mostre satisfatório, a fim de se evitar erros. No trabalho, considerou-se a primeira faixa linear determinada no item anterior (Tabela 7).

Tabela 7. Dados para obtenção da curva de calibração

C (mg.L ⁻¹)	Área			
	C1	C2	C3	C4
0	ND	0,0002	ND	ND
0,01	0,0004	0,00047	0,0002	ND
0,03	0,0013	0,00142	0,0008	ND
0,05	0,0022	0,00243	0,0012	0,0006
0,08	0,0030	-	0,0020	0,0009
0,10	0,0038	0,00485	0,0025	0,0013
0,30	0,0129	0,0148	0,0070	0,0041
0,50	0,0201	0,0244	0,0128	0,0063
0,80	0,0333	0,0380	-	0,0143

Com esses dados, foram calculados os parâmetros da curva analítica, como intercepto, inclinação (S), coeficiente de correlação (R), desvio padrão da curva (s), e determinados os limites de detecção e quantificação (Tabela 8).

Tabela 8. Parâmetros de calibração

	C1	C2	C3	C4
Inclinação	0,0415	0,0478	0,0251	0,0129
intercepção	-0,0001	0,0001	-0,0001	-0,0006
R	0,9996	0,9998	0,9983	0,9859

R ²	0,9991	0,9996	0,9967	0,9720
Erro padrão	0,0004	0,0003	0,0002	0,0002
LD (mg.L ⁻¹)	0,03	0,02	0,03	0,05
LQ (mg.L ⁻¹)	0,09	0,06	0,09	0,14

4.2.3. Precisão

A precisão das análises foi determinada em nível de repetibilidade, onde 14 injeções da mesma amostra foram realizadas sob as mesmas condições de análise, mesmo analista e mesmo dia. Avaliou-se a precisão em termos de concentração e do tempo de retenção de cada analito. Os resultados obtidos mostraram boa precisão do método (Tabela 9 e Tabela 10).

Tabela 9. Avaliação da precisão em relação ao nível de repetibilidade do método – tempo de retenção

n	t _{Retenção} (minutos)			
	C1	C2	C3	C4
1	14,41	17,31	20,14	24,55
2	14,40	17,32	20,14	24,55
3	14,40	17,32	20,14	24,55
4	14,40	17,32	20,14	24,54
5	14,40	17,31	20,14	24,55
6	14,40	17,31	20,14	24,54
7	14,40	17,32	20,15	24,54
8	14,40	17,31	20,14	24,54
9	14,40	17,32	20,14	24,55
10	14,40	17,31	20,14	24,54
11	14,40	17,31	20,14	24,55
12	14,40	17,31	20,14	24,56
12	14,41	17,32	20,15	24,57
12	14,41	17,32	20,15	24,55
Média	14,402	17,315	20,142	24,549
DP	0,004	0,005	0,004	0,009
(%DPR)	0,03%	0,03%	0,02%	0,04%

(%DPR) – estimativa do desvio padrão relativo (n=14)

Tabela 10. Avaliação da precisão em relação ao nível de repetibilidade do método – tempo de retenção

n	C (mg.L ⁻¹)			
	C1	C2	C3	C4
1	0,396	8,363	0,406	0,469
2	0,392	8,382	0,404	0,478
3	0,395	8,398	0,405	0,484
4	0,393	8,461	0,408	0,477
5	0,394	8,388	0,405	0,467
6	0,396	8,392	0,407	0,473
7	0,393	8,408	0,405	0,458
8	0,395	8,362	0,405	0,461
9	0,392	8,292	0,408	0,484
10	0,398	8,434	0,407	0,460
11	0,391	8,370	0,406	0,481
12	0,395	8,378	0,405	0,468
13	0,396	8,442	0,406	0,464
14	0,396	8,380	0,406	0,482
Média	0,394	8,389	0,406	0,472
DP	0,002	0,041	0,001	0,009
(%DPR)	0,51%	0,49%	0,30%	1,96%

4.2.4. Exatidão

A exatidão do método foi avaliada a partir do percentual de recuperação de cada analito na matriz. Os testes de recuperação são expressos em termos da porcentagem da quantidade medida da substância em relação a quantidade adicionada na matriz, em um determinado numero de ensaios. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11 e estiveram entre 86 a 113% para os quatro ácidos carboxílicos estudados e demonstram que o método pode, satisfatoriamente, ser aplicado na determinação desses ácidos nas amostras em estudo.

Tabela 11. Resultados dos testes de recuperação dos ácidos orgânicos

	C_A (mg.L ⁻¹)	C_B (mg.L ⁻¹)	C_C (mg.L ⁻¹)	R (%)
C1	0,39	0,40	0,81	105
	0,40	0,60	1,05	108
	0,39	0,80	1,08	86
C2	8,41	8,00	15,99	95
	8,36	12,00	19,96	97
	8,29	16,00	24,88	104
C3	0,40	0,40	0,82	105
	0,40	0,60	1,08	113
	0,41	0,80	1,09	85
C4	0,46	0,40	0,83	93
	0,46	0,60	1,01	92
	0,48	0,80	1,3	103

4.2. Caracterização das amostras

Previamente a cada destilação, os óleos foram caracterizados quanto ao teor de água, densidade e acidez total (NAT). Para todos os óleos o teor de água encontrado foi menor do que o limite do método de quantificação, ASTM D4377⁵⁰, (inferior a 0,05%). Os resultados encontrados estão dispostos na Tabela 12.

Tabela 12. Caracterização dos óleos estudados

Amostra	°API	NAT (mg KOH.g ⁻¹)
A	19,5	0,41
B	27,0	0,21
C	13,6	1,15
D	29,7	0,28
E	29,6	0,27
F	30,4	0,24

No que tange a metodologia utilizada para realização do trabalho, este pode ser dividido em duas partes: na primeira, onde se estudaram os óleos A, B e C, realizou-se cada etapa de destilação em dias sequenciais, sem nenhuma etapa intermediária, e utilizou-se uma solução mais concentrada para impregnação das

pérolas de vidro (Na_2CO_3 5,0% m/v). Na segunda parte, a solução de carbonato era de concentração 2,0% e adicionou-se uma etapa intermediária entre as duas primeiras etapas de destilação (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Aqui e trabalhou com os óleos D, E e F. A mudança de metodologia foi necessária para adequar o trabalho às demandas de pesquisa e utilização da unidade de destilação manual instalada no LabPetro. Porém, como será visto no texto, essas pequenas alterações não influenciaram nos resultados experimentais.

4.3. Destilação dos óleos - Primeira parte

4.3.1. Óleo A

O primeiro óleo destilado, óleo A, foi destilado em duplicata, gerando assim duas curvas de ponto de ebulição verdadeiro (PEV), uma para cada destilação. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 20.

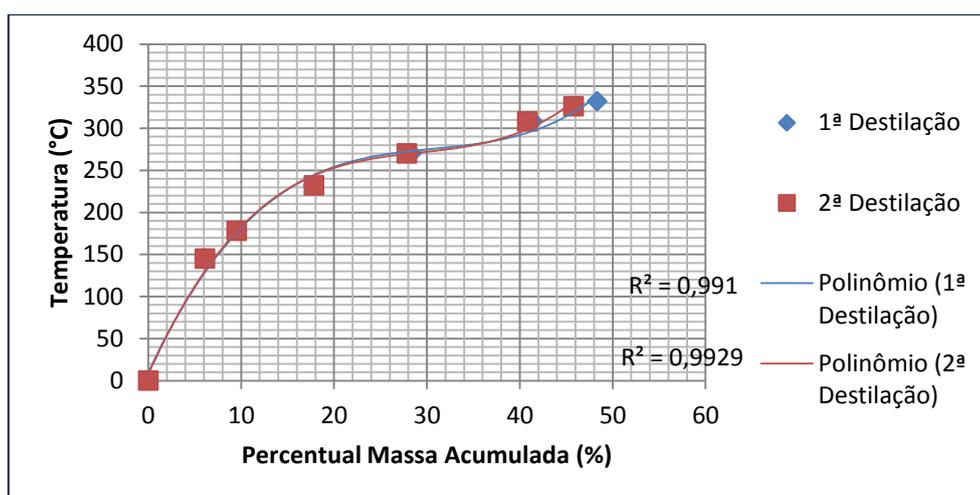


Figura 20. Curva PEV - Óleo A

Além da construção da curva PEV, realizou-se o balanço de massa do processo de destilação (Tabela 13).

Tabela 13. Balanço de massa da destilação – Petróleo A

Replicata	Carga _{real} (g)	Carga _{rep} (g)	Desvio absoluto (g)	Desvio Relativo (%)
1ª	1957,60	1947,7	-9,89	-0,61%
2ª	1911,60	1899,99	-11,61	-0,51%

As frações obtidas e o resíduo foram submetidos à análise de acidez. Os

valores obtidos para o NAT total e NAT reportado dos cortes (NAT do corte em relação à massa inicial de petróleo – equação 9), resíduo e carga podem ser observados na Tabela 14.

$$NAT_{reportado} = \frac{NAT_{amostra} \times m_{amostra}}{m_{carga}} \quad (9)$$

Tabela 14. Dados de NAT para destilações do petróleo A

Corte	1ª Destilação		2ª Destilação	
	NAT (mgKOH/g)	NATrep (mgKOH/g)	NAT (mgKOH/g)	NATrep (mgKOH/g)
1	0,08	0,01	0,06	0,00
2	0,11	0,00	0,12	0,00
3	0,25	0,02	0,27	0,02
4	0,30	0,03	0,30	0,03
5	0,46	0,06	0,42	0,06
6	0,58	0,04	0,60	0,03
Resíduo	0,45	0,23	0,44	0,24

A

Tabela 15 contém o balanço mássico de acidez realizado para as destilações

Tabela 15. Comparação do NAT real e o NAT reportado

Replicata	NAT _{real} (mgKOH/g)	NAT _{est} (mgKOH/g)	Desvio absoluto (mgKOH/g)	Desvio Relativo (%)
1ª	0,41	0,39	-0,02	-4,9%
2ª	0,41	0,38	-0,03	-7,3%

Em ambas as destilações, observou-se um pequeno desvio em relação ao NAT estimado e ao NAT real das amostras. Esta pequena diferença pode ter sido causada por possível perda de compostos ácidos voláteis durante o manuseio dos cortes leves ou pela degradação térmica dos ácidos naftênicos de alta massa molar durante o processo de fracionamento, que causaria a formação de compostos de menor massa molar que alcançam o topo do sistema de destilação.

A curva de distribuição do NAT por corte e do NAT reportado acumulado pode ser observadas nas Figura 21 e Figura 22.

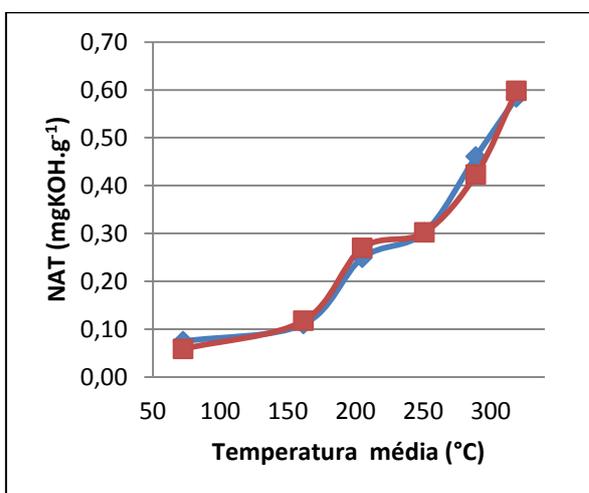


Figura 21. Distribuição do NAT nos cortes do petróleo A

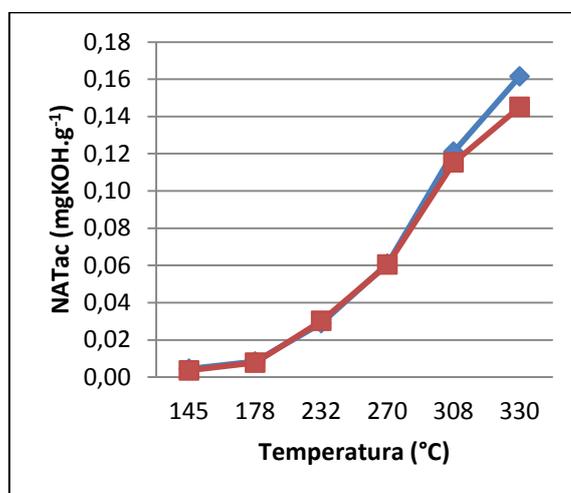


Figura 22. Distribuição do NAT_{rep} acumulado no petróleo A

Os extratos aquosos obtidos a partir dos coletores montados no topo da coluna foram submetidos à análise por cromatografia de íons para quantificação dos ácidos de cadeia curta. Os resultados serão apresentados na forma da massa capturada de cada ácido (Tabela 16 e Figura 23 e Figura 24).

Tabela 16. Análise quantitativa dos ácidos de cadeia curta

Replicata	Etapa	C1 (µg)	C2 (µg)	C3 (µg)	C4 (µg)
1 ^a	760	56,41	11015,26	123,83	<LD
	100	10,89	6481,44	66,30	<LD
	2	115,79	10742,18	588,63	215,60
2 ^a	760	29,79	6395,97	180,86	<LD
	100	7,19	6325,87	77,55	<LD
	2	158,43	11076,08	752,88	139,41

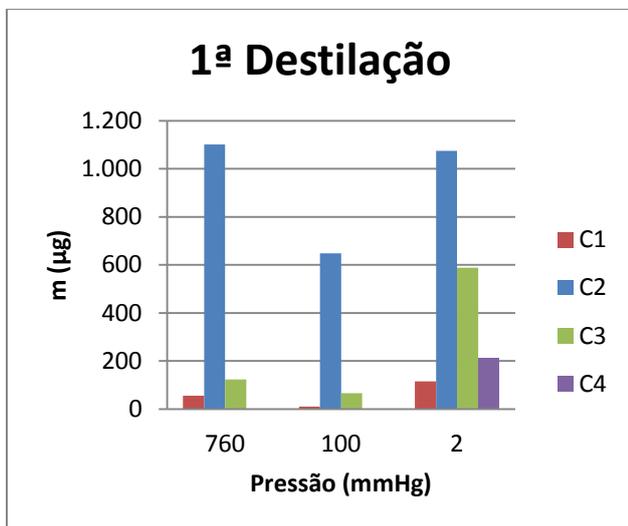


Figura 23. Análise quantitativa de ácidos de cadeia curta por etapa de destilação.

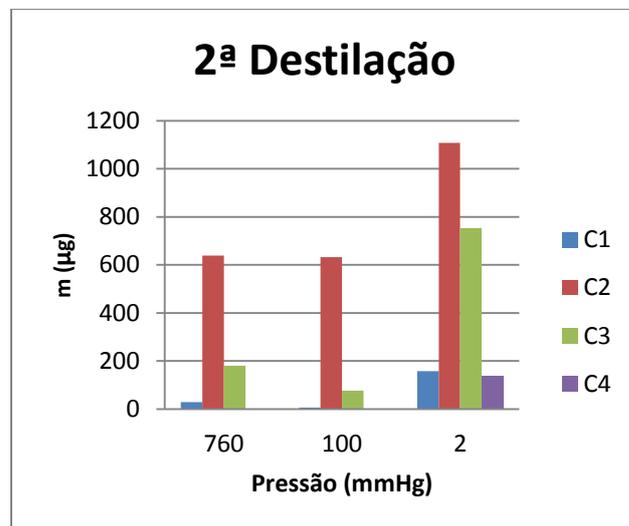


Figura 24. Análise quantitativa de ácidos de cadeia curta por etapa de destilação

Na primeira etapa de destilação, que ocorre sob pressão atmosférica, é bastante provável que uma parte dos ácidos capturados no sistema de topo seja proveniente da simples evaporação dos ácidos leves presentes naturalmente no óleo cru. Porém, conforme relatos de Baubinget al¹⁶, o aquecimento do óleo pode provocar a formação desses compostos.

A Figura 25 apresenta um comparativo entre a quantidade de cada ácido gerado nas destilações realizadas em duplicata.

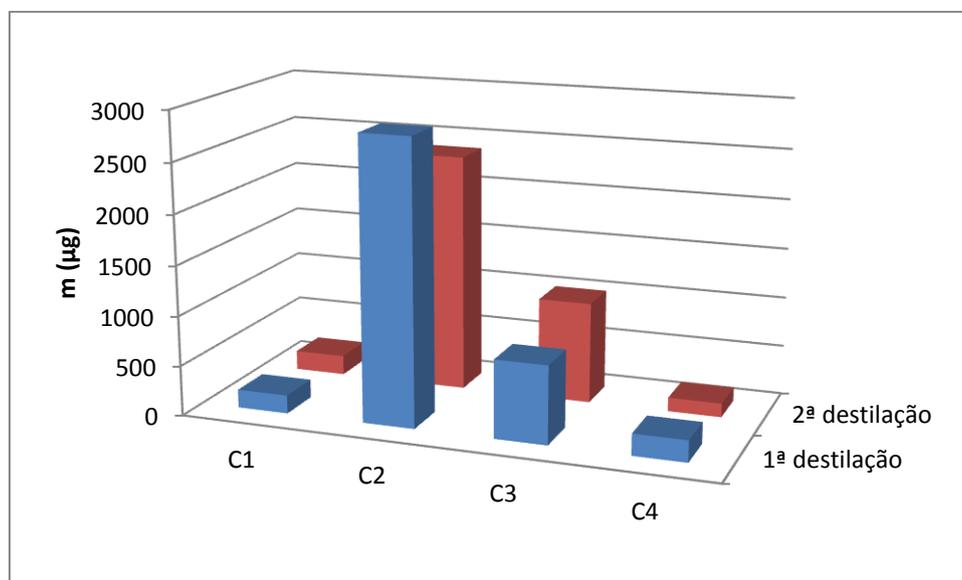


Figura 25. Ácidos gerados nas duplicatas de destilação

As replicatas apresentaram resultados semelhantes entre si em relação às quantidades de ácidos capturada. Como pode ser observado, obteve-se majoritariamente a presença de ácido acético, seguida de ácido propiônico. Os ácidos butírico e fórmico foram

encontrados em quantidades muito menores.

Após o cálculo da quantidade de ácido total capturada foi realizada uma conversão desse valor em número de acidez total. O cálculo foi realizado através da seguinte relação:

$$NAT_{topo} = \frac{qt_{H^+} \times M_{KOH}}{m_{petróleo}} \quad (10)$$

Onde, $qt_{H^+} = qt_{C1} + qt_{C2} + qt_{C3} + qt_{C4}$ (mol)

A Figura 26 apresenta o valor de NAT relativo aos ácidos capturados no topo, bem como o valor percentual em relação a acidez da amostra.

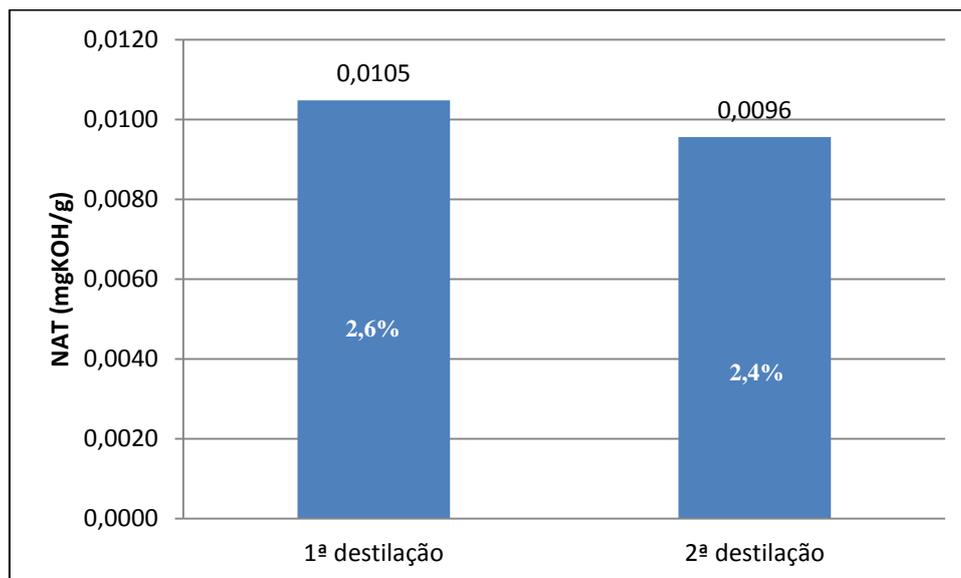


Figura 26. NAT referente aos ácidos capturados no topo

4.3.2. Óleo B

O óleo B, também foi submetido aos mesmo procedimentos descritos. Contudo, a fim de estudos comparativos, o processo de aquecimento pelo qual cada alíquota do óleo foi submetida foi diferente em cada replicata, de modo que a 1ª destilação foi mais lenta até se atingir cerca de 150°C na carga. A curva PEV gerada está representada na Figura 27.

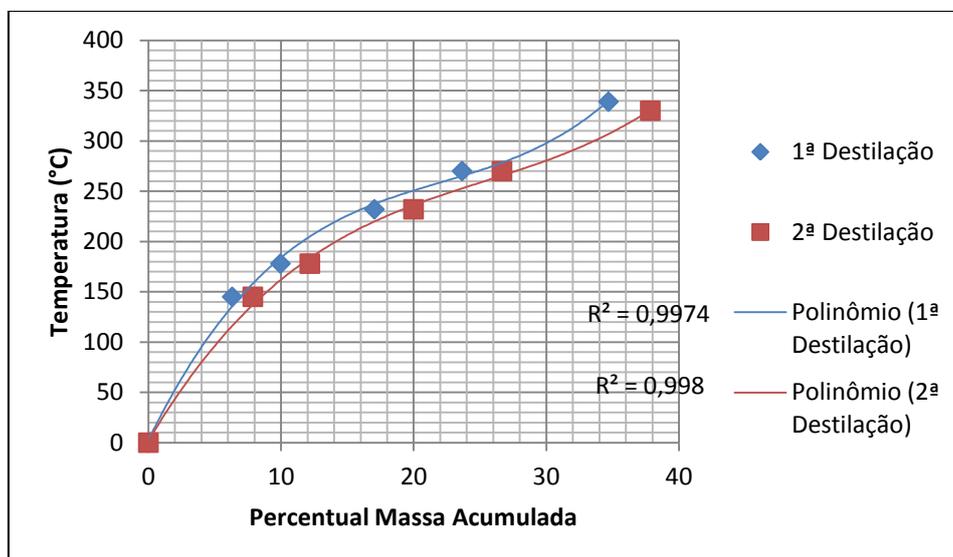


Figura 27. Curva PEV - Óleo B

O balanço de massa para os processos de destilação encontra-se na

Tabela 17.

Tabela 17. Balanço de massa para as destilações - Petróleo B

Replicata	Carga _{real} (g)	Carga _{rep} (g)	Desvio absoluto (g)	Desvio Relativo (%)
1ª	1752,68	1696,97	-55,71	-3,18%
2ª	1904,47	1898,23	-6,24	-0,33%

As frações obtidas e o resíduo foram submetidos à análise do NAT. Os valores obtidos para o NAT total e NAT reportado dos cortes, resíduo e carga podem ser observados na Tabela 18.

Tabela 18. Dados de NAT para destilações do petróleo B

Corte	1ª Destilação		2ª Destilação	
	NAT (mgKOH/g)	NATrep (mgKOH/g)	NAT (mgKOH/g)	NATrep (mgKOH/g)
1	0,06	0,00	0,04	0,00
2	0,10	0,00	0,08	0,00
3	0,21	0,01	0,18	0,01
4	0,21	0,01	0,17	0,01
5	0,26	0,03	0,23	0,03
Resíduo	0,26	0,16	0,25	0,15

O balanço mássico de acidez realizado para as destilações pode ser observado na

Tabela 19.

Tabela 19. Comparação do NAT real e o NAT reportado - Petróleo B

Replicata	NAT _{real} (mg KOH/g)	NAT _{est} (mgKOH/g)	Desvio Relativo (%)
1 ^a	0,21	0,21	-
2 ^a	0,21	0,20	-4,7%

As curvas de distribuição NAT podem ser observadas nas Figura 28 e Figura 29.

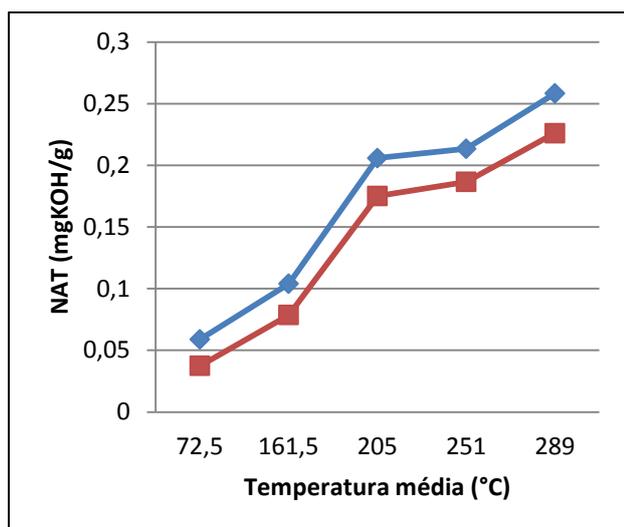


Figura 28. Distribuição de NAT nos cortes do petróleo B

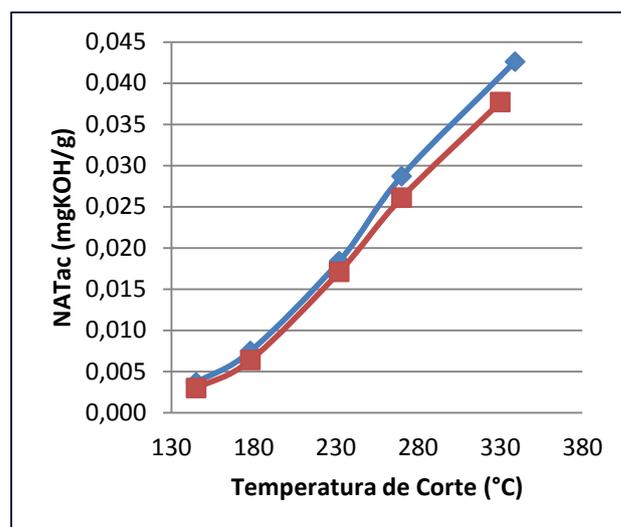


Figura 29. Distribuição do NATrep acumulado no petróleo B

Na primeira destilação, na qual o óleo foi submetido a um tempo mais longo de aquecimento, observa-se uma tendência de maiores valores tanto de massa quanto de acidez por corte de petróleo.

Os valores em massa dos ácidos de cadeia curta capturados por destilação do petróleo B são apresentados na Tabela 20. As Figura 30 e Figura 31 condensam esses resultados.

Tabela 20. Análise quantitativa dos ácidos capturados no topo

Replicata	Etapa	C1 (µg)	C2 (µg)	C3 (µg)	C4 (µg)
1 ^a	760	22,53	15570,52	901,11	95,75
	100	14,88	10805,67	613,42	59,58
	2	84,42	10416,25	563,71	60,89
2 ^a	760	123,74	11054,48	934,81	367,00
	100	13,25	8468,55	135,21	0,00
	2	13,07	12425,61	664,16	245,36

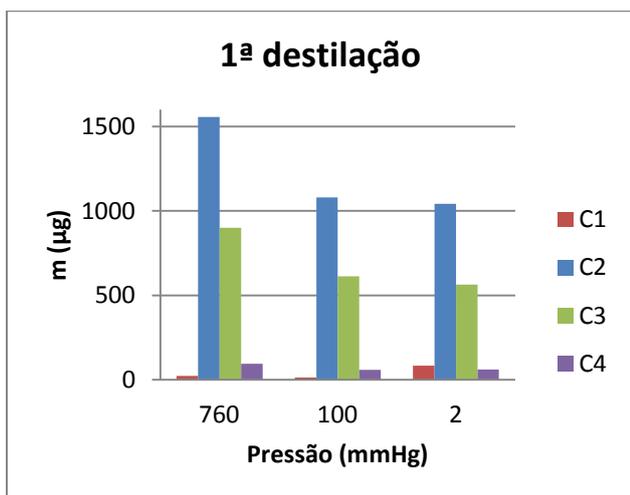


Figura 30. Análise quantitativa de ácidos de cadeia curta

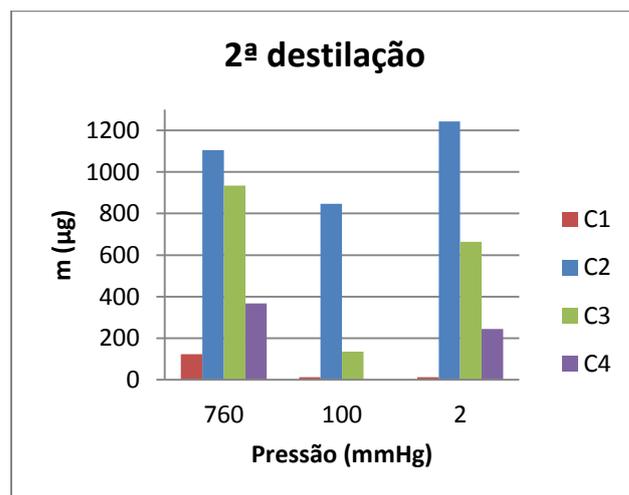


Figura 31. Análise quantitativa de ácidos de cadeia curta por etapa de destilação.

Semelhante ao que ocorreu com o óleo A, observa-se a presença de ácidos de cadeia curta em todas as etapas de destilação. Um comparativo entre a quantidade de cada ácido gerado nas destilações do petróleo B é apresentado na Figura 32.

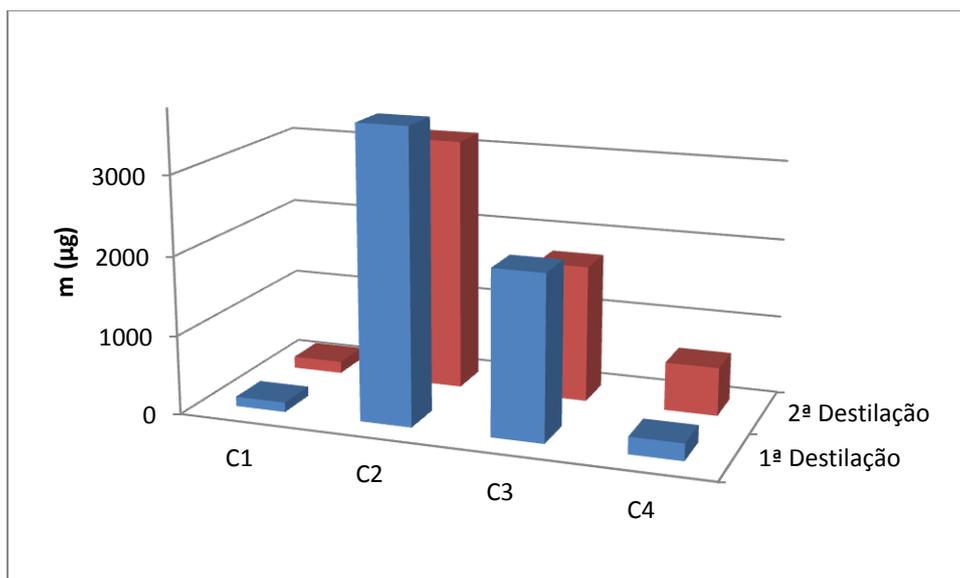


Figura 32. Comparação entre as quantidades de ácidos geradas no processo de destilação

Também nesse petróleo, houve formação majoritária de ácido acético, seguida de ácido propiônico. O aumento de NAT relativo à soma das quantidades de ácidos durante a destilação é apresentado na Figura 33.

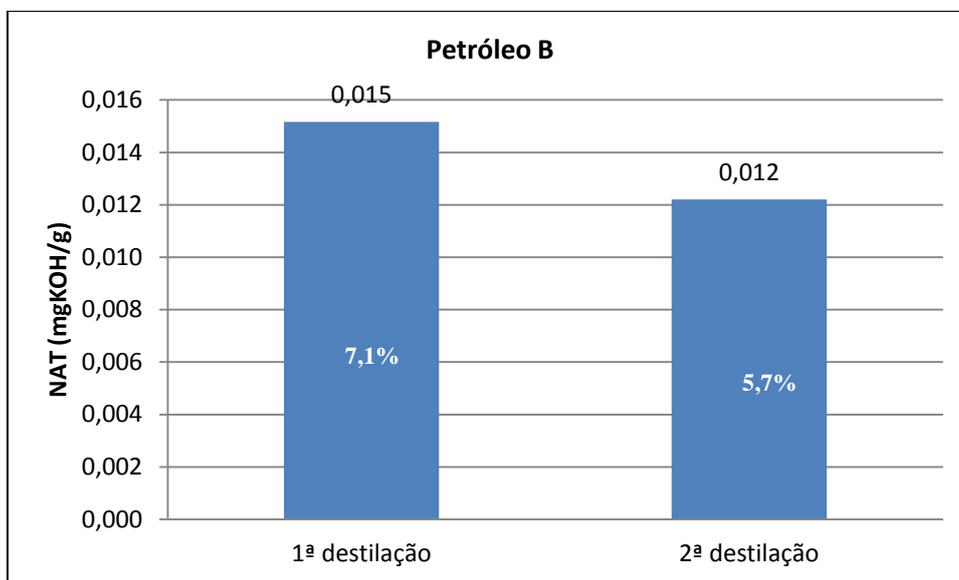


Figura 33. NAT referente aos ácidos capturados no topo

A primeira destilação apresentou um maior percentual de captura de ácidos (maior valor de NAT relativo). Isso pode ter ocorrido devido ao maior tempo de aquecimento, sugerindo que o tempo de exposição ao calor é um fator importante para determinar o grau ou extensão da possível degradação térmica.

4.3.3. Óleo C

O óleo C apresenta características peculiares, pois antes de ser destilado, foi submetido a um processo de aquecimento em autoclave (350 °C durante 24 horas). Foi realizada apenas uma destilação, devido a pequena quantidade de amostra disponível, que gerou uma curva PEV, a qual pode ser observada na Figura 34.

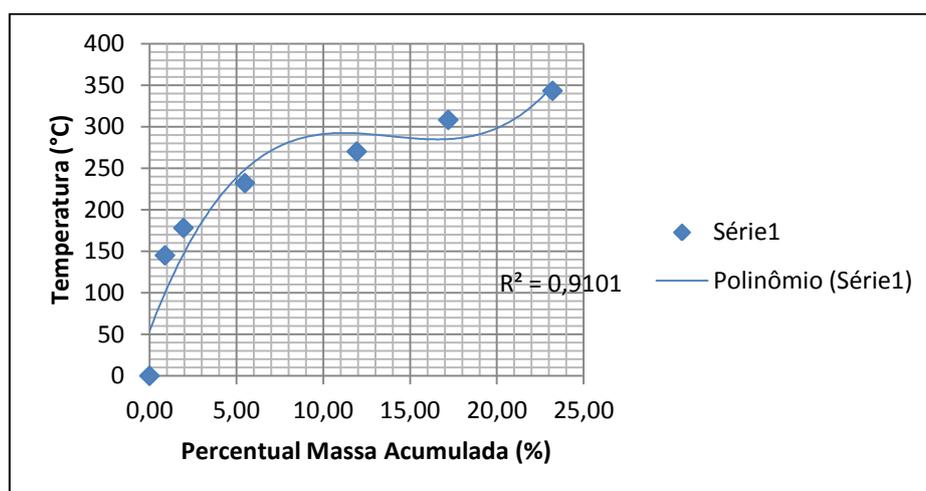


Figura 34. Curva PEV - Óleo C

O balanço de massa para essa destilação encontra-se na Tabela 21.

Tabela 21. Balanço de massa - Petróleo C

Carga _{real} (g)	Carga _{rep} (g)	Desvio absoluto (g)	Desvio Relativo (%)
1989,4	1943,89	-45,51	-2,29%

Os valores obtidos para o NAT total e NAT reportado dos cortes, resíduo e carga podem ser observados na Tabela 22.

Tabela 22. Dados de NAT para destilação de Petróleo C

Corte	NAT (mgKOH/g)	NAT _{rep} (mgKOH/g)
1	2,81	0,02
2	4,52	0,05
3	1,44	0,05
4	1,01	0,06
5	0,12	0,01
6	0,14	0,01
Resíduo	1,18	0,88

O balanço mássico de acidez é apresentado na Tabela 23.

Tabela 23. Comparação do NAT real e o NAT reportado - Petróleo C

NAT _{real} (mgKOH/g)	NAT _{est} (mgKOH/g)	Desvio Relativo (%)
1,15	1,08	-6,1%

Antes de ser submetido ao tratamento térmico, este óleo possuía acidez superior a $2,5 \text{ mgKOH.g}^{-1}$, segundo dados fornecidos pelo CENPES/Petrobras. A Figura 35 apresenta a curva de distribuição de acidez para os cortes desse petróleo, enquanto a Figura 36 apresenta uma curva típica para um óleo de mesma procedência do óleo C que não foi submetido a aquecimento em autoclave.

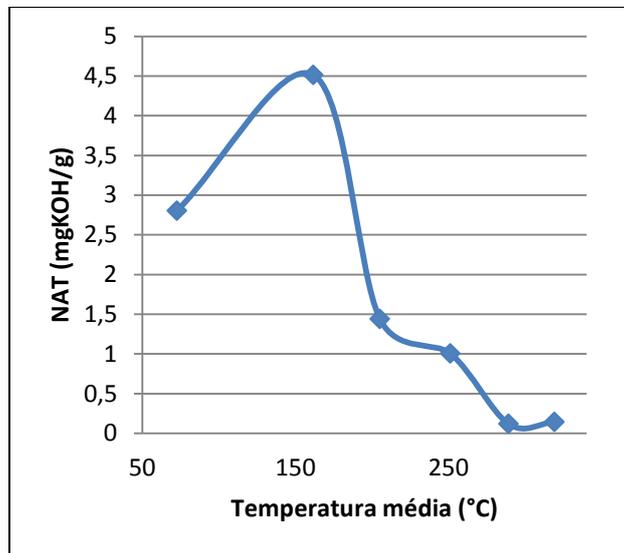


Figura 35. Distribuição de NAT nos cortes do petróleo C

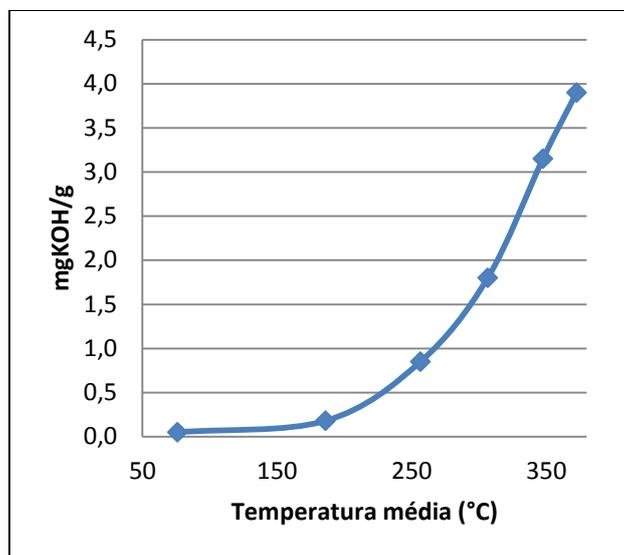


Figura 36. Distribuição de NAT em óleo C que não foi submetido a tratamento térmico

No primeiro gráfico, observa-se um pico de acidez no segundo corte e baixa acidez nos cortes mais pesados, o que não é observado no segundo gráfico. Essa elevada acidez nas frações iniciais, possivelmente é causada pela presença de ácidos leves formados durante o processo de aquecimento em autoclave, através de degradação térmica dos ácidos naftênicos de alta massa molar.

A análise dos ácidos capturados no topo encontram-se dispostos na Tabela 24 e são melhor visualizados na Figura 37.

Tabela 24. Análise quantitativa dos ácidos capturados no topo

Pressão (mmHg)	C1 (µg)	C2 (µg)	C3 (µg)	C4 (µg)
760	39,31	18675,90	301,75	284,03
100	18,81	24534,93	7387,02	578,01
2	<LD	28749,09	3512,72	259,16

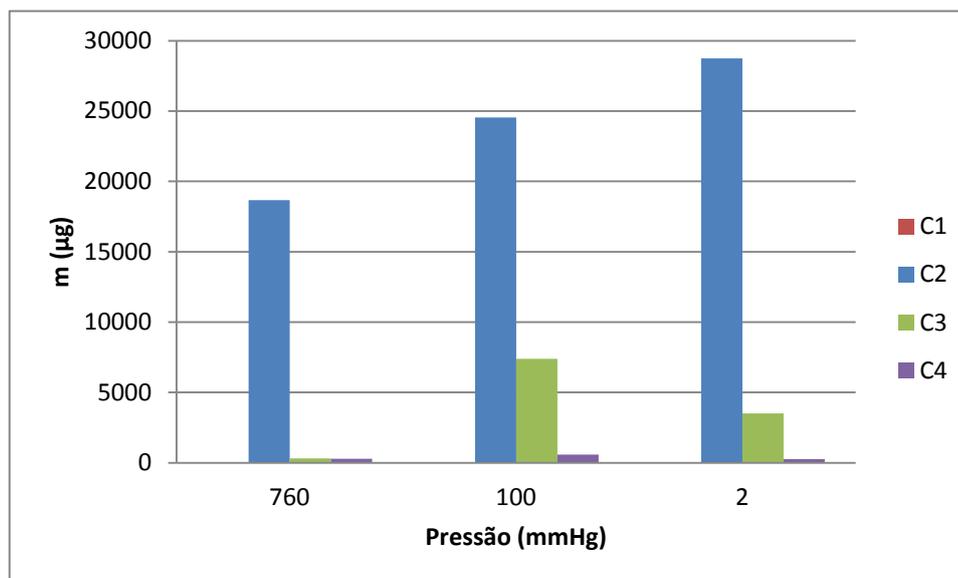


Figura 37. Análise quantitativa de ácidos de cadeia curta por etapa de destilação.

Na destilação desse petróleo, foram encontrados os maiores teores de ácidos no topo da coluna, fato condizente com o esperado já que esse óleo possui maior valor de NAT. A acidez relativa aos ácidos capturados corresponde ao valor de 0,03 mgKOH/g (2,5%). Corroborando com os dados obtidos para os demais petróleos, observaram-se grandes quantidades de ácido acético no topo, seguido, de ácido propiônico.

4.4. Destilação dos Óleos - Segunda Parte

Nesta parte do trabalho, adicionou-se uma etapa intermediária entre cada estágio da destilação. Essa etapa foi necessária para que houvesse a sucção de gases ácidos que estavam presentes na coluna de destilação, porém não conseguiam ascender ao topo naturalmente. Tais gases foram identificados em outros trabalhos desenvolvidos utilizando a mesma metodologia⁹.

Serão apresentados os resultados resumidos de três óleos, D, E e F. Na Tabela 25, temos os resultados de acidez absoluta e a Tabela 26 apresenta a acidez reportada dos resíduos e cortes gerados após cada destilação.

Tabela 25. NAT dos cortes e resíduos de destilação.

Amostra	A1	A2	B1	B2	C1	C2
Corte 1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Corte 2	0,16	0,16	0,16	0,20	0,16	0,16
Corte 3	0,28	0,28	0,26	0,26	0,24	0,23
Resíduo	0,36	0,31	0,31	0,31	0,26	0,28

Tabela 26. NAT reportado para os cortes e resíduos de destilação

Amostra	A1	A2	B1	B2	C1	C2
Corte 1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Corte 2	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
Corte 3	0,07	0,07	0,06	0,06	0,05	0,04
Resíduo	0,18	0,16	0,16	0,16	0,14	0,15

Com os dados da Tabela 26, foi possível realizar o balanço de acidez e comparar a acidez medida no óleo cru e a acidez estimada para esse óleo através da soma de NAT_{rep} de todos os produtos de destilação (Tabela 27)

Tabela 27. Balanço de acidez

	A1	A2	B1	B2	C1	C2
$NAT_{est}(mg\ KOH.g^{-1})$	0,27	0,25	0,24	0,25	0,20	0,22
D. abs. (mg KOH.g ⁻¹)	-0,01	-0,03	-0,03	-0,02	-0,02	-0,02
D. rel. (%)	-3,6	-11,6	-11,1	-7,4	-10,0	-10,0

Em todas as amostras é possível observar um pequeno desvio em relação ao NAT estimado e ao NAT real das amostras. A quantificação realizada por cromatografia de íons evidenciou a presença desses ácidos leves em sistemas de topo, em quantidades variáveis, em todas as etapas de destilação, de forma semelhante ao que foi encontrado na primeira parte do trabalho, como apresentado na Figura 38.

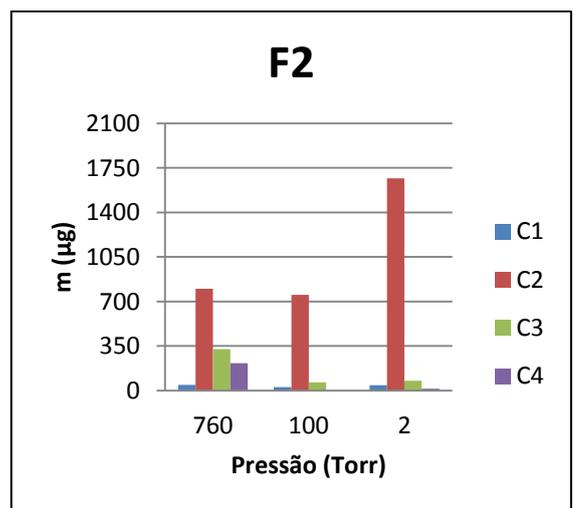
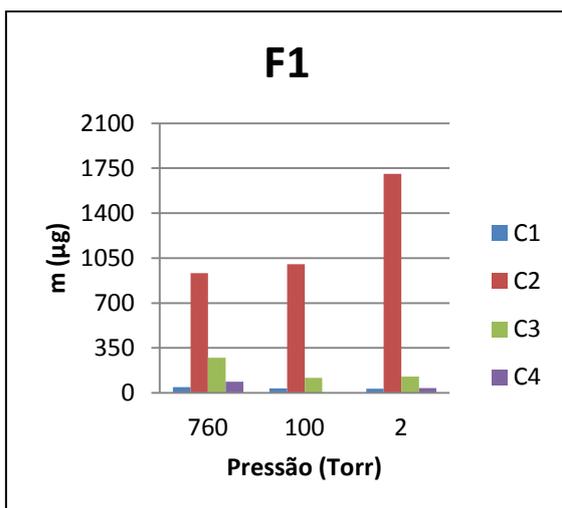
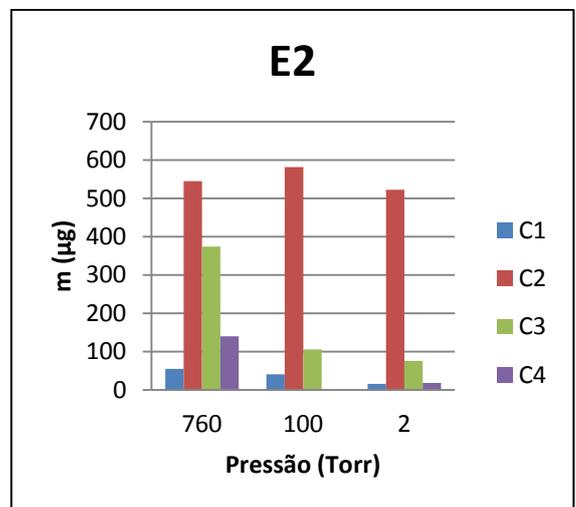
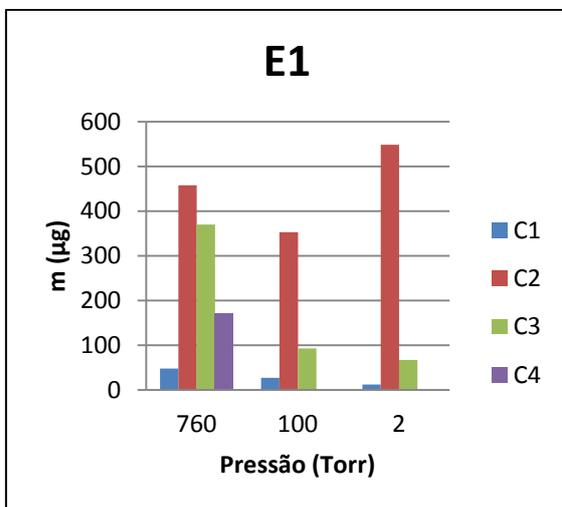
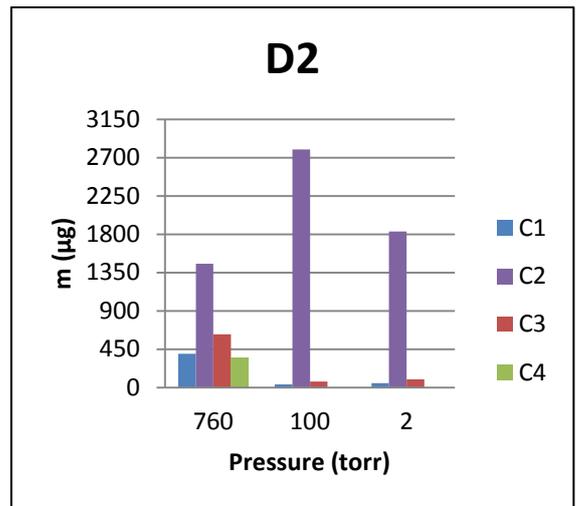
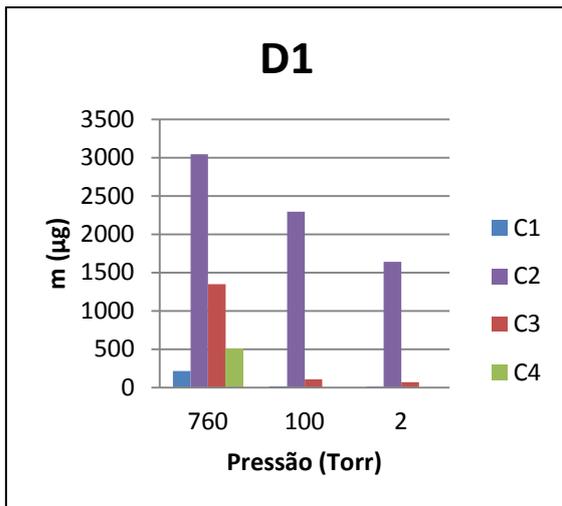


Figura 38. Análise quantitativa de ácidos de cadeia curta por etapa de destilação

Para uma visualização da quantidade de cada ácido capturada por destilação, construíram-se os gráficos apresentados na Figura 39.

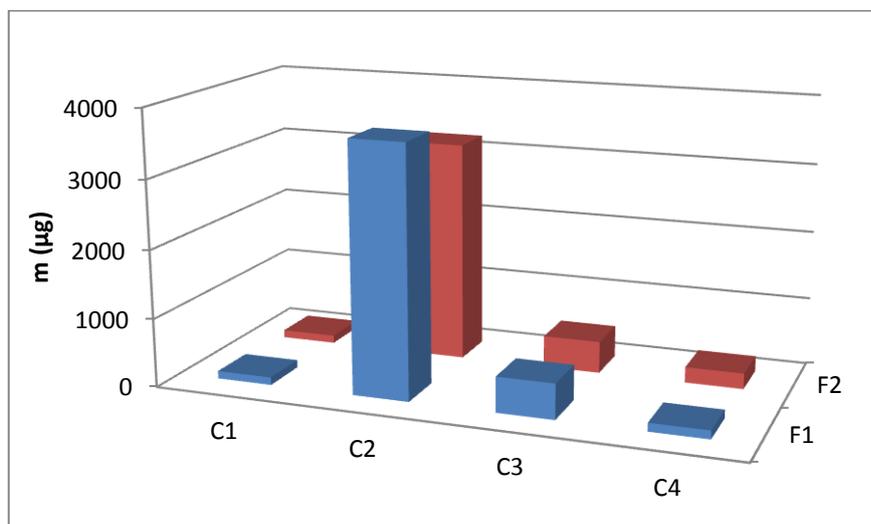
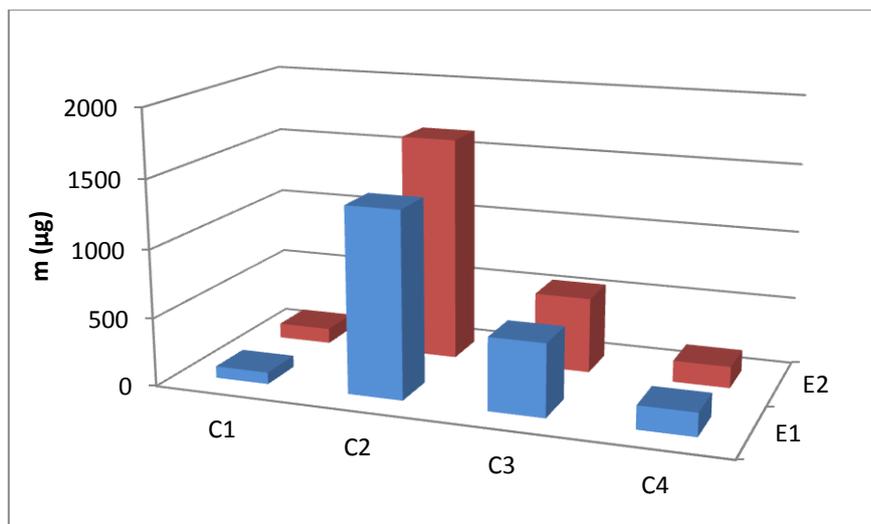
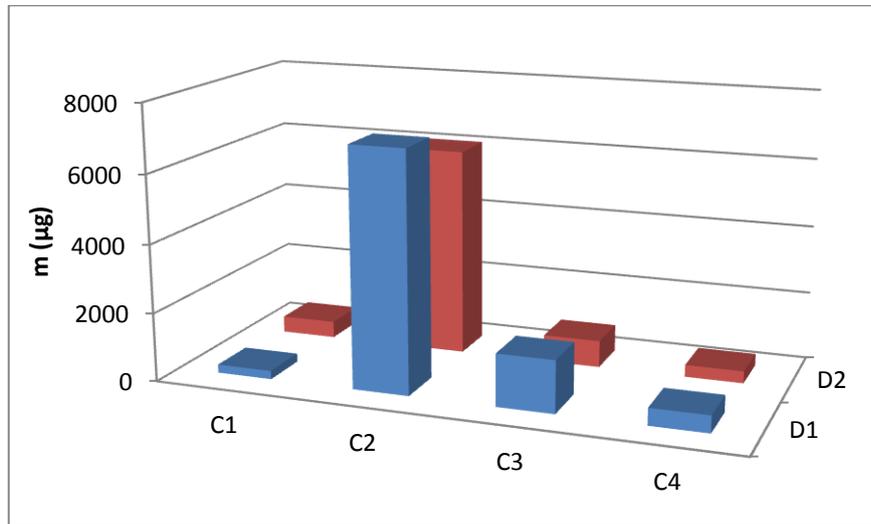


Figura 39. Análise quantitativa dos ácidos leves por destilação.

Observa-se que os ácidos encontrados em maior quantidade no topo dos sistemas de destilação foram o ácido acético e o ácido propiônico, e os ácidos formados em menor quantidade foram os ácidos fórmico e propiônico, assim como nas destilações da primeira parte do trabalho.

Após o cálculo da quantidade de ácido total capturado foi realizada uma conversão deste valor em número de acidez total, a fim de comparação com o NAT inicial da amostra (equação 10)

Tabela 28. NAT estimado para os ácidos capturados no topo da coluna de destilação

	D1	D2	E1	E2	F1	F2
NAT _{topo} (mgKOH.g ⁻¹)	0,0034	0,0035	0,0008	0,0010	0,0026	0,0022
NAT _{topo} /NAT _{amostra} (%)	1,20	1,25	0,27	0,35	0,94	0,80

O valor relativo ao NAT dos ácidos capturados no topo é menor do que a diferença entre o NAT_{real} e o NAT_{estimado}, apontando que embora a degradação térmica possa ser responsável pela diferença observada, existem ainda outros fatores, como os já abordados no texto, além da possível formação de outros produtos não analisados no trabalho, como dióxido de carbono proveniente de descarboxilação.

4.5. Proposição de mecanismos de degradação térmica

Mesmo com os mecanismos de degradação térmica sendo ainda desconhecidos, é possível supor analisando os produtos coletados em maior quantidade, que a formação dos ácidos acético e propiônico seja mais favorável do ponto de vista mecanístico (quebra das ligações C2-C3 e C3-C4, respectivamente) enquanto, que a formação de ácido fórmico seja dificultada, tendo em vista que a quebra de uma ligação α-carbonila(C1-C2) seja desfavorável (Figura 40).

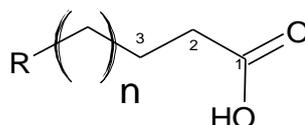
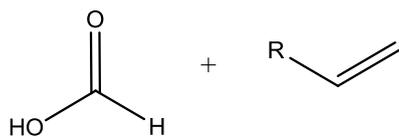
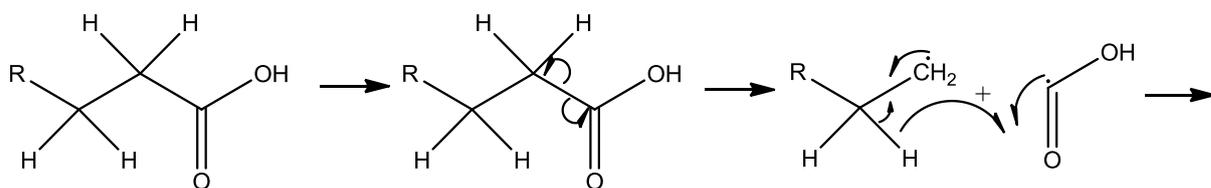


Figura 40. Ácido naftênico

Assim, baseando-se nos prováveis produtos de degradação térmica, foram propostos alguns mecanismos de degradação térmica de ácidos naftênicos.

4.5.1. Formação de ácido fórmico

a) Ácidos alifáticos ou com carboxila não ligada diretamente ao anel naftênico



5. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos, pode-se concluir que a metodologia proposta para captura de vapores ácidos em topo de coluna de destilação laboratorial é eficiente, mesmo em baixas concentrações dos ácidos.

Através da cromatografia de íons pôde-se identificar e quantificar os ácidos capturados: fórmico, acético, propiônico e butírico. Verificou-se que em todos os petróleos estudados ocorreu majoritariamente a presença de ácido acético no topo e estes ácidos são observados em todas as etapas de destilação, sugerindo a ocorrência do fenômeno de degradação térmica, embora os mecanismos de quebra de ligações ainda não estejam claros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados**: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade. 1ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012, 32-36 p.

² ALBAN, S. M. **Petroquímica e tecnoburacracia: capítulos do desenvolvimento capitalista no Brasil**. São Paulo : Hucitec, 1986.

³ BRASIL, N. I., QUELHAS, A. D., PASSOS, C. N., LAGE, D. F. S., ABADIE, E., SOUSA, E. C. M., CORDEIRO, F. G., KRAHL, I. M., FARAH, M. A., ARAÚJO, M. A. S., CAMARGO, P. R. C., PINTO, R. R. C. **Processamento de petróleo e gás**: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente. 1ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 5-12 p.

⁴ ASTM D4175

⁵ SZKLO, A.; ULLER, V. C. **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia**. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008. 10 p.

⁶ SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. 1ª Ed. New Jersey: Editora Wiley-Interscience, 2002. 200 p.

⁷ TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; FILHO, C. V.; XAVIER, J. A. D; MACHADO, J. C. V.; THOMAS, J. E.; FILHO, J. E. de S.; PAULA, J. L. de; ROSSI, N. C. M. de; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V. de M. **Fundamentos da Engenharia do Petróleo**. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004. 271 p.

⁸ TISSOT, B. P., WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration**, 1ª Ed. New York: Springer, 1978, 363 p.

⁹ FRINHANI, R. Q. C. **Estudo da Evolução de Cloretos em Unidade Manual de Destilação de Petróleo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 2013, 22 p

¹⁰ Annual Book of ASTM Standards, Method D 6560. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and

Petroleum Products, West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2012.

¹¹ FUHR, B, BANJAC, B. BLACKMORE, T., RAHIMI, P. Applicability of Total Acid Number Analysis to Heavy Oils and Bitumens. *Energy Fuels*, **21**, 1322-1324, 2007.

¹² Annual Book of ASTM Standards, Method D 974. Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration, West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2012.

¹³ ASTM Method D 664-06a. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2006.

¹⁴ Annual Book of ASTM Standards, Method D 2892-11a. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum: (15-Theoretical Plate Column). West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2011.

¹⁵ Annual Book of ASTM Standards, Method D 5236. Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures – Vacuum *Potstill Method*. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2011.

¹⁶ GRUBER, L. D. A., DAMASCENO, F. C., CARAMÃO, E. B., JACQUES, R. A., GELLER, A. M., CAMPOS, M. C. V. Ácidos naftênicos no petróleo. *Química Nova*, **35(7)**, 1423-1433, 2012.

¹⁷ KANE, R. D.; CAYARD, M. S. A Comprehensive Study on Naphthenic Acid Corrosion. In: Corrosion, 2002, Texas – USA.

¹⁸ HEADLEY, J. V.; PERU, K. M., BARROW, M.P., DERRICK, P. J. Characterization of Naphthenic Acids from Atabasca Oil Sands Using Electrospray Ionization: The significant Influence of Solvents, *Anal. Chem.*, **79**, 6222, 2007.

¹⁹ AHMED, M. M. Spectroscopic Determination of Naphtenic Acid Composition from Various Calcium Naphtenates Field Deposits. SPE 121633, 2009.

²⁰ HSU, C. S., DECHERT, G. J., ROBBINS, W. K., FUKUDA, E. K., Naphtenic Acids in Crude Oils Characterized by Mass Spectrometry. *Energy Fuels*, **14**, 217-223,

2000.

²¹ BARROW, M. P., HEADLEY, J. V., PERU, K. M. DERRICK, P. J. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of principal components in oilsands naphthenic acids. *J. of Chromatog.*, **1058**, 51-59, 2004

²² PIEHL R. L. Naphthenic Acid Corrosion in Crude Distillation Units. *Materials Performance*, **27**, 37-43, 1987.

²³ GUTZEIT, J. Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refineries. *Materials Performance*. **16**, 24-35, 1977.

²⁴ DERUNGS, W.A. Naphthenic Acid Corrosion – An Old Enemy Of The Petroleum Industry, *Corrosion*, **12**: 41, 1956.

²⁵ SILVA, J. P., SENNA, L. F., LAGO, D. C. B., SILVA, P. F. Jr., DIAS, E. G., FIGUEIREDO, M. A. G., CHIARO, S. S. X. Characterization os Commercial Ceramic Adsorbents and its application on Naphthenic Acids Removal of Petroleum Distillates. *Materials Research*, **10**, 219-225, 2007.

²⁶ SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. 1999. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining. *Br. Corros. J.*, **34**, 125-131, 1999

²⁷ VAZ DE CAMPOS, M. C.; **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2005.

²⁸ 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*, **15**, 1498-1504, 2001.

²⁹ MOHAMMED, M. A.; SORBIE, K. S.; Naphthenic acid extraction and characterization from naphthenate field deposits and crude oils using ESMS and APCI-MS. *Colloids Surf., A*. **349**, 1-18, 2009.

³⁰ MAPOLELO, M.M.; STANFORD, L.A.; RODGERS, R.P.; YEN, A.T.; DEBORD, J.D.; ASOMANING, S. AND MARSHALL, A.G., Chemical Speciation of Calcium and Sodium Naphthenate Deposits by Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry, *Energy Fuels*, **23**, 349-355, 2009

- ³¹ DYER, S. J., G. M. GRAHAM, AND C. ARNOTT. Naphthenate Scale Formation-Examination of Molecular Controls in Idealised Systems. SPE 80395, 2003 *apud* COLATI, K. A. P. **Extração e Caracterização de Ácidos Naftênicos por Espectrometria de Massas de Altíssima Resolução e Exatidão (ESI-FT-ICR MS)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 2012, 22 p.
- ³² SEIFERT, W. K.; TEETER, R. M.; Interfacially Active Acids in a California Crude Oil. Isolation of Carboxylic Acids and Phenols. *Anal. Chem.* **41**, 554-562. 1969.
- ³³ HEMMINGSEN, P. V., KIM, S., PETTERSEN, H. E., RODGERS, R. P., SJOBLUM, J., MARSHALL, A. G. Structural Characterization and Interfacial Behavior of Acidic Compounds Extracted from a North Sea Oil. *Energy Fuels.* **20**, 1980-1987, 2006
- ³⁴ JONES, D. M., WATSON, J. S., MEREDITH, W., CHEN, M., BENNETT, B. Determination of naphthenic acids in crude oil using nonaqueous ion exchange solid phase extraction, *Anal. Chem.* **73**, 703-707, 2001.
- ³⁵ SAAB, J ; MOKBEL, I ; RAZZOUK, AC ; AINOUS, N ; ZYDOWICZ, N ; JOSE, J. Quantitative extraction procedure of naphthenic acids contained in crude oils. Characterization with different spectroscopic methods. *Energy Fuels*, **19**, 525-531, 2005.
- ³⁶ JOHNSON, D., MCATEER, G., ZUK, H. The Safe Processing Of High Naphthenic Acid Content Crude Oils - Refinery Experience And Mitigation Studies. In: NACE, 2003, San Antonio, Tx.
- ³⁷ Gomes, A. O., Guimarães, R. C. L. Naphtenic acids thermal degradation. In: 10th Annual International Conference Petroleum Phase Behavior and Fouling, 2009, Rio de Janeiro, RJ.
- ³⁸ Oil Plus Limited – Berkshire, Desmond Smith, Patrick Colin Smith, Sandra Ham. **Method of screening hydrocarbon compositions for low molecular weight naphthenic acids**. Gb n. 0612344-2, 21 jun. 2006, 21 dez. 2007.
- ³⁹ Baibing, Y., ChunMing, X., SuoQi, Z., Samuel, H. C., H., C. K., Quan, S. Thermal transformation of acid compounds in high TAN crude oil. *Science China*, **56**, 848-855,

2013

⁴⁰ SMALL, H., STEVENS, T. S., BAUMAN, W. C., Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection. *Anal. Chem.* **47**, 1801, 1975.

⁴¹ HADDAD, P. R., JACKSON, P. E. **Ion Chromatography – Principles and Applications**, 1ª Ed. Amsterdam: J. Chromatogr. Library, Elsevier, 1990

⁴² EITH, C., KOLB, M., RUMI, A., SEUBERT, A. VIEHWEGER, K. H. **Práticas em Cromatografia de íons**, Herisau: Metrohm Ltda, 2ª Ed., 2006.

⁴³ SCHWEDT, G. Trenn- und Anreicherungsverfahren in der anorganischen Anionenanalytik (Übersichtsbericht). *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **320**, 423, 1985 *apud* EITH, C., KOLB, M., RUMI, A., SEUBERT, A. VIEHWEGER, K. H. **Práticas em Cromatografia de íons**, 2ª Ed. Herisau: Metrohm Ltda, 2006.

⁴⁴ COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L. e BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 5ª ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1993.

⁴⁵ WHEATON, R. M. AND BAUMAN, W. C. (1953), Non-Ionic Separations With Ion Exchange Resins. *Annals of the New York Academy of Sciences*, **57**, 228, 1953 *apud* HADDAD, P. R., JACKSON, P. E. **Ion Chromatography – Principles and Applications**, 1ª Ed. Amsterdam: J. Chromatogr. Library (Vol. 46), Elsevier, 1990

⁴⁶ TANAKA, K., ISHIZUKA, T., SUNAHARA, H. Elution behaviour of acids in ion-exclusion chromatography using a cation exchange resin. *Journal of Chromatography A*, **174**, 153, 1979

⁴⁷ TOKUNAGA, I., WAKI, H. Donnan Exclusion Chromatography: I. Theory And Application To The Separation Of Phosphorus Oxoanions Or Metal Cations. *Journal of Chromatography*, **201**, 260, 1980.

⁴⁸ KIHARA, K., ROKUSHIKA, S., HATANO, H. Elution behaviour of aliphatic carboxylic acids on a strong cation-exchange resin column. *Journal of Chromatography A*. **410**, 103-110, 1987.

⁴⁹ Annual Book of ASTM Standards, Method D 5002-99 (2010). Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer, West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 1999.

⁵⁰ Annual Book of ASTM Standards, Method D 4377-00 (2011). Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2000

⁵² ARAGÃO, N. M., VELOSO, M. C. C., ANDRADE, J. B. Validação de métodos cromatográficos de análise: um experimento de fácil aplicação utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e os princípios da "Química Verde" na determinação de metilxantinas em bebidas. *Química Nova*, **32(9)**, 2476-2481, 2009.

^{52,53} RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quim. Nova*, **27**, 771, 2004.