

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

**Avaliação da Taxa de Corrosão do Aço AISI 1020 em
Petróleo Bruto e Padrões de Ácidos Naftênicos**

**Evaluation of the Corrosion Rate of AISI 1020 Steel in Crude Oil
and Standards of Naphthenic Acids**

Heloisa Pinto Dias

Tese de Doutorado em Química

**Vitória
2019**

Heloisa Pinto Dias

Avaliação da Taxa de Corrosão do Aço AISI 1020 em Petróleo Bruto e Padrões de Ácidos Naftênicos

Tese 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 Doutora em Química.

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Química do Petróleo e Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Wanderson Romão

Co-Orientadora: Profa. Dra Glória Maria de Farias Viegas Aquije

Avaliação da Taxa de Corrosão do Aço AISI 1020 em Petróleo Bruto e Padrões de Ácidos Naftênicos

Heloisa Pinto Dias

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Química.

Aprovado (a) em 07/06/2019 por:

Prof. Dr. Wanderson Romão
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Profa. Dra Glória Maria de Farias Viegas Aquije
Instituto Federal do Espírito Santo
Co-orientadora

Profa. Dra. Viviane Azambuja Favre-Nicolin
Instituto Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Adilson Ribeiro Prado
Instituto Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Paulo Filgueiras
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Valdemar Lacerda Júnior
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Junho de 2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

Dias, Heloisa Pinto, 1989 -
D541a Avaliação da taxa de corrosão do aço AISI 1020 em
petróleo bruto e padrões de ácidos naftênicos / Heloisa Pinto
Dias. - 2019.
103 f. : il.

Orientador: Wanderson Romão.

Coorientadora: Glória Maria de Farias Viegas Aquije.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Aço-carbono. 2. Taxa de Corrosão. 3. Ácido Naftênico.
4. Número de Acidez Total. 5. MEV. 6. AFM. I. Romão,
Wanderson. II. Aquije, Glória Maria de Farias Viegas. III.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Exatas. IV. Título.

CDU: 54

Dedico este trabalho aos meus pais, meu esposo, Hudison, e minha amada filha,
Helena.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, que guiou meus passos e me sustentou até aqui.

Aos meus pais, pelo carinho, suporte, atenção e investimento em minha educação.

Ao meu esposo, Hudison Isac Lopes Junior, companheiro de todas as horas, pela paciência, apoio, carinho e compreensão.

À minha filha, Helena, o maior presente que Deus poderia ter me dado nesta vida.

Ao professor Wanderson Romão, meu orientador, pela confiança e oportunidade de realizar este trabalho.

A Profa. Dra. Glória Maria de Farias Viégas Aquije, por aceitar o desafio de co-orientar esse trabalho.

Ao professor Dr. Zhenghe Xu, meu co-orientador no exterior, por aceitar me receber em seu laboratório na Universidade de Alberta-Canadá.

Ao CENPES e PETROBRAS pelo incentivo a pesquisa e em especial Alexandre O. Gomes e Robson Moura, por disponibilizarem as amostras utilizadas neste trabalho.

Ao Labpetro, pelas análises e caracterização das amostras.

A todos os colegas do grupo de pesquisa: especialmente, Eliane, Fernanda e Lindamara.

Ao PPGQUI-UFES.

“Um pouco de ciência nos afasta de Deus. Muito, nos aproxima.”

Louis Pasteur.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de corrosão química	18
Figura 2: Mecanismo de corrosão eletroquímica: Corrosão de Ferro em ácido clorídrico	19
Figura 3: Ilustração dos exemplos da classificação morfológica da corrosão.....	21
Figura 4: Possíveis estruturas de ANs encontrados no petróleo.....	23
Figura 5: Número de publicações desde 1930 pesquisadas com o termo <i>naphthenic corrosion</i> segundo trimestre de 2018	24
Figura 6: Mecanismo de descarboxilação térmica de ANs.....	27
Figura 7: Mecanismo de descarboxilação térmica de ANs.....	27
Figura 8: O mecanismo de corrosão naftênica e a formação das camadas.....	32
Figura 9: Composição do petróleo com as respectivas porcentagens dos compostos que o constituem	35
Figura 10: Exemplos de alguns compostos nitrogenados encontrados no petróleo	37
Figura 11: Exemplos de alguns compostos de enxofre encontrados no petróleo	38
Figura 12: Ilustração de compostos oxigenados encontrados no petróleo.....	39
Figura 13: Esquema de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	44
Figura 14: Esquema básico de um microscópio de força atômica.1-sonda; 2-cerâmicas piezelétricas.....	45
Figura 15: Esquema dos modos de varredura do AFM	46
Figura 16: Diagrama esquemático das características do perfil topográfico nos componentes da textura da superfície.	48
Figura 17: (a) Curvas NAT, perda de massa e (b) taxa de corrosão sobre amostras de aço AISI 1020 em função do tempo de degradação (de 6 a 72 h) submetidas às experiências de imersão em óleo cru com NAT de 2.139 mg KOH.g ⁻¹ e teor total de S de 0,7788% em massa	59
Figura 18: Análise por microscopia de luz de aço 1020 antes (A, branco) e após (B-M) de imersão em petróleo bruto em função do tempo de degradação térmica (de 6 a 72 h) a 320 °C. As escalas de Wight, localizadas no canto superior direito das Figuras, correspondem a um tamanho de 60 µm.....	61
Figura 19: Análise MEV de aço 1020 antes (A, branco) e após (B-M) imersão em petróleo bruto em função do tempo de degradação térmica (de 6 a 72 h) a 320 °C. As escalas de Wight, localizadas no canto superior direito das Figuras, correspondem a um tamanho de 5 µm ...	64
Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura do aço 1020, após imersão em óleo; a área circulada representa a camada de sulfeto, área de estudo, por microscopia de força atômica, para intervalos de tempo (B-O). B-C: aço 1020 antes da imersão em óleo, branco. D-O: após a imersão no óleo e não decaído para os intervalos de tempo de 6, 12, 24, 36, 48 e 72 horas. As setas indicam a formação de picos ou vales. Barra de escala = 1µm.....	66
Figura 21: (A) Microscopia eletrônica de varredura de aço 1020, após imersão do óleo e decaída; a área circulada representa a área de estudo, por microscopia de força atômica, para os intervalos de tempo (B-O). B-C: aço 1020 antes da imersão em óleo, branco. D-O: após imersão em óleo e decaída por intervalos de 6, 12, 24, 36, 48 e 72 horas. As setas indicam a formação de vales. Barra de escala = 1µm.	67

Figura 22: Espectro Raman da superfície das amostras de aço AISI 1020 antes e depois da exposição ao petróleo original, e termicamente degradado antes da decapagem com a solução de Clark	69
Figura 23: Taxas de corrosão medida em aço 1020 em função de diferentes padrões de ANs (lineares (a), cíclicos (b) e aromáticos (c)). Os experimentos foram realizados em autoclave a 320 °C durante 24 h	82
Figura 24: Geometrias otimizadas dos padrões de ANs estudados: (a) lineares; (b) cíclicos; e (c) aromáticos. As estruturas estão organizadas em ordem crescente de Mw.	84
Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço anterior (branco) e após a exposição aos diferentes padrões de ANs. A1: aço sem exposição aos padrões. A2: aço exposto apenas ao óleo mineral puro; B-F: aço exposto aos padrões de ANs lineares: B: ácido decanóico, C: ácido pentadecanóico, D: ácido esteárico, E: ácido icosanóico, F: ácido triacosanoico; G-K: : aço exposto aos padrões de ANs cíclicos: G: ácido ciclopentanocarboxílico, H: ácido 3-ciclo-hexilpropanóico, I: ácido 4-ciclo-hexilbutanóico, J: ácido (1s, 4r)-4-pentilciclohexanocaboxílico, K: ácido 2,2-diciclohexilacético; L-O: aço exposto aos padrões de ANs aromáticos: L: ácido benzoico, M: ácido 1-naftóico, N: ácido 1,2,3,4-tetra-hidronaftaleno-1-carboxílico e O: ácido 2- (naftalen-1-il) acético.....	89
Figura 26: Microscopia de Luz (ML) e de força atômica (AFM) da superfície do aço AISI 1020, antes (branco) e após a exposição aos diferentes padrões de ANs. A1 e A2: aço sem exposição aos padrões (branco). A3 e A4: aço exposto ao óleo mineral; B1-F2:aço exposto aos padrões de ANs lineares. G1-K2: aço exposto aos padrões de ANs cíclicos.. L1-O2: aço exposto aos padrões de ANs aromáticos.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação do processo corrosivo de acordo com a taxa de corrosão na indústria do petróleo	30
Tabela 2: Classificação do Petróleo de acordo com °API.....	40
Tabela 3: Classificação do aço quanto ao teor de carbono.	52
Tabela 4: Propriedades físico-químicas do Petróleo utilizado neste trabalho.....	55
Tabela 5: Propriedades físico-químicas do petróleo (NATe teor de S total) como função do tempo de degradação térmica à 320°C.	58
Tabela 6: Valores da taxa de corrosão e perda de massa do aço AISI 1020 submetidos a ensaios de corrosão em óleo cru (NAT = 2,139 mg de KOH g ⁻¹ e S = 0,7788% em peso) em função do tempo de degradação térmica a 320 °C.	60
Tabela 7: Resultados EDS para a superfície das amostras de aço AISI 1020 sem e com tratamento de solução de limpeza (solução Clark) em função do tempo de degradação térmica a 320 °C.....	62
Tabela 8: Análise da topografia em relação à altura do pico; Ssk e Sku, para aço 1020, antes da exposição ao petróleo (Branco) e não decapados após a exposição ao petróleo, e em cada intervalo de tempo analisado.	65
Tabela 9: Padrões de ANs utilizados nos testes de corrosão.....	75
Tabela 10: Estudo da dependência da concentração dos padrões STA e BENA com os valores de NAT (mg KOH g ⁻¹) e TC (mm ano ⁻¹).....	79
Tabela 11: Valores de TC, NAT0H e NAT24H, correspondente a soluções de padrões de ANs, preparado em óleo mineral, e utilizados em ensaios de corrosão em aço AISI 1020 a 320°C durante 24 h.	80
Tabela 12: Propriedades moleculares dos padrões de ANs.....	87
Tabela 13: Resultados de EDS para os cupons em aço AISI 1020 expostos a soluções de padrões de ANs em óleo mineral durante 24 h a 320°C.	90
Tabela 14: Análise dos parâmetros topográficos (altura pico a pico; Ssk e Sku) para cupons , expostos aos experimentos de corrosão em óleo mineral (Branco) e ácidos naftênicos.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM- Microscopia de Força Atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy*)

AISI- Instituto Americano de Ferro e Aço (do inglês *American Iron and Steel Institute*)

API - Instituto Americano de petróleo (do inglês *American Petroleum Institute*)

ANs- Ácidos Naftênicos

ASTM - Sociedade Americana para Testes e Materiais (do inglês *American Society for Testing and Materials*)

DBE- Número de Insaturação e Anéis (do inglês *Double Bond Equivalent*)

EDS- Espectroscopia de Energia Dispersiva (do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*)

DQUI - Departamento de Química

CENPES – Centro de Pesquisas da Petrobrás

Labpetro- Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo.

LD- Limite de detecção

m/z - Razão massa sobre carga

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

NAT- Número de Acidez Total

NC – Número de Carbono

UFES- Universidade Federal do Espírito Santo

TC- Taxa de Corrosão

DECA - Ácido decanóico (do inglês *decanoic acid*)

PDECA - Ácido pentanóico (do inglês *pentadecanoic acid*)

STA - Ácido esteárico (do inglês *stearic acid*)

ICA - Ácido icosanóico (do inglês *icosanoic acid*)

TCA - Ácido triacosanoico (do inglês *tricosanoic acid*)

CYPCA - Ácido ciclopentanocarboxílico (do inglês *Cyclopentanecarboxylic acid*)

CYHCA - Ácido ciclohexanocarboxílico (do inglês *Cyclohexanecarboxylic acid*)

CYHPA - Ácido 3-ciclo-hexilpropanóico (do inglês *3-cyclohexylpropanoic acid*)

CYHBA - Ácido 4-ciclo-hexilbutanóico (do inglês *4-cyclohexylbutanoic acid*)

PCYHCA - Ácido (1s,4r)-4-pentilciclohexanecarboxílico (do inglês (1s,4r)-4-pentylcyclohexanecarboxylic acid)

DCYHAA - Ácido 2,2-diciclohexilacético (do inglês *2,2-dicyclohexylacetic acid*)

BENA - Ácido benzóico (do inglês *benzoic acid*)

NAPHA - Ácido 1-naftóico (do inglês *1-naphthoic acid*)

THNA - Ácido 1,2,3,4-tetra-hidronaftaleno-1-carboxílico (do inglês *1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1-carboxylic acid*)

NAPHAAC - Ácido 2- (naftalen-1-il) acético (do inglês *2-(naphthalen-1-yl)acetic acid*)

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

PPGQUI - Programa de Pós-Graduação em Química

LISTA DE SÍMBOLOS

atm – Pressão atmosférica
cm- Centímetros
d- Densidade
DBE- do inglês (*Double Bond Equivalent*)
EDS- Espectroscopia de Energia Dispersiva
LD- Limite de Detecção
LM- Microscopia de Luz
Kv – Kilovolt
m - Metros
m- Massa
M- Mega
MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura
mL- Mililitro
mm – Milímetros
mmHg- Milímetros de mercúrio
Mw- do inglês Molecular Weight
Nc- Número de carbono
nm - Nanômetros
ppm – Partes por milhão
s – Segundos

RESUMO

É comum usar o número de acidez total (NAT) como uma medida da acidez de um petróleo. Porém, os ácidos naftênicos (ANs) variam em suas estruturas e concentrações de um petróleo para outro, mesmo quando o valor de NAT se mantém constante. A prática diária nas refinarias tem mostrado que petróleos com um NAT menor do que $0,5 \text{ mg de KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ apresentam, na maioria das vezes, um comportamento corrosivo não esperado. Embora a corrosão naftênica tenha sido estudada por anos, o seu processo ainda não é totalmente entendido. Sendo assim, o presente estudo investigou a influência de soluções de padrões de moléculas de ANs lineares, cíclicos e aromáticos, (avaliando o efeito de suas concentrações, massa molar (M_w) e propriedades estruturais e eletrônicas) na taxa de corrosão sob o aço AISI 1020, por meio de ensaios a 320°C em 24H. O tipo e a extensão da corrosão foram monitorados através da caracterização da superfície dos corpos de prova por microscopia de luz (LM), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados revelaram que, mesmo quando o NAT se apresentou abaixo do limite de detecção, o valor da taxa de corrosão (TC) observado foi significativo, sendo considerado elevado ($\text{TC} < 0.19 \text{ mm}\cdot\text{ano}^{-1}$) pela indústria petrolífera. Em concentrações $\geq 5000 \text{ ppm}$ de ácidos benzóico (BENA) e esteárico (STA), a taxa de corrosão variou proporcionalmente ao NAT. Além disso, existiu uma correlação inversamente proporcional entre a massa molar (M_w) e o número de anéis aromáticos dos ANs com sua capacidade corrosiva. Foi observado que os padrões de ANs contendo um menor volume molar apresentaram uma maior taxa de corrosão. As imagens apresentadas por MEV evidenciaram alterações na superfície de todos os cupons expostos às soluções de ANs, indicando que uma camada de proteção se formou sob a superfície do cupom de aço carbono. Já as imagens por AFM revelaram um perfil topográfico e de fase profundamente alterado pela formação de vales e picos e variações nas propriedades mecânicas da superfície do aço AISI 1020. Os resultados obtidos neste estudo são promissores, e confirmam a influência das propriedades estruturais eletrônicas das moléculas de ácidos orgânicos sob a corrosão naftênica.

Palavra-chave: Aço Carbono, Taxa de Corrosão, Ácido Naftênico, Número de Acidez Total, MEV, AFM.

ABSTRACT

It is common to use the total acid number (TAN) as a measure of the acidity of a Petroleum. However, naphthenic acids (NAs) vary in their structures and concentrations from one petroleum to another, even when the TAN value remains constant. Daily practice at the refineries has shown that oils with a NAT less than 0.5 mg of $\text{KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ most often presents an unexpected corrosive behavior. Although naphthenic corrosion has been studied for years, its process is still not completely understood. Thus, the present study investigated the influence of solutions of molecules of linear, cyclic and aromatic NAs, (evaluating the effect of their concentrations, molar mass (M_w), and structural and electronic properties) in the corrosion rate under AISI 1020 steel, through tests at 320 °C in 24H. The type and extent of corrosion were monitored by characterizing the surface of the specimens by light microscopy (LM), atomic force microscopy (AFM), and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that, even when the TAN was below the limit of detection, the value of the observed corrosion rate (CR) was significant, being considered high ($\text{TC} < 0.19 \text{ mm}\cdot\text{year}^{-1}$) by the oil industry. At concentrations ≥ 5000 ppm of benzoic acids (BENA) and stearic (STA), the corrosion rate varied proportionally to the TAN. In addition, there was an inversely proportional correlation between the molar mass (M_w) and the number of aromatic rings of the NAs with their corrosive capacity. It was observed that the NAs standards containing a lower molar volume presented a higher corrosion rate. The images presented by SEM showed changes in the surface of all coupons exposed to NAs solutions, indicating that a protective layer was formed under the surface of the carbon steel coupon. The images by AFM revealed a topographic and phase profile deeply altered by the formation of valleys and peaks and variations in the mechanical properties of the AISI 1020 steel surface. The results obtained in this study are promising and confirm the influence of the electronic structural properties of organic acid molecules under naphthenic corrosion.

Key words: Carbon Steel, Corrosion Rate, Naphthenic Acid, Total Acid Number, SEM, AFM.

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO 1- REVISÃO DE LITERATURA	17
1.1 INTRODUÇÃO GERAL	17
1.1.1 Corrosão	17
1.1.2 Mecanismos de Corrosão	18
1.1.3 Formas de corrosão	20
1.1.4 Passivação	21
1.1.5 Corrosão Naftênica	22
1.2 Monitoramento da corrosão	30
1.2.1 Perda de Massa	30
1.3 PETRÓLEO	33
1.4 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO	39
1.4.1 Densidade (°API)	39
1.4.2 Curva de destilação	40
1.4.3 Viscosidade	40
1.4.4 Número de Acidez Total	40
1.4.5 Teor de enxofre	41
1.4.6 Teor de sais e água	41
1.5 Microscopia	42
1.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
1.5.2 Microscopia de Força Atômica	44
1.5.3 Modos de Varredura	45
1.5.4 Parâmetros de Caracterização de Superfície	47
1.6 Espectroscopia Raman	48
CAPÍTULO 2: ESTUDO DO COMPORTAMENTO CORROSIVO DO PETRÓLEO ÁCIDO SOBRE O AÇO AISI 1020 UTILIZANDO TÉCNICAS MICROSCÓPICAS (AFM E MEV/EDS) E ESPECTROSCOPIA RAMAN	50
2.1 INTRODUÇÃO	50
2.1.1 Aço carbono	52
2.2 OBJETIVOS	53
2.2.1 Objetivo geral	53
2.2.2 Objetivos específicos	53
2.3 METODOLOGIA	54

2.3.1 Material e Reagentes	54
2.3.2 Caracterização do Petróleo Bruto	54
2.3.3 Experimentos de imersão do aço AISI 1020.....	55
2.3.4 Experiências de perda de massa	55
2.3.5 MEV/ EDS e AFM.....	56
2.3.6 Espectroscopia Raman	57
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
2.4.1 Taxa de corrosão e caracterização físico-química do petróleo.....	57
2.4.2 LM, MEV/EDS e AFM.....	60
2.4.3Espectroscopia Raman	68
2.5 CONCLUSÃO.....	69
CAPÍTULO 3: ESTUDO DA TAXA DE CORROSÃO DE AÇO CARBONO A PARTIR DO USO DE PADRÕES DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS LINEARES, CÍCLICOS E AROMÁTICOS	70
3.1 INTRODUÇÃO	70
3.2 OBJETIVOS	74
3.2.1 Objetivo Geral	74
3.2.2 Objetivos Específicos	74
3.3 METODOLOGIA.....	74
3.3.1 Materiais e Reagentes.....	74
3.3.2 Preparo e caracterização das soluções de ANs	75
3.3.3 Testes de Corrosão do aço AISI 1020	76
3.3.4 Experimentos de Perda de Massa	76
3.3.5 MEV/EDS e AFM.....	77
3.3.6 Desenho e Otimização das Moléculas de Ácidos Naftênicos.....	78
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
3.4.1 Concentração do ANs versus Taxa de Corrosão.....	78
3.4.2 Efeito da Estrutura dos ANs <i>versus</i> Taxa de corrosão	80
3.4.3 MEV/EDS e AFM.....	87
3.5 CONCLUSÃO.....	94
6 CONCLUSÃO GERAL.....	95
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

1. CAPÍTULO 1- REVISÃO DE LITERATURA

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1.1 Corrosão

Os problemas relacionados à corrosão ocorrem nas mais diversas áreas, por exemplo, na indústria petroquímica, naval, automobilística, construção civil, medicina odontologia, entre várias outras. Estima-se que um terço dos problemas nas plantas industriais está relacionado a processos corrosivos (FERRANTE,1996). E na indústria petrolífera, essa situação pode ser ainda mais grave, pois o ataque de agentes corrosivos presentes no petróleo causam prejuízos em toda a cadeia produtiva, desde a extração do petróleo até o refino, sendo que os principais casos de corrosão se encontram nas superfícies metálicas de tanques, tubulações, linhas de dutos e bombas de propulsão. Esses problemas surgem devido a diversos fatores, dentre eles, compostos como H_2S e CO_2 dissolvidos no petróleo, água do mar, rica em íons cloreto, e ácidos naftênicos (ANs) são variáveis que contribuem de maneira preponderante para que o processo corrosivo aconteça (RIOS, 2011). Entretanto, é importante ressaltar que a intensidade desse processo pode mudar conforme o tipo de aço utilizado e a geometria dos dutos e tubulações. Dessa forma, compreender completamente o processo de corrosão é uma tarefa árdua. Porém, em estudos laboratoriais, é possível estimar a corrosividade e propor mecanismos por meio de experimentos com variáveis controladas e o auxílio de técnicas como espectrometria de massas e ópticas. A pesquisa, o estudo e desenvolvimento de métodos que indiquem a ocorrência de processos corrosivos ocasionados pelo petróleo são de fundamental importância, pois, no caso das refinarias, 50% das falhas de materiais utilizados nesses setores estão creditadas diretamente à corrosão (RIOS, 2011). O rompimento de um oleoduto é capaz de gerar danos irreparáveis ao meio ambiente, sendo que os custos causados por danos em estruturas metálicas em todo o mundo, pela indústria petrolífera, podem ser facilmente convertidos em bilhões de dólares. A proteção de estruturas metálicas nesse tipo de indústria é muito dispendiosa, devido às longas extensões de dutos e tubulações, porém, indispensável para evitar prejuízos neste contexto. Diversas alternativas estão sendo estudadas e aplicadas no combate à ação corrosiva em campos de petróleo, dentre elas proteções catódicas,

revestimentos e inibidores de corrosão. Todos os metais e ligas estão sujeitos à corrosão. O ouro, metal conhecido pela sua excelente resistência à corrosão atmosférica, será corroído na presença de mercúrio a temperatura ambiente. Por outro lado, nestas condições, o ferro não será corroído pelo mercúrio. Porém, será rapidamente enferrujado se posto em contato ar atmosférico (COSTACURTA, 2002). O termo “corrosão” pode ser definido como a deterioração de um material metálico por ação química, física, ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2012). Neste fenômeno, o metal é convertido a um estado não metálico através de reações químicas irreversíveis, acompanhadas da dissolução de um elemento químico do material para o meio corrosivo, ou da dissolução de uma espécie química do meio no material (GEMELLI, 2001).

1.1.2 Mecanismos de Corrosão

Embora o mecanismo exato da corrosão varie de acordo com o material metálico e o meio corrosivo, a natureza da corrosão pode ser classificada em química ou eletroquímica. A corrosão química pode ocorrer em materiais metálicos, na ausência de água, em geral, em altas temperaturas, devido à interação direta do material com o meio corrosivo, como gases ou vapores. A corrosão química pode também ocorrer em materiais não metálicos. Este mecanismo é caracterizado por uma reação química do metal com o agente corrosivo, sem que haja deslocamento dos elétrons envolvidos em direção a outras áreas. O produto da corrosão se forma na superfície do metal exposta ao meio, podendo formar uma película que, dependendo do metal, do meio e das condições em que se processa a reação, pode apresentar propriedades protetoras e chegar a bloquear completamente as reações subsequentes no meio considerado (SOUZA, 2009). A Figura 1 exemplifica uma placa de ferro reagindo com o sulfeto de hidrogênio (H_2S), em um ambiente livre de umidade. Na primeira etapa, ocorre a adsorção do gás H_2S na superfície do ferro e, na segunda etapa acontece o ataque, formando uma película de sulfeto ferroso, (FeS) (MOURA, 2009).

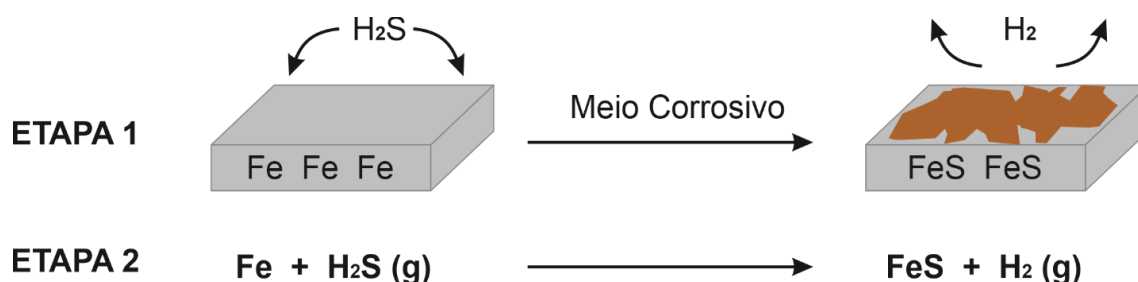


Figura 1: Mecanismo de corrosão química. Fonte: Adaptada de Moura, E.C.M. 2009.

A corrosão eletroquímica é um processo espontâneo, que ocorre quando o metal ou liga está em contato com um eletrólito, onde ocorrem, simultaneamente, reações anódicas e catódicas, resultando na deterioração do metal. A transferência dos elétrons da área anódica para a catódica é feita por meio de um condutor metálico, e a difusão de ânions e cátions na solução fecha o circuito elétrico, (Figura 2). Dessa forma, este processo pode ser subdividido em três etapas:

- 1) Processo anódico: passagem dos íons metálicos para a solução;
- 2) Deslocamento dos elétrons e íon: observa-se a transferência dos elétrons das regiões anódicas para as regiões catódicas;
- 3) Processo catódico: recepção de elétrons, na área catódica, por íons ou moléculas existentes na solução.

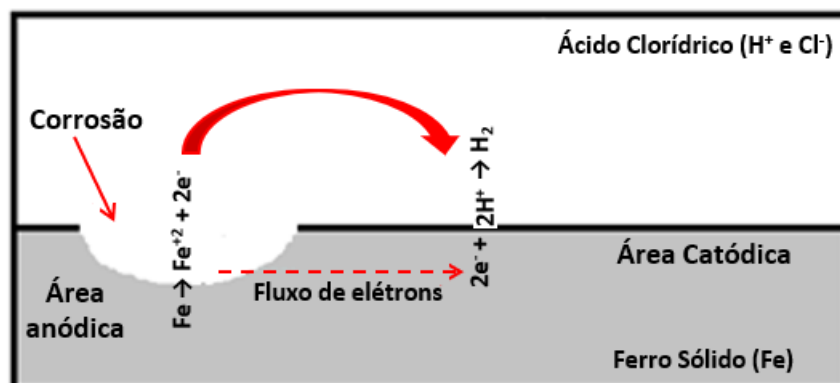


Figura 2: Mecanismo de corrosão eletroquímica: Corrosão de Ferro em ácido clorídrico. Fonte: adaptado de Costacurta *et al.* 2002.

Sempre que houver heterogeneidade entre o material metálico e o meio corrosivo, o mecanismo de corrosão eletroquímica poderá ser verificado, pois, a diferença de potencial resultante dá origem à formação de áreas anódicas e catódicas, resultando em uma ou mais pilhas eletroquímicas com dissolução metálica em uma região específica (PEREZ, 2004). Neste tipo de mecanismo, a intensidade do processo de corrosão é avaliada pelo número de cargas de íons que se descarregam no cátodo ou, então, pelo número de elétrons que migram do anodo para o cátodo (FRAUCHES, 2014) (MAINIER, 2006).

1.1.3 Formas de corrosão

Os tipos de corrosão também podem ser classificados considerando a morfologia, as causas ou mecanismos, fatores mecânicos, o meio corrosivo e a localização do ataque. A caracterização de acordo com a morfologia auxilia no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção e prevenção contra os processos corrosivos. Morfologicamente, a corrosão pode ser classificada em uniforme, por placas, alveolar, puntiforme, intergranular, transgranular, filiforme, por esfoliação, empolamento pelo hidrogênio e em torno do cordão de solda (FRAUCHES, 2014). A corrosão uniforme se processa em toda a extensão da superfície, ocasionando perda uniforme de espessura, a corrosão por placas se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda sua extensão, formando placas com escavações. A corrosão do tipo alveolar se processa na superfície metálica, produzindo sulcos semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro. A corrosão puntiforme, ou por pite, se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície do metal produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que seu diâmetro. Esse tipo de corrosão é característico de materiais metálicos que formam películas protetoras, e é resultado da formação de uma pilha ativa-passiva em pontos que apresentam falhas na camada passiva. A passividade é quebrada geralmente por íons Cl^- , Br^- , I^- , e F^- , e, como a película passivadora não é recuperada rapidamente, esse tipo de corrosão continua aumentando e deteriorando a superfície metálica (PISTORIUS, 1992). A forma de corrosão intergranular se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e fratura quando submetido a esforços mecânicos. A transgranular ocorre nos grãos da rede cristalina do material metálico, o que também ocasiona perdas de propriedades mecânicas. A corrosão por esfoliação se processa de forma paralela à superfície metálica. O produto de corrosão volumoso ocasiona separação das camadas contidas entre as regiões que sofrem a ação corrosiva e, como consequência, ocorre a desintegração do material em forma de placas paralelas à superfície. Na corrosão por empolamento de hidrogênio, o hidrogênio atômico penetra no material metálico, difundindo-se rapidamente; em regiões com descontinuidades, ele se transforma em hidrogênio molecular, originando a formação de bolhas no material. A corrosão em torno do cordão de solda acontece

geralmente em aços inoxidáveis não estabilizados ou com teores de carbono maiores de 0,03%, e a corrosão se processa irregularmente. A Figura 3 ilustra alguns exemplos de corrosão classificadas quanto à morfologia (NUNES,2007).

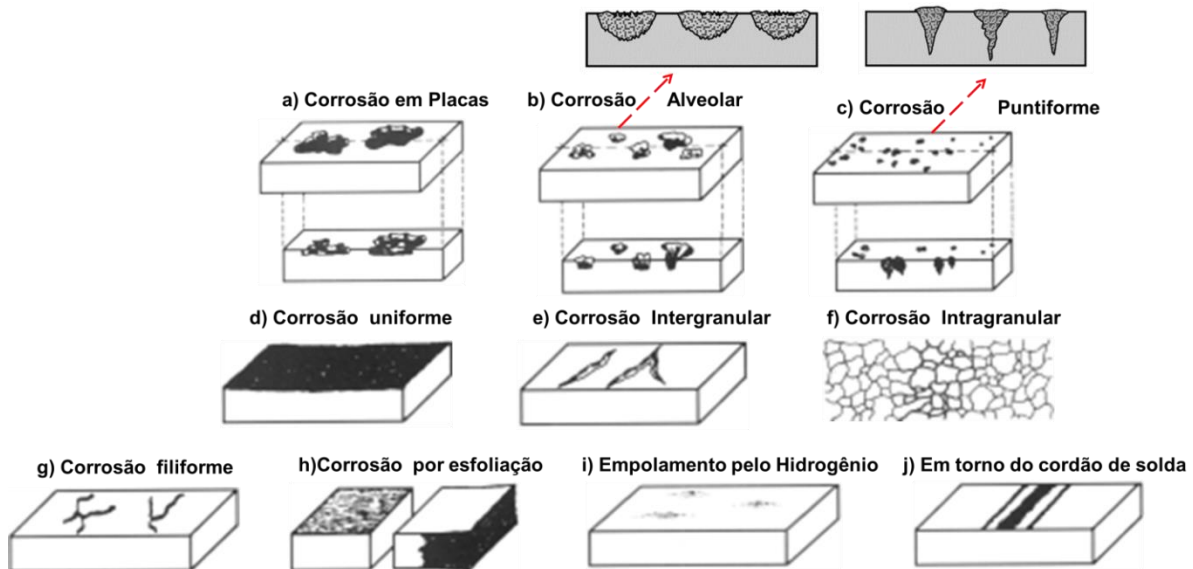


Figura 3: Ilustração dos exemplos da classificação morfológica da corrosão. Fonte: Adaptado de MAINIER, F. B., 2006.

1.1.4 Passivação

A camada passiva é uma película que se forma na superfície do metal, impedindo que os íons metálicos sejam transferidos para o meio e, assim, evitando a corrosão do material. Essa película, quando rompida, pode ser regenerada em contato com meios oxidantes, voltando a proteger o material (GENTIL, 2012).

Há na literatura estudos que mostram que a camada passiva é composta por duas camadas, formadas principalmente por uma mais profunda, formada por óxidos, e uma mais externa, formada por hidróxidos de diversos metais, como óxidos e hidróxidos de ferro (FARIA,1997). A película do óxido formado geralmente é muito fina, bastante aderente e não porosa. As propriedades da película formada entre o metal e o meio corrosivo determinam a velocidade de corrosão. Dentre as principais propriedades, podem ser referidas:

- a) Volatilidade - casos em que a película formada é volátil.
- b) Solubilidade - casos em que a película formada é solúvel no meio corrosivo; nestes casos a película não é protetora.
- c) Porosidade - casos em que a película não é porosa, não há difusão através dela; nestes casos a película é altamente protetora.
- d) Aderência - casos em que a película protetora é muito fina; a aderência da película no metal é bastante elevada (GENTIL, 2013)

1.1.5 Corrosão Naftênica

A indústria do petróleo tem encontrado alguns desafios no que diz respeito às etapas de produção e refino do óleo, especialmente no que diz respeito à corrosão, causada principalmente pelos ANs.

A formação desses compostos é proveniente da degradação bacteriana de hidrocarbonetos no óleo cru, onde bactérias aeróbicas e anaeróbicas atacam a cadeia parafínica, originando compostos com anéis naftênicos e aromáticos de cadeia curta (PEREIRA, 2013).

Os primeiros ácidos identificados no petróleo continham grupos ciclopentil e ciclohexil saturados (daí vem o nome naftênico) (TAYLOR E CHU, 2018). Assim, classicamente estes ácidos podem ser descritos por $C_nH_{2n-z}O_2$, onde "z" é referido como "deficiência de hidrogênio" e é um número inteiro negativo ou pelo valor de DBE do inglês *Double-Bond Equivalent* (Figura 4), que é igual ao número de anéis e ligações duplas, onde o número de carbonos (c), número de hidrogênios (h) e de nitrogênios (n) são relacionados na Equação 1.

$$DBE = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1$$

Equação 1

A Figura 4 mostra algumas possíveis estruturas desses ácidos.

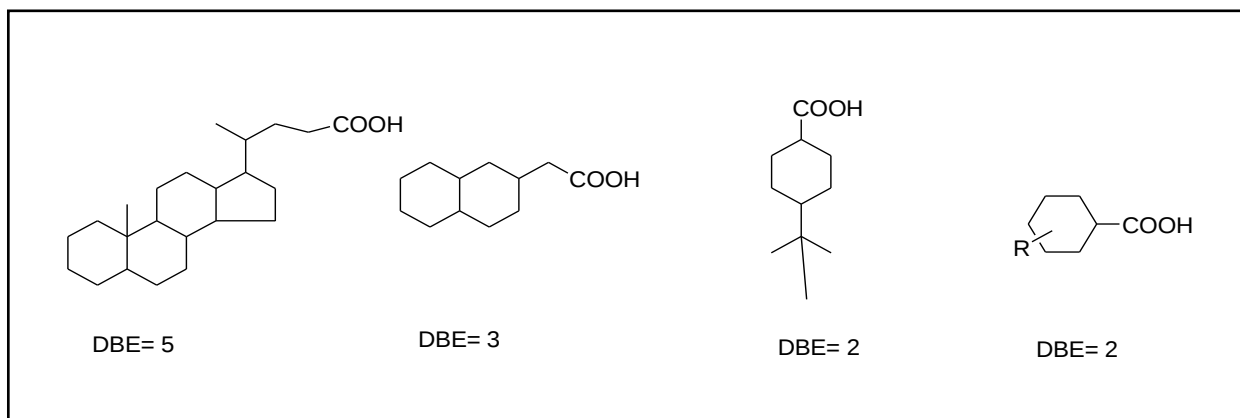


Figura 4: Possíveis estruturas de ANs encontrados no petróleo. Fonte: Adaptado de Barros *et. al.* 2018.

Entretanto, atualmente, o termo “ácido naftênico” é utilizado pela indústria petrolífera para identificar todos os compostos ácidos que contêm o grupo carboxila em uma amostra (HANNESETT, 2012) (GRUBER, 2012).

Os ANs possuem milhares de estruturas moleculares, não bem definidas, sendo mais comuns os ácidos monocarboxílicos, onde uma carbonila é ligada a uma cadeia alicíclica com um ou mais cicloalcanos geminados. Em geral, a estrutura da carbonila pode estar ligada diretamente à estrutura naftênica, ou separada por grupos - CH₂-. A fórmula geral dos ANs é R(CH₂)_nCOOH, onde R é um ciclopentano, ou ciclo hexano (HANNESETT, 2012) (GRUBER, 2012) (DIAS, 2014). Os ácidos de alta massa molar podem ser bicíclicos (12 < n 20), ou até mesmo policíclicos. Os monocíclicos e bicíclicos, em geral, são encontrados em frações mais leves do petróleo (BARROS, 2017). Em frações mais pesadas, os sistemas de anéis naftênicos ocorrem combinados a grupos aromáticos, formando sistemas aromáticos-naftênicos, possuindo vários substituintes alquilas (BARROS, 2017). Quando não destilados, estes ácidos são escuros, mas, quando refinados, tornam-se líquidos viscosos e transparentes (GRUBER, 2012). Possuem baixa volatilidade, são quimicamente estáveis e atuam como surfactantes naturais, além de possuírem odor característico devido aos compostos sulfurados que permanecem mesmo após o processo de extração (QIAN, 2001) (GAO, 2010).

Apesar de representarem menos de 3% em massa do petróleo, a presença desses ácidos atribui um expressivo impacto na produtividade e valor econômico do petróleo, uma vez que, sob certas condições, pode favorecer a formação de emulsões e

precipitar na forma de sais metálicos (naftenatos) durante os sistemas de produção de petróleo (BARROS, 2017).

Os ANs são considerados os principais responsáveis pela corrosão naftênica que ocorre em linhas de transferência de massa e calor, nas seções de entrada e refluxo de colunas (a pressão atmosférica e a vácuo) e nos condensadores das unidades de destilação das refinarias (GRUBER, 2012) (CLEMENTE, 2005).

Os danos causados pela corrosão naftênica durante a etapa de refino não são um problema novo para indústria do petróleo. A literatura relata que este tipo de ataque foi descrito pela primeira vez em 1920 (TURNBUN, 1998) (SLAVCHEVA, 1999). Desde então, a busca por soluções para superar esses problemas tornou-se um desafio constante para comunidade científica. Poucos estudos foram publicados sobre corrosão naftênica de 1930 até 2000. Porém, a partir de 2001, quando preço do barril saiu de uma grande baixa e voltou a subir, o número de publicações envolvendo esse tema aumentou de 100 para 377, conforme ilustra a Figura 5 a seguir (BACON, 2004).

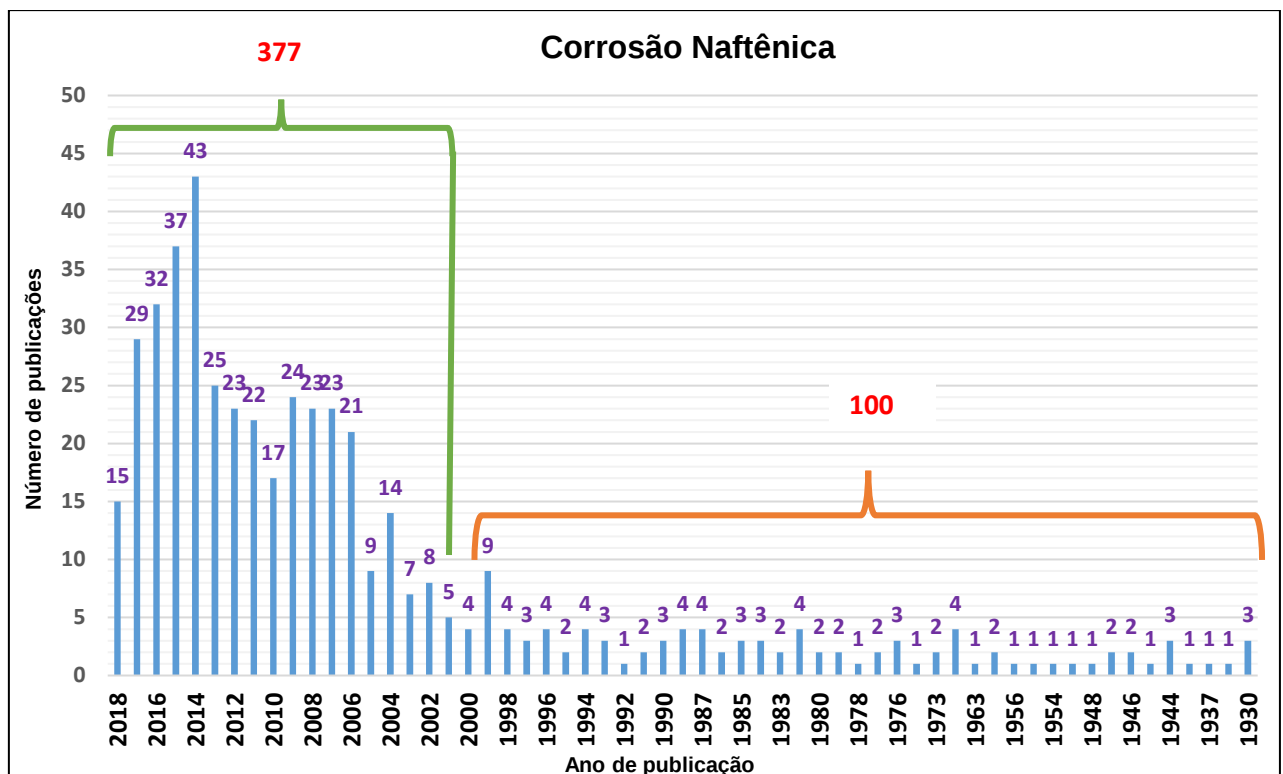


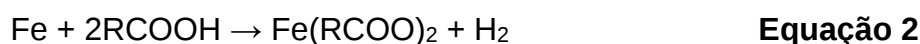
Figura 5: Número de publicações desde 1930 pesquisadas com o termo *naphthenic corrosion*

*segundo trimestre de 2018 - Fonte: Compendex

O aumento do número de estudos envolvendo este tema é importante, pois a corrosão é um fenômeno destrutivo e, se não combatido adequadamente, pode provocar um alto custo à economia e à sociedade. Estudos estimam que estes custos podem chegar até 5% do PIB em vários países (ALMEIDA, 2005, GROYSMAN E BRODSKY 2006).

Apesar de o número de publicações envolvendo os ANs ter aumentado a partir de 2001, o mecanismo de ataque desses ácidos orgânicos sob superfície metálica ainda não é totalmente compreendido pela comunidade científica (GRUBER, 2012) (ALVISI, 2011).

A literatura registra que o mecanismo de corrosão naftênica pode ser descrito de acordo com as equações químicas a seguir (GRUBER, 2012) (JIN, 2015).



Analisando a Equação 2, é possível perceber que o ataque do ANs diretamente no aço forma o naftenato, sal solúvel no óleo. Devido à elevada solubilidade dos naftenatos no óleo, a superfície metálica torna-se novamente vulnerável aos ataques de outros compostos corrosivos, como mostrado pela Equação 3. O ácido sulfídrico (H_2S) ataca o metal, formando sulfeto de ferro (FeS) que é insolúvel no óleo e, por isso, se agrega à superfície metálica, formando uma fina camada de proteção no metal, desde que a concentração de enxofre no óleo esteja entre 2 a 3 wt %.² Todavia, por meio da Equação 4, percebe-se que, além de reagirem com o metal, os compostos sulfurados também reagem com os naftenatos em uma reação que regenera os ANs, reiniciando o processo de corrosão descrito na Equação 2 (GRUBER, 2012) (TURNBUN, 1998) (JIN, 2015).

A literatura relata que fatores como a temperatura de trabalho, o número de acidez total, o teor de enxofre e o tipo de material de construção podem influenciar o processo de corrosão naftênica (SLAVCHEVA, 1999). Além disso, a estrutura e a massa molecular dos ANs presentes no petróleo também influenciam no tipo e na extensão da corrosão (LEWIS, 2000). O número de acidez total (NAT) é uma medida internacionalmente aceita para descrever o conteúdo de ácidos totais no petróleo, é

definido como a quantidade de KOH (em mg) necessária para neutralizar uma grama de amostra de petróleo (ASTM D664, 2009). Estima-se que cada unidade de NAT corresponda a uma depreciação de US\$ 0.50 no valor de mercado do petróleo, independentemente de outros fatores (BACON, 2004). Em 2009, Smith e colaboradores estudaram o efeito do tratamento térmico sobre espécies orgânicas ácidas, e observaram que o número de acidez total dos produtos líquidos do resíduo de vácuo diminui com o aumento da temperatura de tratamento de 4,13 a 300°C para 1,46 mg KOH·g⁻¹ a 400°C, indicando a decomposição do ácido carboxílico. Em 2013, Yang e colaboradores submeteram um petróleo com NAT elevado a um tratamento térmico com temperaturas de 300 a 500°C, e também observaram a redução do NAT para temperaturas a cima de 350°C. Além disso, eles analisaram os produtos de degradação térmica por espectrometria de massas por ressonância ciclotrônica de íons com transformação de Fourier acoplada à ionização por *electrospray* no modo negativo, ESI(-) FT-ICR MS, e observaram que ácidos carboxílicos de cadeia longa foram craqueados, dando origem a ácidos de cadeia curta, como ácido acético, ácido propanoico e ácido butírico. Na tentativa de explicar a degradação térmica e a descarboxilação dos AN, Fu *et al.* propôs um mecanismo que envolve 3 etapas, revelando que é possível obter estruturas ácidas de cadeias menores, como mostrado na Figura 6: (1) ANs são desprotonados para produzir ânions carboxilato; (2) destabilização por ressonância e clivagem heterolítica no grupo CO₂, formando radicais alquilas carregados negativamente; e (3) ligação de radicais com as espécies H⁺ e formação de hidrocarbonetos.

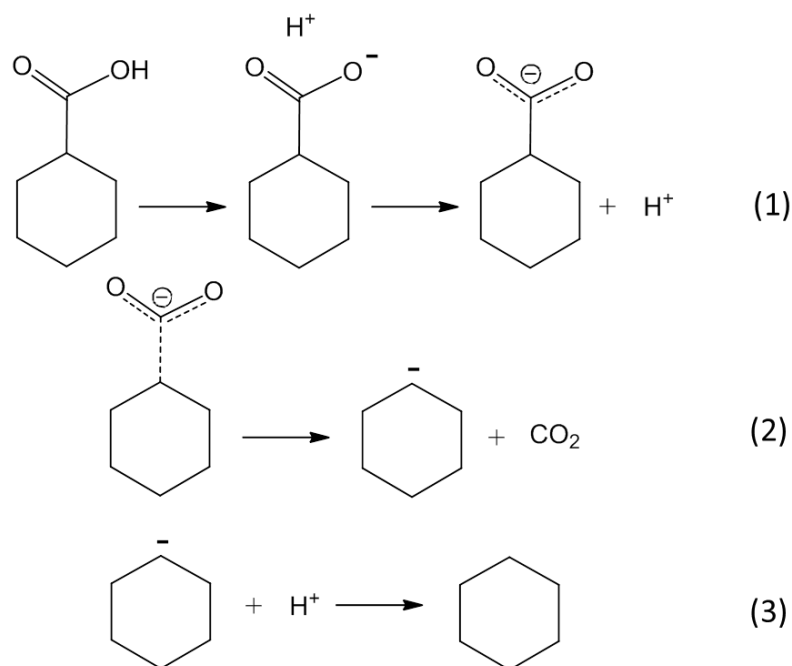


Figura 6: Mecanismo de descarboxilação térmica de ANs descrita por Fu (*et al.*) e adaptado por Barros *et al.* 2018.

Recentemente, em 2018, outro grupo de pesquisadores (BARROS *et al.*) investigou o comportamento molecular dos ANs em amostras de petróleos termicamente degradados, e propôs um possível mecanismo de descarboxilação, ao qual sugere que espécies de ANs podem ser seletivamente craqueadas e, via um rearranjo [1,4], produzirem espécies com menor número de carbonos (Figura 7).

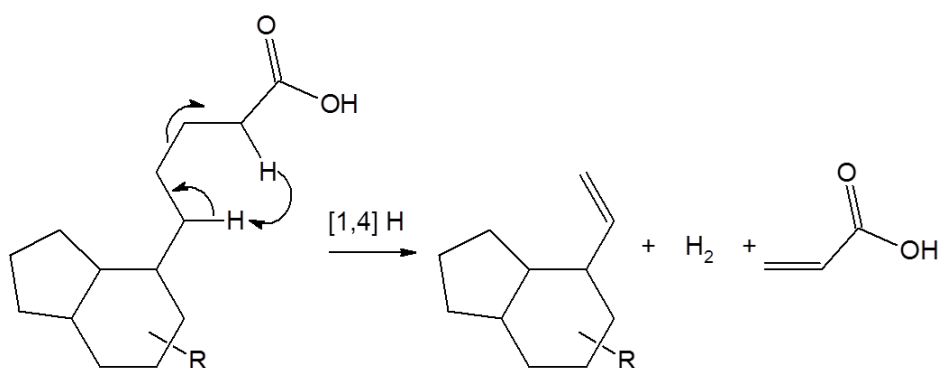


Figura 7: Mecanismo de descarboxilação térmica de ANs descrita por Barros *et al.* 2018.

Estas espécies são ácidos orgânicos fortes e provavelmente são responsáveis por problemas de corrosão no topo das torres de destilação (YANG, 2003). A acidez do petróleo pode fornecer informações importantes a respeito do processo corrosivo, porém, esse não é o único parâmetro a ser considerado para se determinar o grau de corrosividade do petróleo e o seu valor de mercado, visto que a técnica utilizada na

determinação desta propriedade está sujeita a interferentes. Sais hidrolisáveis, como cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e cloreto de amônio, podem aumentar o valor do NAT do petróleo. Slavcheva e colaboradores relataram que petróleos com mesmo número de acidez diferem substancialmente na corrosividade e, por isso, a avaliação dos processos de corrosão em termos de NAT é insuficiente (SLAVCHEVA, 1999). Em 1999, Lewis e colaboradores relacionaram a massa molecular e a estrutura dos ANs presentes no petróleo com a taxa de corrosão em aço carbono. Os autores observaram que, para uma temperatura fixa, os ácidos de menor massa molecular têm uma taxa de corrosão maior. Além disso, relataram que esta taxa diminui à medida que as estruturas do ácido se tornam mais complexas e estericamente impedidas (LEWIS, 2000). Ácidos com a carboxila estericamente impedida, ou de maior massa molecular, são potencialmente menos corrosivos (LEWIS, 2000; TOMCZYK, 2001; KIM, 2015; HSU, 2000).

Em 2014, Dias, *et al.*, utilizaram a associação de duas poderosas ferramentas analíticas, ESI(-) FT-ICR MS, e a microscopia de força atômica para analisar tanto a composição química dos ANs, a nível molecular ($C_cH_hN_nO_oS_s$), em dois diferentes petróleos, quanto ao seu poder corrosivo em aço AISI 1020. Os autores puderam perceber a alta eficiência e seletividade do processo de descarboxilação térmica quando o NAT das amostras caiu em aproximadamente 80% depois dos experimentos de degradação. Os resultados de FT-ICR MS demonstraram que espécies de ANs que permaneceram após o aquecimento possuíam DBE variando de 1-12, e número de carbono C_{15} - C_{45} . Além disso, as imagens por AFM mostraram um perfil topográfico profundamente alterado após o processo de degradação térmica, com redução da altura pico a pico, evidenciando o processo corrosivo. As imagens realizadas por microscopia indicaram, para este caso, o tipo de corrosão como pite.

De acordo com Tozzi e colaboradores, a corrosão naftênica pode ser parcialmente controlada com os *blends* de óleos (TOZZI, 2015). Um *blend* de óleos possui uma faixa de NAT de 0,5 a 1,0 mg KOH.g⁻¹. Entretanto, isto não previne a corrosão no interior das torres de destilação na faixa de 290°C a 345°C (IMPEDÂNCIA, 2011). Neste caso, devem-se utilizar aços de alta resistência contendo molibdênio, como os aços AISI 316 e AISI 317 (DIAS, 2015). Todavia, devido ao baixo custo em relação aos aços resistentes a corrosão (inoxidáveis), os aços carbono são muito utilizados na indústria de petróleo e gás. Uma das propriedades inerentes aos aços carbono é a formação de uma camada protetora como produto das reações eletroquímicas que

ocorrem na interface formada com o meio de exposição. Esta propriedade dos aços é o que torna possível a sua utilização por longos períodos, e em diversas áreas da indústria (SCHWEITZER, 2010).

As altas temperaturas empregadas nas torres de destilação de petróleo contribuem significativamente com o aumento dos danos por corrosão. Estudos empíricos indicam que a taxa de corrosão cresce 3 vezes mais a cada 55°C (IMPEDÂNCIA, 2011). Os ANs possuem ponto de ebulição que varia de 177°C a 500°C, tendendo a se concentrar nas frações mais pesadas durante a destilação. Existem casos em que o produto de corrosão não fornece proteção, e acelera a corrosão (CROLET, 1999). Os valores de NAT em um óleo geralmente estão abaixo de 3 mg KOH g⁻¹. Entretanto, óleos com um NAT maior do que 0,5 mg KOH g⁻¹ são considerados ácidos (ZEINALOV, 2009). Um aumento no valor do NAT geralmente é acompanhado de um aumento nas taxas de corrosão (FRAUCHES, 2014). Além do fato que óleos com mesmo valor de NAT apresentem taxas de corrosão diferentes, a medida do NAT não mensura apenas os ANs presentes no óleo, mas também sais hidrolisáveis como cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e cloreto de amônio, podem aumentar o valor do NAT. Na presença de composto de enxofre, filmes de sulfeto de ferro podem ser formados na superfície metálica, podendo inibir ou favorecer o processo corrosivo. O teor de enxofre (ASTM D 4294-08) indica a quantidade de enxofre total existente no óleo. Os compostos de enxofre são um dos mais importantes constituintes heteroátomos do petróleo. Os mais comuns são: tióis (mercaptanas), sulfetos, bissulfetos, sulfetos cíclicos, tiofenóis, benzotiofenóis, naftobenzotiofenóis (ELEMIKE, 2017).

As mercaptanas solúveis em hidrocarbonetos podem causar corrosão nas ligas metálicas. Os sulfetos livres, bissulfetos e tiofenóis também são corrosivos (YÉPEZ, 2005). Considerando-se todos os fatores que influem sobre o processo corrosivo, o controle para evitar ou desacelerar a corrosão tem sido o fator responsável pelos altos custos de pesquisas e desenvolvimento na indústria do petróleo.

1.2 Monitoramento da corrosão

1.2.1 Perda de Massa

Para monitorar a taxa de corrosão de materiais metálicos em meios corrosivos, frequentemente a indústria do petróleo utiliza a técnica de perda de massa. Essa técnica consiste em medir a massa inicial do corpo de prova antes de sofrer o processo corrosivo e a massa final após o processo corrosivo durante um determinado período.

Por meio do monitoramento da taxa de corrosão, é possível determinar a velocidade de desgaste sofrido por um material metálico e, conseqüentemente, estimar a provável vida útil dos equipamentos e instalações industriais (NUNES, 2007).

Normalmente, a taxa de corrosão é expressa em unidades de mm/ano, e pode ser calculada a através dos dados de perda de massa, conforme mostra a Equação 5 a seguir.

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{(K \times W)}{(A \times t \times D)}$$

Equação 5

Onde:

mm/ano = Taxa de corrosão.

$K = 8,76 \times 10^4$.

W = Variação de massa, em gramas (g), antes e após o processo corrosivo.

A = Área do corpo de prova exposto ao meio corrosivo, em cm².

t = Tempo de exposição em horas.

D = Massa específica do material do corpo de prova, em g/cm³.

Para facilitar a compreensão do processo corrosivo, a norma NACE RP 0775 classifica o processo de corrosão de acordo com as taxas de corrosão dadas na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1: Classificação do processo corrosivo de acordo com a taxa de corrosão na indústria do petróleo (STANDARD, 2005)

Classificação	Taxa de Corrosão (mm/ano)
Baixa	<0,025
Moderada	0,025-0,12
Severa	0,12-0,25
Muito Severa	>0,25

O monitoramento da corrosão é descrito como uma forma sistemática de medição da corrosão ou da degradação de um determinado componente de um equipamento para compreender o processo corrosivo e obter informações que possam ser utilizadas para o controle da corrosão (SAXENA, 2018) (SCHEMPP, 2016). Os ensaios laboratoriais são utilizados para monitorar as principais características de um certo meio corrosivo, determinar a resistência de materiais metálicos à corrosão e, assim, indicar qual tipo liga metálica é mais adequada para ser exposta ao meio corrosivo em questão (NUNES, 2007). Várias técnicas têm sido utilizadas no estudo dos processos corrosivos. Dentre estas, destacam-se as técnicas eletroquímicas, microscópicas e a perda de massa, sendo esta última, descrita pela norma ASTM G31 72. Segundo essa norma, a taxa de corrosão de uma substância sobre um metal ou liga metálica pode ser estimada por meio do uso de corpos de prova que são utilizados para monitorar a perda de massa interna dos dutos que transportam petróleo (JIN, 2017) (HUANG, 2006) (JIN, 2018).

Em 2015, Jin e colaboradores utilizaram a técnica de perda de massa associada à microscopia para estudar o processo corrosivo em aço carbono e 5Cr. Padrões de ANs com NAT de $3,5\text{mg de KOH.g}^{-1}$ e compostos sulfurados foram empregados para simular a corrosão por petróleo bruto. Neste trabalho, os corpos de prova foram colocados em meio corrosivo a 316°C em 24H. Em seguida, a taxa de corrosão foi calculada, correlacionando-a com as características da camada de FeS, formada através da reação entre H_2S e Fe, com suas propriedades protetoras. Os resultados obtidos por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão associada a espectroscopia de energia dispersiva de raios X revelaram que, quando os ANs estavam presentes na solução, foi encontrada uma camada de óxido de ferro no aço 5Cr. Esta camada, composta por magnetita, foi importante para manter a proteção contra a corrosão por ácido naftênico.

Num segundo trabalho sobre corrosão, Jin e colaboradores, em 2018, investigaram o processo corrosivo em aço carbono 106 a partir do uso de 4 moléculas modelo de ANs mistura de ANs comercial e composto de enxofre de forma isolada e combinada. Os experimentos de corrosão foram conduzidos em uma mini autoclave de fluxo contínuo operando a 343°C durante 24H. As soluções preparadas tiveram um ajuste do NAT igual a $3,5\text{ mg de KOH.g}^{-1}$. A taxa de corrosão foi monitorada por perda de massa, e os produtos de corrosão avaliados por MEV/EDS. Os autores observaram que nenhum dos padrões de ácido isolado foi capaz de formar uma camada de óxido

sobre a superfície do aço, e a TC calculada para os corpos de prova expostos somente a esses ácidos foi muito severa, em torno de 0,7mm/ano. Entretanto, quando combinados, ácido e enxofre, formaram uma camada protetora constituída por FeO sob uma camada constituída por FeS. A Figura 8 ilustra o mecanismo de corrosão naftênica e a formação das camadas proposto pelos autores. De acordo com os pesquisadores, os compostos de enxofre e os ANs atravessam a camada externa de sulfeto de ferro através de lacunas e rachaduras. Simultaneamente, os ANs corroem o aço, conforme a Equação 2 descrita anteriormente. Por baixo da camada espessa de sulfeto de ferro, uma camada de fina de magnetita é formada por meio da decomposição do naftenato de ferro. Essa camada interna é mais fina porque o excesso de compostos de enxofre consome o naftenato de ferro e diminui a formação de magnetita (JIN, 2018).

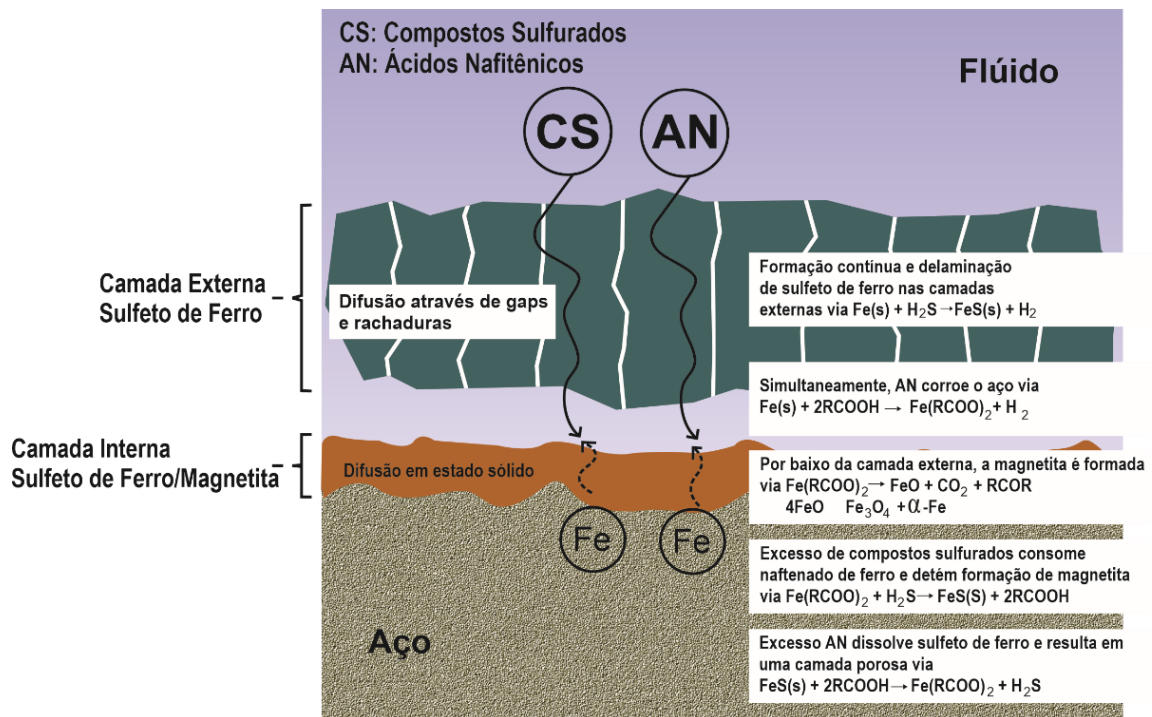


Figura 8: O mecanismo de corrosão naftênica e a formação das camadas. Fonte: Jin, 2018

Técnicas de análise de superfícies são imprescindíveis para identificar os produtos de reação que, muitas vezes, se aderem à superfície de um material metálico quando este é exposto a um meio de ataque corrosivo (TOZZI, 2015; DOMINGOS, 2018). Métodos como espectroscopia de impedância eletroquímica, espectroscopia Raman, infravermelho, microscopia óptica, eletrônica e de força atômica, quando aplicados conjuntamente, fornecem informações cada vez mais completas a respeito do

processo corrosivo ocasionado pelos ANs em tubulações, dutos, peças e equipamentos das refinarias de petróleo (CAINES, 2013; SVISHCHEV, 2013; TOZZI, 2015).

1.3 PETRÓLEO

O início da busca pelo petróleo na sociedade moderna data de 1859 quando os Estados Unidos da América (EUA) iniciaram o processo de exploração comercial logo após a descoberta de um poço, feita por Drake, na Pensilvânia (THOMAS, 2001). O resultado da destilação do petróleo em produtos que substituíram o querosene para iluminação foi o estopim para exploração e do petróleo como um produto comercial. Mais tarde, a invenção de motores movidos a gasolina e a diesel alavancou ainda mais esta indústria, pois os derivados do petróleo começaram a gerar lucro. Tal fato motivou a multiplicação de poços até o final do século XIX. Até 1945, o petróleo produzido era proveniente dos EUA, maior produtor, seguido de Venezuela, México, Rússia, Irã e Iraque. Todavia, a intensa atividade exploratória, utilizando novas técnicas de exploração somadas ao pioneirismo marítimo, contribuiu para a perda da hegemonia norte-americana na produção e exploração do petróleo (PEREIRA, 2013) (DIAS, 2014).

A década de 60 foi marcada pelo consumo desenfreado devido ao excesso de produção e aos baixos custos de mercado. Além disso, a descentralização da produção de petróleo foi reafirmada pelas expressivas reservas de petróleo e gás no Oriente Médio e na então União Soviética. Nos anos 70, ocorreram grandes descobertas no mar do Norte, no México e em países do terceiro mundo. A geoquímica orgânica avançou e proporcionou melhor compreensão das áreas de formação e migração do petróleo. Nas décadas de 80 e 90, avanços tecnológicos diminuíram os custos da exploração e produção em cerca de 60%, criando, assim, um novo ciclo econômico para indústria petrolífera. Dessa forma, ao longo do tempo, o petróleo foi se impondo como fonte de energia, e fundamental às facilidades e comodidades da vida moderna (THOMAS, 2001) (PEREIRA, 2013) (DIAS, 2014).

A história do petróleo no Brasil se iniciou em 1858, quando o marquês de Olinda assina o decreto nº2.266, concedendo a José Barros Pimentel o direito de extrair barro betuminoso para produzir querosene em terrenos da Bahia (THOMAS, 2001). Porém, somente em 1897 foi perfurado o primeiro poço com o objetivo de encontrar petróleo

no Brasil. Em 1919, foi criado o Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil, que perfurou, sem sucesso, 63 poços nos estados do Pará, Alagoas, Bahia, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Em 1938, sob jurisdição do Departamento Nacional de Produção Mineral, iniciou-se o processo de perfuração do poço DNPM-163 em Lobato, Bahia. O poço foi perfurado com uma sonda rotativa, e encontrou petróleo a uma profundidade de 210 metros (THOMAS, 2001). Apesar de ter sido considerado antieconômico, os resultados do poço foram de grande importância para o desenvolvimento das atividades petrolíferas no país. Até 1939, aproximadamente 80 poços foram perfurados (THOMAS, 2001). No governo de Getúlio Vargas, 1953, foi instituído o monopólio estatal do petróleo com a criação da Petrobras, que marcou o ponto de partida definitivo nas pesquisas do petróleo brasileiro. Desde que foi criada, a Petrobras já descobriu petróleo em vários estados da federação, e, a cada década, novos campos são descobertos. A produção de petróleo no Brasil cresceu de $750\text{m}^3.\text{dia}^{-1}$ para $182000\text{m}^3.\text{dia}^{-1}$ no final da década de 70, devido aos contínuos avanços tecnológicos de perfuração e produção na plataforma continental (THOMAS, 2001). Em 2006, com o início das operações da FPSO (*Floating Production Storage Off loading*) P-50 na bacia de Campos, o Brasil se tornou autossuficiente na produção de petróleo. Em 2011, a produção nacional de petróleo aumentou 2,5%, ultrapassando a marca de 768,5 milhões de barris, o que situou o país na 13ª posição no ranking mundial de produtores de petróleo. Em 2013, foram perfurados 608 poços, 25,4% a menos que em 2012, sendo que a produção nacional diminuiu 2,1%, média de 2,02 milhões de barris por dia, quando comparado à média de 2,07 milhões de barris por dia em 2012 (ANP). Nos últimos 10 anos, o crescimento médio da produção brasileira foi de 4,2%, sendo o estado do Rio de Janeiro o responsável por 74% da produção total. Segundo a agência nacional do petróleo é preciso destravar o potencial petrolífero brasileiro pois, mesmo sendo este um país de grandes dimensões continentais, possui apenas 30.000 poços perfurados contra 60.000 na Argentina e 4 milhões nos EUA (ANP, 2018).

No estado do Espírito Santo, as pesquisas em petróleo só tiveram início em 1957, com o deslocamento de uma equipe de pesquisa para São Mateus. O primeiro poço foi perfurado em Conceição da Barra dois anos após o início das pesquisas no estado. Todavia, não se obteve êxito na descoberta de petróleo neste município (PEREIRA, 2013). Em 1967, descobriu-se pela primeira vez petróleo em solo Espírito Santense, em São Mateus. Dois anos depois, foi descoberto o primeiro campo que apresentou

condições de produção comercial. Na década de 70, no campo de Cação, foi descoberto o primeiro poço no mar que apresentava condições de produção comercial. Na década de 80, o estado do Espírito Santo alcançou a marca de produtiva de 24.984 barris de petróleo por dia, recorde que se estendeu até o ano de 2001. No ano de 2006, teve início o processo de extração experimental de óleo da camada do Pré-sal, no Campo de Jubarte, Sul do Estado. E em 2006, a Petrobras anunciou oficialmente o início da produção comercial na camada do Pré-sal no Espírito Santo, no campo de Cachalote. A partir de então, o Estado do Espírito Santo se tornou destaque na produção de petróleo e Gás natural no Brasil, e, graças às descobertas realizadas, se tornou a segunda maior província petrolífera do país, possuindo campos petrolíferos tanto em terra como em mar, com águas rasas, profundas e ultra profundas.

O petróleo é definido como uma mistura complexa de compostos orgânicos que se acumularam em depósitos subterrâneos por milhares de anos. Estes compostos podem ser classificados em quatro grandes grupos: hidrocarbonetos saturados (cíclicos, parafinas e naftênicos), hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos (TISSOT, 1984). Elementarmente, o petróleo é constituído por carbono (80 a 90%), hidrogênio (10 a 15%), oxigênio (4%), enxofre (5%), nitrogênio (2%) e traços de metais como níquel e vanádio. Porém, para facilitar a compreensão e o estudo, normalmente a composição do petróleo é expressa em termos da proporção de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (Figura 9).

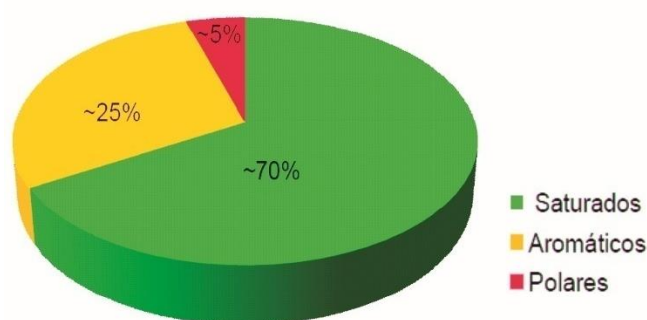


Figura 9: Composição do petróleo com as respectivas porcentagens dos compostos que o constituem. Fonte: Adaptado de Vaz, B.G. 2011. (VAZ, 2011)

Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são substâncias orgânicas constituídas apenas por carbono e hidrogênio, e são classificados em parafínicos, naftênicos e aromáticos (DUSTAN,1950). Os parafínicos são saturados e possuem cadeia linear ou ramificada; já os naftênicos são saturados e contêm um ou mais anéis não aromáticos, e cada um dos anéis pode apresentar cadeias parafínicas. Os aromáticos contêm no mínimo um anel aromático, como benzeno e fenantreno, os quais podem estar ligados a anéis naftênicos e cadeias parafínicas. A relação entre a massa molar e os hidrocarbonetos parafínicos presentes no petróleo é inversamente proporcional. Sendo assim, quanto maior a massa molar e o ponto de ebulição do petróleo, menor será a quantidade de hidrocarbonetos parafínicos presente em sua composição (SPEITH, 2001). Por conseguinte, a relação entre os hidrocarbonetos naftênicos e a massa molecular do petróleo é diretamente proporcional. Logo, quanto maior for a sua massa molar, maior será a quantidade de hidrocarbonetos naftênicos presentes em sua constituição. Os hidrocarbonetos aromáticos contêm cadeias parafínicas, anéis naftênicos e anéis aromáticos lado a lado. Estes compostos podem ser encontrados em frações de petróleo com baixa massa molar e ponto de ebulição. (CLEMENTE, 2005).

Compostos Polares (N, S e O)

Os não-hidrocarbonetos, também denominados compostos polares, são substâncias orgânicas que além de carbono e hidrogênio, também possuem nitrogênio, enxofre, oxigênio e espécies metálicas, tais como vanádio, níquel e cobre, em sua constituição. Podem ser subdivididos em compostos nitrogenados, oxigenados e compostos de enxofre, sendo este último o mais abundante no petróleo.

Compostos nitrogenados

Os compostos nitrogenados são encontrados em baixa concentração no petróleo. Todavia, mesmo em porcentagem de até 2%, estes compostos estão associados ao envenenamento de catalisadores de craqueamento, desativação de catalisadores devido à formação de coque e formação de goma em óleos combustíveis. Estes compostos são classificados em básicos e não básicos. Piridinas, determinados pirróis, aminas primárias, N-alquilindóis e alquil-aril- aminas são grupos que

representam os compostos nitrogenados básicos e os indóis, carbazóis, as porfirinas e determinados pirróis são exemplos de grupos que representam os compostos nitrogenados não básicos (Figura 10).

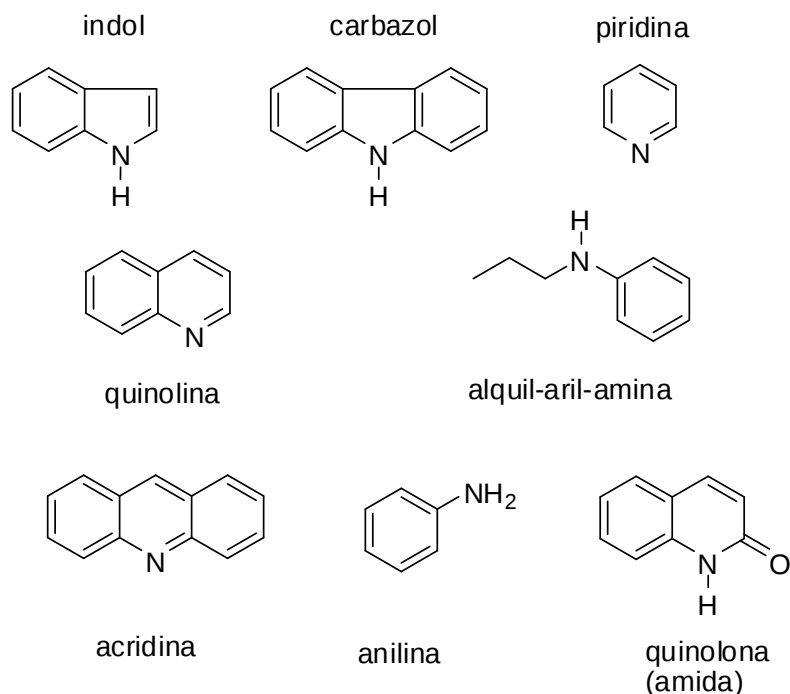


Figura 10: Exemplos de alguns compostos nitrogenados encontrados no petróleo. Fonte: Simas, R.C. 2010 *apud* VAZ, B.G. 2011 (SIMAS, 2010).

Compostos de Enxofre

Os compostos de enxofre são encontrados em maior porcentagem no petróleo quando comparados aos compostos nitrogenados, com uma faixa de 0,05% até 4% em peso.

²Compostos sulfurados podem ser divididos em cinco principais classes: tióis, sulfetos, dissulfetos, sulfóxidos, e tiofenos, sendo esta, a mais abundante no petróleo. As estruturas químicas de alguns compostos pertencentes a esta classe são apresentadas por meio da Figura 11.

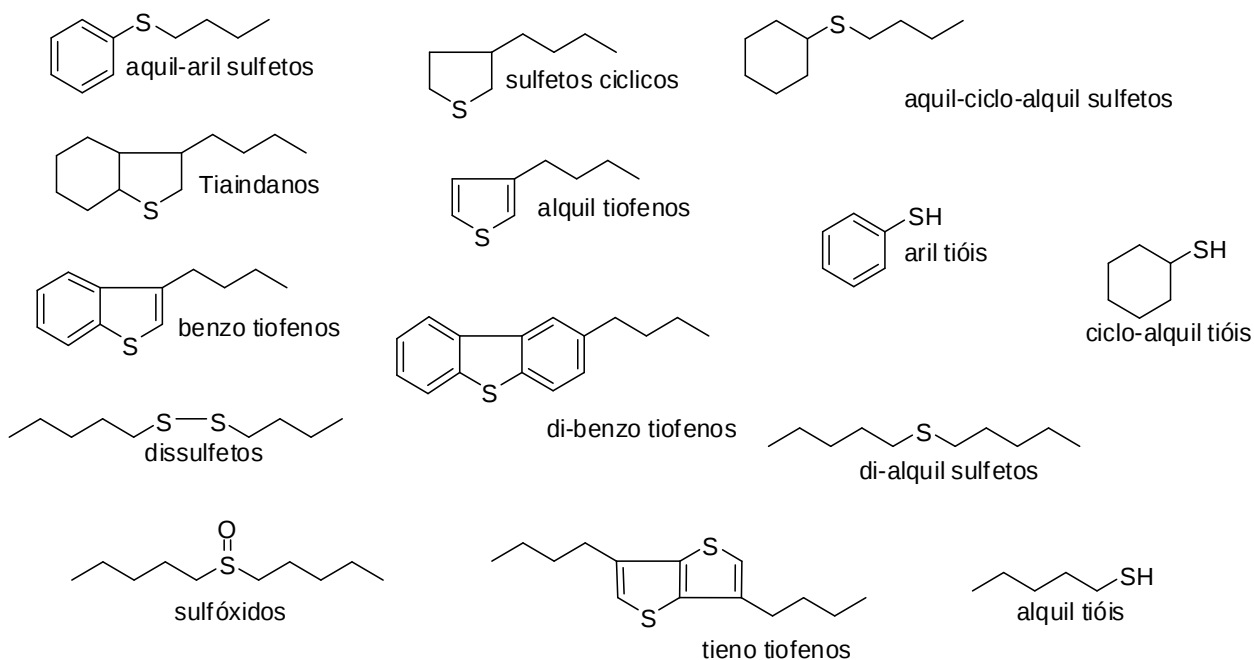


Figura 11: Exemplos de alguns compostos de enxofre encontrados no petróleo. Fonte: Simas, R.C. 2010 *apud* VAZ, B.G. 2011.

Estes compostos estão distribuídos ao longo de toda cadeia produtiva do petróleo e, geralmente, quanto maior a densidade do petróleo, maior será seu teor de enxofre. Os compostos sulfurados, além de concorrerem para aumentar a estabilidade das emulsões, também são considerados os principais responsáveis por causar corrosão em equipamentos, envenenamento de catalisadores e emitir poluentes atmosféricos na indústria petroquímica (RODGERS,1998).

Compostos oxigenados

Os compostos oxigenados são encontrados no petróleo, majoritariamente na forma de ácidos carboxílicos e fenóis. Os ANs apresentam em torno de 0,1 a 2% em quantidade do total dos compostos do petróleo. Os ANs são formados no óleo por meio da degradação bacteriana em hidrocarbonetos. As bactérias atacam os hidrocarbonetos parafínicos, formando principalmente compostos com anéis naftênicos e compostos aromáticos de cadeia curta (GRUBER, 2012). De um modo geral, estes compostos tendem a se concentrar nas frações mais pesadas e são responsáveis pela acidez e coloração (ANs) e odor (fenóis), formação de gomas e corrosividade das frações do petróleo. Por meio da figura 12, é possível observar algumas possíveis estruturas de compostos oxigenados encontrados no petróleo.

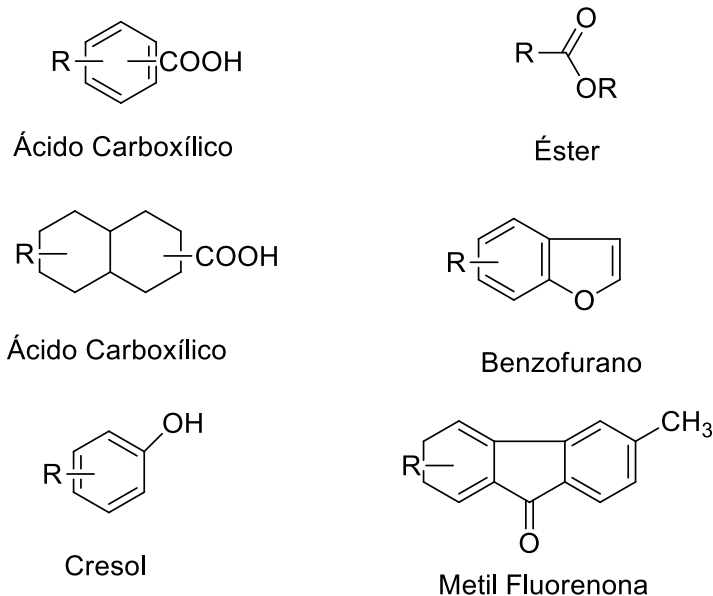


Figura 12: Ilustração de compostos oxigenados encontrados no petróleo.

1.4 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO

Tendo em vista a complexidade dos compostos que constituem o petróleo, existem parâmetros que são estipulados pela *American Society for Testing and Materials ASTM*, para determinar suas características intrínsecas que dependem da origem e histórico de evolução do petróleo, e propriedades extrínsecas que dependem da contaminação do petróleo pela água de formação. Dentre todos os parâmetros de caracterização, podemos citar principalmente a densidade ($^{\circ}\text{API}$), curva de destilação, viscosidade, número de acidez total, teor de enxofre.

1.4.1 Densidade ($^{\circ}\text{API}$)

O grau API é uma escala hidrométrica elaborada pelo *American Petroleum Institute* – API, em conjunto com a *National Bureau of Standards*, utilizada para medir a densidade relativa do petróleo. De acordo com esta escala, quanto maior a densidade do óleo, menor será seu grau API, e quanto menor a densidade do óleo, maior será seu $^{\circ}\text{API}$ (ASTM D7042). A densidade do óleo é calculada a partir da seguinte Equação:

$$API = \left(\frac{141,5}{d_{60}} \right) - 131,5 \quad \text{Equação 6}$$

* d_{60} é a densidade relativa a 60°F, em relação a densidade da água a 60°F.

Na tabela 2 a seguir é apresentada a classificação do petróleo segundo a *American Petroleum Institute* (°API).

Tabela 2: Classificação do Petróleo de acordo com °API

Classificação do Petróleo	Densidade (<i>d</i>) Kg/m ³	°API
Petróleo leve	< 870	> 31,1
Petróleo médio	870 a 920	22,3 a 31.1
Petróleo pesado	920 a 1000	10 a 22.3
Petróleo extrapesado	> 1000	< 10

1.4.2 Curva de destilação

Cada petróleo possui uma curva de destilação característica. Assim, os compostos do petróleo são separados conforme sua diferença de volatilidade. Haja vista que petróleos com elevado teor de carbono possuem maior ponto de ebulição, pois hidrocarbonetos com maior massa molecular têm maior ponto de ebulição do que os hidrocarbonetos com menor massa molecular. Por meio de uma curva de destilação, pode-se observar a temperatura de ebulição e o volume obtido dos destilados provenientes do petróleo. Esta curva é obtida por meio de metodologias consolidadas pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM D28-92).

1.4.3 Viscosidade

A viscosidade mede a resistência de um fluido ao escoamento. A viscosidade absoluta é definida como a força por unidade de área requerida para manter um fluido em velocidade constante em um determinado espaço. Dessa forma, quanto maior a viscosidade do petróleo, menor será sua velocidade de escoamento e, conseqüentemente, mais energia deverá ser empregada para se fazer o seu arraste. A viscosidade do petróleo é obtida por meio de metodologias consolidadas pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM D7042-04).

1.4.4 Número de Acidez Total

A acidez do petróleo e seus derivados é controlada pelo número de acidez total que segue a metodologia descrita na norma ASTM D 664-09. O número de acidez total determina a quantidade de ácidos presentes no óleo por meio do consumo de hidróxido de potássio (KOH) em miligramas, necessário para neutralizar um grama do produto. A norma ASTM D 664-04, que descreve uma titulação potenciométrica,

determina a quantidade total de ácidos no óleo, sejam eles ANs, graxos ou inorgânicos. A acidez do petróleo é considerada elevada se a mesma estiver acima de 0,5 mg de KOH g⁻¹ (ASTM D664).

1.4.5 Teor de enxofre

A análise do teor de enxofre no petróleo é feita de acordo com a norma ASTM D4294 (ASTM D4294). Este método de ensaio abrange a determinação do enxofre total de petróleo e produtos derivados do petróleo que são monofásicos e qualquer líquido em condições ambientes, liquidificável com aquecimento moderado, ou solúvel em solventes de hidrocarbonetos. Estes materiais podem incluir o combustível diesel, querosene de aviação, querosene, óleo destilado, nafta, óleo residual, óleo lubrificante base, óleo hidráulico, óleo cru, gasolina sem chumbo, gasolina com álcool, biodiesel e de produtos petrolíferos similares. Este método de ensaio proporciona uma medição rápida e precisa de enxofre total em petróleo e produtos petrolíferos com um mínimo de preparação da amostra. O tempo de análise é de 5 minutos por amostra. Neste teste, a amostra é colocada sob um feixe emitido a partir de um tubo de raios-X. A radiação-X característica de cada medida e a contagem acumulada são comparadas com as contagens a partir de amostras de calibração previamente preparadas para obter a concentração de enxofre em wt % (porcentagem em massa). Um mínimo de três grupos de amostras de calibração são necessárias para abranger cada faixa de concentrações: **i)** 0,0-0,1 wt %; **ii)** 0,1 a 1,0 wt % e **iii)** 1,0 a 5,0 wt % de enxofre.

1.4.6 Teor de sais e água

No petróleo, o sal pode se encontrar dissolvido ou na forma de sólidos suspensos na água em emulsão com o óleo. O teor de sal e areia contidos no óleo cru interfere diretamente no processamento e refino do petróleo, pois estes agregados formam depósitos, provocam corrosão e afetam o desempenho de catalisadores nas unidades de conversão da refinaria. Para retirar os sais do petróleo, adiciona-se água ao mesmo, com a finalidade de particioná-los entre a fase óleo e a fase água. Em seguida, adiciona-se desmulsificante para retirar a água. O teor de sais no petróleo é obtido por meio de metodologias consolidadas pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM D 6470).

1.5 Microscopia

Desde a antiguidade, povos como gregos, egípcios e romanos tentavam reforçar a visão com o auxílio de dispositivos ópticos, como pedaços de cristais de rochas talhados e polidos, usados como lentes. No século XIII, Alejandro Spina divulgou o segredo e a construção da fabricação de lentes corretivas. A partir do século XIV, as lentes começaram a ser usadas comumente para corrigir defeitos de visão e como dispositivos de aumento. Os primeiros estudos científicos datam do século XVII, conduzidos por Johanes Kleper, que estudou os fenômenos óticos e a formação de imagens no olho (DAVIDAD, 2007) (MARCHI, 2005). Neste século, surgiu o microscópio composto, constituído de uma lente objetiva e de uma ocular, e, no ano de 1625, Giovanni Faber cunhou o termo microscópio. O uso do microscópio atingiu seu apogeu com Antonie Van Leewwnhoek, que é considerado o primeiro verdadeiro microscopista. Seu microscópio era dotado de apenas uma única lente de vidro, permitindo um aumento de até 300 vezes. Com este instrumento, Leewwnhoek estudou formas e comportamentos de microrganismos, glóbulos vermelhos e constatou a existência dos espermatozoides. Em 1655, Robert Hooke utiliza o microscópio composto para descrever pequenos poros e secções de rolhas, que chamou de “células”. Em seu microscópio, Hooke incorporou o ajuste fino, e inseriu mais uma lente. Após o aprimoramento os microscópios ficaram constituídos por dois sistemas de lentes cristal (oculares e objetivas), que eram capazes de produzir ampliações de 10 até 1000 vezes, e revelar detalhes de até $0,2\mu\text{m}$. Esta limitação na ampliação é imposta pela natureza de propagação da luz, pois esta não segue exatamente a trajetória de um raio, ao contrário, as ondas de luz viajam através de um sistema óptico por uma variedade de rotas ligeiramente diferentes, de forma que interferem umas nas outras e causam efeitos de difração óptica (ELEMKE, 2017) (YÉPEZ, 2017).

1.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica microscópica bastante utilizada na caracterização detalhada de materiais. Nesta técnica, um feixe de elétrons é utilizado para se obter imagens de amostras com elevada ampliação. Um microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons, utilizados em microscópio óptico convencional, o que aumenta a resolução da

imagem. De Broglie, em 1925, mostrou que o comprimento de onda de um elétron é função de sua energia. A energia pode ser comunicada a uma nova partícula carregada por meio de um campo elétrico acelerador. Assim, sob uma voltagem suficientemente grande, elétrons com comprimento de onda extremamente pequenos, e, portanto, com poder de resolução potencialmente alto, como uma fonte de iluminação, podem ser produzidos. Além disso, devido às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos e então formar imagens com alta resolução, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas. O MEV permite um aumento de 300.000 vezes na imagem, e pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e a identificação de elementos químicos de uma amostra sólida (DUARTE, 2003).

- Princípio de Funcionamento

O princípio de funcionamento de um MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície de uma amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe de elétrons pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação e o registro dos resultados por meio fotográfico, magnético ou eletrônico. O MEV convencional é composto por uma coluna óptico-eletrônica, adaptada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo, conforme mostra a Figura 13 a seguir (NUNES, 2007).

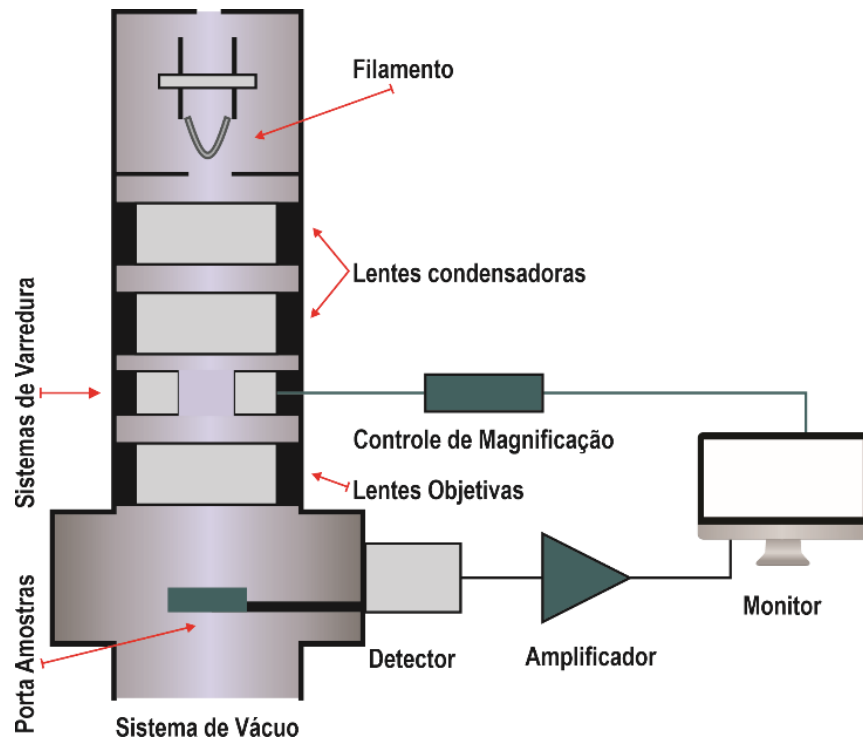


Figura 13: Esquema de um microscópio eletrônico de varredura (MEV)

1.5.2 Microscopia de Força Atômica

As pesquisas com microscopia de ponta de prova foram iniciadas em 1982, através da invenção do Microscópio de Tunelamento (*Scanning Tunnelling Microscopy*), por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, da *International Business Machines Corporation*, IBM. Por meio deste microscópio, foi possível observar a imagem de nuvens eletrônicas de átomos individuais de superfícies condutoras. Quatro anos mais tarde, Gerd, Binnig e Quate inventaram o microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscopy*- AFM), enquanto buscavam medir pequenas forças entre partículas de tamanho próximo ao de um único átomo em superfícies não condutoras (BUTT, 2005) (ARRIBART, 2000). O microscópio de força atômica opera utilizando uma combinação dos princípios do microscópio de varredura por tunelamento e o perfilômetro. No AFM, uma ponta com raio entre 50 e 100 nm varre a superfície da amostra por meio de um mecanismo piezelétrico que permite o contato entre a ponta e a superfície sob uma força ou altura constante. A técnica de microscopia de força atômica se baseia no princípio de tocar a superfície da amostra com uma ponta para aferir propriedades como dureza, elasticidade e rugosidade a respeito da mesma. O microscópio de força atômica consiste em uma sonda, presa na extremidade de uma alavanca, denominada

cantilever, um sistema de detecção, laser e fotodiodo, um sistema de movimentação, cerâmicas piezelétricas, e um sistema de controle, software e hardware, tal qual ilustra a Figura 14. O cantilever pode ter formato piramidal ou cônico, e pode ser revestido de materiais como platina ou ouro para torná-la condutora. No momento da análise, uma ponta fina se aproxima da superfície da amostra, e então surge uma interação decorrente das forças entre ambos. O cantilever responde à força exercida sobre ele se deformando, e essa deformação é determinada pelo feixe do laser, que incide sobre o cantilever, e pelo fotodiodo, que coleta o sinal do feixe refletido e o transmite para o sistema de controle, que comanda o processo de varredura. O sistema de movimentação é responsável por posicionar a ponta do cantilever em relação à amostra (HERRMAN,1997).

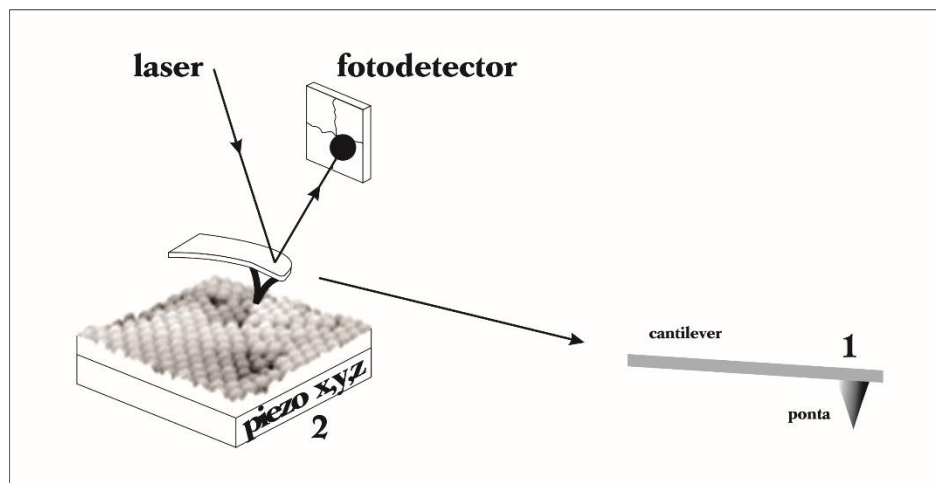


Figura 14: Esquema básico de um microscópio de força atômica. 1-sonda; 2-cerâmicas piezelétricas. Fonte: Adaptado de SANTOS, D.F.A.; 2008.

1.5.3 Modos de Varredura

Os modos de operação de varredura no microscópio de força atômica podem ser contato (também denominado modo estático), contato intermitente e não contato, (Figura 15). No modo contato, a sonda permanece em constante contato com a superfície da amostra e as interações ponta-amostra se associam com uma força constante. Devido à atuação da ponta, a natureza das interações entre a sonda e superfície da amostra pode ser avaliada. O valor da força é calculado por meio da Lei de Hooke, Equação 7. Esta Equação relaciona a força (F), a constante de força (k) e a deflexão sofrida pela ponta (Z). Geralmente, os valores da constante de força variam

entre 0,01-1,0 N/m. No caso do modo contato, as velocidades de varredura são maiores, todavia, há possibilidade de que a superfície da amostra possa ser deformada. É importante ressaltar que este modo de operação é o único que permite a obtenção de uma resolução atômica (JIN, 2017).

$$F = -K.Z$$

Equação 7

No modo de operação contato intermitente, a ponta oscila nas proximidades de seu valor fundamental de ressonância. Um componente piezoelétrico, presente acima da ponta, é empregado para se ajustar à amplitude de oscilação da sonda que varre toda a superfície. São medidos os desvios na frequência de oscilação ou da amplitude da oscilação, graças ao estabelecimento das interações entre a sonda e a superfície do material, e com relação aos tipos dos materiais presentes na amostra (REZENDE, 2009). Este modo é mais brando que o modo de contato, pois a sonda não é arrastada ao longo da superfície da amostra, exigindo mais tempo para realização da digitalização da imagem, além de proporcionar maior resolução lateral do que no caso do modo contato. No modo de operação não contato, a ponta oscila ao longo de um valor ligeiramente maior ao de sua frequência de ressonância, sendo que o valor associado a essa frequência é reduzida quando a ponta se aproxima da superfície. Quando as forças associadas com a interação entre a o material e a ponta passam a influenciar nas medidas. A distância média entre a ponta e amostra é medida quando a frequência de oscilação ou a amplitude é mantida constante, podendo ser obtida uma imagem da superfície (SHAH, 2012). Neste modo, o valor da força que se relaciona com a interação entre a ponta e a superfície da amostra é pequeno, o que garante maior vida útil à ponta. Entretanto, a resolução obtida quando este modo de operação é utilizado não é muito grande (HUANG, 2006) (RESTREPO, 2009).

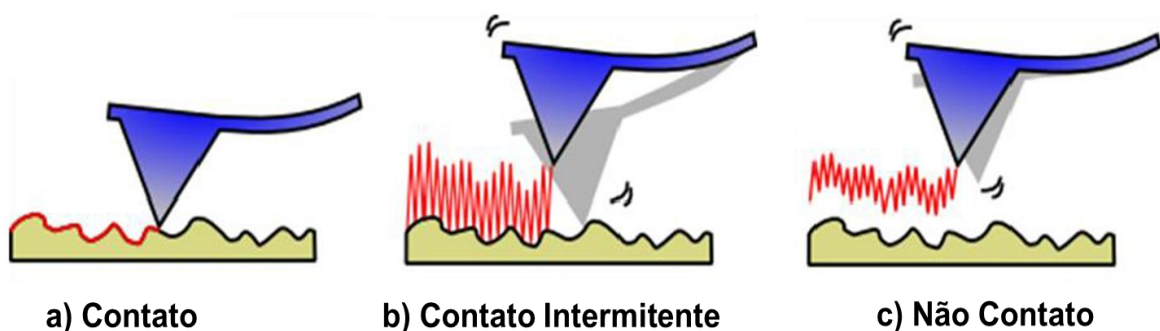


Figura 15: Esquema dos modos de varredura do AFM. Fonte: KASZUBA, 2010.

1.5.4 Parâmetros de Caracterização de Superfície

Técnicas como microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica têm sido utilizadas na tentativa de compreender a topografia da superfície em escala macro, micro e nanométrica. A topografia é a representação geométrica das irregularidades da superfície (MORETTI, 2012). Alguns termos como rugosidade, ondulação e erro de forma são termos que ajudam a caracterizar a topografia da superfície. As irregularidades localizadas próximas umas das outras são denominadas rugosidade. Este não é um parâmetro fácil de ser medido, porque o seu valor depende da escala lateral da medição da altura. Portanto, a rugosidade é um parâmetro espectral, e que deve ser definido pela sua densidade espectral como uma função do número de onda lateral. Um valor de rugosidade é significativo apenas se a escala lateral e a resolução lateral do aparelho são dadas, porque estes dois parâmetros definem a largura de banda de medição. A Figura, que geralmente é relatada na literatura, é o valor da raiz quadrada média da rugosidade (Equação 8), em que Z_i é o valor da altura em relação a uma determinada posição de i , Rq é a raiz quadrada média do desvio da altura, e n é o número de pontos dentro da grade de imagem. Em geral, quando o valor obtido Sk é aproximadamente zero, uma distribuição simétrica ou mesmo de dados em torno da média do plano é sugerida; quando Sk é diferente de zero, uma assimetria de distribuição é sugerida, tal como a planta plana tendo uma pequena ponta afiada ($Sk > 0$) ou um pequeno poço profundo ($Sk < 0$) (FORNOS, 2011).

$$SK = \frac{1}{Rq^3} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z_i^3 \quad \text{Equação 8}$$

Quando as irregularidades da superfície são espaçadas, o termo correto a ser utilizado é ondulação. Este termo pode ser definido como a componente da textura na qual a rugosidade é superposta. A rugosidade e a ondulação são parâmetros que constituem a textura da superfície. O erro de forma, parâmetro que também é utilizado para caracterizar a superfície, está ligado ao formato, mas não à textura. Este parâmetro pode ser definido como o desvio de uma superfície nominal. Para uma análise mais detalhada da superfície, a componente forma deve ser deixada em separado. A Figura 16 exemplifica a separação de um perfil topográfico de um material qualquer, em erro de forma, ondulação e rugosidade por AFM.

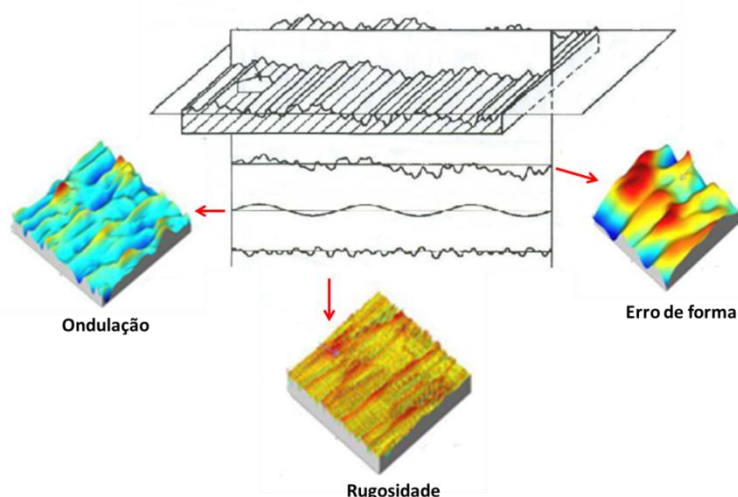


Figura 16: Diagrama esquemático das características do perfil topográfico nos componentes da textura da superfície.

1.6 Espectroscopia Raman

A compreensão dos mecanismos de oxidação é de fundamental importância no controle da corrosão e, portanto, muito importante para o desenvolvimento tecnológico e econômico. Técnicas como espectrometria de absorção, Raios-X, espectroscopia de infravermelho e espectroscopia Raman são frequentemente utilizados em estudos a respeito da compreensão do mecanismo de oxidação e dos produtos de corrosão. Dentre as técnicas mais utilizadas, a espectroscopia Raman, tem desempenhado um papel cada vez mais importante no estudo da corrosão devido às suas notáveis vantagens, tais como amostragem fácil e medição *in situ* (ZHANG, 2011). A espectroscopia Raman consiste no espalhamento inelástico de luz pela matéria quando esta é irradiada por luz monocromática. Quando irradiada pela luz monocromática de frequência(ν_0), a amostra não espalha somente a radiação com a frequência original ν_0 , chamada de radiação de Rayleigh, mas também origina radiação espalhada com frequências diferentes ($\nu_0 \pm \nu_i$), chamada de radiação inelástica ou Raman, sendo que ν_i é a frequência vibracional das espécies em estudos (LOPES, 2005). A espectroscopia Raman, associada à microscopia de força atômica (AFM), é uma técnica de alta resolução que fornece uma caracterização química (identificação de compostos depositados sobre a superfície) e morfológica (porosidade do material sólido), permitindo análises *in situ* sem preparo prévio da amostra, em escala atômica (DIAS, 2014). Em 1997, Faria (*et al.*) utilizou espectroscopia de Raman para investigar o efeito da energia do laser sobre o espectro

Raman de óxidos de ferro e oxihidróxidos (RIOS, 2015). O estudo da composição da ferrugem usando espectroscopia Raman exigiu uma maior potência de laser para a excitação dos elétrons. Em alguns casos, no entanto, a potência alta do laser sobre a superfície pode causar degradação da amostra, levando à má interpretação de espectros Raman. A sensibilidade dos espectros de Raman em função da potência do laser também vai depender da morfologia da superfície, pelo menos no caso da magnetita (Fe_3O_4) (FARIA, 1997). Em 2011, Zhang (*et al.*) usou a espectroscopia Raman para estudar os produtos de corrosão formadas na superfície do aço carbono em uma solução contendo Cl^- e SO_4^{2-} . Foram identificados dois produtos de corrosão na superfície do aço de carbono que consiste em duas camadas de ferrugem: uma camada exterior porosa (lepidocrocita, Y-FeOOH) e uma outra camada interior compacta (Fe_3O_4) (ZHANG, 2011).

CAPÍTULO 2: ESTUDO DO COMPORTAMENTO CORROSIVO DO PETRÓLEO ÁCIDO SOBRE O AÇO AISI 1020 UTILIZANDO TÉCNICAS MICROSCÓPICAS (AFM E MEV/EDS) E ESPECTROSCOPIA RAMAN

2.1 INTRODUÇÃO

Os danos causados pela corrosão naftênica foram observados pela primeira vez em 1920 (DERUNGS, 1956; MOURA *et al.*, 2012; LEWIS *et al.*, 2010). Desde então, a busca de soluções para superar esses problemas tornou-se um desafio constante para a indústria do petróleo (RESTREPO *et al.*, 2009). Apesar de representarem menos de 3% em peso desta matriz, os ácidos naftênicos (ANs) são considerados os principais responsáveis pela corrosão durante a etapa de refino (GRUBER, 2012; QIAN *et al.*, 2001). ANs são compostos orgânicos com anéis saturados e um ou mais grupos carboxílicos, com fórmula básica de $R[CH_2]_nCOOH$, onde n representa o número de grupos $(-CH_2-)$ e R é usualmente um anel ciclopentano ou ciclohexano. A corrosão devida aos ANs geralmente ocorre quando o petróleo ou seus derivados possuem acidez superior a 0,5 mg de KOH g^{-1} e são submetidos a altas temperaturas de refino (entre 200 e 4000 °C). A acidez naftênica e o grau de corrosividade do petróleo geralmente são avaliados pelas medidas do número acidez total (NAT), que corresponde à quantidade de KOH (em mg) necessária para neutralizar 1 g de petróleo ou sua fração (TOZZI *et al.*, 2015; LAREDO *et al.*, 2004). Um mecanismo de corrosão é proposto pelas Equações 2, 3 e 4, citadas no capítulo anterior, nas quais o naftenato de ferro é um dos produtos de corrosão, sendo solúvel no petróleo bruto e, portanto, não pode proteger contra um processo corrosivo contínuo. A corrosão naftênica também pode estar associada ao H_2S , que é responsável pela reconstituição dos ANs, devido ao seu ataque ao naftenato de ferro, tornando o processo autocatalítico (GRUBER, 2012; HSU *et al.*; SLAVCHEVA *et al.*, 1999).

Em geral, a taxa de corrosão naftênica é influenciada na temperatura de trabalho, no NAT, no teor total de enxofre e no tipo de aço usado na refinaria (SLAVCHEVA *et al.*, 1999; YANG *et al.*, 2013). Além disso, estudos mostraram que a estrutura e o massa molecular dos ANs também influenciam na corrosão (LEWIS *et al.*, 2010).

Antes da escolha, em larga escala dos materiais metálicos na indústria de petróleo, é importante realizar o monitoramento da taxa de corrosão. Esse monitoramento consiste no uso de medições de perda de massa e de técnicas que permitem avaliar

e prevenir o desenvolvimento de processos corrosivos que afetarão a integridade dos equipamentos ou instalações, bem como sua confiabilidade operacional (SIXIAN *et al.*, 2014). O estudo da taxa de corrosão provocada pelo petróleo bruto acidulado e seus derivados é comumente realizado pelo monitoramento *in situ* de espécimes durante a produção de petróleo ou em análises laboratoriais.

Na indústria, o procedimento principal adotado para avaliar a taxa de corrosão é padronizado pela ASTM G31-72, que descreve os procedimentos e os fatores que influenciam nos testes de corrosão em laboratório, particularmente os testes de perda de massa.

Deyab *et al.* (2007) investigaram a corrosão por ANs usando uma liga de aço-carbono, bem como o efeito inibitório causado por alguns ácidos graxos etoxilados através da técnica voltamétrica (DEYAB *et al.*, 2007). Eles observaram que a taxa de corrosão era criticamente dependente do tipo de componente AN da matriz. A taxa de corrosão aumentou proporcionalmente em função do peso molar do ácido naftênico, atingindo um valor máximo na presença de espécies ácidas com número de carbonos igual a 9, ou seja, C₉, e então a taxa de corrosão diminuiu. Em 2014, Dias *et al.* usaram microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para monitorar a degradação térmica de ANs presentes em dois óleos brutos e seus efeitos de corrosão sobre o aço AISI 1020. Duas amostras de óleos brutos ácidos (NAT = 2,38 e 4,79 mg KOH g⁻¹ e enxofre total = 0,7993 e 1,0220% em peso) foram submetidas a tratamento térmico a 280, 300 e 350°C durante 2, 4 e 6 h. O perfil topográfico da AFM evidenciou que a corrosão do ácido naftênico do óleo cru com NAT de 4,73 mg KOH g⁻¹ em aço AISI 1020 foi profundamente alterada, apresentando acentuada redução nos valores de altura pico a pico (obtidos pela subtração do valor do pico mais baixo pelo pico mais alto na área topográfica examinada). Imagens de microscopia de luz (LM) e microfotografias confirmaram a presença de irregularidades, caracterizando o mecanismo de corrosão como tipo *pitting*. A corrosão naftênica também foi evidenciada em amostras com baixo valor de NAT (0,44 mg KOH g⁻¹) (DIAS *et al.*, 2015). Em 2015, o mesmo grupo (DIAS *et al.*, 2015) estudou o novo processo de corrosão em uma superfície de aço AISI 316 imersa em duas amostras de óleo bruto (óleo G e óleo J) com valores distintos de NAT (0,33 e 3,10 mg KOH g⁻¹) por LM, microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia Raman durante um período total de 36 dias em condições ambientais (T = 25°C e Pressão = 1 atm). Para imagens LM, a corrosão naftênica é evidenciada apenas na superfície do aço AISI 316

a partir de 21 dias de exposição ao óleo J. Por outro lado, as medidas de AFM previram o “estágio real” da corrosão naftênica, evidenciada por imagens topográficas e de fase de 21 dias para óleo G e 14 dias para amostra. Os espectros de Raman também corroboraram dados de AFM, onde três produtos de corrosão foram identificados: goetita (α -Fe (OOH), magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3).

Apesar dos resultados promissores obtidos até o momento, ainda existem poucos estudos associando a taxa e o tipo de corrosão com análises microscópicas. Neste trabalho, um óleo cru típico brasileiro ($\text{NAT} = 2,1390 \text{ mg KOH g}^{-1}$ e $\text{S} = 0,7778\%$ em peso) foi submetido à degradação térmica em função do tempo ($t = 6, 12, 24, 36, 48$ e 72 horas) e a taxa de corrosão foi monitorada nos corpos de prova do aço AISI 1020, onde os resultados obtidos foram associados a parâmetros físico-químicos, como perda de massa, NAT e teor total de enxofre, assim como análises microscópicas (LM, AFM e MEV/ EDS)

2.1.1 Aço carbono

Aço carbono é um material constituído principalmente por Fe e C, além de outros elementos residuais como manganês, fósforo, enxofre, silício, níquel e cromo, considerados impurezas do processo de fabricação. Enxofre, manganês, fósforo e silício são os responsáveis pelas inclusões não metálicas, quando estes reagem entre si ou com outros elementos não metálicos, como oxigênio e nitrogênio (RIBAS, 2005). Em temperatura ambiente os constituintes do aço são a Ferrita (α -Fe) e a Cementita (carbeto de ferro C_3Fe). Estes aços são materiais com boa resistência mecânica e baixo custo, porém sujeitos à degradação por corrosão (CHIAVERINI, 2002).

Existem aços carbono com pequeno, médio e elevado teor de carbono. A tabela 3 a seguir expressa a classificação do aço de acordo com a quantidade de carbono presente em sua constituição.

Tabela 3: Classificação do aço quanto ao teor de carbono.

Classificação	Teor de Carbono (%)
Baixo	Até 0,30
Médio	0,30-0,60
Alto	0,60-1,00

Aços com baixo teor de carbono são dúcteis, aplicáveis em trabalhos mecânicos e em soldagem, porém, não são temperáveis. Os de médio teor de carbono são utilizados

em engrenagens e bielas. Se temperados, podem atingir boa tenacidade e resistência. Os de elevado teor de carbono possuem alta dureza e resistência. Após a tempera, são comumente utilizados em molas, pequenas ferramentas e componentes agrícolas sujeitos ao desgaste (SCHEER,1997).

As propriedades mecânicas do aço são afetadas pela composição química, histórico termomecânico do material, geometria, temperatura, estado de tensões e velocidade de deformação da estrutura. O fator mais importante na determinação das propriedades do aço é a composição química. Nos aços carbono comuns, os elementos Carbono e Manganês têm influência no controle da resistência, ductilidade e soldabilidade. A maior parte dos aços carbono estruturais tem mais de 98% de Ferro, de 0,2 a 1% de Carbono e aproximadamente 1% de Manganês. O Carbono aumenta a dureza e a resistência, mas, por outro lado, afeta a ductilidade e a soldabilidade. Assim, pequenas quantidades de outros elementos de liga são utilizadas na melhoria das propriedades do aço. Pois, devido ao baixo custo em relação aos aços resistentes à corrosão (inoxidáveis), os aços carbono são frequentemente utilizados na indústria petrolífera, ainda que estes sejam passíveis de corrosão por cloretos e ANs (DETTMAN, 2012).

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo geral

Estudar o comportamento da corrosão naftênica no aço AISI 1020 por meio das técnicas de perda de massa AFM e Espectroscopia RAMAN.

2.2.2 Objetivos específicos

- Analisar o perfil da taxa de em amostras de óleo submetidas ao processo de degradação térmica
- Acompanhar o processo de corrosão naftênica em aço AISI 1020 por meio da microscopia de força atômica.
- Monitorar a corrosão naftênica em aço AISI 1020 por meio da microscopia de força atômica e espectroscopia Raman.

2.3 METODOLOGIA

2.3.1 Material e Reagentes

Propan-2-ol, tolueno e hidróxido de potássio (KOH, com grau de análise com pureza superior a 99,5%) foram utilizados para as medidas de NAT. Lixas de água, com granulometria de 80 a 2000 μm^2 , acetona e querosene (Vetec Química Fina Ltda, Brasil) foram utilizadas no polimento e na lavagem do aço AISI 1020 utilizado nos experimentos de perda de massa. Solução de Clark (preparada a partir de solução de ácido clorídrico 1 L (HCl) contendo 20,00 e 50,00 g de cloreto de antimônio III, SbCl_3 e cloreto estanoso III, SnCl_2 , respectivamente) foi utilizada na decapagem de aço carbono de acordo com ASTM G31-72.

2.3.2 Caracterização do Petróleo Bruto

Neste estudo, uma amostra pesada de óleo cru foi selecionada a partir do campo de produção localizado na bacia sedimentar da costa brasileira. As propriedades de caracterização foram então determinadas (Tabela 4) de acordo com cada método padrão da ASTM pelo Laboratório de Caracterização de Petróleo da Universidade Federal do Espírito Santo (LabPetro, UFES, Brasil). O teor de água foi determinado por titulação potenciométrica Karl Fischer (KF), de acordo com ASTM D4377 (ASTM *International*, 2006). O solvente utilizado durante a análise foi uma mistura de metanol e clorofórmio a 20% (v / v). Para a padronização do reagente de KF, a água destilada foi solubilizada nos solventes. Um titulador Metrohm KF (modelo 836 Titrando) equipado com um eletrodo de platina dupla foi empregado durante os testes de determinação do teor de água. A densidade foi determinada em conformidade com a norma ISO 12185 (*International Organization for Standardization*, 1996) através da injeção da amostra no analisador automático digital Stabinger SVM 3000 (Anton Paar). A Gravidade API também foi relatada de acordo com ASTM D1250 (ASTM *International*, 2008). O número de acidez total (NAT) foi determinado em conformidade com a norma ASTM D664 por titulação potenciométrica (titulador automático Metrohm 836) da amostra, usando uma solução alcoólica de KOH. O teor total de enxofre foi analisado de acordo com o padrão ASTM D4294 por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia usando o analisador automático HORIBA, modelo SFLA-2800.

Tabela 4: Propriedades físico-químicas do Petróleo utilizado neste trabalho.

Propriedades	Resultados
Teor de água (% v/v)	0,395 ($\pm$ 0,006)
Densidade a 20°C (g cm ⁻³)	0,9739 ($\pm$ 0,0002)
Grau API a 60 °F	13,2 ($\pm$ 1,0)
Número de acidez total (mg de KOHg ⁻¹)	2,139 ($\pm$ 0,016)
Teor de enxofre (% w/w)	0,7788 ($\pm$ 0,0002)

2.3.3 Experimentos de imersão do aço AISI 1020

Para caracterizar o tipo de corrosão presente no aço AISI 1020, amostras (área de 30 cm²) foram lavadas com acetona e polidas com lixas de 120 a 1220 mesh, e imersas em banho de ultra-sonicação (modelo USC 1400A, Uniquexx, USA) com acetona abaixo de 20 min a 40 Hz e, subsequentemente, submetido ao teste de imersão em petróleo.

Os ensaios de corrosão consistiram no contato do aço AISI 1020 com o óleo cru a 320°C com tempo de 6, 12, 24, 36, 48 e 72 h. Para esses ensaios de corrosão, utilizou-se uma autoclave (modelo 4848, *Parr Instrument Company*, Moline, EUA), sendo previamente ajustada com uma rampa de aquecimento média de 2 °C min⁻¹, cuja temperatura de trabalho (320 °C) é atingida após 3 h; a rotação e pressão foram de 210 rpm e 110 Psi, respectivamente. O volume de óleo cru usado em cada experimento foi igual a 1 L. Um total de quatro amostras de aço AISI 1020 foi usado para cada experimento, onde um deles foi utilizado para os estudos de espectroscopia MEV/ espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e AFM. enquanto os outros três foram utilizados para os ensaios de perda de massa.

2.3.4 Experiências de perda de massa

Após o ensaio de corrosão, as amostras de aço AISI 1020 foram limpas com querosene e depois com acetona, e secas com ar quente. Em seguida, amostras de aço emergiram por um período de cinco segundos em dois béqueres, um contendo uma solução de decapagem (Clark) e outra apenas água destilada. Este procedimento foi realizado várias vezes até que o peso das amostras mostrasse uma variação mínima contendo uma incerteza de $\pm$ 0,0001 g.

Após a determinação do peso das amostras de aço submetidas aos ensaios de corrosão, a taxa de corrosão foi calculada a partir da Equação 5, citada no capítulo anterior, conforme norma ASTM G 31-72:

Onde K é igual a $8,76 \times 10^4$ (mm.ano^{-1}); T é o tempo de exposição em horas; A é a área da amostra em cm^2 ; W é relativo à perda de massa da amostra em g (diferença entre o peso inicial e final das amostras de aço); e D representa a densidade da amostra em g.cm^{-3} . Os resultados são descritos na Tabela 4.

2.3.5 MEV/ EDS e AFM

As análises por MEV e AFM foram realizadas *in situ* antes (amostra em branco) e após exposição do aço AISI 1020 ao óleo cru submetido ou não ao procedimento de decapagem com a solução de Clark.

As imagens de MEV/ EDS foram realizadas no equipamento Zeiss (modelo VO-MA10, instrumentos OXFORD), operando a 20 kV. A análise de AFM foi realizada utilizando um microscópio confocal Alpha 300R (WITec / Wissenschaftliche Instrumente and Technologie GmbH, Ulm, Alemanha). Para as análises de AFM, as imagens topográficas foram realizadas no modo sem contato (nas regiões selecionadas pelo uso do microscópio de luz, acoplado ao equipamento Witec), com pontas de cantilever de Si_3N_4 , constante nominal de 42 N m^{-1} , frequência de ressonância de 285 kHz, taxas de varredura de 0,3-1,0 Hz e tamanho de varredura de 2.500-10.000 nm.

Para avaliar a rugosidade das imagens topográficas, foram utilizados os parâmetros de assimetria de superfície (S_k), curtose (S_{ku}) e altura pico a pico (FORNÓS *et al.*, 2011; Batina *et al.*, 2003). A assimetria negativa indica uma predominância de vales, enquanto uma assimetria positiva indica a formação de picos (BATINA *et al.*, 2003). A altura do pico a pico é determinada pela subtração do valor do pico mais alto do menor valor de pico na área topográfica específica (FORNÓS *et al.*, 2011).

A assimetria (S_k) é determinada pela Equação 8, citada anteriormente, que mede a diferença de simetria do perfil em relação ao plano mediano, onde M e N = número de pontos de dados em X e Y , respectivamente; SQ = média da rugosidade quadrada e Z = altura da superfície em relação ao plano mediano. Em geral, quando S_k = zero, sugere uma distribuição de dados simétrica ou mesmo em torno do plano médio; quando $S_k \neq$ zero, uma distribuição assimétrica é sugerida, onde uma superfície plana com pequenos picos ($S_k > 0$) ou pequenos vales ($S_k < 0$) pode ser observada.

A curtose (S_{ku}) é determinada pela Equação 6 e indica se os dados são organizados horizontalmente ou perpendicularmente à média. $S_{ku} > 3,00$ indica a presença de picos excessivamente altos ou vales profundos, enquanto $S_{ku} < 3,00$ indica superfícies

com textura protuberante. Se as alturas de superfície são normalmente distribuídas, $SKU = 3.00$ (FORNÓS *et al.*, 2011).

2.3.6 Espectroscopia Raman

Similarmente ao AFM e MEV, os espectros Raman foram coletados *in situ* antes e depois da exposição do aço AISI 1020 ao petróleo, bem como após a lavagem com a solução de Clark. Os espectros Raman foram obtidos usando um laser Nd: YAG (comprimento de onda = 532 nm) e uma lente Nikon com precisão de 100X (NA = 0,90) como fonte de excitação. Para cada espectro, foi utilizado um tempo de integração de 100 ms (DIAS *et al.*, 2014).

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.4.1 Taxa de corrosão e caracterização físico-química do petróleo

Os valores totais de enxofre (S) e NAT do petróleo bruto em função das experiências de corrosão são mostrados na Tabela 5. Para o óleo bruto original, o teor de NAT e S total foi de 2,139 mg de KOH g⁻¹ e 0,7788% em peso, respectivamente. Após a degradação térmica, observou-se redução de 37 e 8% no teor de S e no teor de S total a 320°C e 72 h, respectivamente (NAT 72h = 1,354 mg de KOH g⁻¹ e S 72h = 0,7209% em peso). Esses resultados sugerem que, diferentemente dos ANs, os compostos de heteroátomos de enxofre permaneceram estáveis após a degradação térmica do petróleo bruto, comprovando assim maior estabilidade térmica. (COLATI *et al.*, 2013; FREITAS *et al.*, 2013; BARROS *et al.*, 2017). De acordo com a literatura, os ANs podem sofrer reações de degradação térmica e produzir espécies de cadeia curta (C1-C4), que são potencializadas pelo baixo grau de aromaticidade e podem sofrer reações de descarboxilação como consequência de sua baixa estabilidade térmica (SMITH *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2013).

Tabela 5: Propriedades físico-químicas do petróleo (NAT e teor de S total) como função do tempo de degradação térmica à 320°C.

Temperatura	Tempo (hora)	NAT (mgde KOHg ⁻¹)	NAT Redução (%)	Enxofre (% w/w _i)	Enxofre Redução (%)
320°C	0	2.139 (±0.016)	-	0.7788 (±0.0002)	-
	6	1.973 (±0.031)	7.77	0.7657 (±0.0003)	1.68
	12	1.757 (±0.001)	17.86	0.7510 (±0.001)	2.41
	24	1.929 (±0.019)	9.21	0.7532 (±0.0002)	3.28
	36	1.672 (±0.016)	21.88	0.7736 (±0.0005)	0.66
	48	1.736 (±0.022)	18.82	0.7483 (±0.0001)	3.91
	72	1.354 (±0.012)	36.72	0.7209 (±0.0002)	7.43

A Figura 17(a-b) mostra os gráficos de NAT / perda de massa e NAT / taxa de corrosão versus tempo de degradação térmica. Em geral, é possível observar que há um comportamento linear na redução de NAT em função da degradação térmica. Em contraste, um aumento linear é observado para a curva de perda de massa de amostras de aço AISI 1020 (Figura 17a). Por outro lado, a taxa de corrosão apresenta um decaimento exponencial ao longo do tempo, tornando seus valores constantes a partir de 24 h. Os compostos de enxofre no petróleo são frequentemente corrosivos; no entanto, o produto de corrosão dos mesmos, como o sulfeto de ferro (FeS), pode atuar na produção de uma película protetora na superfície do metal. Os tipos de compostos sulfurados aliados à sua concentração são fatores que afetam o processo corrosivo de um óleo cru (Yépez, 2005; Rios *et al.*, 2015). Através dos resultados de perda de massa (ASTM G31-72) ilustrados na Figura 15a, é possível sugerir a possibilidade de formação de uma camada de passivação (provavelmente sendo composta de FeS, eqs. 2 e 3) sob a superfície do Aço AISI 1020, que atua inibindo a corrosão principalmente após 24 horas de degradação.

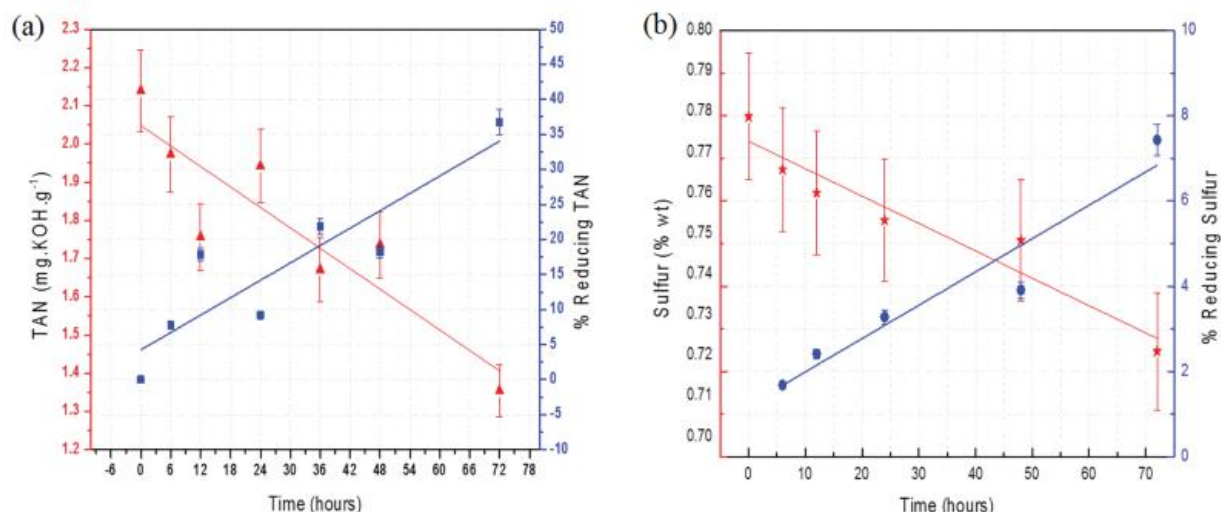


Figura 17: (a) Curvas NAT, perda de massa e (b) taxa de corrosão sobre amostras de aço AISI 1020 em função do tempo de degradação (de 6 a 72 h) submetidas às experiências de imersão em óleo cru com NAT de 2.139 mg KOH.g⁻¹ e teor total de S de 0,7788% em massa. Fonte: DIAS,2018.

A literatura relata que a acidez naftênica, o NAT, a temperatura e o teor de enxofre influenciam diretamente na taxa de corrosão (LEWIS *et al.*, 2010; ALVISI e LINS, 2011; SLAVCHEVA *et al.*, 1999). Slavcheva *et al.* avaliaram a influência da temperatura sobre a taxa de corrosão de um sistema com NAT = 2 mg de KOH g⁻¹. Eles mostraram que o aumento da temperatura de 204°C para 371°C, resultou em um aumento de 400 % na taxa de corrosão (0,30 → 1,27 mm.ano⁻¹). Por outro lado, quando a temperatura é mantida constante a 371°C e o NAT variado (2 para 10 mg de KOH g⁻¹), a taxa de corrosão aumentou de 1,27 para 2,08 mm/ano (SLAVCHEVA *et al.*, 1999). Em 2014, Sixian e colaboradores investigaram o comportamento da corrosão naftênica em função da temperatura e do ângulo de descarga, onde os autores também confirmaram que a temperatura tem efeito preponderante sobre a taxa de corrosão. Além disso, quando os corpos de prova foram analisados por meio de técnicas microscópicas, observou-se que a corrosão procedeu a partir do contorno de grão interior (SIXIAN *et al.*, 2014). Em geral, é conhecido que a corrosão naftênica se torna mais severa em temperaturas acima de 200°C, desde que a temperatura facilita a difusão das moléculas de ANs para a superfície do metal, fazendo com que os produtos de corrosão acelerem a taxa de corrosão devido ao aumento da solubilidade deles no petróleo (ALVISI AND LINS, 2011). Entretanto, estudos mostram que, além da temperatura e do NAT, a estrutura molecular dos ANs é um fator preponderante na

determinação da corrosividade do petróleo, como provado por Dettman e colaboradores em 2010 (DETTMAN *et al.*, 2010; ZEILANOV *et al.*, 2009).

Tabela 6: Valores da taxa de corrosão e perda de massa do aço AISI 1020 submetidos a ensaios de corrosão em óleo cru (NAT = 2,139 mg de KOH g⁻¹ e S = 0,7788% em peso) em função do tempo de degradação térmica a 320 °C.

tempo(t)/h	Constante(k)/ (mm/ano)	Perda de massa, W (m ₀ - m _f) (g)	Área, A (cm ²)	Densidade, D(g·cm ⁻³)	Taxa de corrosão (mm.ano ⁻¹)
0	8,76 x 10 ⁴	0,0000	30,5140	8,6851 (±0,0002)	0,0000
6	8,76 x 10 ⁴	0,0216	30,0589	8,1665 (±0,0002)	2,8375 (±0,5494)
12	8,76 x 10 ⁴	0,0361	30,4764	8,6243 (±0,0002)	2,2684 (±3,8992)
24	8,76 x 10 ⁴	0,0610	30,4676	8,6999 (±0,0002)	1,8952 (±0,0264)
36	8,76 x 10 ⁴	0,0855	29,9184	8,2768 (±0,0002)	1,9008 (±0,0813)
48	8,76 x 10 ⁴	0,1246	30,2985	8,2958 (±0,0002)	2,0401 (±0,0175)
72	8,76 x 10 ⁴	0,1792	30,4087	8,3028 (±0,0002)	1,8769 (±0,0702)

2.4.2 ML, MEV/EDS e AFM

A Figura 18 mostra os resultados de ML para o aço AISI 1020 virgem (branco, Figura18a), e em função do tempo de degradação em óleo cru, onde o cupom foi caracterizado antes (Figura 18; 2B-G) e após (Figura 18; 2H-M) a lavagem por solução de Clarke. A imagem de LM do aço sem exposição ao petróleo (Figura 18a) revela um perfil característico do polimento proveniente do pré-tratamento dos corpos de prova com lixas d'água. Avaliando a superfície do aço AISI 1020 em função dos experimentos de corrosão (Figura 18B-G), após 6 h de degradação, é possível observar a formação de um filme de passivação na superfície do aço. Este filme é composto por duas camadas, sendo uma clara (externa) e outra, escura (interna), sendo que se sobrepõem a um $t \geq 48$ h. Com o objetivo de evidenciar o efeito da corrosão sobre a superfície do aço, essas camadas foram removidas pela solução de Clarke, (Figura18H-M setas), onde agora, pontos de corrosão são claramente observados sobre a superfície do corpo de prova.

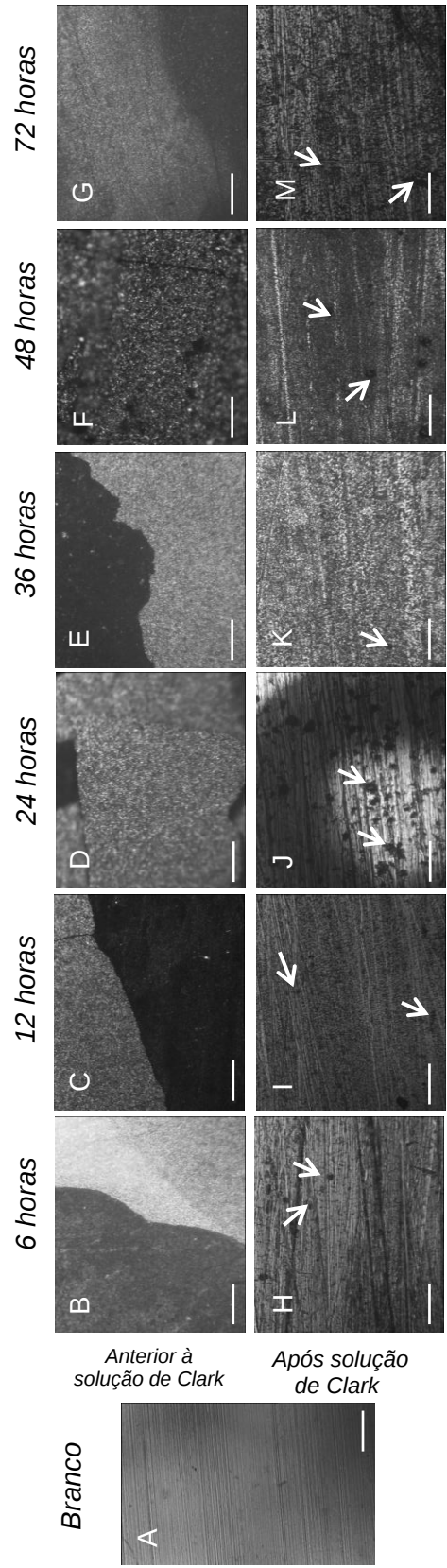


Figura 18: Análise por microscopia de luz de aço 1020 antes (A, branco) e após (B-M) de imersão em petróleo bruto em função do tempo de degradação térmica (de 6 a 72 h) a 320 °C. As escalas de Wight, localizadas no canto superior direito das Figuras, correspondem a um tamanho de 60 µm. Fonte: DIAS, 2018.

As análises por MEV/EDS (Figura 19 e Tabela 6) também foram empregadas nesses estudo por apresentar uma resolução espacial superior ao da LM (DEYAB, 2007; BATINA *et al.*, 2003). As análises de MEV/EDS revelam que a camada clara (externa) é caracterizada por cristais de enxofre e a escura (interna) por uma camada homogênea de ferro (Figura 19B-F e Tabela 6). Entretanto, essa morfologia é alterada após 48 h de degradação térmica (Figura 19F), onde ocorre a formação de uma única camada, sendo composta basicamente por cristais de FeS (Figura 19G).

A composição química das duas camadas produzidas no processo de corrosão foi confirmada pela técnica de EDS (Tabela 7) e por espectroscopia Raman (Figura 22), no qual, o FeS (camada mais clara e mais externa) e oxihidróxido de ferro (camada mais escura e mais interna) foram identificados (JEYAPRABHA *et al.*, 2005). FeS é caracterizada como produto de corrosão, e o surgimento dele é explicado por meio das equações 1-3, citadas anteriormente (HUANG *et al.*, 2012).

Apesar dos espectros de EDS indicarem o Fe como principal elemento em ambas as camadas (dados não mostrados), também é possível identificar outros elementos como C, Mn, Mo e Si, característicos do aço carbono AISI 1020 (Tabela 7).

Tabela 7: Resultados EDS para a superfície das amostras de aço AISI 1020 sem e com tratamento de solução de limpeza (solução Clark) em função do tempo de degradação térmica a 320 °C.

Tempo de Degradação (h)	Amostras	Elementos detectados							
		Fe	C	O	S	Mn	Mo	F	Si
0	Branco	+	+	-	-	+	-	+	+
6	Antes da Solução de Clark (camada de sulfeto)	+	+	-	+	-	-	-	-
	Após Solução de Clark	+	-	-	-	+	-	+	-
12	Antes da Solução de Clark (camada de sulfeto)	+	+	-	+	-	+	-	-
	Após Solução de Clark	+	+	+	-	+	-	+	-
24	Antes da Solução de Clark (camada de sulfeto)	+	+	-	+	-	-	-	-
	Após Solução de Clark	+	+	-	-	-	-	+	-
36	Antes da Solução de Clark (camada de sulfeto)	+	-	-	+	+	-	-	-
	Após Solução de Clark	+	-	-	-	+	-	+	-
48	Antes da Solução de Clark (camada de sulfeto)	+	+	-	+	-	+	-	-
	Após Solução de Clark	+	+	+	-	-	-	+	-
72	Antes da Solução de Clark (camada de sulfeto)	+	+	+	+	-	-	-	-
	Após Solução de Clark	+	+	+	-	+	-	+	-

Este aço é um material constituído principalmente por Fe e C, além de outros elementos residuais como manganês, P, Si, Ni e Cr (BUTT, 2005). Entre eles, a presença do Si pode ser também explicada a partir das lixas utilizadas no pré-tratamento do corpo de prova.

Após a lavagem com a solução de Clarke, principalmente para o intervalo de tempo de $t = 12$ h, é evidente a formação generalizada da corrosão na superfície do aço (Figura19: H-M). Os dados de EDS (Tabela 6) apontam a ausência do S, confirmando a completa retirada da camada de passivação. A área circulada da Figura 19H marca o início das alterações, caracterizado por pontos de corrosão na superfície do aço. Esse resultado corrobora com o observado por Sixian e colaboradores, no qual estudaram a corrosão naftênica sobre altas temperaturas em aço SA210C e A335P5 (SIXIAN *et al.*, 2014). Comportamento análogo também foi observado por Rios *et al.*, no qual estudaram a corrosão sobre a superfície do aço exposta a amostras com diferentes concentrações de água do mar, ANs e H_2S (RIOS *et al.*, 2015).

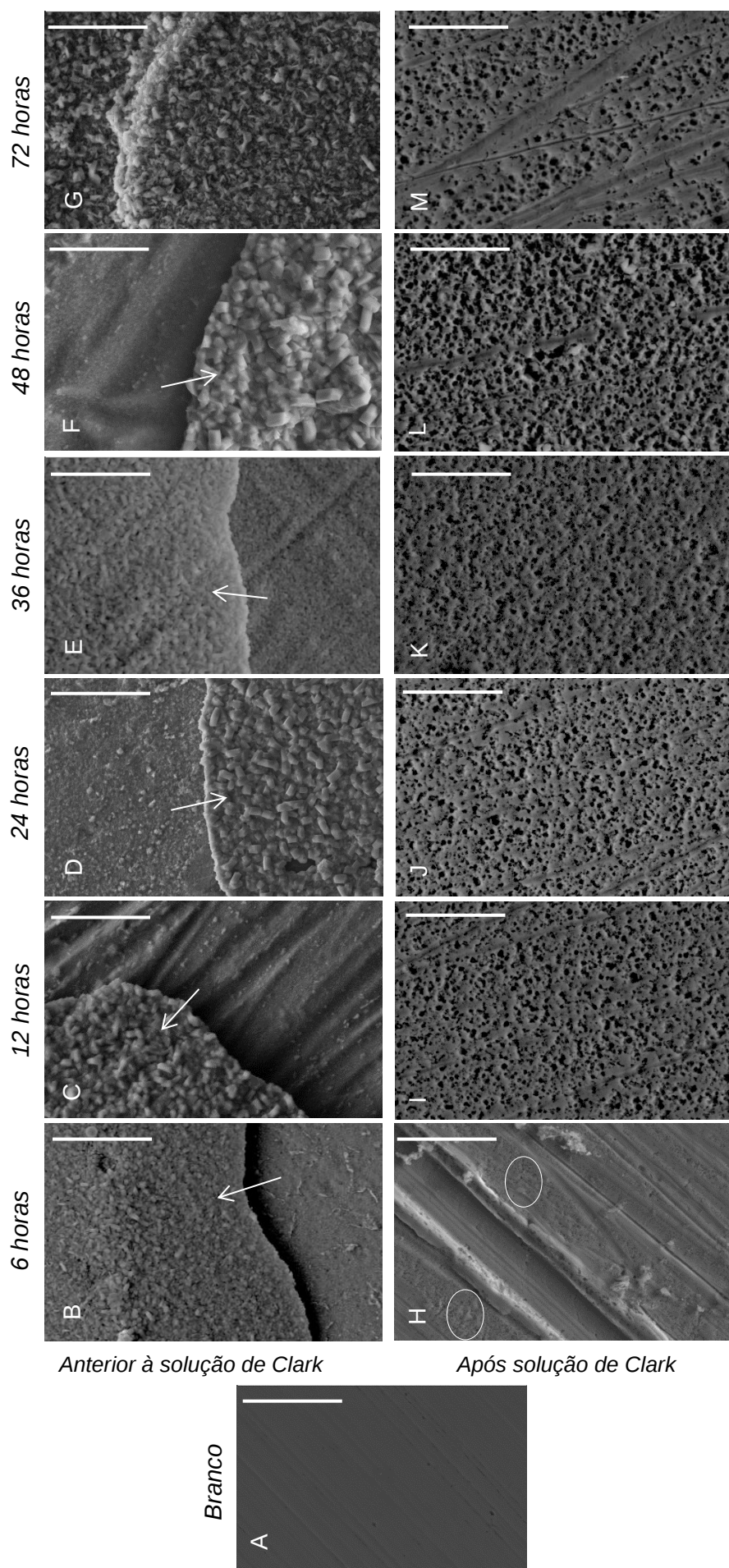


Figura 19: Análise MEV de aço 1020 antes (A, branco) e após (B-M) imersão em petróleo bruto em função do tempo de degradação térmica (de 6 a 72 h) a 320 °C. As escalas de Wight, localizadas no canto superior direito das Figuras, correspondem a um tamanho de 5 µm. Fonte: DIAS,2018.

A análise por AFM é a única técnica capaz de oferecer a possibilidade de avaliar alterações nano estruturais na superfície do aço, permitindo assim, obter uma identificação mais precisa dos processos de corrosão (DIAS *et al.*, 2015). As Figuras 20 e 21 apresentam a topografia e a seção transversal do perfil topográfico da superfície do aço AISI 1020 virgem (Figuras 20B-C e 21B-C), antes (Figuras 20D-O) e após (Figuras 21D-O) a lavagem com a solução de Clarke.

Ambas as Figuras 20B-C e 21B-C mostram que o perfil topográfico do branco é caracterizado pelo pré-tratamento do aço com as lixas d'água, tendo padrão de rugosidade com altura pico-pico de 67.41 nm, $Sk < 0$ e $Sku > 3$, dados que caracterizam a predominância de vales, na superfície do aço.

Na Figura 20D-E, onde o aço AISI 1020 foi exposto a 6 h de corrosão, é possível observar fortes alterações sobre sua superfície. O perfil topográfico indica principalmente alteração nos valores de altura pico a pico (553.36 nm) e de Sk ($SK > 0$) caracterizados pela formação de picos na superfície do aço (Tabela 8). Esses valores são influenciados pela formação da camada de passivação como observado pelos dados de LM e MEV/EDS.

Tabela 8: Análise da topografia em relação à altura do pico; Ssk e Sku , para aço 1020, antes da exposição ao petróleo (Branco) e não decapados após a exposição ao petróleo, e em cada intervalo de tempo analisado.

Amostra	Parâmetros analisados		
	Pico-pico	SSK	Sku
Branco	67,41c	-0,12	2,2
6 horas antes da solução de Clark (Camada de sulfeto)	553,36ab	0,23	3,91
6 horas depois da solução de Clark	230,64c	0,49	6,72
12 horas antes da solução de Clark (Camada de sulfeto)	518,46b	0,06	2,59
12 horas depois da solução de Clark	209,35c	0,87	5,16
24 horas antes da solução de Clark (Camada de sulfeto)	1037,99ab	-0,07	3,08
24 horas depois da solução de Clark	1037,99bc	-0,07	3,08
36 horas antes da solução de Clark (Camada de sulfeto)	534,84ab	-0,07	2,77
36 horas depois da solução de Clark	520,32b	-0,24	3,48
48 horas antes da solução de Clark (Camada de sulfeto)	1110,76ab	-0,10	3,39
48 horas depois da solução de Clark	812,88 ^a	-0,31	4,11
72 horas antes da solução de Clark (Camada de sulfeto)	662,15 ^a	-0,13	3,06
72 horas depois da solução de Clark	321,16bc	-0,43	3,81

* As médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

Ssk é medido quando $>$ ou < 0 e Sku quando $>$ ou < 3 .

Em geral, os valores de altura pico a pico aumentam no decorrer do processo de corrosão, alcançando um máximo a $t = 24$ h de degradação (1037,99 nm, Tabela 8), com $SSK \sim 0$ e $SKu > 3$. Esse dado se confirma com a observação de um pico acima de 290 nm nesse intervalo de tempo (Figura 20H-I). Na Tabela 7, são atribuídos todos os valores numéricos, referentes à rugosidade, e as fortes alterações observadas por AFM na superfície do aço AISI 1020.

Em geral, uma maior alteração topográfica é notoriamente observado a intervalos de tempo de $t = 24$ e 48 h. Após $t = 72$ h de exposição ao petróleo, ocorre uma queda nos valores de pico a pico, pois, neste período, como mostrado por MEV e LM (Figura 20G), ocorre uma cobertura total e uniforme da camada de enxofre na superfície do aço AISI 1020.

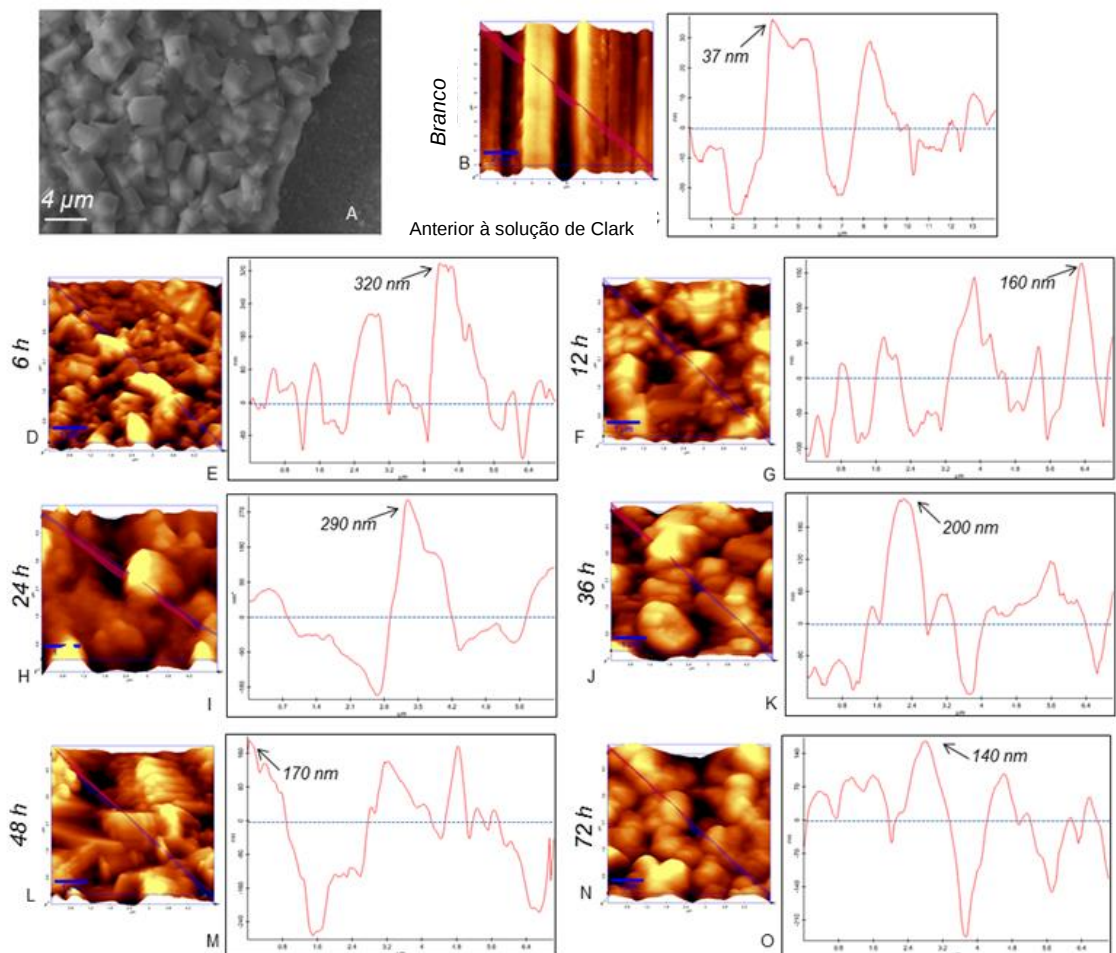


Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura do aço 1020, após imersão em óleo; a área circulada representa a camada de sulfeto, área de estudo, por microscopia de força atômica, para intervalos de tempo (B-O). B-C: aço 1020 antes da imersão em óleo, branco. D-O: D-O: após a imersão no óleo e não decapado para os intervalos de tempo de 6, 12, 24, 36, 48 e 72 horas. As setas indicam a formação de picos ou vales. Barra de escala = 1 μ m.

Após a remoção da camada de passivação da superfície do aço AISI 1020 pela solução de Clarke (Figura 21), alterações na superfície do aço também são observadas a $t = 6$ h de degradação (Tabela 8), com a predominância de vales na superfície do aço, corroborando mais uma vez com os dados apresentados por MEV/EDS. Esses dados indicam a importância das análises de AFM para prever ou diagnosticar alterações nano estruturais com maior sensibilidade do que as técnicas de LM e MEV/EDS. Similar aos dados de AFM sem solução de Clark, os valores para a formação de vales aumentam progressivamente até o intervalo de tempo de $t = 48$ h. Após esse período, os vales de altura pico a pico diminuem ($t = 72$ h), devido à elevada alteração na superfície do aço.

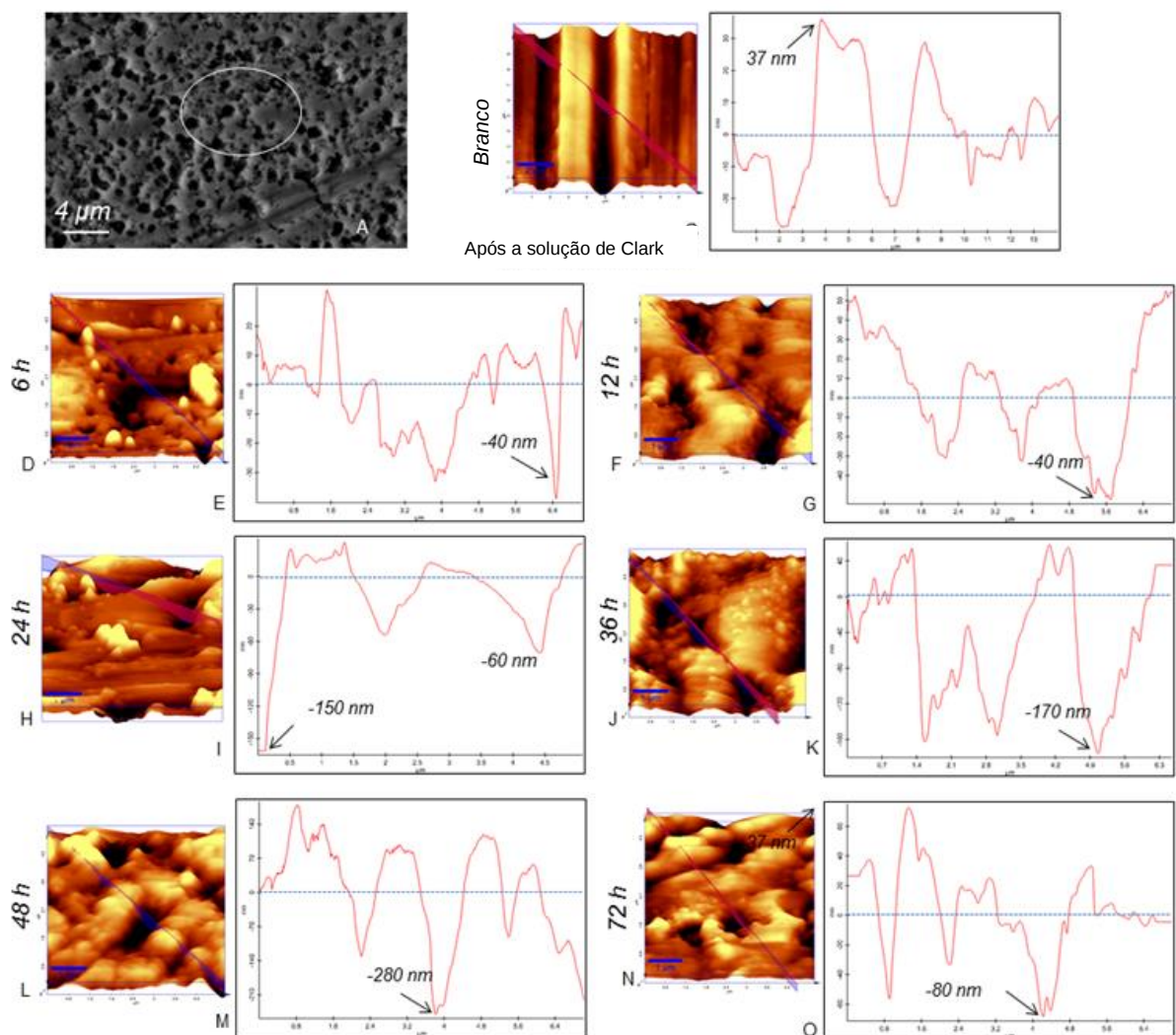
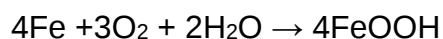


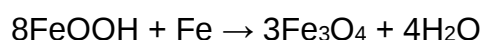
Figura 21: (A) Microscopia eletrônica de varredura de aço 1020, após imersão do óleo e decapada; a área circulada representa a área de estudo, por microscopia de força atômica, para os intervalos de tempo (B-O). B-C: aço 1020 antes da imersão em óleo, branco. D-O: após imersão em óleo e decapagem por intervalos de 6, 12, 24, 36, 48 e 72 horas. As setas indicam a formação de vales. Barra de escala = 1 μm.

2.4.3 Espectroscopia Raman

A Figura 22 apresenta uma compilação dos dados de espectroscopia Raman para o aço AISI 1020 nos diferentes intervalos tempos de exposição ao petróleo. A partir de 12 h, pode-se observar o aparecimento de picos nas regiões entre 100 a 1800 cm^{-1} . Os compostos identificados foram $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita, 220, 298 e 1300 cm^{-1}), $\alpha\text{-FeOOH}$ (goetita, 385 cm^{-1}) e a Fe_3O_4 (magnetita, 660 cm^{-1}). O $\alpha\text{-FeOOH}$ pode ser formado a partir da reação com oxigênio dissolvido no petróleo e de pequenas quantidades de água (Equação 9). Além disso, a presença de espécies como H_2S , RSH e RCOOH também podem contribuir para a sua formação. Devido à ação da temperatura ($T = 320^\circ\text{C}$), $\alpha\text{-FeOOH}$ pode sofrer uma reação de desidratação e ser convertida a Fe_3O_4 (Equação 10), e posteriormente, Fe_3O_4 pode ser oxidada a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Equação 11) (FARIA *et al.*, 1997; AVRIL *et al.*, 2013).



Equação 9



Equação 10



Equação 11

Depois de $t = 24$ h, percebe-se que há uma diminuição do pico em 660 cm^{-1} , referente à presença de Fe_3O_4 . Isto indica que, com o aumento do tempo de exposição, a Equação 11 é favorecida, levando à formação majoritária da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na superfície dos cupons.

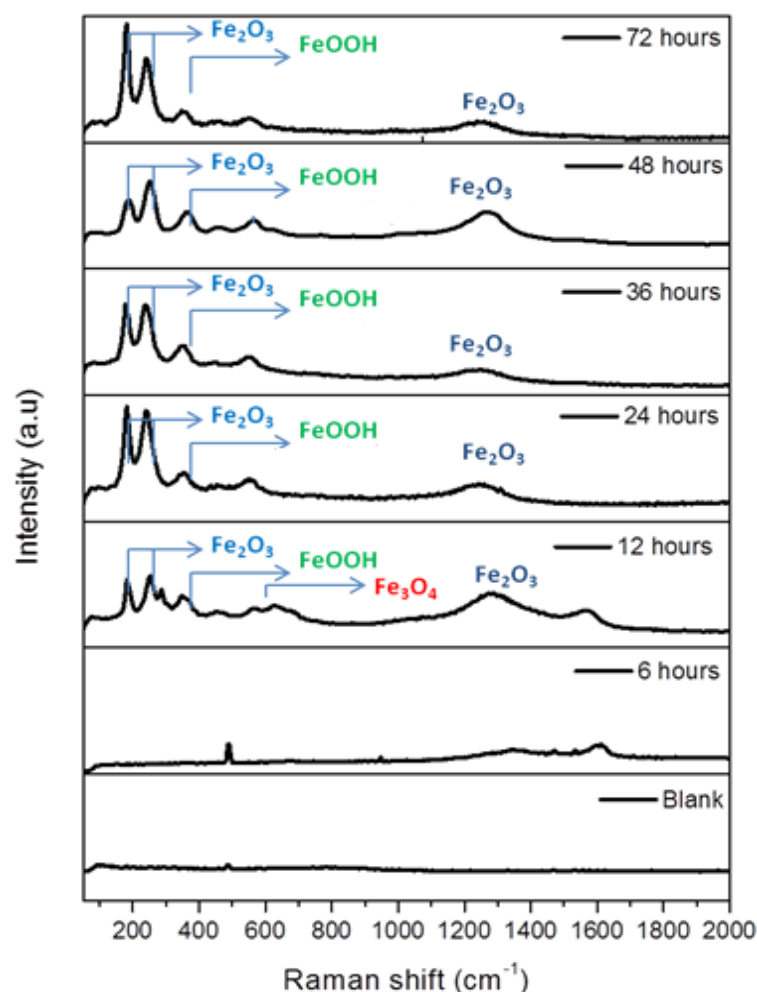


Figura 22: Espectro Raman da superfície das amostras de aço AISI 1020 antes e depois da exposição ao petróleo original, e termicamente degradado antes da decapagem com a solução de Clark. Fonte: DIAS, 2018.

2.5 CONCLUSÃO

Aqui, a degradação térmica do petróleo pesado favoreceu a descarboxilação dos ANs, uma vez que ocorreu uma redução de 37% no NAT a 320 °C e 72 h. Além disso, a análise de perda de massa demonstrou que a taxa de corrosão do aço AISI 1020 se torna estável a partir de $t = 24\text{H}$ de exposição ao petróleo. Isto é justificado pela deposição de um filme de passivação na superfície do aço que se inicia a um intervalo de tempo de 6 h. A associação das técnicas de ML, MEV/EDS e AFM permitiram uma análise detalhada da superfície, e revelaram que o processo de corrosão é regido pela presença de duas camadas, uma clara mais externa e uma escura mais interna, sendo compostas de FeS e óxidos e oxihidróxidos de ferro (hemetita, goetita e magnetita), respectivamente.

CAPÍTULO 3: ESTUDO DA TAXA DE CORROSÃO DE AÇO CARBONO A PARTIR DO USO DE PADRÕES DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS LINEARES, CÍCLICOS E AROMÁTICOS

3.1 INTRODUÇÃO

Os petróleos de várias partes do mundo possuem menor valor de mercado agregado por conterem uma grande quantidade de ácidos naftênicos (ANs) em sua constituição. O preço comercial é reduzido, pois estes óleos, quando processados, podem causar corrosão naftênica nas refinarias (SLAVCHEVA,1999). Os problemas causados pelos ANs não são recentes para a indústria do petróleo, uma vez que, desde 1920, há relatos de danos relacionados a estas espécies químicas (TURNBULL, 1998; JIN,2015). Os acidentes associados aos processos de corrosão resultam em interrupção de equipamentos e perdas econômicas, tornando necessário estudar as causas e a natureza desse tipo de corrosão (CROLET,1999). Pesquisadores vêm buscando, constantemente, soluções que possam contornar essa situação nas indústrias petrolíferas e petroquímicas (TURNBULL, 1998; JIN, 2015; DEYAB, 2007). Anteriormente, acreditava-se que apenas petróleos com número de acidez total (NAT) maior que 0,5 mg de KOH·g⁻¹ poderiam ser considerados potencialmente corrosivos. Entretanto, esse indicador mostrou-se insuficiente para medir a corrosividade, desde que, em alguns casos, os teores de enxofre total (total S) e NAT não apresentam um sinergismo com essa propriedade. Este fato pode ser confirmado no estudo do comportamento do petróleo Athabasca Canadense, que apresentou taxa de corrosão elevada mesmo tendo uma quantidade insignificante de ANs em sua constituição (DEYAB, 2007). Além disso, pesquisadores como Slavcheva e colaboradores também reportaram que óleos com NAT idênticos apresentaram diferentes corrosividade (TURNBULL, 1998).

Embora os ANs sejam considerados os principais responsáveis pela corrosão durante a etapa de refino, fatores como a estrutura do ácido, teor de enxofre, pressão e temperatura também influenciam o processo corrosivo.

Em 2005, Yopez considerou a influência de compostos de enxofre (H₂S, dimetilsulfoxido, benzotiofeno, dibenzotiofeno, butilmercaptana e dissulfeto de benzila) nos processos de corrosão naftênica. Em seu trabalho, foi demonstrado que a presença de compostos pode ter consequências diretamente opostas quando o

sistema produz H_2S , pois, nestes casos, é formada uma camada de FeS que passiva a superfície do metal. Entretanto, se o sistema contém compostos na forma de sulfóxidos, mercaptanas e tióis, o processo de corrosão naftênica é intensificado (ELEMIKE, 2017). Da mesma forma, Laredo e colaboradores tentaram correlacionar o NAT e o S total com a taxa de corrosão do petróleo bruto ao compararem diferentes amostras de petróleos. Eles observaram que o petróleo com menor NAT pode ser mais corrosivo, aparentemente devido à presença de ANs de baixa massa molar (M_w) com CN entre C_7 - C_{15} e menor teor de S total (1,34 m/m %). Os autores afirmam que a ocorrência desse tipo de ácido e a falta de um filme protetor de enxofre podem ser a razão desse comportamento. Os resultados mostraram que é necessário controlar o teor de S total e conhecer a estrutura dos compostos sulfurados, pois eles podem tanto desacelerar quanto intensificar o processo corrosivo (ELEMIKE, 2017; ASTM G31-72). Isto indica que o mecanismo de corrosão e a medida da corrosividade de um petróleo ainda não são totalmente elucidados.

Atualmente, o mecanismo de corrosão mais aceito pela comunidade científica é proposto pelas equações 2, 3 e 4, supracitado no capítulo 1, onde o naftenato de ferro, $Fe(RCOO)_2$, que pode ser um dos produtos de corrosão (eq. 2), é um composto solúvel no óleo e, desta forma, não tem como fornecer proteção à superfície do aço. O R corresponde a uma cadeia alquílica do AN. A interação da corrosão pelo H_2S , eq. 3, com o produto da corrosão naftênica pode ocasionar a reconstituição do AN, devido ao ataque do H_2S ao naftenato de ferro tornando o processo auto catalítico (GRUBER, 2012).

A literatura relaciona a temperatura de trabalho, o NAT, o teor de S total e o tipo de material presente na construção da refinaria, como fatores que podem interferir na taxa de corrosão naftênica (TURNBULL, 1998; GRUBER, 2012; DIAS, 2014; DIAS, 2018).

Porém, alguns estudos revelaram que a estrutura e o M_w dos ANs presentes no petróleo também influenciam no tipo e na extensão da corrosão.

Deyab e colaboradores investigaram a corrosão por ANs para o aço carbono e concluíram que a taxa de corrosão aumenta criticamente em função do M_w dos ANs. Este comportamento pode ser explicado em termos de adsorção desses compostos na superfície do metal. Pesquisas indicaram que o aumento de grupos $(CH_2)_n$ em cadeias carbônicas com $n = 3-4$ aumenta a sua capacidade de adsorção (DEYAB, 2007). Dettman e colaboradores estudaram a relação entre a estrutura molecular de

ácidos orgânicos e compostos sulfurados em uma unidade de destilação a vácuo, e observaram que os valores de NAT não são suficientes para prever a corrosão. Neste caso, a corrosividade dependeu da natureza estrutural das espécies de ANs com menor ponto de ebulição e do teor das espécies de enxofre termicamente lábeis (DEYAB, 2007).

Em 2015, Rios e colaboradores investigaram o processo de corrosão do AISI 1020 submetido em um petróleo bruto contendo diferentes concentrações de água do mar artificial (0.5 e 4% v/v), ANs comercial Sigma Aldrich (500 e 3000ppm) e H₂S (50 e 1000 ppm) durante 55 dias de imersão. Os ensaios foram monitorados pela técnica de ruído eletroquímico no potencial de circuito aberto e por análise morfológica das amostras corroídas. Os pesquisadores observaram um aumento na formação de pites nas amostras de aço em óleo contendo H₂S a 50 ppm e 4,0% de água do mar. A contribuição da corrosão generalizada na superfície metálica foi maior no experimento que continha óleo com 3000 ppm de AN comercial do que em outras condições experimentais (500 ppm de AN, 0.5% água do mar e 50 ppm de H₂S (FREITAS, 2013; FORNÓS, 2011).

Considerando o uso constante de materiais metálicos e as perdas provocadas pelos processos corrosivos, o monitoramento da taxa de corrosão se torna imprescindível. Este monitoramento se baseia no uso de técnicas que permitam avaliar de forma preventiva, ou eventualmente corretiva, a evolução de processos corrosivos que possam comprometer a confiabilidade operacional de equipamentos e instalações. O estudo da taxa corrosão causada pelo petróleo e seus derivados é comumente realizado pelo acompanhamento de corpos de provas *in situ* nas linhas de produção ou em análises laboratoriais. Na indústria, o principal procedimento adotado para avaliar a taxa de corrosão é padronizado pela norma ASTM G 31-72 que descreve os procedimentos e os fatores que influenciam nos testes de corrosão em laboratório, particularmente os ensaios de perda de massa (HASSINEN, 2001). Sendo assim, em busca de compreender melhor o processo de corrosão, Dias e colaboradores associaram técnicas microscópicas para estudar a taxa de corrosão e o comportamento morfológico de amostras de aço AISI 1020 submetidas aos ensaios de degradação térmica em petróleo bruto com NAT = 2,1390 mg KOH g⁻¹ e enxofre total (S) = 0,7778 wt%. Os autores observaram uma taxa máxima de corrosão (TC = 2,84 e 2,27 mm.ano⁻¹) durante os primeiros períodos de degradação (t = 6 e 12 h) e, após 24H, esta taxa se tornou constante devido à deposição de um filme de

passivação na superfície do aço. A associação de técnicas microscópicas permitiu uma análise detalhada da superfície do aço, revelando que o processo de corrosão é governado pela presença de duas camadas, sendo uma mais externa composta de FeS, e outra de óxidos e oxihidróxidos de ferro (hematita, goethita e magnetita) (SHIH, 1995). Apesar dos resultados promissores, trabalhos que correlacionem a taxa de corrosão com a estrutura molecular dos ANs, e suas propriedades físico-químicas e parâmetros quânticos, são limitados. Portanto, é importante o desenvolvimento de estudos que visam elucidar o processo de corrosão de forma mais abrangente, considerando os aspectos experimentais e teóricos, envolvendo esse fenômeno. Assim, com o intuito de compreender melhor os fatores que controlam a corrosão naftênica, o presente estudo investigou a correlação entre a taxa de corrosão, a concentração e as propriedades estrutural-eletrônicas das moléculas de ANs lineares, cíclicos e aromáticos, por meio de ensaios de corrosão a 320 °C e 24 h. O tipo e a extensão da corrosão foram monitorados através da caracterização da superfície dos corpos de prova por microscopia de luz (LM), microscopia de força atômica (AFM), e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS).

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo Geral

Avaliar se o comportamento da taxa de corrosão em aço AISI 1020 é alterado quando este é submetido a experimentos de imersão utilizando soluções oleosas de ANs lineares, cíclicos e aromáticos durante 24H a 320°C.

3.2.2 Objetivos Específicos

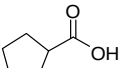
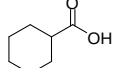
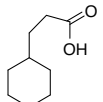
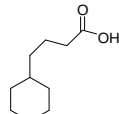
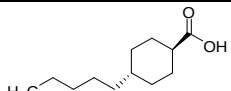
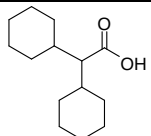
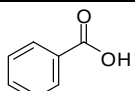
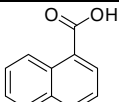
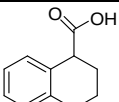
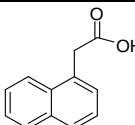
- Determinar as taxas de corrosão em aço AISI 1020 ensaiados nos testes de corrosão com padrões de ácidos aromáticos, cíclicos e lineares a 320°C em 24H.
- Caracterizar a superfície dos corpos de prova em aço AISI 1020 por AFM, MO e MEV/EDS.
- Correlacionar a taxa de corrosão observada com as propriedades estruturais eletrônicas das moléculas de ANs lineares, cíclicos e aromáticos.

3.3METODOLOGIA

3.3.1 Materiais e Reagentes

Propan-2-ol, tolueno e hidróxido de potássio (KOH), com grau de análise com uma pureza superior a 99,5%) foram utilizados para as medições. Lixas d'água, com granulometria de 80 a 2000, acetona e querosene foram empregados no polimento e na lavagem do cupom de aço carbono, utilizado durante os experimentos de perda de massa. Tais produtos químicos foram fornecidos pela Vetec Química Fina Ltda, Brasil. Solução de Clark, composta por 20 g L⁻¹ de trióxido de antimônio, e 50 g L⁻¹ de cloreto estano em ácido clorídrico concentrado, foram utilizados na lavagem do aço conforme a norma ASTM G31-72 (GERD, 2009). Padrões de ANs da marca Sigma-Aldrich Chemicals EUA e óleo mineral USP foram utilizados nos testes de corrosão. A Tabela 8 mostra o valor de M_w e a estrutura molecular dos padrões e ANs utilizados.

Tabela 9: Padrões de ANs utilizados nos testes de corrosão.**3.3.2 Preparo e caracterização das soluções de ANs**

Sigla	Ácidos naftênicos Lineares	M_w (Da)	Estrutura
DECA	Ácido decanóico	172	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{COOH}$
PDECA	Ácido pentanóico	242	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{COOH}$
STA	Ácido esteárico	284	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{COOH}$
ICA	Ácido icosanóico	312	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_2\text{COOH}$
TCA	Ácido triacosanoico	452	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_2\text{COOH}$
Sigla	Ácidos naftênicos Cíclico	M_w (Da)	Estrutura
CYPCA	Ácido ciclopentanocarboxílico	114	
CYHCA	Ácido ciclohexanocarboxílico	128	
CYHPA	Ácido 3-ciclo-hexilpropanóico	156	
CYHBA	Ácido 4-ciclo-hexilbutanóico	170	
PCYHCA	Ácido (1s, 4r)-4-pentilciclohexanecarboxílico	198	
DCYHAA	Ácido 2,2-diciclohexilacético	224	
Sigla	Ácidos naftênicos Aromaticos	M_w	Estrutura
BENA	Ácido benzóico	122	
NAPHA	Ácido 1-naftóico	172	
THNA	Ácido 1,2,3,4-tetra-hidronaftaleno-1-carboxílico	176	
NAPHAA	Ácido 2- (naftalen-1-il) acético	186	

As soluções de ANs utilizadas nos testes de corrosão foram preparadas a partir da dissolução adequada da massa de cada padrão de ácido em 1 L de óleo mineral, sob agitação em temperatura ambiente. As soluções de ANs foram caracterizadas no Laboratório de Caracterização Primária de Petróleo do LabPetro/UFES. As medidas do número de acidez total (NAT) das amostras de petróleo foram realizadas de acordo com a norma ASTM D664-0, por meio de um potenciômetro (Metrohm Instrumentos Analíticos e Acessórios/ EUA) (STEWART, 2007). A concentração final das soluções preparadas, bem como os valores de NAT, encontra-se nas Tabelas 9 e 10.

3.3.3 Testes de Corrosão do aço AISI 1020

Para caracterizar o tipo de corrosão, os cupons de aço carbono com área de 30 cm² foram lavados com acetona e polidos com lixas d'água de granulometria de 120 a 1220, e imersas em banho de ultrassom (modelo USC 1400A, Uniquex, EUA) com acetona sob 20 min a 40 Hz, e posteriormente submetidos aos testes de corrosão com os padrões de ANs (SMITH, 2009). Os testes de corrosão consistiram no contato dos cupons com solução dos padrões a 320 °C durante 24h. Para os ensaios de corrosão, utilizou-se uma autoclave (modelo 4848, Parr Instrument Company, Moline, EUA), sendo previamente ajustada com uma rampa de aquecimento média de 2°C min⁻¹, no qual, a temperatura de trabalho (T = 320 °C) foi alcançada após 3h de aquecimento; a rotação e pressão foram de 210 rpm e 110 Psi, respectivamente (LEWIS, 2010) (TOMCZYK, 2001). O volume de solução adotada em cada experimento foi igual a 1 L. Para cada experimento, foram utilizados quatro cupons de aço carbono, sendo que um deles foi utilizado para estudos de superfície por MEV/EDS e por AFM, enquanto que os outros 3 cupons foram usados para os ensaios de perda de massa e cálculo da taxa de corrosão (BUTT, 2005; TOZZI, 2015).

3.3.4 Determinação do NAT das soluções dos padrões de ANs em óleo mineral

O NAT foi determinado de acordo com ASTM D664 por titulação potenciométrica da solução de cada padrão em óleo mineral com uma solução de hidróxido de potássio (KOH) alcoólico, com auxílio de um titulador automático Metrohm KF (modelo 836) equipado com um eletrodo de combinação para titulação não aquosa. Antes de cada titulação, dissolveu-se a amostra de óleo em uma solução de tolueno e isopropanol a 50% (v/v).

3.3.5 Experimentos de Perda de Massa

Após o teste de corrosão, os cupons de aço AISI 1020 foram limpos com querosene e depois com acetona e secos com ar quente. Em seguida, os cupons foram imersos por um período de cinco segundos em dois béqueres, um contendo uma solução de decapagem (Solução de Clark), e outra apenas água destilada. Este procedimento foi realizado várias vezes, até que a massa das amostras mostrasse uma variação mínima, contendo uma incerteza de $\pm 0,0001$ g (GERD, 2009). Após a determinação da massa (em g) dos cupons submetidos ao experimento de corrosão, a taxa de corrosão (TC) para cada um dos 3 cupons foi calculada a partir da Equação 5, supracitada, de acordo com a norma ASTM G 31-72.

Onde K é igual a $8,76 \times 10^4$; t é o tempo de exposição em horas; A é a área média dos corpos de prova em cm^2 ; W é relativo à perda de massa das amostras em g (diferença entre a massa inicial e a massa final dos aços); e D representa a densidade dos corpos de prova em g.cm^{-3} . Os resultados da CR (do inglês *corrosion rate*) média entre os 3 cupons estão descritos na Tabela 9 e 10.

3.3.6 MEV/EDS e AFM

As análises microscópicas por MEV/EDS e de AFM foram realizadas antes (amostra denominadas de branco) e após a exposição dos cupons de aço carbono aos experimentos de corrosão. As imagens de MEV/EDS foram realizadas no equipamento Zeiss (modelo VO-MA10, instrumentos OXFORD), operando a 20 kV. Já as análises de AFM foram realizadas utilizando um microscópio confocal Alpha 300R (WITec/ Wissenschaftliche Instrumente and Technologie GmbH, Ulm, Alemanha). Nas medidas de AFM, as imagens topográficas foram realizadas no modo não contato (nas regiões selecionadas pelo uso do microscópio de luz, acoplado ao equipamento Witec), com pontas de Si_3N_4 , constante nominal de 42N.m^{-1} , frequência de ressonância de ≈ 285 kHz, taxas de varredura de 0,3-1,0 Hz e tamanho de varredura de 2.500-10.000 nm. Para avaliar a rugosidade das imagens topográficas, foram utilizados os parâmetros da assimetria de superfície (S_k), da curtose (S_{ku}) e da altura do pico a pico (FORNÓS, 2011; BATINA, 2003). A assimetria negativa indica uma predominância de vales, enquanto uma assimetria positiva indica a formação de picos (BATINA, 2003). A altura do pico a pico é determinada subtraindo o valor do pico mais alto do menor valor de pico na área topográfica específica (FORNÓS, 2011). A assimetria (S_k) é determinada pela Equação 8, supracitada, que mede a diferença de

simetria do perfil em relação ao plano mediano, onde M e N = número de pontos de dados em X e Y, respectivamente; SQ = média de rugosidade quadrada e Z = altura da superfície em relação ao plano médio. Em geral, quando $Sk = zero$, sugere uma distribuição de dados simétrica ou mesmo em torno do plano médio; Quando $Sk \neq zero$, uma distribuição assimétrica é sugerida, onde uma superfície plana com pequenos picos ($Sk > 0$) ou pequenos vales ($Sk < 0$) pode ser observada.

O Kurtosis (Sku) é determinado pela Equação 12, e indica se os dados estão dispostos horizontalmente ou perpendicularmente em relação à média. $Sku > 3.00$ indica a presença de picos excessivamente altos ou vales profundos, enquanto $Sku < 3.00$ indica superfícies com textura saliente. Se as alturas de superfície são normalmente distribuídas, SKU será igual a 3.00 (FORNÓS, 2011).

$$SKU = \frac{1}{< MN > SQ^4} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \epsilon_{i,j} [Z(x_i, y_j) - \bar{Z}]^4$$

Equação 12

3.3.7 Desenho e Otimização das Moléculas de ANs

O programa adotado para desenhar e otimizar as moléculas (colocá-las geometricamente estáveis, com os valores dos comprimentos das ligações e os ângulos entre os átomos próximos de valores experimentais), foi o GHEMICAL que é gratuito e simples de usar (FLORENCE, 2005)

No GHEMICAL, todas as moléculas foram otimizadas usando mecânica molecular e o campo de forças TRIPOS 5.2, seguidas por otimizações semi-empíricas, usando o método PM7, com o programa MOPAC, com o propósito de se extrair propriedades estruturais eletrônicas, impossíveis de se obter classicamente, pois, na mecânica Newtoniana, as moléculas são consideradas como massas e molas com cargas pontuais, além das esferas de van Der Waals (HMAMOU, 2014; HANSEN, 2011).

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Concentração do ANs versus Taxa de Corrosão

Com o objetivo de avaliar o efeito da concentração (5 a 10 000 ppm) de padrões de ANs sob os valores de NAT e da taxa de corrosão, cupons de aço 1020 foram expostos a soluções contendo um padrão de AN linear (ácido esteárico - STA) e um aromático (ácido benzóico - BENA). Os resultados obtidos na Tabela 10 mostraram

que, nas concentrações menores do que 50 ppm, os valores de NAT obtidos se encontraram abaixo do LD ($< 0.001 \text{ mg KOH g}^{-1}$). Entretanto, a TC variou entre 0.20 e 0.50 mm ano^{-1} . Por outro lado, quando as concentrações dos padrões foram de 5 000 e 10 000 ppm, os valores de NAT variaram de 0,98 a $1,32 \text{ mg KOH g}^{-1}$ para o BENA e de 1,00 e $1,18 \text{ mg KOH g}^{-1}$ para o STA, respectivamente. Esses valores são similares para os ácidos. Porém, suas estruturas químicas mostram um distinto comportamento corrosivo. Uma maior taxa de corrosão é observada para o padrão de BENA em relação ao STA. A CR do BENA é cerca de 16 a 20 vezes superior ao do STA ($[5\ 000 \text{ ppm}] = 2,9539 \pm 0,092 \text{ mm ano}^{-1}$ e $[10\ 000 \text{ ppm}] = 11,2502 \pm 0,134 \text{ mm ano}^{-1}$), Tabela 10.

Tabela 10: Estudo da dependência da concentração dos padrões STA e BENA com os valores de NAT (mg KOH.g^{-1}) e TC (mm ano^{-1}).

Ácido Benzoico		
Concentração	Taxa de Corrosão (mm.ano^{-1})	NAT (mg KOH g^{-1})
5 ppm	$0,2441 \pm 0,035$	<LD
10 ppm	$0,1857 \pm 0,073$	<LD
50 ppm	$0,4585 \pm 0,069$	<LD
5 000 ppm	$2,9539 \pm 0,092$	$0,98 \pm 0,002$
10 000 ppm	$11,2502 \pm 0,134$	$1,32 \pm 0,590$
Ácido Estearico		
Concentração	Taxa de Corrosão (mm/ano)	NAT (mg KOH g^{-1})
5 ppm	$0,4074 \pm 0,1846$	<LD
10 ppm	$0,4658 \pm 0,3214$	<LD
50 ppm	$0,2669 \pm 0,1332$	<LD
5 000 ppm	$0,1503 \pm 0,0880$	$1,00 \pm 0,010$
10 000 ppm	$0,7163 \pm 0,0897$	$1,18 \pm 0,030$

Portanto, esse resultado fundamenta a afirmação de que o NAT não é um indicador suficiente para prever o comportamento corrosivo de um petróleo. Turnbull e colaboradores estudaram o comportamento corrosivo do composto ácido ciclohexano carboxílico sob a TC em aço carbono 1018 a uma temperatura de $275\ ^\circ\text{C}$ durante 3 h de experimento. Os pesquisadores relatam que, quando a concentração da solução dobra ($0,5 \rightarrow 1 \text{ mol L}^{-1}$), o valor de NAT aumentou de 35,46 para $69,33 \text{ mg.KOH.g}^{-1}$; e

a TC de 56,51 para 112,67 mm ano⁻¹. Logo, existe uma relação linear entre a TC, NAT e a concentração, apesar de se tratar de uma ácido cíclico (STANDARD, 2005).

3.4.2 Efeito da Estrutura dos ANs *versus* Taxa de corrosão

A Tabela 11 apresenta os valores de TC e NATs inicial (NAT₀) e final (NAT_{24H}) em função das diferentes estruturas de padrões de ANs (lineares, cíclicos e aromáticos) a concentrações de: i) 10 000 ppm (para os padrões DECA, PDECA, STA (lineares); PCYHBA (cíclico); e BENA, NAPHA e NAPHAA (aromáticos); ii) 5 000 ppm (para os padrões PCYHCA, DCYHAA e CYPCHA - cíclicos); iii) 1 000 ppm (ICA - linear); CYHCA e CYHPA - cíclico); iv) 100 ppm (THNA, aromático) e; v) 1 ppm (TCA - linear). Todas as soluções foram preparadas em óleo mineral e os ensaios realizados a 320°C durante 24H.

Tabela 11: Valores de TC, NAT_{0H} e NAT_{24H}, correspondente a soluções de padrões de ANs, preparado em óleo mineral, e utilizados em ensaios de corrosão em aço AISI 1020 a 320°C durante 24 h.

Ácidos Naftênicos Lineares	TC (mm/ano)	NAT ₀ (mgKOHg ⁻¹)	NAT _{final} (mgKOH.g ⁻¹)	Concentração [ppm]
DECA	0,81	0,27	0,19	10 000
PDECA	0,65	2,66	1,09	10 000
STA	0,72	1,77	1,17	10 000
ICA	0,19	<LD	<LD	1 000
TCA	0,23	<LD	<LD	1
Ácidos Naftênicos Cíclicos	TC (mm/ano)	NAT ₀ (mgKOHg ⁻¹)	NAT _{final} (mgKOH.g ⁻¹)	Concentração [ppm]
CYPCHA	1,64	3,55	0,15	5 000
CYHCA	0,19	<LD	<LD	1 000
CYHPA	0,38	s/ (e.p)	0,55	1 000
CYHBA	1,07	s/ (e.p)	0,41	10 000
PCYHCA	0,69	1,47	0,67	5 000
DCYHAA	0,57	1,17	0,99	5 000
Ácidos Naftênicos Aromáticos	TC (mm/ano)	NAT ₀ (mgKOHg ⁻¹)	NAT _{final} (mgKOH.g ⁻¹)	Concentração [ppm]
BENA	11,25	3,70	1,32	10 000
NAPHA	2,82	3,62	1,30	10 000
THNA	0,37	<LD	<LD	100
NAPHAA	0,58	3,64	0,08	10 000

A Figura 23 ilustra histogramas organizando os valores de TC (mm ano⁻¹) em função do M_w de ANs lineares (23a), cíclicos (23b) e aromáticos (23c).

Comparando as soluções de ANs que foram preparados na maior concentração, *i.e.*, 10 000 ppm lineares: DECA (172 Da), PDECA (242 Da), e STA (284 Da); cíclico: CYHBA (170 Da); e aromático: BENA (122 Da), NAPHA (172 Da) e NAPHAA (186 Da), nota-se que a taxa de corrosão obedece a seguinte ordem de magnitude: BENA (122 Da) >>> NAPHA (172 Da) >> CYHBA (170 Da) > DECA (172 Da) > STA (284 Da) > PDECA (242 Da) > NAPHAA (186 Da). Em geral, ANs aromáticos, nos quais a carbonila é ligada diretamente ao anel aromático, são extremamente corrosivas, pois, além de apresentarem uma estrutura bastante planar, elas apresentam os menores valores de M_w (Figura 21c). Por outro lado, as espécies de ANs lineares (DECA, STA e PDECA), apresentaram as menores taxas de corrosão (Figura 23). Se avaliarmos agora o efeito do NAT na taxa de corrosão (Tabela 10), nota-se que o NAT explica parcialmente o comportamento observado, sendo máximo para os compostos como BENA ($3,70 \text{ mg KOH g}^{-1}$), e NAPHA ($3,62 \text{ mg KOH g}^{-1}$), que também apresentaram o maior poder corrosivo entre os padrões de ANs estudados (Figura 23C). Nota-se também que o experimento de corrosão favoreceu o processo de descarboxilação térmica para esses ácidos. Isso pode ser justificado pela diminuição do NAT do BENA ($\text{NAT}_0 = 3,70 \rightarrow \text{NAT}_{24\text{H}} = 1,32 \text{ mg KOH g}^{-1}$) e do NAPHA ($\text{NAT}_0 = 3,62 \rightarrow \text{NAT}_{24\text{H}} = 1,30 \text{ mg KOH g}^{-1}$) (Tabela 9), que apresentaram uma redução de 64.29 e 63.83%. Por outro lado, espécies menos corrosivas como a PDECA e NAPHAA, também apresentaram um elevado valor de NAT (2,66 e 3,64 mg KOH g^{-1} , respectivamente), e uma redução (58.85% e de 97.55%) expressiva dessa propriedade após os experimentos de corrosão, mostrando assim, que o poder de corrosão de um AN pode estar principalmente associado às suas propriedades físico-químicas (impedimento estérico, pK_a , M_w , estrutura química, mobilidade iônica, etc), e não a uma simples medida absoluta como o NAT. Além disso, uma clara evidência desse comportamento pode ser observado nos valores de NAT obtidos entre os ANs lineares (DECA, PDECA, e STA), onde a estrutura de menor M_w e NAT (DECA = $0,27 \text{ mg KOH g}^{-1}$) é a espécie mais corrosiva (Figura 23A). Quando analisamos, agora, as soluções de ANs cíclicos, preparadas a 5 000 ppm (CYPCA (114 Da), PCYHCA (198 Da), DCYHAA (224 Da)), observa uma boa correlação entre o NAT, M_w e a taxa de corrosão, onde a CR obedeceu a seguinte ordem de magnitude para os padrões: CYPCA > PCYHCA > DCYHAA (Figura 23B). Além do NAT e M_w , parâmetros como mobilidade iônica, e pK_a (Tabela 11) podem influenciar nesse resultado (STANDARD, 2005).

Com o objetivo de avaliar o efeito do impedimento estérico de ANs sobre a taxa de corrosão, as substâncias cíclicas CYHCA, e CYHPA foram preparadas a 1000 ppm, na qual a espécie ácida, menos desimpedida estericamente, CYHPA (CR = 0,38 mm ano⁻¹), apresentou uma maior taxa de corrosão (Figura 23B e Tabela 10).

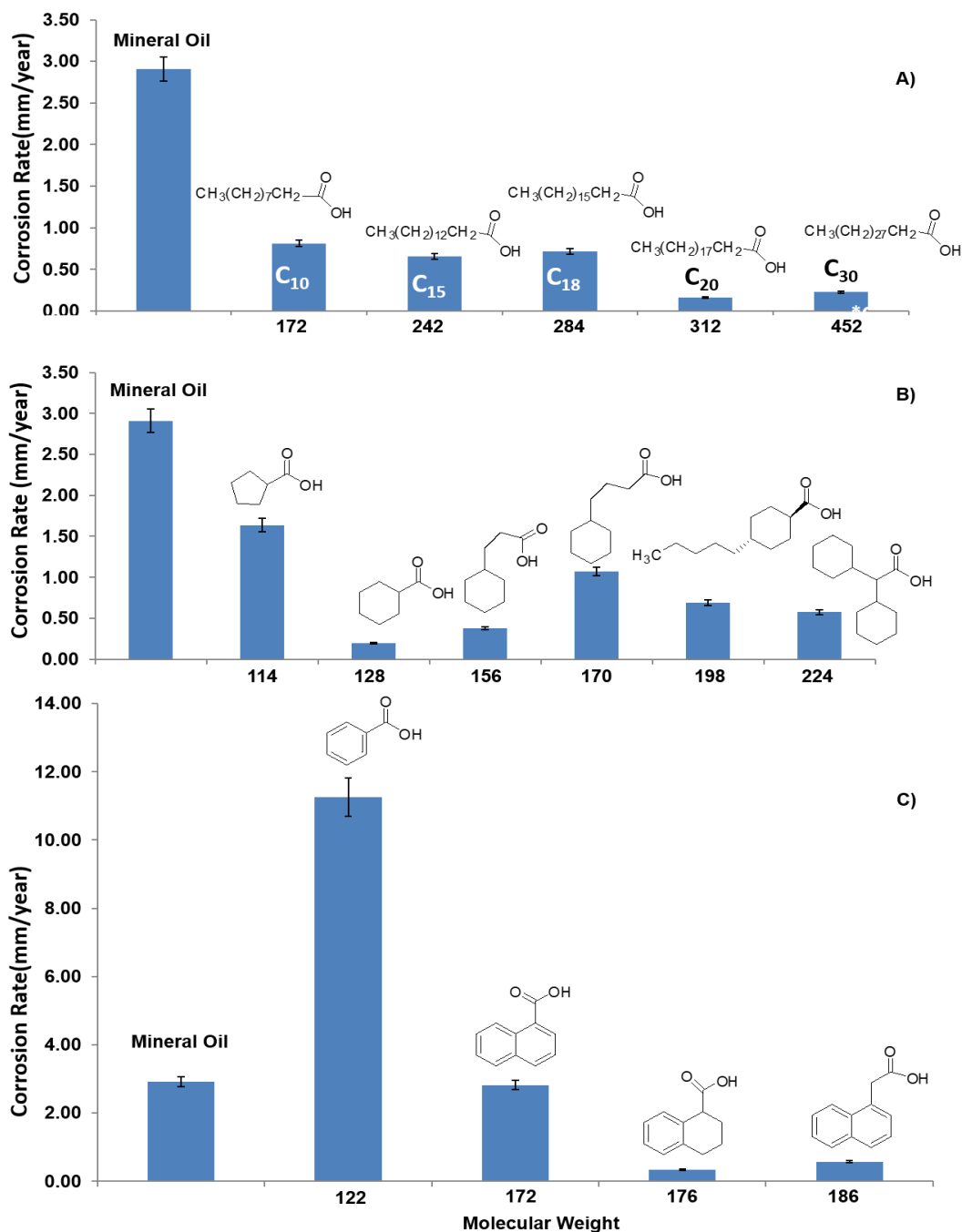


Figura 23: Taxas de corrosão medida em aço 1020 em função de diferentes padrões de ANs (lineares (a), cíclicos (b) e aromáticos (c)). Os experimentos foram realizados em autoclave a 320 °C durante 24 h

De acordo com a literatura, os ANs podem sofrer reações de degradação térmica e produzir ANs de cadeia curta (C₁-C₄), que são reforçados pelo seu baixo grau de

aromaticidade, e também podem sofrer reações de descarboxilação como consequência de sua baixa estabilidade térmica (SMITH, 2009; YANG, 2013; BARROS, 2017). No presente trabalho, ao analisar os resultados de NAT₀ NAT_{24H} para o branco (óleo mineral puro), foi constatado valores que se encontram menores do que o LD do equipamento (<LD). Entretanto, a TC encontrada foi de 2,91 mm ano⁻¹. Este resultado sugere que óleo mineral, em sua forma pura (branco) pode atacar a superfície do aço (Figura 23). Turnbull *et al.* sugerem que os maiores valores de TC encontrados para o branco (óleo mineral puro) é devido à ausência dos ANs, que podem também atuar inibindo a corrosão devido ao seu impedimento estérico (TURNBULL,1998).

Um outro fator que corrobora para explicar o efeito inibidor dos ANs, frente ao óleo mineral, está relacionado com os seus altos valores de pKa ($pKa \geq 4$, Tabela 11, isto é, espécies que são menos ácidas). Em 2004, Florence e colaboradores estudaram sobre o efeito inibidor do ácido adípico em aço 1020. Os autores concluíram que diversos produtos podem ser utilizados como inibidores de corrosão, desde que apresentem um valor de pKa de pelo menos 4 (FLORENCE, 2005). Deyab e colaboradores, nessa mesma linha de raciocínio, argumentam, usando medidas de polarização potenciodinâmica, que os derivados de ácidos graxos, semelhante ao óleo mineral, têm um forte efeito sobre o comportamento de corrosão do aço carbono em soluções de Ans (DEYAB, 2007). Neste trabalho, ficou evidente que as espécies altamente corrosivas, BENA e NAPHA, apresentaram os menores valores de pKa entre todas as espécies de padrões estudados (4,32 e 4,31, respectivamente).

Com objetivo de avaliar o efeito das propriedades físico-químicas das moléculas de ANs sob a taxa de corrosão, a Figura 24 mostra as geometrias otimizadas dos padrões estudados(24a) lineares;(24b) cíclicos; e (24c) aromáticos, na qual foram organizadas em ordem crescente de M_w , onde suas propriedades moleculares (pKa, HOMO, LUMO, GAP, potencial de ionização (IP) e Volume molar) calculadas são mostradas na Tabela 11.

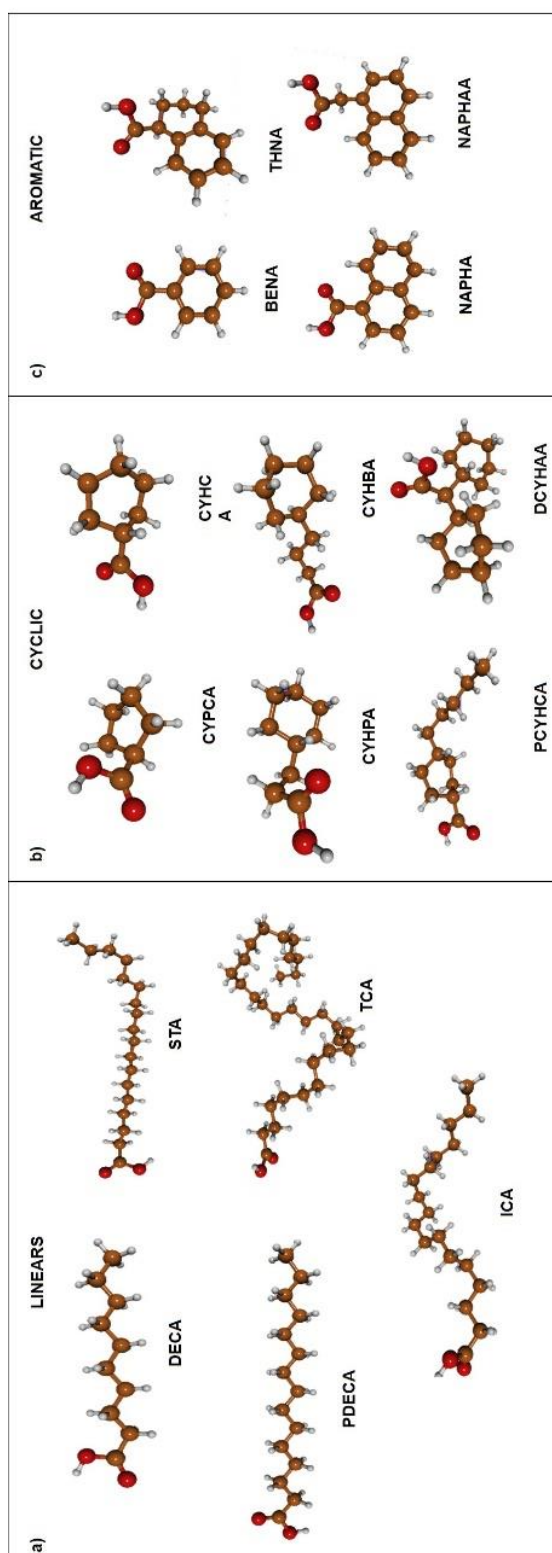


Figura 24: Geometrias otimizadas dos padrões de ANs estudados: (a) lineares; (b) cíclicos; e (c) aromáticos. As estruturas estão organizadas em ordem crescente de Mw.

A Figura 24 mostra a menor conformação de energia correspondente a cada estrutura de AN. As geometrias mostram que a maior parte das estruturas dos ANs lineares são altamente planas, porém, o mesmo não ocorre para as moléculas cíclicas e aromáticas. Por exemplo, é de se esperar que ANs contendo cinco ou seis átomos de

carbonos em um ciclo (pentano ou hexano) possuem um menor volume molar e, logo, um ataque químico mais efetivo no aço AISI 1020 em relação às estruturas de moléculas que contenham o mesmo número de carbono disponíveis em uma forma linear (HCs saturados). A literatura relata que essa relação também poderia ser explicada pela suposição de que a TC era controlada pela adsorção do ácido na superfície do metal. É sabido que o aumento do número de grupos (CH_2) em cadeias carbônicas, com n até $n = 3$ a 4 , aumenta a adsorção em uma dada série de reações de compostos orgânicos. Depois disso ($n > 4$), o impedimento estérico entre as moléculas orgânicas causa uma diminuição na adsorção (STANDARD, 2005).

Todavia, ao comparar, entre si, os ácidos com seis carbonos no ciclo, nota-se que a TC diminui com o aumento do impedimento estérico, provocado pela presença do anel naftênico - (CYHBA) (170 Da) > (PCYHCA) (198 Da) ~ 3-(CYHPA) (156 Da). Além disso, ao comparar as CRs do CYPCHA (CR = 1.64 mm.ano^{-1}) e do ácido DCYHAA (CR = 0.57 mm.ano^{-1}), verifica-se que o último apresenta um maior efeito inibidor. Isto se deve à diferença no GAP de energia (HOMO – LUMO) entre essas duas moléculas, onde o CYPCHA apresenta um GAP de energia maior que o ácido DCYHAA. Hmamou e colaboradores afirmam que um grande GAP de energia, revela menor reatividade e interação entre os orbitais moleculares HOMO e LUMO (HMAMOU, 2014). Sendo assim, é possível inferir que o ácido ciclopentano carboxílico (CYPCHA) não é capaz de interagir com o aço de maneira a formar um filme de proteção em sua superfície.

Em 2017, Elemeike *et al.* sintetizaram uma imina (E-N-(2-clorobenzildieno)-2-metilnilina, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClN}$, Mw = 230Da) de coloração amarela com densidade e coeficiente de absorção iguais a $1,319 \text{ g/cm}^3$ e $0,299 \text{ }\mu\text{.mm}^{-1}$ capaz de inibir processo de corrosão em aço carbono. Eles realizaram estudos de modelagem molecular, cálculos químicos quânticos e análise de superfície do aço para explicar da interação molecular e propriedades de inibição de corrosão. Os autores concluíram que o composto foi capaz de inibir a corrosão em aço carbono, pois o mesmo possuía um alto valor de energia do orbital HOMO, indicando sua capacidade de doar elétrons e interagir com o metal, formando, deste modo, uma camada protetora na superfície do metal (ELEMEIKE, 2017).Dentre as soluções de ANs aromáticos (Figura 22-C), o BENA, NAT = $3,70 \text{ MG de KOH.g}^{-1}$, apresentou o maior valor de TC ($11,25 \text{ mm.ano}^{-1}$). Isso pode ser atribuído principalmente ao volume molar desse composto. De maneira geral, observou-se que para os padrões de ANs contendo menores volumes molares, uma maior TC foi observada. Sob outra perspectiva, o BENA apresenta um

maior valor de energia no orbital HOMO (10,19 Ivo) do que o NAPHAA (8,94 Ivo), e essa diferença de energia pode explicar a diferença entre a TC entre eles, desde que moléculas com maior valor de energia do orbital HOMO tem facilidade de doar elétrons, o que também

pode atribuir uma maior TC para o BENA. De forma geral, os resultados sugerem uma correlação inversamente proporcional entre o número de carbonos e a capacidade corrosiva das moléculas. Entre os ácidos aromáticos observa-se a seguinte ordem em relação à TC: BENA ($M_w = 122$ Da) > NAPHA ($M_w = 172$ Da) > NAPHAA ($M_w = 186$ Da).

Essa tendência é proporcional ao aumento do M_w , ou seja, moléculas “planares” e mais leves propiciam um maior ataque corrosivo no cupom de aço carbono. Em concordância com os dados, Deyab e colaboradores investigaram a corrosão de ANs e constataram que a TC depende criticamente de sua estrutura, atingindo um valor máximo na presença de estruturas moleculares com nove átomos de carbonos (DEYAB, 2007).

Em relação às estruturas com anéis saturados e condensados, o PCYHCA, de estrutura monocíclica, apresentou uma TC ($0,69 \text{ mm ano}^{-1}$) superior à do ácido DCYHAA ($0,57 \text{ mm ano}^{-1}$). Neste âmbito, dentre os aromáticos, o BENA, que possui apenas um anel em sua estrutura, mostrou uma taxa de corrosão ($11,25 \text{ mm ano}^{-1}$) significativamente maior do que a do NAPHA ($2,82 \text{ mm ano}^{-1}$), que possui dois anéis condensados em sua molécula. Estas conclusões se alinham aos resultados de Dettman e colaboradores no que diz respeito à relação da corrosividade com o M_w e o número de anéis condensados. Uma explicação possível é que o M_w afeta o coeficiente de difusão e, portanto, ANs com maior M_w alcançam mais lentamente a superfície do Metal (DEYAB, 2007).

Tabela 12 : Propriedades moleculares dos padrões de ANs.

Ácidos Naftênicos Lineares	pKA	HOMO (e.V)	LUMO (e.V)	GAP (e.V)	I.P (e.V)	Volume (A³)
DECA	4,82	-10,87	0,57	11,44	10,87	247,94
PDECA	4,76	-10,82	0,53	11,35	10,82	359,61
STA	4,89	-10,72	0,57	11,29	10,72	422,22
ICA	4,95	-10,74	0,58	11,32	10,74	467,88
TCA	4,85	-10,69	0,57	11,26	10,69	700,76
Ácidos Naftênicos Cíclicos						
CYCA	4,82	-11,02	0,53	11,55	11,02	147,27
CYHCA	4,90	-10,98	0,58	11,57	10,98	166,78
CYHPA	4,85	-10,77	0,58	11,35	10,77	210,31
CYHBA	4,85	-10,66	0,56	11,22	10,66	232,57
PCYHCA	4,89	-10,65	0,67	11,32	10,65	275,09
DCYHAA	5,18	-10,71	0,68	11,39	10,71	299,91
Ácidos Naftênicos Aromáticos						
BENA	4,32	-10,19	-0,78	9,41	10,19	144,99
NAPHA	4,31	-9,28	1,14	8,14	9,28	199,20
THNA	4,25	-9,36	0,19	9,36	9,36	215,28
NAPHAA	3,91	-8,94	-0,57	8,94	8,94	224,13

3.4.3 MEV/EDS e AFM

Além da taxa de corrosão, análises por microscopia foram realizadas para avaliar as alterações morfológicas da superfície do aço frente à ação corrosiva das soluções de padrões preparados. O MEV/EDS representa uma técnica rápida com alto poder de resolução, sendo, portanto, muito usada na caracterização de materiais (FORNÓS, 2011) (DOMINGOS, 2018). Neste trabalho, a imagem da superfície do corpo de prova sem exposição às soluções padrões de ácido (denominado de branco) (Figura 25-A1) identifica o perfil característico do polimento proveniente do pré-tratamento dos cupons de aço carbono com lixas d'água de diversas granulometrias, e a Figura 25-A2 (denominado de óleo mineral- OM) mostra a imagem da superfície do aço exposto unicamente ao OM puro. Os dados apresentados por MEV evidenciam alterações na superfície de todos os cupons expostos à solução de ANs lineares, cíclicos e aromáticos (Figura 25B - P). A micrografia da Figura 25B revela que o cupom exposto à solução de DECA apresentou, dentre os ácidos lineares, maior alteração, corroborando com os resultados da TC observados na Tabela 12. Seguindo do DECA

(C₁₀), as superfícies dos ácidos PDECA (C₁₅) e STA (C₁₈) também apresentaram alterações expressivas. Porém, nas superfícies dos cupons submetidos aos experimentos com ácido ICA (C₂₀) e TCA (C₃₀), não foi possível detectar grandes alterações. Isso corrobora com a hipótese de que a corrosão naftênica pode estar intimamente correlacionada com o volume molecular, a adsorção e o coeficiente de difusão das moléculas no OM (TURNBULL, 1998; DETTMAN, 2012).

Para os cupons submetidos aos testes de corrosão com ácidos cíclicos, observa-se uma alteração mais intensa na superfície do corpo de prova exposto à solução de CYHBA, uma vez que a superfície se mostrou mais alterada (Figura 25J). De acordo com a literatura, em uma mesma concentração, o ácido CYHBA possui uma maior TC dentre os ácidos cíclicos com 5 e 6 carbonos no anel (TURNBULL, 1998). Por outro lado, nas demais micrografias, uma camada compacta continua se formou, sugerindo uma deposição de compostos sob a superfície do aço. Jim e colaboradores investigaram a corrosão naftênica em aço carbono utilizando isoladamente os ácidos naftoico, 4-fenil-butirico, 4-ciclohexil-pentadecanoico e palmítico em OM, e em combinação com compostos de enxofre reativo em uma autoclave com agitação. Os resultados mostraram que alguns modelos de ácidos formaram camada protetora na ausência de compostos de enxofre reativos. Os autores perceberam que a formação da camada protetora de óxido de ferro (FeO) dependeu do modelo da estrutura ácida. Segundo os pesquisadores, a camada de FeO só pode ser formada na corrosão por ácido com pelo menos um átomo de hidrogênio no carbono adjacente ao grupo carboxílico. Por exemplo, o ácido 4-fenilbutírico e o ácido 4-ciclohexil pentanóico geraram uma camada de óxido de ferro, enquanto isso não foi evidenciado no ácido 1-naftoico. As equações 13 e 14 apresentam o mecanismo para formação da camada de proteção a partir dos ácidos carboxílicos (JIN, 2015; JIN, 2018).



Os autores propuseram que a camada de FeO fosse formada pela decomposição térmica de naftenatos de ferro, acetonas e FeO, seguida de desprotonação do óxido de ferro à magnetita e α -ferrita (JIN,2015;JIN,2018).Nos experimentos de corrosão onde os cupons foram expostos à soluções de ácidos aromáticos, uma superfície mais alterada foi observada no cupom exposto à solução do NAPHA. Nas micrografias dos outros 3 cupons, novamente, foi verificada a formação de uma camada compacta, formada por FeO (Figura 25-M, N e O).

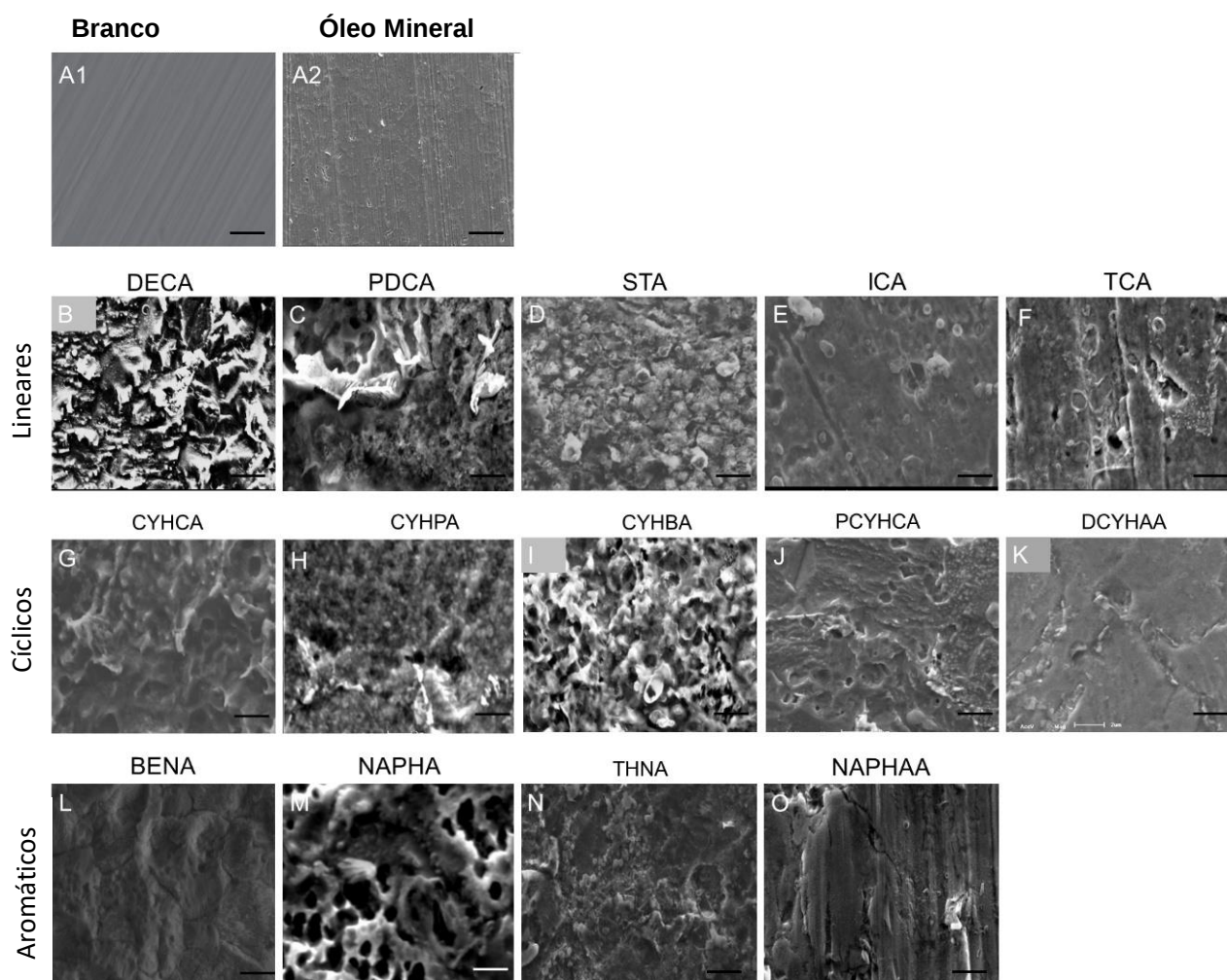


Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço anterior (branco) e após a exposição aos diferentes padrões de ANs. A1: aço sem exposição aos padrões. A2: aço exposto apenas ao óleo mineral puro; B-F: aço exposto aos padrões de ANs lineares: B: ácido decanóico, C: ácido pentadecanóico, D: ácido esteárico, E: ácido icosanóico, F: ácido triacosanoico; G-K: : aço exposto aos padrões de ANs cíclicos: G: ácido ciclopentanocarboxílico, H: ácido 3-ciclo-hexilpropanóico, I: ácido 4-ciclo-hexilbutanóico, J: ácido (1s, 4r)-4-pentilciclohexanocarboxílico, K: ácido 2,2-diciclohexilacético; L-O: aço exposto aos padrões de ANs aromáticos: L: ácido benzoico, M: ácido 1-naftóico, N: ácido 1,2,3,4-tetra-hidronaftaleno-1-carboxílico e O: ácido 2- (naftalen-1-il) acético.

A composição química da camada produzida no processo de corrosão foi obtida pela técnica de EDS (Tabela 12). Embora os espectros de EDS indiquem Fe como o elemento principal, também é possível identificar outros elementos, tais como C, Mg e Mn, que são característicos da composição química do aço carbono (BUTT,2005). O elemento S não foi detectado, o que exclui a possibilidade de que a camada protetiva seja composta por FeS. A presença de Si pode ser explicada pelo uso da lixa no pré-tratamento da amostra.

Tabela 13: Resultados de EDS para os cupons em aço AISI 1020 expostos a soluções de padrões de ANs em óleo mineral durante 24 h a 320°C.

Ácidos Naftênicos		(EDS) ^a							
		Fe	Mn	C	Mg	Cl	O	Si	S
Linear	DECA	+	-	+	-	-	+	-	-
	PDECA	+	-	+	-	-	+	-	-
	STA	+	-	+	-	-	+	-	-
	ICA	+	-	+	-	+	+	-	-
	TCA	+	-	+	-	+	-	+	-
Cíclico	CYHPA	+	+	+	+	+	-	+	-
	CYHBA	+	-	+	-	-	+	-	-
	PCYHCA	+	-	+	-	-	+	-	-
	DCYHAA	+	-	+	-	+	+	-	-
Aromático	BENA	+	+	+	-	-	+	-	-
	NAPHA	+	-	+	-	-	-	-	-
	THNA	+	-	-	-	-	+	-	-
	NAPHAA	+	+	+	-	-	-	-	-

^a Dados qualitativos: símbolos (+) e (-) correspondem a presença ou ausência de elementos.

A presença de Si é atribuída a arteato de técnica e contaminação.

Mesmo que a técnica de MEV apresente um alto poder de resolução, a microscopia de força atômica (AFM) permite avaliar em escala nanométrica, os estágios de corrosão na superfície do cupom, o que possibilita uma identificação mais precisa do processo de corrosão (HANSEN, 2011; DIAS, 2015). A Figura 26 apresenta as imagens de AFM seguidas do gráfico de perfil topográfico para o cupom antes e após os testes de corrosão com soluções de ANs lineares, cíclicos e aromáticos. A imagem da superfície do cupom sem exposição à solução de ácido (Figura 26-A1) identifica o perfil característico do polimento proveniente do pré-tratamento da amostra de aço com lixas d'água de diversas granulometrias.

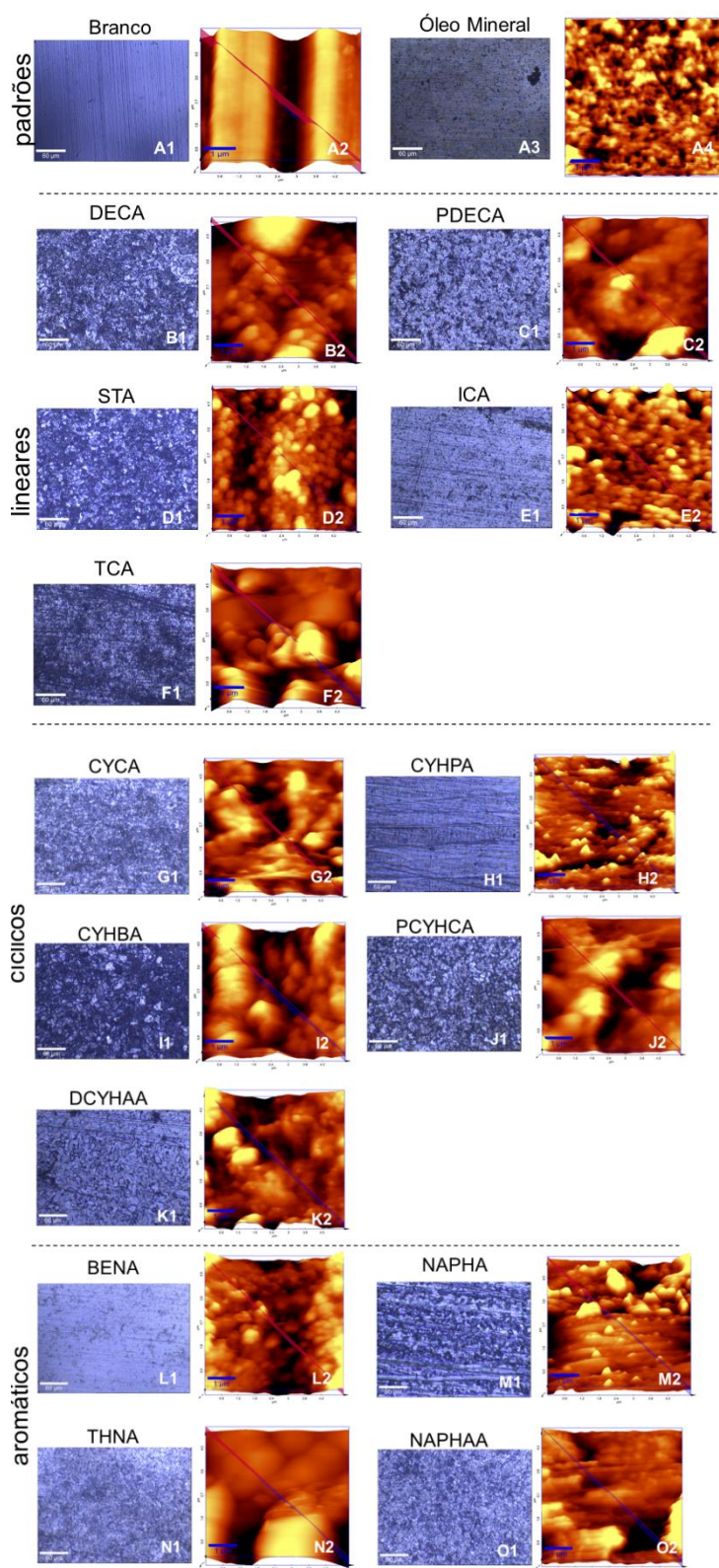


Figura 26: Microscopia de Luz (ML) e de força atômica (AFM) da superfície do aço AISI 1020, antes (branco) e após a exposição aos diferentes padrões de ANs. A1 e A2: aço sem exposição aos padrões (branco). A3 e A4: aço exposto ao óleo mineral; B1-F2: aço exposto aos padrões de ANs lineares. G1-K2: aço exposto aos padrões de ANs cíclicos. L1-O2: aço exposto aos padrões de ANs aromáticos.

A Tabela 14 apresenta os dados de altura pico a pico, Ssk e Sku para a superfície dos cupons. As imagens de topografia revelaram um perfil topográfico profundamente alterado pela formação de vales e picos. De maneira semelhante, as imagens de fase, adquiridas simultaneamente às imagens topográficas, também indicam mudanças nas propriedades mecânicas na superfície do aço carbono (Figura 26).

Tabela 14: Análise dos parâmetros topográficos (altura pico a pico; Ssk e Sku) para cupons, expostos aos experimentos de corrosão em óleo mineral (Branco) e ANs.

	Pico-Pico	Ssk	Sku
Branco	67,41	-0,12	2,2
Ácidos Naftênicos Lineares			
DECA	1392,23	0,06	3,75
PDECA	805,39	0,31	3,92
STA	325,42	0,29	3,81
ICA	510,85	-0,66	4,20
TCA	1384,16	0,24	3,58
Ácidos Naftênicos Cíclicos			
CYHPA	479,02	0,52	7,24
CYHBA	1270,60	0,11	3,28
PCYHCA	945,46	0,04	4,47
DCYHAA	644,40	0,21	4,48
Ácidos Naftênicos Aromáticos			
BENA	683,83	0,03	2,79
NAPHA	630,37	-0,06	4,57
THNA	1385,04	0,52	3,72
NAPHAA	870,90	0,26	7,68

Estes resultados evidenciaram a formação de um filme na superfície dos cupons, especialmente para os que foram expostos às soluções de ácidos DECA (Figura 26 B1-B2), CYHBA (Figura 26 I1-I2) e BENA (Figura 26 M1-M2). Os valores de Ssk mudaram de -0,12 para um máximo de 0,31 nos ácidos lineares e 0,52 para os ácidos cíclicos e aromáticos indicando a predominância de picos na maioria dos cupons ensaiados. Isto contribui para a hipótese de que uma camada de proteção se formou na superfície dos cupons ensaiados. A técnica de AFM vem a corroborar com os dados apresentados por MEV, onde se observam fortes irregularidades na superfície dos cupons. Até o momento, alguns estudos associam o perfil corrosivo obtido por AFM, utilizando imagens e parâmetros de rugosidade, porém, eles não fazem correlação das imagens com as propriedades das moléculas responsáveis por este fenômeno. Aqui, fica clara a eficiência da técnica de AFM no monitoramento da corrosão em escala nanométrica em aços expostos às soluções de ANs.

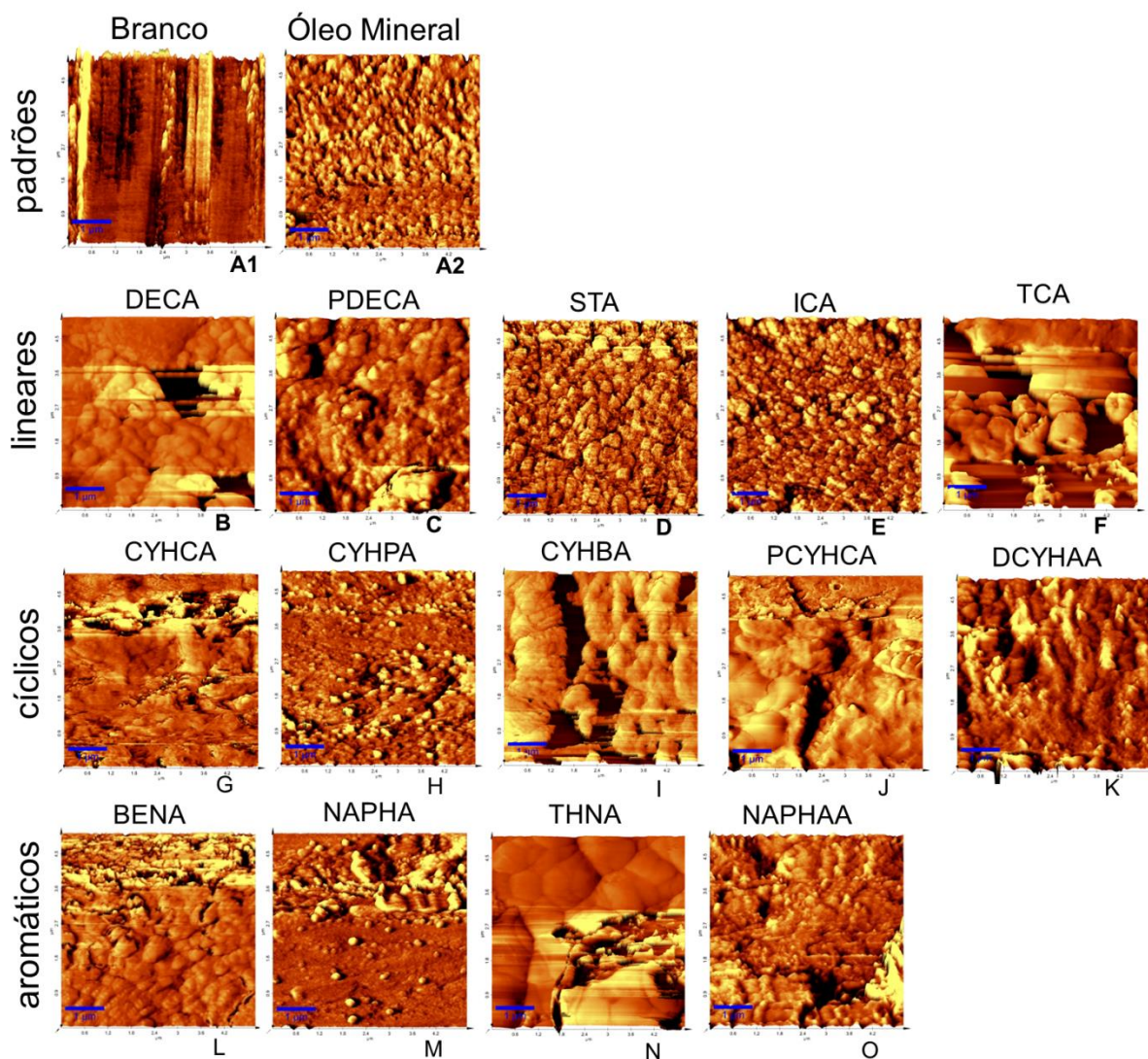


Figura 27: Imagens de fase, correspondentes a topografia, obtidas por de força atômica (AFM) da superfície do aço AISI 1020, antes (branco) e após a exposição aos diferentes padrões de ANs. A1: aço sem exposição aos padrões (branco); A2: aço exposto a ao óleo mineral. B-F: aço exposto aos padrões de ANs lineares: B: ácido decanóico, C: ácido pentadecanóico, D: ácido esteárico, E: ácido icosanóico, F: ácido triacosanoico; G-K: : aço exposto aos padrões de ANs cíclicos: G: ácido ciclopentanocarboxílico H: ácido 3-ciclo-hexilpropanóico, I: ácido 4-ciclo-hexilbutanóico, J: ácido (1s, 4r)-4-pentilciclohexanocaboxílico, K: ácido 2,2-diciclohexilacético; L-O: aço exposto aos padrões de ANs aromáticos: L: ácido benzoico, M: ácido 1-naftóico, N: ácido 1,2,3,4-tetra-hidronaftaleno-1-carboxílico e O: ácido 2- (naftalen-1-il) acético.

3.5 CONCLUSÃO

Este estudo mostrou que o NAT não é um indicador suficiente para prever o comportamento corrosivo de um petróleo. Uma vez que quando esta propriedade se apresentou abaixo do limite de detecção do equipamento o valor das TCs foram elevados. Somente em concentrações acima de 5 000 ppm dos ácidos BENA e STA, a TC variou proporcionalmente ao NAT. Há uma correlação inversamente proporcional entre o M_w , o número de anéis aromáticos e a capacidade de corrosiva das moléculas. Isto se deve ao M_w afetar o coeficiente de difusão do AN no óleo. Assim, ácidos com maior M_w alcançam mais lentamente a superfície do cupom quando comparados com ANs de menor M_w e quantidade de anéis. Dentre as soluções de ANs lineares, a DECA, apesar de um NAT relativamente baixo, apresentou a maior TC ($TC=0.82\text{mm.ano}^{-1}$). Para as soluções de ácidos cíclicos, o ácido CYPCA foi o que apresentou a maior TC (1.64 mm ano^{-1}). Para os ácidos com 6 carbonos no ciclo, a TC diminuiu com o aumento do impedimento estérico, provocado pela presença do anel naftênico, obedecendo a seguinte ordem: CYHBA (170 Da) > PCYHCA (198 Da) ~ CYHPA (156 Da). Dentre as soluções de ANs aromáticos, o BENA, apresentou maior TC (11.25 mm ano^{-1}). Isso pode ser atribuído ao seu respectivo menor volume molar. De maneira geral, observa-se que moléculas com menor volume molar e maior valor de energia do orbital HOMO apresentam maior TC, pois possuem maior mobilidade iônica na solução e mais facilidade em doar elétrons. As micrografias apresentadas por MEV evidenciam alterações na superfície de todos os cupons expostos à solução de ANs lineares, cíclicos e aromáticos. Uma camada de proteção se formou sob a superfície do aço. Os dados de EDS sugerem que esta pode ser composta por FeO, que é formado através da decomposição do naftenato de ferro. A técnica de AFM corroborou com os dados apresentados por MEV, onde se observam fortes irregularidades e alterações na superfície e nas propriedades dos cupons expostos aos ensaios de corrosão. Finalmente, os resultados obtidos neste estudo são promissores e confirmam a influência das propriedades estruturais eletrônicas das moléculas de ANs sob a corrosão naftênica. Porém, estudos ainda são necessários para elucidar completamente este processo.

6 CONCLUSÃO GERAL

Apesar da complexidade do processo corrosivo, os resultados obtidos neste estudo geraram conclusões bastante promissoras. Por meio da técnica de perda de massa foi possível perceber que esta taxa se estabiliza a partir de $t = 24$ h de exposição ao petróleo do pré-sal a 320°C . A estabilidade da taxa de corrosão pode ser devido à deposição de um filme de passivação na superfície do aço, começando em um intervalo de tempo de 6 h. A associação das técnicas de MO, MEV/EDS e AFM permitiram uma análise detalhada da superfície do aço e revelou que o processo de corrosão é governado pela presença de duas camadas, sendo uma mais externa composta por FeS e outra por óxidos e oxihidróxidos de ferro (hematita, goethita e magnetita).

Além disso, o estudo da taxa de corrosão do aço AISI 1020 em meio de moléculas modelo, mostrou que, de modo geral moléculas com menor volume molar e maior valor de energia do orbital HOMO apresentam maior TC, pois possuem maior mobilidade iônica na solução e mais facilidade em doar elétrons. A associação das técnicas de perda de massa, MEV/EDS evidenciam alterações na superfície de todos os cupons expostos à solução de ANs lineares, cíclicos e aromáticos. Uma camada de protecção se formou sob a superfície do aço. A técnica de AFM corroborou com os dados apresentados por MEV, onde se observou fortes irregularidades e alterações na superfície e nas propriedades dos cupons expostos aos ensaios de corrosão. Sendo assim, os resultados obtidos confirmam a influência das propriedades estruturais eletrônicas das moléculas de ANs sob a corrosão naftênica.

Neste estudo, demonstrou-se que o uso da técnica de perda de massa associada à MEV/EDS, AFM e à espectroscopia Raman são ferramentas poderosas para compreensão do processo corrosivo e para solução de problemas na área de corrosão.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, M. Minimisation of steel atmospheric corrosion: Updated structure of intervention. *Prog. in Org. Coat.*, 54, 81–90, 2005.
- ALVISI, P. P. & Lins, V. F. C. An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant. *Eng. Fail. Anal.* 18, 1403-1406 (2011).
- ARRIBART, H.; ABRIOU, D. Ten Years of Atomic Force Microscopy in Glass Research. *Ceramics Silikáty*, 44, 121-128, 2000.
- ASTM G31-72(2004), Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004. Annu. B. Stand. 03.02, 2004 (2004).
- ASTM International. ASTM D664 - 17 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. ASTM Int. 2011 (2017). doi:10.1520/D0664-17
- BACON, R. & Tordo, S. OCTOBER 2004 Many developing countries are becoming oil exporters, producing. *Public Policy Priv.* 275, (2004).
- BARROS, E. V. *et al.* Study of degradation of acid crude oil by high resolution analytical techniques. *J. Pet. Sci. Eng.* 154, 194-203 (2017).
- BATINA, N., Manzano-Martinez, J. C., Andersen, S. I. & Lira-Galeana, C. AFM characterization of organic deposits on metal substrates from Mexican crude oils. *Energy and Fuels* 17, 532-542 (2003).
- BUTT, H. J., Cappella, B. & Kappl, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surf. Sci. Rep.* 59, 1-152 (2005).
- CAINES, S., Khan, F. & Shirokoff, J. Journal of Loss Prevention in the Process Industries Analysis of pitting corrosion on steel under insulation in marine environments. *J. Loss Prev. Process Ind.* 26, 1466-1483 (2013).
- CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos. 7ªed., Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, 22, 2002.
- CLEMENTE, J. S. & FEDORAK, P. M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. 60, 585-600 (2005).
- COLATI, K. A. P. *et al.* Monitoring the liquid / liquid extraction of naphthenic acids in Brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS). *Fuel* 108, 647-655 (2013).

- COSTACURTA, R. F.; ALBERTI, S. M.; ZDEBSKY, S. R. Curso de Formação de Operadores de Refinaria. Química Aplicada-Corrosão. Curitiba. Petrobras: Unicamp, 2002.
- CROLET, J. L.. Thevenot, N. D. A. ROLE OF FREE ACETIC ACID. Corrosion. (1999).
- DALMASCHIO, G. P. *et al.* Characterization of polar compounds in a true boiling point distillation system using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. Fuel 115, 190-202 (2014).
- DAVIDAD, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS. 2007. 9-15p.
- DETTMAN, H. D. *et al.* The influence of naphthenic acid and sulfur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation conditions. NACE - Int. Corros. Conf. Ser. 4, 2594-2608 (2012).
- DETTMAN, H. D., Li, N. & Luo, J. NACE International Corrosion Conference & Expo. Refin. Corros. Org. Acid Struct. Athabasca Bitum. 1-13 (2009).
- DEYAB, M. a. Effect of cationic surfactant and inorganic anions on the electrochemical behavior of carbon steel in formation water. Corros. Sci. 49, 2315-2328 (2007).
- DEYAB, M. A., Dief, H. A. A., Eissa, E. A. & Taman, A. R. Electrochemical investigations of naphthenic acid corrosion for carbon steel and the inhibitive effect by some ethoxylated fatty acids. 52, 8105-8110 (2007).
- DIAS, H.P. Estudo da corrosão naftênica por espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão (ESI –FT-ICR MS) & Microscopia de Força Atômica. Universidade Federal do Espírito Santo. ES. 2013.136p.
- DIAS, H. P. *et al.* Evidencing the crude oil corrosion by Raman spectroscopy, atomic force microscopy and electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. Fuel 139, 328-336 (2015).
- DIAS, H. P. *et al.* Monitoring the degradation and the corrosion of naphthenic acids by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and atomic force microscopy. Fuel 126, 85-95 (2014).
- DIAS, H. P. *et al.* Study of the Corrosive Behavior of the AISI 1020 Steel in Acid Crude Oil by Microscopic Techniques (LM, AFM and SEM/EDX) and Raman Spectroscopy. 00, 1-11 (2018).

- DOMINGOS, DV. et.al. Study of the Naphthenic Corrosion of AISI 316 and AISI 1020 Steels by Light, Scanning Electron and Atomic Force Microscopies (LM, SEM and AFM). 00, 1-10 (2018).
- DUARTE, L. C. JUCHEM, P. L. PULZ, G. M. BRUM, T. M. M. CHODUR, N. LICCARDIO, A. FISCHER, A. C. ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. Instituto de Geociências, UFRGS. Porto Alegre, RS – Brasil. Pesquisas em Geociências, 30, 3-15, 2003.
- DUSTAN, A. E.; Brocks, B. T. The Science of petroleum. Oxford University Press, 5, 55-77, 1950.
- ELEMIKE, E. E., Onwudiwe, D. C., Nwankwo, H. U. & Hosten, E. C. Synthesis , crystal structure , electrochemical and anti-corrosion studies of Schiff base derived from o-toluidine and o- chlorobenzaldehyde. J. Mol. Struct. 1136, 253-262 (2017).
- FARIA, D.L.A.; VENÂNCIO, S.S.; OLIVEIRA, M.T.; Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. J Raman Spectrosc; 28,873–878,1997.
- FAZAL, M. A., Sazzad, B. S., Haseeb, A. S. M. A. & Masjuki, H. H. Inhibition study of additives towards the corrosion of ferrous metal in palm biodiesel. Energy Convers. Manag. 122, 290-297 (2016).
- FERRANTE, M. ; Seleção de Materiais, 1ed., Editora da UFSCAR, São Carlos, SP,1996.
- FLORENCE, G. AN Anthony, JW Sahayaraj, Sahayaraj, J.W.Amalraj, A.J.;Rajendran, S. Corrosion inhibition of carbon steel by adipic acid - Zn²⁺ system. Indian J. Chem. Technol. 4, 472-476 (2005).
- FORNÓS, J. J., GÓMEZ-PUJOL, L. & HIERRO, J. C. & F. First Steps in Limestone Weathering and Erosion: an Atomic Force Microscopy (Afm) and Scanning Electron Microscopy (Sem) Approach Uporaba Mikroskopa Na Atomsko Silo (Afm) in. Acta Carsologica 1, 40 (2011).
- FRAUCHES, S. C., Albuquerque, M. A., Márcia, C. C. & Echevarria, A. Artigo A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos The Corrosion and the Anticorrosion Agents A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. 6, 293-309 (2014).
- FREITAS, S. et al. Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy. Fuel 104, 656-663 (2013).

- GALIMBERTI, R., GHISELLI, C. & CHIARAMONTE, M. A. Acidic polar compounds in petroleum: A new analytical methodology and applications as molecular migration indices. *Org. Geochem.* 31, 1375-1386 (2000).
- GAO, S., MORAN, K., Xu, Z. & MASLIYAH, J. Role of Naphthenic Acids in Stabilizing Water-in-Diluted Model Oil Emulsions. 7710-7718 (2010).
- GEMELLI, E. *Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização*. Rio de Janeiro: LTC. 2012. 1p
- GENTIL, V. *Corrosão*. 6ªed. Rio de Janeiro: LTC. 2012. 1p
- GERD B. ROCHA, 1 RICARDO O. FREIRE, 1 ALFREDO M. SIMAS, 1 JAMES J. P. STEWART. CHARMM: The Biomolecular Simulation Program *B. J. Comput. Chem.* 30, 1545-1614 (2009).
- GROYSMAN, A.; BRODSKY, N. Corrosion and Quality. *Accred. Qual. Assur.*, 10, 537–542, 2006.
- GRUBER, L.D.A. Ácidos Naftênicos no Petróleo. *Quim. Nova* 35, 1423-1433 (2012).
- HANNESETH, A. D., SELSBÄK, C. & SJO, J. Behavior and Stability of Naphthenic Acid Naphthenate Stabilized Emulsions. Mixed C80-Tetraacid and Stearic Acid Stabilization. 770-779 (2010). doi:10.1080/01932690903333176
- HANSEN, D. C., Corcoran, S. G. & Waite, J. H. Enzymatic Tempering of a Mussel Adhesive Protein Film. 7463, 1139-1147 (2011).
- HASSINEN, T. & Peräkylä, M. New energy terms for reduced protein models implemented in an Off-Lattice force field. *J. Comput. Chem.* 22, 1229-1242 (2001).
- HERRMANN, P.S. P. SILVA, M. A. P. BERNARDES, F. R. JOB, A. E. COLNAGO, L. A. FROMMER, J. E. MATTOSO, L. H.C. Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 97.51-61.
- AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ORG). Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2018. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/noticias/anp-e-p/4827-anp-anuario-estatistico-2018>. Acessado em 23 de abril de 2018.
- HMAMOU, D. Ben *et al.* Experimental and Theoretical Studies of the Adsorption and Corrosion Inhibition of 6-phenylpyridazine-3 (2H) -thione on Carbon Steel in 2 . 0 M H₃PO₄ solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* 9, 120–138 (2014).
- HSU, C. S., Dechert, G. J., Robbins, W. K. & Fukuda, E. K. Naphthenic Acids in Crude Oils Characterized by Mass. 217-223 (2000).

- HUANG, M., Zhao, S., Li, P. & Huisingh, D. Removal of naphthenic acid by microwave. *J. Clean. Prod.* 14, 736-739 (2012).
- JEYAPRABHA, C.; SATHIYANARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G.; *Appl. Surf. Sci.* 2005, 246, 108.
- JIN, P., NESIC, S. & Wolf, H. A. Analysis of corrosion scales formed on steel at high temperatures in hydrocarbons containing model naphthenic acids and sulfur compounds. *Surf. Interface Anal.* 47, 454-465 (2015).
- JIN, P., ROBBINS, W. & Bota, G. Effect of Temperature on Scale Formation in High-Temperature Corrosion by Model Naphthenic Acids and Sulfur Compounds under Replenishing Conditions. *Energy Fuels*.31,9, 10222-10232, (2017).
- JIN, P., ROBBINS, W. & Bota, G. Effect of sulfur compounds on formation of protective scales in naphthenic acid corrosion in non-turbulent flow. *Corros. Sci.* 131, 223-234 (2018).
- KIM, D. *et al.* Combination of ring type HPLC separation, ultrahigh-resolution mass spectrometry, and high field NMR for comprehensive characterization of crude oil compositions. *Fuel* 157, 48–55 (2015).
- LAREDO, L. ALVAREZ, C.R., R.E., CASTILLO, J.J., CANO, J.L., G. C. Identification of naphthalenic acids and the corrosivity related characteristics in crude oil and vacuum gas oils from a Mexican refinery. *Energy and Fuels* 18, 1687-1694 (2004).
- LEWIS, K. R.; R. Schelling, .Daane. *Processing Corrosive Crude Oils*. Corrosion (2010).
- LIU, G. Q. *et al.* Naphthenic acid corrosion characteristic and corrosion product film resistance of carbon steel and Cr5Mo low alloy steel in secondary vacuum gas oil. *Corros. Eng. Sci. Technol.* 51, 445-454 (2016).
- LOPES, F. N.; *Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em pinturas esculturais: I pinturas rupestres*. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. 2005.
- MAINIER, F. B. Material do curso Corrosão e Inibidores. Instituto Brasileiro de
- MARCHI, E.C.S. CASTRO, D. M. Ministério da educação e do desporto. Universidade federal de lavras. Departamento de agricultura. Revisão de microscopia. 2005.
- MORETTI, L. A. C.; *Microtopografia de implantes de titânio com diferentes tratamentos de superfícies à microscopia eletrônica de varredura e de força atômica*. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2012.

- MOURA, E. C. M.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.
- NUNES, L.P. Fundamentos de resistência à corrosão. Rio de Janeiro. Interciência: IPB: ABRACO, 2007.
- PEREIRA, T.M.C. Aplicações da Espectrometria de massas de ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS) em petroleômica. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. ES. 2013.136p.
- PEREZ, N. Electrochemistry and Corrosion Science. 2004.
- PISTORIUS, P. C.; BURSTEIN, G.T. Metastable Pitting Corrosion of Stainless Steel and the Transition to Stability. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 341,531-559,1992.
- QIAN, K. *et al.* Resolution and Identification of Elemental Compositions for More than 3000 Crude Acids in Heavy Petroleum by Negative-Ion Microelectrospray High-Field Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. 1505-1511 (2001).
- RESTREPO, C. E., Simonoff, J. S. & Zimmerman, R. Causes, cost consequences, and risk implications of accidents in US hazardous liquid pipeline infrastructure. 2, 38-50 (2009).
- REZENDE, C.A.; GOUVEIA, R.F.; SILVA, M. A.; GALEMBECK, F. Detection of charge distributions in insulator surfaces F. J. FHYS.: Condens. Matter, 21,1-19, 2009.
- RIBAS, G.C.B. Efeito do benzotriazol (BTAH) como inibidor de corrosão para o aço carbono 1008 empregando como solventes água e misturas água álcool. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. 145p.
- RIOS, E. C. *et al.* Corrosion of AISI 1020 steel in crude oil studied by the electrochemical noise measurements. Fuel 150, 325-333 (2015).
- RIOS, E.C. Estudo da corrosão de aço AISI 1020 em meio de petróleo. Tese de Doutorado. UFSCAR, SP, 2011.
- RODGERS, R. P.; BLUMER, E. N.; HENDRICKSON, C. L.; MARSAHALL, A. G. Stable Isotope Incorporation Triples the Upper Mass Limit for Determination of Elemental Composition by Accurate Mass Measurement. J. Am. Soc. Mass. Spectrom., 11, 835-840, 2000.
- ROSSI, R. M. Estudo da corrosão e inibição dos aços carbono AISI 1010, inoxidável AISI 316 e duplex UNS S31803 em meio de solução de íons cloreto. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, E.S, 2014. 24p.

- SAXENA, R. C. *et al.* Application of thin layer activation technique for monitoring corrosion of carbon steel in hydrocarbon processing environment. *Appl. Radiat. Isot.* 135, 201-206 (2018).
- SCHEER, L. *Que é aço*. 2ª Edição. São Paulo: EPU, 1977, 129p.
- SCHEMP, P., Preuß, K. & Tröger, M. About the Correlation Between Crude Oil Corrosiveness and Results From Corrosion Monitoring in an Oil Refinery. 72, (2016).
- SCHWEITZER, P. A. Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods. The effects of brief mindfulness intervention on acute pain experience: An examination of individual difference 1, (2010).
- SHAH, Z.; Efeito de tensoativos na polimerização em emulsão. Tese de doutorado. Instituto de Química da Unicamp. Campinas. 2012. 61-65p.
- SHIH, J. H. & Chen, C. L. Molecular Dynamics Simulation of Bisphenol A Polycarbonate. *Macromolecules* 28, 4509-4515 (1995).
- SIXIAN, R., Yu, Z., Ziwei, P., Yuwan, C., Xuedong, C., 2014. High temperature naphthenic acid corrosion of SA210C and A335-P5. *Materials and Corrosion* 65, 619–625
- SLAVCHEVA, E. S. B. T. A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining. 34, 125-131 (1999).
- SMITH, D. F., Rodgers, R. P., Rahimi, P., Teclemariam, A. & Marshall, A. G. Effect of Thermal Treatment on Acidic Organic Species from Athabasca Bitumen Heavy Vacuum Gas Oil , Analyzed by Negative-Ion Electrospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) Mass Spectrometry. 83, 314-319 (2009).
- SOUZA, A.M. Estudo para caracterização de quasicristal (AlCuFe) visando aplicação na indústria do petróleo. Dissertação de Mestrado. Universidade de Tiradentes, 2009.
- STANDARD, N. Recommended Practice Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oil field Operations. *Nace Int.* (2005).
- STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *J. Mol. Model.* 13, 1173-1213 (2007).
- SVISHCHEV, I. M., Carvajal-ortiz, R. A., Choudhry, K. I. & Guzonas, D. A. Corrosion Science Corrosion behavior of stainless steel 316 in sub- and supercritical aqueous environments?: Effect of LiOH additions. *Corros. Sci.* 72, 20-25 (2013).
- TAYLOR, S. E.; CHU, H. TUNG. Metal Ion Interactions with Crude Oil Components:

Specificity of Ca^{2+} Binding to Naphthenic Acid at an Oil/Water Interface. *Colloids Interfaces* 2, 40, 2-21 (2018).

THOMAS, J.E.; TRIGGIA, A.A; CORREIA, C. A.; FILHO, C.V.; XAVIER, J.A D.; MACHADO, J.CV. SOUZA,J.E.; PAULA, J.L.; ROSSI, N.C.M. PITOMBO, N.E.S.; GOUVEA,P.C.V.M.; CARVALHO, R.S.; BARRAGA,R.V. Fundamentos de Engenharia do Petróleo.2.Ed. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2001. 271p.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. Petroleum Formation and Occurrence. 1984, 2a. ed. Berlin, Springer-Verlag.

TOMCZYK, N. A. & Winans, R. E. On the Nature and Origin of Acidic Species in Petroleum . 1 . Detailed Acid Type Distribution in a California Crude Oil. 49, 1498-1504 (2001).

TOZZI, F. C. *et al.* Improving the physicochemical properties of Brazilian onshore and offshore crude oils using the production of blends. *Fuel* 159, 607-613 (2015).

TURNBULL, A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining. 34, 125-131 (1999).

TURNBULL, A., SLAVCHEVA, E. & Shone, B. Factors controlling naphthenic acid corrosion. *Corros.* 54, 922-930 (1998).

WATSON, J. S., JONES, D. M., SWANNELL, R. P. J. & VAN DUIN, A. C. T. Formation of carboxylic acids during aerobic biodegradation of crude oil and evidence of microbial oxidation of hopanes. *Org. Geochem.* 33, 1153-1169 (2002).

YANG, B. *et al.* Thermal transformation of acid compounds in high TAN crude oil. *Sci. China Chem.* 56, 848-855 (2013).

YÉPEZ, O. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. *Fuel* 84, 97-104 (2005).

ZEINALOV, E. B., Abbasov, V. M. & Alieva, L. I. Petroleum acids and corrosion. *Pet. Chem.* 49, 185–192 (2009).

ZHANG, X.; XIAO, K.; DONG, C.; WU, J.; LI, X.; HUANG, Y.; In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl_- and SO_4^{2-} . *Eng Fail Anal*; 18:1981–9, 2011.