

INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
MESTRADO PROFISSIONAL EM TECNOLOGIAS SUSTENTÁVEIS

DÉBORA VIEIRA DOMINGOS

**ESTUDO DA CORROSÃO NAFTÊNICA EM AÇO AISI 316 E AISI 1020 POR
MICROSCOPIA ELETRÔNICA E DE FORÇA ATÔMICA**

Vitória

2018

DÉBORA VIEIRA DOMINGOS

**ESTUDO DA CORROSÃO NAFTÊNICA EM AÇO AISI 316 E AISI 1020 POR
MICROSCOPIA ELETRÔNICA E DE FORÇA ATÔMICA**

Dissertação apresentada à Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação Mestrado Profissional em Tecnologias Sustentáveis do Instituto Federal do Espírito Santo, campus Vitória, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Tecnologias Sustentáveis.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Glória Maria de Farias Viegas Aquije

Coorientadora: Prof. MSc. Heloísa Pinto Dias

Vitória

2018

(Biblioteca Nilo Peçanha do Instituto Federal do Espírito Santo)

D671e Domingos, Débora Vieira.

Estudo da corrosão naftênica em aço AISI 316 e AISI 1020 por microscopia eletrônica e de força atômica / Débora Vieira Domingos. – 2018.

82 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Glória Maria de Farias Viegas Aquije .

Coorientador: Heloisa Pinto Dias

Dissertação (mestrado) – Instituto Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-graduação em Tecnologias Sustentáveis, Vitória, 2018.

1. Aço - Corrosão . 2. Corrosão e anticorrosivos. 3. Microscopia eletrônica . 4. Microscopia de força atômica . I. Aquije, Glória Maria de Farias Viegas. II. Dias, Heloisa Pinto. III. Instituto Federal do Espírito Santo. IV. Título.

CDD: 620.11223

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser a fonte de toda a minha força, esperança, fé, luta, vida e perseverança. Que nos momentos mais árduos, soprou em meu coração um vento de paz, que me fez acreditar que eu seria capaz quando tudo dizia o contrário.

Aos meus pais pela sabedoria, apoio, ajuda e conforto nas dificuldades, e por acreditarem em meus sonhos e na realização deles.

A minha orientadora Prof. Dr. Gloria Maria, de Farias Viegas Aquije, por todos os ensinamentos compartilhados, pela dedicação e por quem nutro enorme respeito.

Ao Prof. Dr. Wanderson Romão pelos ensinamentos, pelo apoio científico e por abrir as portas do seu laboratório para a realização deste trabalho.

A minha coorientadora Prof. Doutoranda Heloísa Pinto Dias, pelas instruções dia-a-dia na rotina de experimentos e pelo saber compartilhado.

Aos meus amigos e também aos colegas de turma, sem os quais eu não teria chegado a lugar nenhum. Aos colegas da linha de otimização de serviços, sistemas e processos (Célio, Danilo, Eduardo, Josiane e Leonardo), aos da linha de tecnologias sustentáveis em meio ambiente (Edvaldo, Fabricio, Isis, Paula e Tamara), constituintes do nosso autodenominado grupo: o Baixo Clero. Que sorriram e choraram comigo diante de todas as dificuldades vividas e superadas, em especial as minhas (os) amigas Isis, Eleide, Letícia, Leonardo Guzzo e Bárbara Arrigoni. Muito obrigada!

“Dedico essa vitória ao Criador de todas as coisas
e aos meus pais.”

RESUMO

O processo de corrosão foi avaliado em superfícies de aço AISI 316 e AISI 1020 por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia óptica (MO). Os cupons foram imersos por 48 dias à temperatura ambiente em quatro amostras de petróleo bruto com diferentes valores de Número de Acidez Total (NAT) e enxofre total (P1 = 0,3645; 01072 P2 = 2,3056; 0,51901 P3 = 2,4150; 0,49599 e P4 = 1,3356 mg KOH g⁻¹; 0,42028 % m/m). A corrosão também foi estudada na superfície de aços exposta a três misturas (B1-B3), que foram produzidas por misturas quaternárias de óleos, apresentando valores mais baixos de NAT e teor de enxofre do que as respectivas amostras originais (B1 = 1,2156; 0,34733 B2 = 1,0568; 0,31797 e B3 = 1462 mg KOH g⁻¹; 0,36856 % m/m). As microfotografias por MEV para o AISI 316 demonstraram menor dano à superfície do aço quando comparados ao AISI 1020. As imagens do aço AISI 1020 por MEV, identificaram predominantemente a corrosão tipo *pitting*, onde os óleos e suas respectivas misturas obedeciam a seguinte magnitude de corrosão: P3 ≈ P4 > P2 > P1 ≈ B3 > B2 > B1. Os resultados por AFM mostraram que os valores de pico-pico, perfil topográfico e imagem de fase dos cupons AISI 316 e 1020 foram drasticamente afetados na presença dos petróleos e da mistura B3. Alterações foram produzidos na superfície de todos os aços submetidos aos óleos, no entanto, a corrosão naftênica foi reduzida quando exposto às misturas de óleo (B1 e B2). Portanto, este trabalho demonstrou uma melhor performance das misturas de óleos na redução de processos corrosivos.

Palavras-chave: Corrosão. Microscopia eletrônica. Microscopia de força atômica. aço AISI 316. aço AISI 1020.

ABSTRACT

The corrosion process is evaluated by AISI 316 and AISI 1020 steel by Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and Optical Microscopy (MO). The coupons were immersed for 48 days at room temperature in four crude oil samples with different values of Total Acid (TAN) and total sulfur (P1 = 0.3645, 0.1072 P2 = 2.3056, 0.51901 P3 = 2, 4150, 0.49599 and P4 = 1.3356 mg KOH g⁻¹, 0.42028% m / m). Corrosion was also studied on the surface of steels exposed to three blends (B1-B3), which were produced by quaternary mixtures of oils, lower levels of TAN and sulfur content than original ones (B1 = 1.2156). 0.34733 B2 = 1.0568; 0.31797 and B3 = 1462 mg KOH g⁻¹; 0.36856% w / w). As SEM micrographs for AISI 316 demonstrated lower damage to the surface of the steel when compared to AISI 1020. As AISI 1020 Steel Images per MEV, they identified predominantly a pitting type corrosion, where the Oils and their respective Mixes obeyed the Next magnitude of Corrosion : P3 ≈ P4 > P2 > P1 ≈ B3 > B2 > B1. The AFM results were the peak-peak values, topographic profile and phase image of the AISI 316 and 1020 cups were drastically affected in the presence of the oils and the B3 mixture. The changes were found on the surface of all levels of exposure to oils, however, a naphthenic corrosion was exhibited when exposed to the oil blends (B1 and B2). Therefore, this work demonstrated a better performance of the oil mixtures in the reduction of corrosive processes.

Keywords: Corrosion. Electronic microscopy. Atomic Force Microscopy. steel AISI 316. steel AISI 1020.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formação do petróleo e gás natural há milhões de anos.....	17
Figura 2 - Comparativo da produção por estados produtores de petróleo e gás.....	18
Figura 3 - Composição química média do petróleo.....	19
Figura 4 - Exemplos de alguns compostos de enxofre encontrados no petróleo.....	21
Figura 5 - Apresentação de compostos nitrogenados presentes no petróleo.....	22
Figura 6 - Compostos naftênicos. (a) ciclopentano, (b) metilciclopentano e (c) etilciclohexano.....	23
Figura 7 - Esquema de camada passivadora em uma amostra de aço inoxidável.	28
Figura 8 - Exemplo mecanismo de corrosão química.....	30
Figura 9 - Provável mecanismo de ativação e/ou passivação da corrosão naftênica.	32
Figura 10 - Ilustração dos tipos de classificação morfológica da corrosão. As imagens correspondentes a (a) e (c) apresentam esquemas, e (b) e (d) fotografias e micrografias das diferentes formas de corrosão.....	34
Figura 11 - Esquema de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	38
Figura 12 - Esquema do princípio de funcionamento do AFM.....	40
Figura 13 - Gráfico da força de interação atômica entre ponta e superfície em função da distância e sua correlação com os modos de operação do AFM.....	41
Figura 14 - Imagem dos cupons de aço SA2010C (a) e A335-P5 (b) sob 280° C.	44
Figura 15 - Imagem dos cupons de aço AISI 304 com a piridina (a) e bezimidazol (b) como inibidores.....	45
Figura 16 - Esquema representativo do preparo da superfície do aço AISI 316, aço AISI 1020 e posterior ensaio de corrosão.....	50
Figura 17 - Imagens por MEV dos cupons de aço AISI 316, anterior (blank) e após a exposição aos petróleos crus (P1, P2, P3 e P4) e blends (B1, B2 e B3). A cada imagem é apresentado um detalhe, em 5.000 vezes de aumento, da região circulada. A nomenclatura dos cupons é referente ao óleo a qual este foi imerso.....	55
Figura 18 - Imagens por MEV dos cupons de aço AISI 1020, anterior (blank) e após	

a exposição aos petróleos crus (P1, P2, P3 e P4) e blends (B1, B2 e B3). A cada imagem é apresentado um detalhe, em 5.000 vezes de aumento, da região circulada. A nomenclatura dos cupons é referente ao óleo a qual este foi imerso.....56

Figura 19 - Microscopia de Força Atômica (AFM) da superfície do aço AISI 316, MO, perfil topográfico em 3D e imagem de fase da superfície do aço anterior (blank) e após a imersão no óleo e seus blends. A nomenclatura dos cupons é referente ao óleo a qual este foi imerso.....58

Figura 20 - Microscopia de Força Atômica (AFM) da superfície do aço AISI 1020, MO, perfil topográfico em 3D e imagem de fase da superfície do aço anterior (blank) e após a imersão do aço no óleo e seus blends. A nomenclatura dos cupons é referente ao óleo a qual este foi imerso.....59

Figura 21 - Histogramas da imagem da topografia do aço AISI 316 (a) (b), anterior a exposição ao óleo (blank) e posterior a exposição aos petróleos (P1 a B3).....62

Figura 22 - Histogramas da imagem da topografia do aço AISI 1020 (a) (b), anterior a exposição ao óleo (blank) e posterior a exposição aos petróleos (P1 a B3), evidenciando fortes alterações na superfície do aço.....63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físicas e químicas dos óleos e misturas.....	48
Tabela 2 - Concentrações dos óleos P1, P2, P3 e P4 (% m/m) usadas para a produção de três (3) blends.....	48
Tabela 3 - Dados de rugosidade dos cupons.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM - Microscópio de Força Atômica

ASTM - American Society for Testing and Materials

DQUI - Departamento de Química

IFES - Instituto Federal do Espírito Santo

Labpetro - Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Óleo

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

NAs - Ácidos Naftênicos

NAT - Número de Acidez Total

STM - Microscópio de Varredura por Tunelamento

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3	REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1	PETRÓLEO	17
3.1.1	O Pré-sal.....	18
3.1.2	Composição química do petróleo	19
3.1.3	Hidrocarbonetos.....	20
3.1.4	Compostos polares.....	20
3.1.5	Ácidos Naftênicos	22
3.1.6	Número de acidez total (NAT)	24
3.1.7	Teor de enxofre	25
3.1.8	Gravidade API.....	26
3.1.9	Viscosidade	27
3.2	AÇOS	27
3.2.1	Aço Inoxidável 316	27
3.2.2	Aço Carbono AISI.....	28
3.3	CORROSÃO	29
3.3.1	Formas de corrosão.....	33
3.4	SUSTENTABILIDADE	35
3.5	MICROSCOPIA.....	36
3.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
3.5.2	Microscópio de Força Atômica (AFM)	38
3.5.3	Variáveis de caracterização da superfície.....	41
4	METODOLOGIA	46
4.1	CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS CRUS E MISTURAS	46
4.2	PREPARO DO AÇO.....	48
4.3	ENSAIOS DE CORROSÃO.....	49
4.4	ANÁLISE DE MO, MEV E AFM.....	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	ANÁLISES POR MEV	52
5.2	ANÁLISES POR AFM.....	57
6	CONCLUSÃO	64

REFERÊNCIAS.....	65
ANEXO 1.....	81

1 INTRODUÇÃO

Petróleos brutos com Número de Acidez Total (NAT) $> 0,5$ mg de KOH g^{-1} podem ocasionar severos problemas de corrosão (HSU *et al.*, 1999; SHI *et al.*, 2010). Todavia, o NAT nem sempre está diretamente relacionado com a corrosividade dos ácidos naftênicos (NA's) (ASTM D4294-10, 2000; HEADLEY, 2009), pois além destes, o processo corrosivo pode ter correlação direta do meio, logo, fatores como salinidade, compostos sulfurados, temperatura, esforços mecânicos e ação microbiológica podem influenciar diretamente no processo corrosivo (GENTIL, 2011 e GEMELLI 2011).

Para mitigar os efeitos corrosivos nas torres de destilação, dutos, e em materiais metálicos envolvidos durante toda a cadeia de processamento do óleo, a indústria utiliza manobras para tal, como o emprego de metais mais resistentes a desgastes, a exemplo do aço inox AISI 316 e carbono 1020. Misturar óleos pesados e com acidez elevada (NAT $> 0,5$ mg KOH g^{-1}), à óleos leves e que apresentem baixa acidez total (MOREIRA, 2006) também são um dos principais artifícios usados na redução desses efeitos indesejados. Esta mistura também denominada *blend*, além de diminuir a viscosidade, melhora o derrame de óleo em todos os passos de refinamento, também reduz a acidez e o teor de enxofre (THOMAS, 2001), que são os principais causadores de corrosão em plantas oleaginosas (LAREDO *et al.*; 2004).

Não diferente do retrato mundial, problemas relacionados a corrosão também estão presentes em plantas brasileiras. A prática de misturas de novos óleos para se obter *blends* de petróleo também são comuns no território nacional. No estado do Espírito Santo a exploração de petróleo aumenta a cada ano após a evidenciação da província pré-sal, sendo a unidade federativa que mais cresce na produção de petróleo em mar (off-shore), com exceção ao Rio de Janeiro. A produção do pré-sal foi recorde em 2017, totalizando 1,276 milhão de barris de petróleo/dia (PETROBRAS, 2017).

Com a ascendente produção nos reservatórios do pré-sal e pós sal, a elevação da produção de óleos de características diversas torna relevante a perfilagem e o consequente desempenho dos óleos de cada poço e de seus *blends* (TOZZI, 2014).

A caracterização das propriedades físico-químicas desses óleos são importantes para estudos de corrosão, permitindo descrever o perfil de cada óleo ou *blend* e adotar medidas preventivas como, por exemplo, prever o potencial corrosivo em materiais metálicos, e estimar o uso de inibidores de corrosão em determinados setores da produção (PERINI, 2011). O monitoramento da corrosão é uma das mais interessantes incumbências dos estudos industriais, principalmente nas indústrias petroquímicas e petrolíferas, na qual as consequências da corrosão podem ser severas para o meio ambiente e expor a risco à vida humana (RESTEPRO et al., 2009).

Diversos métodos, como Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (*do inglês Electrochemical impedance spectroscopy EIS*), Espectroscopia Raman, infravermelho, técnicas potenciostáticas aplicadas para ensaio eletroquímicos, perda de massa, microscopia óptica, eletrônica ou por sonda têm sido aplicados na análise da corrosão. Dentre estes, a microscopia tem sido amplamente empregada no estudo da corrosão em superfícies de matrizes metálicas (BRYAN et al., 2013; PARK et al., 2015; JOHNSTON; VOORDOUW, 2012). Por se tratar de um método versátil aplicado a várias áreas do conhecimento da ciência dos materiais, a microscopia não só fornece aumento do campo visual, assim como analisar a estrutura, fases e caracterização morfológica da superfície (DIAS et al., 2015).

O uso da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) têm se tornado frequente, por fornecer informações de detalhes, com aumentos que chegam a até 300.000 vezes (JOOS et al., 2011). A técnica torna-se útil, pois é considerada como rápida e fácil na preparação das amostras (DUARTE et al., 2003).

A Microscopia de Força Atômica (*AFM do inglês Atomic Force Microscopy*) é uma técnica de alta resolução que fornece uma análise *in situ* da caracterização da superfície, (ZHANG et al., 2011; DIAS et al., 2014). O AFM permite obter dados de morfologia, estrutura e propriedades elásticas de uma superfície, possuindo alta performance quando comparado à outros microscópios como o óptico e o eletrônico, possibilitando desta forma, uma oportunidade de avaliar a corrosão localizada (FANG et al., 2000; BEECH et al., 2002). Proporciona uma resolução da imagem em 3-D,

ampliadas milhões de vezes (HERRMANN *et al.*, 1997), além da quantificação direta da rugosidade da superfície.

No caso dos processos de corrosão, é comum o uso do MEV. Contudo, a gama de estudos metalográficos associados a técnica de AFM ainda não é tão ampla na avaliação da morfologia do processo de corrosão através de imagens topográficas do material. A combinação destas técnicas pode fornecer uma ferramenta poderosa na análise microestrutural. Uma vez que a caracterização da superfície do ponto de vista químico, estrutural e morfológico desempenham um papel relevante para o entendimento dos processos de corrosão, pois é por meio da superfície que o material interage com o meio ao qual está exposto.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Identificar através de técnicas microscópicas, a ocorrência ou não, de processo corrosivo nos aços AISI 316 e AISI 1020 ocasionado por petróleos e seus *blends* oriundos da camada pré-sal com diferentes características físico-químicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar por microscopia a superfície do aço AISI 316 e AISI 1020;
- Verificar o tipo de corrosão encontrada no aço diante da exposição aos petróleos e *blends*;
- Identificar o perfil da corrosão no aço AISI 316 e AISI 1020 por petróleos com diferentes características físico-químicas, *blends*, e seus respectivos óleos originais;
- Analisar se os *blends* de petróleo reduzem os efeitos corrosivos em AISI 316 e AISI 1020

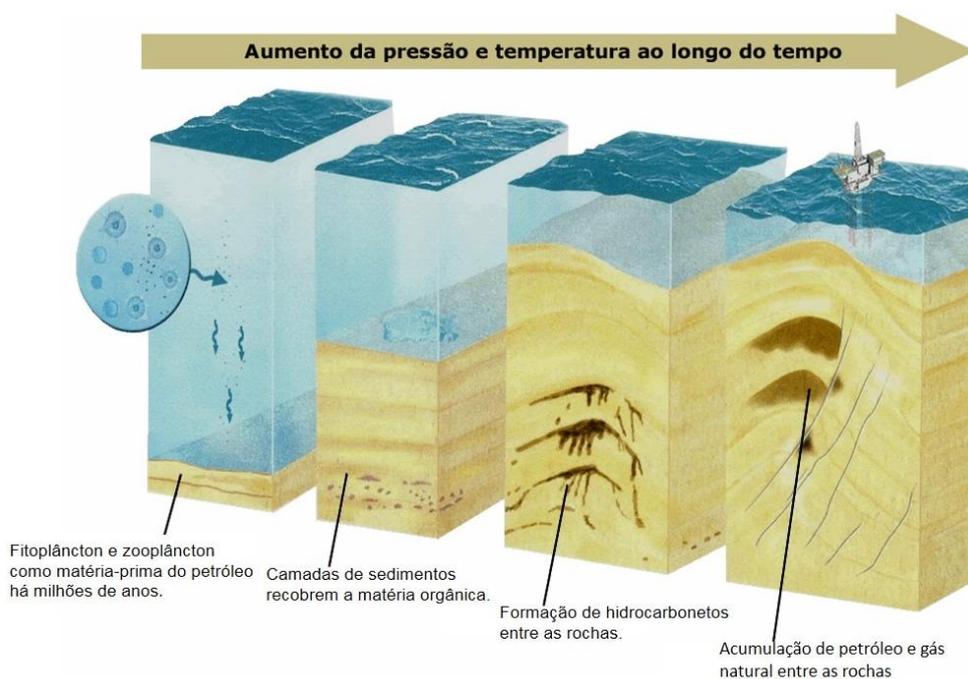
3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 PETRÓLEO

O petróleo ou óleo bruto, como também pode ser denominado é uma das matérias primas mais consumidas pelo homem, a sua utilização se estende desde a antiguidade (betume) até os dias atuais. O óleo é usado como uma das principais fontes de energia para o setor industrial, aquecimento e transporte, além de fomentar a indústria petroquímica para a produção de plásticos, polímeros e outros (RIAZI, 2005).

A sua origem provém do acúmulo da decomposição de matéria orgânica animal e vegetal, quando associados ao tempo e ao gradiente geotérmico (SIMANZHENKOV e IDEM, 2003). Durante milhões de anos, este depósito de matéria orgânica em combinação com as rochas sedimentares, que por sua vez, são derivadas de detritos de outras rochas pré-existentes, ao passar por alterações constantes em razão da temperatura e pressão formam bacias sedimentares onde se encontram o petróleo e o gás natural. A formação do petróleo ao longo de milhões de anos é ilustrada na Figura 1.

Figura 1 - Formação do petróleo e gás natural há milhões de anos.



Fonte: Universidade Federal da Bahia, (2015).

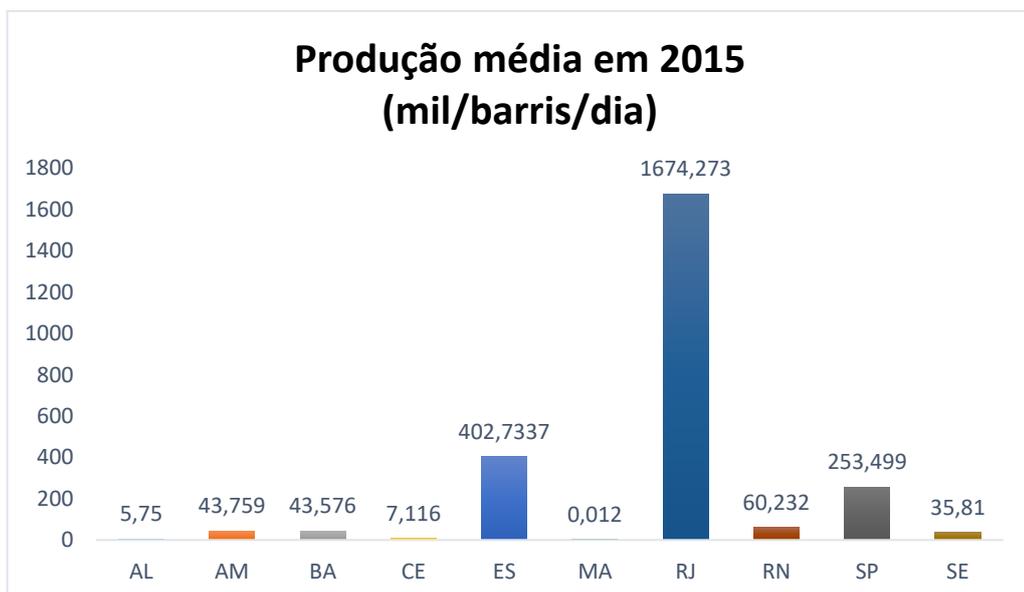
3.1.1 O Pré-sal

Com área total de 149.000 km², a província pré-sal é a camada rochosa que se encontra abaixo da camada de sal, que teve sua gênese antes (“pré”) da camada de sal. Um polígono que se aproxima a 800 km de extensão por 200 km de largura, localizado entre os litorais do Espírito Santo e Santa Catarina. As jazidas dessa província se encontram a 300 km da região sudeste do país, concentrando cerca de 58,2% do Produto Interno Bruto (PIB – soma de toda a produção de bens e serviços do país) (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2017).

No início do segundo milênio, o petróleo produzido no estado era majoritariamente oriundo de campos em terra firme. Com a descoberta de poços do pré-sal, a situação inverteu-se. A grande maioria do petróleo agora advém de campos do fundo do mar. As descobertas no pré-sal, estão entre as mais relevantes do mundo na última década (PETROBRAS, 2017).

Segundo o comparativo da produção por estados divulgado pelo Boletim Anual de Exploração de Petróleo e Gás, o Espírito Santo é o segundo maior produtor do Brasil no *ranking* nacional (Figura 2) (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016).

Figura 2 - Comparativo da produção por estados produtores de petróleo e gás.



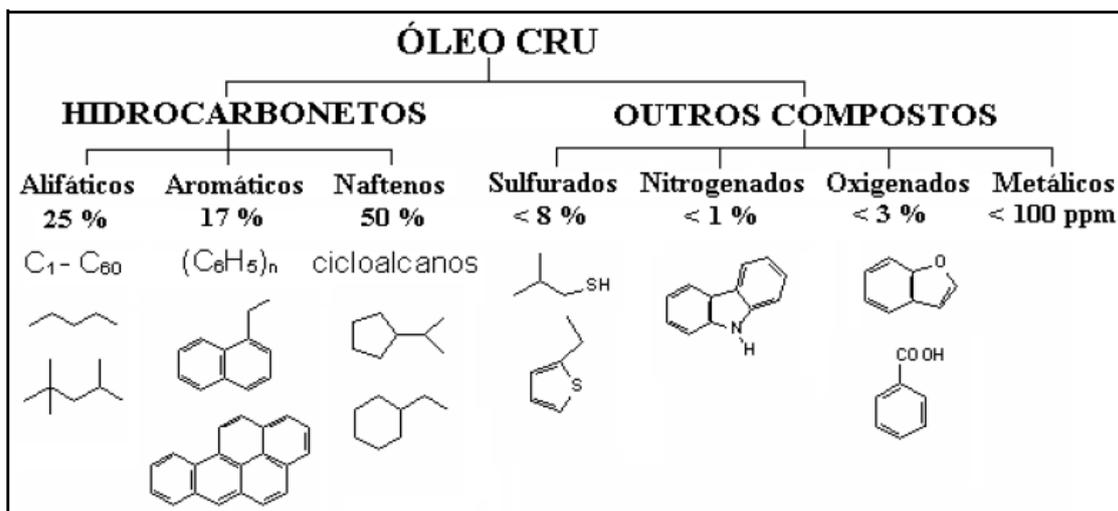
Fonte: Ministério de Minas e Energia, (2016).

Além da grande lâmina de água e sal que juntas somam cerca de 5 km, um dos grandes desafios da exploração do pré-sal está no monitoramento e controle da corrosão dos equipamentos de natureza metálica utilizados na exploração e nas demais etapas da cadeia de produção do óleo que possuem altos teores de sais e acidez (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2017). Fatores como os citados podem promover e/ou potencializar a ocorrência dos eventos corrosivos.

3.1.2 Composição química do petróleo

O petróleo constitui-se de uma mistura de hidrocarbonetos e, em menores proporções de compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metais pesados. Para tanto, é necessário que existam elementos essenciais como carbono (80 a 90%), hidrogênio (10 a 15%), enxofre (5%), oxigênio (4%), nitrogênio (2%), e elementos traço como níquel e vanádio (SPEIGHT, 2001). A mistura complexa a qual forma o petróleo pode ser classificada em quatro grupos: hidrocarbonetos saturados (cíclicos, parafinas e naftênicos), hidrocarbonetos aromáticos, asfaltenos e resinas (TISSOT e WELTE, 1984). O esquema da Figura 3 apresenta a composição média do petróleo em relação com as classes de compostos, e alguns exemplares que representam cada classe (HUNT, 1999).

Figura 3 - Composição química média do petróleo.



Fonte: Hunt, (1999)

3.1.3 Hidrocarbonetos

O nome hidrocarbonetos é utilizado para designar moléculas constituídas apenas de carbono e hidrogênio. Segundo SPEIGHT (2002), os hidrocarbonetos presentes no petróleo bruto são repartidos em três grupos: aromáticos, parafínicos e naftênicos.

-Aromáticos (referentes ao petróleo) abrangem todos os hidrocarbonetos contendo um ou mais anéis benzênicos existentes na estrutura do composto.

-Parafinas incluem alcanos ramificados e não-ramificados.

-Naftênos é uma definição específica para a indústria do petróleo que faz referência aos hidrocarbonetos cíclicos (alcanos).

Apesar de não ser diretamente derivado da composição, os termos frequentemente usados como: petróleo leve e pesado, doce e ácido fornecem terminologias adequados para descrever óleo e conseqüentemente sua qualidade e valor. O petróleo leve por exemplo, é geralmente rico em componentes de baixo ponto de ebulição e moléculas cerosas, enquanto, que o petróleo convencionado como pesado, contém maiores proporções de compostos com maior ponto de ebulição, mais compostos aromáticos e maiores quantidades de heteroátomos presentes no referido óleo. O petróleo pesado é mais viscoso que o petróleo convencional e exige métodos sofisticados de recuperação, diminuindo portanto seu valor comercial (SPEIGHT, 2002).

3.1.4 Compostos polares

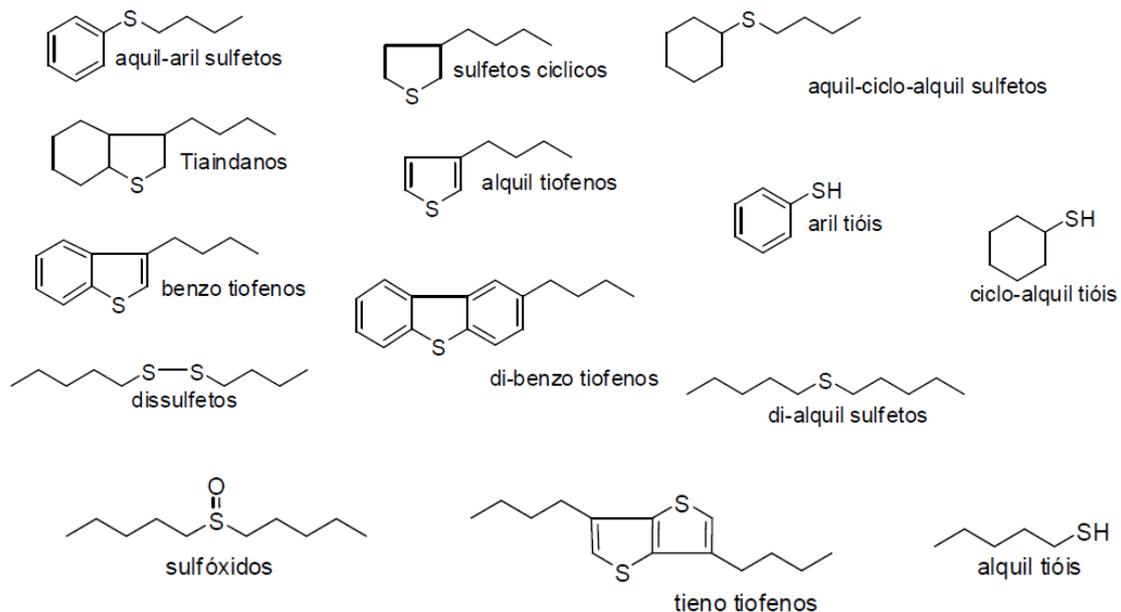
São heterocompostos que possuem um ou mais heteroátomos (N, S e O) em ligação com carbono e hidrogênio, são chamados de compostos polares (GARY; HANDWERK, 2001). Estes compostos têm correspondido a objetos de estudo, devido a sua presença e grandes implicações na indústria do petróleo (ALTGELT; BODYSZYNSKI, 1994).

Compostos nitrogenados são classificados em básico e não básicos. Dentre os compostos básicos estão as piridinas, quinolinas, indolinas, e não básicos os pirróis, indóis e carbazóis. O comparecimento destes compostos pode ser responsável pelo envenenamento de catalizadores usados no procedimento de craqueamento do

petróleo e também na síntese de íons CN^- , os quais são tóxicos e favorecem o processo de corrosão (BAPTISTA; CORREA; FERREIRA, 2002).

Compostos de enxofre (Figura 4) são altamente relevantes dentre os compostos heteroatômicos presentes no petróleo, dentre eles pode-se citar os tiofenos, sulfetos, dissulfetos, tióis, entre outros (SIMAS, 2010). Geralmente são termicamente instáveis e se convertem por craqueamento a hidrocarbonetos mais leves, H_2S e mercaptanas, que prejudicam a qualidade do petróleo. Compostos sulfurados tornam o petróleo mais tóxico, corrosivo, além de serem favorecedores da poluição ambiental (SPEIGHT, 2001).

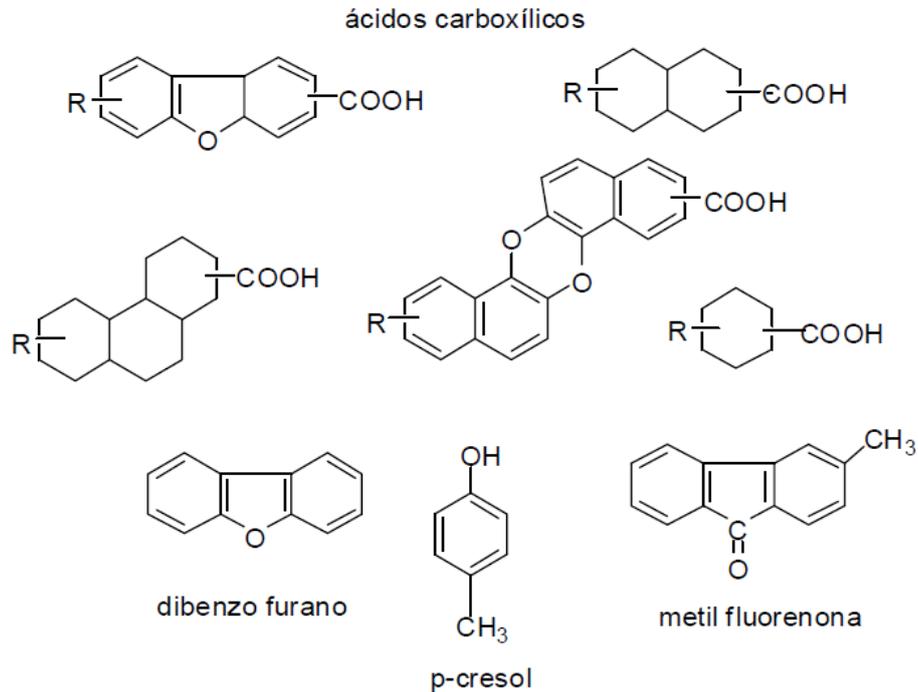
Figura 4 - Exemplos de alguns compostos de enxofre encontrados no petróleo.



Fonte: Simas, R.C., (2010).

Por fim, os compostos oxigenados (Figura 5) entre outros pode-se citar, álcoois, ésteres, éteres, cetonas, ácidos carboxílicos. Este último deve-se atribuir maior atenção, pois tornam o petróleo mais corrosivo (PIEHL, 1988).

Figura 5 - Apresentação de compostos nitrogenados presentes no petróleo.



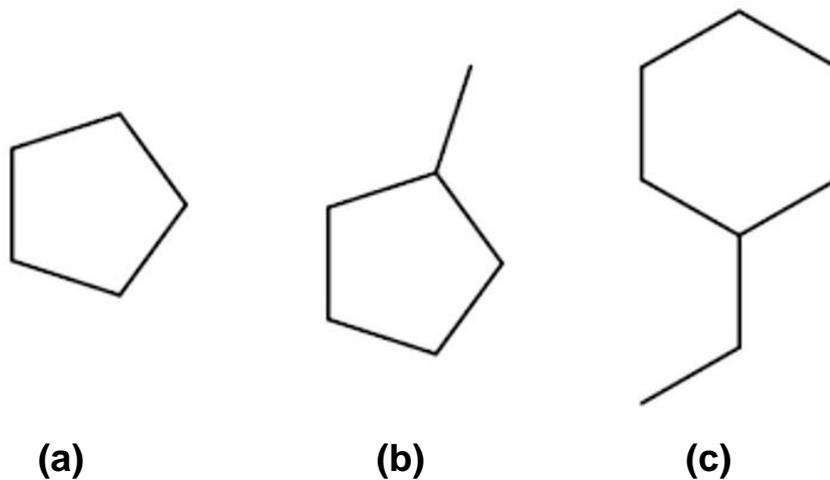
Fonte: Simas, R.C., (2010).

3.1.5 Ácidos Naftênicos

A corrosão por NAs foi observada pela primeira vez em 1920 (DERUNGS, 1956; GABETTA *et al.*, 2003;). NAs são ácidos carboxílicos, que incluem uma ou mais estruturas de anéis saturados. Todavia esta nomenclatura tornou-se comum para representar a variedade de ácidos orgânicos petrogênicos (HEADLEY *et al.*, 2012). Uma ou mais destas estruturas são fundidas de ciclopentano e/ou ciclohexano, podendo ser alquilados. Todavia, existem ácidos acíclicos que juntamente fazem parte deste grupo de compostos (BRIENT *et al.*, 1995; JOHN *et al.*, 1998; FAN, 1991; DIZIDIC *et al.*, 1988), além de ácidos como dicarboxílicos ou contendo anéis aromáticos, estes, geralmente em pequenas quantidades (GUTZEIT, 1977; LAI *et al.*, 1995).

Abaixo é apresentada a estrutura dos NAs (Figura 6), que podem se dispor em três tipos de estruturas:

Figura 6 - Compostos naftênicos. (a) ciclopentano, (b) metilciclopentano e (c) etilciclohexano.



Fonte: Riazi, (2005).

Os NAs originam-se da degradação dos hidrocarbonetos promovidos pela ação de bactérias presentes no óleo cru (GRUBER *et al.*, 2012). A ação da biodegradação é citada como responsável pelo aumento de componentes ácidos e pelo ataque aos hidrocarbonetos parafínicos (HUNT, 1979). Esses ácidos são líquidos viscosos e apresentam grande variedade de tamanho e estrutura (HUNT, 1979; SISCO *et al.*, 1982; KIRK-OTHMER, 1981).

NAs são constituintes naturais do petróleo bruto, e sua ocorrência, se dá por todo o mundo. Predominantemente, sua maior concentração está vinculada a óleos imaturos, pesados e águas residuárias geradas no processo de extração do betume (GRUBER *et al.*, 2012). A percentagem em que eles aparecem é cerca de 2 - 3 % em peso total do óleo, variando de acordo com sua origem e formação, e são considerados atualmente, como um dos principais fatores responsáveis pelo problema da corrosão (PIEHL, 1988).

Todavia, sabe-se que a acidez do petróleo não é exclusivamente ocasionada pelos NAs, mas sim por todos os compostos de caráter ácido presentes na matriz oleaginosa ou aqueles que podem intensificar a corrosão (HEADLEY, 2009). Estudos anteriores mostraram que o nitrogênio, enxofre e compostos aromáticos também são grandes contribuintes para a acidez e agressividade corrosiva do petróleo (LAREDO *et al.*, 2004).

Algumas ações têm por finalidade reduzir os efeitos provocados pela presença de NAs nos diferentes tipos de petróleo, tais como (JAMBO e FOFANO, 2009):

- Extração dos NAs
- Neutralização
- Mistura (“Blending”)
- Injeção de Inibidores de Corrosão
- Seleção de Materiais

Por conseguinte, misturas e a seleção de materiais são práticas corriqueiras na indústria do petróleo. Uma vez, que se torna indispensável realizar previsões relativas à agressividade como através de valores físico-químicos nos materiais construtivos dos equipamentos de uma planta, a exemplo do aço inox AISI 316 e carbono AISI 1020.

3.1.6 Número de acidez total (NAT)

O teor de ácidos do óleo cru ou de seus derivados é determinado através da titulação com KOH, obtendo-se dessa forma um índice que pode ser indicativo de atividade corrosiva da amostra em questão (CAMPOS, 2015). O Número de Acidez Total (NA), representa índice de acidez ou número de neutralização dado pela American Society for Testing and Materials (ASTM) numericamente em miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar a acidez de um grama de petróleo ou derivados (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS_D 664-11a, 2011). Basicamente, é uma medida de todos os componentes ácidos, incluindo os compostos de enxofre e NAs (FUHR et. al., 2007). Se a taxa de for superior a $0,5 \text{ mg de KOH}^{-1} \text{ g}$, o petróleo é considerado ácido (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS_D664-09).

A indústria petrolífera geralmente utiliza a análise do NAT de um óleo bruto como parâmetro de corrosividade, embora tal fato não tenha sido comprovado (KANE; CAYARD, 2002). Costumeiramente, petróleos com baixos valores de NAT foram estimados como “seguros” para o processamento envolvido nas refinarias. Ao contrário, aqueles acima do limite estabelecido foram desprezados pelo mercado com o passar dos anos (KANE; CAYARD, 2002).

Petróleos brutos com valores de NAT acima de $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$ tem sido considerados corrosivos (DETTMAN *et al.*, 2010). Contudo, a experiência comercial já mostrou que, embora este parâmetro (NAT) possa ser suficiente para fornecer uma indicação se um dado óleo pode ou não ser corrosivo, é um pobre referencial quantitativo da gravidade esperada de corrosão. Foi observado que óleos brutos com valores consideravelmente baixos de NAT eram por vezes equivalentes no comportamento corrosivo com outros óleos com valores elevados de NAT. Enquanto, igualmente contraditório, outros petróleos com altas taxas de NAT têm sido menos corrosivos (LAREDO *et al.*, 2004).

Apesar desta incoerência, o NAT estabeleceu-se como uma especificação a respeito do óleo para extratores e refinadores de petróleo. Altas taxas de NAT comumente tendem a ser depreciadas e resultar em baixos preços. Estima-se que cada unidade de NAT equivalha a uma depreciação de US\$ 0,50 no valor de mercado do petróleo (FUHR *et al.*, 2007).

3.1.7 Teor de enxofre

Compostos sulfurados estão entre os mais importantes contaminantes do petróleo, e sua concentração total costuma variar dentro dos limites de 0,1 a 3% (m/m), dependendo da origem do óleo (SCHULZ *et al.*, 1999).

Ainda que estes compostos estejam presentes em várias estruturas, as condições durante a formação e maturação de um poço podem propiciar a existência preferencial de algumas formas. Também, a variedade de compostos de enxofre deve-se a grande capacidade deste de fazer ligações químicas (SPEIGHT, 2002).

Compostos de enxofre acabam por exercer influência sobre a corrosão naftênica, tornando-se uma das principais causas do processo de desgaste em unidades de refino. O desgaste corrosivo está associado com a presença de NAs, todavia, sua ação corrosiva é diretamente influenciada pela presença de enxofre no óleo (ALMEIDA, 2014). A exemplo da relação descrita, Jayaraman e seus pesquisadores (1986) ao estudarem um petróleo indonésio leve, com NAT 0.5 mg KOH / g e um

petróleo nigeriano de NAT ~ 0,3 mg KOH / g com teor de enxofre de 0,24% observaram corrosão significativa para este último quando comparado ao óleo indonésio, demonstrando que o teor de enxofre influencia no processo corrosivo. Slavcheva e seus pesquisadores (2013), também relataram que óleos com números de ácido total idênticos substancialmente diferem em corrosividade e, portanto, a avaliação de corrosão nos processos industriais dadas apenas pelo NAT são insuficientes.

Os processos erosão-corrosão em amostras de aço Q235 e 5Cr1 / 2Mo em contato com óleo contendo NAs e (ou) compostos de enxofre foram estudados por Qu *et al.*, (2007). Os processos foram destinados a imitar as condições de processamento do óleo em alta temperatura na indústria, avaliando a influência do NAT e do enxofre no processo corrosivo. Os autores apontaram que a formação de filmes na superfície do aço no caso da ação simultânea entre NAs e compostos de enxofre no metal são um fator bastante significativo no mecanismo da corrosão.

Por sua vez, Machado *et al* (2006), estudaram sobre a influência do petróleo pesado nacional na corrosão dos aços inoxidáveis AISI 444 e AISI 304 em condições simuladas de operação de refinação. Os autores observaram, também que compostos de enxofre interferiram na corrosão após tratamentos térmicos no aço em três níveis de temperatura (200, 300 e 400 ° C).

Yéperéz (2005) investigou a influência de compostos sulfurados na corrosão por NAs e propôs a reação que é aceita para demonstrar essa relação, esta, será descrita à frente. Entretanto, há pouca compreensão da natureza dos filmes que se formam nas superfícies do aço durante a fase de corrosão naftênica, apontando para um mecanismo de corrosão operacional ainda não definitivamente identificado (RIOS *et al.*, 2016).

3.1.8 Gravidade API

O grau API é uma escala hidrométrica preparada pelo *American Petroleum Institute* – API, em associação com a *National Bureau of Standards*, empregada para medir a densidade relativa do petróleo. Conforme essa escala quanto maior a densidade do

petróleo menor será sua gravidade API e quanto menor a densidade do óleo maior será a gravidade (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS_D7042, 2004).

O grau do óleo é calculado pela equação (1):

$$\text{API} = (141,5d60) - 131,5 \qquad \text{Equação (1)}$$

3.1.9 Viscosidade

A fundamental propriedade física usada para delinear a resistência ao fluxo de um líquido é a viscosidade. Esta é considerada também uma importante propriedade a ser determinada no óleo. A viscosidade absoluta é definida como a força por unidade de área requerida para manter um fluido em velocidade constante em um determinado espaço (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS_D7042, 2004).

A aferição desta propriedade reológica permite prever o comportamento de escoamento do petróleo durante a etapa de produção, bem como dimensionar os equipamentos relacionados às atividades de transferência e processamento (RAJAGOPAL *et al.*, 2007). A medida do parâmetro pode ser afetada por variáveis como composição do sistema, pressão, temperatura, taxa de cisalhamento, pelo tempo e campo elétrico (MERIEM-BENZIANE *et al.*, 2012)

3.2 AÇOS

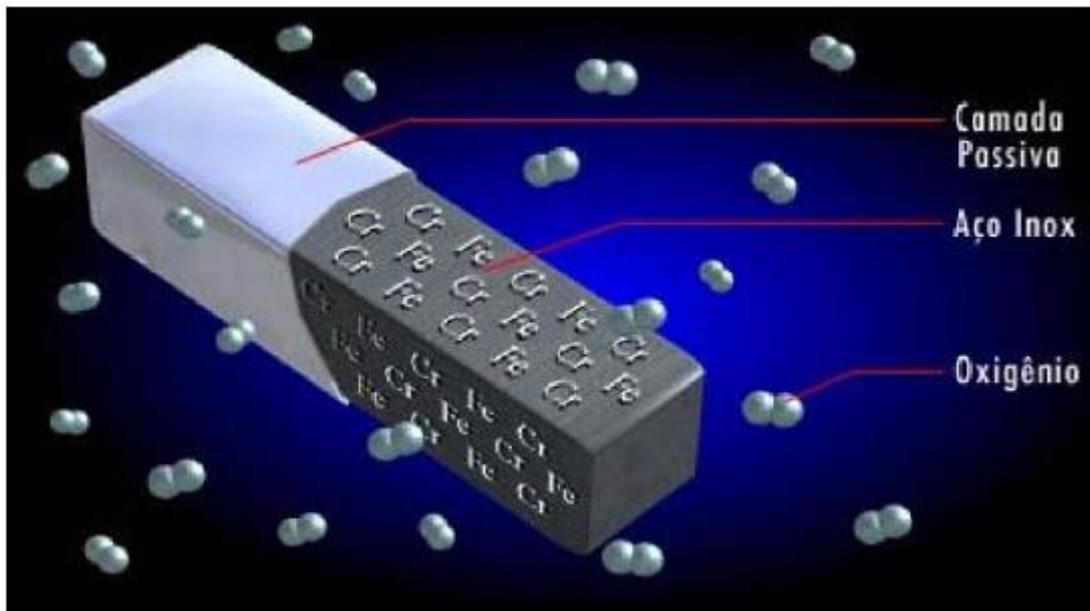
3.2.1 Aço Inoxidável 316

Os aços inoxidáveis pertencem a um dos grupos de aços mais produzidos. Contudo, apresentam custo mais elevado em relação ao aço carbono, isso devido ao seu alto teor de liga (LIPOLD e KOTEC, 2005). Apesar do alto custo, os aços inoxidáveis como o AISI 316, oferecem vantagens na engenharia como a boa resistência à corrosão na maioria dos ambientes, boa ductilidade e tenacidade, além de conformabilidade e soldabilidade, o que favorece para a redução de custos totais em relação aos outros tipos de aços inoxidáveis (LIPOLD e KOTEC, 2005).

Os aços inoxidáveis classificados como austeníticos são ligas de Fe-Cr-Ni e apresentam em seus constituintes uma porcentagem de cromo de 17% a 20% e de níquel, de 11% a 14% (LIPOLD & KOTEC, 2005). Esse grupo apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada), contendo altos teores de elementos estabilizantes da fase austenita, como o níquel e o manganês que são magnéticos (MESSANO, 2007). A existência de íons que possuam muito menos reatividade em complexação com íons de Fe, como Cr, Ni, Mn e Mo em aços AISI 316, proporcionam melhoria na qualidade da superfície do metal (WU *et al.*, 2006).

Um dos modos de se melhorar a resistência à corrosão nesse grupo de aços inoxidáveis, é alterando a composição química por meio da adição de elementos, tais como: o molibdênio (que é o elemento característico do AISI 316) e o nitrogênio, pois estes elementos aumentam à resistência a corrosão por *pitting*, quando em meios agressivos contendo o ânion cloreto (RAMÍRIZ, 2011). A Figura 7 apresenta a camada de passivação em uma amostra de aço inoxidável.

Figura 7 - Esquema de camada passivadora em uma amostra de aço inoxidável.



Fonte: Associação Brasileira do Aço Inoxidável, (2016).

3.2.2 Aço Carbono AISI

O aço é uma liga de ferro com Carbono, contendo ainda outros elementos químicos. Nos aços, o teor de carbono encontra-se entre 0,08 e 2,0% (CORTE, 2008), além de

outros elementos residuais como fósforo, manganês, enxofre, silício, cromo considerados impurezas do processo de fabricação (RIBAS, 2005). O teor dos elementos de liga são dosados conforme o uso e aplicação a que se destina um tipo de aço. Quando os elementos dominantes na liga são apenas ferro e carbono, a mesma recebe o nome de aço-carbono (CORTE, 2008).

Segundo CORTE (2008), o aço carbono 1020 é utilizado por, pelo menos, 80% de todos os constituintes nas usinas petroquímicas e refinarias, devido ao baixo custo, sua pronta disponibilidade e facilidade na fabricação. Há um esforço feito para a utilização do aço carbono, mesmo que alterações nos processos sejam necessárias para obter um serviço satisfatório a partir do aço AISI 1020. A redução das temperaturas no processo industrial, ou ainda a injeção de aditivos com o objetivo de reduzir os potenciais problemas de corrosão em aço carbono são exemplos dessas alterações.

Em refinarias, tambores de separação, torres de fracionamento, trocadores de calor, tanques de armazenamento e a maioria das tubulações e dutos geralmente são construídas em aço carbono (CORTE, 2008). Apesar de existirem aços mais resistentes à corrosão (inoxidáveis), os aços a carbono são frequentemente utilizados na indústria petrolífera, devido ao seu menor valor monetário comparado a estes. A boa aplicação e o valoramento deste aço são as justificativas basais para seu amplo uso na indústria do petróleo, ainda que ele seja mais passível de corrosão por cloretos, e NAs (FRAUCHES *et al.*, 2014).

3.3 CORROSÃO

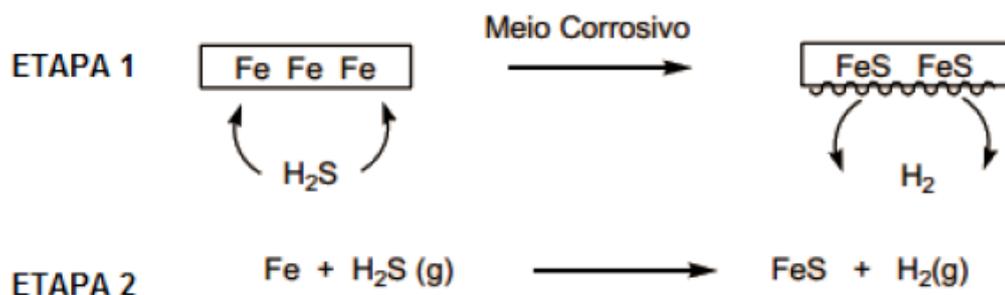
Define-se o termo corrosão como a reação do metal com os elementos do seu meio, na qual há conversão para um estado não metálico (NUNES, 2007). Entretanto, a corrosão não se restringe apenas a metais, ela também pode ocorrer em materiais cerâmicos e poliméricos causando sua deterioração, pode estar ou não alinhada a esforços mecânicos e ocorre por ação química ou eletroquímica (GENTIL, 1970; BARDAL, 2004).

Atribui-se os problemas de corrosão às mais diversas áreas, transtornos dessa natureza são gerados nas indústrias petroquímica, naval, construção civil, automobilística, odontológica, medicina entre outras (FERRANTE, 2002). Em especial, na indústria do petróleo, há grande incidência de perturbações associadas à processos de corrosão, que podem ocorrer desde a extração do óleo, estendendo-se durante o transporte, refino e até a estocagem do produto final (CARDOSO *et al.*, 2005).

Quanto ao mecanismo de ação, sabe-se que os processos corrosivos se manifestam por meio de reações irreversíveis (GEMELLI, 2001). A corrosão de natureza química pode ocorrer em um material metálico ou não, em temperaturas elevadas, por vapores ou gases e em ausência de umidade (MAZZINI, 2009).

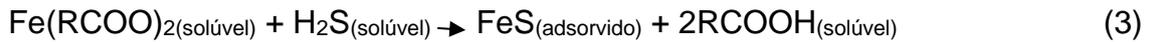
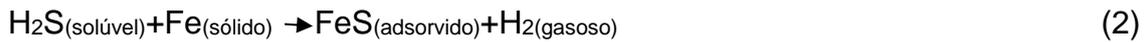
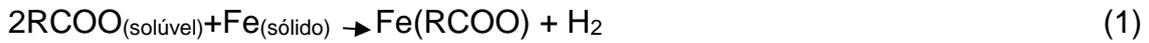
Na superfície do metal quando exposta ao meio de ataque, pode-se formar uma película que, dependendo do metal, das condições e do meio em que acontece a reação, pode até mesmo apresentar propriedades protetoras bloqueando parcialmente ou por completo as reações posteriores no meio agressivo (PONTE, 2007; MOURA, 2009). Quando parcialmente, as propriedades da película formada determinam a velocidade da reação (GENTIL, 2011). A Figura 8 exemplifica de maneira simplista uma placa de ferro reagindo com a molécula de sulfeto de hidrogênio (H_2S), em um ambiente seco sem umidade. Nota-se que na primeira etapa acontece a adsorção do gás H_2S na superfície da placa. Na etapa subsequente ocorre a reação, e forma-se uma película de sulfeto ferroso (FeS) ou também chamado de sulfeto de ferro (MOURA, 2009).

Figura 8 - Exemplo mecanismo de corrosão química.



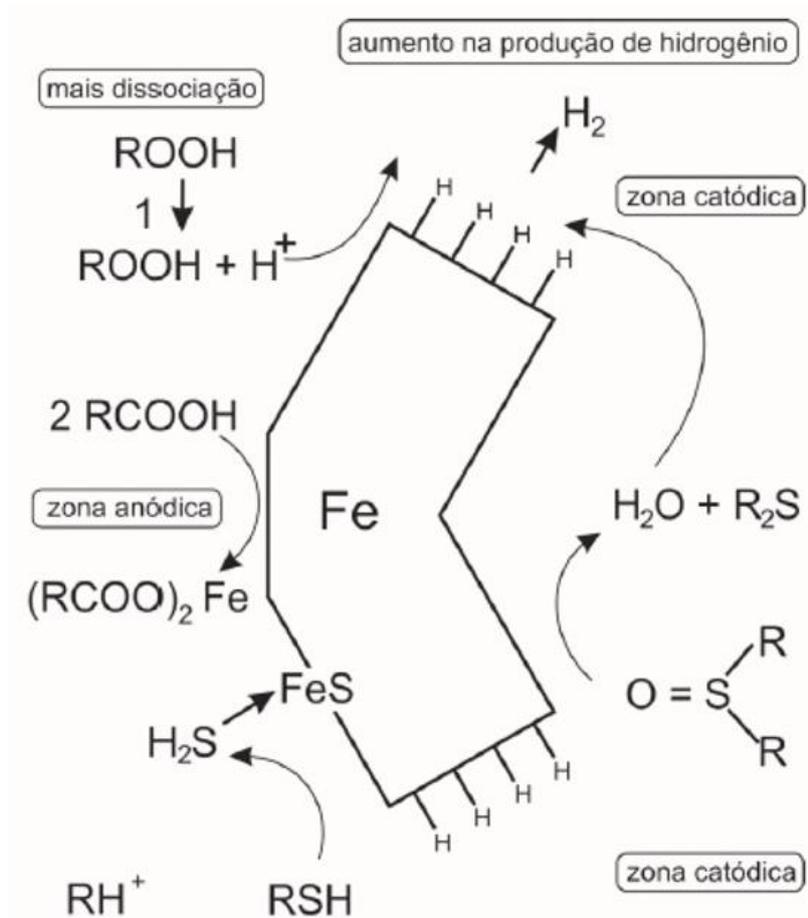
Fonte: Moura, (2009).

Quando na presença de enxofre, a corrosão promovida por NAs contidos no petróleo se dá de acordo com as seguintes reações que ocorrem simultaneamente:



A reação (1) é o ataque direto dos NAs, RCOOH, presentes no petróleo ao revestimento de aço. (2) é responsável pela corrosão do sulfeto de hidrogênio, H₂S. Como produtos da corrosão, o naftenato de ferro, Fe(ROO)₂, é bem solúvel nos óleos e o sulfeto de ferro, FeS, cria uma película que pode ter características protetoras sobre a superfície metálica através da reação (2). Na reação (3), o naftenato de ferro dissolvido interage com sulfeto de hidrogênio para regenerar os NAs novamente, e produzir sulfeto de ferro que se precipita no óleo, afetando sua qualidade (ZEINALOV et. al., 2008). Este mecanismo pode ser detalhado através da Figura 9 (GRUBER et. al., 2012).

Figura 9 - Provável mecanismo de ativação e/ou passivação da corrosão naftênica.



Fonte: Gruber et. al., (2012).

Anteriormente, existiam algumas dificuldades para diferenciar se as corrosões observadas eram provocadas devido aos NAs ou à presença de enxofre. Atualmente, sabe-se que este tipo de corrosão por NAs está associado principalmente ao NAT, bem como, sua relação com o teor de enxofre e a temperatura (LAREDO et. al., 2004).

Recentemente, Hass *et al* (2014) estudaram a influência do NAT – 0,5; 1,5; 2,5 mg KOH / g - e temperatura - 25 ° C, 65 ° C e 120 ° C na corrosão naftênica em aço AISI 316, usando uma mistura de óleo mineral e NAs em função do tempo de 0-600 min.

Foi observado ao logo do experimento que, quando a temperatura ou o NAT aumentavam, a susceptibilidade do aço AISI 316 à corrosão geral e a incidência de corrosão localizada também aumentavam. A maioria dos estudos na literatura são realizados a temperaturas elevadas (DIAS *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2012; FREITAS

et al., 2013), porém, é importante a investigação de possíveis processos corrosivos à temperatura ambiente.

3.3.1 Formas de corrosão

Convenientemente, a corrosão é classificada segundo a forma que ela se apresenta. Baseada na aparência do metal corroído, essa classificação considera as diferentes causas e mecanismos no ataque à superfície da peça. A caracterização de acordo com a morfologia auxilia no esclarecimento do mecanismo e na obtenção de medidas adequadas de proteção (TORRES, 2001; FRAUCHES *et al.*, 2014). Existem medidas protetivas de variadas naturezas para inibição da corrosão, estas, são geralmente aplicados sobre metais e ligas objetivando proteger a superfície contra a corrosão (ANDREATTA *et al.*, 2012), todavia, esses inibidores dificilmente fornecem cobertura integral por tempo indeterminado. Sendo assim, as principais formas de corrosão são segundo Gentil (2011); Nunes (2007):

Corrosão uniforme: ou generalizada, é comum em metais que não originam película protetora. O processo corrosivo se dá de maneira aproximada em toda a superfície atacada.

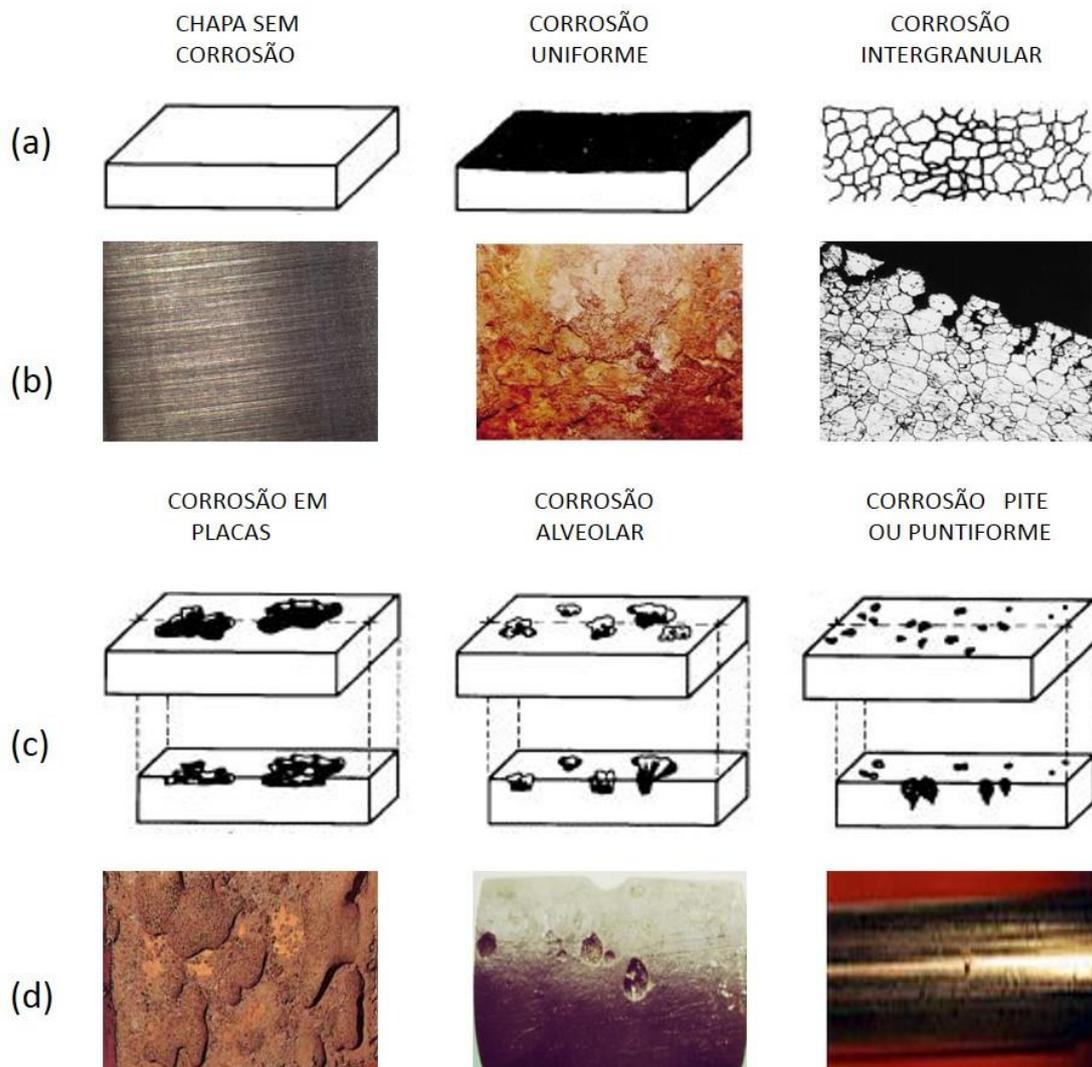
Corrosão por placas: ocorre um desprendimento progressivo de placas formadas por produtos de corrosão. Comumente observada em metais que formam inicialmente película protetora, mas estas ao se tornarem espessas, rompem e perdem a aderência, deixando o metal susceptível a novos ataques. Este fenômeno costumeiramente acontece em regiões e não em toda a extensão do corpo.

Corrosão alveolar: desgaste local com aspecto de crateras. O processamento da corrosão promove sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos na superfície metálica. É comum em metais que formam películas semi-protetoras.

Corrosão por *pitting*/pite: desgaste intenso e localizado. Normalmente apresentam cavidades com profundidade maior do que seu diâmetro, e forma angulosa do fundo. Geralmente ocorre em metais formadores de película protetiva que comumente são passivadas. Estas são destruídas em pontos localizados pela ação de certos agentes agressivos, os quais tornam-se ativos, promovendo corrosão intensa.

Corrosão intercrystalina ou intergranular: acontece entre os grãos da rede cristalina do metal, ocasionando perda das propriedades mecânicas, e podendo fraturar quando requisitado por esforços mecânicos. A Figura 10 ilustra os tipos morfológicos de corrosão.

Figura 10 - Ilustração dos tipos de classificação morfológica da corrosão. As imagens correspondentes a (a) e (c) apresentam esquemas, e (b) e (d) fotografias e micrografias das diferentes formas de corrosão.



Fonte: Adaptado de GENTIL, (2011).

3.4 SUSTENTABILIDADE

O conceito de sustentabilidade é inteiramente novo e compreende admitir que a Terra não seja tão grande e ilimitável como acreditávamos. Ela não pode suportar indeterminadamente os efeitos das atividades antrópicas (VILCHES *et al.*, 2012). Todas as atividades humanas estão relacionadas em diferentes graus, com ambientes naturais. Esse relacionamento entre os sistemas natural e humano são dinamicamente conectados e interdependentes tornando-os coadaptados, com recíprocas reações (DALE; NEWMAM, 2005). Por esse motivo, conhecimentos atrelados a problemas ambientais devem ser considerados como importantes fatores que venham a auxiliar no desenvolvimento de técnicas e processos sustentáveis (ARAÚJO; PEDROSA, 2014).

Não por acaso, a corrosão tem sido atrelada diretamente a sustentabilidade. Como exemplo dessa abordagem, pode-se citar em 2010 a reunião intitulada: “Advances in Corrosion Science for Lifetime Prediction and Sustainability” sediada no The Ohio State University in Columbus, em Ohio. Apenas nesta reunião houve participações de 153 conferencistas de 29 países (FRANKEL; BUCHHEIT, 2011), o que caracteriza o interesse e envolvimento global no assunto. No caso de refinarias de petróleo e petroquímicas, o estudo dos processos de corrosão tem um papel primordial, uma vez que aproximadamente 50% das falhas de materiais usados nestes setores são associadas diretamente a corrosão (RESTREPO *et al.*, 2009). O rompimento de um oleoduto pode ocasionar danos irreparáveis ao meio ambiente, além de prejuízos econômicos facilmente convertidos em bilhões de dólares (RIOS, 2011). Diante do exposto, a relevância do estudo da corrosão está em evitar os danos causados por processos corrosivos, relacionados dentre várias outras causas a vazamentos e derramamentos de produtos, com sua conseqüente perda, acidentes com incêndios no caso de inflamáveis e danos ao meio ambiente (NUNES, 2007).

O ataque de agentes corrosivos na indústria do petróleo causa enormes prejuízos em toda a cadeia produtiva, desde a fase de extração até o refino do óleo, sendo que os principais episódios de corrosão se acham nas superfícies metálicas de tubulações, tanques, linhas de dutos, bombas de propulsão e outros instrumentos utilizados tanto no processamento quanto no transporte do óleo bruto (ROBERGE, 1989; BRONDEL

et al., 1994). Apesar de existirem uma vasta gama de estudos sobre corrosão, este mecanismo ainda não foi bem elucidado, requerendo maiores estudos e pesquisas científicas para auxiliar no esclarecimento desse fenômeno na indústria petroquímica e petrolífera. Estudos com esse caráter alinham crescimento industrial, ascensão econômica e segurança ambiental.

3.5 MICROSCOPIA

A função primordial de qualquer microscópio é tornar visível minúsculas imagens ou detalhes, que devido ao seu reduzido tamanho, sejam inviáveis de serem vistas a olho nu. A forma mais usual e antiga é a lupa e, posteriormente, o microscópio óptico, que ilumina a amostra com luz visível ou luz ultravioleta (MARCHI; CASTRO, 2005).

Em 1665, Robert Hooke utilizando um microscópio óptico rudimentar examinou uma secção de cortiça. Percebeu que ela era formada por cavidades poliédricas, às quais receberam a nomeação de células, desvendando um mundo até o momento inimaginável (GALEMBECK et al., 2013). A Inglaterra posteriormente aos experimentos de Hooke deu destaque ao microscópio. Este, passou a ser considerado como instrumento científico, em vez de um instrumento estritamente profissional (BENNETT, 1989). Quanto à microscopia dos materiais seu domínio requereu o desenvolvimento paralelo ao do microscópio clássico, fundamentalmente voltado para a biologia (MANHEIMER, 2002).

Em 1664, Henry Power foi o primeiro microscopista a examinar metais, a associação do microscópio a ciência dos materiais não é novidade. Em 1953, Baker devotou praticamente metade de sua produção "*Employment for the microscopy*" a sais minerais e outros itens inorgânicos (MANHEIMER, 2002).

No ano de 1831 foi constituída uma associação britânica para o Avanço da Ciência, e nesta mesma década surgiu a Sociedade Microscópica de Londres, à qual seu objetivo declarado era "o avanço da ciência e do microscópio" (BENNETT, 1989).

Desde então, a evolução dos microscópios disparou, sendo considerados ferramentas fundamentais para o progresso das fronteiras do conhecimento (GALEMBECK *et al.*, 2013).

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

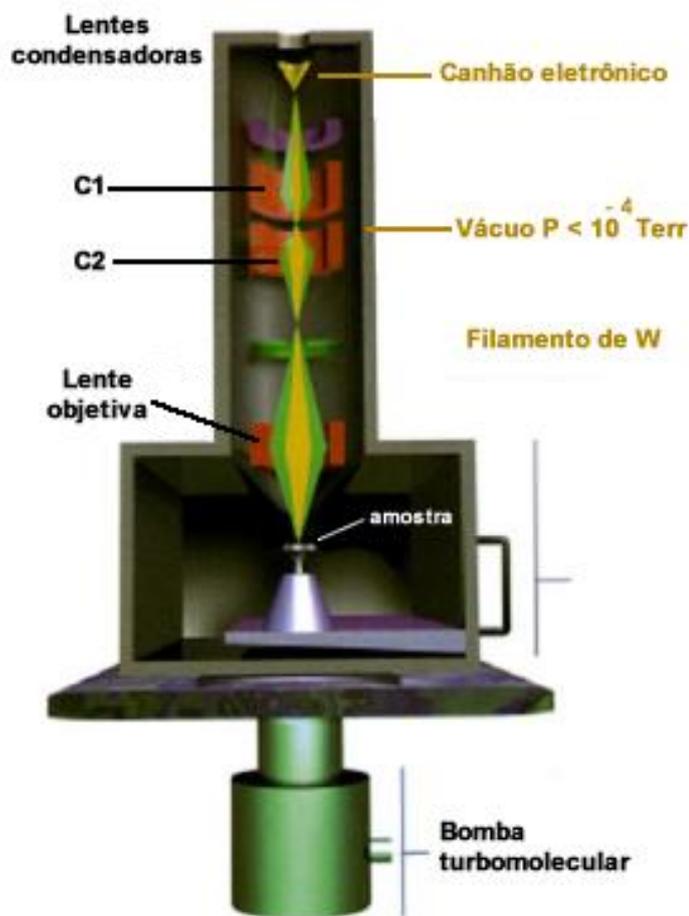
O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um dos mais importantes e versáteis instrumentos disponíveis para observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. Microscópios dessa natureza permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais para a maior parte dos materiais sólidos, enquanto os microscópios ópticos tem o alcance de aumento de 2.000 vezes. O MEV conserva ainda profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas. Este equipamento pode fornecer rapidamente informações sobre a caracterização e morfologia de uma amostra. Sua utilização é comum em odontologia, biologia, farmácia, química, medicina, metalurgia e principalmente no âmbito de engenharia de materiais e outros (DUARTE *et al.*, 2003).

O princípio de trabalho do MEV está em incidir um feixe de elétrons para varrer a superfície do corpo ponto a ponto. Esse feixe é originado por um filamento de tungstênio aquecido, tendo a sua aceleração controlada pela aplicação de uma voltagem normalmente de 1 a 50 KeV. Quando há a interação do feixe de elétron com a amostra ocorre à emissão de elétrons e fótons que são coletados por um detector e convertidos em sinal de imagem (DEDAVID; GOMES e MACHADO, 2007).

Esta técnica de microscopia detecta os elétrons secundários e elétrons retroespalhados emitidos de acordo com o tipo de elétron detectado, dois tipos de imagens podem ser visualizadas. Os elétrons secundários possibilitam identificar o contraste de topografia no objeto. Em regiões mais elevadas da amostra a energia de ionização é maior, permitindo portanto, a maior quantidade de elétrons absorvidos pelo detector. Sendo assim, esses pontos se mostram mais claros na imagem, enquanto as regiões com maior profundidade se apresentam mais escuras. Os elétrons retroespalhados, no entanto, permitem ver o contraste em composição química, diferenciando as várias fases presentes no corpo, as quais se apresentam mais ou menos claras dependendo do valor atômico dos elementos presentes. Em

regiões da amostra onde há a existência de elementos químicos com maior número atômico os elétrons retroespalhados mostram maior energia elástica e, portanto, maior a claridade da imagem obtida, tornando possível observar a distribuição das fases presentes (GEMELLI, 2001). Na Figura 11 é possível visualizar o esquema de um MEV convencional.

Figura 11 - Esquema de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).



Fonte: Melo, (1999).

3.5.2 Microscópio de Força Atômica (AFM)

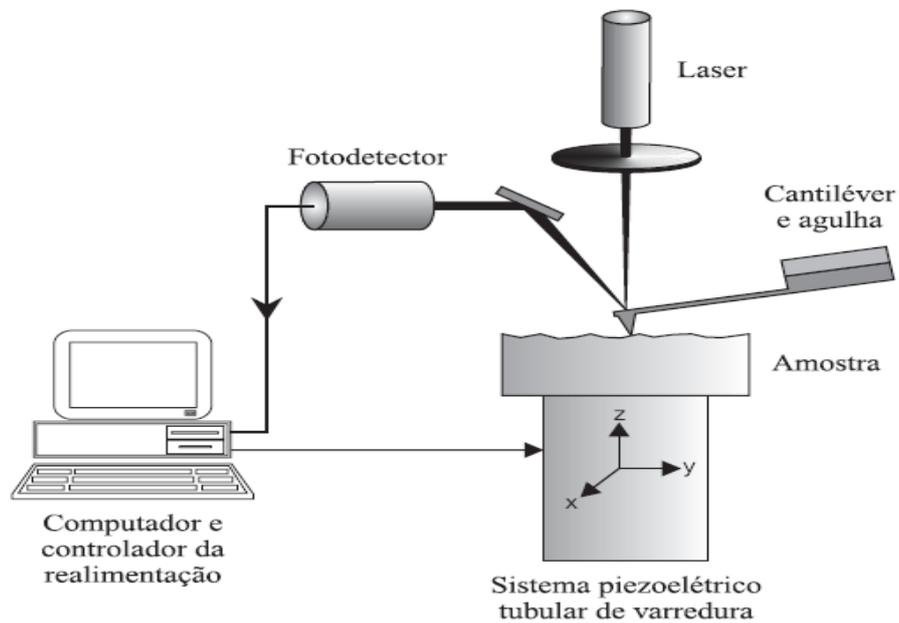
As últimas décadas assistiram a invenção e avanço da microscopia de varredura por tunelamento (do inglês *Scanning Tunneling Microscopy* - STM) e de força atômica AFM. No ano de 1986, os criadores do STM, os cientistas Binnig e Rohrer receberam o prêmio nobel de física pelo desenvolvimento do invento, pois no STM foi possível obter, pela primeira vez, imagens de átomos. Este foi o pioneiro membro de uma vasta família que se desenvolveu rapidamente: a dos microscópios de varredura por sonda, ou ainda *Scanning Probe Microscope* (SPM). O passo subsequente foi a criação do

Microscópio de Força Atômica (AFM), com este aparelho é possível a obtenção de imagens topográficas incluindo materiais eletricamente isolantes, como cerâmicas, polímeros, materiais biológicos e outros. Um crescimento quase exponencial do número de estudos descrevendo AFM ocorreu durante os últimos anos. Este notável aumento é a melhor indicação de que esta, e outras técnicas sonda-digitalizadas estão sendo largamente aceitas como instrumentos analíticos para endereçamento de questões fundamentais da química, física, biologia e engenharia (SNIDER; WHITE, 1992).

O AFM é composto basicamente por uma sonda, por uma cerâmica piezelétrica para posicionar a amostra, um sistema de retroalimentação, para controlar a posição vertical da sonda, e um computador que domina o posicionamento da amostra, armazena os dados e os converte através de programas específicos em imagens. A sonda revolucionária utilizada neste equipamento é da ordem de nanômetros, uma ponta fixada na extremidade de uma haste, o cantilever (HERRMAN *et al.*, 1997). A amostra é fixada a um suporte e posicionada sobre a cerâmica piezelétrica, que possui a propriedade de executar movimentos em x, y e z, por esta razão é possível movimentar a mostra com precisão em três direções.

Forças de interação, essencialmente forças do tipo Wan der Walls entre os átomos da superfície e os átomos da ponta proporcionam uma análise topográfica tridimensional (3-D) da superfície do corpo. Tal fato se deve porque, ao se colocar a ponta para varrer a superfície da amostra, mudanças na topografia do analisado provocam uma variação na força de interação entre a superfície e a ponta, ocasionando uma deflexão do cantilever. A deflexão pode ser medida por dois métodos distintos: pelo encurvamento de um feixe de laser ou pela variação do valor de um piezo-resistência localizado na própria haste (PITHAN, 2011). A Figura 12 apresenta o princípio de funcionamento de um AFM.

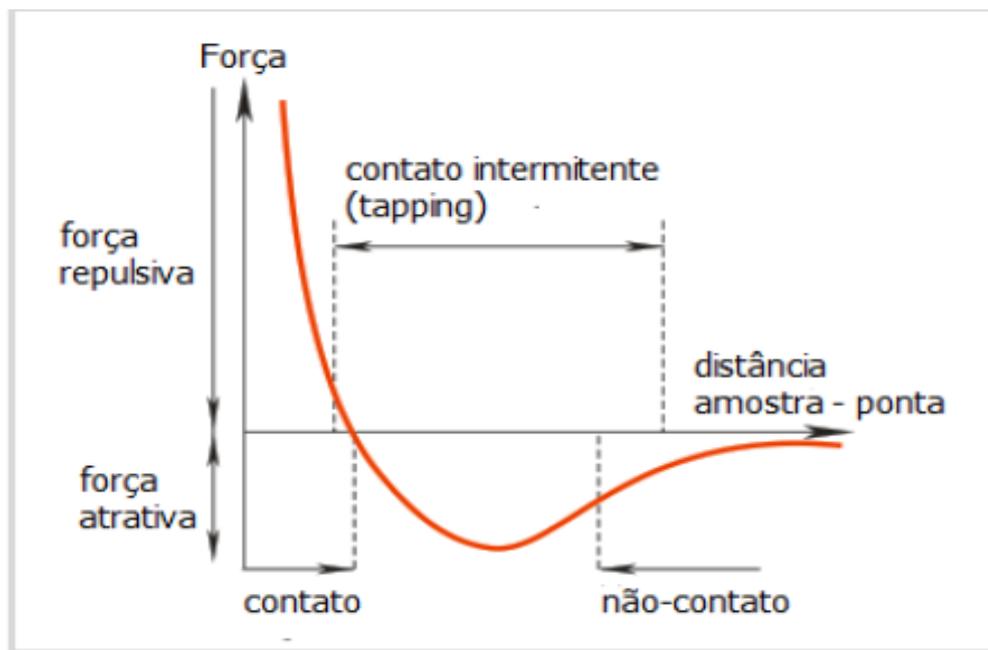
Figura 12 - Esquema do princípio de funcionamento do AFM.



Fonte: Herrman e colaboradores, (1997).

Dependendo do distanciamento entre superfície e ponta, o tipo de interação entre estas muda, a partir dessa premissa é que se definem os modos de operação do AFM. A Figura 13 exhibe a força de interação entre os átomos da superfície e os átomos da ponta em função do distanciamento entre eles e a relação dada entre os regimes de forças, repulsivas e atrativas, e os modos operacionais do AFM: contato, contato intermitente e não contato (HERRMAN *et al.*, 1997).

Figura 13 - Gráfico da força de interação atômica entre ponta e superfície em função da distância e sua correlação com os modos de operação do AFM.



Fonte: Caldas, (2011).

No modo contato, a sonda é posta em contínuo contato com a superfície da amostra, este é o único modo de operação que permite a obtenção de uma resolução atômica. Entretanto, apesar da velocidade de varredura ser maior, há uma possibilidade de que a superfície da amostra possa ser deformada. No modo contato intermitente, a operação torna-se mais branda que o modo contato, pois a ponta não é arrastada pela extensão da superfície da amostra, todavia, exige-se mais tempo para que se realize a digitalização da imagem (REZENDE *et al.*, 2009). No modo de operação não contato o valor da força que se relaciona com as interações sonda-superfície da amostra é pequeno, garantindo assim, maior vida útil à ponta. Nesta modalidade, o cantilever é posto a vibrar ao longo de um valor ligeiramente maior ao de sua frequência de ressonância, portanto, o valor associado a essa frequência é diminuído quando a ponta se aproxima da amostra (HERRMAN *et al.*, 1997).

3.5.3 Variáveis de caracterização da superfície

Técnicas microscópicas como a varredura eletrônica e a de força atômica têm sido amplamente empregadas na tentativa de visualizar e compreender a topografia em escala micro e nanométrica. A representação geométrica das irregularidades da superfície é denominada topografia (MORETTI, 2012). Alguns termos como ondulação, rugosidade, e erro de forma ajudam a distinguir a topografia da amostra.

Este parâmetro por sua vez, não é fácil de ser medido, pois seu valor depende da escala lateral da aferição da altura. Deste modo, a rugosidade é um parâmetro espectral, devendo ser determinado pela densidade espectral como uma função do número de onda lateral. Um significativo valor de rugosidade ocorre apenas se a escala lateral e a resolução lateral do aparelho são dadas. Porquanto estes dois parâmetros delimitam a extensão da banda de medição. Geralmente, a figura que é encontrada em estudos e na literatura é o valor da raiz quadrada média da rugosidade, equação 2. O valor da altura em relação a uma posição i é dada por Z_i , a raiz quadrada média do desvio da altura é representada por R_q , e onde n é o número de pontos inseridos na grade de imagem. Geralmente, se o valor obtido S_k é próximo de zero, uma repartição simétrica ou mesmo de dados ao redor da média do plano é insinuada, porém, quando S_k é diferente de zero, o que se sugere é uma assimetria de distribuição, assim como a planta plana possuindo uma minúscula ponta afiada ($S_k > 0$) ou um pequeno poço de dimensão profunda ($S_k < 0$) (FORNÓS *et al.*, 2011).

$$S_k = \frac{1}{R_q} \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z_i^3}$$

Equação 2

Havendo um espaçamento das irregularidades da superfície, a terminologia correta a ser usada é ondulação. O termo ondulação pode ser definido como a textura componente na qual a rugosidade é sobreposta. A ondulação e a rugosidade são parâmetros que compõem a descrição da textura superfície. Também utilizado para esta finalidade de caracterização de superfície, o erro de forma está ligado ao formato, todavia, não a textura. A definição dessa variável é o desvio de uma superfície nominal. Entretanto, para uma análise mais minuciosa da superfície o parâmetro forma deve ser deixado em separado (FORNÓS *et al.*, 2011).

O parâmetro (SKU) é determinado pela Equação 3, do software de avaliação de Dados WITec e indica se os dados estão arranjados horizontalmente ou perpendicularmente sobre a média (FORNÓS, 2011).

$$SKU = \frac{1}{\sqrt{MN}} \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N [z(x_i, y_j) - \bar{z}]^2}$$

Equação 3

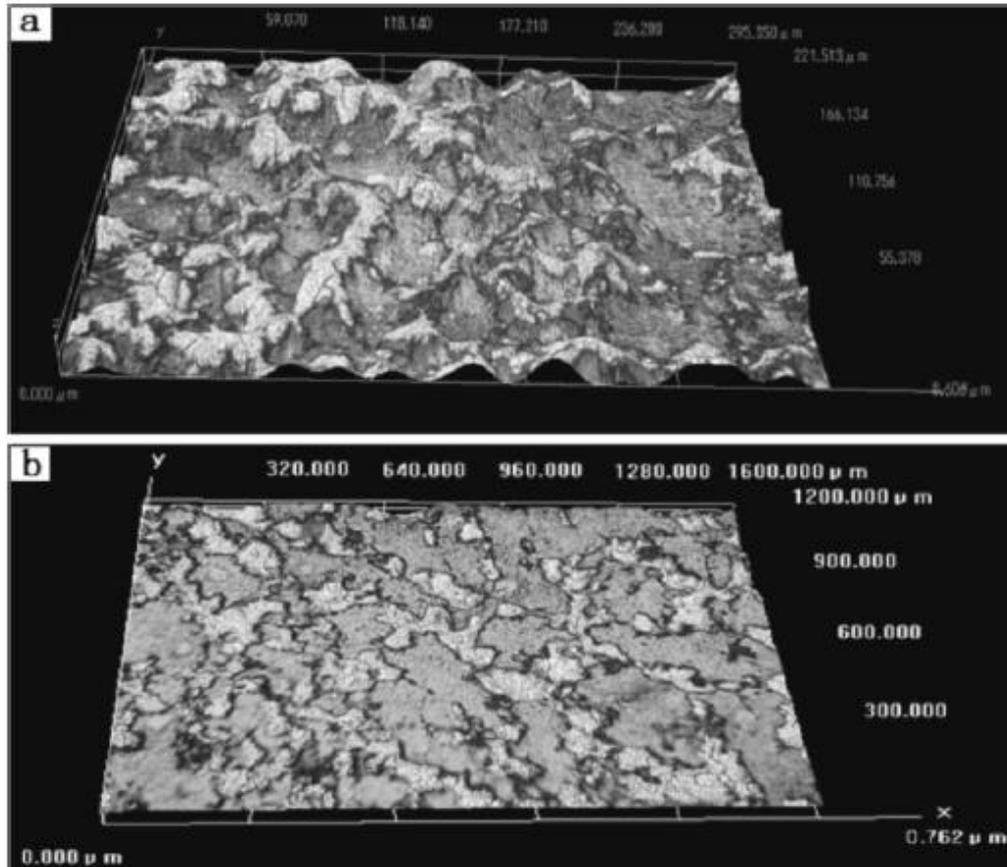
Em que, M e N = número de pontos de dados em X e Y , SQ = desvio médio quadrático, Z = altura da superfície em relação ao plano médio.

SKU > 3,00 indica a presença de picos demasiadamente altos ou vales profundos, por outro lado SKU < 3,00 indica superfícies com textura protuberante, e se as alturas da superfície estão distribuídas geralmente SKU = 3,00 (FORNÓS, 2011).

Muitos estudos no campo da ciência dos materiais comprovam que a microscopia tem sido largamente utilizada. Marin *et al* (2012) investigaram por MEV e AFM a morfologia do revestimento de Al₂O₃ e TiO₂ na superfície do aço AISI 316, a fim de averiguar a melhora da resistência intrínseca à corrosão deste aço. Mais recentemente Wang e colaboradores (2016), utilizaram desta vez a Microscopia Confocal, MEV, EDS e MO para observar o processo de pitinização em aço X80 causado por NaCl em gasodutos de petróleo e gás na China. Também utilizando MEV, An *et al* (2012) estudaram as características da corrosão em AISI 8620 boronizado, em campo petrolífero.

Sixian (2014) e outros, averiguaram por MEV o comportamento dos aços SA210C de baixo carbono e A335-P5, Figura 14. Os aços após foram submetidos a um dispositivo de simulação de corrosão por NA em fluxo em diferentes temperaturas (240, 280, 320, e 360 °C).

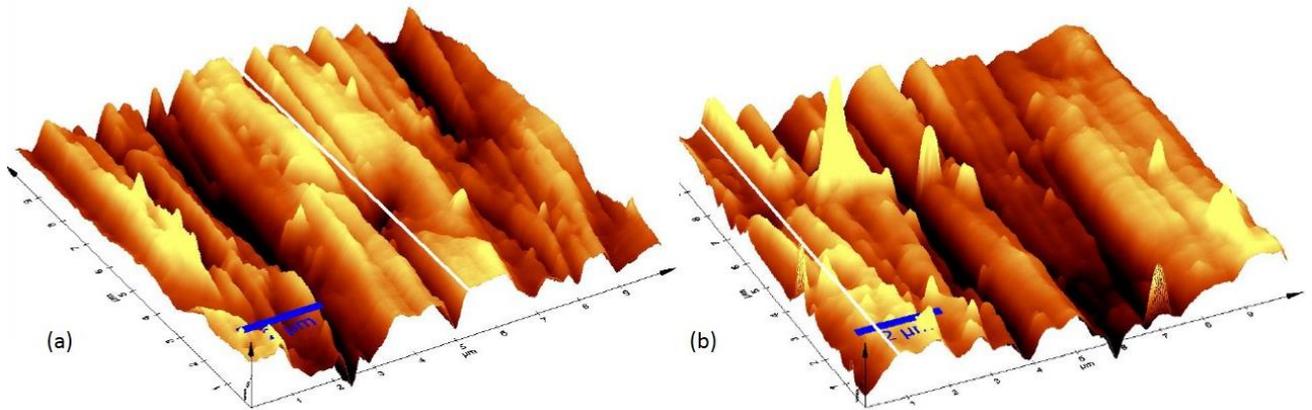
Figura 14 - Imagem dos cupons de aço SA2010C (a) e A335-P5 (b) sob 280° C.



Fonte: Sixian *et al.*, (2014).

Moreira (2014), estudou o comportamento da corrosão e a inibição à corrosão dos aços carbono AISI 1010, inox AISI 316 em meio a solução de íons cloreto (à 3% m/v), na ausência e presença de benzimidazol e imidazol como inibidores por intermédio das técnicas de MEV, EDS e Difração de Raios-X (DRX). No mesmo ano ao usar MEV, EDS, AFM e DRX, Soares (2014) investigou a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 304 e 430 também em meio a íons cloreto, na ausência e presença de benzimidazol e piridina como inibidores de corrosão. A Figura 15 apresenta a imagem por AFM do aço AISI 304, após ser submetido ao ensaio corrosivo.

Figura 15 - Imagem dos cupons de aço AISI 304 com a piridina (a) e bezimidazol (b) como inibidores.



Fonte: Soares, (2014).

Para estudar a microestrutura de aços carbono muito empregados em refinarias de petróleo da Rússia, Ulyanov (2013) e colaboradores combinaram MEV, AFM e Difração de Retrodifusão de Elétron para analisar a formação de alívio após gravura química do aço carbono com a presença de nital na superfície. Teixeira *et al* (2015) utilizando apenas MEV como técnica microscópica, averiguaram em seu estudo a ação inibidora do extrato de *Camellia sinensis* na corrosão do aço-carbono AISI 1020 em HCl 1 mol L⁻¹. Assim como, pela técnica de imagem de MEV, Vieira (2013) estudou os processos de corrosão e biocorrosão causados por fluidos da indústria do petróleo em aço API 5L X60.

Cantarino (2014) valeu-se das microscopias eletrônica (MEV) e de força atômica (AFM), para acompanhar o comportamento da corrosão dos aços AISI 1010 e AISI 316 em soluções com elevado teor de cloreto e NAs, simulando o ambiente austero da atual conjuntura de extração petrolífera advindo das camadas do pré-sal. Diante da importância constatada nos estudos metalográficos, a seguir são apresentadas as técnicas e seus princípios de funcionamento.

4 METODOLOGIA

4.1 CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS CRUS E MISTURAS

Foram selecionadas as amostras de óleo: dois óleos *offshore* designada como P1 (API 26,4; médio) e P2 (API 18,3; pesado); e dois óleos *onshore* designados como P3 (API 12.2; pesado) e P4 (API 19,6; pesado) (Tabela 1).

As amostras dos óleos foram coletadas em conformidade com a norma ASTM D5854. No processo de caracterização dos óleos, inicialmente, a água livre foi removida (água não emulsionada no óleo), após uma hora de decantação gravitacional (SAAD *et al.*, 2015). Em seguida, foi determinado o teor de água na emulsão água-óleo (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS_D4377). As amostras que apresentaram teor de água acima de 1 % (v/v) foram desidratadas com adição de 200 µL de desemulsificante comercial a 60 °C e centrifugadas a 1600 rpm por 15 minutos (BARBOSA *et al.*, 2013). Estes óleos foram chamados de "óleos desidratados". Após a desemulsificação, o teor de água foi novamente determinado para verificar se o mesmo estava inferior a 1 % (v/v). Em seguida, os óleos foram caracterizados na Tabela 1 como grau API (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS_D1250), densidade (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS_D4052), número de acidez total (NAT) (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS_D664), viscosidade cinemática (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS_D7042) e enxofre total (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS _D4294).

Gravidade API - determinada de acordo com a norma ISO 12185-96 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2008). A densidade foi determinada injetando uma amostra no analisador digital de densímetro automático Anton Paar DMA modelo 5000, medida a 40 e 50 °C, em seguida, estimada em 20 °C para calcular a gravidade API.

Densidade – As medidas de densidade foram realizadas de acordo com o método ASTM D 5002 (2013) utilizando o densímetro digital modelo DMA 5000 (Anton Paar). O ajuste do equipamento foi realizado a cada nova série de medidas garantindo com isso o funcionamento correto do mesmo.

O equipamento foi programado à temperatura de 20 °C, para análises dos cortes leves. Já os cortes mais pesados foram injetados a uma temperatura de 40 °C, devido à possibilidade de entupimento da célula de análise.

Número de acidez total (NAT) - determinado de acordo com ASTM D664 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011) por titulação potenciométrica do petróleo cru com uma solução de hidróxido de potássio (KOH) alcoólico. Antes de cada titulação, a amostra de petróleo foi dissolvida numa solução de tolueno e isopropanol a 50% (v/v). Foi utilizado para a determinação do número de acidez o titulador automático Metrohm KF (modelo 836) equipado com um eletrodo de combinação para titulação não aquosa.

A viscosidade cinemática - de acordo com ASTM D7042 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2004). Ela foi analisada através da injeção da amostra para o analisador do viscosímetro digital automático Anton Paar Stabinger SVM 3000. Foi medida a 50 °C e 60 °C, em seguida, estimado em 40 °C por meio de regressão, tal como descrito no boletim técnico Petrobras *et al.*, (2004). No setor para exploração e produção de petróleo cru, viscosidade cinemática é analisada a 40 °C, mas para os óleos muito viscosos sua medição direta a esta temperatura gera grandes erros. Assim, para estes petróleos é medido em duas temperaturas mais elevadas e o valor extrapolado para 40 °C.

Enxofre total - determinado de acordo com ASTM D4294 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2008) por energia dispersiva espectrometria de fluorescência de raios-X, usando o analisador automático HORIBA, modelo SFLA-2800. Três curvas de calibração foram construídas (0,005-0,100% em peso, 0,05-1,00% em peso e 0,3-4,0% em peso), usando 10 padrões de enxofre no óleo mineral marca INSTRU-MED, que foram selecionados automaticamente pelo equipamento de acordo com a amostra a ser analisada. A verificação das curvas de calibração foi realizada através da análise de uma amostra de referência de gasóleo, com 7 repetições.

A partir desses óleos foram preparados 68 *blends* (Anexo 01), usando um planejamento de experimentos via software MINITAB release 14.0, em 5 níveis (com

54 combinações possíveis). Para realizar ensaios de corrosão e análises por microscopia, 3 *blends* foram selecionados (B1, B2 e B3), levando em consideração a maior contribuição da amostra A, com menor NAT, portanto o diluente (Tabela 2).

Tabela 1 - Características físicas e químicas dos óleos e misturas.

Propriedades Físico Químicas	Óleos				Misturas			Média dos óleos
	*P1	P2	P3	P4	**B1	B2	B3	
Gravidade API (± 1)	26.4	18.3	12.2	19.6	22.5	30.0	20.4	19.1
Densidade a 20°C (g cm⁻³)	0.8916 (0,0002)	0.9403 (0.0002)	0.9801 (0.0002)	0.9317 (0.0002)	0.9189 0	0.9160 0	0.9313 0	0.9359 (0.0002)
NAT (mg KOH g⁻¹)	0.3645 (0.0013)	2.3056 (0.0149)	2.4150 (0.0320)	1.3356 (0.0136)	1.2156	1.0568	1.462	1.6051 (0.0154)
Viscosidad e cinemática 40 °C (mm² s⁻¹)	45.020 (0.026)	365.74 (0.78)	15567 (0)	204.40 (0.27)	119.53	113.90 5	259.64 5	4045.5 (0.3)
Enxofre Total (% m/m)	0.15072 (0.00014)	0.51901 (0.00016)	0.49599 (0.00209)	0.42028 (0.00040)	0.3473 3	0.3179 7	0.3685 6	0.39650 (0.00070)

*P - Petróleo cru e **B - *blends*.

Fonte: Elaborado pelo (a) autor (a), (2018).

Tabela 2 - Concentrações dos óleos P1, P2, P3 e P4 (% m/m) usadas para produção de três (3) blends.

Blends	Óleo P1 (%m/m)	Óleo P2 (%m/m)	Óleo P3 (%m/m)	Óleo P4 (%m/m)
B1	39.77	20.68	9.50	30.05
B2	49.93	10.63	10.05	29.39
B3	39.62	10.80	30.08	19.50

*%m/m – massa por massa

Fonte: Elaborado pelo (a) autor (a), (2017).

4.2 PREPARO DO AÇO

A composição da amostra do aço inoxidável AISI 316 é uma liga ferro-cromo com porcentagem de 16% de massa de cromo, 10% de níquel e 2% de molibdênio. As

amostras do AISI 1020, uma ferro-liga com 2 % de carbono adicionado à sua composição.

As amostras de aço AISI 316 e AISI 1020, com área respectivamente de 7,83 cm² e 1 cm² foram lavadas com acetona, polidas com lixas de 120 a 1220-grit, e imersas em um banho ultrassônico com acetona ISO, durante 20 min (DIAS *et al.*, 2014).

Em seguida foram identificadas com a mesma nomenclatura do petróleo ao qual eram imersas, e uma amostra sem exposição aos óleos foi preparada e denominada de Blank. Estas, foram inicialmente desbastadas com a finalidade de remover a deformação plástica produzida durante os cortes e obter uma superfície plana e paralela. Nesta etapa, utilizaram-se lixas abrasivas com granulometrias decrescentes de: 120, 320, 400, 600, 1200 e 2000. Posteriormente, poliram-se os corpos de prova com pasta de alumina com granulometria de 1,0µm. A pasta, após o polimento, foi retirada da peça com o auxílio de um pano. Em seguida, os corpos de prova foram imersos em querosene e acondicionados em recipientes de vidro, para que se evite a corrosão por contato com o ar antes dos ensaios.

4.3 ENSAIOS DE CORROSÃO

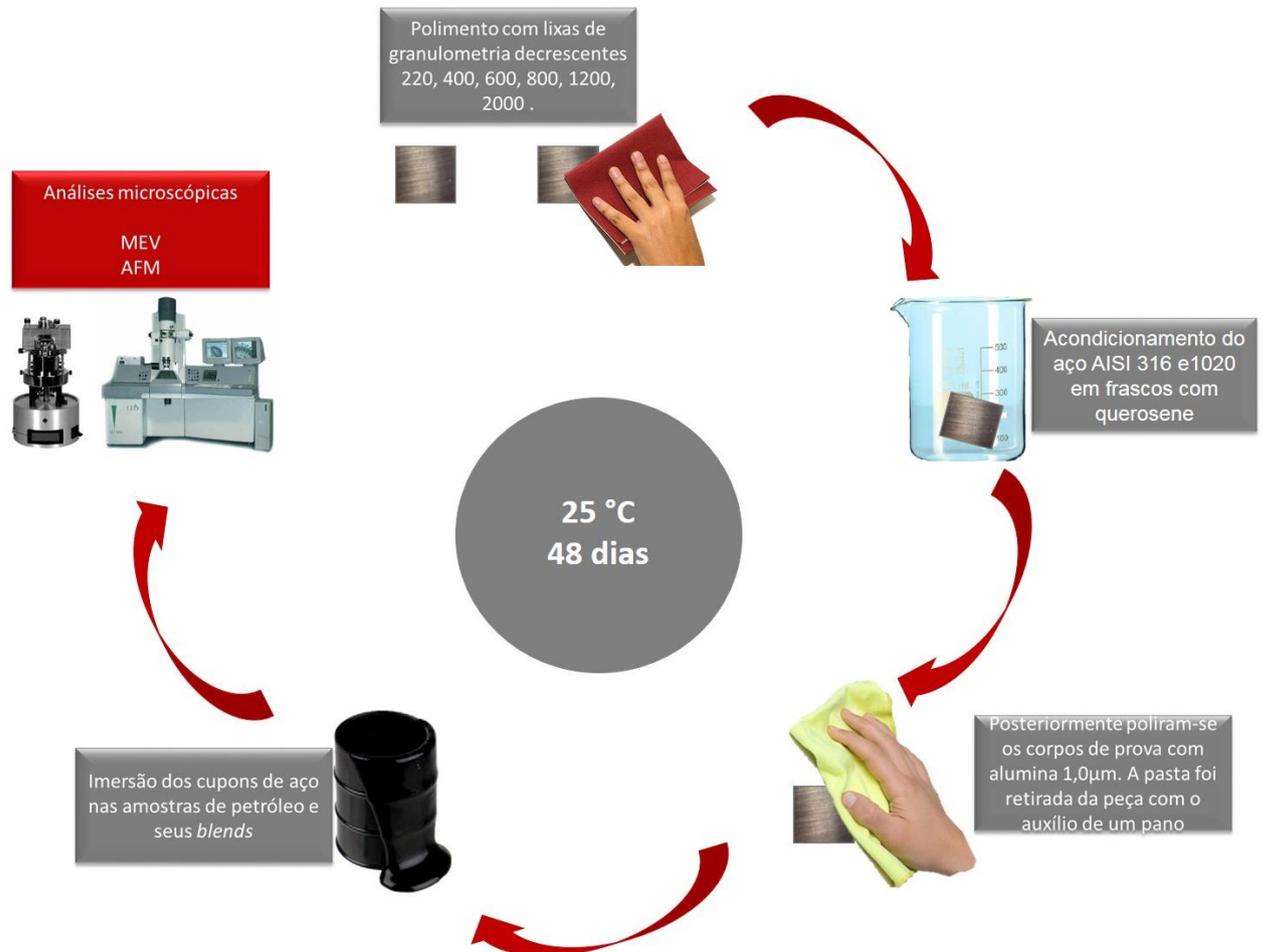
O estudo da corrosão causada pelo petróleo e seus derivados na indústria petrolífera é comumente realizado pelo acompanhamento de corpos de provas *in situ* nas linhas de produção ou em análises laboratoriais.

O principal procedimento adotado para avaliação do poder corrosivo de diversas substâncias é padronizado pela norma ASTM G 31-72 (2004), que descreve os procedimentos aceitos e os fatores que influenciam a testes de corrosão de imersão em laboratório.

As amostras acondicionadas foram removidas dos recipientes e em seguida, foram secas com auxílio de um secador, imersas em recipientes de 10 ml com as amostras de petróleo bruto e *blends* produzidos, e armazenadas à temperatura ambiente (23° C), pressão de 1 atm, sob condição estática. Após 48 dias de imersão, os espécimes foram removidos, lavados com acetona e querosene e decapadas em solução ácida

de Clarke, e posteriormente à secagem, foram realizadas as análises por MO, MEV e AFM (Figura 16).

Figura 16 - Esquema representativo do preparo da superfície do aço AISI 316, aço AISI 1020 e posterior ensaio de corrosão.



Fonte: Elaborado pelo (a) autor (a), (2017).

4.4 ANÁLISE DE MO, MEV E AFM

As análises de MEV foram realizadas nos Laboratórios de microscopia do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES/Vitória) e de AFM no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Óleo (Labpetro) - Departamento de Química (DQUI) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Para satisfazer a natureza representativa da microscopia, as análises por MO, MEV e AFM foram realizadas em triplicata na superfície de aço AISI 316 e AISI 1020, sem exposição a petróleo (Blank) e expostas aos efeitos corrosivos dos petróleos crus (P1,

P2, P3 e P4) e seus *blends* (B1, B2 e B3). Imagens por MEV e AFM foram realizadas respectivamente em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO 50 sem metalização, operando a 12 kV e microscópio confocal alfa 300R (WITEc / Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH^o, Ulm, Alemanha), operando em modo de não-contato, com cantilever de Si₃N₄, constante de nominal 42 N.m⁻¹, frequência de ressonância 285 kHz, taxas de digitalização de 0,3-1,0 Hz, e tamanho de digitalização de 2,500-10,000 nm (DIAS, 2014). Além de imagens topográficas, imagens de fase e microscopia óptica foram coletadas simultaneamente. Variações nas imagens de fase foram utilizadas para estimar propriedades físicas do aço AISI 316 e AISI1020, tais como dureza, adesão e viscoelasticidade (BATINA et al., 2003; BUTT et al., 2005). Valores de pico-pico dados pela diferença das alturas do maior e menor pico, e assimetria da superfície (Ssk) pela da Equação (2) descrita anteriormente, foram usados para avaliar a rugosidade da superfície.

Em geral, quando o valor de Ssk obtido é \approx zero, uma distribuição simétrica ou mesmo de dados em torno da média do plano é proposta; quando Ssk é \neq zero, uma assimetria de distribuição é sugerida, para (Ssk > 0) temos uma superfície com picos e para (Ssk < 0) uma superfície com vales (FORNÒS, 2011).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES POR MEV

A Figura 17 mostra as imagens por MEV dos cupons de aço AISI 316 antes e após a exposição aos óleos brutos (P1, P2, P3 e P4) e suas respectivas misturas (B1, B2 e B3), o que permitiu identificar e obter detalhes morfológicos da superfície do aço.

Foi possível observar ao nível da resolução de 2 μm , em magnitude de 1000 vezes, e em uma amplificação de 5000 x, que todos os óleos causaram alterações na superfície do aço em relação ao branco. Em geral, a instalação do processo corrosivo nas superfícies dos cupons de aço AISI 316 evidenciou a presença de *pittings*. A corrosão do tipo *pitting* ocorre quando o diâmetro da área erodida é menor do que a sua profundidade. Além disso, os defeitos formados na superfície do aço AISI 316, Figura 17, apresentaram um grau de corrosão semelhante a todos os óleos estudados.

Com o objetivo de avaliar e distinguir melhor o efeito da corrosão naftênica provocada por diferentes óleos brutos, o aço AISI 1020, que tem menor resistência à corrosão, também foi submetido aos ensaios, sendo os resultados mostrados na Figura 18.

Observe que agora a corrosão P1 e P2 têm menor poder de corrosividade. Em geral, a corrosão obedece à seguinte ordem de grandeza: $P4 \approx P3 > P2 > P1$, Figura 18. Esse comportamento corrosivo já é esperado uma vez que as amostras P3 e P4 possuem um dos valores mais altos de NAT e teor de enxofre total (P3: NAT = $2,4150 \pm 0,0320$ mg KOH g⁻¹ e S total = $0,49599 \pm 0,00209\%$ em peso, e P4: NAT = $1,3356 \pm 0,0136$ mg KOH g⁻¹ e S total = $0,42028 \pm 0,00040\%$ em peso, Tabela 1). Laredo *et al.* (2004), sugeriram uma correlação entre NAT, teor de enxofre e a atividade de corrosão nos petróleos brutos Istmo / Maya, embora o NAT nem sempre seja útil como característica de corrosividade. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que existe uma relação entre NAT e corrosividade apenas para óleos dessalinizados, o que corrobora com o resultado obtido aqui.

Analisando a influência das misturas no processo de corrosão naftênica, observa-se que o número de defeitos produzidos em ambos os aços (figuras 17 e 18) é

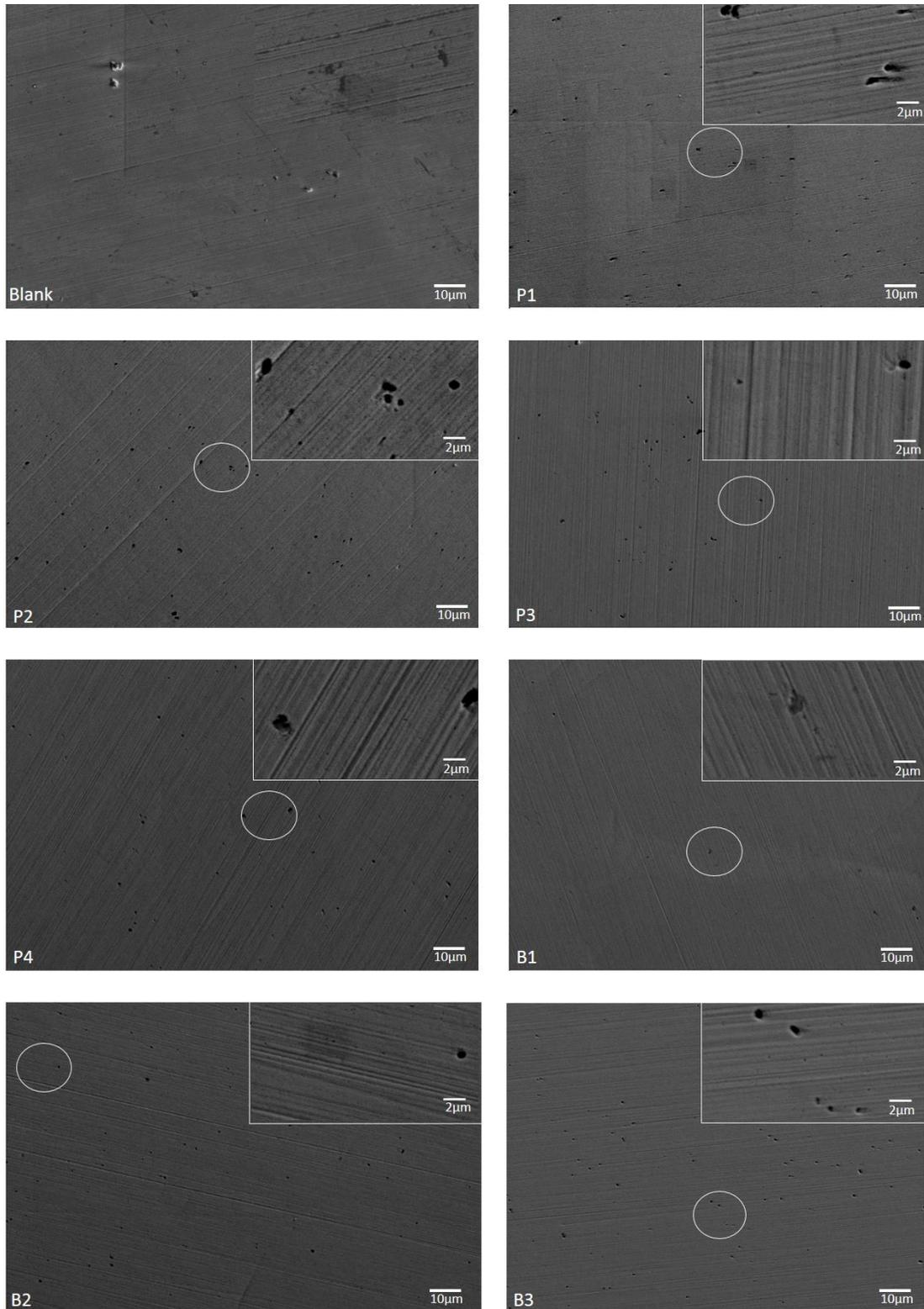
drasticamente reduzido. Para as misturas, o grau de corrosão obedece às seguintes ordens de grandeza: B3 > B2 > B1. Ao comparar o comportamento corrosivo entre dois subconjuntos de dados (misturas B1-B3 e óleos P1-P4), observe que, na maioria dos casos, um dos valores mais baixos de NAT (1.0568-1.4620 mg KOH g⁻¹) e total teor de enxofre (0,31797-0,36856% em peso), Tabela 1, proporcionando assim que o processo de mistura seja eficiente na redução da taxa de corrosão.

Embora muitos estudos na literatura, como os propostos por Huang *et al.* (2012), e Dalmaschio *et al.* (2014), relatam a correlação entre as características físico-químicas do petróleo e o processo corrosivo, Jayaraman *et al.* (1986), consideram o uso do NAT muito superficial na estimativa de corrosão. Como exemplo, podemos verificar o comportamento corrosivo observado, principalmente pelas amostras P2. A amostra P2 apresentou os maiores valores de NAT e conteúdo total de S, entre todas as amostras analisadas (NAT = 2,3056 ± 0,0013 e S total = 0,51901 ± 0,0002% em peso, Tabela 1). Figura 18. Portanto, esse comportamento pode ser devido ao tipo de estrutura e funcionalidade dos ácidos naftênicos que podem interferir diretamente na corrosão. Deyab *et al.* (2007), indicaram que a corrosão naftênica é influenciada pelo peso molecular dos ácidos naftênicos. Além disso, a corrosão naftênica pode ser influenciada por outros fatores, como o teor de sal e os compostos de enxofre, bem como a concentração de naftenatos.

Em relação às misturas, o aço AISI 316 exposto à amostra B1 (Figura 17), também apresentou mudanças na sua superfície. Embora as características corrosivas da amostra B1 possam ser classificadas como baixas (Tabela 1), este foi o único óleo que apresentou corrosão do tipo alveolar, caracterizada por ter um diâmetro da área erodida maior do que a sua profundidade (PURCELL *et al.*, 2010). A corrosão alveolar e os *pittings* são tipos de corrosão resultantes do dano à uniformidade do filme de passivação (reação 3), como a ruptura, que expõe pontualmente a superfície ao ataque, levando a corrosão localizada (DONG *et al.*, 2011). Similar efeitos de ataque corrosivo também foram observados por Freitas *et al.* (2013). Que encontraram esses dois tipos de corrosão em amostras de aço AISI 1020 expostas ao petróleo bruto e suas respectivas frações.

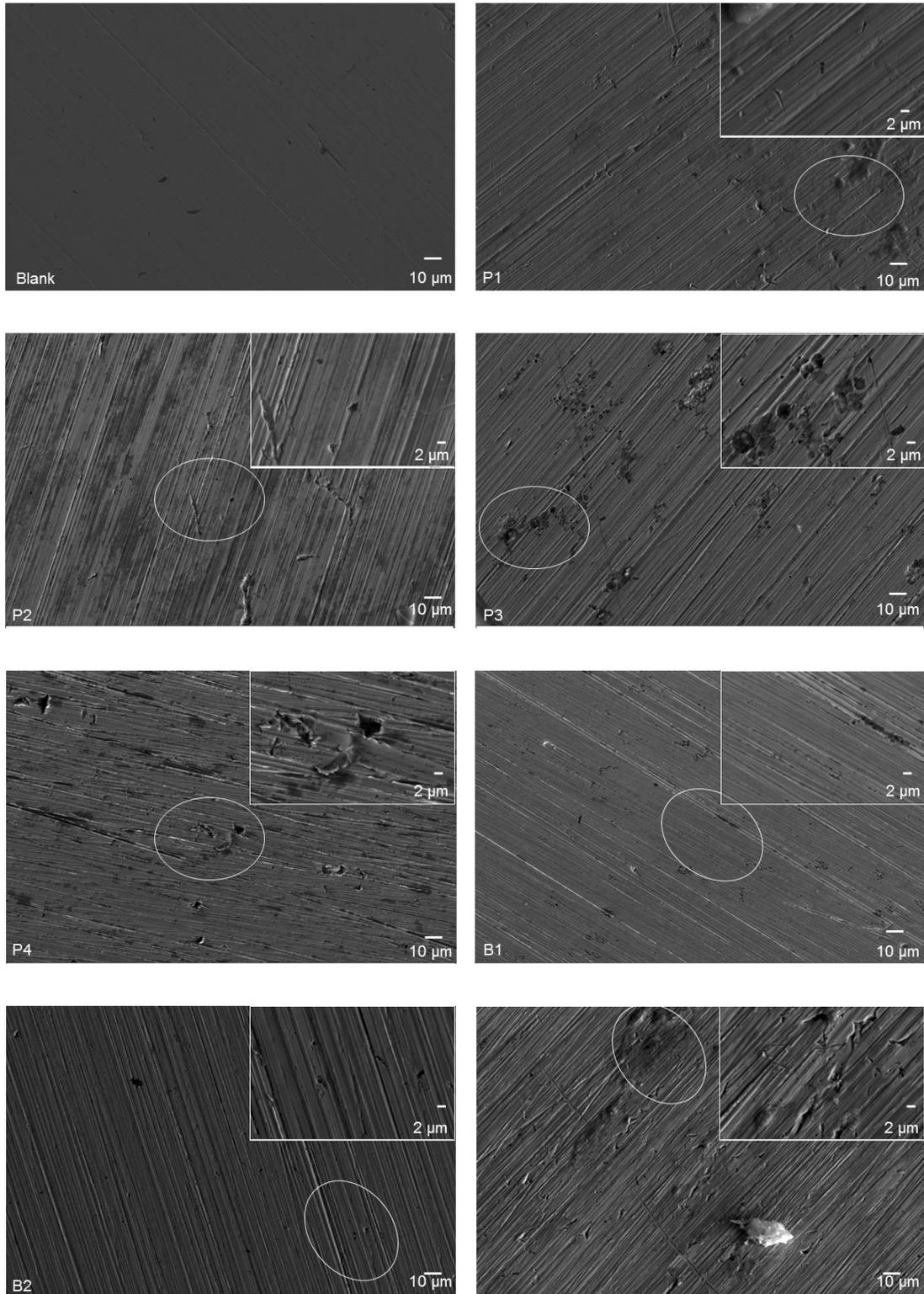
As situações como observadas e discutidas aqui demonstram o desafio e a complexidade do estudo da corrosão em plantas petroquímicas e petrolíferas. Portanto, apesar de um longo período de pesquisa, desde a descoberta da corrosão naftênica em 1920 (PIEHL, 1988), a ocorrência ainda não foi completamente elucidada.

Figura 17 - Imagens por MEV dos cupons de aço AISI 316, anterior (blank) e após a exposição aos petróleos crus (P1, P2, P3 e P4) e blends (B1, B2 e B3). A cada imagem é apresentado um detalhe, em 5.000 vezes de aumento, da região circulada. A nomenclatura dos cupons é referente ao óleo a qual este foi imerso.



Fonte: Elaborado pelo (a) autor (a), (2017).

Figura 18 - Imagens por MEV dos cupons de aço AISI 1020, anterior (blank) e após a exposição aos petróleos crus (P1, P2, P3 e P4) e blends (B1, B2 e B3). A cada imagem é apresentado um detalhe, em 5.000 vezes de aumento, da região circutada. A nomenclatura dos cupons é referente ao óleo a qual este foi imerso.



Fonte: Elaborado pelo (a) autor (a), (2017).

5.2 ANÁLISES POR AFM

A Figura 19 mostra as medidas MO e AFM (imagens de fase e topografia) da superfície do aço AISI 316 antes (blank) e após a exposição a amostras de diferentes óleos brutos (P1-P4) e suas respectivas misturas (B1-B3) após 48 dias de exposição.

As imagens MO, Figura 19, mostram ser invariantes para todas as amostras de petróleo. Embora a MO seja amplamente aplicada na análise de corrosão (BONIATTI, *et al.*, 2013; LIU, *et al.* 2015 e SZKODO, 2005) sua escala geralmente torna difícil visualizar as fases iniciais de corrosão. Além disso, a natureza nobre do aço inoxidável escolhido nesse estudo (AISI 316) contribuiu para esse fenômeno (MARIN *et al.*, 2011).

As imagens de topografia por AFM para a superfície do aço (blank) mostram evidências de um esquema de estruturação contínuo e padronizado, Figura 19. As características mais proeminentes nas imagens são arranhões produzidos pelo processo de polimento (imagem MO), que não causam qualquer mudança nano-estrutural, mas apenas altera a ondulação média da superfície (OSORIO *et al.*, 2010), ocorrendo a uma altura de pico a pico de 51 nm. Os dados são apresentados na Tabela 3. Estes valores permaneceram maiores ou semelhantes ao branco (blank) para as amostras menos corrosivas, como P1 e B2 (P1 = 57 nm e B2 = 59 nm). Por outro lado, o perfil topográfico e de fase foi notavelmente alterado para as amostras mais corrosivas, como as amostras P2-P4, Figura 19.

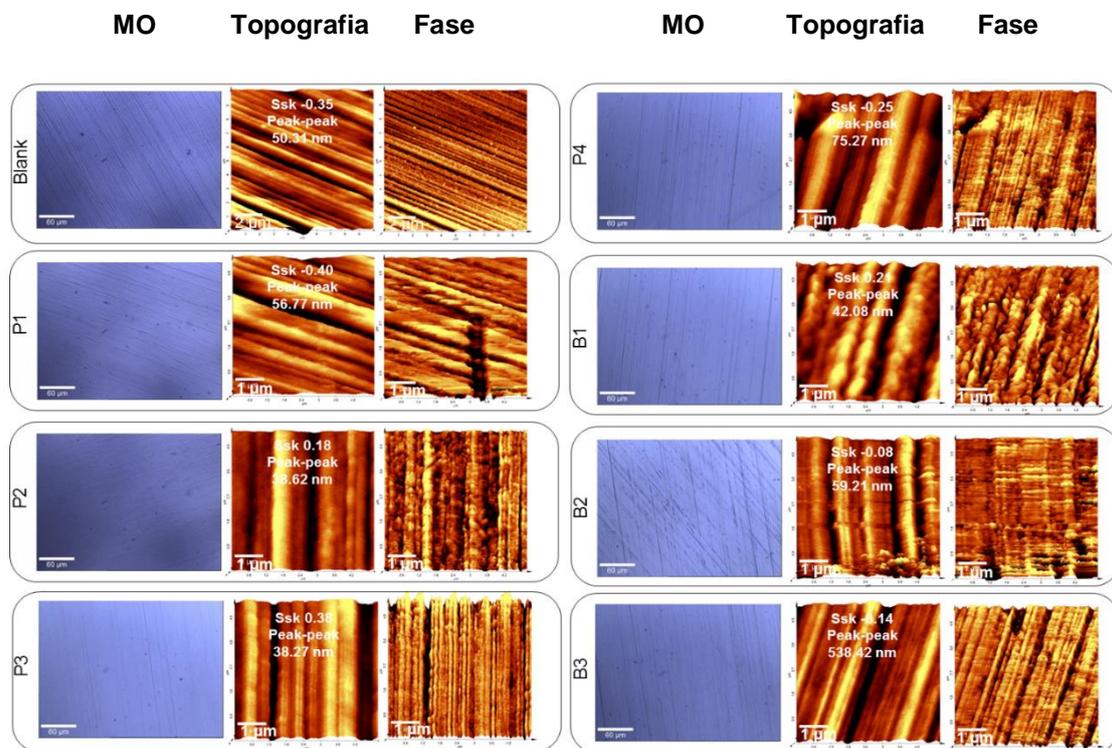
As imagens de fase do aço AISI 316 expostas às amostras P1 e B1 mostram mudanças que não são observadas em imagens MO, MEV e topográficas (Figuras 1-2). É importante ressaltar que as imagens de fase mostram mudanças físicas e de natureza elástica (BATINA *et al.*, 2003). Esse resultado pode ser usado para prever a taxa de corrosão (GOMÉZ-PACHÓN, *et al.*, 2013; POON, *et al.*, 1995).

Tozzi *et al.* (2015) estudaram as propriedades físico-químicas dos óleos originais e seus respectivos *blends* (n = 68), observando que os valores de viscosidade cinemática, grau API, NAT e enxofre total podem ser reduzidos ou melhorados quando determinados *blends* são produzidas. Da mesma forma, os *blends* estudados aqui

(B1-B2) apresentaram menor grau de corrosão em relação aos respectivos óleos originais, mesmo apresentando mudanças nas imagens de fase. Apesar da ocorrência de corrosão para os *blends*, os aços AISI 316 submetidos às misturas B1-B2 apresentaram maior resistência contra os ataques corrosivos provocados por NAT.

Portanto, esse resultado sugere um melhor desempenho desses *blends* na redução da corrosão.

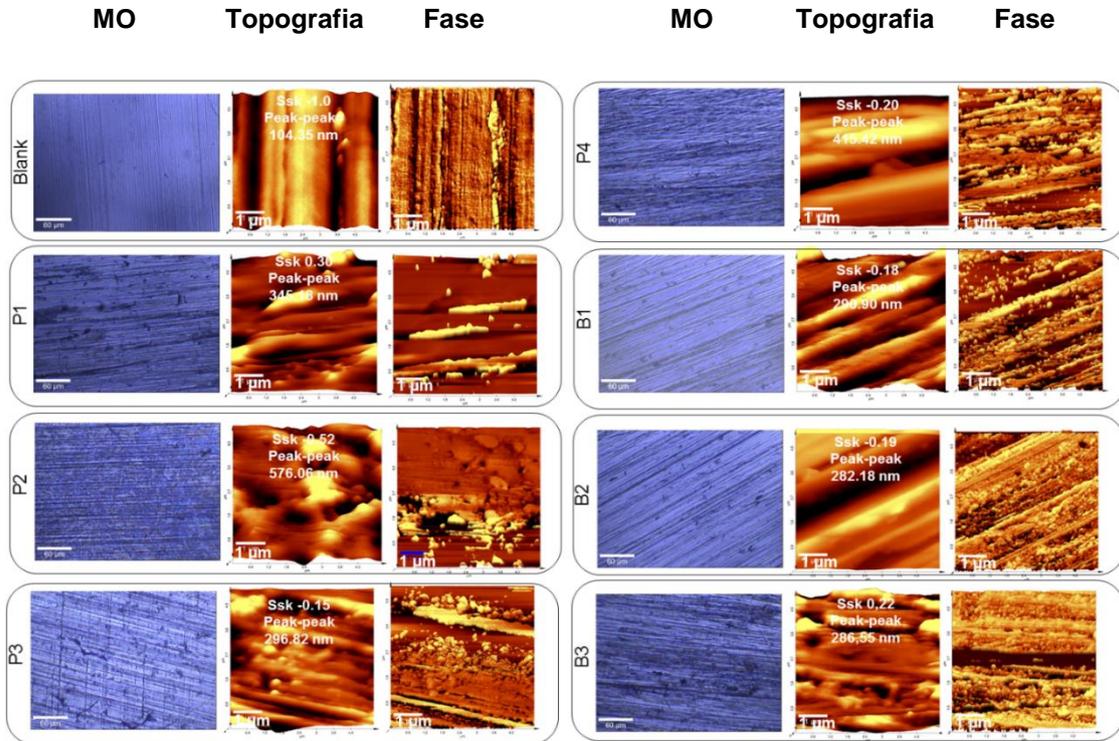
Figura 19 - Microscopia de Força Atômica (AFM) da superfície do aço AISI 316, MO, perfil topográfico em 3D e imagem de fase da superfície do aço anterior (blank) e após a imersão no óleo e seus *blends*. A nomenclatura dos cupons é referente ao óleo a qual este foi imerso.



Fonte: Elaborado pelo (a) autor (a), (2017).

A Figura 20 apresenta as imagens MO e AFM (topografia em 3D e fase) para a superfície de cupons de aço AISI 1020 antes (blank) e após a sua imersão em amostras de óleos crus (P1-P4) e seus respectivos *blends* (B1-B3). Avaliando as imagens por MO, observa-se que a corrosão naftênica é evidenciada no aço AISI 1020 em todos os casos, sendo mais severa para as amostras P1-P4 e B3.

Figura 20 - Microscopia de Força Atômica (AFM) da superfície do aço AISI 1020, MO, perfil topográfico em 3D e imagem de fase da superfície do aço anterior (blank) e após a imersão do aço no óleo e seus *blends*. A nomenclatura dos cupons é referente ao óleo a qual este foi imerso.



Fonte: Elaborado pelo (a) autor (a), (2017).

Como consequência, as imagens topográficas e de fase são drasticamente alteradas, produzindo maiores valores de altura de pico-a-pico principalmente para amostras de petróleo cru (P1-P4 = 297-576 nm e em branco = 104 nm), Tabela 3.

Tabela 3 - Dados de rugosidade dos cupons.

	Tratamentos realizados	AISI 316		AISI 1020	
		Ssk	Pico-a-pico altura (nm)	Ssk	Pico-a-pico altura (nm)
	Blank	-0.35	50.61	-1.07	104.35 nm
Óleos Cru	P1	-0.40	56.77	0.30	345.18 nm
	P2	0.18	38.62	-0.52	576.06 nm
	P3	-0.38	38.37	-0.15	296.82 nm
	P4	-0.25	75.27	-0.20	415.42 nm
<i>Blends</i>	B1	0.21	42.08	-0.18	290.90 nm
	B2	-0.08	59.21	-0.19	282.18 nm
	B3	-0.13	38.42	0.22	286.55 nm

Fonte: Elaborado pelo (a) autor (a), (2017).

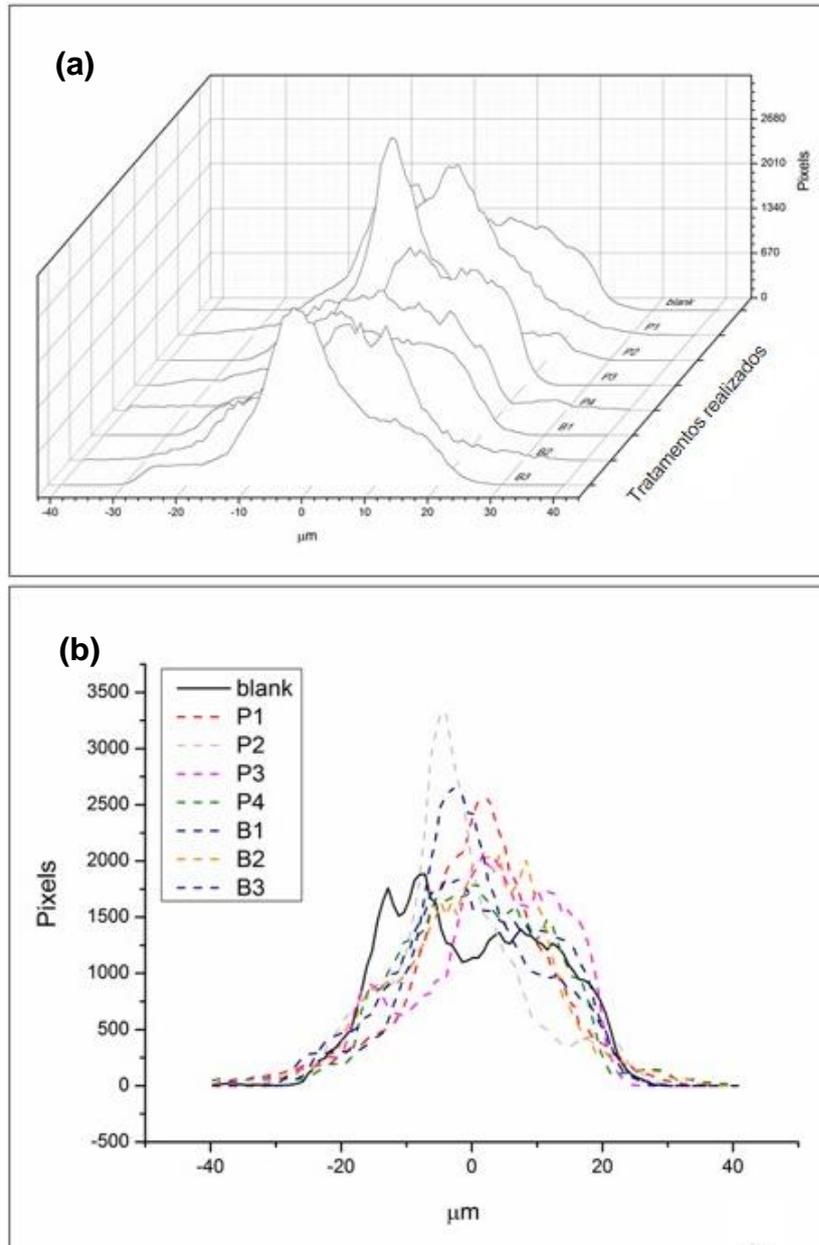
O comportamento topográfico obtido por AFM (Figuras 19 e 20) pode ser melhor visualizado no histograma exposto na Figura 21 e 22, respectivamente. Note-se que os cupons de aço AISI 316 submetidos às amostras P3, P4, B1 e B2 (Figura 21) apresentam um perfil topográfico muito semelhante à amostra original, ou seja, sem a presença de um pico alto e com uma área distribuída de -30 a 30 μm . Por outro lado, a amostra P2 tem sua superfície severamente alterada, seguida da amostra B3. Conseqüentemente, um pico alto e bem definido que contém ≈ 2000 pixels é claramente evidenciado.

A análise de dados de rugosidade é um parâmetro importante no estudo da textura de um material em relação ao desempenho da superfície (POON; BHUSHAN & WEAR, 1995). Os dados de rugosidade (Tabela 3), expressos pelo parâmetro Ssk, sugerem a simetria ou não de uma superfície de amostra. Para o cupom original (blank), que tem Ssk de - 0,35 e -1,07 (Figuras 19 e 20, respectivamente), uma superfície assimétrica é observada com predominância de vales. Por outro lado, o cupom AISI 316 submetido ao *blend* P2 confirma alterações no valor de Ssk (0.18), indicando agora a formação e predominância de picos, proporcionando uma inversão na

distribuição da altura na superfície do aço. Ocorreu um comportamento semelhante ao cupom B1 ($S_{sk} = 0,21$). No entanto, os outros cupons mostram mudanças sutis nos dados de rugosidade.

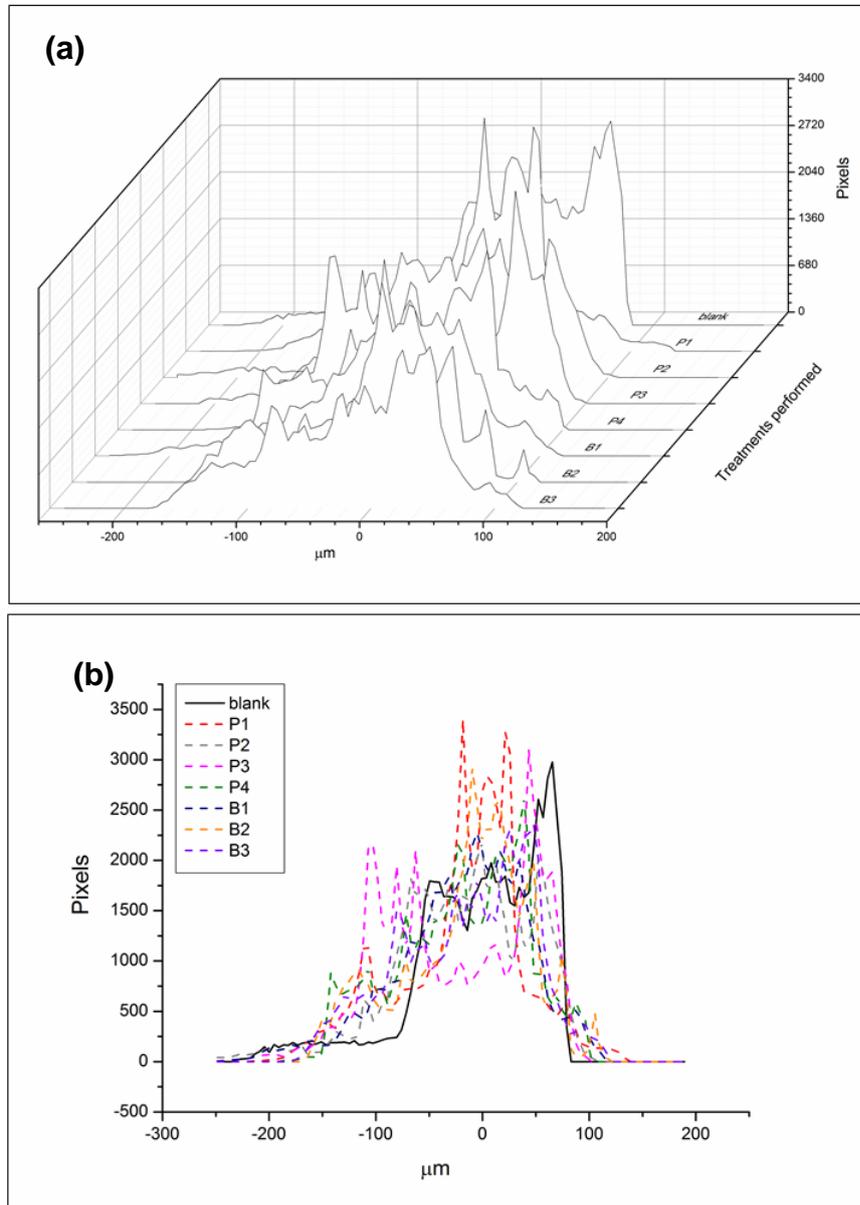
Rios et al., (2016) caracterizaram a fase inicial do processo de corrosão do aço API 5L X70 em óleo mineral contendo ácidos naftênicos, em função do tempo à temperatura ambiente, utilizando técnicas eletroquímicas e de microscopia, como MO e AFM. Os autores verificaram as micrografias da superfície metálica em diferentes intervalos de imersão ($t = 6, 12, 24, 60$ e 90 min), apontando uma rápida formação de produtos de corrosão após 12 min de exposição, obtendo um aumento progressivo até 24 min. Portanto, como neste trabalho, os autores também verificaram a existência de corrosão naftênica a temperaturas muito inferiores às tipicamente estudadas em testes de corrosão ($T > 200$ °C) (DIAS *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2012 e FREITAS *et al.*, 2013).

Figura 21 - Histogramas da imagem da topografia do aço AISI 316 (a) (b), anterior a exposição ao óleo (blank) e posterior a exposição aos petróleos (P1 a B3).



Fonte: Elaborado pelo (a) autor (a), (2017).

Figura 22 - Histogramas da imagem da topografia do aço AISI 1020 (a) (b), anterior a exposição ao óleo (blank) e posterior a exposição aos petróleos (P1 a B3), evidenciando fortes alterações na superfície do aço.



Fonte: Elaborado pelo (a) autor (a), (2017).

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi possível observar a associação de duas poderosas técnicas de microscopia como MEV e AFM no estudo nanoestrutural da superfície de materiais. O MEV permitiu a classificação do tipo de corrosão naftênica como *pitting* e alveolar na superfície dos aços AISI 316 e 1020. O AFM apresentou, através de imagens topográficas e de fase, o real cenário de corrosão das amostras, mesmo nos estágios iniciais.

Alterações na superfície do aço AISI 316 foram menos evidentes quando comparadas ao aço carbono 1020, devido à sua maior resistência a corrosão. Portanto, as amostras do aço AISI 1020 apresentaram um perfil corrosivo mais alterado frente à exposição aos óleos.

A corrosão naftênica foi evidenciada para óleos leves e pesados contendo uma ampla gama de valores NAT (0,36 a 2,41 mg KOH g⁻¹). No entanto, embora a corrosão também tenha sido verificada para as misturas, a mistura B1 diferiu dos outros óleos, causando poucas erosões na superfície do aço. Além disso, as misturas produzidas foram capazes de reduzir o processo de corrosão quando comparadas às suas matrizes originais

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Produção por campo**, Anuário Estatístico 2017. Brasília, DF. 2017. Disponível em <www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico-2017>. Acesso em: 03 jun. 2017.
- ALMEIDA, Vinícius Mansur Dose. **Estudo da Influência do Número de Acidez Total e Teor de Enxofre Total nas Frações Destiladas no Processo de Corrosão em Aços do Tipo AISI 1020 e AISI 316**. Vitória, 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2014. Disponível em:<<http://repositorio.ufes.br/handle/10/1286?mode=full>>. Acesso em 22 fev. 2017.
- ALTGELT, Klaus H.; BODUSZYNSKI, Mieczyslaw M. **Composition and analysis of heavy petroleum fractions**. New York: Marcel Dekker, 1994.
- AN, J. *et al.* Corrosion Characteristics of Boronized AISI 8620 Steel in Oil Field Water Containing H₂S. **Physicochemical Problems of Materials Protection**, Switzerland, v. 48, n. 4, 2012. Disponível em: < <https://doi.org/10.1134/S2070205112040028>>. Acesso em: 13 mar. 2017.
- ANDREATTA, F. *et al.* Localized corrosion inhibition by cerium species on clad AA2024 aluminium alloy investigated by means of electrochemical micro-cell. **Corrosion Science**, Italy, v. 65, p. 376-386, ago. 2012. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X12004088>>. Acesso em: 25 jun. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO AÇO INOXIDÁVEL. Ataque a superfícies metálicas. São Paulo 2016. Disponível em <<http://www.abinox.org.br/aco-inox-abc-do-aco-inox.php>>. Acessado em 04 de agosto de 2017.
- ARAÚJO, M. F. F. de.; PEDROSA, M. A. Desenvolvimento sustentável e concepções de professores de biologia em formação inicial. **Ensaio Pesquisa em Educação em Ciências**, Belo Horizonte, v. 16, n. 2, 2014. Disponível em:< <http://www.scielo.br/pdf/epec/v16n2/1983-2117-epec-16-02-00071.pdf> >. Acesso em: 13 fev. 2017.
- ASTM: American Society for Testing and Materials D1250. **Standard guide for petroleum measurement tables**. West Conshohocken, USA, 2008.
- ASTM: American Society for Testing and Materials D4052. **Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter**. West Conshohocken, USA, 2016.
- ASTM: American Society for Testing and Materials D4294-10. **Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry**. West Conshohocken, USA, 2000.
- ASTM D4377. **Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration**. West Conshohocken, USA, 2000 [reapproved 2011].

ASTM: American Society for Testing and Materials D5853, **International Standard test method for pour point of crude oils**. West Conshohocken, USA, 2011.

ASTM: American Society for Testing and Materials D664. **International Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration**. West Conshohocken, USA, 2011.

ASTM: American Society for Testing and Materials D7042. **International Standard test method for kinematics viscosity in crude oil**. West Conshohocken, USA, 2004.

ASTM: American Society for Testing and Materials Method D 664-11a. **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration**. West Conshohocken, USA, 2011.

ASTM: American Society for Testing and Materials G 31-72. **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimen**. West Conshohocken, USA, 2004.

BAOTONG, Lu; WEISHAN, Li; JINGLI, Luo; CHIOVALLE, Stefano. Pitting susceptibility of induction-quenched pipeline with microstructural heterogeneity. **Journal of Materials Science**, San Antonio, v. 47, p. 6823-6834, maio 2012. Disponível em: < DOI 10.1007/s10853-012-6626-5 >. Acesso em: 26 set. 2016.

BAPTISTA, Walmar; CORREA, L.; FERREIRA, L. **Wet H₂S and CN-corrosion control through on-site polysulfide generation**. In: NACE-Brazil Corrosion/99, Rio de Janeiro, 1999. 257-269 p.

BARBOSA, Lucio; SAD, Cristina; MORGAN, Vinicius; SANTOS, Maria; CASTRO, Eustáquio Vinicius. Time domain 1H NMR and chemometrics for identification and classification of Brazilian petroleum. **Energy Fuels**, Califórnia, v. 27, p. 6560–6566, out 2013. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef4015313> >. Acesso em: 9 jul. 2016.

BARDAL, E. **Corrosion and Protection**. Berlin: Springer Verlag, 2004.

BARROW, Mark; HEADLEY, John; PERU, Kerry; DERRICK, Peter. Data visualization for the characterization of naphthenic acids within petroleum samples. **Energy Fuels**, Califórnia, v. 23, n. 5, p. 2592–2599, mar. 2009. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef800985z> >. Acesso em: 21 set. 2016.

BATINA, N. MANZANO-MARTINEZ, J. C.; ANDERSEN, S. I.; LIRA-GALEANA, C. AFM characterization of organic deposits on metal substrates from Mexican crude oils. **Energy Fuels**, Califórnia, v. 17, n. 3, p. 532-542, mar. 2003. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef0200830> >. Acesso em: 13 abr. 2016.

BEECH, Iwona; SMITH, James; STEELE, Andrew; PENEGAR, Ian; CAMPBELL, Sheelagh. The use of atomic force microscopy for studying interactions of bacterial biofilms with surfaces. **Colloids and Surfaces B: P Biodeterioration**, Spain, n. 23,

p. 231–47, 2002. Disponível em:<
https://www.researchgate.net/profile/James_Smith4/publication/222519908_The_use_of_atomic_force_microscopy_for_studying_interactions_of_bacterial_biofilms_with_surfaces/links/5b6300dc458515c4b25a67e2/The-use-of-atomic-force-microscopy-for-studying-interactions-of-bacterial-biofilms-with-surfaces.pdf>. Acesso em: maio 2016.

BENNETT, Alva Herschel. The social history of the microscope. **Journal of Microscopy**, Cambridge, v. 155, n. 3, p. 267-280, 1989. Disponível em:<
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1989.tb02890.x>>. Acesso em: 3 maio 2016.

BONIATTI, Rosiana; BANDEIRA, Aline L.; CRESPI, Ângela E.; AGUZZOLI, Cesar.; BAUMVOL, Israel J. R.; FIGUEROA, Carlos A. The influence of surface microstructure and chemical composition on corrosion behaviour in fuel-grade bio-ethanol of low-alloy steel modified by plasma nitro-carburizing and post-oxidizing. **Applied Surface Science**, Caxias do Sul, v. 280, p. 156-163. 2013. Disponível em:<
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213008350?via%3Dihub>>. Acesso em: 12 mar 2016.

BRIENT, J. A.; WESSNER, P. J.; DOLY, M. N. **Encyclopedia of Chemical Technology**. New York: Ed J. I. Kroschwitz, 1995,1017-1029 p.

BRONDEL, Denis; EDWARDS, Randy; HYMAN, Andrew; HILL, Donald; MEHTA, Shreekant; SEMERAD, Tony. Corrosion in the oil industry. **Oilfield Review**, France, v. 6, p. 4-18. 1994. Disponível em:<
https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/ors94/0494/p04_18.pdf>. Acesso em: 28 dez 2016.

BRYAN, A.; RICE, L.; HUSSEY, Z.; BRYAN, M.; BOBEA, S.; MITA, J.; XIE, R.; KIRSTE, R.; COLLAZO, R.; SITAR, Z. Strain relaxation by pitting in AlN thin films deposited by metalorganic chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, North Carolina, v. 102, 2013. Disponível em:< <https://doi.org/10.1063/1.4792694>>. Acesso em: 9 out 2016.

BUTT, Hans-Jurgen; CAPPELLA, Brunero; KAPPL, Michael. Force measurements with the atomic force microscope: technique, interpretation and applications. **Surface Science Reports**, Germany, v. 59, p. 1–152, 2005. Disponível em:<
http://tid.uio.no/~dansh/pdf/author/butt_AFM.pdf>. Acesso em: 9 fev 2016.

CALDAS, Paula Galvão. **A natureza da deformação plástica em semicondutores III-V resultante da nanolitografia por Microscopia de Força Atômica**. Rio de Janeiro, 2011. Dissertação (Mestrado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2011. Disponível em:< https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/18861/18861_1.PDF>. Acesso em: 1 out. 2016.

CAMPOS, Maria Cecília Vaz de. **Estudo dos ácidos Naftênicos do Gasóleo Pesado Derivado do Petróleo Marlin. Porto Alegre, 2015**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2015. Disponível:<<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/5725>>. Acesso em: 8 mar. 2017.

CANTARINO, Suria de Jesus. **Estudo da Corrosão dos aços AISI 1010 e AISI 316 em Soluções com Elevado Teor de Cloreto e em Ácidos Naftênicos**. Vitória, 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2014. Disponível

em:<<http://repositorio.ufes.br/bitstream/10/1270/1/Disserta%C3%A7%C3%A3o.Roberta%20Rossi%20Moreira.pdf>>. Acesso em 29 dez. 2016.

CARDOSO, Sheila Pressentin; REIS, Fernanda Almeida; MASSAPUST, Felipe Castelletti; COSTA, Jeremias de Freitas, TEBALDI, Larissa Silveira; ARAÚJO, Luiz Felipe Leal, *et al.* Avaliação de Indicadores de Uso Diverso como Inibidores de Corrosão. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, 2005. Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000500004&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 22 fev 2017.

CORREA, I. M. G. **Petróleo e Derivados – Noções básicas**. Rio de Janeiro Instituto Brasileiro de Petróleo (IBP), 1989.

CORTE, Daniel Alves Dalla. **Comportamento Eletroquímico de Ligas de Ni-Ti: Estudo e Aplicações**. Porto Alegre, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

CUI, N.; QIAO, L. J.; CHOIVELLI, S. Pitting of carbon steel with banded microstructures in chloride solutions. **British Corrosion Journal**, England, v. 35, n .3, p. 210, 2013. Disponível em:<<https://doi.org/10.1179/000705900101501263>>. Acesso em: 11 jun. 2017.

DALE, Ann; NEWMAN, Lenore. Sustainable development, education and lietary. **International Journal of Sustainability and Higher Education**, Hamburgo, v. 6, n. 4, p. 351-362, 2005. Disponível em:< DOI: 10.30543/7-2(2018)-14>. Acesso em: 28 ago. 2016.

DALMASCHIO, G. P.; MALACARNE, M. M.; ALMEIDA, V. M. D. L.; PEREIRA, T. M. C.; GOMES, A. O.; CASTRO, E. V. R. Characterization of polar compounds in a true boiling point distillation system using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. **Fuel**, Vitória, v. 115, p. 190–202, 2014. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113006078>>. Acesso em: 03 nov. 2016.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.

DERUNGS, W. A. Naphthenic acid corrosion – An old enemy of the petroleum industry. **Corrosion**. New York, v. 12, n. 12, p. 41-42, 1956. Disponível em:<<https://doi.org/10.5006/0010-9312-12.12.41>>. Acessado em: 7 fev. 2017.

DEYAB, M. A.; ABO, D. H.; EISSA, E. A.; TAMAN, A. R. Electrochemical investigations of naphthenic acid corrosion for carbon steel and the inhibitive effect by some ethoxylated fatty acids. **Electrochimica Acta**, Cairo, v. 52, n. 8, p. 8105–

8110, 2007. Disponível

em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468607008833?via%3Dihub>>. Acesso em: 25 jan. 2016.

DIAS, Heloísa Pinto. **Estudo da Corrosão Naftênica por Espectroscopia de Massas de Altíssima Resolução e Exatidão (ESI – FT-ICR MS) & Microscopia de Força Atômica**. Vitória, 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2014. Disponível em:<http://portais4.ufes.br/posgrad/teses/tese_8348_HELOISA%20PINTO%20DIAS.pdf>. Acesso em 23 jan. 2016.

DIAS, Heloísa Pinto; DIXINI, Pedro V; ALMEIDA, Luiz C. P.; VANINI, Gabriela; CASTRO, Eustaquio Vinicius; AQUIJE, Gloria Maria F. V.; GOMES, Alexandre; MOURA, Robson R.; LACERDA JÚNIOR, Valdemar; VAZ, Boniek G.; ROMÃO, Wanderson. Evidencing the crude oil corrosion by Raman spectroscopy, atomic force microscopy and electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. **Fuel**, Vitória, v. 139, p. 328-336, 2015. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114008436>>. Acesso em: 18 mar. 2016.

DIAS, Heloísa Pinto; GONÇALVES, Gustavo; FREITAS, Jair C. C.; GOMES, Alexandre.; CASTRO, Eustáquio Vinicius R.; VAZ, Boniek G.; AQUIJE, Glória Maria Farias; ROMÃO, Wanderson. Catalytic decarboxylation of naphthenic acids in crude oils. **Fuel**, Vitória, v. 158, p.113-121, 2015. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115005074>>. Acesso em: 15 de set. 2016.

²DIAS, H. P.; PEREIRA, T. M. C.; VANINI, G.; DIXINI, P. V.; CELANTE, V. G.; CASTRO, E. V. R. Monitoring the degradation and the corrosion of naphthenic acids by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and atomic force microscopy. **Fuel**, Vitória, v. 126, p. 85-95, 2014. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114001641>>. Acesso em: 5 jan. 2017.

DIAS, J. C. M.; Aguiar, P. F.; Santos, M. F. P. **Critério Estatístico de Aceitação da Curva de Viscosidade e Temperatura de Petróleos**. VIII Seminário de Química; Petrobras: Rio de Janeiro, Brazil, 2004.

DIZIDIC, I.; SOMERVILLE, A. C.; RAIA, J. C.; HART, H. V. Identification and quantification of nitrogen and sulfur compounds in catalytically cracked heavy gas oil by isobutene/CI GC/MS and CG using selective detectors. **Analytical Chemistry**, Salt Lake, v. 60, p. 1318-1323, 1988. Disponível em:<<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jc60021a053>>. Acesso em: 18 mar. 2016.

DONG, Z.ehua; SHI, Wei; GUO, Xing Peng. Initiation and repassivation of pitting corrosion of carbon steel in carbonated concrete pore solution. **Corrosion Science**, Hebel, v. 53, n. 4, p. 1322–30, 2011. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X11000072?via%3Dihub>>. Acesso em: 01 fev. 2017.

DUARTE, Lauren da Cunha; JUCHEM, Pedro Luiz; PULZ, Gênova Maria; BRUM, Tânia Mara; CHODUR, Nelson; LICCARDO, Antônio; FISCHER, Adriane Comim; ACAUAN, Roberta N. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2013. Disponível em:< <https://doi.org/10.22456/1807-9806.19585>>. Acesso em: 31 dez. 2017.

FAN, Tseng Pu. Characterization of Naphthenic Acids in Petroleum by fast atom bombardment Mass Spectrometry. **Energy & Fuels**, Houston, v. 5, p. 371-375, 1991. Disponível em:< <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef00027a003>>. Acesso em: 13 abr. 2016.

FANG, Hebert P.; CHAN, Kwong-Yu; XU, Li-Chong. Quantification of bacterial adhesion forces using atomic force microscopy (AFM). **Journal Microbiological Methods**, Hong Kong, v. 40, p. 89–97, 2000. Disponível em:< [http://web.hku.hk/~hrechef/2000-2001/2000-Quantification%20of%20bacterial%20adhesion%20forces%20using%20atomic%20force%20microscopy%20\(AFM\).pdf](http://web.hku.hk/~hrechef/2000-2001/2000-Quantification%20of%20bacterial%20adhesion%20forces%20using%20atomic%20force%20microscopy%20(AFM).pdf)>. Acesso em: 31 jun. 2017.

FERRANTE, M. **Seleção de Materiais**, 1ed. São Paulo: UFSCAR, 2002.

FORNÓS Joan J.; PUJOL, Luis Gomez.; CIFRE, Joan; HIERRO Ferran. First steps in limestone weathering and erosion: an Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) approach. **Acta Carsologica**, Spain, v. 40, n. 2, p. 275-282, 2011. Disponível em:< <https://ojs.zrc-sazu.si/carsologica/article/download/12/9>>. Acesso em: 6 set. 2017.

FRANKEL, S.; BUCHHEIT, R. D. Advances in Corrosion Science for Lifetime Prediction and Sustainability. **Electrochimica Acta**, Ohio, v. 4, p. 1691-1924, 2010. Disponível em:<doi:10.1016/j.electacta.2010.12.048>. Acesso em: 19 nov. 2016.

FRAUCHES S., C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, Soropédica, v. 6, n. 2, p. 293-309, 2014. Disponível em:< <http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v6n2a09.pdf>>. Acesso em: 3 fev. 2017.

FREITAS, S.; MALACARNE, M.; ROMÃO, W.; DALMASCHIO, G. P.; CASTRO, E. V. R.; CELANTE, V. G.; FREITAS. Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy. **Fuel**, Vitória, v. 104, p. 656-663, 2013. Disponível em:< <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.003>>. Acesso em: 10 out. 2016.

FUHR, Bryan; BANJAC, Branko; BLACKMORE, Tim; RAHIMI, Parviz. Applicability of Total Acid Number Analysis to Heavy and Bitumens. **Energy & Fuels**, Alberta, v. 21, n. 3, p. 1322-1324, 2007. Disponível em:< <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef0604285>>. Acesso em: 25 maio. 2016.

GABETTA, Giovanna; MANCINI, Nicola; MONTANARI, Luciano. Preliminary Results of a Project on Crude Oil Corrosion. **Corrosion Paper**. San Diego, 2003.

GALEMBECK, Fernando; COSTA, Carlos; BURGO, Thiago A.; BERNARDES, Juliana S.; GOUVEIA, Rubia F. Microscopia de sondas: uma caixa de ferramentas da nanotecnologia. **Ciencia e Cultura**, São Paulo, v. 65, n. 3, 2013. Disponível em: <http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0009-67252013000300013>. Acesso em: 27 de jan. 2017.

GARY, J. H.; HANDWERK, G. E. **Petroleum Refining: Technology and Economics**. 4. ed. New York: Marcel Dekker, 2001, 23 p.

GEMELLI, E. Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 2. ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara S. A., 1970.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GRUBER, Liliane Dalei A.; DAMASCENO, Flaviana Cardoso; CARAMÃO, Eliana Bastos; JACQUES, Rosangela Assis. Ácidos naftênicos no petróleo. **Química Nova**, Porto Alegre, v. 35, n. 7, p.1423-1433, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000700025>>. Acesso em: 29 de jun. 2016.

GUTZEIT, J. Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refineries. **Materials Performance**, Spain, v. 16, n. 124, p. 24-35, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1179/000705999101500761>>. Acesso em: 14 de set. 2016.

HASS, Fernanda; ABRANTES, Ana Carolina; DIÓGENES, Alysson N.; PONTE, Haroldo de Araújo. Evaluation of naphthenic acidity number and temperature on the corrosion behavior of stainless steels by using Electrochemical Noise technique. **Electrochimica Acta**, Curitiba, v. 124, p. 206-210, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.090>>. Acesso em: 15 de jun. 2017.

HEADLEY, John V.; PERU, Kerry M.; BARROW, Mark P. Mass spectrometry reviews. **Mass Spectrometry Reviews**, Saskatchewan, v. 28, p. 121– 134, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/mas.20185>>. Acesso em: 29 de jul. 2017.

HEADLEY, John V.; PERU, Mohamed; MACMARTIN, Dena; MAPOLELO, Mmiliti; RODGERS, Ryan; LOBODIN, Vladislav; MARSHALL, Alan. A stochastic analysis of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron. **Energy Fuel**, Saskatchewan, v. 27, n. 4, p. 2585–2590, 2012. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef3014713>>. Acesso em: 30 dez. 2017.

HERMANN, Paulo S. P.; SILVA, Marcelo A. P.; BERNARDES, Rubens; JOB, Aldo E.; COLNAGO, Luiz A.; FROMMER, Jane E. Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 97, p. 51–61, 1997. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v7n4/8878.pdf>>. Acesso em: 18 dez. 2017.

HSU, Chang *et al.* Naphthenic acids in crude oils characterized by mass spectrometry. **Energy Fuels**, New Jersey, v. 14, n. 1, p. 217–23, 1999. Disponível em:< <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef9901746>>. Acesso em: 5 fev. 2017.

HU, Yifan. **Bacterial biofilms investigated by atomic force microscopy and electrochemistry**. Tese (Pós Doutorado em Química). Denmark, Technical University of Denmark; 2012. Disponível em:<<http://orbit.dtu.dk/files/9595719/Yifan%20Hu%20Thesis.pdf>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

HUANG, B. S.; YINB, W. F.; SANG, D. H.; JIANGA, Z. Y. Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. **Applied Surface Science**, Sichuan, v. 259, p. 664-670, 2012. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433212013025?via%3Dihub>>. Acesso em: 21 maio 2017.

HUNT, J. M. Generation and Migration of hydrocarbon in offshore South Texas Gulf Coast sediments. **Geochimica and Cosmochimica Acta**, San Francisco, v. 44, n. 8, 1979. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703780900629>>. Acesso em: 26 ago. 2017.

HUNT, John M. **Petroleum Geochemistry and Geology**. 2. ed. New York: H. W. Freeman, 1999.

ISO: International Organization of Standardization 12185:1996. **Crude petroleum and petroleum products – determination of density – oscillating U-tube method**. Genebre, SWI. 1996.

JAMBO, M.; FOFANO, S. **Corrosão: Fundamentos monitoração e controle**. Rio de Janeiro: Ciência moderna, 2009.

JAYARAMAN, A.; SINGH, H.; LEFEBVRE Y. Naphthtenic acid corrosion in petroleum refineries – a review. **Oil & Gas Science and Technology**, Indian, v. 41, n. 2, p. 265-274, 1986. Disponível em:< <https://doi.org/10.2516/ogst:1986016>>. Acesso em: 8 mar. 2017.

JOHN, Wayne P. S; RUGHANI, Jagdish; GREEN, Sarah A.; MCGINNIS, Garry D. Analysis and Characterization of Naphthenic Acids by gas chromatography–electron impact mass spectrometry of tert-butyldimethylsilyl derivatives. **Journal of Chromatography**, Houghton, v. 807, p. 241-251, 1998. Disponível em:< S0021-9673(98)00085-5>. Acesso em: 13 jul. 2016.

JOHNSTON, S. L.; VOORDOUW, G. Sulfate-Reducing Bacteria Lower Sulfur-Mediated Pitting Corrosion under Conditions of Oxygen Ingress. **Environmental Science Technology**, Alberta, v. 46, n. 16, p. 46, 2012. Disponível em:< <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es3019594>>. Acesso em: 10 abr. 2017.

JOOS, Jochen; CARRARO, Thomas; WEBER, Andre; IVERS-TIFFÉE, Ellen. Reconstruction of porous electrodes by FIB/SEM for detailed microstructure modeling. **Journal of Power Sources**, Heidelberg, v. 196, n. 17, p. 7302–7307, 2011. Disponível em:< 10.1016/j.jpowsour.2010.10.006 >. Acesso em: 13 jul. 2016.

KANE, Russel; CAYARD, Michael. Comprehensive Study on Naphthenic Acid Corrosion. In: Corrosion, Texas. 2002. Disponível em:<www.icorr.net/wp-content/uploads/2011/01/naphthenic_corrosion.pdf>. Acessado em: 25 maio 2016.

KIRK-OTHMER. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 16. ed. New York: John Wiley & Sons, 1981. 469-490 p.

LAI, J. W. S.; PINTO, L. J.; KIEHLMANN, E.; BENDELL-YOUNG, L. I.; MOORE, M. M. Factors that effect the degradation of naphthenic acids in oil sands wastewater indigenous microbial communities. **Applied Life Science**, Canada, v. 28, n. 2, 1995. Disponível em:<https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:28004961>. Acessado em: 23 de abr. 2017.

LAREDO, Georgina C.; LÓPES, Carla R.; ÀLVAREZ, Regina E.; CANO, Jose Luiz. Naphthenic acids, total number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils. **Fuel**, Atepehuacan, v. 83, n. 11, p. 1689–95, 2004. Disponível em:< https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236104000432?via%3Dihub#!>. Acesso em: 19 set. 2017.

LIPOLD, John C.; KOTECKI, Damian J. **Welding Metallurgy of stainless steel**. New Jersey: Wiley-Intercience, 2005.

MACHADO, João Paulo E.; SILVA, Cleiton Carvalho; SOBRAL-SANTIAGO, Ana Vlândia C.; SANT'ANA, Hosiberto B.; FARIAS, Jesualdo P. Effect of Temperature on the Level of Corrosion Caused by Heavy Petroleum on AISI 304 and AISI 444 Stainless Steel. **Materials Research**, São Carlos, v. 9, n. 2, 2006. Disponível em:< http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392006000200005>. Acesso em: 18 ago. 2016.

MAINER, F. B. **Material do curso corrosão e inibidores**. Instituto Brasileiro de Petróleo. Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

MANNHEIMER, Walter A. **Microscopia dos Materiais**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002. p.221.

MANSUR, Vinícius Dalla. **Estudo da Influência do Número de Acidez Total e Teor de Enxofre Total nas Frações Destiladas no Processo de Corrosão em Aços do Tipo AISI 1020 e AISI 316**. Vitória, 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2014. Disponível em:<http://repositorio.ufes.br/handle/10/1286?mode=full>. Acesso em 15 jan. 2017.

MARCHI, E.C.S. CASTRO, D. M. **Revisão de microscopia**. Ministério da educação e do desporto. Lavras, Universidade federal de lavras. Departamento de agricultura.. 2005.

MARIN, Elia; LANZUTTI, Alex; LEKKA, M *et al.* Chemical and mechanical characterization of TiO₂/Al₂O₃ atomic layer depositions on AISI 316 L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, Kyoto, v. 11, p. 84-88. 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897211008267?via%3Dihub>>. Acesso em: 13 jul. 2016.

MAZZINI, C. E. **Comparação de Inspeção de Integridade de Dutos: Método PIG e CIS/DSVG**. Projeto de Graduação. Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Estado do Espírito Santo. 2009. Disponível em: <http://mecanica.ufes.br/sites/engenhariamecanica.ufes.br/files/field/anexo/pg_2009.pdf>. Acesso em 12 fev. 2016.

McCAIN, Willyam D. **The properties of petroleum fluids**. 2. ed. Oklahoma: Pennwell, 1999.

MELO, Hercilio Gomes. **Estudo por impedância eletroquímica do mecanismo de crescimento/dissolução da película de óxido de alumínio em solução de ácido cítrico**. São Paulo. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo. 1999. Disponível: <<https://bv.fapesp.br/pt/pesquisador/7058/hercilio-gomes-de-melo/>>. Acesso em: 14 set. 2017.

MERIEM-BENZIANE, Madjid; ABDUL-WAHAB, Sarah; BENAICHA, Mohamed; BELHADRI, Mansour. Investigating the rheological properties of light crude oil and the characteristics of its emulsions in order to improve pipeline flow. **Fuel**, Chief, v. 95, p. 97-107, 2012. Disponível em: <[https://www.univ-chlef.dz/drupal/sites/default/files/MERIEM-BENZIANE%20Madjid%20Fuel%2095\(2012\).pdf](https://www.univ-chlef.dz/drupal/sites/default/files/MERIEM-BENZIANE%20Madjid%20Fuel%2095(2012).pdf)>. Acesso em: 25 nov. 2016.

MESSANO, Luciana Vicente Resende. **Biocorrosão Marinha: a comunidade macro incrustante e seu efeito na corrosão de aços inoxidáveis especiais de alta liga (AISI 316, AISI 904L e Zeron 100)**. Rio de Janeiro, 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007. p. 157.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim de exploração e produção de petróleo e gás natural**. Brasília, DF, 2016. Disponível em: <mme.gov.br>. Acessado em: 02 jun. de 2017.

MINITAB, Inc., Minitab Statistical Software, Release 14; Minitab Inc: State College, PA; 2003.

MOREIRA F. S. **Alternativas tecnológicas para a maximização da produção de olefinas leves a partir de petróleos pesados**. Rio de Janeiro: EQ-ANP, 2006.

MOREIRA, Roberta Rossi. **Estudo da corrosão e inibição dos aços carbono AISI 1010, inoxidável AISI 316 e duplex UNS S31803 em meio de solução de íons cloreto**. Vitória, 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2014. Disponível em: <

<http://repositorio.ufes.br/bitstream/10/1270/1/Disserta%C3%A7%C3%A3o.Roberta%20Rossi%20Moreira.pdf>>. Acesso em: 7 maio 2016.

MORETTI, Livia Alves Corrêa. **Microtopografia de implantes de titânio com diferentes tratamentos de superfícies à microscopia eletrônica de varredura e de força atômica**. São Paulo, 2012. Dissertação (Mestrado em Periodontia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/58/58132/tde-18092012-160925/pt-br.php>>. Acesso em: 25 ago. 2016.

MOURA, Elaine Cristina Martins. **Avaliação do potencial anticorrosivo de tiossemicarbonos solubilizados em sistemas microemulsionados**. Lagoa Nova, 2009. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/17604>>. Acesso em: 11 fev. 2017.

NUNES, Laerce de Paula. **Fundamentos da Resistência à corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência, 2007. 330 p.

PARK, Jeong; SANG-MIN, Lee; KANG, Sang; LEE, Minwoo; LEE, Young-Lee. Pitting corrosion behavior in advanced high strength steels. **Journal of Alloys and Compounds**, Younsey, v. 619, p. 205-210, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838814021185?via%3Dihub>>. Acesso em: 11 ago. 2016.

PEREIRA, Thieres Magaive Costa. **Aplicações da Espectrometria de massas de ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS) em petroleômica**. Vitória, 2013. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2013. p.136. Disponível em: <<http://repositorio.ufes.br/handle/10/6748>>. Acesso em: 26 ago. 2016.

PERINI, Nickson. **Análise de petróleo por espectroscopia de impedância eletroquímica e da corrosão do aço AISI 1005 em soluções contendo íons sulfeto**. Vitória, 2011. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2011. Disponível em: <http://repositorio.ufes.br/bitstream/10/4665/1/tese_4778_Nickson%20Perini.pdf>. Acesso em 13 mar. 2017.

PETROBRAS. Pré-sal. 2017 Disponível em <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>> Acessado em: 02 de jun. de 2017.

PIEHL, R. Naphthenic acid corrosion in crude distillation units. **Materials Performance**. v. 44, n. 1, p. 37-43, 1988.

PITHAN, Sergio Luiz da Silva. **Caracterização de imagens de microscopia de força atômica utilizando processamento de imagens**. Ouro Preto, 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, 2011. Disponível

em:<<http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2812>>. Acesso em: 21 set. 2016.

PONTE, H.A. **Disciplina: Eletroquímica aplicada e corrosão**. Apostila. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná, 2007.

PURCELL, Jereniah M.; MERDRIGNAC, Isabelle.; RODGERS, Ryan P.; MARSHALL, Alan G.; GAUTHIER, Thierry; GUIBARD, Isabelle. Stepwise structural characterization of asphaltenes during deep hydroconversion processes determined by atmospheric pressure photoionization (APPI) Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry. **Energy Fuels**, Florida, v. 24, n. 4, p. 2257-2265, 2010. Disponível em:< <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef900897a> >. Acesso em: 13 jul. 2016.

QU, Ding-Rong; YU-GUI, Zheng; XIU, Jiang; KE, Wei. Correlation between the corrosivity of naphthenic acids and their chemical structures. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, Shenyang, v. 54, n. 4, p. 211–218, 2007. Disponível em:< <https://www.emeraldinsight.com/doi/abs/10.1108/00035590710762348>>. Acesso em: 23 maio 2016.

RAJAGOPAL, Krishnaswamy; ROBAINA, A. A.; MORAES, Gunther F.; CORREIA, V. S. L. A. A viscosidade de óleos pesados com diluentes. In: 4º PDPETRO: Congresso Brasileiro de P&D Petróleo e Gás, Campinas – SP, 2007.

RAMÍRIZ, Alexander Hincapiér. **Influência dos íons brometo e cloreto sobre a resistência à corrosão por *pitt* de diferentes aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos**. São Paulo, 2011. Tese (Doutorado em Química) -Universidade de São Paulo, 2011. Disponível em:< <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-05082011-144200/pt-br.php>>. Acesso em: 17 abr. 2016.

RESTREPO, Carlos E.; SIMONOFF, Jeffrey S.; ZIMMERMAN, Rae. Causes, cost consequences and risk implications of accidents in US hazardous liquid pipeline infrastructure. **International Journal of Critical Infrastructure protection**, New York, v. 38, p. 38-50, 2009. Disponível em:< https://create.usc.edu/sites/default/files/publications/causescostconsequencesandriskimplicationsofaccidentsin_0.pdf>. Acesso em: 7 dez. 2016.

REZENDE, C. A.; GOUVEIA, R. F.; SILVA, M. A.; GALEMBECK, F. Detection of charge distributions in insulator surfaces. **Journal Physical Condensed Matter**, Campinas, v. 21, p. 1-19, 2009. Disponível em:< http://camila.iqm.unicamp.br/shtml/publications/10_JPhys_CondMat_2009.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2017.

RIAZI, M. R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. Philadelphia: ASTM International, 2005, p. 89.

RIBAS, Gisele Cristiane Becher. **Efeito do benzotriazol (BTAH) como inibidor de corrosão para o aço carbono 1008 empregando como solventes água e misturas água álcool**. São Paulo, 2005. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, 2005.

RIOS, Emerson da Costa. **Estudo da corrosão de aço 1020 em meio de petróleo**. São Carlos, 2011. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, 2011, p. 2. Disponível em:<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46132/tde-11032007-180218/pt-br.php>>. Acesso em: 6 abr. 2016.

ROBERGE, Pierre R. **Handbook of Corrosion Engineering**. 2. ed. New York: New York: McGraw-Hill, 1989.

SAD, Cristina M. S.; SANTANA, Ivina L.; MORIGAKI, Milton K.; MEDEIROS, Edna F.; CASTRO, Eustaquio Vinícius R, SANTOS, Maria F. P.; FILGUEIRAS, Paulo R. New methodology for heavy oil desalination. **Fuel**, Vitória, v. 150, p. 705–710, 2015. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115002173?via%3Dihub>>. Acesso em: 24 jun. 2016.

SHI, Quan; ZHAO, Suoq; XU, Zhiming; CHUNG, Keng H.; ZHANG, Yahe; XU, Chunming. Distribution of acids and neutral nitrogen compounds in a chinese crude oil and its fractions: characterized by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Energy Fuels**. Alberta, v. 24, n. 4, p. 4005–4011, 2010. Disponível em:<<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef1004557>>. Acesso em: 28 jun. 2016.

SHULZ, H.; BOHRINGER, W.; OUSMANOV, F.; WALLER, P. Refractory sulfur compounds in gas oils. **Fuel Processing Technology**, Germany, v. 61, n. 1, p. 5-41, 1999. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382099000284?via%3Dihub>>. Acesso em: 6 set. 2016.

SIMANZHENKOV, Vasily; IDEM, Raphael. **Crude Oil Chemistry**. New York: CRC Press, 2003. p. 521.

SIMAS, Rosineide Costa. **Caracterização de vegetais e petróleo por espectrometria de massas em condições ambientais e com altíssima resolução e exatidão**. Campinas, 2010. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, 2010. Disponível em:<<http://www.biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha89629.htm>>. Acesso em: 9 out. 2016.

SLAVCHEVA E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. Review of naphthenic acid corrosion in oilrefining. **Corrosion Journal**, Bristish, v. 34, n. 2, p. 125–131, 2013. Disponível em:<<https://doi.org/10.1179/000705999101500761>>. Acesso em: 18 jul. 2016.

SNYDER, R. Shelly; WHITE, Henry. Scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy, and related techniques. **Analytical Chemistry**, Minnesota, v. 64, n. 12, p. 115, 1992. Disponível em:<<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00036a006>>. Acesso em: 3 nov. 2018.

SOARES, Thiago Freitas. **Resistencia à corrosão dos aços inoxidáveis em soluções contendo íons cloreto e piridina ou benzimidazol como inibidores de corrosão**. Vitória, 2014. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal do Espírito Santo, 2014. Disponível em:<http://repositorio.ufes.br/bitstream/10/5534/1/tese_7508 DISSERTA%C3%87%C3%83O%20THIAGO%20DE%20SOUSA20140610-105428.pdf>. Acesso em 10 out. 2017.

SPEIGHT, James G. **Handbook of Petroleum Analysis**. New York: John-Wiley and Sons, 2001.

SPEIGHT, James G. **Handbook of Petroleum Analysis**. 2. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2002.

SIXIAN, R.; YU, Z.; ZIWEI, P.; YUWAN, C.; XUEDONG, C. High temperature naphthenic acid corrosion of SA210C and A335-P5. **Materials and Corrosion**, Hefei, v. 65, n. 6, 2014. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/maco.201206839>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

SZKODO, M. Relationship between microstructure of laser alloyed C45 steel and its cavitation resistance. In: COMMENT: International Scientific Conference on Achievements in Mechanical and Materials Engineering, 13th. Gliwice-Wisla, 2005. Disponível em:<jamme.acmsse.h2.pl/papers_amme05/1237.pdf>. Acessado em 19 maio 2016.

TEIXEIRA, V. M.; SANTOS, E. C.; REZENDE M. J. C.; D'ELIA, E. Estudo da Ação Inibidora do Extrato de *Camellia sinensis* na Corrosão do Aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 7, n. 5, p.1780-1794, 2015. Disponível em:< <http://rvq.sbq.org.br/imagebank/pdf/v7n5a13.pdf>>. Acesso em: 19 jul. 2016.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, PETROBRAS; 2001.

TISSOT, Bernard P.; WELTE, Dietrich H. **Petroleum Formation and Occurrence**. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

TORRES, Eduardo da Silva. **Cinética de Parâmetros Microbiológicos na Formação de Biofilmes**. Rio de Janeiro, 2001. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.

TOZZI, Fabricio C.; SAD, Cristina M. S.; BASSANE, João F. P.; SANTOS, Francine dos, SILVA, Mayara; FILGUEIRAS, Paulo R.; DIAS, Heloísa Pinto; ROMÃO, Wanderson, CASTRO Eustaquio Vinícius R.; LACERDA JÚNIOR Valdemar. Improving the physicochemical properties of Brazilian onshore and offshore crude oils using the production of blends. **Fuel**, Vitória, v. 159, p. 607–613, 2015. Disponível em:< <http://rvq.sbq.org.br/imagebank/pdf/v7n5a13.pdf>>. Acesso em: 1 nov. 2016.

ULYANOV, P.G.; USACHOV, D. Y.; FEDOROV, A. V.; BONDARENKO A. S.; SENKOVSKIY, B. V.; VYENKOA, O. F.; PUSHKOB, S. V.; BALIZHB, L. S.; MALTACEVB, A. A.; BORYGINA, K.I.; DOBROTVORSKIA, A. M.; ADAMCHUK, V. K. Microscopy of carbon steels: Combined AFM and EBSD study. **Applied Surface Science**, Ulianovskaya, n. 267, p. 216 – 218, 2013. Disponível em:<>. Acesso em: 12 dez. 2016.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA. **Extração mineral**. Disponível em: <<http://www.zonacosteira.bio.ufba.br/extracaomineral.html>>. Acessado em: 02 de maio de 2016.

VIEIRA, M. R. S. **Estudo dos processos de corrosão e biocorrosão causados por fluidos da indústria do petróleo**. Recife, 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

VILCHES, Pena Amparo; MARQUEZ, Luiz, DANIEL, Gil Perez, PRAIA, João. **The need for to the decade for sustainable future: an ethical commitment**. Frankfurt: Peter Lang GMBH, 2012. p. 11-32.

WANG, Yujiao; ZHAO, Weimin; ZHANG, Timing; SUN, Jianbo. Hydrogen permeation and embrittlmrnt susceptibility of X80 welded joint under high-pressure coal gas environment. **Corrosion Science**, Qingdao, v. 111, p. 84-97, 2016. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X16301809?via%3Dihub>>. Acesso em: 11 out. 2017.

WHITEHOUSE, D. J. Handbook of Surface Metrology, Institute of Physics Bristol, 1994. Disponível em:<www.engquimicasantosp.com.br/2015/06/diferentes-tipos-e-formas-de-corrosao.html>. Acessado em 07 de agosto de 2017.

WU, X. Q.; VLIET, L. J. V.; FRIJLINK, H. W.; MAARSHALK, K. V. D. V. The determination of relative path length as a measure for tortuosity in compacts using image analysis. **European Journal of Pharmaceutical Science**, Groningen, v. 28, n. 5, p. 433-440, 2006. Disponível em:<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16806859>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

YÉPEREZ, Omar. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. **Fuel**. Canadá, v. 84, p. 97-104, 2005. Disponível em:<>. Acesso em: 21 jun. 2017. Disponível em:<[doi:10.1016/j.fuel.2004.08.003](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.003)>. Acesso em: 13 jul. 2016.

ZEINALOV, E. B.; ABASSOV, V. M.; ALIEVA, L. I. Petroleum Acids and Corrosion. **Petroleum Chemistry**, Neftkhimiya, v. 49, n. 3, p. 203-210, 2008. Disponível em:<<https://link.springer.com/article/10.1134%2FS0965544109030013>>. Acesso em: 24 abr. 2017.

ZHANG, Fan; PAN, Jinshan; MARTIN, Claesson Per. Electrochemical and AFM studies of mussel adhesive protein (Mefp-1) as corrosion inhibitor for carbon steel. **Electrochimica Acta**, Sweden, v. 56, n. 3, p. 1636-1645, 2011. Disponível em:<

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861001399X?via%3Dihub#!>. Acesso em: 3 jan. 2017.

ANEXO 1 - Concentrações dos óleos P1, P2, P3 e P4 (% m / m) usados na produção dos sessenta e oito (68) *blends*.

Blends	Óleo P1 (% m/m)	Óleo P2 (% m/m)	Óleo P3 (% m/m)	Óleo P4 (% m/m)
B1	30,71	31,02	8,83	29,43
B2	19,75	29,87	30,45	19,93
B3	19,77	29,94	20,22	30,08
B4	21,76	18,66	19,27	40,30
B5	29,29	10,39	50,43	9,89
B6	10,24	19,53	21,12	49,11
B7	20,00	19,48	41,93	18,58
B8	29,49	49,09	9,58	11,85
B9	40,00	21,69	28,70	9,62
B10	39,77	20,68	9,50	30,05
B11	49,92	13,31	26,58	10,20
B12	9,83	29,79	49,08	11,31
B13	19,83	30,21	38,62	11,34
B14	9,87	39,17	40,75	10,20
B15	19,10	51,39	9,11	20,40
B16	29,91	21,24	38,33	10,52
B17	50,05	29,23	10,23	10,48
B18	29,63	19,34	31,59	19,44
B19	19,92	9,82	20,46	49,80
B20	10,04	9,78	40,89	39,29
B21	49,52	11,07	19,34	20,07
B22	9,83	29,32	30,14	30,71
B23	39,78	40,24	9,28	10,71
B24	31,32	38,84	19,27	10,57
B25	19,91	40,24	20,84	19,02
B26	39,39	10,96	19,53	30,12
B27	29,88	12,44	22,45	35,23
B28	29,85	30,59	18,50	21,06
B29	9,79	19,83	50,26	20,12
B30	49,93	10,63	10,05	29,39
B31	10,49	29,57	10,96	48,99
B32	49,84	19,90	20,61	9,66
B33	10,15	39,22	20,63	30,01
B34	50,21	20,08	10,39	19,32
B35	29,78	11,69	39,28	19,26
B36	29,53	20,96	9,47	40,04
B37	9,85	50,27	29,31	10,57
B38	9,95	30,55	19,49	40,01
B39	20,03	10,33	30,25	39,39
B40	39,67	10,20	10,38	39,74
B41	19,87	31,94	8,08	40,11
B42	9,65	9,87	50,31	30,17
B43	19,46	20,66	29,80	30,09
B44	29,50	43,54	9,51	17,46

B45	19,89	19,41	10,35	50,34
B46	39,62	10,80	30,08	19,50
B47	39,95	10,20	39,76	10,09
B48	9,95	39,97	9,84	40,24
B49	20,31	39,69	30,77	9,23
B50	9,97	19,70	41,38	28,95
B51	20,66	9,95	49,32	20,08
B52	41,02	29,48	19,57	9,92
B53	30,31	29,65	29,48	10,56
B54	10,42	49,39	19,70	20,49
B55	40,85	19,20	20,15	19,80
B56	10,19	29,18	39,68	20,95
B57	29,52	10,33	31,52	28,63
B58	20,12	19,14	49,43	11,31
B59	20,23	9,48	40,47	29,81
B60	30,14	9,74	10,82	49,31
B61	10,22	20,04	29,19	40,56
B62	20,08	50,84	18,39	10,69
B63	40,12	29,49	9,69	20,70
B64	29,85	20,21	19,94	30,00
B65	10,10	10,04	30,62	49,24
B66	20,12	39,17	11,74	28,97
B67	10,23	40,30	29,55	19,93
B68	9,96	44,76	15,50	29,78