

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

**Estudo da Evolução de Cloretos no Processo de Destilação
de Petróleo**

Roberta Quintino Frinhani Chimin

Dissertação de Mestrado em Química

**VITÓRIA
2013**

Roberta Quintino Frinhani Chimin

Estudo da Evolução de Cloretos no Processo de Destilação de Petróleo

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

Orientador: Prof. Dr. Eustaquio Vinicius
Ribeiro de Castro

**VITÓRIA
2013**

Estudo da Evolução de Cloretos no Processo de Destilação de Petróleo

Roberta Quintino Frinhani Chimin

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

Aprovado(a) em 22/08/2013 por:

Prof. Dr. Eustaquio Vinicius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Marcio Nele de Souza
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profa. Dra. Maria de Fátima Fontes Lelis
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, Agosto de 2013

Dedico este trabalho aos meus queridos
pais Roberto e Arlene e ao meu
esposo Alison Chimin que
sempre estiveram
presentes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela saúde, sabedoria e por todas as conquistas profissionais e pessoais em minha vida.

Aos meus pais, Silvio Roberto Frinhani e Arlene M^a Quintino Frinhani, aos meus irmãos Luana, Yago e Lucas, que me apoiaram e incentivaram incondicionalmente em todos os momentos da minha vida.

Ao meu esposo Alison Chimin pela paciência, compreensão, pelos momentos de alegria, apoio e por todo amor.

Ao meu orientador Professor Dr. Eustaquio Vinicius Ribeiro de Castro pela orientação, confiança e pela oportunidade.

Agradeço ao grupo de destilação - Vinicius Mansur, Guilherme Dalmaschio, Ivo Wehr - pelo companheirismo, amizade e ensinamentos compartilhados. Agradeço em especial a Tamires Aliprandi Lima e Flora Gomes Machado pela amizade, dedicação e empenho, assim como a amiga Majorie Mara Malacarne pelos ensinamentos do processo de destilação e ajuda no início da pesquisa.

Ao LabServ, por prover os equipamentos e a infraestrutura para a execução das análises físico-químicas da pesquisa.

A toda família LABPETRO, da qual me orgulho de fazer parte há oito anos.

Aos membros da banca que aceitaram fazer parte deste momento tão importante em minha vida.

Meus agradecimentos a: Suzy Helen Soares, Verônica Santos de Moraes e Emanuele Oliveira pela amizade e companheirismo; Carlos José Fraga, pela ajuda logística e de infraestrutura.

Ao Programa de Pós-graduação em Química da UFES, coordenador, docentes, colegiado e demais membros que contribuíram para a concretização desta etapa acadêmica.

Ao Cenpes, em especial ao Alexandre de Oliveira Gomes e à Regina Celia Lourenço Guimarães, por todo o apoio e confiança.

“A maioria das idéias fundamentais da ciência são essencialmente sensíveis e, regra geral, podem ser expressas em linguagem compreensível a todos. E a ciência, como um todo, não é nada mais do que um refinamento do pensar diário ”

Albert Einstein

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução do consumo mundial por fontes energéticas, em milhões de toneladas de óleo equivalente (toe).	21
Figura 2. Evolução do consumo brasileiro por fontes energéticas, em milhões de toneladas de óleo equivalente (toe).	22
Figura 3. Reservas totais de petróleo segundo unidades da Federação (2002 - 2011).	23
Figura 4. Hidrocarbonetos saturados (a), compostos naftênicos (b) e aromáticos (c)	26
Figura 5. Curva PEV	30
Figura 6. Compostos sulfurados ácidos (a) e não-ácidos (b) encontrados no petróleo.	36
Figura 7. Compostos nitrogenados básicos (a) e não-básicos (b).....	38
Figura 8. Compostos oxigenados encontrados no petróleo.	39
Figura 9. (a) Asfalto (b) Resina.....	40
Figura 10. Parque de refino brasileiro.	49
Figura 11. Esquema básico de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo.	51
Figura 12. Áreas afetadas pela corrosão por HCl (em vermelho).....	64
Figura 13. Sistema de destilação atmosférica - LABPETRO/UFES.	71
Figura 14. Sistema para teste de eficiência de captura de cloreto pelas pérolas de vidro.	75
Figura 15. Sistema de destilação a pressão atmosférica.	77
Figura 16. Sistema de destilação a pressões sub-atmosféricas.....	78
Figura 17. Micrografias das pérolas antes da extração (esquerda) e após a extração (direita).	91
Figura 18. Difratogramas das pérolas antes da extração (esquerda) e após a extração (direita).	91
Figura 19. Sistema de destilação antes da modificação.....	93

Figura 20. Sistema de destilação atmosférica com sistema de captura de ácidos no topo.	94
Figura 21. Sistema de captura de ácidos no topo da unidade de destilação atmosférica.	94
Figura 22. Concentrações dos contra-íons Na, Ca e Mg nos petróleos.	99
Figura 23. Concentrações dos contra-íons Na, Ca e Mg nas amostras C, D, E e F.	100
Figura 24. Curva de titulação potenciométrica.	103
Figura 25. Correlação entre o percentual de evolução de cloreto e o teor de sódio no petróleo.	114
Figura 26. Correlação entre o percentual de evolução de cloreto e a razão Ca/Na no petróleo.	115
Figura 27. Relação entre o percentual de evolução de cloretos e a perda salina ..	115
Figura 28. Percentual de evolução de cloretos por etapa de destilação.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação pela composição química.....	24
Tabela 2. Análise elementar do cru típico.....	27
Tabela 3. Frações típicas do petróleo.....	30
Tabela 4. Parque de refino brasileiro.....	48
Tabela 5. Dados dos testes de eficiência de captura de HCl.....	90
Tabela 6. Dados utilizados no cálculo do limite de detecção do método potenciométrico aplicado às análises da salinidade nas pérolas de vidro.....	96
Tabela 7. Dados utilizados no cálculo dos limites de detecção do método cromatografia de íons.....	97
Tabela 8. Caracterização das amostras de petróleo.....	98
Tabela 9. Concentrações dos contra-íons.....	98
Tabela 10. Percentuais de evolução de cloretos e perdas das destilações dos petróleos.....	102
Tabela 11. Balanços de massa da salinidade do Petróleo A.....	104
Tabela 12. Teores de água nos cortes do Petróleo A.....	105
Tabela 13. Balanços de massa da salinidade do Petróleo B.....	105
Tabela 14. Teores de água nos cortes do Petróleo B.....	106
Tabela 15. Balanços de massa da salinidade do Petróleo C.....	107
Tabela 16. Teores de água nos cortes do Petróleo C.....	109
Tabela 17. Balanços de massa da salinidade do Petróleo D.....	110
Tabela 18. Teores de água nos cortes do Petróleo D.....	111
Tabela 19. Balanços de massa da salinidade do Petróleo E.....	111
Tabela 20. Teores de água nos cortes do Petróleo E.....	112
Tabela 21. Balanços de massa da salinidade do Petróleo F.....	113
Tabela 22. Teores de água nos cortes do Petróleo F.....	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AET - *Atmospheric Equivalent Temperature* (do inglês, Temperatura Equivalente Atmosférica)

API - *American Petroleum Institute*

ASTM - *American Standard Test e Materials*

BP - *British Petroleum*

BTX - Benzeno, Tolueno, Xileno

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

CCE - Centro de Ciências Exatas

CCS - Centro de Ciências da Saúde

CNP - Conselho Nacional do Petróleo

DNPM - Departamento Nacional da Produção Mineral

DFIS - Departamento de Física

DQUI - Departamento de Química

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo

HPLC - *High-Performance Liquid Chromatography* (do inglês, Cromatografia Líquida de Alta Performance)

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

LD - Limite de Detecção

LUCCAR - Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Antônio Redins

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NAT - Número de Acidez Total

PETROBRAS - Petróleo Brasileiro S.A

PEV - Ponto de Ebulição Verdadeiro

pH - Potencial Hidrogeniônico

QAV - Querosene de Aviação

RECAP - Refinaria Capuava

REDUC - Refinaria Duque de Caxias

REFAP - Refinaria Alberto Pasqualini

REGAP - Refinaria Gabriel Passos

REMAN - Refinaria de Manaus

REPAR - Refinaria Presidente Getúlio Vargas

REPLAN - Refinaria de Paulínia

REVAP - Refinaria Henrique Lage

RBC - Rede Brasileira de Calibração

RLAM - Refinaria Landulpho Alves – Mataripe

RPBC - Refinaria Presidente Bernardes Cubatão

RPCC - Refinaria Potiguar Clara Camarão

TEB - Temperatura de Ebulição

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

LISTA DE SÍMBOLOS

°C - Grau Celsius

°F - Grau Fahrenheit

cm - Centímetros

d - Densidade

g - Grama

h - Horas

kV - quilovolts

L - Litros

m - Massa

μ - Micro

mg - Miligrama

mL - Mililitros

mm - Milímetros

mmol - Milimol

mV - Milivolts

mmHg - Milímetros de mercúrio

Σ - Somatório

ppm – Parte por milhão

v - Volume

RESUMO

Durante o refino do petróleo, os equipamentos estão constantemente expostos à ação de compostos como cloretos, ácidos naftênicos, sulfetos e carbonatos, levando a diminuição de sua vida útil. A presença desses contaminantes trazem muitos desafios, necessitando de ações por parte dos refinadores para evitar problemas, como corrosão, redução na eficácia dos catalisadores e formação de depósitos. Dentre os agentes contaminantes, os sais, como os cloretos de sódio, cálcio e magnésio, estão entre os mais comuns. A redução dos sais no petróleo é fundamental para evitar a presença, principalmente de cloretos nos sistemas de topo das torres de destilação das refinarias. Os cloretos, principalmente de cálcio e magnésio, sofrem hidrólise em presença de água e temperaturas em torno de 250 °C. Estas condições são comuns nos ambientes de refino e o resultado deste processo de hidrólise é a formação e o possível acúmulo de ácido clorídrico na água presente no topo das torres de refino. Nas refinarias, as misturas contendo variados tipos de óleos, principalmente aqueles originados de novos campos, estão sendo cuidadosamente tratadas para evitar altos teores de cloretos nos sistemas de topo. Nesse sentido, propôs-se neste trabalho investigar o processo de evolução de cloretos a partir do desenvolvimento de uma metodologia que permita avaliar, comparar e monitorar o ácido clorídrico gerado durante a destilação de petróleos, visando prever o comportamento do petróleo durante o refino e propor estratégias para a redução dos custos operacionais do refino do óleo. Para este estudo, seis amostras de diferentes petróleos foram destiladas. A metodologia consistiu em adaptar um sistema de vidrarias específicas no topo da coluna da unidade de destilação manual de petróleo, localizada no LabPetro/UFES, a fim de capturar e monitorar o ácido clorídrico gerado. Dados de balanço mássico da salinidade de cada destilação foram obtidos, assim como seus respectivos percentuais de evolução de cloretos, ou seja, a quantidade de cloretos desprendida da amostra inicial durante o processo de destilação. Os resultados mostraram que a metodologia é eficiente, pois os dados obtidos do balanço mássico da salinidade apresentaram perdas baixas e as replicatas realizadas foram muito similares. As correlações entre o percentual de evolução de cloretos e seus contra-íons revelaram resultados satisfatórios.

Palavras-chave: Petróleo, salinidade, hidrólise, destilação.

ABSTRACT

During oil refining, the equipment is constantly exposed to the action of compounds such as salts, organic and inorganic acids, sulfides, and carbonates among others, which lead to decrease in equipment service life. The presence of these contaminants bring many challenges, requiring actions of refiners to avoid problems such as corrosion, fouling problems and reduction the effectiveness of catalysts. Among the contaminants, the salts, as the chlorides of sodium, calcium and magnesium, are among the most common. Reducing salt in oil is essential to avoid the presence of mainly chlorides in the overhead systems at refineries. The chlorides, especially calcium and magnesium undergo hydrolysis in the presence of water and temperatures around 250 °C. These conditions are common in refining environments and the result of this hydrolysis process is the formation and the possible accumulation of hydrochloric acid in water in the overhead systems of the towers refining. At refineries, the mixtures containing oils various types of oil, especially those arising from new fields, are carefully treated to avoid high chlorides contents in the overhead systems. This study propose at investigating the release process of chlorides by developing a method that allows assessing, comparing, and monitoring the hydrochloric acid generated during oil distillation in order to foresee oil behavior during refining and propose strategies to reduce operating costs of oil refining. For this study, six samples of different oils were distilled. The methodology involved in adapting a glassware specific system in column top of the distillation unit oil, located in LabPetro / UFES in order to monitor and capture the hydrochloric acid generated. Salinity mass data balance were obtained, as well as their respective chloride release percentage, during the distillation process, in other words, the amount of chloride in the initial sample disengaged during the distillation process. The results show that the methodology is efficient because the data obtained from the salinity mass balance showed low losses and the replicates carried out were very similar. The correlations between the release percentage of chlorides and their counterions reveal satisfactory results.

Keyword: Petroleum; salinity; hydrolysis; distillation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Petróleo.....	19
1.1.1	Reservas	22
1.1.2	Classificação.....	24
1.1.3	Caracterização Geral.....	27
1.1.4	Principais propriedades físicas e químicas do petróleo	28
1.1.4.1	Curvas de destilação.....	28
1.1.4.2	Viscosidade.....	31
1.1.4.3	NAT	31
1.1.4.4	Ponto de fluidez	31
1.1.4.5	Teor de sais	32
1.1.4.5.1	Volumetria	32
1.1.4.5.2	Coulometria.....	33
1.1.4.5.3	Cromatografia de íons.....	34
1.1.4.5.4	Condutividade	35
1.2	Impurezas do petróleo.....	36
1.2.1	Impurezas oleofílicas	36
1.2.1.1	Compostos sulfurados	36
1.2.1.2	Compostos nitrogenados	37
1.2.1.3	Compostos oxigenados.....	38
1.2.1.4	Resinas e asfaltenos.....	39
1.2.1.5	Compostos organometálicos.....	40
1.2.2	Impurezas oleofóbicas.....	41
1.3	Refino do petróleo	41
1.3.1	Objetivos do refino.....	43
1.3.2	Refino de Petróleo no Brasil	44
1.3.3	Destilação do Petróleo.....	49
1.3.3.1	Pré-Aquecimento e Dessalgação.....	51
1.3.3.2	Destilação Atmosférica	54
1.3.3.3	Destilação a Vácuo	57
1.3.3.4	Tipos de Unidades de Destilação.....	59
1.3.3.4.1	Unidades de um estágio	59
1.3.3.4.2	Unidades de dois estágios	60
1.3.3.4.3	Unidades de três estágios.....	61
1.3.4	Corrosão em sistemas de topo da torre de destilação.....	61
1.3.4.1	Métodos de controle de corrosão em sistema de topo.....	66
1.4	Destilação laboratorial do petróleo	67
2	OBJETIVOS.....	69
2.1	Objetivos gerais	69

2.2	Objetivos específicos	69
3	METODOLOGIA	70
3.1	Caracterização das amostras.....	72
3.1.1	Teor de água	72
3.1.2	NAT	73
3.1.3	Densidade e °API	74
3.2	SISTEMA DE CAPTURA DE ÁCIDO CLORÍDRICO	74
3.2.1	Impregnação das pérolas de vidro.....	74
3.2.2	Testes preliminares	75
3.2.2.1	Teste de eficiência de captura dos vapores pelas pérolas de vidro	75
3.2.2.2	Teste de eficiência de extração dos sais das pérolas de vidro	76
3.3	Procedimentos para destilação	76
3.3.1	Preparação da aparelhagem	76
3.3.2	Montagem do sistema de captura dos vapores na unidade de destilação manual.....	76
3.3.3	Preparação da amostra	78
3.3.4	Destilação	79
3.4	Balanço de massa da salinidade.....	82
3.4.1.1	Determinação da salinidade no petróleo cru e nos produtos da destilação.....	82
3.4.1.2	Extração do petróleo cru, resíduo, cortes e <i>hold up</i>	82
3.4.1.3	Quantificação dos sais por potenciometria.....	83
3.4.2	Determinação da salinidade nas pérolas de vidro	84
3.4.2.1	Procedimento de extração dos sais das pérolas de vidro	84
3.4.2.2	Quantificação dos sais por potenciometria.....	85
3.5	Quantificação dos contra-íons.....	85
3.6	Limite de detecção (LD)	86
3.6.1	Limite de detecção do método potenciométrico aplicado à quantificação salina nas pérolas de vidro	87
3.6.2	Limite de detecção do método de cromatografia de íons aplicado na quantificação dos contra-íons	88
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	90
4.1	Testes Preliminares.....	90
4.2	Implementação do Sistema de Captura de Vapores no Topo da Unidade...	92
4.3	Limites de detecção	95
4.3.1	Método potenciométrico aplicado à quantificação salina nas pérolas de vidro.....	95
4.3.2	Método de cromatografia de íons aplicado na quantificação dos contra-íons.....	96
4.4	Caracterização dos Petróleos Destilados.....	97
4.5	Destilações dos Petróleos.....	100
4.5.1	Petróleo A.....	102

4.5.1.1	Determinação da salinidade.....	102
4.5.1.2	Determinação do teor de água.....	104
4.5.2	Petróleo B.....	105
4.5.2.1	Determinação da salinidade.....	105
4.5.2.2	Determinação do teor de água.....	106
4.5.3	Petróleo C.....	107
4.5.3.1	Determinação da salinidade.....	107
4.5.3.2	Determinação do teor de água.....	109
4.5.4	Petróleo D.....	109
4.5.4.1	Determinação da salinidade.....	109
4.5.4.2	Determinação do teor de água.....	111
4.5.5	Petróleo E.....	111
4.5.5.1	Determinação da salinidade.....	111
4.5.5.2	Determinação do teor de água.....	112
4.5.6	Petróleo F.....	112
4.5.6.1	Determinação da salinidade.....	112
4.5.6.2	Determinação do teor de água.....	114
4.6	Comparação dos petróleos destilados	114
5	CONCLUSÕES.....	117
6	REFERÊNCIAS	118
	ANEXO A – Temperatura Equivalente Atmosférica	125

1 INTRODUÇÃO

O termo petróleo é usado para descrever um combustível fóssil constituído por uma mistura rica em uma variedade de hidrocarbonetos fluidos que se acumularam em reservatórios subterrâneos durante milhares de anos.¹

Na otimização do refino do petróleo é fundamental predizer a distribuição dos produtos e sua qualidade. O petróleo é uma substância muito complexa e é praticamente impossível caracterizá-lo de maneira usual, analisando a quantidade de cada um de seus constituintes. Portanto, convencionalmente, ele é caracterizado por métodos baseados na análise de destilação.²

Apesar da composição majoritária do petróleo ser formada por átomos de carbono e hidrogênio, a presença de heteroátomos como oxigênio, enxofre e outros contaminantes trazem desafios ao processamento do petróleo, necessitando de ações por parte dos refinadores para evitar uma série de complicações durante o refino. A presença de sais inorgânicos no petróleo pode provocar corrosão. Entre os sais presentes, os cloretos de sódio, magnésio e cálcio estão entre os mais comuns. Em especial, a presença de cloreto presentes na água salgada, que acompanha invariavelmente petróleo bruto, hidrolisa a altas temperaturas na presença de vapor e emite quantidades consideráveis de ácido clorídrico. Assim que o vapor se condensa o ácido dissolve e provoca uma corrosão muito rápida em trocadores de calor, condensadores e linhas³ e pode causar inúmeros problemas tanto em termos de processamento de petróleos, bem como à qualidade de alguns de seus derivados.

Os problemas de corrosão ocorrem constantemente em diversas atividades industriais. Dentre elas destacam-se as atividades de refino e processamento de petróleo. Em uma refinaria existem vários pontos e tipos de corrosão, dentre eles um setor crítico e economicamente importante é a corrosão em sistemas de topo de colunas de destilação atmosférica.⁴

A destilação do óleo cru em uma torre de destilação atmosférica é a etapa inicial do refino do óleo e, portanto, estas unidades são mais comprometidas por situações de corrosão. A destilação consiste no fracionamento do óleo cru originando

determinados produtos de acordo com a pressão de vapor e o ponto de ebulição de cada um deles.

A redução dos sais no petróleo é fundamental para evitar a presença de cloretos nos sistema de topo das torres de destilação de refinarias. Os cloretos, principalmente de cálcio e magnésio, sofrem hidrólise em presença de água e temperaturas em torno de 150 a 350 °C. ⁵ Os ácidos orgânicos, como os naftênicos comumente presentes no petróleo, podem catalisar este processo. Estas condições são comuns nos ambientes de refino e o resultado deste processo de hidrólise é a formação do ácido clorídrico que tende a se acumular na água que se encontra presente no topo das torres do refino. Se não forem tomadas medidas mitigadoras, como por exemplo, o uso de produtos básicos, o acúmulo do ácido clorídrico na água vai reduzindo o pH, iniciando o processo corrosivo. ⁵

As refinarias, em geral, processam misturas de petróleo. Estas misturas são conhecidas pelo termo da língua inglesa *Blend*. Por isso, uma análise individual dos petróleos é necessária para avaliar o comportamento de cada óleo considerando as condições de processamento e a composição química.

Esta problemática tem sido um desafio crescente para as refinarias em função do processamento de petróleos que vem apresentando um teor maior de contaminantes, originando um ambiente ainda mais corrosivo.

O aumento significativo da produção juntamente com as recentes descobertas de novos campos petrolíferos implicam diretamente na busca por pesquisas e serviços tecnológicos relacionados a novos tipos de reservatórios. Os desafios são nos setores de exploração, produção e, principalmente, refino e, conseqüentemente, a busca crescente de qualidade, produtividade e eficiência do refino exigem cada vez mais estratégias para o monitoramento dos processos, tornando-se uma meta fundamental para a PETROBRAS e outras empresas do setor a redução dos custos operacionais do óleo.

Nas refinarias, as misturas contendo petróleos com características distintas oriundos de novas descobertas de campos brasileiros estão sendo rigorosamente tratadas, já que a água de formação de alguns tipos de reservatórios apresentam teores de sais

muito superiores ao apresentado por reservatórios do tipo arenito. Logo, é importante verificar o efeito deste aumento de concentração de sais e se este aumento pode trazer impactos inesperados no refino dos petróleos.

Nesse sentido, desenvolveu-se neste trabalho um estudo da hidrólise de cloretos em unidade laboratorial de destilação atmosférica de petróleo, prontamente instalada e otimizada no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleo (LABPETRO) da Universidade do Federal do Espírito Santo. Este estudo foi realizado por meio das destilações de diferentes petróleos, a fim de se avaliar as características peculiares destes em função da evolução de cloretos.

As destilações dos petróleos foram realizadas em uma unidade de destilação manual, porém foram adaptadas vidrarias específicas no topo da unidade para capturar o ácido clorídrico possivelmente gerado durante o processo de destilação.

No decorrer deste trabalho será apresentado um embasamento teórico sobre o petróleo bem como alguns aspectos gerais a respeito do o processo de refino, destacando-se os problemas ocasionados pela presença de cloreto em sua constituição.

Posteriormente será descrita a metodologia padronizada para a destilação laboratorial dos petróleos, assim como os procedimentos adotados para a montagem do sistema de captura de gases no topo da unidade de destilação atmosférica.

Além disso, será feita uma descrição das técnicas analíticas empregadas na determinação de cloretos e alguns de seus contra-íons.

Por fim, os resultados obtidos neste trabalho serão relatados e discutidos e as conclusões serão expostas.

1.1 Petróleo

A relevância do petróleo na sociedade atual é cada vez mais extensa. O petróleo é uma das principais fontes energéticas da humanidade e dá origem aos seus

derivados que são fundamentais para a produção de inúmeros bens de consumo. Logo, o petróleo possui um papel essencial no cotidiano das pessoas uma vez que sem os benefícios proporcionados por ele implicariam numa mudança radical de hábitos da população.

O petróleo tem origem a partir da decomposição da matéria orgânica resultante de restos de animais e plantas juntamente com rochas sedimentares, que após longo tempo sofrendo ações bacterianas e químicas, ativadas pelo aumento de pressão e temperatura, acabam por se transformar em hidrocarbonetos. Quando a mistura contém uma maior porcentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso e quando a mistura contém moléculas maiores seu estado físico é líquido, nas condições normais de temperatura e pressão.⁶

Os principais constituintes da matriz do petróleo são os hidrocarbonetos, sendo que os teores de carbono e hidrogênio no óleo somam mais de 90 % em massa.⁷ Além de o petróleo ser composto de hidrocarbonetos em seus três estados contém também pequenas quantidades de compostos de enxofre, oxigênio, nitrogênio, metais e outros. Estruturas parafínicas, naftênicas e aromáticas podem ocorrer na mesma molécula e a complexidade aumenta com a faixa de ebulição das frações de petróleo. Além disso, o petróleo varia na aparência física que vai de um líquido leve até o mais viscoso óleo pesado.¹

De acordo com o BP Statistical Review of World Energy 2012, conforme descrito na Figura 1, o consumo de petróleo e gás natural representou, em média, 56,8 % de toda a energia consumida no mundo em 2011, ficando a frente de outras fontes como o carvão, com 30,3 %; a hidroelétrica, com 6,5 %; a energia nuclear, com 4,9 % e a energia renovável, com 1,5 %, que se baseia na geração bruta de energia a partir de fontes renováveis, incluindo a energia eólica, geotérmica, solar, biomassa e resíduos.⁸

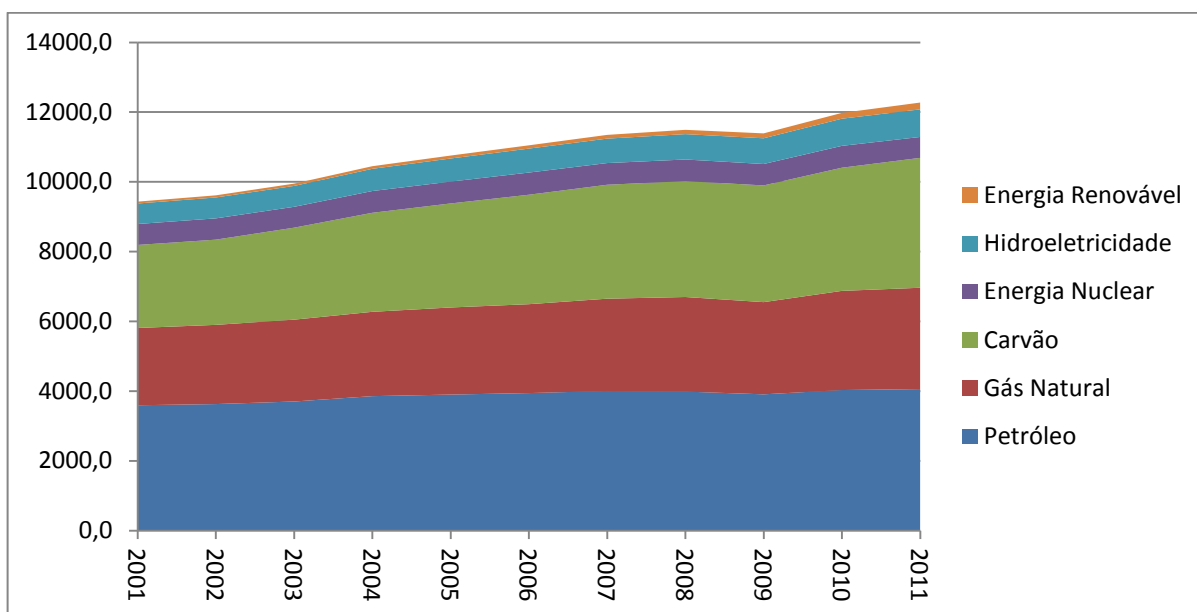


Figura 1. Evolução do consumo mundial por fontes energéticas, em milhões de toneladas de óleo equivalente (toe).

Fonte: Elaboração própria baseada em dados do BP *Statistical Review of World Energy June 2012*.

No Brasil, a importância do petróleo e seus derivados e do gás natural como fonte de energia primária também é relevante, sendo que suas participações em relação a toda energia consumida em 2011 representou um percentual de 54,2 % enquanto as principais fontes ficaram com os seguintes percentuais: hidroelétrica, 36,4 %; carvão mineral, 5,2 %; energia nuclear, 1,3 % e energia renovável, 2,8 %, conforme observado na Figura 2. ⁸

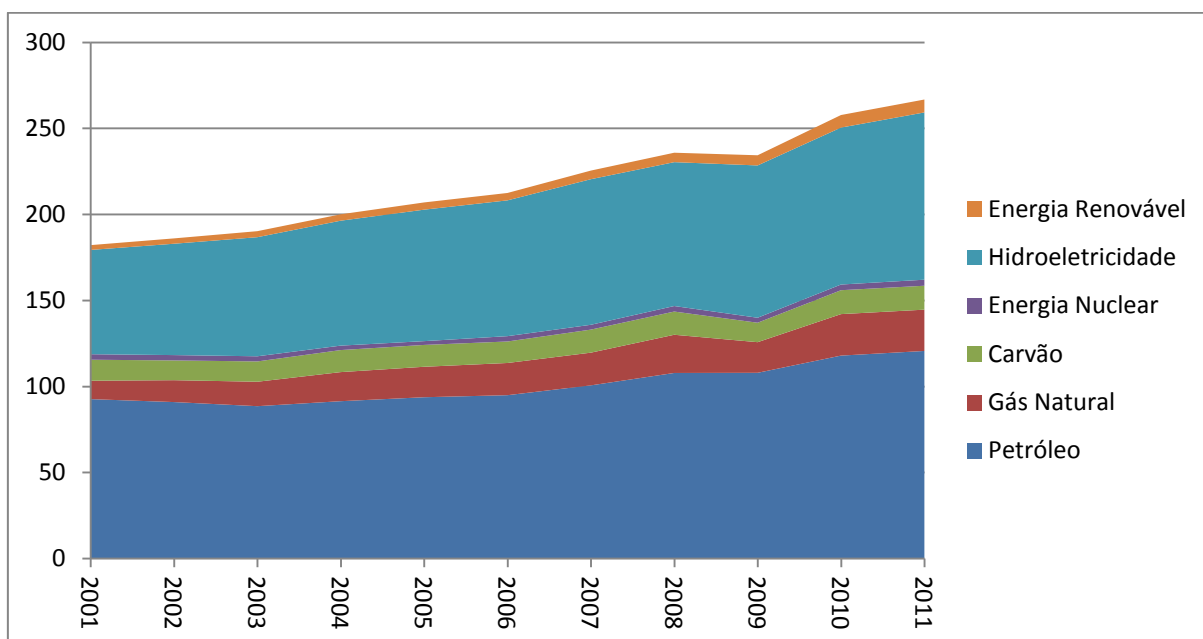


Figura 2. Evolução do consumo brasileiro por fontes energéticas, em milhões de toneladas de óleo equivalente (toe).

Fonte: Elaboração própria baseada em dados do BP *Statistical Review of World Energy June 2012*.

1.1.1 Reservas

No final de 2011, as reservas totais de petróleo do Brasil foram contabilizadas em 30,1 bilhões de barris, um acréscimo de 5,7 % frente a 2010. Já as reservas provadas aumentaram 5,6 % e atingiram a marca de 15 bilhões de barris, volume que representou 50 % das reservas totais.⁹

Das reservas provadas, 93,9 % se localizavam em mar, com destaque para o Rio de Janeiro e Espírito Santo que detém 85,9 % das reservas provadas *offshore* e 80,7 % do total. Em 2011, o Brasil ocupou a 14ª posição no ranking mundial de países com as maiores reservas provadas de petróleo.

A Figura 3 mostra as reservas totais de petróleo (terra e mar), segundo unidades da Federação no período de 2002 a 2011.

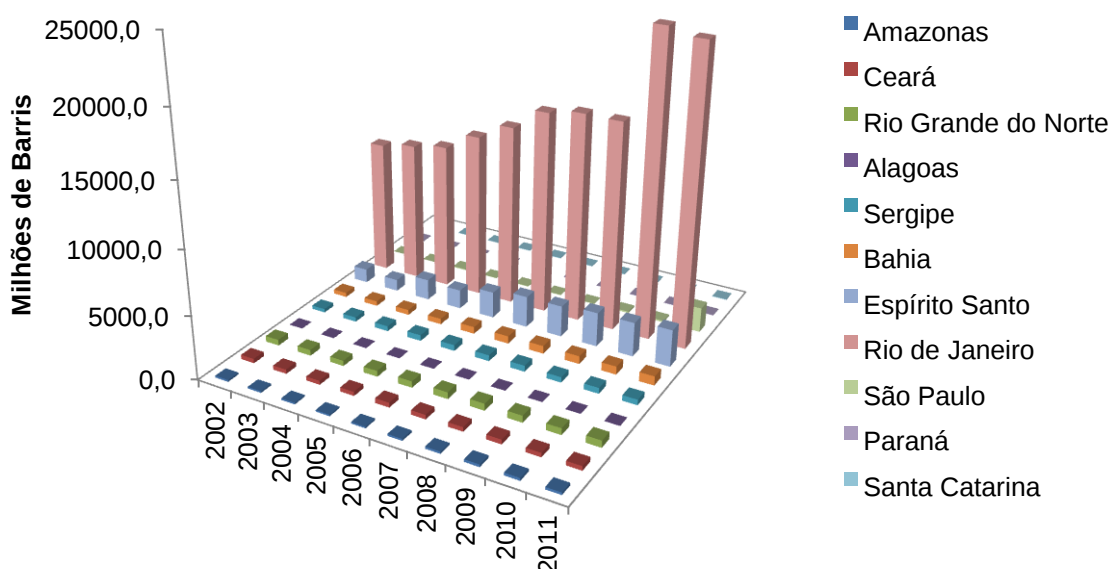


Figura 3. Reservas totais de petróleo segundo unidades da Federação (2002 - 2011).

Fonte: Elaboração própria baseada em dados do Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP

A PETROBRAS informa que a produção de petróleo nos campos operados pela Companhia na província do pré-sal nas bacias de Santos e Campos atingiu, em de março de 2013, a marca de 300 mil barris de petróleo por dia. Desse volume, 83 % (249 mil barris/dia) correspondem à parcela da PETROBRAS e o restante, à das empresas parceiras da Companhia nas diversas áreas de produção da camada pré-sal.

A produção de 300 mil barris/dia foi alcançada sete anos, apenas, depois da descoberta das reservas de petróleo na camada pré-sal, ocorrida em 2006. Trata-se de um intervalo de tempo inferior ao que foi necessário para se chegar ao mesmo patamar em outras importantes áreas de produção marítima no mundo. Na porção americana do Golfo do México, por exemplo, foram necessários 17 anos, depois da primeira descoberta, para se alcançar a produção de 300 mil barris de petróleo por dia. Na Bacia de Campos, foram 11 anos, e no Mar do Norte, nove. Diferentemente dessas áreas, na camada pré-sal toda a produção de petróleo ocorre em águas profundas, o que torna esse resultado ainda mais expressivo.¹⁰

1.1.2 Classificação

O petróleo pode ser classificado de várias maneiras, quanto à densidade do óleo, o tipo de hidrocarboneto predominante na mistura e o teor de enxofre.

No entanto, a mais importante está relacionada na classificação segundo o *American Petroleum Institute* (API), a qual expressa a densidade do óleo por meio de um índice adimensional, conhecido como “grau API”.

A importância do conhecimento do API de um determinado petróleo está relacionada com a obtenção de maior quantidade de derivados nobres, de elevado valor comercial, como a gasolina, o diesel e o GLP, relativamente a outro tipo de óleo, mais pesado (menor grau API), uma vez que, quanto menor a densidade do petróleo (petróleos leves), maior o grau API.¹¹ A Equação 1 define o grau API.

$$^{\circ}API_{60/60^{\circ}F} = \frac{141,5}{d_{60/60^{\circ}F}} - 131,5 \quad (1)$$

Sendo “*d*” a razão da densidade do óleo a 15,6 °C e da densidade da água na mesma temperatura.

De acordo com o tipo de hidrocarboneto predominante, o petróleo é classificado em três categorias: parafínicos, naftênicos ou aromáticos (Tabela 1).

Tabela 1. Classificação pela composição química. (Adaptado de Speight¹)

Composição do Corte (250 - 300 °C)			Classificação do Óleo Cru
Parafínico (% m/m)	Naftênico (% m/m)	Aromático (% m/m)	
46 - 61	22 - 32	12 - 25	Parafínico
42 - 45	38 - 39	16 - 20	Parafínico-naftênico
15 - 26	61 - 76	8 - 13	Naftênico
27 - 35	36 - 47	26 - 33	Parafínico-naftênico-aromático
< 8	57 - 78	20 - 25	Aromático

Os hidrocarbonetos saturados normalmente são os compostos encontrados em maior quantidade nos óleos, exceto em petróleos biodegradados. Podem constituir aproximadamente 60 % de óleos parafínicos-naftênicos, cerca de 40 - 45 % em óleos aromáticos e de 20 - 25 % em óleos biodegradados.¹²

Os petróleos parafínicos contêm, principalmente, hidrocarbonetos saturados, sem anéis aromáticos, com cadeia linear ou ramificada, Figura 4a. Geralmente, a proporção de hidrocarbonetos parafínicos diminui com o aumento do ponto de ebulição do respectivo corte. Os petróleos encontrados no Brasil têm sido predominantemente de base parafínica. Por exemplo, a gasolina é composta por cerca de 80 % de constituintes parafínicos, enquanto que nos óleos lubrificantes estes são cerca de 30 %.¹³

Os petróleos parafínicos são mais comuns e quando refinados produzem frações de gasolina de qualidade inferior (menor octanagem) do que aquela produzida com óleos do tipo naftênico ou aromático. No entanto, os petróleos parafínicos são mais adequados à produção de óleo diesel, ceras e lubrificantes.

Os hidrocarbonetos naftênicos são hidrocarbonetos saturados contendo um ou mais anéis, normalmente derivados do ciclopentano e do cicloexano, sendo que cada um destes podem apresentar cadeias parafínicas (cadeias alquílicas), Figura 4b. Na indústria do petróleo, os constituintes naftênicos são conhecidos assim, devido à sua presença no petróleo ocorrer a partir da nafta^{12, 14}, podendo estes, representar até, aproximadamente, 75 % do total de constituintes no petróleo.¹³

Os compostos aromáticos constituem uma série importante de hidrocarbonetos encontrados em quase toda mistura do petróleo de qualquer parte do mundo. Também conhecidos como HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), os compostos aromáticos são hidrocarbonetos cíclicos insaturados e são, normalmente, o segundo maior grupo de compostos existentes nos óleos, podendo seu conteúdo variar de 20 a 45 % (m/m) para a maior parte dos petróleos crus. No caso do petróleo, geralmente, as moléculas aromáticas são moléculas benzenóides, podendo apresentar de um até cinco anéis em sua estrutura, como benzeno e naftaleno, além de cadeias parafínicas e anéis naftênicos (Figura 4c).

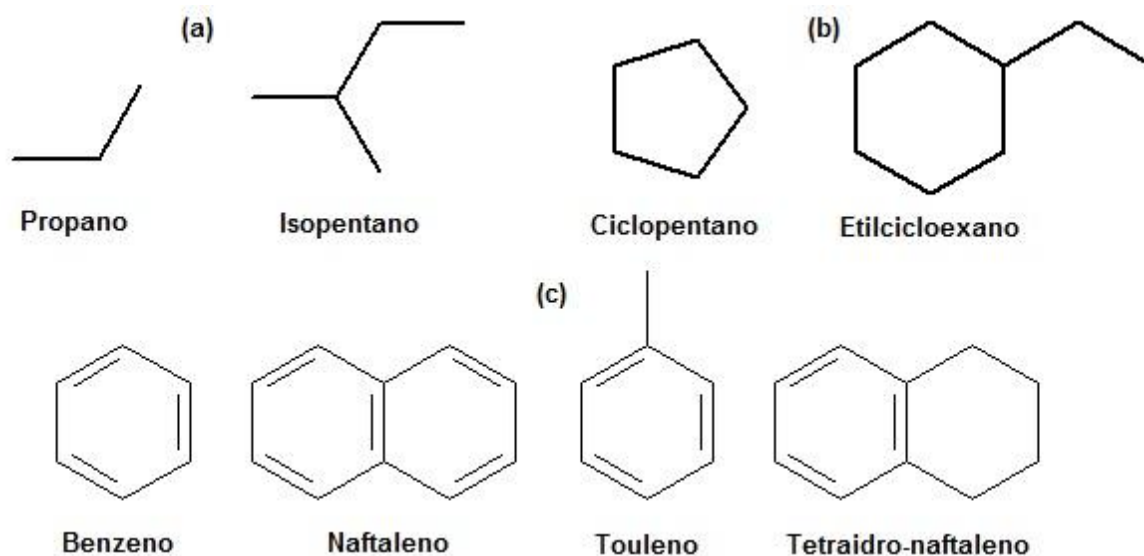


Figura 4. Hidrocarbonetos saturados (a), compostos naftênicos (b) e aromáticos (c). ^{14, 12}

Por fim, quanto ao teor de enxofre, o petróleo cujo teor é menor do que 1 % (m/m) são referenciados como “doce” enquanto aqueles com mais de 1 % (m/m) são ditos “azedo”. ¹⁵

O conhecimento das propriedades físico-químicas do petróleo é fundamental para se definirem, de forma eficiente, quais os processos que serão priorizados para o seu refino e, consequentemente, maximizar os produtos que melhor poderão ser obtidos de um determinado petróleo. Como o petróleo se apresenta com propriedades diferenciadas de um campo produtor para outro, nem todos os derivados podem ser produzidos com qualidade e de forma economicamente viável a partir de qualquer tipo de petróleo. Também não existe uma forma única, a partir de qualquer tipo de petróleo, de refino. ¹⁶

A dificuldade observada na indústria do refino, de adequação da oferta à demanda, deve-se ao fato de que uma vez construída a refinaria, sua flexibilidade é muito limitada, pois a utilização de óleos com características diferentes daquelas para as quais a mesma foi inicialmente projetada implica em perdas ou custos significativos e que o mesmo é válido para o perfil da produção de uma refinaria que, mantidas as características da planta, não pode ser alterado sem que a qualidade ou a especificação dos derivados seja afetada. ¹⁷

A importância dos tipos de petróleo é fundamental para definir as operações que serão usadas em uma dada refinaria para produzir os derivados desejados. Por essa razão, as refinarias podem ser muito diferentes.

1.1.3 Caracterização Geral

A caracterização mais sumária do petróleo pode ser dada pela equação qualitativa abaixo:

$$\text{PETRÓLEO} = \text{MISTURA DE HIDROCARBONETOS} + \text{IMPUREZAS}$$

Ainda de forma simplificada, podemos definir o petróleo como uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cor variando entre negro e castanho-claro.⁷

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes (Tabela 2), conforme cor, viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre, etc.

Tabela 2. Análise elementar do cru típico.⁷

Hidrogênio	11 - 14 %
Carbono	83 - 87 %
Enxofre	0,06 - 8 %
Nitrogênio	0,11 - 1,7 %
Oxigênio	0,1- 2 %
Metais	Até 0,3 %

Logo, os principais constituintes do óleo são hidrocarbonetos, que são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio.

No petróleo cru, quase não há hidrocarbonetos insaturados. Os hidrocarbonetos insaturados, por exemplo, os alcenos (C_nH_{2n}), que possuem ligações duplas entre os átomos de carbono, são extremamente reativos: embora sejam metabolizados em grande quantidade na natureza, dificilmente se preservam. Todos os petróleos contêm substancialmente os mesmos hidrocarbonetos, em diferentes quantidades,

contudo. A quantidade relativa de cada grupo de hidrocarboneto varia muito de petróleo a petróleo, afetando as suas propriedades físico-químicas.

Os principais grupos componentes dos óleos são hidrocarbonetos saturados (parafinas, isoparafinas, naftenos), aromáticos, as resinas e os asfaltenos. As parafinas normais representam, tipicamente, 15 a 20 % do petróleo.⁷ Os outros constituintes ocorrem, normalmente, na forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos (N, O, S). Há ainda metais e sais de ácidos orgânicos.

Dependendo da proporção de compostos hidrocarbonetos na sua composição, o petróleo se mostra mais adequado para a produção de um ou outro derivado (ou produto final de uma refinaria). Assim, este é um ponto crucial para a formação da carga de entrada de uma refinaria, conforme o seu mercado focal. Por exemplo, uma refinaria como a REDUC (que está localizada no município de Duque de Caxias no Rio de Janeiro), que produz lubrificantes para todo o mercado nacional, importa o Árabe Leve, que é um petróleo parafínico.¹⁸

1.1.4 Principais propriedades físicas e químicas do petróleo

As propriedades físicas e químicas dos diferentes tipos de petróleos existentes variam sensivelmente com a quantidade relativa de cada grupo químico presente, que acabam por influenciar na produção dos diversos derivados obtidos do refino dos mesmos.¹¹

As propriedades físicas e químicas dos petróleos podem ser determinadas a partir de ensaios específicos, dos quais alguns serão discutidos a seguir.

1.1.4.1 Curvas de destilação

O petróleo, para que tenha seu potencial energético efetivamente aproveitado, deve ser desdobrado em cortes de faixas de ebulição características, denominadas frações. Esse desdobramento poderá ser alcançado pela destilação do óleo bruto.

A separação das frações existentes no petróleo é feita através da destilação. A partir do conhecimento dos dados de distribuição dos intervalos de ebulição

característicos de cada corte que vão compor e definir a curva de destilação de um determinado petróleo é possível prever o percentual (rendimento) dos diferentes cortes ou frações, tais como gasolina e querosene, óleo diesel e outros, o que é fundamental para o controle do processo de refino e para a garantia da qualidade dos produtos.¹⁹

A diferença de volatilidade entre os compostos químicos que constituem o petróleo (compostos leves, médios e pesados), é a base fundamental para a separação das várias faixas de hidrocarbonetos que o compõem. Define-se, a partir desse conceito, que petróleos mais pesados são constituídos por hidrocarbonetos mais pesados (aqueles que possuem maiores pontos de ebulição).¹¹ Em suma, é possível identificar, a partir da curva de destilação típica de cada petróleo, o percentual de cada produto que se pode extrair por faixa de corte.

Frações (ou “Cortes”) são definidas como as faixas de hidrocarbonetos cujo ponto de ebulição encontra-se dentro de uma determinada faixa de temperatura (“pontos de corte”). Quando se compara diferentes petróleos para um mesmo perfil de destilação, o que muda em si não é o intervalo de temperatura de corte, mas sim o rendimento de cada produto que é obtido dentro daquelas faixas pré-determinadas.

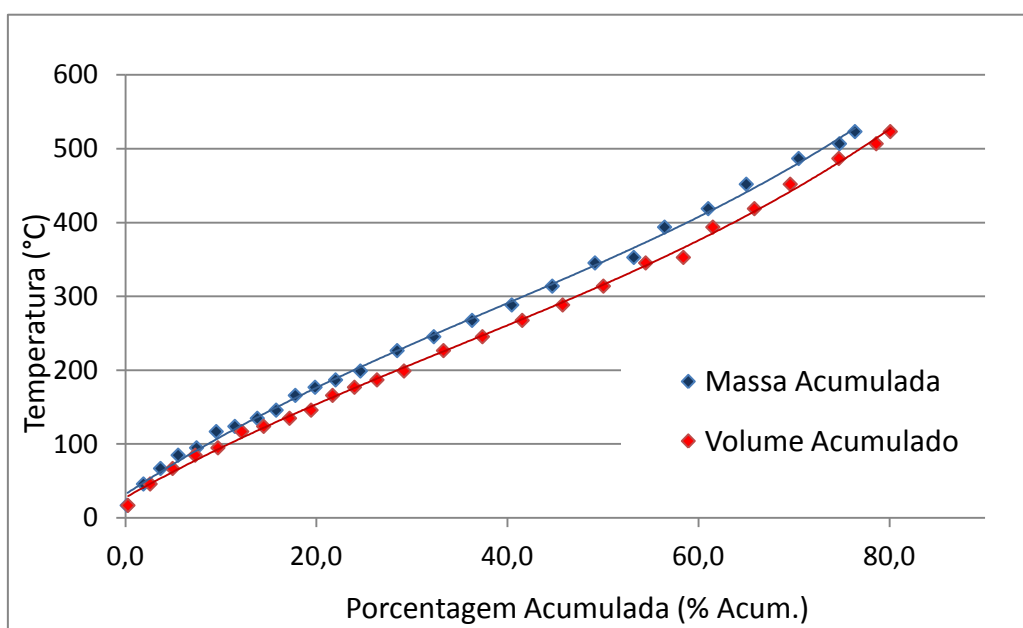
A destilação é um processo de operação unitária baseado na diferença de temperaturas de faixas de ebulição entre os compostos existentes em uma mistura líquida. No caso dos hidrocarbonetos, quanto maior a fórmula molecular maior será o ponto de ebulição. Assim, é possível separar, por meio da destilação, os compostos leves, médios e pesados que compõem o petróleo, conforme Tabela 3.

.

Tabela 3. Frações típicas do petróleo.⁷

Fração	TEB (°C)	Composição (aprox.)
Gás residual	-	C ₁ – C ₂
GLP	< 40	C ₃ – C ₄
Gasolina	40 – 175	C ₅ – C ₁₀
Querosene	175 – 235	C ₁₁ – C ₁₂
Gasóleo Leve	235 – 305	C ₁₃ – C ₁₇
Gasóleo Pesado	305 – 400	C ₁₈ – C ₂₅
Lubrificantes	400 – 510	C ₂₆ – C ₃₈
Resíduos	> 510	C ₃₈ ⁺

Com base nos valores de massa e volume obtidos a cada faixa de corte do petróleo nos processos de destilação atmosférica e a vácuo, seguindo as normas ASTM D 2892 e ASTM D 5236, respectivamente, é possível determinar a curva de destilação do óleo cru. Esta é conhecida como curva de Pontos de Ebulição Verdadeiros (PEV) e é representada por um gráfico de percentual acumulado *versus* temperatura de ebulição. Na Figura 15 pode ser observada a curva PEV, em porcentagem de massa e volume acumulados, de um petróleo leve (°API 33,5).

**Figura 5.** Curva PEV.²⁰

1.1.4.2 Viscosidade

A viscosidade de alguns combustíveis de petróleo é importante para estimar uma ótima estocagem, manuseio e condições de operação. Deste modo, a medição precisa da viscosidade é essencial para a especificação de muitos produtos. A análise de viscosidade de um líquido mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo das diferentes partes desse líquido.²¹ Relacionam-se às forças internas de atrito (cisalhamento) do fluido em movimento, ou à perda de carga em tubulações. Quanto mais viscoso for o óleo, mais energia será demandada para a sua movimentação. A norma que rege a análise de viscosidade em petróleo é a ASTM D 7042.²²

1.1.4.3 NAT

O número de acidez total é definido pela ASTM D 664 como a quantidade de base, expresso em miligramas de KOH, necessária para neutralizar os componentes ácidos em 1 grama de óleo.²³

A mistura de ácidos carboxílicos presentes no petróleo é diretamente responsável pela sua acidez e corrosividade em fase líquida durante o processo de refino^{24, 25}, entretanto não foi observada uma relação direta entre as taxas de corrosão das refinarias e o NAT dos petróleos, visto que para óleos que apresentam valores de NAT iguais, é comum observar uma diferença significativa na corrosividade.²⁶

O ensaio de NAT mede a acidez naftênica do petróleo. A acidez naftênica pode produzir corrosão em equipamentos e tubulações de unidades de destilação de cru que estejam em temperaturas mais elevadas.

1.1.4.4 Ponto de fluidez

Ponto de fluidez é a temperatura em que o óleo perde sua fluidez quando sujeito a resfriamento sob determinadas condições de teste.²⁷

Este teste estabelece as condições de manuseio e estocagem do produto. Especificam-se limites variados para esta característica, dependendo das condições climáticas das regiões, de modo a facilitarem as condições de uso do produto.

Esta característica é também utilizada para a determinação do teor de parafinas do óleo. O conhecimento do ponto de fluidez é importante no caso do petróleo, porque a partir dele é que são definidas as condições de transferência dos óleos em oleodutos. A norma ASTM D5853 ²⁸ é utilizada na determinação do ponto de fluidez no petróleo.

1.1.4.5 Teor de sais

A salinidade interfere diretamente no refino, pois leva à formação de depósitos e atmosfera corrosiva. É um parâmetro importante para o processamento do óleo cru nas refinarias.

A determinação de cloreto em petróleo é descrita por duas normas oficiais, ASTM D 3230-13 e ASTM D 6470-99.

O método de ensaio da norma ASTM D 6470-99 é um método baseado na extração por solventes e análise por potenciometria, porém, para a determinação de cloretos em amostras de petróleo e derivados, diversas técnicas analíticas podem ser empregadas conforme descritas nos itens a seguir.

1.1.4.5.1 Volumetria

Para a determinação de cloretos por volumetria existem três métodos já fundamentados: o método de Mohr, Volhard e Fajans. O método de Mohr é o mais utilizado para a determinação de cloreto e é baseado na reação do cloreto com uma solução de nitrato de prata. Após o consumo de cloreto, a prata reage com o dicromato adicionado na forma de dicromato de potássio, formando um precipitado alaranjado que é o indicador do ponto final da titulação. Este método é sujeito a erros devido, principalmente, ao pH da solução, sendo que este deve estar na faixa entre 6,5 e 9. Em solução ácida, ocorre conversão do dicromato a cromato e o

produto de solubilidade do cromato de prata pode não ser excedido. Em soluções alcalinas pode ocorrer a precipitação do hidróxido de prata.^{29, 30} A titulação pelo método de Mohr ou pelo método do indicador de adsorção pode ser usada para a determinação de cloreto em soluções neutras com solução padrão de nitrato de prata.

O método de Volhard é baseado na titulação do excesso de nitrato de prata adicionado à solução amostra onde é feita a determinação do nitrato de prata residual por titulação com solução padrão de tiocianato. Como o cloreto de prata é mais solúvel que o tiocianato de prata, é necessário remover, por filtração, o precipitado formado de cloreto de prata para evitar que o tiocianato reaja com o precipitado de cloreto de prata.^{29, 30}

A titulação de Fajans utiliza um indicador de adsorção para a detecção do ponto final. Quando a prata é adicionada, há um excesso de íons cloreto em solução antes do ponto de equivalência. Alguns íons são adsorvidos seletivamente na superfície do AgCl, conferindo uma carga negativa ao precipitado. Após o ponto de equivalência, há um excesso de íons prata e a adsorção destes íons no precipitado cria cargas positivas. A mudança de carga negativa para positiva ocorre no ponto de equivalência.^{29, 30}

Estas técnicas de determinação de cloreto são limitantes quando a concentração deste é baixa, visto que o limite de detecção técnica é de, aproximadamente, 2 mg.L⁻¹ em solução.³¹

1.1.4.5.2 Coulometria

A coulometria é uma técnica analítica baseada na medida do número de elétrons necessários para completar uma reação química. É uma aplicação da eletrólise e pode ser expressa como uma reação que ocorre em um eletrodo e é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade (carga elétrica) que passa pelo eletrodo. A exigência fundamental de uma análise coulométrica é que a reação deve ocorrer com eficiência de 100 %, de modo que a quantidade da substância que reage possa

ser expressa mediante a lei de Faraday, a partir da quantidade de eletricidade medida (coulombs) que circula no meio eletrolítico.³⁰

Nas titulações coulométricas, o reagente ao invés de ser adicionado como na volumetria, é gerado eletricamente e, sua quantidade é calculada pelo conhecimento da corrente e do tempo de formação. As exigências deste método são que, além dos 100 % de eficiência, o reagente deve reagir estequiometricamente com a substância titulada. Em virtude do alto grau de exatidão e pequena quantidade de eletricidade, o método tem uma elevada sensibilidade.³⁰

1.1.4.5.3 Cromatografia de íons

Entre os métodos modernos, a cromatografia tem um lugar de destaque devido à facilidade com que é feita a separação, identificação e quantificação das espécies químicas. Particularmente, a cromatografia de íons refere-se ao método de separação e determinação de íons utilizando HPLC.³²

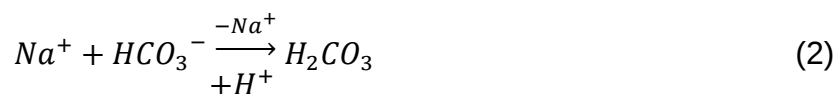
Esta técnica é baseada em um processo de separação dos componentes da amostra, onde estes podem distribuir-se entre duas fases: fase móvel e fase estacionária. O processo de separação é resultante de interações específicas entre as espécies presentes na amostra em ambas as fases. O mecanismo de interação com a fase estacionária é a troca iônica, onde as colunas utilizadas são constituídas por um grupo funcional carregado ligado a uma matriz polimérica, como sílica ou copolímero do tipo poliestireno-divinilbenzeno. A fase móvel também contém espécies iônicas ocorrendo, desta forma, uma competição entre a distribuição das espécies presentes na amostra entre a fase móvel e a fase estacionária. Para cada íon, o processo de troca é caracterizado pelo equilíbrio de distribuição entre a fase móvel e a fase estacionária.³²

Os trocadores utilizados podem ser classificados em fortes, médios e fracos, dependendo do grupo funcional ligado à matriz polimérica. Os trocadores iônicos fortes são aqueles que se ionizam completamente em uma ampla faixa de pH, como grupo sulfônico e amônio quaternário. O grau de dissociação dos trocadores iônicos fracos e médios é dependente do pH e, desta forma, a capacidade destes

trocaadores varia em função do pH. Pode-se citar como exemplo, o grupo carboxílico e poliamina.³³

Esta técnica permite que a condutância elétrica seja usada para a detecção e determinação quantitativa dos íons em solução após a separação. Em virtude de a condutância elétrica ser uma propriedade comum a todas as espécies iônicas em solução, o detector por condutividade tem a capacidade de monitorar todas as espécies iônicas. O problema que ocorre na aplicação da condutância elétrica para quantificar as espécies iônicas eluídas pode ser causado pela alta condutividade dos íons presentes na fase móvel, principalmente devido ao íon sódio, impossibilitando a quantificação de outros íons. Este problema é superado com o uso de um supressor do eluente, posicionado após a coluna de separação, onde ocorre a conversão dos íons do eluente em espécies que contribuam para uma condutância baixa ou nula.³³

De uma forma geral, o processo de supressão química pode ser explicado pela Equação 2.



O ácido carbônico, resultante da troca catiônica, é fracamente dissociado, possuindo uma baixa condutividade (sinal de condutividade da linha base é menos significativo). Desta forma, a sensibilidade, para a determinação de ânions, pode ser aumentada significativamente, em um fator de 10 vezes ou superior, quando são utilizados supressores.³² A determinação de ânions em soluções com matriz de ácidos concentrados utilizando a cromatografia de íons é, ainda, um desafio. Atualmente, é difícil estabelecer uma técnica analítica capaz de determinar elementos neste tipo de matriz com baixos limites de detecção.

1.1.4.5.4 Condutividade

A outra metodologia recomendada para a determinação de cloreto em petróleo mede a condutividade do óleo que está relacionada à presença de cloretos de sódio, magnésio e cálcio. Como a condutividade é afetada pela temperatura, esta deve ser monitorada durante as medidas e deve estar a uma diferença, no máximo, de 3 °C

da temperatura verificada durante a realização da curva de calibração. Nesta metodologia, é utilizado um volume de 10 mL de petróleo, previamente dissolvido em 15 mL de xileno, para a determinação da condutividade.³⁴

1.2 Impurezas do petróleo

1.2.1 Impurezas oleofílicas

São as impurezas dissolvidas no óleo (ou parte integrante do mesmo). Dividem-se em:

1.2.1.1 Compostos sulfurados

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante no óleo (concentração média de 0,65 % (m/m), para uma faixa entre 0,02 e 4,0 %). Estão presentes nas formas de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, ácido sulfídrico (H_2S), dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar (muito raro).

Compostos organossulfurados podem normalmente serem classificados como ácidos (Figura 6a), abrangendo espécies como mercaptanas, tiofenóis e ciclo tióis, e não ácidos (Figura 6b), incluindo dissulfetos e estruturas derivadas do tiofeno.

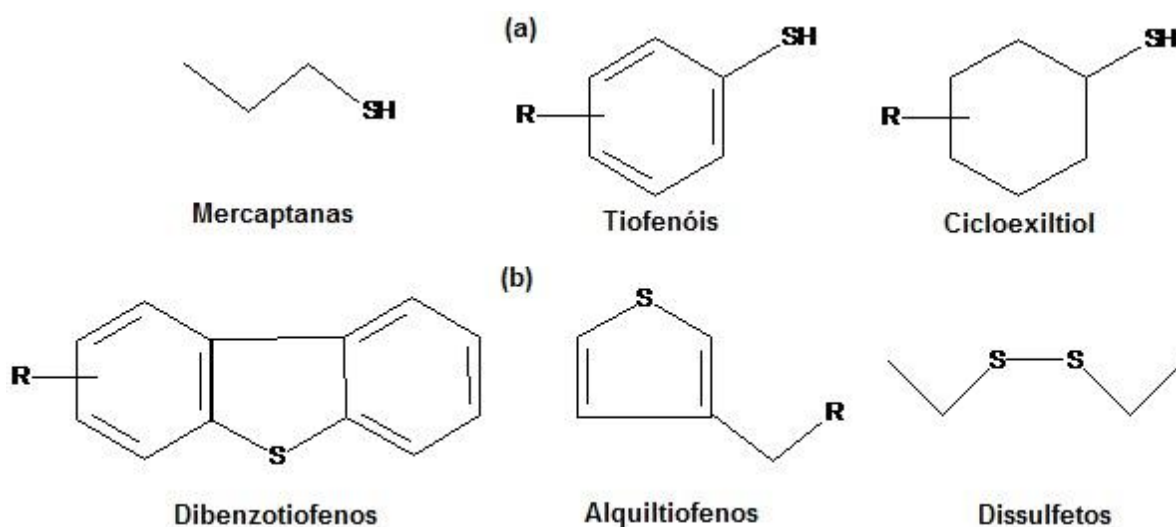


Figura 6. Compostos sulfurados ácidos (a) e não-ácidos (b) encontrados no petróleo.

Normalmente, quanto maior a densidade do óleo, maior o seu teor de enxofre, mas existem óleos não convencionais pesados, cujo teor de enxofre é mais baixo. Os compostos de enxofre são indesejáveis, porque aumentam a estabilidade das emulsões (pois aumentam a polaridade dos óleos), provocam corrosão, contaminam catalisadores de processos de refino e determinam cor e cheiro de produtos finais. Produzem SO_x e, quando presentes nos produtos finais, afetam a sua qualidade ambiental.

Os petróleos são classificados em termos do seu teor de enxofre, havendo, contudo, divergências em relação às classificações. Por exemplo, até 1992, o *American Petroleum Institute* (API) classificava óleos de alto teor de enxofre como aqueles com teor acima de 1,0 % (m/m), e óleos com baixo teor de enxofre como aqueles com teor abaixo de 1,0 % (m/m).¹⁸

1.2.1.2 Compostos nitrogenados

Óleos têm teor médio de 0,17 % (m/m) de nitrogênio. Cerca de 90 % dos crus contêm menos do que 0,20 % (m/m) de nitrogênio. Consideram-se como altos os teores acima de 0,25 % (m/m). Os compostos nitrogenados se apresentam quase que em sua totalidade na forma orgânica (piridinas, quinolinas, pirróis, compostos policíclicos com oxigênio, enxofre, metais, etc.), podendo ainda transformar-se, em pequena escala, em amoníaco. A maior parte do petróleo produzido na Bacia de Campos apresenta teor de nitrogenados acima da média mundial.¹⁸

São termicamente estáveis. Aumentam a capacidade de o óleo reter água em emulsões e tornam instáveis os produtos do refino, formado gomas e alterando a sua coloração, além de envenenarem catalisadores. Tendem, assim como os compostos de enxofre, a concentrar nas frações mais pesadas do petróleo (gasóleos de vácuo e resíduo).¹⁸

Compostos nitrogenados podem ser classificados como básicos, sendo formados principalmente por um anel de piridina (Figura 7a), e não-básicos, com uma estrutura pirrólica (Figura 7b).

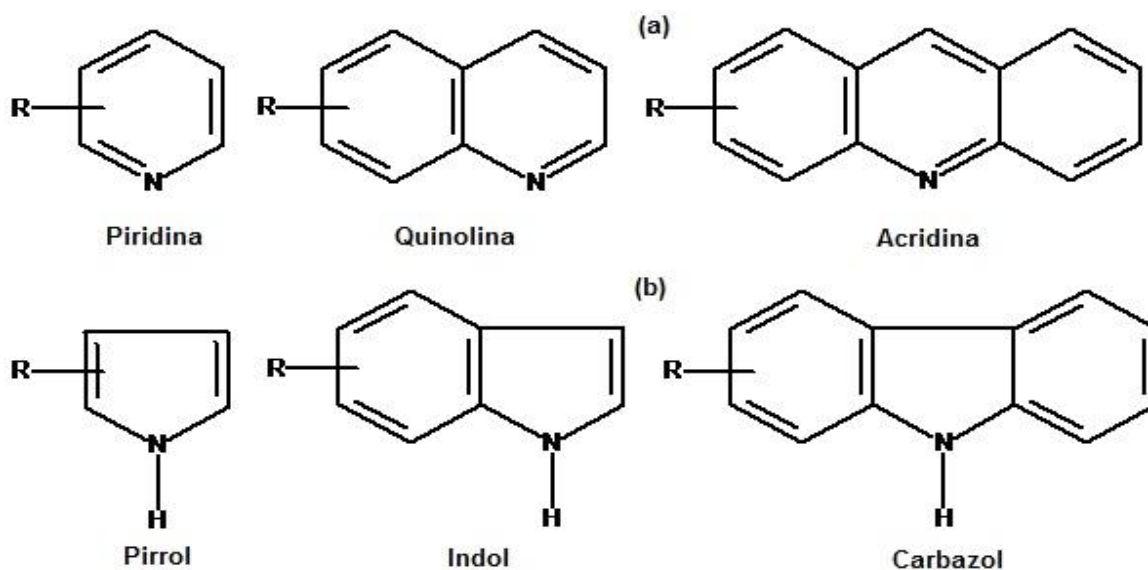


Figura 7. Compostos nitrogenados básicos (a) e não-básicos (b).

1.2.1.3 Compostos oxigenados

Compostos oxigenados aparecem na forma complexa, como ácidos carboxílicos, ácidos naftênicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos. Tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo, afetando características como acidez, coloração, odor, formação de gomas e a corrosividade destas frações. Este compostos estão diretamente relacionados ao teor de acidez do óleo, que é medido através do NAT, em mg KOH.g^{-1} de amostra. Um petróleo pode ser considerado ácido quando apresenta NAT igual ou superior a $0,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ amostra.³⁵ Porém, um estudo realizado em uma refinaria mostrou que mesmo processando óleos com NAT menor que $0,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ poderia levar a corrosão em aço carbono em alguns pontos da planta.³⁶ Na Figura 8 são observados alguns destes compostos.

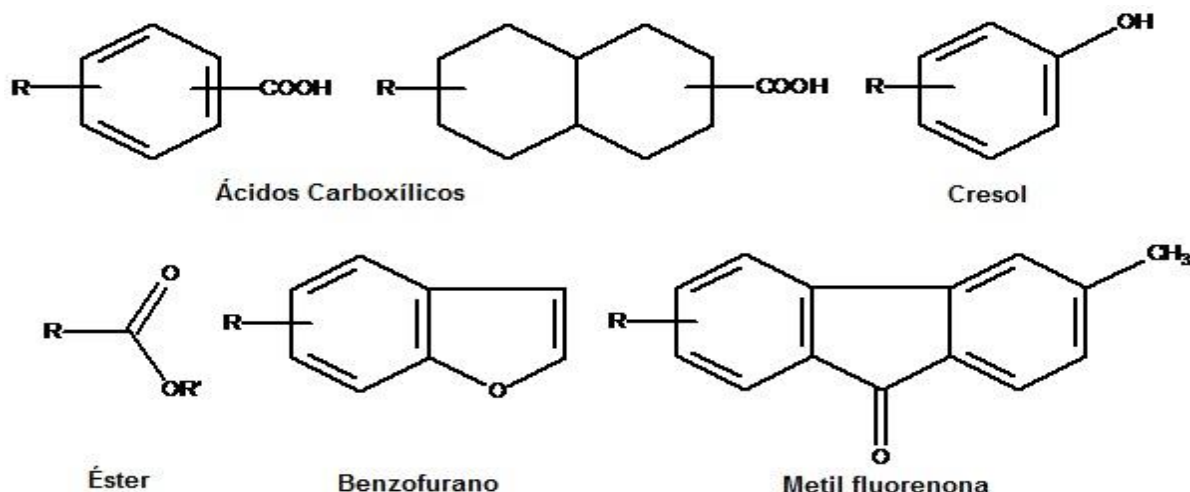


Figura 8. Compostos oxigenados encontrados no petróleo.

Dentre os óleos não-convencionais, os óleos ácidos vêm ganhando força no mercado internacional. Estes óleos se caracterizam pelo seu teor de ácidos naftênicos e orgânicos leves (ou seu grau de acidez). Os ácidos naftênicos são particularmente importantes devido aos seus efeitos corrosivos nas refinarias, o que implica investimentos em metalurgia (desenvolvimento e introdução de ligas avançadas resistentes à corrosão).

Por outro lado, nos óleos ácidos, a relação usualmente linear entre a densidade/°API e o teor de enxofre dos diferentes tipos de petróleo não necessariamente é válida. Isto não apenas caracteriza uma peculiaridade destes petróleos, que são, em geral, pesados, mas com baixos teores de enxofre, como indica um potencial de valorização dos mesmos no mercado internacional.¹⁸

1.2.1.4 Resinas e asfaltenos

Os asfaltenos e as resinas são compostos de alta massa molecular, que se encontram na forma de macroestruturas formadas por anéis aromáticos. Possuem alta relação carbono/hidrogênio e presença significativa de enxofre, oxigênio e nitrogênio em sua estrutura, sendo que estes contaminantes podem representar até, aproximadamente, 7 % (m/m) da massa molecular dos asfaltenos e das resinas. As estruturas básicas desses compostos são semelhantes, mas estes se diferem pelo tamanho de suas moléculas, Figura 9.^{37, 38}

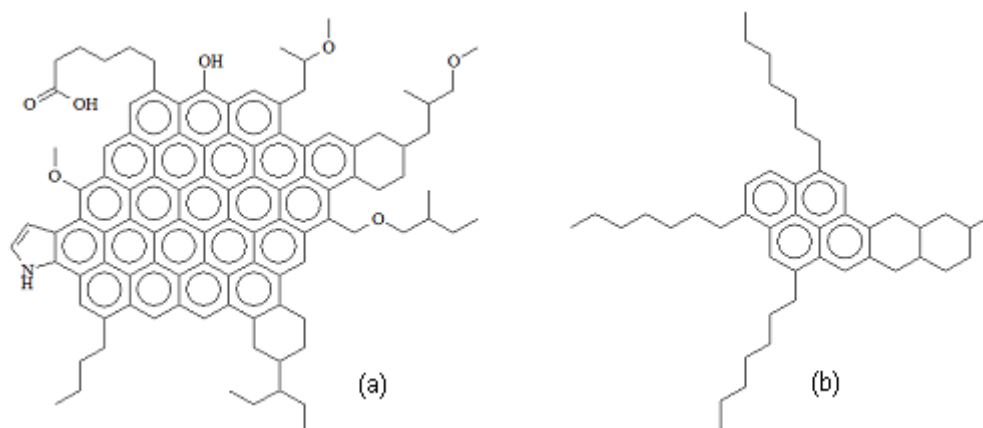


Figura 9. (a) Asfalteno (b) Resina.

Quando o petróleo é fracionado por destilação, as resinas se distribuem em todas as frações de acordo com sua volatilidade conferindo cor à mesma, enquanto que os asfaltenos permanecem no produto de fundo.³⁹ Diversos problemas durante as operações envolvidas na produção e processamento do petróleo podem ser relacionados aos asfaltenos, tais como, deposição nos dutos e equipamentos, formação e estabilização de emulsões e espumas e formação de coque, entre outros.⁴⁰

1.2.1.5 Compostos organometálicos

Apresentam-se na forma de sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo. São compostos capazes de afetar diversos processos e causam problemas operacionais, tais como: o envenenamento dos catalisadores usados para remover enxofre e nitrogênio e também em outros processos, tal como a reforma catalítica.¹⁸ Devido aos diversos problemas operacionais que causam, tendem a serem removidos através dos processos de dessalgação. Os metais que contaminam o óleo são: Fe, Zn, Cu, Pb, Mb, Co, Ar, Mn, Cr, Na, Ni e V (maior incidência dos dois últimos, com teor variando entre 1 e 1200 ppm).¹⁸ Embora os metais sejam encontrados nos óleos em quantidades traço, partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb), a sua presença é extremamente prejudicial e estes devem, se possível, ser completamente removidos.

Outros problemas relacionados a presença destes constituintes podem ser citados, como a formação de depósitos de cinzas nos motores de turbinas a gás devido a

utilização de combustível contendo vanádio e deterioração de fornos utilizados no refino devido a presença, principalmente, de vanádio e sódio, que reagem com o revestimento de fornos (tijolos refratários) diminuindo o ponto de fusão destes materiais.³¹

1.2.2 Impurezas oleofóbicas

Entre estas impurezas, incluem-se: águas, sais (cloretos, brometos, iodetos, sulfetos, etc.), argilas, areias e sedimentos provenientes de corrosão de equipamentos. Na verdade, a principal fonte destas impurezas são as gotículas de fluidos aquosos, salinos, conhecidos como “água de formação”, que acompanham o óleo cru nas suas jazidas.

As impurezas oleofóbicas, mais especificamente os sais inorgânicos presentes na água de formação do petróleo, são os principais responsáveis pela problemática envolvendo a corrosão nos sistemas de topo das torres de destilação de processamento de óleo e que objetivou a execução desta pesquisa. Logo, este tema será abordado mais detalhadamente dentro do tópico de refino do petróleo.

1.3 Refino do petróleo

O refino é uma das etapas mais importantes da indústria de petróleo, pois sem a separação em seus diversos componentes, o petróleo em si, possui pouco ou nenhum valor prático e comercial.

O petróleo, em seu estado natural, não pode ser aproveitado de forma prática para outros fins que não o de fornecimento de energia via combustão. Porém, sua composição química baseada em hidrocarbonetos de grande heterogeneidade molecular abre caminhos para usos industriais especializados e sofisticados, como o requerido pelas modernas máquinas de combustão interna. Assim, para que se tenha o pleno aproveitamento do potencial de utilização do petróleo, torna-se mandatário um cuidadoso planejamento das operações industriais requeridas para o fracionamento das moléculas de interesse, ou para a transformação de moléculas de baixo valor de venda em outras de mercado mais vasto e rentável. A capacidade de

lidar com a variabilidade da matéria-prima e, ainda assim, maximizar os rendimentos de derivados de maior valor agregado será determinante no resultado financeiro da refinaria ⁴¹

As propriedades de um petróleo, assim como a composição química por elas refletida, são parâmetros que variam amplamente com a localização geográfica do campo produtor. Além disso, para um mesmo campo, ocorrem ao longo do tempo variações nas propriedades do petróleo, associadas, no longo prazo, à maturidade da exploração do campo e, no curto prazo, às condições circunstanciais dos processos de produção do petróleo. Com base nesses fatos, pode-se ter como certo que não há dois petróleos idênticos, assim como um mesmo petróleo sofre modificações ao longo do tempo. ⁴¹

Uma refinaria não é uma unidade independente. Ela está inserida em um contexto industrial que condiciona suas decisões operacionais aos seguintes grupos de restrições:

- do ponto de vista da matéria-prima, são impostas restrições de disponibilidade e qualidade associadas aos campos produtores, concernentes à logística de recebimento (oleodutos, transporte marítimo etc.) e às características físico-químicas dos petróleos;
- do ponto de vista da venda dos produtos do refino, existem as restrições de qualidade e quantidade requeridas pelos consumidores, além de questões associadas à logística de distribuição. ⁴¹

Tais restrições não são permanentes, mas sujeitas a mudanças ao longo do tempo, em função de condicionantes como as cotações e a disponibilidade dos petróleos, assim como da valoração e da demanda dos derivados. Isso faz com que as oportunidades de ganhos financeiros com o refino de petróleo estejam indelevelmente associadas à correta configuração de quais processos de refino compõem o parque industrial de uma determinada refinaria. A essa configuração dá-se o nome esquema de refino, cujo estabelecimento é feito a partir de um dado elenco de processos, os quais são arranjados de modo a proporcionar o rendimento desejado de derivados e a flexibilidade operacional adequada às condições

previstas ao longo de toda a vida da refinaria. Muitas vezes, para se adaptar às novas condições de mercado, alguns processos são substituídos e outros são introduzidos.⁴¹

No decorrer do processo de destilação, determinados contaminantes presentes no petróleo ou originados durante o aquecimento podem se concentrar no topo da coluna e causar graves problemas de corrosão. Portanto, durante um processo de destilação e geração de derivados do petróleo é comum à adoção de medidas mitigadoras no combate a problemas relacionados à corrosão.

1.3.1 Objetivos do refino

Refino de petróleo constitui a separação deste insumo, via processos físico-químicos, em frações de derivados, que são processados em unidades de separação e conversão até os produtos finais.

Os produtos finais dividem-se em 3 categorias:

- Combustíveis (gasolina, diesel, óleo combustível, GLP, QAV, querosene, coque de petróleo, óleos residuais) – cerca de 90 % dos produtos de refino no mundo.
- Produtos acabados não-combustíveis (solventes, lubrificantes, graxas, asfalto e coque).
- Intermediários da indústria química (nafta, etano, propano, butano, etileno, propileno, butilenos, butadieno, BTX).

A composição da carga na refinaria pode variar significativamente. Assim, refinarias de petróleo são sistemas complexos com múltiplas operações que dependem das propriedades do insumo (ou do *mix* de insumos) e dos produtos desejados. Por esta razão, “não existem duas refinarias iguais no mundo”.¹⁸

Logo, uma refinaria de petróleo pode destinar-se aos seguintes objetivos básicos: produção de combustíveis, produção de óleos básicos lubrificantes e parafinas e produção de matérias-primas para indústrias petroquímicas de primeira geração.⁴¹

O primeiro objetivo constitui a maioria dos casos, uma vez que a demanda por combustíveis é maior que a de outros produtos. Assim, é fundamental a produção em larga escala de frações destinadas à obtenção de GLP, gasolina, diesel, querosene e óleo combustível, dentre outros. Todas as refinarias brasileiras encontram-se neste grupo. O segundo grupo, de menor demanda, constitui-se num grupo minoritário, cujo objetivo é a maximização de frações básicas lubrificantes e parafinas. Estes produtos têm valores agregados cerca de duas a três vezes muito maiores que os combustíveis e conferem alta rentabilidade aos refinadores, embora os investimentos sejam também maiores. No Brasil, não há nenhuma refinaria dedicada exclusivamente à produção de lubrificantes e parafinas. Existem, no entanto, conjuntos dentro de alguns parques de refino que têm esse objetivo e funcionam quase como refinarias independentes. O terceiro grupo, embora também possa produzir combustíveis, tem como objetivo a maior geração de insumos básicos petroquímicos, tais como olefinas e aromáticos. Esses hidrocarbonetos são matérias-primas para a obtenção de resinas termoplásticas e termorrígidas, elastômeros, fibras sintéticas, detergentes e outros produtos petroquímicos de uso corrente no cotidiano moderno.⁴¹

1.3.2 Refino de Petróleo no Brasil

Motivada por diversas crises, a indústria do refino tem passado por grandes modificações em função das prioridades, modificações estas que visam aspectos prioritários que afetam o setor, sendo estes: melhor aproveitamento energético e valor comercial das frações obtidas do petróleo e integração mais eficiente no consumo energético em cada processo aliada ao uso dos equipamentos que utilizam derivados de petróleo.¹⁷

O início da história do refino no Brasil ocorreu duas décadas antes da criação da PETROBRAS. Em de julho de 1938, sob supervisão do então criado Conselho Nacional de Petróleo - CNP, inicia-se a perfuração do poço número 163, em Lobato

(Salvador), pelo DNPM. O poço DNPM-163 jorra em janeiro de 1939, comprovando a existência de petróleo em território brasileiro.⁴²

O governo que se instaurou a partir de 1930 se identificava com ideais da renovação da política e da economia brasileira. Diante disso, foi no ano de 1933 o marco inicial da estruturação da primeira refinaria a operar no Brasil, refinaria esta que futuramente seria um ponto de referência para a Ipiranga. A união de um grupo de investidores brasileiros e argentinos que decidiram fundar, no estado do Rio Grande do Sul, a Destilaria Rio-Grandense de Petróleo S.A., a primeira a operar no Brasil. Na época, todo o petróleo bruto processado no País era importado, pois era abastecida por óleo bruto proveniente do Equador, importado via Argentina.⁴³

Em 1937, surgiram mais duas refinarias, também privadas: uma em São Paulo, pertencente às Indústrias Reunidas Francisco Matarazzo (na época o maior conglomerado industrial brasileiro), e a outra em Rio Grande, a Refinaria Ipiranga, do mesmo grupo da destilaria de Uruguaiana.⁴⁴

De 1938 até 1953 somente empresas brasileiras poderiam refinar petróleo no Brasil, seguindo o pensamento da época de que o segmento de petróleo era estratégico para o país. O primeiro investimento estatal na área ocorreria em 1950, 12 anos depois da criação do Conselho Nacional do Petróleo (CNP), em 1938. Alavancados pelas descobertas que começavam a proliferar no Recôncavo Baiano, o CNP instalou na região sua refinaria pioneira. Chamava-se Refinaria Nacional de Petróleo - depois renomeada Refinaria de Mataripe e, a seguir, RLAM. Foi a primeira no país a possuir unidade com destilação e craqueamento térmico combinados, e tinha capacidade para processar até 2.500 barris de petróleo bruto por dia - mais do que as outras três refinarias então existentes.⁴⁵

Em decorrência do grande racionamento de combustíveis decorrente da segunda guerra mundial, aliado aos pequenos investimentos privados na área do petróleo, um forte movimento nacionalista tomou conta do país e, em outubro de 1953, a Petróleo Brasileiro S.A. iniciou suas atividades com o acervo recebido do antigo CNP, que manteve sua função fiscalizadora sobre o setor. Foi criada pelo governo com o intuito de atender às necessidades do mercado brasileiro que não eram preenchidas pelo setor privado.⁴³

Em 1956, o refino é incluído entre as atividades definidas como monopólio estatal, fato este advindo da Lei 2004, de outubro de 1953, que criou a Petrobras⁵. Além disso, foram incorporadas ao patrimônio da PETROBRAS as Refinarias de Mataripe-BA e a Presidente Bernardes, em Cubatão-SP, que estava em construção sob responsabilidade do CNP, começando a operar em 1955, e as concessões anteriores foram mantidas, inclusive em relação às refinarias então em construção: Refinaria União, em Capuava, SP, e Manguinhos, no Rio de Janeiro, ambas de 1954, e a Refinaria de Manaus, de 1956. Foi também descrito na Lei supracitada, em seus artigos 43, 44 e 45, que as refinarias privadas existentes fossem mantidas com seus proprietários, mas foram impedidas de serem ampliadas.⁴⁵

Desde os seus primeiros anos, a PETROBRAS se projetou pela instalação de um parque nacional de refino, visando à redução das importações podendo produzir aqui o que no passado se comprava no exterior. Em 1967, a proporção das importações havia virado radicalmente, passando a 8 % de derivados e 92 % de petróleo. Com as divisas adquiridas pela economia na balança de pagamentos, a PETROBRAS conseguiu gerar recursos para viabilizar a empresa, podendo direcionar maiores investimentos para a exploração de petróleo no País.⁴⁶

Além dos investimentos na exploração terrestre, a empresa buscou conquistar a autossuficiência na produção de derivados básicos, ou seja, garantir o pleno abastecimento de produtos ao mercado era uma questão de interesse nacional, visto que seria possível diminuir a perda de divisas com a importação.⁴⁵

Afirmando as prerrogativas do parágrafo anterior, com a construção de grandes refinarias, a PETROBRAS conseguiu não só garantir o abastecimento de derivados a custos mais baixos, mas também gerou recursos financeiros para investir na exploração de petróleo. Concomitante à implantação do parque de refino, a empresa decidiu criar uma infraestrutura de abastecimento, com a melhoria da rede de transporte e a instalação de terminais em pontos estratégicos do País.⁴²

A refinaria de Duque de Caxias, em 1962, foi a primeira ser construída pela empresa, nos dez primeiros anos de atuação da PETROBRAS, sendo a primeira a ser construída pela empresa, e seu projeto trouxe para o Brasil o processo de fracionamento de petróleo mais moderno existente - o craqueamento catalítico.⁴⁴

A crescente demanda nacional por derivados de petróleo, na década de 60, passa a ser sanada com a entrada em operação de mais três refinarias: Duque de Caxias (REDUC), no Rio de Janeiro, em 1961; Gabriel Passos (REGAP), em Betim/MG, em 1968; Alberto Pasqualini (REFAP), em Canoas/RS, em 1968. Também são constituídas a Fábrica de Asfalto de Fortaleza (ASFOR), a subsidiária PETROBRAS Química S.A. (Petroquisa), e o Centro de Pesquisas (CENPES).⁴²

Visando garantir o abastecimento nacional de derivados, a PETROBRAS amplia novamente a capacidade instalada do parque de refino. Em 1972 entram em operação as seguintes refinarias: REPLAN, em Paulínia/SP, e, em 1977, a REPAR, em Araucária/PR. Em 1974, as refinarias de Capuava (SP) e Manaus (AM) são adquiridas pela PETROBRAS. E, finalmente, em 1980 entra em operação a última refinaria a ser construída no Brasil até então, a REVAP, em São José dos Campos/SP. Desde então, a capacidade de refino do parque nacional vem sendo ampliada através da modernização e expansão das unidades existentes.⁴² O rendimento das refinarias no Brasil já alcança 2.249.000 barris de derivados por dia. A Tabela 4 apresenta as refinarias presentes no Brasil.

O parque de refino brasileiro atualmente é composto por treze refinarias de petróleo em operação (Figura 10), sendo duas privadas (Manguinhos e Rio Grandense) e onze de propriedade da PETROBRAS (REMAM, RLAM, REGAP, RPBC, RECAP, REPLAN, REVAP, REDUC, REPAR, REFAP e RPCC), sendo que 30 % dos ativos da REFAP são de propriedade da Repsol-YPF do Brasil S.A. Está em construção uma nova unidade de refino, a Refinaria Abreu e Lima, no Complexo Industrial Portuário de Suape, em Pernambuco, que conta com avanços tecnológicos que permitirão aliar processos ambientalmente responsáveis com uma grande produção de combustíveis mais limpos, minimizando impactos e custos.⁴⁷

Tabela 4. Parque de refino brasileiro.

Fonte: Elaboração própria baseada em dados da PETROBRAS.

REFINARIAS	LOCALIZAÇÃO	ATIVIDADE	CAPACIDADE INSTALADA	TECNOLOGIA
Destilaria Sul Rio-Grandense	Uruguaiana / RS	1932 - 1974	400b/dia	Destilação por batelada
Refinaria Matarazzo	São Caetano do Sul / SP	1936 - 1974	500b/dia	Destilação por batelada
Refinaria Rio Grandense	Rio Grande / RS	1937	17000b/dia	Destilação e craqueamento catalítico
RLAM	Mataripe / BA	1950	281000b/dia	Destilação e craqueamento Térmico
Manguinhos	Manguinhos / RJ	1954	10000b/dia	Destilação e craqueamento térmico
RECAP	Capuava / SP	1954	49000b/dia	Destilação e craqueamento catalítico tipo TCC
RPBC	Cubatão / SP	1955	172000b/dia	Destilação e Craqueamento térmico
REMAN	Manaus / AM	1956	46000b/dia	Destilação e craqueamento catalítico
REDUC	Duque de Caxias / RJ	1961	23000b/dia	Destilação, reformação e craqueamento catalítico.
REGAP	Betim / MG	1968	151000b/dia	Destilação, unidade de vácuo e craqueamento catalítico
REFAP	Canoas / RS	1968	18000b/dia	Destilação, unidade de vácuo e craqueamento catalítico
REPLAN	Paulínia / SP	1972	396000b/dia	Destilação, unidade de vácuo e craqueamento catalítico
REPAR	Araucária / PR	1977	195000b/dia	Destilação, unidade de vácuo e craqueamento catalítico
REVAP	São José dos Campos / SP	1980	252000b/dia	Destilação, unidade de vácuo e craqueamento catalítico
RPCC	Guamaré/RN	2009	35000b/dia	-
Refinaria Abreu e Lima	Porto de Suape/PE	Em construção	230000b/dia	Processará exclusivamente petróleo pesado

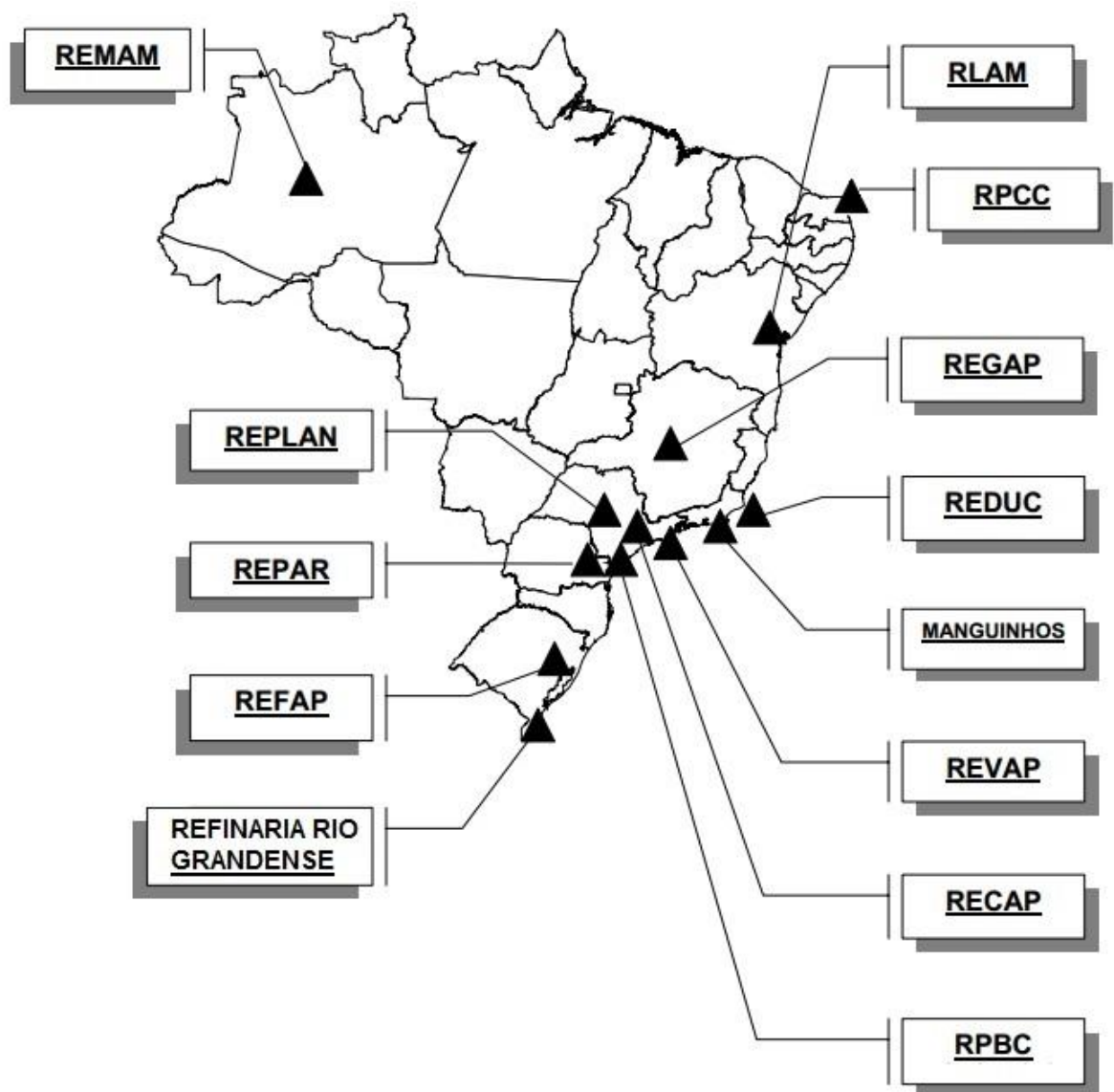


Figura 10. Parque de refino brasileiro.

Assume-se como Parque de Refino Brasileiro o conjunto formado pelas unidades de processamento que disponham de destilação atmosférica (processo básico do refino), excluindo-se, nesse sentido, as plantas de lubrificantes e xisto.

1.3.3 Destilação do Petróleo

O petróleo bruto oriundo do processamento primário é transportado por navios, por oleodutos ou por ambos, até chegar aos terminais regionais, de onde é transferido para a refinaria e ser armazenado em tanques.⁴¹

Na refinaria, a unidade de destilação é a primeira etapa do processamento, onde o petróleo é separado em misturas complexas de componentes, chamadas de “cortes” ou “frações” de petróleo.⁴¹

A destilação é um processo físico de separação e, portanto, não ocorre alteração química dos hidrocarbonetos constituintes do petróleo processado. Por esse motivo, as propriedades físicas dos componentes separados são modificadas, embora possa ocorrer craqueamento térmico de alguns componentes das frações mais pesadas, devido a elevadas temperaturas de operação, o que é indesejável, mesmo em pequena escala.⁴¹

A capacidade de refino de uma refinaria é medida pela capacidade da unidade ou das unidades de destilação do petróleo. Dependendo da capacidade de processamento para a qual foi projetada a unidade e do esquema de refino previsto, uma unidade de destilação de petróleo pode apresentar várias etapas de fracionamento, ou seja, várias colunas ou torres de destilação.⁴¹

As frações obtidas no processo de destilação necessitam passar por processos de tratamento para tender aos requisitos de qualidade, ou por processos de transformação (ou conversão) química para gerar os produtos finais desejados. Quando a fração for carga de outro processo de refino, ela será considerada produto intermediário. Apenas em algumas poucas situações a fração obtida na destilação será um produto final. As frações que podem ser obtidas na destilação do petróleo são as seguintes: gás combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, querosene, gasóleos atmosféricos, gasóleos de vácuo e resíduo de vácuo.

O arranjo físico desses equipamentos e seus métodos de operação são diferentes de refinaria para refinaria, entretanto os princípios básicos de operação são os mesmos. O esquema básico de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo pode ser observado na Figura 11.

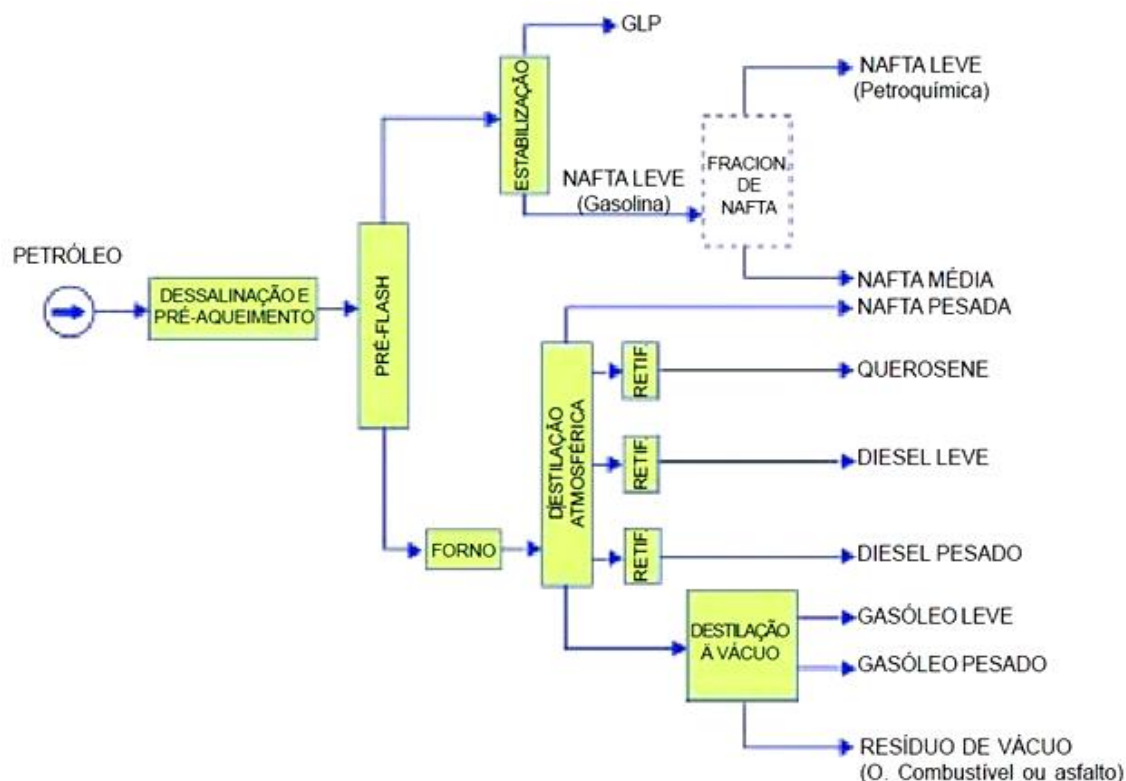


Figura 11. Esquema básico de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo. ⁴⁸

O processo em uma unidade destiladora, para fins didáticos, pode ser dividido em três seções principais: pré-aquecimento/dessalgação, destilação atmosférica e destilação a vácuo. A presença de uma unidade de pré-fracionamento em uma unidade de destilação depende necessariamente do volume de carga. Normalmente, adota-se o pré-fracionamento para unidades com grande volume de produção para evitar uma possível sobrecarga nos fornos de aquecimento.

1.3.3.1 Pré-Aquecimento e Dessalgação

No ambiente do refino, o petróleo recebido é novamente dessalgado com a finalidade de reduzir o teor de sais para níveis inferiores a 5 mg.L^{-1} . Este petróleo já submetido ao tratamento primário no ambiente de produção passa por um tratamento mais severo do ponto de vista da remoção de sais. O processo de destilação tem início com o bombeamento contínuo de petróleo frio através de vários trocadores de calor, onde este é progressivamente aquecido, ao mesmo tempo em que resfria os produtos acabados que deixam a unidade. O conjunto dos permutadores de calor dessa seção é conhecido como bateria de pré-aquecimento.

O sistema de pré-aquecimento permite uma economia operacional bastante elevada, pois oferece a vantagem de aquecer a carga com frações que se deseja resfriar, economizando, assim, combustível necessário para o aquecimento total da carga, além de oferecer um menor dimensionamento dos fornos.

O óleo cru e os resíduos pesados possuem variadas quantidades de compostos inorgânicos, como sais solúveis, areia, sedimentos, óxido ferroso. O sal no óleo encontra-se dissolvido ou na forma de sólidos (cristais) suspensos na água em emulsão com o óleo cru.¹⁸ A presença de sal no petróleo pode influenciar na etapa de refino de várias formas. Mesmo em pequenas concentrações, pode ocorrer o acúmulo em unidades de destilação, aquecedores e trocadores. Sais, metais e sólidos em suspensão também afetam o desempenho de catalisadores nas unidades de conversão da refinaria (unidades *downstream*).

Os principais problemas resultantes da presença desses contaminantes no petróleo são:

- Os sais de cloretos (principalmente o CaCl_2 e MgCl_2) geram HCl , o que pode causar corrosão acentuada nas torres de fracionamento e linhas, principalmente na região de topo;
- Os sais e sólidos depositam-se em trocadores de calor e tubos de fornos, causando entupimentos, baixa eficiência de troca térmica e “superaquecimentos localizados” em tubos de fornos;
- Sais e sedimentos atuam como catalisadores para a formação de coque no interior dos tubos de fornos e linhas de transferências, provocando também entupimentos e diminuição da transferência de calor nos equipamentos.

Tratando-se do processo de refino, também pode ocorrer a formação de depósitos de sais nos tubos permutadores de calor das baterias de pré-aquecimento do petróleo, ou nos tubos dos fornos. Estes depósitos prejudicam o aquecimento do petróleo, causando perda de eficiência. Normalmente, é necessário que a temperatura do petróleo na entrada nas torres de destilação mantenha-se constante. Caso ocorra perda de eficiência da bateria de pré-aquecimento e dos fornos, essa perda deve ser compensada com um maior consumo de óleo ou gás combustível nos fornos, causando aumento no custo da produção. Uma eventual obstrução dos

tubos dos fornos, além de reduzir a capacidade de aquecimento, favorece a formação de pontos quentes, ou seja, superaquecimento em pontos localizados, podendo levar à ruptura destes tubos, causando explosões e contaminação de produtos.³¹

Assim, antes da separação das frações, o óleo deve ser tratado com vistas à remoção de sais corrosivos e de água (busca-se minimizar o teor de umidade do óleo para menos de 0,3 %, e o teor de sedimentos para menos de 0,015 %). É exatamente esta a finalidade deste processo que, ainda, remove alguns compostos organo-metálicos e sólidos suspensos que desativam catalisadores usados em operações do refino.¹⁸

A dessalgação é uma das mais importantes etapas do processo de destilação para o controle de corrosão em sistemas de topo. A dessalgação consiste na remoção de sais, água e suspensões de partículas sólidas, permitindo assim maior flexibilidade operacional em relação aos tipos de petróleos processados e, principalmente, evitando que problemas de corrosão se agravem com a geração de HCl. Sua importância justifica que se faça um sumário dos fundamentos do processo de dessalgação.

O processo de dessalgação consiste basicamente na lavagem do petróleo da seguinte maneira: o óleo cru pré-aquecido recebe água de processo para misturar com a água residual, sais e sólidos presentes no cru. Uma válvula misturadora provoca o íntimo contato entre a água injetada, os sais e sedimentos. Esta água é, então, removida do petróleo, primeiramente, através do processo químico (quebra de emulsões água-óleo).¹⁸ A dessalgação consiste na aplicação de um campo elétrico de alta intensidade, da ordem de 2 kV.cm^{-1} , que promove a desestabilização da emulsão, por enfraquecimento da película de agentes emulsificantes, promovendo a separação de duas fases: petróleo dessalgado e salmoura. A água de diluição utilizada é normalmente proveniente da unidade de retificação de águas ácidas, depois de pré-aquecidas com a própria salmoura, efluente da dessalgadora. Em casos especiais, principalmente quando resíduos oleosos da refinaria são reprocessados com o petróleo, um agente desemulsificante pode ser injetado na linha de sucção da bomba de óleo cru e/ou antes da válvula misturadora, para

melhorar o desempenho da dessalgadora.⁴¹ A eficiência da operação depende do pH, da densidade e da viscosidade do óleo.

A intensidade da mistura de água de diluição e óleo cru é controlada pela perda de carga através da válvula misturadora, que é uma variável operacional importante no desempenho da dessalgadora. Para se conseguir uma maior redução do teor de sal no petróleo, é comum utilizar duplo estágio de dessalgação, o que permite reduzir o teor de sal do cru de valores tão altos quanto 570 mg.L^{-1} para valores menores do que 5 mg.L^{-1} , dependendo da qualidade do petróleo, em termos de °API e da maior ou menor presença de agentes emulsificantes.⁴¹

O petróleo que deixa a dessalgadora trocará calor com correntes de produtos e refluxos circulantes que apresentem uma carga térmica disponível maior do que as correntes quentes da primeira bateria, ou seja, um nível maior de temperatura e/ou alta vazão. O conjunto de trocadores de calor situado após a dessalgadora constitui a segunda bateria de trocadores de calor. O gasóleo pesado de vácuo e o resíduo de vácuo são os maiores contribuintes para o aquecimento do petróleo nessa segunda bateria. O petróleo parcialmente vaporizado segue para a torre de pré-fracionamento ou para o forno que antecede a torre de pré-fracionamento ou a torre atmosférica, conforme o esquema da unidade.⁴¹

1.3.3.2 Destilação Atmosférica

A destilação atmosférica é a unidade básica de refino do petróleo bruto. Devido à sua posição anterior às demais unidades da cadeia de refino, as torres atmosféricas são as que lidam com a maior quantidade de produtos e desempenham um papel fundamental no bom funcionamento de uma refinaria.⁴⁹

As torres de destilação atmosférica podem ser separadas em duas partes principais: seção de esgotamento (do inglês: stripping) e seção de retificação (do inglês: rectification). Nas torres que possuem um único local para inserção da carga (alimentação da torre), as seções de retificação e esgotamento estão localizadas, respectivamente, acima e abaixo da “zona de flash”.⁵⁰ A zona flash ou de vaporização é o ponto de alimentação da carga na torre. Nesta região ocorre a

separação do petróleo em duas correntes distintas: uma constituída de frações vaporizadas que ascende ao topo da torre, e outra líquida, que desce em direção à base.⁵¹

O líquido que deixa esta zona ainda é composto por uma parte de componentes destiláveis, que posteriormente são recuperados, na seção de esgotamento por meio de injeção de vapor no fundo da torre. Após este processo, o produto de fundo, também chamado de resíduo atmosférico, é descarregado da torre.⁵²

O processo de destilação atmosférica é iniciado, após a dessalinização, com o bombeamento do petróleo por uma série de trocadores de calor nos quais a sua temperatura é aumentada para cerca de 288 °C. Após estas trocas, o petróleo é inserido em um forno e aquecido até uma temperatura aproximada de 400 °C. Esta temperatura é suficiente para vaporizar todos os produtos retirados acima da zona de *flash*, mais cerca de 10 – 15 % do produto de fundo que é, posteriormente, retido na seção de retificação da torre.⁵³

O óleo é pré-aquecido segue, então, para a coluna de destilação vertical a pressão atmosférica, onde grande parte da carga se vaporiza e se fraciona em diferentes cortes, através de 30 - 50 estágios, cada um correspondendo a uma diferente temperatura de condensação.¹⁸ Após a saída dos fornos, boa parte do petróleo já se encontra vaporizado, e, nessas condições, a carga é introduzida na torre.

No interior da torre de destilação são colocados dispositivos de contato liquido-vapor, mais comumente “pratos” ou “bandejas”, onde o vapor ascendente entra em contato com o líquido descendente, ocorrendo troca de calor e massa, uma vez que estão a temperaturas e composições diferentes. Os componentes mais pesados se condensam, se acumulam no prato, e o excedente desce para o prato inferior, de tal forma que no fundo da coluna a mistura fica concentrada nesses componentes. De forma oposta, os componentes mais leves sobem para os pratos superiores, alcançando o topo da coluna, e são removidos na forma de vapor.⁴¹

Os cortes obtidos da torre de destilação são retirados em determinados pontos laterais da coluna, de acordo com as temperaturas limites de destilação das frações desejadas. Os principais produtos obtidos do petróleo nessa etapa são gasolina,

óleo diesel, nafta petroquímica, querosene e gás liquefeito de petróleo - gás de cozinha (SBAITE, 2005).⁵⁴ Estes produtos, normalmente, são submetidos a processos de tratamento visando atender às características específicas de cada derivado, como ponto de fulgor, pressão de vapor e poder calorífico, entre outros; e às restrições ambientais quanto a teores de enxofre, metais, nitrogênio e demais contaminantes.

Em tese ocorrem, pelo menos, quatro retiradas laterais na coluna, conforme seções de cortes. Cada fração retirada lateralmente é enviada a uma torre de *stripping*, com 4 a 10 estágios.¹⁸

Na torre de destilação, usa-se o vapor d'água para retificar o produto de fundo, recuperando frações arrastadas que pertencem à retirada imediatamente superior à “zona de *flash*”. As correntes de vapor d'água que entram na coluna saem pelo topo juntamente com os hidrocarbonetos leves, sendo condensados ambos em conjunto.

O processo de transformação do petróleo em derivados, entretanto, não depende apenas do processo de destilação atmosférica. Uma refinaria contemporânea, mesmo que simples, possui unidades que acrescentam rendimento ao refino do óleo, se comparado ao resultado de uma torre de destilação em isolado. Desta forma o resíduo atmosférico é enviado para outros processos da cadeia do refino onde será reprocessado. Normalmente, após novo aquecimento, o resíduo atmosférico é submetido a um segundo fracionamento chamado de destilação a vácuo.³⁸

O insumo energético principal do processo de destilação atmosférica, cuja demanda de energia se concentra em calor industrial na forma de vapor de alta qualidade, são os próprios derivados de petróleo produzidos na refinaria, embora alguns combustíveis, como o gás natural, também possam ser adquiridos. Neste caso, destaca-se o gás de refinaria e, em algumas plantas, o coque de petróleo. O gás de refinaria usado como combustível compõe-se normalmente de uma mistura de correntes gasosas oriundas das unidades de destilação, craqueamento, reforma e outras do processo *downstream*. É constituído por metano, etano, eteno, butano, buteno, propano e outros hidrocarbonetos leves não recuperados na refinaria.

Existe consumo de eletricidade em bombas, compressores e outros equipamentos auxiliares. Eletricidade também é usada no processo de dessalgação pelos precipitadores eletrostáticos, que separam óleo de água.

Finalmente, a destilação atmosférica gera consideráveis volumes de água residual. Normalmente, as unidades de destilação de uma refinaria (destilação atmosférica e a vácuo) representam a principal fonte de resíduo líquido em termos volumétricos (não em termos de qualidade ou deterioração do resíduo), totalizando cerca de 100 litros de resíduo líquido por barril processado.

A água de processo da destilação, normalmente, entra em contato com o óleo e se encontra contaminada, ao fim do processamento primário do petróleo. Típicos contaminantes deste resíduo líquido são: ácido sulfídrico, amônia, sólidos em suspensão, cloretos, mercaptanas e fenol. O resíduo líquido da destilação é, assim, normalmente ácido, e deve ser tratado para remoção dos seus contaminantes, antes de ser descarregado na estação de tratamento de água da refinaria, para tratamento primário.¹⁸

1.3.3.3 Destilação a Vácuo

O resíduo atmosférico, subproduto da destilação atmosférica do petróleo, é um corte de alta massa molar e de baixo valor comercial. Sua única utilização prática é como óleo combustível. Contudo, nele estão contidas frações de elevado potencial econômico, tais como os gasóleos, que não podem ser separados por meio da destilação usual, pois, devido a suas altas temperaturas ebulição à pressão atmosférica, é impossível vaporizá-los, em face do limite de 400 °C, imposto pela decomposição térmica dos hidrocarbonetos pesados.

Sabe-se que a temperatura de ebulição varia diretamente com a pressão. Logo, se baixarmos a pressão, as temperaturas de ebulição das frações também cairão, ou seja, elas serão vaporizadas a uma temperatura menor que a necessária à sua vaporização quando se trabalha sob pressão atmosférica. Assim, trabalhando-se a pressões sub-atmosféricas, é possível retirar-se do cru reduzido os gasóleos, por meio da destilação a vácuo. A destilação a vácuo é empregada usualmente em dois casos: produção de óleos lubrificantes ou produção de gasóleos para carga da

unidade de craqueamento catalítico. O primeiro caso será discutido quando forem estudados os processos de refino para obtenção de lubrificantes e parafinas. Por ora, será dada uma ênfase maior ao segundo caso.

O resíduo atmosférico que deixa o fundo da torre principal é bombeado e enviado aos fornos da seção de vácuo, para que sua temperatura seja aumentada. Da mesma forma que na destilação atmosférica, a temperatura de saída dos fornos não deve ultrapassar a temperatura inicial de craqueamento térmico. A decomposição dos hidrocarbonetos, além da formação de depósitos de coque nas tubulações e na região abaixo da “zona de *flash*”, provoca a geração de gases leves, fazendo com que a pressão aumente, devido à sobrecarga no sistema de produção de vácuo.

A carga aquecida, após deixar os fornos, entra na “zona de *flash*” da torre de vácuo. A pressão nessa região da torre é em torno de 100 mmHg, o que provoca a vaporização de boa parte da carga. É importante salientar que quanto mais baixas forem as pressões atingidas, melhores serão as condições de fracionamento.

As torres de vácuo possuem normalmente um grande diâmetro, pois o volume ocupado por uma determinada quantidade de vapor bem maior em pressões sub-atmosféricas que em pressões atmosféricas.

Os hidrocarbonetos vaporizados na “zona de *flash*”, como na destilação convencional, atravessam bandejas e/ou recheios de fracionamento e são coletados em duas retiradas laterais: gasóleo leve e gasóleo pesado. O gasóleo leve é um produto ligeiramente mais pesado que o óleo diesel e pode, em certas ocasiões, ser a ele misturado, desde que seu ponto final de ebulição não seja muito elevado. O gasóleo pesado é um produto bastante importante devido à sua utilização (em conjunto com o gasóleo leve) como carga para unidades de craqueamento catalítico ou pirólise.

Não existe retirada de produto de topo, saindo somente vapor d'água, hidrocarbonetos leves e uma pequena quantidade de ar. Esses gases são continuamente succionados da torre pelo sistema de produção de vácuo. O abaixamento de pressão é feito por intermédio de uma série de condensadores e ejetores, que, por intermédio da condensação do vapor d'água e de algum

hidrocarboneto, produzem o vácuo. Após o último estágio de ejetores e condensadores, os gases não condensáveis (ar e hidrocarbonetos leves) podem ser queimados em fornos ou em tocha química.

Quando os cortes laterais são destinados ao craqueamento catalítico, deve-se controlar, principalmente, o ponto final de ebulição, o resíduo de carbono e o teor de metais do gasóleo pesado. Isto é feito variando-se a vazão de retirada desse produto da torre. Entre a “zona de *flash*” e a retirada de gasóleo pesado existe um conjunto de telas de aço superpostas, conhecido como “*Demister pad*”. Esse equipamento tem por finalidade evitar o arraste pelo vapor de partículas pesadas do produto de fundo, que iria contaminar os cortes laterais, aumentando o resíduo de carbono e o teor de metais da carga para craqueamento.

O resíduo da última etapa de destilação do petróleo é conhecido como resíduo de vácuo, e poderá ter diferentes aplicações, sendo as mais comuns: carga da unidade de conversão, produção de óleo combustível ou de cimento asfáltico de petróleo, ou ainda carga da unidade de desasfaltação, gerando o óleo desafaltado, que, por sua vez, será utilizado como carga da unidade de conversão ou na produção de óleos básicos lubrificantes *bright stock* e cilindro.

1.3.3.4 Tipos de Unidades de Destilação

Conforme o número de estágios de destilação a que o petróleo é submetido, é possível ter unidades de um, dois, ou três estágios.

1.3.3.4.1 Unidades de um estágio

Consistem em uma torre de destilação única, que trabalha a pressões próximas da atmosférica. A torre de destilação atmosférica produz destilados desde gases até óleo diesel, além do produto residual (resíduo atmosférico), que é vendido como óleo combustível.

Normalmente, são encontradas quando a capacidade de refino é bastante pequena e não há unidades adicionais de craqueamento.

1.3.3.4.2 Unidades de dois estágios

Podem ser de dois subtipos:

a. Torres de “Pré-Fracionamento” e Destilação Atmosférica

As torres de “pré-fracionamento” são operadas a uma pressão mais alta do que a pressão atmosférica e tem o objetivo de produzir uma fração de topo constituída de “GLP + nafta leve” e uma corrente de fundo denominada petróleo pré-fracionado ou pré-vaporizado. A torre de pré-fracionamento é também conhecida como torre de pré-*flash*, embora esse nome não seja apropriado, pois o termo *flash* pode dar a entender que a torre não tenha fracionamento, já que a destilação conhecida como *flash* possui apenas um vaso para a separação líquido-vapor. A instalação desse tipo de torre é prevista em unidades de grande capacidade (normalmente acima de 20000 m³.d⁻¹), ou quando se quer ampliar uma unidade de destilação existente.⁴¹

Para obter o GLP junto com a nafta leve no estado líquido, a pressão no topo da torre pode alcançar valores de pressão absoluta de 300 kPa a 400 kPa, dependendo do teor de hidrocarbonetos leves (propano e butano) presentes no petróleo processado. A nafta leve instabilizada será a carga da torre desbutanizadora, o petróleo pré-vaporizado será a carga da torre de destilação atmosférica.⁴¹

b. Destilação Atmosférica e Destilação a Vácuo

A torre de destilação atmosférica é a principal torre da unidade de destilação, de onde é retirada a maior parte dos produtos. Nos primórdios do refino esta era a única torre existente, conhecida como torre de *topping*.⁴¹

A torre de vácuo retira do petróleo os cortes mais pesados, como o gasóleo leve e o gasóleo pesado, a partir do resíduo atmosférico, sem que haja craqueamento térmico, o que pode ocorrer quando a temperatura alcança valores maiores que 370 °C, em pressões acima da atmosférica. Por essa razão, essa torre opera sob pressões subatmosféricas (vácuo).⁴¹

1.3.3.4.3 Unidades de três estágios

Este tipo possui torre de “*pré-fracionamento*”, torre de destilação atmosférica e torre de vácuo.

Além destas torres, é encontrada também nas unidades de destilação de petróleo, a torre estabilizadora de nafta leve. Esta torre pode ter dois objetivos: maximizar a produção de GLP, retirando da carga o máximo de GLP possível (essa operação é conhecida como desbutanização), e maximizar a produção de nafta leve.⁴¹

Em geral, a maximização do GLP é prioritária sobre a produção de gasolina, tanto pela redução do consumo de gasolina, em função dos combustíveis alternativos, como pelo alto consumo de GLP, combustível doméstico essencial. Daí a importância da operação de desbutanização sobre a de estabilização.⁴¹

1.3.4 Corrosão em sistemas de topo da torre de destilação

O petróleo geralmente se apresenta associado à água que, por sua vez, contém sais minerais em solução. Essa associação é devida, sobretudo, à tendência natural de acúmulo da água salgada gerada pelas formações geológicas para as partes inferiores de reservatórios de petróleo. Com métodos adequados e racionais de produção, é possível obtê-lo com teor mínimo de água salgada. Todavia, à medida que o campo vai sendo explorado, há a tendência de aumentar a proporção de água no óleo extraído.⁵⁵

A corrosão sempre foi um dos maiores problemas encontrados nas refinarias e embora o petróleo seja, predominantemente, constituído de hidrocarbonetos, ele pode conter uma variedade de compostos potencialmente corrosivos, como sais de cloreto, por exemplo. Mesmo quando a concentração de sais é pequena, a influência destes não deve ser desconsiderada. A concentração de sal no petróleo é bastante variável e resulta, principalmente, da maneira de produção do campo petrolífero.³¹

A água salgada apresenta-se predominantemente sob a forma de gotas dispersas no petróleo, constituindo emulsões do tipo água em óleo. Uma emulsão é um sistema heterogêneo líquido que consiste de dois líquidos não miscíveis, sendo um deles intimamente disperso na forma de gota. O processo de emulsificação pode

ocorrer tanto na formação do óleo quanto nos equipamentos utilizados para extração e produção do mesmo, tais como bombas, tubulações e separadores.⁵⁵

A quantidade de sais varia com a formação geológica podendo alcançar teores de até 200.000 mg.kg⁻¹. O teor de sal pode também ser influenciado pela técnica utilizada para recuperar o óleo a partir da formação. Na recuperação primária, o petróleo pode ser impulsionado do poço até a superfície através da pressão de formação ou ser mecanicamente bombeado a partir do solo, o que normalmente não afeta o teor de sal que ocorre naturalmente no petróleo. No entanto, na recuperação secundária, água ou vapor é injetado na parte inferior da formação para forçar a ascensão do óleo. Assim, o fluido de injeção pode diluir a água de formação que ocorre naturalmente. Se o fluido injetado é a água pura, o teor de sal do óleo produzido varia desde os níveis de ocorrência natural até níveis muito baixos.⁵⁶

Apesar do tratamento que o óleo sofre nos campos de produção reduzir consideravelmente os teores de água, sais e sedimentos, os requisitos de altas vazões de óleo produzido impedem a remoção total da água salgada do petróleo. Por esta razão, o óleo minimamente processado é transportado através de oleodutos e navios até as refinarias, onde é novamente dessalgado e desidratado, de modo a atingir teores de água e sais suficientemente baixos para as operações de refino.⁵⁵

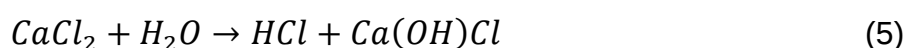
A presença destes contaminantes é um dos fatores que agrava os processos de corrosão em uma unidade de destilação atmosférica. Devido ao baixo tempo de residência do petróleo nos tanques e a grande quantidade de solventes que podem ser adicionados no processo, a carga pode ficar muito contaminada. Sendo assim, precauções devem ser adotadas com o objetivo de minimizar e até mesmo evitar possíveis problemas de corrosão.

O controle da corrosão nos sistemas de topo de unidades de processamento de óleo cru tem sido um desafio desde os primórdios da indústria do petróleo. Com o passar dos anos, este desafio continua crescendo com o processamento de petróleos cada vez mais pesados e que contém um maior teor de contaminantes, levando conseqüentemente a um ambiente ainda mais corrosivo.

Uma unidade de destilação atmosférica apresenta, frequentemente, severos problemas de corrosão no sistema que compreende toda tubulação e equipamentos presentes na parte superior da torre. Isso se deve ao fato que a destilação atmosférica é a primeira etapa do refino e processamento do óleo e, conseqüentemente, estas unidades são mais afetadas pela corrosão.

Os equipamentos presentes normalmente são trocadores de calor, condensadores, vasos acumuladores, válvulas e bombas propulsoras. Estes problemas são associados, principalmente, a dois tipos: corrosão provocada pelo HCl e corrosão por sais de cloreto de amônio e de aminas. A presença de HCl, diretamente relacionada ao pH do topo, é sem dúvida, o fator mais prejudicial para o controle de corrosão no sistema de topo.

A água emulsionada associada ao petróleo transporta sais de cloreto, principalmente NaCl, CaCl₂ e MgCl₂, que se originam de sedimentos marinhos. Se estes sais forem introduzidos nos processos de refino, eles tendem a reagir a altas temperaturas com vapor de água para produzir HCl, conforme Equações 3, 4 e 5. ⁵



O cloreto de sódio é termicamente estável e não se hidrolisa significativamente quando exposto a altas temperaturas. Entretanto, quando o óleo é pré-aquecido, os MgCl₂ e CaCl₂ começam a se hidrolisar em temperatura superior a 120 °C, dando origem à formação de vapor de HCl. A uma temperatura de 370 °C, praticamente todos os sais de MgCl₂ e CaCl₂ estão hidrolisados.

As reações de hidrólise ocorrem em pré-aquecedores e no forno atmosférico, antes da torre de destilação atmosférica. O HCl formado também é absorvido pela água condensada no permutador de calor e no condensador. Assim, vapores de HCl são absorvidos pela água formando ácido clorídrico condensado que é extremamente corrosivo. Este fato ocorre quando a temperatura atinge o ponto de orvalho da água.⁴

A Figura 12 apresenta um esquema simplificado de uma unidade de destilação atmosférica, exibindo, em vermelho, os pontos que mais apresentam problemas de corrosão por HCl.

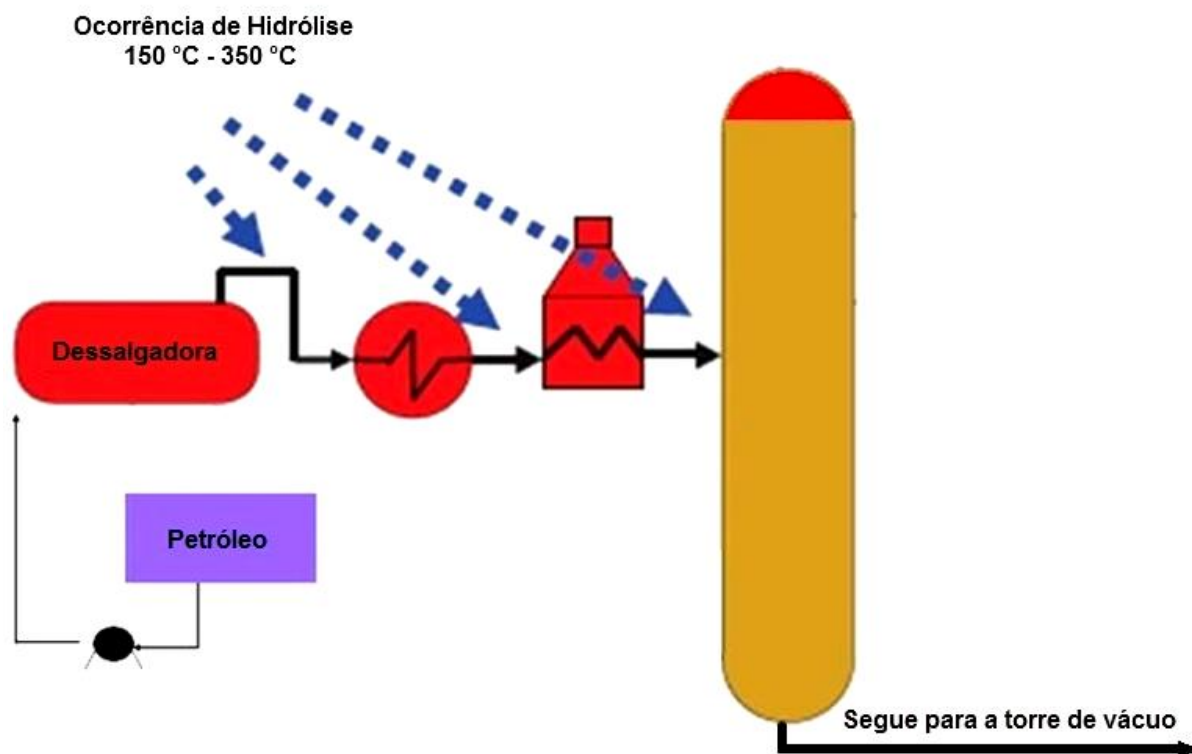


Figura 12. Áreas afetadas pela corrosão por HCl (em vermelho).

A corrosão nos sistemas de topo de torres de destilação é mais severa nos pontos onde se inicia a condensação da água, que se localizam no primeiro trocador de calor do condensador de topo. Neste ponto, a superfície fria do metal leva à condensação da água, e que, em meio contendo HCl, forma um condensado ácido extremamente corrosivo. O pH após a formação da mistura de ácido clorídrico, fica muito baixo, podendo ficar próximo a 1,5; no ponto de condensação da água.⁴

Devido à alta corrosividade do ácido clorídrico, na maioria dos casos, há a necessidade de que seja feita a injeção de compostos básicos, como amônia, para evitar os prejuízos causados pela corrosão. Logo, a presença de vapores de ácido clorídrico e alta concentração de amônia gasosa podem também levar a formação de NH_4Cl , mais um agravante, que pode se depositar gerando *fouling* em pontos próximos do permutador de calor, na linha de vapor e no condensador do topo.⁵⁷ A amônia, ao reagir com HCl, produz sólido de NH_4Cl que, por sua vez, pode tornar-se instável, liberando novamente HCl, responsável pela corrosão. Portanto, para

minimizar esse problema, é necessário que seja feita uma lavagem com água para prevenir a formação de NH_4Cl .³¹ Além disso, a presença de impurezas como ácidos naftênicos e partículas finas como argila, podem acelerar ainda mais as reações de hidrólise de CaCl_2 e NaCl e pode, assim, aumentar a liberação do ácido por até 30 vezes.⁶⁸

Além do ácido clorídrico e dos sais de cloreto de amônio formados, existe o inconveniente do H_2S . Uma das maneiras de se controlar corrosão em meio de H_2S é a injeção de um agente neutralizante podendo ser amina neutralizante ou água amoniacal juntamente com um inibidor.

A presença de H_2S torna o meio muito mais complexo, ficando muito agressivo. O ácido clorídrico formado a partir da hidrólise dos sais que não foram retidos na dessalgadora vai para o topo da torre. No topo, a corrosão do ferro ocorre de acordo com as Equações 6 e 7.



A Equação 6 mostra o FeCl_2 produzido na primeira corrosão do ferro. O H_2S , posteriormente consome o FeCl_2 para formar HCl e FeS , como mostrado na Equação 7. Com isto, há a regeneração de HCl e o ciclo é repetido, e mais corrosão é provocada. Logo em presença de HCl há um ciclo de corrosão mesmo em baixas concentrações de cloreto.

A presença de H_2S , comumente presente no petróleo é um fator bastante complexo. Mesmo sendo um agente bastante agressivo, o FeS pode diminuir a taxa de corrosão com a formação de um filme protetor. Juntamente com o inibidor de corrosão, o filme de FeS pode evitar significativamente o efeito agressivo do HCl , porém a formação e o tipo de filme formado estão associados à concentração de H_2S e ao pH do meio, que são variáveis interligadas. O pH não pode ser muito inferior a 6, ou então há dissolução do filme protetor de FeS .⁴ Uma vez que o tempo de residência da matéria-prima em diferentes unidades de refino varia, as refinarias precisam de informações mais detalhadas a respeito da cinética de hidrólise desses sais e da eficácia de inibidores que impedem a liberação de cloretos.

Tendo em vista os problemas ocasionados pela presença de contaminantes nas refinarias, tem-se realizado um tratamento prévio do petróleo durante a etapa de produção, onde o petróleo passa por um processo conhecido como processamento primário. Nesta operação o petróleo que chega do reservatório, na grande maioria dos casos, é tratado para separar as três fases presentes: água, óleo e gás. Os contaminantes indesejáveis no óleo, tais como ácidos naftênicos e asfaltenos, e a elevada viscosidade e densidade de alguns petróleos faz com que a remoção de sólidos suspensos e sais inorgânicos seja muito mais difícil. Como já dito anteriormente, a dessalgação é um dos meios de diminuir e até mesmo controlar a quantidade dos sais hidrolisáveis. Algumas refinarias utilizam duas dessalgadoras em série exatamente para aumentar a eficiência na remoção dos sais e evitar a injeção de soda. Entretanto, mesmo com eficiente dessalgação, normalmente resíduos de sais ainda são encontrados no topo, em níveis que podem posteriormente causar problemas de corrosão.

Algumas variáveis que influenciam na dessalgação são bem conhecidas. Alguns estudos têm mostrado que mesmo com duas dessalgadoras em série e com boa eficiência, ainda é possível encontrar elevada concentração de cloretos no sistema de topo.⁴

1.3.4.1 Métodos de controle de corrosão em sistema de topo

Para reduzir a corrosão em sistemas de topo, vários recursos são utilizados:

- Manutenção de máxima eficiência de dessalgação;
- Injeção de um agente neutralizante à base de amina;
- Uso de inibidores de corrosão;
- Injeção contínua ou intermitente de água amoniacal.

De acordo com muitos autores, a base de se controlar a corrosão em sistemas de topo é impedir o ataque ácido da superfície metálica pelo HCl. O ataque à superfície metálica do metal ocorre em presença de ácido clorídrico. O uso de um agente neutralizante, seja um comercial ou um agente neutralizante a partir de uma mistura de água amoniacal, faz com que o pH na superfície metálica se eleve evitando o ataque ácido.

O uso de inibidor de corrosão é devido principalmente à presença do cloreto. O inibidor leva a formação de um filme protetor que impede a atuação do cloreto na superfície metálica.⁴

1.4 Destilação laboratorial do petróleo

No item 1.3.3 foi abordado o processo de destilação nas refinarias. Para o acompanhamento e o monitoramento dos processos de refino, estes vêm tornando-se cada vez mais essenciais para manter a qualidade dos derivados e para o aumento da margem de lucro das refinarias. Neste contexto são inseridos os ensaios laboratoriais de pequeno porte, em que os produtos podem ser obtidos da destilação direta em escala laboratorial.

A temperatura e a pressão são fatores importantes no processo de destilação. O ponto de ebulição de um determinado líquido é proporcional à pressão a que ele está sendo submetido. Assim, a diminuição da pressão de um sistema acarreta a diminuição da temperatura de ebulição dos compostos presentes no líquido. A conjugação desses dois parâmetros - temperatura e pressão - permite que o petróleo seja separado em diversas frações.⁵¹

Os processos de destilação laboratorial do petróleo possuem os mesmos princípios fundamentais de funcionamento das torres atmosférica e a vácuo das refinarias. Em ambos os casos, o petróleo é vaporizado e separado em diversas frações de acordo com seus pontos de ebulição. Contudo, a operação e o tamanho das cargas utilizadas são consideravelmente diferentes, além da distinta complexidade dos sistemas.

Ao contrário das torres de destilação das refinarias, que operam continuamente, a destilação laboratorial opera em sistema do tipo batelada, sendo que nesta o forno é substituído por um balão, no qual o petróleo é inserido, e o aquecimento é realizado por meio de mantas de aquecimento elétrico.⁴⁹ A composição da carga varia continuamente com o tempo, à medida que os componentes mais voláteis são retirados do óleo.

A destilação laboratorial ocorre predominantemente pelo método de destilação fracionada, visto que o sistema emprega uma coluna de fracionamento com um número elevado de estágios de equilíbrio. Nestes estágios, a corrente de vapor cruza com a de líquido, trocando calor e massa. O vapor, à medida que percorre o equipamento, se enriquece em componentes voláteis, enquanto que os componentes pesados (menos voláteis) se encaminham para o balão. Os estágios teóricos juntamente com a alta taxa de refluxo utilizada pelo método permitem a obtenção de produtos mais ricos em determinados componentes e uma maior qualidade de separação dos cortes.⁵⁸

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Este trabalho teve por objetivo estudar a evolução de ácido clorídrico durante a destilação do petróleo, visando prever o comportamento do petróleo durante o refino e minimizar os impactos causados pela ação corrosiva dos sais nos processos de produção e refino.

2.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, foram delineados os seguintes passos específicos:

- Elaborar e desenvolver uma metodologia para coleta dos vapores no topo da unidade de destilação manual presente no LABPETRO/UFES;
- Realizar testes da eficiência do carbonato de sódio na captura do ácido clorídrico gerado em sistema de evolução de pequeno porte, assim como avaliar a eficácia da extração do material retido nas pérolas;
- Selecionar, caracterizar e destilar petróleos de diferentes correntes brasileiras;
- Quantificar o material retido no topo da unidade;
- Aplicar metodologias padronizadas para quantificação da salinidade no petróleo, nos cortes, no resíduo de destilação, nas águas livres provenientes da destilação;
- Quantificar alguns metais presentes no petróleo (Na, Ca e Mg).

3 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento de uma metodologia adequada ao estudo da evolução de cloretos durante o processo de destilação de petróleos foi utilizada uma unidade de destilação manual de petróleo com adaptação de vidrarias específicas no topo da coluna para captura do cloreto.

Neste tópico serão apresentados uma descrição dos equipamentos, reagentes, materiais e procedimentos necessários para a execução deste trabalho.

Adicionalmente, serão mostrados os procedimentos adotados para verificar a eficiência do sistema de captura dos vapores de topo provenientes do processo de destilação, além dos procedimentos para extração e quantificação do material retido após este processo.

Também será descrita a técnica utilizada para a determinação da salinidade nas amostras e em todos os produtos oriundos da destilação a fim de promover o fechamento do balanço mássico da salinidade de cada amostra destilada.

A metodologia consistiu na adaptação de um sistema de captura de cloretos no topo de uma unidade de destilação manual, prontamente implementada no LABPETRO/UFES de acordo com as especificações requeridas pela norma ASTM D 2892-11a ⁵⁹, denominada método padrão para destilação de petróleo, na qual o ponto final de corte é de 400 °C AET. O cálculo da temperatura equivalente atmosférica pode ser verificado no Anexo A.

As adaptações citadas acima são tubos coletores de vidro preenchidos com pérolas de vidro recobertas com carbonato de sódio utilizadas como adsorventes.

Para este trabalho foram realizadas destilações de seis petróleos de diferentes correntes brasileiras.



Figura 13. Sistema de destilação atmosférica - LABPETRO/UFES.

3.1 Caracterização das amostras

Todas as análises físico-químicas foram realizadas segundo as normas internacionais ASTM e foram executadas no LABPETRO do DQUI/UFES. Todos os reagentes e suprimentos utilizados para a realização deste trabalho foram da marca Vetec.

Cada petróleo foi destilado em duplicata, com exceção do Petróleo E. Para garantir a homogeneidade e o correto fechamento do balanço mássico da salinidade de cada destilação, foi efetuada uma caracterização físico-química independente para cada amostragem da carga a ser destilada.

Foram utilizadas em todas as pesagens, balanças calibradas RBC, ou seja, que atendem a requisitos específicos das normas de qualidade de resultados.

3.1.1 Teor de água

O teor de água no petróleo cru foi previamente determinado pelo método de Karl Fischer volumétrico (ASTM D 4377-00)⁶⁰, por meio de um titulador automático modelo Titrand 836, equipado com módulo de agitação magnética modelo 803 Ti Stand, e eletrodo de platina modelo 6.0338.100, fabricados pela Metrohm. Esta análise é importante para prevenir possíveis problemas durante o procedimento de destilação. Para o ensaio, as amostras foram injetadas em uma mistura de solventes contendo xileno P.A. e metanol P.A., e a titulação procedeu-se com incrementos do titulante de Karl Fischer 5 mg.L⁻¹, previamente padronizado. Os teores de água foram calculados automaticamente pelo equipamento e posteriormente reportados, em mg.kg⁻¹, com seus respectivos desvios-padrão referente a análise em triplicata.

O acompanhamento do teor de água nos cortes também foi realizado com o objetivo de verificar a presença da mesma durante as etapas da destilação, já que sua presença é fundamental na reação de hidrólise dos sais. Logo, os cortes gerados foram caracterizados segundo seus teores de água utilizando o método do Karl Fischer coulométrico, de acordo com os procedimentos descritos pela norma ASTM D 6304-07.

O procedimento consiste na determinação direta da água nos cortes e no *hold up* provenientes da destilação dos petróleos estudados, utilizando o equipamento automático Coulômetro marca Metrohm, modelo 756 KF, eletrodo gerador com diafragma, modelo 6.0344.100, e eletrodo duplo de platina, modelo 6.0341.100, agitador magnético modelo 728 e uma unidade de controle. As amostras foram injetadas em reagente padrão para titulação Karl Fischer coulométrica, Hydranal-Coulomat E, Sigma-Aldrich. O *hold up* é obtido através da limpeza da unidade, depois de concluída a destilação, com a finalidade de remover, junto ao solvente de limpeza, todo o material retido no interior da coluna, do condensador e do sistema de recuperação dos cortes. O procedimento consistiu em destilar aproximadamente 500 mL de tolueno utilizando um balão limpo e após esta limpeza, recolheu-se todo o tolueno remanescente no balão e no sistema coletor de cortes para a determinação da salinidade.

Os teores de água foram calculados automaticamente pelo equipamento e posteriormente reportados, em mg.kg^{-1} , com seus respectivos desvios-padrão referente a análise em duplicata.

Não foi possível a quantificação do teor de água no resíduo de destilação visto que os mesmos são muito viscosos e os métodos para análise disponíveis no LABPETRO (volumétrico e coulométrico) foram inadequados para análise desta matriz.

3.1.2 NAT

As análises do NAT no petróleo e no resíduo da destilação foram realizadas de acordo com as especificações técnicas referentes à norma ASTM D 664-11a ²³ utilizando um titulador potenciométrico, modelo Titrand 836, equipado com módulo de agitação magnética modelo 803 Ti Stand. O eletrodo utilizado foi o Solvotrode modelo 6.0229.100, do tipo membrana, contendo uma solução de cloreto de lítio saturada em etanol.

As amostras foram dissolvidas em uma mistura de solventes contendo de tolueno P.A., propan-2-ol P.A., e uma pequena quantidade de água. O titulante foi uma

solução previamente padronizada de hidróxido de potássio $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$ em meio alcoólico.

Os valores de NAT, em mg KOH.g^{-1} amostra, foram calculados automaticamente pelo equipamento, sendo que os mesmos foram posteriormente reportados com seus respectivos desvios-padrão referente a análise em triplicata.

3.1.3 Densidade e °API

A densidade em petróleo cru foi determinada segundo a norma ASTM D 5002-99⁶¹, utilizando um densímetro digital da Anton Paar, modelo DMA 5000M. O grau API é uma forma de expressão da densidade relativa de petróleos e produtos derivados e é calculado a partir da densidade.

Antes das análises a célula de densidade foi limpa e seca para evitar interferências. Os valores de densidade foram encontrados na temperatura de 20°C e o °API foi calculado, utilizando um programa adequado, conforme Equação 1.

3.2 SISTEMA DE CAPTURA DE ÁCIDO CLORÍDRICO

3.2.1 Impregnação das pérolas de vidro

A impregnação consistiu, primeiramente, em manter as pérolas de vidro de 2 a 5 mm de diâmetro em repouso por 24 h em solução de carbonato de sódio a 2 % (m/v). Após este período, as pérolas submersas foram levadas à estufa com circulação de ar a 60°C até a secagem completa. Foi utilizada uma proporção de 300,0 mL de solução de carbonato de sódio 2 % (m/v) para uma quantidade padronizada de pérolas limpas. Adotou-se a medida de 4 e $\frac{1}{2}$ (quatro e meio) coletores de pérolas limpas.

3.2.2 Testes preliminares

3.2.2.1 Teste de eficiência de captura dos vapores pelas pérolas de vidro

Antes do início dos procedimentos para o estudo da evolução de cloretos em unidade manual de petróleo, alguns testes de eficiência de captura de ácido clorídrico pelas pérolas foram realizados a fim de avaliar a eficiência da metodologia proposta.

Após a realização do procedimento descrito no item 3.2.1, as pérolas foram submetidas a um sistema de evolução de cloreto de pequeno porte para os testes de eficiência, conforme Figura 14. Primeiramente, promoveu-se a reação de uma massa conhecida de $\text{NaCl}_{(s)}$ com H_2SO_4 concentrado, gerando-se o $\text{HCl}_{(g)}$. Durante a reação, o $\text{NaCl}_{(s)}$ presente no *Schlenk* foi mantido sob aquecimento em banho-maria a 60 °C. A ascendência do gás produzido foi favorecida por um fluxo de argônio. Além disso, utilizou-se um frasco lavador de gás contendo água, localizado após o sistema de captura, para avaliar se os quatro coletores contendo as pérolas seriam suficientes para a coleta do ácido produzido. Este teste foi verificado com papel indicador de pH, que acusaria a acidez na água caso o ácido ultrapassasse o sistema. Após 2 horas nesse sistema, as pérolas de cada coletor foram extraídas e quantificadas separadamente. Os métodos de extração e quantificação serão explicados com maiores detalhes nos tópicos 3.4.2.1 e 3.4.2.2.

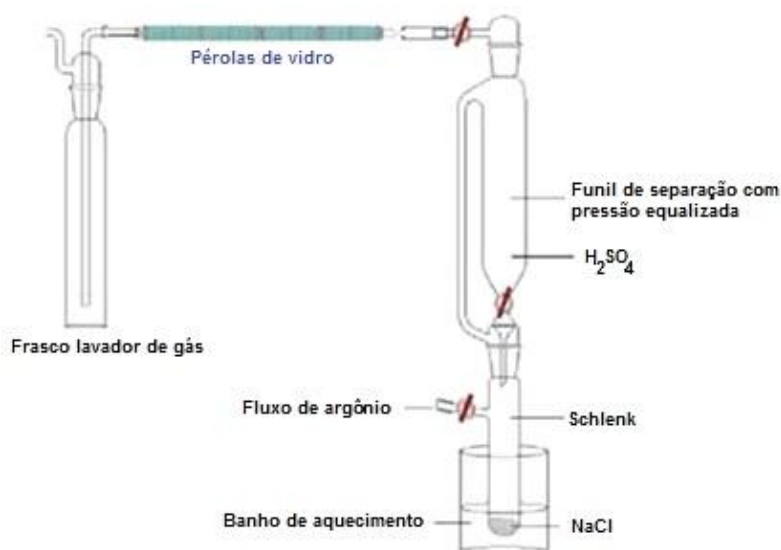


Figura 14. Sistema para teste de eficiência de captura de cloreto pelas pérolas de vidro.

3.2.2.2 Teste de eficiência de extração dos sais das pérolas de vidro

Testes foram realizados com o intuito de avaliar a eficácia do procedimento adotado para a extração dos sais aderidos às pérolas. Estes testes foram efetuados nas mesmas pérolas utilizadas no sistema de captura de pequeno porte mostrado anteriormente.

Tomou-se uma amostra representativa das pérolas com cloretos e outra amostra de pérolas após o processo de extração dos mesmos. As pérolas foram maceradas e analisadas separadamente por Microscopia Eletrônica de Varredura no equipamento JEOL 6360LV, do LUCCAR/CCS/UFES, e por Difratometria de Raios-X no difratômetro XRD-6000, fabricante SHIMADZU, do DFIS/CCE/UFES. Estas análises foram realizadas com o intuito de observar a presença dos sais após a captura e avaliar a total remoção dos mesmos das pérolas após a extração.

3.3 Procedimentos para destilação

3.3.1 Preparação da aparelhagem

Antes de iniciar cada destilação, realizou-se o teste de estanqueidade, de modo a certificar que o sistema não apresentasse nenhum vazamento durante as etapas. Para este teste, as vidrarias do sistema foram previamente lubrificadas nas juntas com silicone, a fim de evitar vazamentos. Assim, com a unidade completamente vazia e fechada, a pressão foi reduzida para 2 mmHg atentando-se se a mesma manteve-se estável. Neste procedimento, utilizou-se o sistema de tubos coletores vazios no topo da unidade.

3.3.2 Montagem do sistema de captura dos vapores na unidade de destilação manual

Para a montagem do sistema de captura de ácido clorídrico no topo do sistema de destilação foram utilizados quatro frascos coletores, unidos por garras e *o-rings* lubrificados a fim de se evitar vazamentos. Os frascos e garras foram

confeccionados sob medida para adaptação no sistema. Os frascos coletores foram preenchidos com pérolas de vidro impregnadas com solução de carbonato de sódio 2 % (m/v) e a compactação foi efetuada de maneira que não houvesse espaços vazios entre as pérolas.

Posteriormente, o sistema de coletores foi fixado no topo da coluna (saída do condensador) e a cada nova etapa de destilação um novo sistema de captura, constituído por quatro frascos, foi montado e introduzido na unidade. Estas etapas, determinadas pela norma ASTM D 2892-11a ⁵⁹ consistem em destilar o petróleo sob pressão atmosférica (Figura 15) e pressões sub-atmosféricas de 100 e 2 mmHg (Figura 16). A destilação procedeu-se a pressões sub-atmosféricas para evitar o craqueamento térmico do óleo uma vez que outros cortes em temperaturas mais elevadas são necessários.

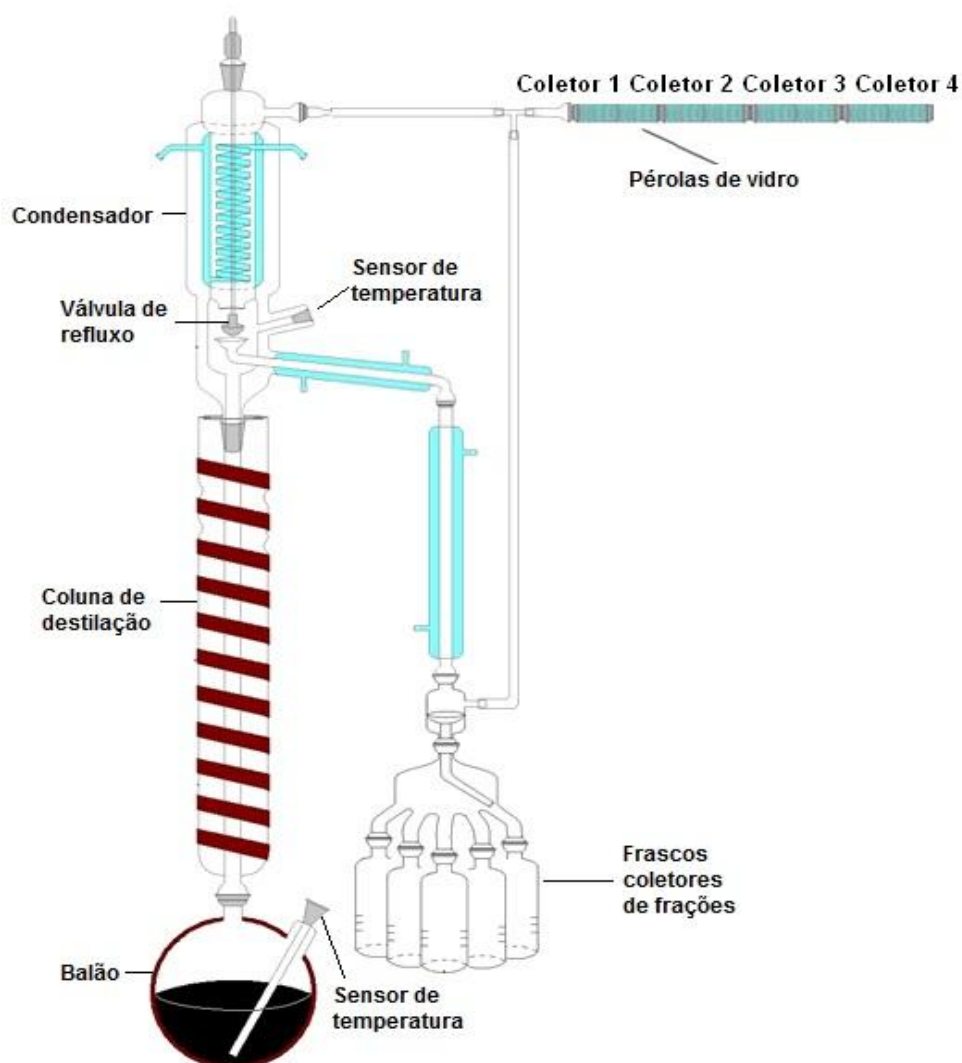


Figura 15. Sistema de destilação a pressão atmosférica.

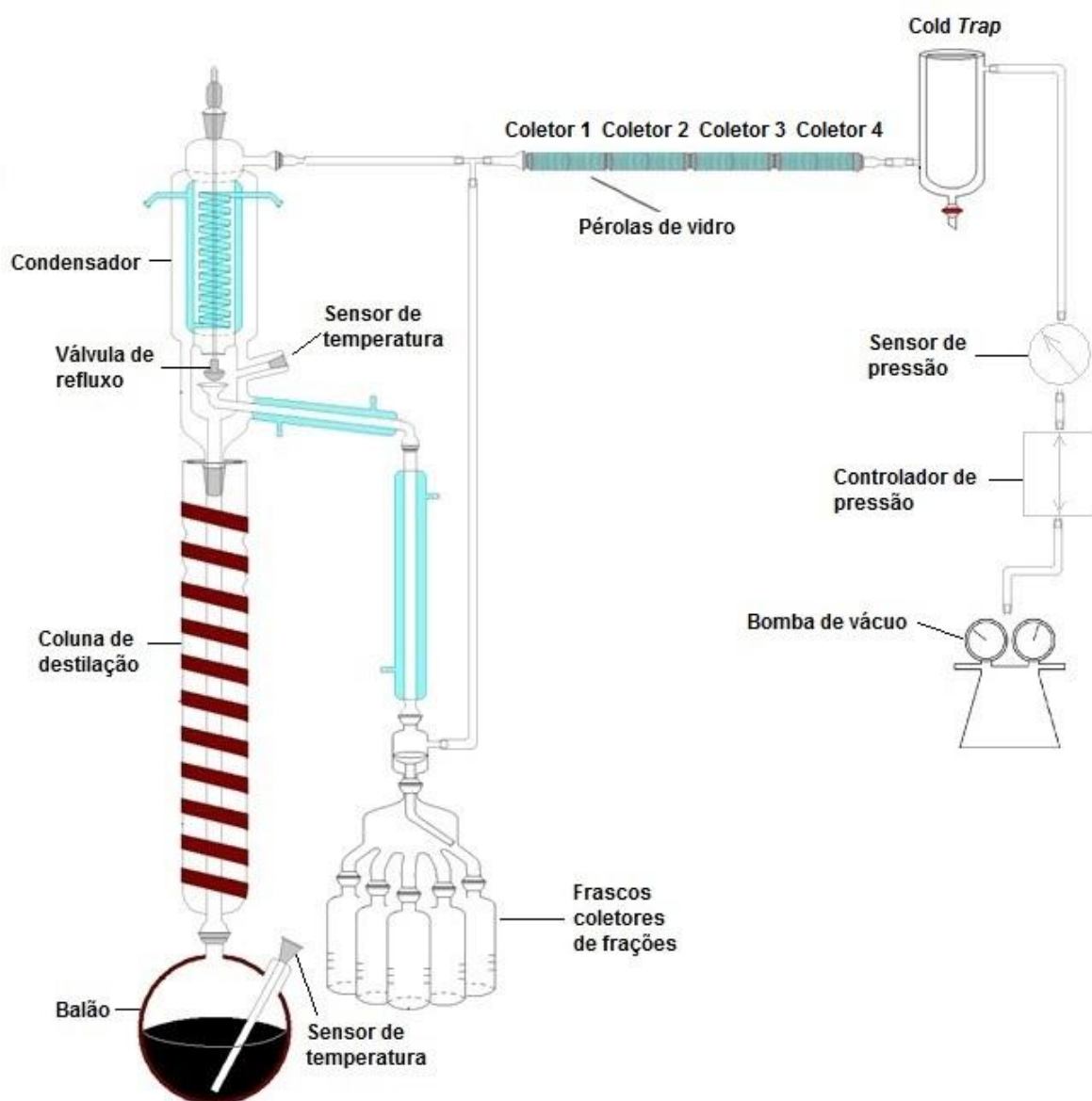


Figura 16. Sistema de destilação a pressões sub-atmosféricas.

3.3.3 Preparação da amostra

O balão e os anéis de *Raschig*, limpos e secos, foram pesados e suas massas foram registradas para posterior análise de balanço de massa. Após a obtenção de uma amostragem homogênea do petróleo, o mesmo foi colocado no balão de destilação, onde a carga máxima não excedeu $\frac{3}{4}$ (três quartos) do volume total do balão e a mínima não foi inferior a $\frac{1}{2}$ (meio) de sua capacidade. A massa da amostra foi registrada.

O balão foi fixado na parte inferior da coluna de destilação e após este procedimento, os anéis de *Raschig* previamente pesados e o termopar interno para controle do aquecimento do petróleo foram inseridos no mesmo. Outro termopar é inserido entre a manta inferior e o balão para acompanhamento da temperatura da interface. Finalmente cobriu-se com a manta superior o restante do balão.

Ligaram-se os aquecedores, dispositivos de controle e instrumentos para iniciar a operação. Nas pressões sub-atmosféricas, o *trap* de proteção da bomba foi inserido em um *dewar* com nitrogênio líquido.

3.3.4 Destilação

O procedimento de destilação será apresentado resumidamente. Maiores detalhes podem ser encontrados na norma ASTM D 2892-11a.⁵⁹

As destilações dos petróleos selecionados foram efetuadas em batelada, em três diferentes níveis de pressões: pressão atmosférica, 100 mmHg e 2 mmHg. Estas diferentes etapas são necessárias para a obtenção do ponto final de corte de 400 °C AET. Apesar das diferenças entre a metodologia de laboratório e o processo industrial, a metodologia ASTM D 2892-11a é utilizada, juntamente com a ASTM D 5236-03, para a obtenção da curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), amplamente empregada na avaliação de petróleos para previsão de rendimentos de derivados durante o processo de refino.

A coluna de fracionamento utilizada foi uma coluna de pratos perfurados do tipo “*Oldershaw*” atendendo a norma no número de estágios teóricos, 14 a 18. A coluna possui tamanho 500 mm de comprimento e 33 mm de diâmetro interno. Os materiais metálicos componentes do sistema de destilação foram revestidos com teflon para evitar uma possível corrosão por ácido clorídrico, com exceção dos sensores de temperaturas do vapor e da carga.

À pressão atmosférica, o banho responsável pela refrigeração do condensador principal iniciou-se a operação a -20 °C e o banho do receptor dos cortes foi mantido a 10 °C.

Na etapa a 100 mmHg, mantiveram-se as temperaturas dos banhos a 25 °C, enquanto que a 2 mmHg os banhos foram mantidos a 30 °C para evitar a cristalização da cera dos cortes mais pesados. O aquecimento do petróleo na pressão planejada é iniciado regulando-se a quantidade de calor fornecida à manta do balão de forma a manter uma taxa de ebulição constante.

Ligou-se a manta de aquecimento da coluna que foi mantida em aproximadamente 40 °C abaixo da temperatura do óleo no balão. No momento em que se observou o início efetivo da destilação, evidenciado pelo aparecimento de vapor no topo, o aquecimento da manta da coluna foi ajustado para manter-se 5 °C abaixo da temperatura do vapor.

Em todas as destilações, a diminuição da pressão do sistema foi realizada por etapas, ou seja, para cada pressão, ao ser atingida a temperatura de ebulição de 310 °C na amostra, a válvula de refluxo, localizada no topo da coluna, e o aquecimento do sistema foram desligados, interrompendo com isso a retirada de produtos. Este procedimento é necessário a fim de se evitar o craqueamento da amostra. Somente após o resfriamento da carga é que houve a redução da pressão do sistema. Para cada etapa sub-atmosférica, inicialmente ligou-se o controlador de pressão e a bomba de vácuo, fabricantes MKS e Edward, respectivamente, e programou-se o controlador de acordo com a pressão desejada. Foi utilizada uma razão de refluxo de 5:1 na etapa a pressão atmosférica e 100 mmHg e uma razão de refluxo de 2:1 na etapa a 2 mmHg. A razão de refluxo é medida por um temporizador e consiste no tempo em que a válvula é mantida fechada para refluxo e aberta para recolhimento de produtos.

Com o resfriamento da carga após as etapas atmosférica e 100 mmHg, na sequência, ligou-se a bomba de vácuo e manteve-se o sistema sob pressão reduzida à 2 mmHg, sem aquecimento, durante 8 h. Este procedimento foi necessário para favorecer a condução do HCl, possivelmente gerado, até o sistema de captura do mesmo. O produto gasoso proveniente das reações de sais inorgânicos no petróleo chega ao topo da unidade, no entanto não percorre espontaneamente o trajeto necessário para alcançar as pérolas de vidro em virtude das muitas conexões necessárias para a adaptação do sistema de captura. Sendo

assim foi indispensável esta etapa intermediária. Não foi necessário realizar este procedimento após a etapa de destilação a 2 mmHg uma vez que o sistema já foi mantido sob esta pressão durante esta fase.

Os cortes foram retirados por temperatura, sendo considerados os cortes de nafta (145 °C), querosene (245 °C) e diesel (400 °C). Atingindo-se a temperatura de corte estipulada, o tubo direcionador foi manualmente girado fazendo com que cada corte fosse recolhido em frascos diferentes. Para acompanhamento da destilação, os dados abaixo foram registrados no decorrer do processo.

- Temperaturas do vapor e da carga, em °C;
- Temperaturas da manta, da coluna e dos banhos de refrigeração, em °C;
- Pressão de operação, em mmHg.

Depois de finalizada cada etapa da destilação, cessou-se o aquecimento e a manta superior do balão foi retirada para resfriamento do resíduo. O sistema foi mantido sob baixa pressão até que o óleo atingisse uma temperatura de 150 °C. Neste momento, realizou-se um aumento gradativo da pressão interna do sistema até a atmosférica, quando o balão de destilação pôde ser removido do sistema e pesado. Determinou-se a massa do resíduo.

Os frascos contendo os cortes foram retirados do sistema, pesados e separados para posterior determinação da salinidade. As águas livres que eventualmente fossem recolhidas junto aos cortes foram separadas por congelamento para posterior análise do teor salino.

3.4 Balanço de massa da salinidade

3.4.1.1 Determinação da salinidade no petróleo cru e nos produtos da destilação

As salinidades dos óleos e dos demais produtos provenientes da destilação, como os cortes, o resíduo e o *hold up*, foram determinadas segundo a norma ASTM D 6470 com modificações.⁵⁵

Vale ressaltar que a salinidade foi determinada em todos os produtos da destilação com o intuito de fechar o balanço mássico da salinidade. Portanto, também determinou-se a salinidade nas águas-livres (quando presentes) que foram recolhidas junto aos cortes, além do *trap* de proteção da bomba, inserido após os coletores. Nestes dois casos, não houve a necessidade de extração da amostra. Logo, a salinidade foi determinada diretamente por titulação potenciométrica, segundo alguns procedimentos da norma ASTM D 6470-99⁶². Os resultados das salinidades foram obtidos a partir da média das duplicatas realizadas para cada item analisado. Os resultados são reportados, com seus respectivos desvios-padrão, em mg.kg^{-1} de NaCl.

3.4.1.2 Extração do petróleo cru, resíduo, cortes e *hold up*

Para a determinação de cloreto, na forma de NaCl, foi utilizada a técnica de extração no óleo utilizando solvente orgânico e água. Primeiramente, os balões de extração foram limpos e descontaminados no intervalo entre as extrações das amostras. O procedimento de limpeza consistiu, primeiramente, na remoção bruta do resíduo do balão com querosene. Posteriormente, acrescentou-se xileno e água ultra-pura na proporção de 1:1 ao balão do sistema de extração e manteve-se a ebulição constante por 15 minutos. Drenou-se a mistura e em seguida acrescentou-se uma solução de ácido nítrico 5 % (v/v), mantendo fervura durante 15 minutos. Na sequência secou-se o balão com acetona P.A.

Após o processo de descontaminação, iniciou-se o procedimento de extração das amostras. Homogeneizou-se a amostra e pesou-se uma massa de aproximadamente 40 g. Acrescentou-se o volume estabelecido de xileno. Os resíduos da destilação, por não serem fluidos à temperatura ambiente, foram primeiramente aquecidos em estufa a 80 °C. Posteriormente, os resíduos foram pré-aquecidos com uma parte do xileno para completa transferência.

Transferiu-se quantitativamente a mistura de petróleo e xileno para o balão de aquecimento, com capacidade de 2 L, do sistema de extração de refluxo a quente já implementado no LABPETRO/DQUI/UFES ⁵⁵, e acrescentaram-se as quantidades estipuladas de isopropanol e acetona. Aqueceu-se a mistura até o início da ebulição, e ajustou-se o termostato para uma ebulição vigorosa que foi mantida por 5 minutos, sem causar projeções ou inundação do condensador. Interrompeu-se o aquecimento e após o término da ebulição acrescentou-se água ultra-pura, pré-aquecida em torno de 80 °C. Retomou-se a ebulição por mais 30 minutos.

Após o resfriamento da solução e separação das duas fases, drenou-se a fase aquosa utilizando dois papéis de filtro de filtração rápida para deter possíveis impurezas. O volume do extrato aquoso drenado deve ser próximo de 150 mL. A quantificação dos sais foi realizada através de alíquotas retiradas do extrato aquoso obtido.

3.4.1.3 Quantificação dos sais por potenciometria

A concentração de cloreto é determinada por titulação potenciométrica. Todos os ensaios envolvendo a quantificação dos sais foram executados no equipamento titulador potenciométrico da marca Metrohm, modelo Titrando 808, e eletrodo combinado de prata do tipo Titrode, número 6.0430.100.

Todos os parâmetros do titulador foram ajustados de acordo com o método a ser utilizado e antes do início da titulação. Primeiramente, padronizou-se a solução de nitrato de prata 0,01 mol.L⁻¹. Posteriormente verificou-se o branco da titulação pipetando-se 10,00 mL de solução padrão de NaCl 0,001 mol.L⁻¹ contendo nitrato de

bário na proporção indicada pela norma ⁶², 50 mL de água ultra-pura (volume equivalente à alíquota utilizada na titulação da amostra) e 90 mL de acetona.

Para a titulação da amostra em duplicata, pipetaram-se duas alíquotas de 50 mL do extrato aquoso obtido no item anterior, pesando-as em seguida em uma balança analítica Mettler Toledo com calibração RBC para obtenção das massas equivalentes a estas alíquotas. Além disso, a massa total do extrato também foi pesada, pois esta foi considerada nos cálculos da Equação 8.

$$C_{NaCl(mg.kg^{-1})} = \frac{A \times 58,44}{m \times P} \quad (8)$$

Onde:

A = Quantidade de cloreto encontrado na alíquota da fase aquosa, em número de mol, segundo a Equação 9, utilizando-se a concentração de AgNO₃ corrigida.

$$\mu mol_{NaCl} = (V - V_{branco}) \times C_{AgNO_3 \text{ Corrigida}} \times 10^3 \quad (9)$$

m = Massa da amostra, em gramas.

P = Razão entre a massa da alíquota utilizada e a massa total do extrato.

3.4.2 Determinação da salinidade nas pérolas de vidro

3.4.2.1 Procedimento de extração dos sais das pérolas de vidro

Ao final de cada etapa da destilação foram gerados quatro coletores de pérolas de vidro, totalizando doze extratos para análise. As pérolas de cada coletor foram extraídas e analisadas separadamente. O mesmo procedimento foi efetuado para o branco das pérolas.

O procedimento para extração consistiu em adicionar 100 mL de água ultra-pura às pérolas de vidro, e, logo em seguida as mesmas foram mantidas sob agitação

constante por trinta minutos com o auxílio de um agitador magnético. Decorrido esse tempo as mesmas foram separadas do seu extrato aquoso utilizando um funil de *Büchner*, e lavadas com mais 100 mL de água ultra-pura com o objetivo de transferir quantitativamente todo o sal remanescente.

Para a eliminação de interferentes, principalmente do carbonato que se encontrava aderido as pérolas, acrescentaram-se 20 mL de HNO_3 5 mol.L⁻¹ ao extrato, o qual foi fervido por cerca de dez minutos até a total eliminação dos mesmos.

Após o resfriamento da solução, a quantificação dos sais foi realizada através de alíquotas retiradas do extrato aquoso. O volume do extrato aquoso final obtido consistiu em aproximadamente 210 mL.

3.4.2.2 Quantificação dos sais por potenciometria

A quantificação foi realizada segundo o item 3.4.1.3, a exceção do branco da titulação que consistiu na adição de 10,00 mL de solução padrão de NaCl 0,001 mol.L⁻¹ contendo nitrato de bário na proporção indicada pela norma ⁶² a 50 mL do extrato das pérolas de vidro impregnadas, porém sem passagem pelo sistema de captura, e 90 mL de acetona. Vale observar que o extrato das pérolas utilizado no ensaio deste branco passou pelos mesmos procedimentos de eliminação de interferentes descritos anteriormente. O cálculo da concentração salina foi determinado adotando-se as Equações 8 e 9, porém a massa da amostra utilizada no cálculo é referente a massa inicial da carga de petróleo destilado.

3.5 Quantificação dos contra-íons

A quantificação dos contra-íons Na, Ca e Mg no petróleo foi realizada no mesmo extrato utilizado na determinação da salinidade de cada amostra, conforme procedimento descrito no item 3.4.1.2. Um ensaio em branco também foi efetuado nas mesmas condições.

As quantificações dos contra-íons foram realizadas pelo método de cromatografia de íons, utilizando um cromatógrafo com detector por condutividade, modelo 881 IC

Compact Pro, Metrohm. O cromatógrafo possui sistema de diálise (membrana de acetato de celulose com poros de 0,2 μm), onde foi utilizada uma alça de amostragem de 10 μL e um amostrador automático com capacidade para 148 amostras (modelo 858 Professional Sample Processor, Metrohm). Foi utilizada uma coluna de troca catiônica com grupos carboxílicos suportados em sílica gel, modelo Metrosep C4-100 (100 x 4.0 mm de diâmetro interno e 5 μm de diâmetro de partícula, Metrohm) e uma pré-coluna com o mesmo material de preenchimento da coluna de troca catiônica, modelo Metrosep C4 Guard/4.0, Metrohm. A vazão da bomba foi ajustada em 0,9 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Uma curva analítica foi confeccionada a partir da análise de um padrão multicátions de concentração 50 ppm, com os pontos nas concentrações 0,0; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 50,0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

As concentrações dos contra-íons determinadas pelo cromatógrafo de íons se referem à concentração do analito presente no extrato aquoso obtido após as extrações dos petróleos utilizando a metodologia ASTM D 6470. Na sequência foram obtidas as concentrações destes contra-íons na amostra utilizando a Equação 10.

$$C_{amostra} = \frac{C_{extrato} \times V_{extrato}}{m_{amostra}} \quad (10)$$

3.6 Limite de detecção (LD)

Como neste trabalho foram realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito, é importante saber qual o menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método.

O limite de detecção na quantificação dos sais pela técnica potenciométrica, seguindo os procedimentos de extração da norma ASTM D 6470, é de 0,0002 % (m/m) ⁶². Porém, o limite de detecção aplicado à quantificação salina dos extratos aquosos obtidos pela metodologia de extração das pérolas de vidro deste trabalho foi determinado separadamente uma vez as matrizes analisadas são diferentes. O limite de detecção para a metodologia de quantificação dos contra-íons também foi

determinada. Os cálculos dos limites de detecção para estas metodologias podem ser observados a seguir.

3.6.1 Limite de detecção do método potenciométrico aplicado à quantificação salina nas pérolas de vidro

Existem diversas formas de se calcular o limite de detecção. A metodologia adotada para o cálculo do LD aplicado à titulação potenciométrica baseou-se nas orientações do documento orientativo do Inmetro DOQ-CGCRE-008 e consistiu na determinação do LD do branco da amostra com adição de uma quantidade mínima mensurável do analito. A adição de 10 mL de cloreto de sódio $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ à solução já é um procedimento adotado rotineiramente, conforme determinação do método ASTM D 6470, e foi mantido nas análises das pérolas de vidro. Logo, o cálculo do limite de detecção no extrato aquoso está apresentado na Equação 11.

$$LD = \bar{X} + t \cdot \sigma \quad (11)$$

Sendo:

$\bar{X}$ = média dos valores dos brancos

t = distribuição de *Student*, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança;

σ = desvio-padrão amostral dos brancos da amostra.

Para a determinação do limite de detecção foram realizadas dez análises do branco. Assim tem-se $10 - 1 = 9$ graus de liberdade das matrizes dos brancos avaliados. O valor de t unilateral, para 95 % de confiança; é 1,833. O LD é igual a 1,833 vezes o desvio padrão amostral.

O limite de detecção encontrado (em mL) foi aplicado, posteriormente, nas Equações 8 e 9 para obtenção da concentração (mg.kg^{-1}) referente à amostra. Para isso, levou-se em consideração a massa inicial de amostra comumente utilizada nas

destilações (em torno de 2500,0 g de petróleo), além da massa da alíquota titulada por potenciometria (em torno de 50g) e do extrato aquoso final (aproximadamente 210g) obtido nas extrações das pérolas.

3.6.2 Limite de detecção do método de cromatografia de íons aplicado na quantificação dos contra-íons

A metodologia adotada para o cálculo do LD para as análises dos contra-íons Na, Ca e Mg pela técnica de cromatografia de íons foi baseada em parâmetros da curva analítica, levando-se em consideração o intervalo de confiança da regressão.

A curva de calibração foi elaborada a partir da análise de um padrão multicátions de concentração 50 ppm, consistindo nos pontos de concentrações 0,0 (branco); 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 50,0 mg.L⁻¹.

O limite de detecção pode ser determinado mediante o sinal/ruído, o desvio-padrão da resposta e do coeficiente angular. O sinal/ruído pode ser aplicado somente para processos analíticos que exibem linha de base. A razão sinal/ruído com valor 3 é geralmente considerada aceitável para estimar o limite de detecção.⁶³

A estimativa do sinal analítico a partir da equação de regressão apresenta um erro padrão, e considerando-se o valor da inclinação da reta de regressão linear para os pontos dos dados determinados para cada contra-íon é possível calcular o valor do LD conforme Equação 12. O valor encontrado refere-se ao limite de detecção do analito presente no extrato aquoso total.

$$LD = \frac{3 \times \sigma}{S} \quad (12)$$

Onde:

σ = erro padrão obtido na estatística de regressão;

S = inclinação da reta.

Para a determinação do valor do limite de detecção pertinente à amostra houve, posteriormente, a conversão do valor, conforme Equação 10. Para isso, levaram-se em consideração a massa aproximada da amostra de petróleo utilizada na extração por solventes (em torno de 40,0 g de petróleo) e do volume do extrato aquoso final obtido nesta extração (aproximadamente 130mL).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Testes Preliminares

Os quatro testes de captura realizados com as pérolas de vidro impregnadas com carbonato de sódio 2 % (m/v) no sistema de pequeno porte mostraram resultados satisfatórios, conforme apresentados na Tabela 5. A captura do ácido clorídrico foi muito eficiente, visto que o rendimento de todos os testes foi superior a 90 %. Esta pequena perda pode estar relacionada ao sal remanescente que ficou aderido nas paredes e no fundo do *Schlenk* após a reação e que não foi quantificado.

Tabela 5. Dados dos testes de eficiência de captura de HCl.

Teste de captura	Eficiência (%)
1	94,2
2	92,5
3	92,8
4	90,7

A Figura 17 mostra as fotomicrografias obtidas pelas medidas de MEV das pérolas maceradas, antes e após a extração. Os resultados mostraram a notável presença dos sais de cloreto aderidos às pérolas antes da extração (foto à esquerda), assim como a total remoção destes sais após o procedimento de extração adotado (foto à direita).

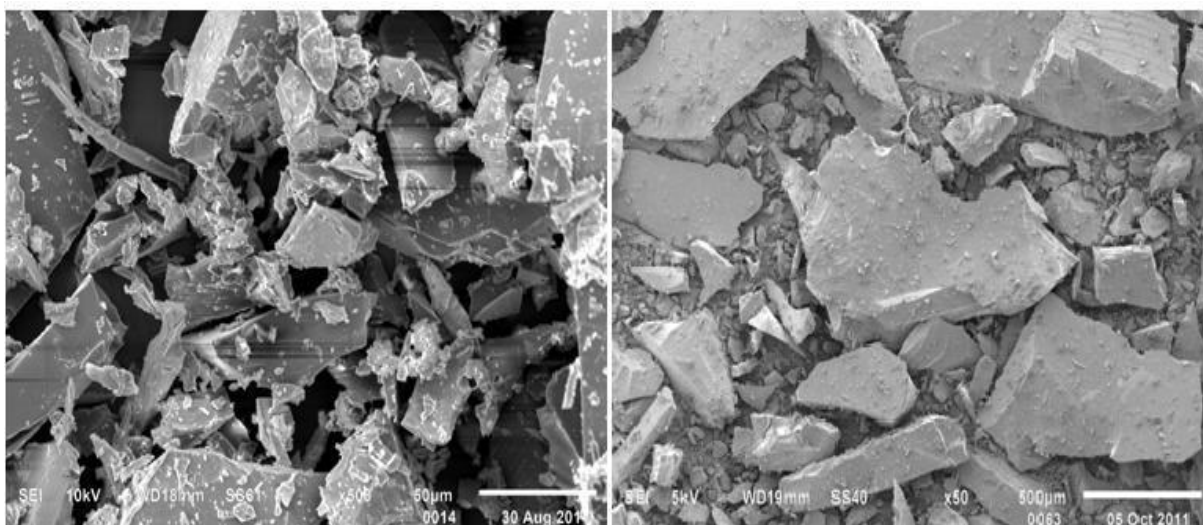


Figura 17. Micrografias das pérolas antes da extração (esquerda) e após a extração (direita).

Os resultados observados nas micrografias foram confirmados pelos difratogramas obtidos, conforme Figura 18. Os resultados mostraram a presença dos sais aderidos às pérolas logo após o teste de captura, anteriormente a extração. Além disso, comprovou-se a eficiência da metodologia para a extração das pérolas uma vez que se verificou a total isenção de sais nas mesmas após este processo. O difratograma a direita mostra a presença exclusiva do SiO_2 , composição básica do vidro.

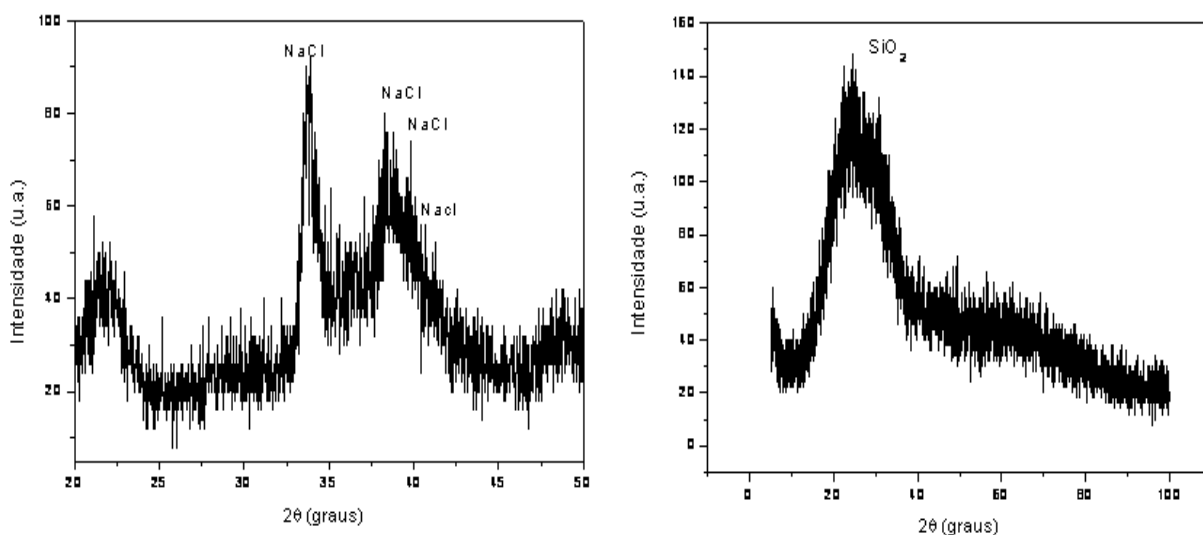


Figura 18. Difratogramas das pérolas antes da extração (esquerda) e após a extração (direita).

4.2 Implementação do Sistema de Captura de Vapores no Topo da Unidade

Três destilações de petróleos foram inicialmente testadas com a finalidade de se buscar a montagem de um sistema ideal de captura de vapores no topo. Ao final destas destilações foram constatadas perdas muito altas após o fechamento dos balanços mássicos da salinidade. A causa das perdas nos balanços encontrava-se no sistema coletor de cortes, conforme destacado na Figura 19, visto que este possuía uma conexão direta com a bomba de vácuo. Como consequência, os vapores ácidos possivelmente gerados durante a destilação e que se direcionavam para os recipientes de coleta das frações estavam sendo succionados pela bomba, logo não eram capturados pelas pérolas de vidro, uma vez que não passavam pelo sistema de captura. Dessa forma, parte do ácido clorídrico presente no sistema era succionado diretamente pela bomba de vácuo.

Visando uma melhoria do sistema de captura proposto, modificações foram necessárias antes da obtenção dos dados das destilações dos petróleos relatados. A modificação consistiu no reposicionamento do sistema de captura no topo da unidade, promovendo-se uma conexão do sistema coletor de cortes antes do sistema constituído pelas pérolas, na saída do condensador principal.

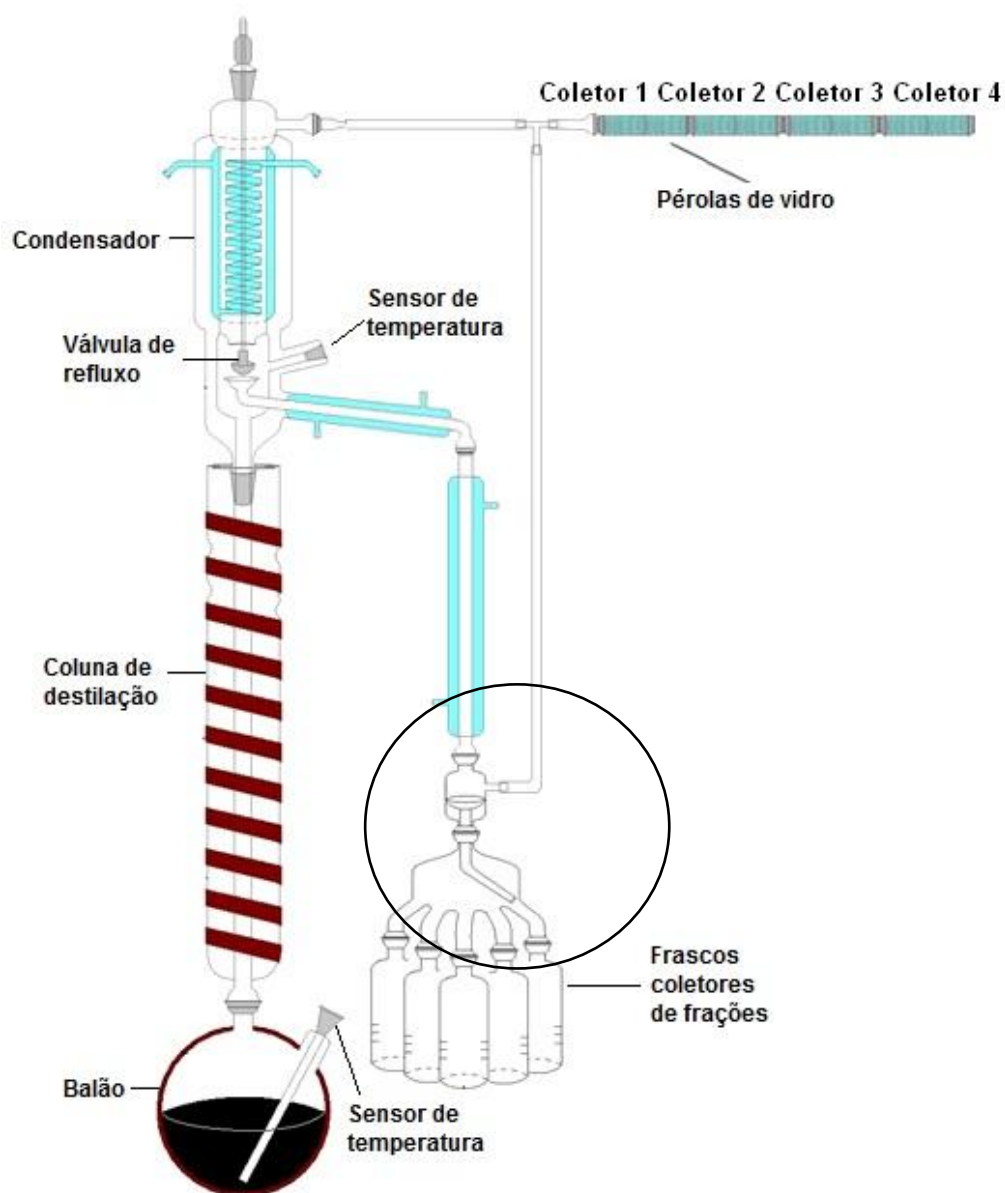


Figura 19. Sistema de destilação antes da modificação.

Após estas melhorias, o sistema para captura de ácidos adaptado no topo da coluna da unidade laboratorial de destilação de petróleo do LABPETRO/UFES pôde ser implementado e o resultado final obtido é apresentado na Figura 20.



Figura 20. Sistema de destilação atmosférica com sistema de captura de ácidos no topo.

Na Figura 21 pode ser observado com maior destaque o sistema de captura adaptado no topo da unidade de destilação atmosférica.



Figura 21. Sistema de captura de ácidos no topo da unidade de destilação atmosférica.

4.3 Limites de detecção

A importância desta determinação e os problemas associados a ela advêm do fato de que a probabilidade de detecção não muda rapidamente de zero para um quando seu limiar é ultrapassado. Os problemas têm sido investigados estatisticamente e diversos critérios de decisão têm sido propostos. Muitas controvérsias são originadas devido ao fato de não haver atualmente uma concordância da terminologia aplicável.

O termo “limite de detecção” não é aceito por todos, apesar de ser usado em alguns documentos setoriais. O limite de detecção para um procedimento analítico pode variar em função do tipo da amostra. É fundamental assegurar-se de que todas as etapas de processamento do método analítico sejam incluídas na determinação desse limite de detecção.⁶⁴

4.3.1 Método potenciométrico aplicado à quantificação salina nas pérolas de vidro

Para o cálculo do LD do método potenciométrico aplicado às análises da salinidade dos extratos das pérolas de vidro foram realizados, dez ensaios em branco conforme item 3.4.2.2.

Os limites de detecção determinados foram posteriormente convertidos em mg.kg^{-1} , obedecendo as Equações 8 e 9, e são apresentados na Tabela 6, assim como os volumes dos brancos amostrais e os desvios-padrão obtidos. No caso das amostras em que a extração dos sais foi pelo método da extração por solventes, utilizou-se para o cálculo uma massa de amostra em torno de 40 g. No entanto, para os extratos das pérolas de vidro, o cálculo foi baseado na massa inicial de petróleo destilado, ou seja, aproximadamente 2500 g.

Tabela 6. Dados utilizados no cálculo do limite de detecção do método potenciométrico aplicado às análises da salinidade nas pérolas de vidro.

Identificação	Volume dos brancos (mL)
1	1,0648
2	1,0716
3	1,0528
4	1,0615
5	1,0360
6	1,0558
7	1,0492
8	1,0509
9	1,0506
10	1,0350
Média	1,0519
Desvio-padrão	0,0116
LD	1,0730
LD na amostra (mg.kg ⁻¹)	0,06

4.3.2 Método de cromatografia de íons aplicado na quantificação dos contra-íons

Os parâmetros da curva analítica para os contra-íons Na, Ca e Mg foram obtidos e constam na Tabela 7. Os limites de detecção determinados no extrato foram posteriormente determinados na amostra, obedecendo a Equação 10 citada anteriormente.

Tabela 7. Dados utilizados no cálculo dos limites de detecção do método cromatografia de íons.

	Curva Sódio	Curva Cálcio	Curva Magnésio
	Área do pico ($\mu\text{S.cm}^{-1}$).min		
0,0 mg.L ⁻¹	0,0	0,0	0,0
0,5 mg.L ⁻¹	0,0960	0,0601	0,1132
1,0 mg.L ⁻¹	0,1355	0,1163	0,3355
5,0 mg.L ⁻¹	0,6871	0,5178	1,0904
10,0 mg.L ⁻¹	1,2184	0,9835	2,0482
20,0 mg.L ⁻¹	2,3546	1,9124	3,9755
50,0 mg.L ⁻¹	5,8668	5,0406	10,0685
	Erro padrão		
	0,0364	0,0450	0,0611
	Inclinação		
	0,1166	0,1002	0,1999
	R ²		
	0,9998	0,9995	0,9998
	LD no extrato aquoso (mg.L ⁻¹)		
	0,9	1,3	0,9
	LD na amostra (mg.kg ⁻¹)		
	3,0	4,2	3,0

4.4 Caracterização dos Petróleos Destilados

Para a execução deste trabalho, seis petróleos da costa brasileira foram estudados. Para tal foram selecionados dois petróleos de alta concentração salina, denominados Petróleos A e B, três petróleos de baixa concentração salina, denominados petróleos C, D e F, e um petróleo dessalgado, denominado petróleo E.

As caracterizações desses óleos crus quanto a seu °API, NAT, teor de água e concentração dos contra-íons Na, Ca e Mg referente as amostras podem ser

observadas na Tabela 8 e Tabela 9. Os resultados estão apresentados com os respectivos desvios-padrão das medidas, com exceção do °API.

Tabela 8. Caracterização das amostras de petróleo.

	°API	NAT (mg KOH.g ⁻¹)	Teor de água (%)
Petróleo A1	25,9	1,13±0,02	0,9±0,0(1)
Petróleo A2	25,9	1,15±0,01	0,9±0,0(1)
Petróleo B1	25,7	0,75±0,00(3)	1,8±0,0(1)
Petróleo B2	25,7	0,74±0,00(1)	1,8±0,0(1)
Petróleo C1	24,1	0,49±0,01	0,1±0,0(03)
Petróleo C2	24,1	0,49±0,01	0,1±0,0(01)
Petróleo D1	25,2	0,41±0,00(4)	0,2±0,0(01)
Petróleo D2	25,2	0,40±0,01	0,2±0,0(01)
Petróleo E	29,5	0,41±0,00(2)	0,04±0,0(01)
Petróleo F1	24,1	0,22±0,00(3)	0,1±0,0(01)
Petróleo F2	24,1	0,22±0,00(1)	0,1±0,0(01)

Tabela 9. Concentrações dos contra-íons.

	Sódio		Cálcio		Magnésio	
	C _{ext} (mg.L ⁻¹)	C _{am} (mg.kg ⁻¹)	C _{ext} (mg.L ⁻¹)	C _{am} (mg.kg ⁻¹)	C _{ext} (mg.L ⁻¹)	C _{am} (mg.kg ⁻¹)
Petróleo A1	116,8	630,7±9,6	27,6	149,0±1,1	<LD	<LD
Petróleo A2	114,0	615,6±7,5	26,1	140,7±0,9	<LD	<LD
Petróleo B1	293,0	998,1±2,8	67,9	231,2±2,3	<LD	<LD
Petróleo B2	276,3	941,4±5,2	68,7	233,3±1,4	<LD	<LD
Petróleo C1	1,7	5,7±0,1	4,7	15,9±0,2	<LD	<LD
Petróleo C2	1,6	5,4±0,4	3,8	13,0±0,2	<LD	<LD
Petróleo D1	4,5	22,5±0,9	1,5	7,5±0,2	<LD	<LD
Petróleo D2	7,5	25,1±0,0(2)	3,3	11,0±0,1	<LD	<LD
Petróleo E	<LD	<LD	1,3	4,3±0,0(4)	<LD	<LD
Petróleo F1	3,4	11,9±0,0(4)	1,4	4,9±0,1	<LD	<LD
Petróleo F2	3,7	12,3±0,1	1,3	4,3±0,1	<LD	<LD

Onde:

C_{ext} = Concentração do contra-íon presente no extrato aquoso do petróleo;

C_{am} = Concentração do contra-íon presente na amostra de petróleo.

Pode-se observar que não foi possível a determinação da concentração do magnésio, pois este encontrava-se abaixo do limite de detecção do método ($LD_{\text{am}}=3,0 \text{ mg.kg}^{-1}$). Além disso, os resultados das concentrações dos contra-íons Na, Ca e Mg apresentados na Tabela 9 também estão sendo mostrados na Figura 22.

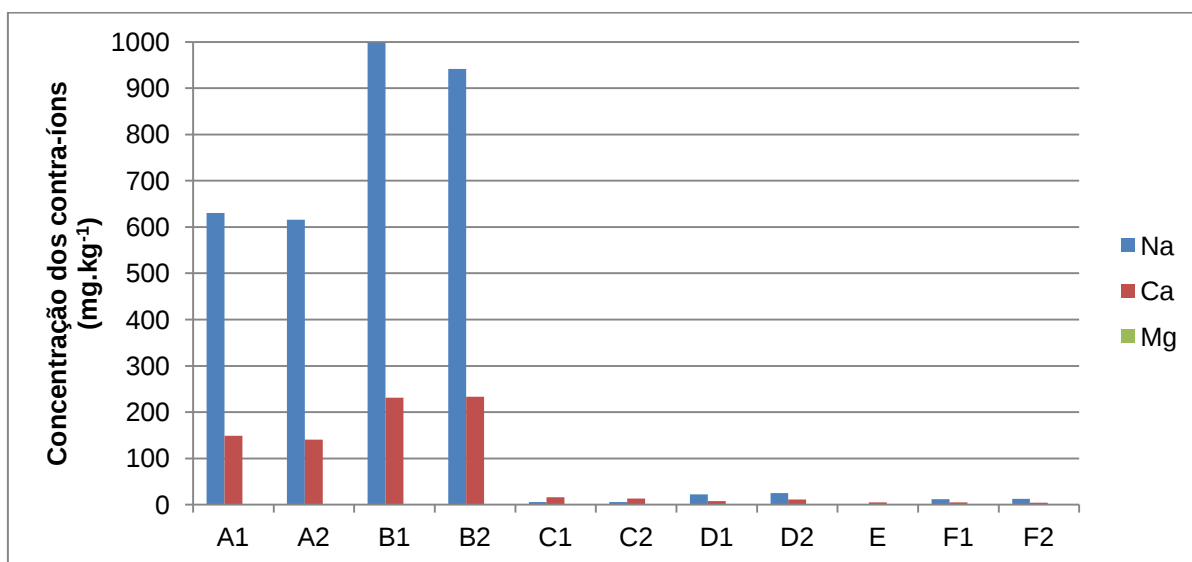


Figura 22. Concentrações dos contra-íons Na, Ca e Mg nos petróleos.

Um gráfico constando apenas as amostras com baixa concentração de contra-íons foi elaborado. Este gráfico tem o intuito de melhorar a visualização com relação a proporção dos contra-íons nas amostras, uma vez que este apresenta uma escala mais apropriada no eixo vertical, conforme Figura 23.

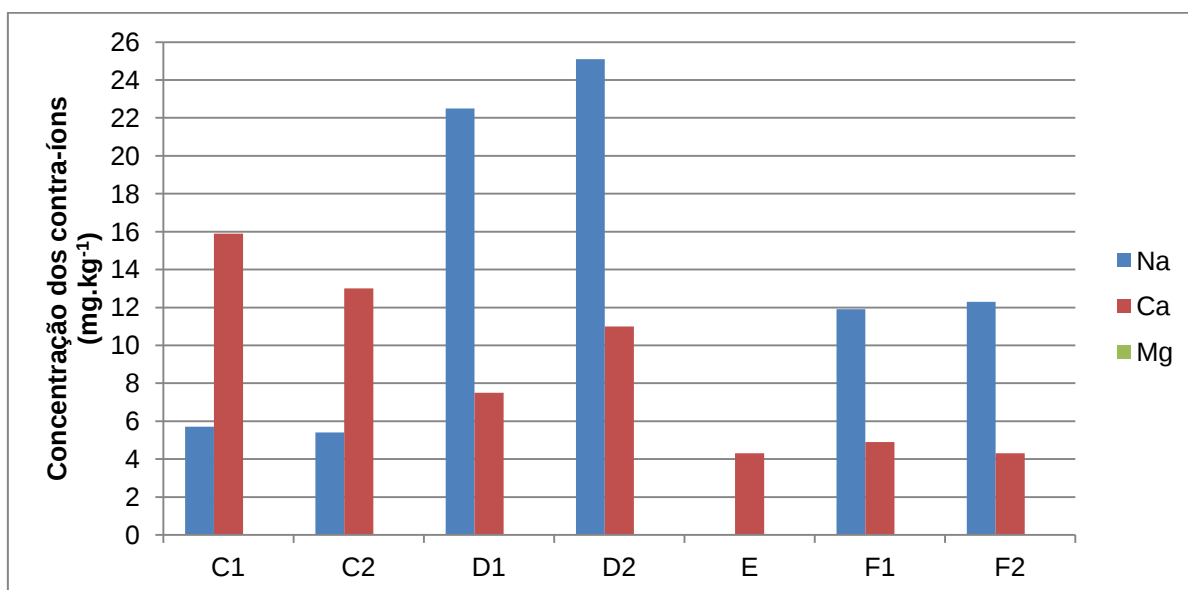


Figura 23. Concentrações dos contra-íons Na, Ca e Mg nas amostras C, D, E e F.

4.5 Destilações dos Petróleos

Os seis óleos selecionados, nomeados de petróleos A, B, C, D, E e F, foram destilados em duplicata para fins comparativos (com exceção do Petróleo E), resultando em onze destilações.

Para avaliar a evolução de cloretos durante o processo de destilação foi realizado um balanço mássico da salinidade após as destilações. Espera-se que a somatória total dos teores de sais encontrados em todos os produtos provenientes da destilação seja aproximadamente igual aos teores iniciais encontrados no óleo cru.

A partir das massas de sais obtidas foi possível calcular o percentual de evolução de cloretos e a perda dos sais resultantes após cada destilação.

Para melhor entendimento, todos os cálculos realizados estão descritos nas equações 13, 14, 15, 16 e 17.

- Cálculo da massa de sais, em gramas de NaCl, da amostra inicial e dos demais produtos provenientes da destilação (sais presentes nos coletores do topo, cortes, resíduo atmosférico, *hold up*, água livre dos cortes e *trap*).

- ✓ Amostra inicial:

$$m_{Sal\ Inicial} = C_{Sal\ Amostra} \times m_{Amostra} \quad (13)$$

- ✓ Produtos de destilação:

$$m_{Sal\ "P"} = C_{Sal\ "P"} \times m_{"P"} \quad (14)$$

Onde:

P = Produto de destilação

- Cálculo da massa de sal total encontrada nos produtos oriundos da destilação, em gramas de NaCl:

$$m_{Sal\ após\ destilação} = \sum (m_{Sal\ Coletores} + m_{Sal\ Cortes} + m_{Sal\ Resíduo} + m_{Sal\ Hold\ up} + m_{Sal\ H2O\ Livre} + m_{Sal\ Trap}) \quad (15)$$

Vale ressaltar que alguns cortes provenientes da destilação de amostras com baixo teor de água não apresentaram água livre. Além disso, quase não se observou a presença de material retido no *Trap* após as destilações. Logo, para estes casos, as massas de sais destes itens não constaram no somatório final.

- Cálculo do percentual, em peso, de evolução de cloretos:

$$Evolução\ de\ Cloretos = \frac{(m_{Sal\ Inicial} - m_{Sal\ Resíduo}) \times 100}{m_{Sal\ Inicial}} \quad (16)$$

Considerou-se que a diferença entre os sais quantificados inicialmente no petróleo e os que foram quantificados no resíduo de destilação foi evoluído na forma de HCl.

- Cálculo da perda de sais na destilação, % em peso:

$$Perda = \frac{(m_{Sal\ Inicial} - m_{Sal\ Resgat.\ após\ dest.}) \times 100}{m_{Sal\ Inicial}} \quad (17)$$

Os percentuais de evolução de cloretos e as perdas de cada destilação referente aos petróleos A, B, C, D, E e F foram determinados, e esses podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10. Percentuais de evolução de cloretos e perdas das destilações dos petróleos.

	Evolução de cloretos (%)	Perda (%)
Petróleo A1	16,0	6,9
Petróleo A2	12,5	3,1
Petróleo B1	6,1	3,2
Petróleo B2	5,7	2,7
Petróleo C1	89,0	19,0
Petróleo C2	84,3	11,3
Petróleo D1	38,0	2,5
Petróleo D2	34,4	2,5
Petróleo E	60,9	1,5
Petróleo F1	60,7	2,7
Petróleo F2	56,1	2,4

Os dados necessários para a obtenção dos balanços mássicos da salinidade dos petróleos estudados serão apresentados detalhadamente na sequência.

4.5.1 Petróleo A

4.5.1.1 Determinação da salinidade

Como visto anteriormente, a quantificação do teor salino foi realizada pelo método de titulação potenciométrica. A preferência pela técnica potenciométrica se deve a suas características, dentre as quais a precisão de resultados e a facilidade de operação. Para obter um ponto final da titulação, mesmo para pequenas quantidades de cloreto, uma quantidade fixa de cloreto de sódio é adicionada à solução da amostra, porém esta quantidade é posteriormente descontada nos cálculos através do branco de titulação. A acetona é adicionada como solvente a fim

de diminuir a solubilidade do precipitado de cloreto de prata formado e o nitrato de bário é utilizado para eliminar possíveis interferentes presentes na amostra.

Considera-se o ponto final da titulação quando a curva de titulação apresentar ponto de inflexão mais acentuado. Na Figura 7, a curva que apresenta o pico representa a derivada, enquanto a curva sinuosa representa o potencial (mV). O ponto de equivalência da titulação é identificado pelo EP e é dado pelo potencial em mV.

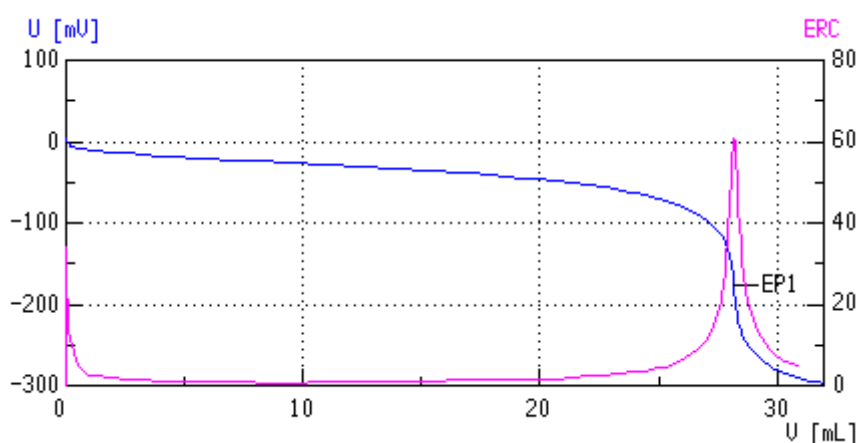


Figura 24. Curva de titulação potenciométrica.

O eletrodo combinado de prata responde a atividade do ânion cloreto ao qual seu cátion, no caso a prata, origina um precipitado estável, conforme Equação 18.



Os resultados obtidos após o fechamento dos balanços de massa da salinidade das duas destilações do Petróleo A podem ser observados na Tabela 11.

Tabela 11. Balanços de massa da salinidade do Petróleo A.

Identificação	Destilação de A1			Destilação de A2		
	m_{am} (g)	C_{sal} (mg.kg ⁻¹)*	m_{sal} (g)	m_{am} (g)	C_{sal} (mg.kg ⁻¹)*	m_{sal} (g)
Amostra	2172,7	2342,6 ± 2,7	5,0898	2238,4	2209,5 ± 6,9	4,9457
Resíduo	1178,7	3634,9 ± 11,3	4,2743	1327,5	3260,3 ± 24,2	4,3280
Corte nafta	147,2	<LD	-	157,7	<LD	-
Corte querosene	284,9	<LD	-	302,5	<LD	-
Corte diesel	525,0	65,0 ± 0,2	0,0341	420,2	75,9 ± 0,2	0,0319
Coletores 760 mmHg	2172,7	53,5 ± 0,2	0,1160	2238,4	49,3 ± 0,0(1)	0,1104
Coletores 100 mmHg	2172,7	33,2 ± 0,0(1)	0,0721	2238,4	38,9 ± 0,2	0,0871
Coletores 2 mmHg	2172,7	54,8 ± 0,2	0,1191	2238,4	50,5 ± 0,1	0,1129
H₂O livre (nafta)	15,7	4805,7 ± 3,1	0,0755	16,3	5033,1 ± 3,6	0,0820
H₂O livre (querosene)	1,0	37989,8 ± 127,6	0,0380	0,9	35070,7 ± 75,2	0,0316
Hold up	425,9	21,5 ± 0,0(4)	0,0092	396,9	20,7 ± 0,3	0,0082
Trap	11,5	34,7 ± 1,1	0,0004	4,0238	83,4 ± 0,8	0,0003

* Os resultados representam a média e o desvio padrão de duas determinações.

Entre as destilações do petróleo A não houve uma diferença suficientemente significativa com relação às perdas e as mesmas foram relativamente baixas. Além disso, houve similaridade entre os percentuais de evolução de cloretos uma vez que estes valores se encontram na mesma ordem de grandeza.

Em temperaturas até 350 °C, a hidrólise do NaCl é praticamente nula, enquanto que os sais de CaCl₂ hidrolisam em maior quantidade.⁶⁵ Além disso, a presença do NaCl inibe a hidrólise dos cloretos de cálcio e magnésio.⁶⁶ Neste caso, há uma concentração significativa de NaCl na amostra presumindo-se que este funcionou como uma espécie de inibidor natural na hidrólise dos sais de cálcio.

4.5.1.2 Determinação do teor de água

Os teores de água encontrados nos cortes oriundos das destilações do petróleo A estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Teores de água nos cortes do Petróleo A.

	Destilação de A1	Destilação de A2
Identificação	C _{água} (mg.kg ⁻¹)	C _{água} (mg.kg ⁻¹)
Corte nafta	65,6±0,4	59,2±0,3
Corte querosene	100,5±0,9	70,6±1,1
Corte diesel	62,4±0,2	47,7±0,5

No acompanhamento do teor de água, constatou-se a presença da mesma durante todo o processo de destilação.

4.5.2 Petróleo B

4.5.2.1 Determinação da salinidade

Os resultados obtidos após o fechamento dos balanços de massa das duas destilações do Petróleo B podem ser encontrados na Tabela 13.

Tabela 13. Balanços de massa da salinidade do Petróleo B.

	Destilação de B1			Destilação de B2		
Identificação	m _{am} (g)	C _{sal} (mg.kg ⁻¹)*	m _{sal} (g)	m _{am} (g)	C _{sal} (mg.kg ⁻¹)*	m _{sal} (g)
Amostra	2070,8	3400,0 ± 5,7	7,0410	2014,7	3303,4 ± 2,1	6,6553
Resíduo	1159,2	5705,5 ± 3,9	6,6139	1076,2	5844,7 ± 7,1	6,2901
Corte nafta	194,9	<LD	-	150,6	<LD	-
Corte querosene	267,5	<LD	-	277,4	<LD	-
Corte diesel	399,3	27,7 ± 0,2	0,0110	448,5	24,9 ± 0,3	0,0112
Coletores 760 mmHg	2070,8	14,3 ± 0,0(2)	0,0296	2014,7	14,6 ± 0,0(1)	0,0294
Coletores 100 mmHg	2070,8	31,7 ± 0,0(4)	0,0656	2014,7	32,6 ± 0,0(1)	0,0656
Coletores 2 mmHg	2070,8	17,4 ± 0,0(2)	0,0360	2014,7	14,4 ± 0,0(1)	0,0290
H ₂ O livre (nafta)	27,3	1314,4 ± 5,0	0,0359	27,4	1416,1 ± 3,9	0,0388
H ₂ O livre (querosene)	1,2	9669,6 ± 0,8	0,0116	-	-	-
Hold up	409,5	21,3 ± 0,1	0,0087	494,9	19,5 ± 0,4	0,0096
Trap	3,9	103,8 ± 0,1	0,0004	5,4	105,2 ± 2,5	0,0006

* Os resultados representam a média e o desvio padrão de duas determinações.

As duplicatas das destilações do petróleo B não mostraram diferença significativa em relação às perdas, além de ter existir boa similaridade entre os percentuais de evolução de cloretos. A evolução de cloretos nesta amostra foi pouco expressiva visto que os resultados obtidos para B1 e B2 foram, respectivamente, 6,1 % e 5,7 %. Apesar disso, as perdas de sais nas duas destilações foram muito baixas indicando que a metodologia aplicada está se mostrando eficiente.

Como dito anteriormente, em temperaturas até 350 °C, o NaCl hidrolisa-se muito pouco. Uma hipótese levantada na literatura é que a mistura NaCl/CaCl₂ resulta em complexos de cinética de segunda ordem que sugerem a ocorrência de uma etapa de reação lenta, limitada, enquanto que o CaCl₂ sozinho segue uma cinética simples, de primeira ordem.⁶⁶

4.5.2.2 Determinação do teor de água

Os teores de água encontrados nos cortes oriundos das destilações do petróleo B estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Teores de água nos cortes do Petróleo B.

	Destilação de B1	Destilação de B2
Identificação	C _{água} (mg.kg ⁻¹)	C _{água} (mg.kg ⁻¹)
Corte nafta	54,8±0,5	65,2±0,4
Corte querosene	66,8±0,4	92,5±0,3
Corte diesel	44,1±0,6	50,4±0,4

No acompanhamento do teor de água, verificou-se que a presença da mesma permaneceu até o fim do processo uma vez que sua detecção foi constatada no último corte da destilação.

4.5.3 Petróleo C

4.5.3.1 Determinação da salinidade

Os balanços mássicos da salinidade de ambas as destilações do petróleo C encontram-se na

Tabela 15:

Tabela 15. Balanços de massa da salinidade do Petróleo C.

Identificação	Destilação de C1			Destilação de C2		
	m_{am} (g)	C_{sal} (mg.kg ⁻¹)*	m_{sal} (g)	m_{am} (g)	C_{sal} (mg.kg ⁻¹)*	m_{sal} (g)
Amostra	2218,5	228,9 ± 1,8	0,5078	1986,2	217,7 ± 0,4	0,4324
Resíduo	1567,3	35,7 ± 0,2	0,0560	1404,5	48,4 ± 0,2	0,0680
Corte nafta	142,2	3,3 ± 0,1	0,0005	114,8	<LD	-
Corte querosene	193,2	3,9 ± 0,0(2)	0,0008	174,2	10,7 ± 0,1	0,0019
Corte diesel	287,0	51,2 ± 0,2	0,0147	252,8	52,3 ± 1,3	0,0132
Coletores 760 mmHg	2218,5	115,7 ± 0,0(1)	0,2569	1986,2	112,4 ± 0,0(1)	0,2233
Coletores 100 mmHg	2218,5	11,9 ± 0,0(1)	0,0263	1986,2	11,1 ± 0,1	0,0221
Coletores 2 mmHg	2218,5	15,6 ± 0,0(2)	0,0345	1986,2	18,7 ± 0,0(1)	0,0371
Hold up	471,0	46,1 ± 0,5	0,0217	406,3	44,4 ± 0,0(1)	0,0180

* Os resultados representam a média e o desvio padrão de duas determinações.

Os valores das perdas salinas referentes às destilações do petróleo C encontram-se mesma ordem de grandeza. Com relação aos resultados finais dos percentuais de evolução de cloretos, estes foram muito semelhantes. Além disso, observou-se que as reações de hidrólise dos sais presentes nesta amostra foram praticamente completas visto que os percentuais obtidos para C1 e C2 foram, respectivamente, 89,0 % e 84,3 %.

A presença expressiva do CaCl₂ em relação ao NaCl no petróleo C possivelmente favoreceu uma maior evolução de cloretos. Além disso, a literatura relata que quanto

menor for o teor de sais totais contido no petróleo, mais completa é sua hidrólise^{65,67}, fato este constatado neste petróleo.

Outra hipótese relacionada com esta alta reatividade foi relatada em literatura. A presença dos ácidos naftênicos, que geralmente estão presentes no petróleo bruto e tem um efeito catalisador das reações de hidrólise, especialmente dos sais de cálcio, podem estar contribuindo para acelerar estas reações, conforme Equação 19.



Como evidenciado por estudos anteriores, a hidrólise do $CaCl_2$ é um fenômeno de superfície. A taxa de reação inicialmente muito elevada pode estar relacionada às mudanças nas condições físicas das partículas sólidas em suspensão no óleo bruto, que provavelmente se desintegram durante a reação.⁶⁸ Estas reações são sensíveis à dimensão das partículas e estudos mostraram que os sais de cálcio passam por mudanças morfológicas durante a hidrólise⁵ e a exposição ao ácido naftênico, causando uma redução significativa no tamanho da partícula e aumentando sua área superficial.⁶⁸ Além disso, a maior taxa de evolução de cloretos ocorreu durante a etapa atmosférica de destilação, onde a temperatura da amostra alcança 310 °C e do topo alcança no máximo 210 °C.

Com a concentração salina e a temperatura de topo aumentadas, presume-se que os ácidos naftênicos, que funcionam como aceleradores, tornam-se menos eficazes e a hidrólise diminui, sugerindo que a força e o ponto de ebulição dos ácidos podem ser importantes fatores de aceleração da hidrólise.

Logo, a evolução de ácido clorídrico em petróleo bruto talvez possa ser considerada como uma combinação de reações, e de certa forma pode ocorrer mesmo na ausência de água. Porém, são necessários maiores estudos a fim de se elucidar a influência dos ácidos naftênicos neste fenômeno.

4.5.3.2 Determinação do teor de água

Os teores de água encontrados nos cortes oriundos da destilação do petróleo C estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Teores de água nos cortes do Petróleo C.

	Destilação de C1	Destilação de C2
Identificação	C _{água} (mg.kg ⁻¹)	C _{água} (mg.kg ⁻¹)
Corte nafta	100,5±0,4	123,5±0,9
Corte querosene	103,5±0,7	141,7±1,2
Corte diesel	56,1±0,6	65,8±0,4

Mais uma vez a presença da água foi constatada até o último corte da destilação, o corte de diesel.

4.5.4 Petróleo D

4.5.4.1 Determinação da salinidade

Os balanços mássicos da salinidade das duas destilações do petróleo D constam-se na Tabela 17.

Tabela 17. Balanços de massa da salinidade do Petróleo D.

Identificação	Destilação de D1			Destilação de D2		
	m_{am} (g)	C_{sal} (mg.kg ⁻¹)*	m_{sal} (g)	m_{am} (g)	C_{sal} (mg.kg ⁻¹)*	m_{sal} (g)
Amostra	2747,2	135,9±1,0	0,3733	2639,6	141,2±0,3	0,3727
Resíduo	1647,5	140,6±0,3	0,2316	1497,0	163,3±0,3	0,2445
Corte nafta	212,9	<LD	-	229,3	<LD	-
Corte querosene	322,0	<LD	-	296,5	<LD	-
Corte diesel	518,9	43,6±0,2	0,0226	588,8	41,3±0,1	0,0243
Coletores 760 mmHg	2,2	2744,7±14,4	0,0060	3,1	3444,8±8,0	0,0107
Coletores 100 mmHg	2747,2	20,5±0,0(1)	0,0563	2639,6	19,3±0,1	0,0509
Coletores 2 mmHg	2747,2	6,9±0,1	0,0190	2639,6	4,5±0,0(1)	0,0119
H₂O livre (nafta)	2747,2	7,7±0,0(1)	0,0212	2639,6	5,4±0,0(2)	0,0143
Hold up	525,2	13,9±0,0(2)	0,0073	437,0	16,1±0,4	0,0070

* Os resultados representam a média e o desvio padrão de duas determinações.

As duplicatas do petróleo D foram idênticas em relação às perdas. Além disso, os percentuais de evolução de cloretos encontrados estão na mesma ordem de grandeza.

No petróleo D ocorreu uma evolução de cloretos consideravelmente relevante, entretanto, a mesma não foi tão intensa quanto no petróleo C. Apesar das concentrações salinas de ambos serem similares, este fato provavelmente está relacionado à presença do sódio, não expressiva, porém suficientemente superior à de cálcio para provocar uma inibição nas reações de hidrólise envolvendo estes sais.

Além disso, validou-se a proposição de que os níveis mais elevados de evolução de cloretos na amostra ocorrem em concentrações salinas totais mais baixas.

4.5.4.2 Determinação do teor de água

Os teores de água encontrados nos cortes oriundos da destilação do petróleo D estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Teores de água nos cortes do Petróleo D.

	Destilação de D1	Destilação de D2
Identificação	$C_{\text{água}} \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)}$	$C_{\text{água}} \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)}$
Corte nafta	50,3±0,2	47,5±1,4
Corte querosene	105,8±7,5	124,4±7,4
Corte diesel	51,0±0,2	129,3±6,2

Ressalta-se novamente a presença da água durante todo o processo de destilação.

4.5.5 Petróleo E

4.5.5.1 Determinação da salinidade

O petróleo E é um óleo dessalgado, similar a um petróleo de refino, e somente uma destilação foi efetuada no mesmo devido ao seu volume restrito. O balanço mássico da salinidade consta na Tabela 9.

Tabela 19. Balanços de massa da salinidade do Petróleo E.

Identificação	$m_{\text{am}} \text{ (g)}$	$C_{\text{sal}} \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)}^*$	$m_{\text{sal}} \text{ (g)}$
Amostra	2186,4	11,9±0,2	0,0261
Resíduo	936,8	10,9±0,7	0,0102
Corte nafta	117,4	<LD	-
Corte querosene	355,3	<LD	-
Corte diesel	763,3	7,9±0,5	0,0060
Coletores 760 mmHg	2186,4	2,9±0,0(1)	0,0063
Coletores 100 mmHg	2186,4	0,3±0,0(1)	0,0006
Coletores 2 mmHg	2186,4	0,3±0,0(2)	0,0006
Hold up	380,7	5,2±0,1	0,0020

* Os resultados representam a média e o desvio padrão de duas determinações.

Os resultados referentes à destilação do petróleo E consolidam a tendência prevista para a atuação dos íons cálcio no fenômeno de hidrólise, mostrando que a combinação deste contra-íon com concentrações mínimas de sais totais no petróleo resultam em processos de hidrólise mais significativos. Além disso, a etapa em que ocorreu uma maior evolução de cloretos foi a atmosférica, na qual a temperatura máxima de topo atingida foi de 210 °C e da amostra 310 °C.

4.5.5.2 Determinação do teor de água

Os teores de água encontrados nos cortes oriundos da destilação do petróleo E estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Teores de água nos cortes do Petróleo E.

Identificação	C _{água} (mg.kg ⁻¹)
Corte nafta	76,1±0,4
Corte querosene	230,6±2,5
Corte diesel	70,2±2,0

Destaca-se novamente a presença da água durante todo o processo de destilação.

4.5.6 Petróleo F

4.5.6.1 Determinação da salinidade

Os balanços mássicos da salinidade de ambas as destilações do petróleo F encontram-se na Tabela 21.

Tabela 21. Balanços de massa da salinidade do Petróleo F.

Identificação	Destilação de F1			Destilação de F2		
	m_{am} (g)	C_{sal} (mg.kg ⁻¹)*	m_{sal} (g)	m_{am} (g)	C_{sal} (mg.kg ⁻¹)*	m_{sal} (g)
Amostra	2074,7	82,1±0,5	0,1703	2533,6	84,8±1,1	0,2148
Resíduo	1303,7	51,4±0,8	0,0670	1802,1	52,3±1,6	0,0942
Corte nafta	167,7	<LD	-	177,1	<LD	-
Corte querosene	212,5	<LD	-	273,3	<LD	-
Corte diesel	354,4	66,8±0,3	0,0237	225,9	26,1±0,7	0,0059
Coletores 760 mmHg	2074,7	26,7±0,1	0,0554	2533,6	25,0±0,0(3)	0,0633
Coletores 100 mmHg	2074,7	4,3±0,0(1)	0,0088	2533,6	6,9±0,0(3)	0,0175
Coletores 2 mmHg	2074,7	3,7±0,0(1)	0,0076	2533,6	6,1±0,0(3)	0,0155
H₂O livre (nafta)	0,3	2606,1±1,1	0,0008	0,2	1720,4±1,0	0,0003
Hold up	181,1	13,3±0,2	0,0024	414,0	31,5±0,2	0,0130

* Os resultados representam a média e o desvio padrão de duas determinações.

Com relação às perdas, as duas destilações do petróleo F foram muito semelhantes. Os percentuais de evolução de cloretos encontrados foram próximos.

Nas destilações do petróleo F ocorreu o fenômeno similar a amostra D, entretanto a evolução de cloretos foi mais acentuada em F. Isso se deve ao fato da concentração salina total no petróleo F amostra ser menor quando comparada ao petróleo D.

Além disso, a combinação de baixa concentração salina e a presença do contra-íon cálcio resultou num efeito mais drástico no que se refere à formação do ácido clorídrico.

Contudo quando há uma comparação com as destilações efetuadas nos petróleos C e E percebe-se que a presença do contra-íon sódio é pouco expressiva, porém suficiente para resultar numa hidrólise parcial dos sais de cálcio no petróleo F.

4.5.6.2 Determinação do teor de água

Os teores de água encontrados nos cortes oriundos da destilação do petróleo F estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22. Teores de água nos cortes do Petróleo F.

	Destilação de F1	Destilação de F2
Identificação	$C_{\text{água}} \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)}$	$C_{\text{água}} \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)}$
Corte nafta	93,1±0,4	38,7±2,1
Corte querosene	76,1±2,1	117,7±0,3
Corte diesel	88,5±0,9	337,3±3,2

Ressalta-se novamente a presença da água durante todo o processo de destilação.

4.6 Comparação dos petróleos destilados

Nas Figura 25 e Figura 26 observa-se a influência dos contra-íons no fenômeno de evolução de cloretos. Para construção dos gráficos, utilizaram-se os valores médios obtidos em cada replicata dos petróleos estudados. Inferiu-se que, como discutido no corpo deste trabalho, quanto maior a quantidade de sódio, menor o percentual de evolução de cloretos. Além disso, verificou-se que quanto maior a razão Ca/Na nos óleos, maior é a ocorrência desse fenômeno.

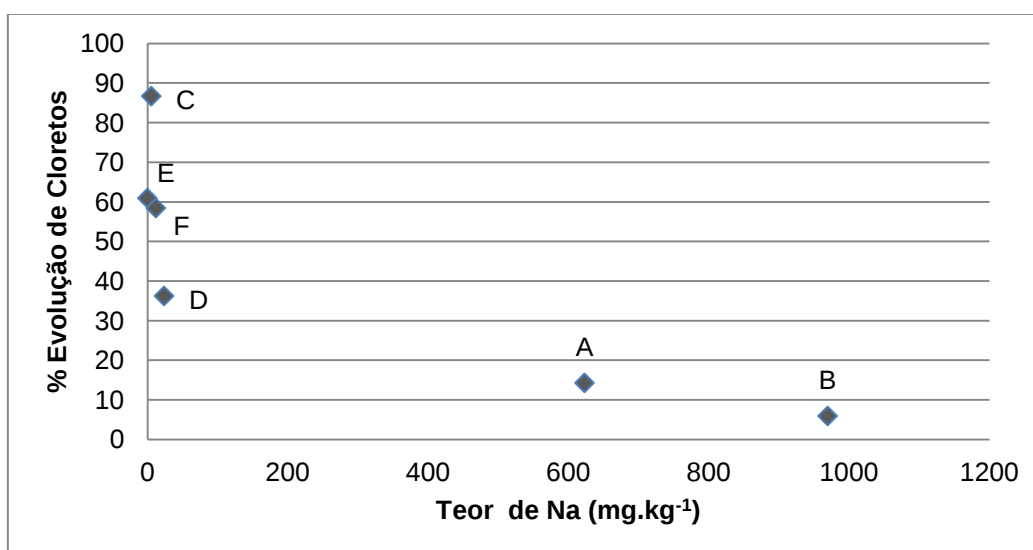


Figura 25. Correlação entre o percentual de evolução de cloreto e o teor de sódio no petróleo.

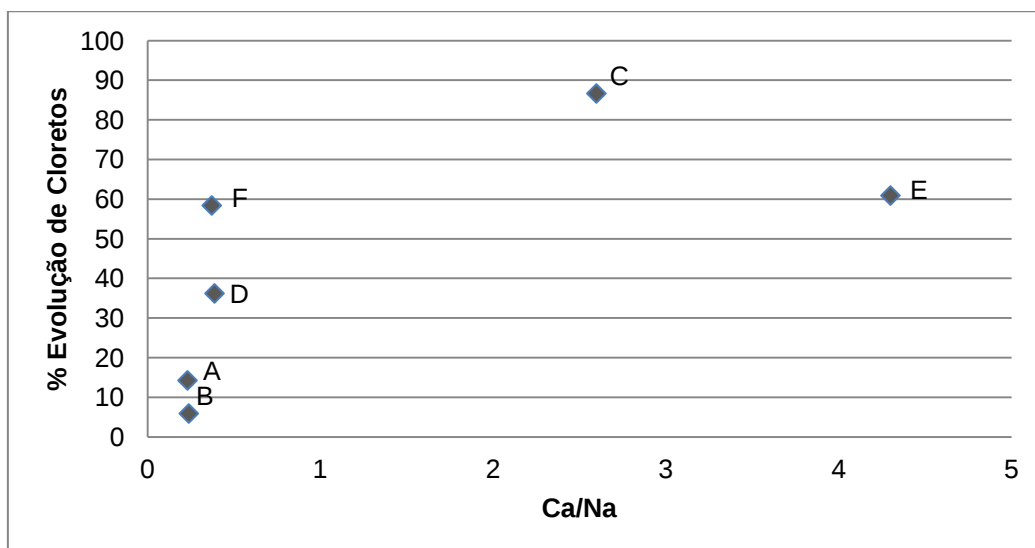


Figura 26. Correlação entre o percentual de evolução de cloreto e a razão Ca/Na no petróleo.

Conforme a Figura 27, nota-se que as perdas salinas durante o processo de destilação foram baixas, mostrando a eficiência da metodologia empregada para o estudo da evolução de ácidos no processo de destilação. Observou-se também que os petróleos que apresentaram alto percentual de evolução de ácidos, a perda salina acompanhou o mesmo padrão.

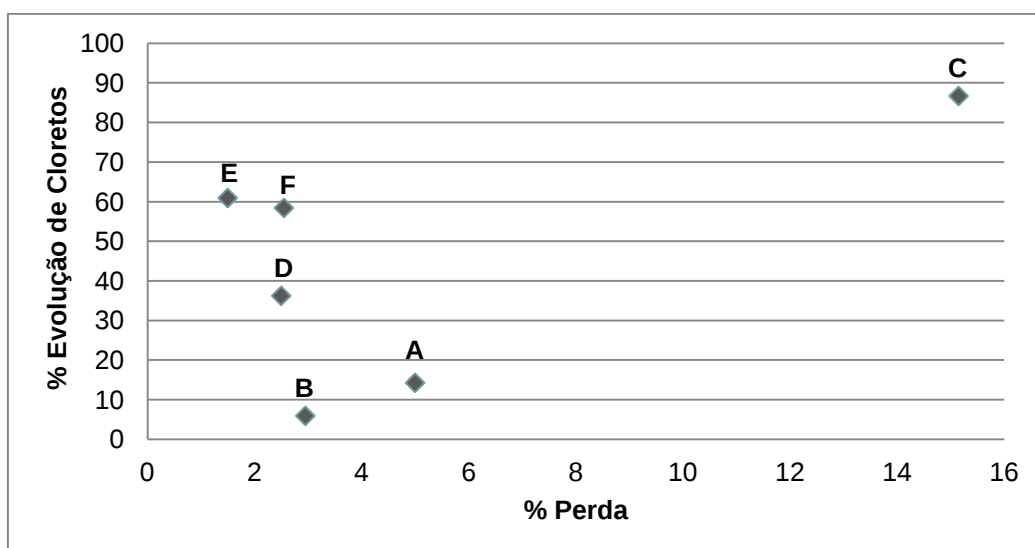


Figura 27. Relação entre o percentual de evolução de cloretos e a perda salina

A Figura 28 evidencia que o fenômeno de evolução de cloretos ocorre preferencialmente durante a primeira etapa de destilação (pressão de 760 mmHg),

sendo responsável pela maior quantidade de sal capturada nos sistemas coletores. Logo, a geração de ácido clorídrico e consequente ascensão do mesmo ocorreram, em maior proporção, durante o aquecimento da amostra a temperaturas de até 310 °C. Este fato é consistente com dados da literatura, que relatam a ocorrência do fenômeno de hidrólise em temperaturas em torno de 150 °C a 350 °C.

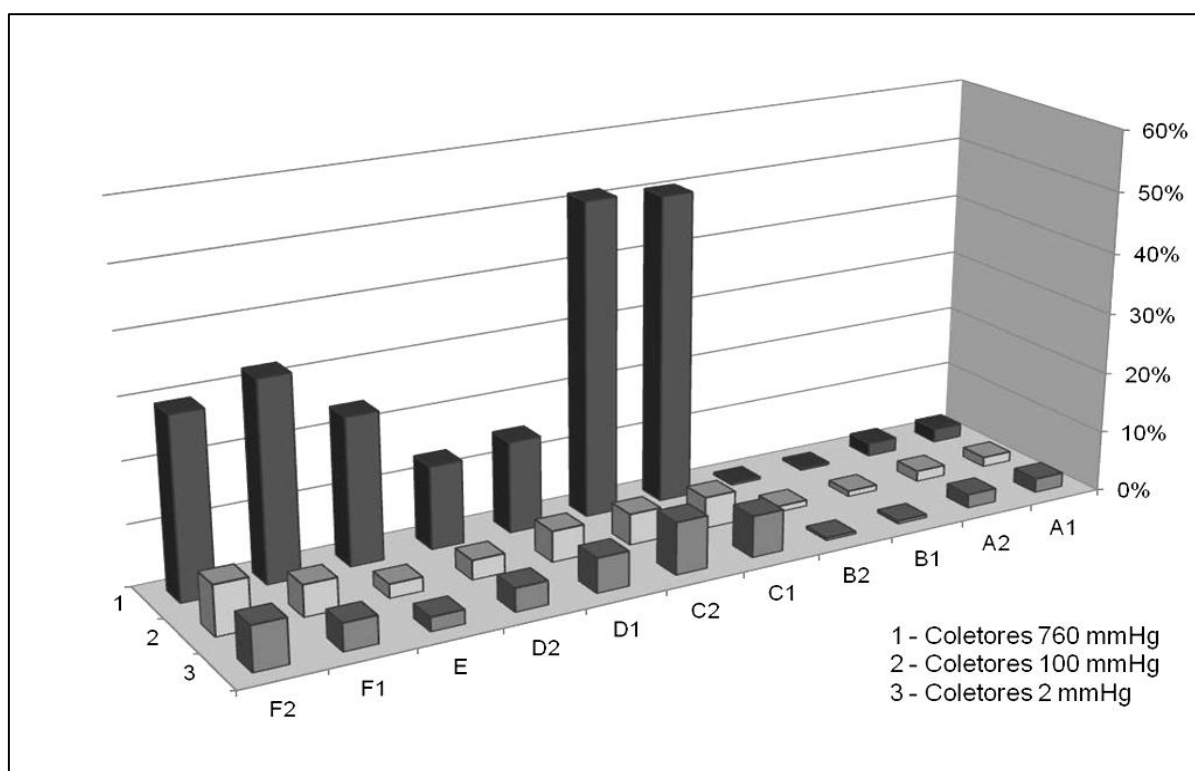


Figura 28. Percentual de evolução de cloretos por etapa de destilação.

5 CONCLUSÕES

Analisando os resultados obtidos, concluiu-se que o sistema de captura de ácido clorídrico no topo da unidade manual de destilação de petróleos mostrou-se um método eficiente, pois comparando-se os resultados das replicatas realizadas para cada petróleo destilado em relação aos percentuais de evolução de cloretos, pode-se inferir que as destilações foram similares. Além disso, os dados obtidos pelos balanços mássicos da salinidade resultaram em perdas consideravelmente baixas.

Verificou-se também que as maiores evoluções de cloretos ocorreram nos petróleos com baixas concentrações salinas totais. Este fato sugere que a hidrólise dos sais torna-se mais limitada à medida que há uma elevação na concentração salina na amostra. Além disso, observou-se que a maior taxa de evolução de cloretos sucedeu durante o aquecimento a temperaturas iniciais de destilação (temperatura máxima do topo 210 °C e da amostra 310 °C).

As correlações entre o percentual de evolução de cloretos e seus contra-íons revelaram resultados satisfatórios. Os sais de CaCl_2 , possivelmente combinados com ácidos naftênicos, são altamente reativos quando a presença do contra-íon sódio é insignificante. Verificou-se que o NaCl funcionou como uma espécie de inibidor natural na hidrólise dos sais de cálcio.

Deste modo, implementou-se uma importante metodologia para o monitoramento e a avaliação de petróleos em relação ao fenômeno de evolução de cloretos durante o processo de destilação, obtendo dados que podem ajudar no grande desafio atual que é a evolução de ácido clorídrico. Logo, este trabalho tem grande contribuição na conservação da qualidade, da produtividade e da eficiência dos processos de refino.

6 REFERÊNCIAS

- ¹ SPEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Product Analysis. 1ª Ed. New Jersey: Editora Wiley-Interscience, 2002.
- ² CUELLAR, F. D. R. **Representação do petróleo através de componentes reais para a simulação de processos de refino**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- ³ WILSON, R. E.; BAHLKE, W. H. Special Corrosion Problems in Oil Refining. *Ind. Eng. Chem*, **17(4)**, 355-358, 1925.
- ⁴ GONÇALVES, J. C. **Estudo de corrosão em sistemas de topo de unidades de destilação de petróleo-avaliação em laboratório de inibidor de corrosão comercial e agentes neutralizantes**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- ⁵ GRAY, M. R.; EATON, P. E.; LE, T. Kinetics of hydrolysis of chloride salts in model crude oil. *Pet Sci Technol*, **26**, 1924-1933, 2008.
- ⁶ CARDOSO, L. C. Petróleo: do poço ao posto. 1ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Qualitymark, 2005.
- ⁷ TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; FILHO, C. V.; XAVIER, J. A. D; MACHADO, J. C. V.; THOMAS, J. E.; FILHO, J. E. de S.; PAULA, J. L. de; ROSSI, N. C. M. de; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V. de M. Fundamentos da Engenharia do Petróleo. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.
- ⁸ BP Statistical Review of World Energy June 2012. Disponível em: www.bp.com/statisticalreview. Acessado em 21 de novembro de 2012.
- ⁹ Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro: ANP, 2012.
- ¹⁰ PETROBRAS. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/noticias/>. Acessado em 15 de abril de 2013.

- ¹¹ SZKLO, A. S. Fundamentos do refino de petróleo. 1ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2005.
- ¹² WINTER, A. **Caracterização de Frações Ultra-Pesadas de Petróleo Nacional por meio do Processo de Destilação Molecular**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.
- ¹³ SIMANZHENKOV, V.; IDEM, R. Crude Oil Chemistry. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003.
- ¹⁴ RIAZI, M. R. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. 1ª Ed. Philadelphia: ASTM International, 2005.
- ¹⁵ FAHIM, M.; AL-SAHHAF, T.; ELKILANI, A. Fundamentals of Petroleum Refining. 1ª Ed. Oxford: Elsevier, 2010.
- ¹⁶ MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.
- ¹⁷ TAVARES, M. E. E. **Análise do refino no Brasil: estado e perspectiva: uma análise “cross-section”**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- ¹⁸ SZKLO, A.; ULLER, V. C. Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008.
- ¹⁹ VALLE, M. L. M. Produtos do setor de combustíveis e de lubrificantes. 1ª Ed. Rio de Janeiro: Publit Soluções Editoriais Brasil, 2007.
- ²⁰ MALACARNE, M. M. **Implantação e Otimização de uma Unidade Manual de Destilação de Petróleos a Vácuo no LABPETRO/UFES**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2011.
- ²¹ LIMA, A. A. **A Viscosidade de Óleo Cru e de Soluções de Frações Pesadas de Petróleo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

- ²² Annual Book of ASTM Standards, Method D 7042-12a. Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity), West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2012.
- ²³ Annual Book of ASTM Standards, Method D 664-11a. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2011.
- ²⁴ MOREIRA, A. P. D.; TEIXEIRA, A. M. R. F. An Investigation on the Formation of Calcium Naphthenate from Commercial Naphthenic Acid Solutions by Thermogravimetric Analysis. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, **3 (2)**, 51-56, 2009.
- ²⁵ SILVA, J. P.; SENNA, L. F.; LAGO, D. C. B.; JÚNIOR, P. F. S.; DIAS, E. G.; FIGUEIREDO, M. A. G.; CHIARO, S. S. X. Characterization of Commercial Ceramic Adsorbents and its Application on Naphthenic Acids Removal of Petroleum Distillates. *J. Mater. Res.*, **10 (2)**, 219-225, 2007.
- ²⁶ SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A.; Review of Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refining, *Br. Corros. J.*, **34 (2)**, 125-131, 1999.
- ²⁷ LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos, *Quim. Nova*, **32 (6)**, 1596-1608, 2009.
- ²⁸ Annual Book of ASTM Standards, Method D 5853-11. Standard Test Method for Pour Point of Crude Oils, West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2011.
- ²⁹ HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa. 6ª Ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2005.
- ³⁰ JEFFERY, G. H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. Vogel: Análise Química Quantitativa. 5ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1992.

- ³¹ PEREIRA, J. S. F. **Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2007.
- ³² MEYER, V. R. Practical High-Performance Liquid Chromatography. 3ª Ed. West Sussex, England: Editora John Wiley & Sons Ltd, 1998.
- ³³ COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L., BONATO, P. S. Fundamentos de Cromatografia. Campinas: Ed. Unicamp, 2006.
- ³⁴ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3230-13 - Standard test method for salts in crude oil (electrometric method), West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2010.
- ³⁵ DERUNGS, W. A. Naphthenic Acid Corrosion – An Old Enemy of the Petroleum Industry. In: Corrosion 56, 1956, paper 12.
- ³⁶ NUGENT, M. J.; DOBIS, J. D. Experience with Naphthenic Acid Corrosion in Low TAN Crudes. In: Corrosion 98, 1998, paper 577.
- ³⁷ GUIMARÃES, R. C. L. **Caracterização de Petróleo e Interpretação de Resultados.** Petrobras/CENPES/PDP/AP, Rio de Janeiro, RJ, 2004.
- ³⁸ ULLER, V. C. **Oportunidades e Desafios da Colocação de Óleos Brasileiros no Mercado Internacional:** O Refino e o Mercado Norte-Americano de Combustíveis. 2007. 226f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- ³⁹ BOMBARDELLI, C.; FRANCO, A. T.; ABOGDERAH, A. M. Determinação da Incrustação num Distribuidor de Gasóleo de Reciclo de uma Torre de Destilação a Vácuo. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 3., 2005, Salvador. Anais. Natal: Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás, 2005.

⁴⁰ MOURA, L. G. M. de; RAMOS, A. C. da S. Tratamento de Dados de Massa Molar de Asfaltenos obtidos por Osmometria de Pressão de Vapor. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia - SP. Livro de resumos.

⁴¹ BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. Processamento de petróleo e gás. 1ª Ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2012.

⁴² ARAGÃO, A. P. **Estimativa da contribuição do setor petróleo ao produto interno bruto brasileiro: 1955/2004**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

⁴³ MARTINS, D. **Ipiranga: a trajetória de uma refinaria em Rio Grande (RS) rumo à consolidação de um grupo empresarial (1930-1967)**. Dissertação de Mestrado PUC-RS/ Faculdade de Filosofia e Ciências Humanas/Programa de Pós-Graduação em História, Porto Alegre, 2008.

⁴⁴ DIAS, J. L. de M.; QUAGLIANO, M. A. A questão do petróleo no Brasil: uma história da Petrobras. Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas, 1993.

⁴⁵ SMITH, P. S. Petróleo e política no Brasil moderno. Ed. e trad. de Jorge Arnaldo Fortes. Rio de Janeiro: Artenova, 1978.

⁴⁶ CORRÊA, J. S. **Parque industrial de refino no Brasil: Características atuais e perspectivas futuras**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

⁴⁷ PETROBRAS. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/principais-operacoes/>. Acessado em 05 de junho de 2013.

⁴⁸ FARAH, M. A. Petróleo e seus derivados. 1ª Ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2012.

⁴⁹ WAUQUIER, J. P.; BONFILS, P.; COMPANY, J-C; DESCHAMPS, A.; GOURLIA, J-P.; GOUZIEN, L.; HOMBOURGER, T.; JULLIAN, S.; MARTY, C.; MIKITENKO, P.; PTAK, C.; ROJEY, A.; STREICHER, C.; VIDAL, J. Petroleum Refining: Separation Processes. Paris: Editions Technip, 2000.

- ⁵⁰ KISTER, H. Z. **Distillation Design**. New York: McGraw-Hill, Inc, 1992.
- ⁵¹ ROPELATO, K. **Transferência de Calor e Massa em Colunas de Destilação a Vácuo: uma Abordagem Euleriana-Lagrangeana**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2008.
- ⁵² PARKASH, S. **Refining Processes Handbook**. Oxford: Elsevier, 2003.
- ⁵³ GARY, J. H.; HANDWERK, G. E. **Petroleum Refining: Technology and Economics**. 4. th. New York: Marcel Dekker, Inc, 2001.
- ⁵⁴ SBAITE, P. **Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular**. 2005. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2005.
- ⁵⁵ MORIGAKI, M. K.; CHIMIN, R. Q. F.; SAD, C. M., S.; FILGUEIRAS, P., R.; CASTRO, E., V., R. de; DIAS, J., C., M. Salinidade em Petróleo Bruto: Otimização de Metodologia e Proposta de um Novo Método para Extração de Sais em Petróleo. *Quim. Nova*, **33 (3)**, 607-612, 2010.
- ⁵⁶ MOHAMED, A. M. O.; GAMAL, M. E.; ZEKRI, A., Y. Effect of salinity and temperature on water cut determination in oil reservoirs. *J. Pet. Sci. Eng.*, **40**, 177-188, 2003.
- ⁵⁷ RUE, J. R.; EDMONDSON, J. G. Control of salt-initiated corrosion in crude unit overhead systems. GE Water & Process Technologies. Technical Paper n.1101en 0603, 2006.
- ⁵⁸ CALDAS, J. N.; LACERDA, A. I. de; VELOSO, E.; PASCHOAL, L. C. M. **Internos de Torres, Pratos e Recheios**. 2ª Ed. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2007.
- ⁵⁹ Annual Book of ASTM Standards, Method D 2892-11a. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum: (15-Theoretical Plate Column). West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2011.

⁶⁰ Annual Book of ASTM Standards, Method D 4377-00 (2011). Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2000.

⁶¹ Annual Book of ASTM Standards, Method D 5002-99 (2010). Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer, West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 1999.

⁶² Annual Book of ASTM Standards, Method D 6470-99 (2010). Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method). West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 1999.

⁶³ BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. de A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, **13**, 129-146, 2003.

⁶⁴ DOQ-CGCRE-008. Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos. 4ª Ed. Rio de Janeiro: Inmetro, 2011.

⁶⁵ FERREIRA, L. A.; COSTACURTA R. F.; ALBERTI, S. M.; ZDEBSKY, S.R. Curso de formação de operadores de refinaria: química aplicada - corrosão. PETROBRAS, Curitiba, 2002.

⁶⁶ KAUR, H.; EATON, P.; GRAY, M. R. The Kinetics and Inhibition of Chloride Hydrolysis in Canadian Bitumen. *Pet Sci Technol*, **30**, 993-1003, 2012.

⁶⁷ SAMUELSON, G. J. Hydrogen-Chloride Evolution from Crude Oils as a Function of Salt Concentration," paper presented at 19th Midyear Meeting, API Division of Refining, Washington, DC, 1954.

⁶⁸ GRAY, M. R.; EATON, P. E.; LE, T. Inhibition and promotion of hydrolysis of chloride salts in model crude oil and heavy oil. *Pet Sci Technol*, **26**, 1934-1944, 2008.

ANEXO A – Temperatura Equivalente Atmosférica

A conversão das temperaturas observadas durante a destilação do petróleo a pressões sub-atmosféricas, para a temperatura de ebulição equivalente a pressão atmosférica (760 mmHg) foi realizada por meio das equações de Maxwell e Bonnell. Estas estão presentes no Anexo 8 da norma ASTM D 2892.

A temperatura equivalente atmosférica (AET) é calculada segundo a Equação A1:

$$AET = \frac{748,1 \times A}{[1/(T+273,1)] + 0,3861 \times A - 0,00051606} - 273,1 \quad (A1)$$

Onde:

AET = Temperatura equivalente atmosférica, (°C);

T = Temperatura observada na destilação (°C).

O parâmetro A pode ser calculado conforme a Equação A2.

$$A = \frac{5,143222 - 0,972546 \log_{10} P}{2579,329 - 95,76 \log_{10} P} \quad (A2)$$

Onde:

P = Pressão de operação, em mmHg.