

Monografia de Graduação

Síntese e estudo da eficiência antioxidante de novos aditivos aplicados a combustíveis

Luciana Rodrigues de Queiroz

Natal, dezembro de 2004

Queiroz, Luciana Rodrigues – Síntese e Estudo da Eficiência Antioxidante de Novos Aditivos Aplicados à Combustíveis. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Engenharia de Petróleo, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Co-orientador: Prof^a. Tereza Neuma de Castro Dantas

RESUMO: A Nafta craqueada é uma das principais correntes que compõe a gasolina brasileira. Estas gasolinas recebem antioxidantes (compostos fenólicos ou aminas aromáticas) que combatem processos de formação de resinas. A ação antioxidante de anéis fenólicos substituídos tem sido alvo de vários estudos; tendo sido comprovado que a eficiência de um fenol como inibidor de oxidação é notoriamente aumentada pela presença de grupos alquil volumosos. Dentro deste contexto, novos aditivos mono-substituídos, derivados do β -naftol, foram obtidos através de reações de aminação e de substituição com os reagentes 2(etilamino)etanol e 2(dietilamino)etanol. Este trabalho mostra a influência destes substituintes na formulação de aditivos como inibidor oxidativo na gasolina. Os novos compostos foram adicionados a nafta craqueada, foram avaliados de acordo com os testes acelerados do Período de Indução e Goma Potencial e analisados periodicamente conforme os testes de estocagem (Goma Lavada e Cor ASTM).

Palavras Chaves: Antioxidantes, nafta craqueada, estabilidade.

ABSTRACT

Cracked naphtha is an of main currents that forms brazilian gasoline. This gasolines receives antioxidants (phenolic compounds or aromatic amines) to attack the process of resins formation. The antioxidant action of substituted phenolic rings has been submitted to several studies, that confirms the increase of phenol efficiency as oxidation inhibitor with presence of bulky alquil groups. In this context, new additives mono-substituted, derived from β -naphthol, were obtained through of amination and substitution reactions using as reagents 2-ethylamine-ethanol and 2-diethylamine-ethanol. This work shows the influency this substituents inside additives formulation as oxidative inhibitor in gasoline. The new compounds were added inside cracked naphtha samples, were evaluated according to accelerated tests as Induction Period and Potential Gum and frequently analysed according to storage tests (Washed Gum and ASTM Color).

Keywords: antioxidant, cracked naphtha, stability

“Sabedoria é saber o que fazer; Habilidade é saber como fazer; Virtude é fazer”.

David Starr Jordan

Esta monografia é dedicada:

A Deus por sempre ter iluminado minha vida. Aos meus Pais que sempre estiveram ao meu lado me incentivando e ao meu irmão por todo o seu carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar, me iluminar e me conceder forças para superar as dificuldades.

Ao meu Pai Fernando que sempre esteve ao meu lado, me ajudando no que foi necessário.

A minha mãe Rosa, por ser maravilhosa, guerreira e meu anjo protetor.

Ao meu irmão Hildson pela sua amizade, carinho, amor e por ser minha fortaleza.

Ao meu namorado, Roberto, pelo companheirismo, dedicação que foram muito importantes nesta fase de minha vida e por nunca ter desistido de alcançar meus sonhos junto comigo, é por isso que te amo muito.

Aos meus orientadores Afonso e Tereza pelos ensinamentos, orientação, amizade e apoio presentes em todos os momentos.

A minha amiga Érika Cristina “Nega” pela amizade sincera construída ao longo destes cinco anos na UFRN e sempre esteve ao meu lado como uma irmã. A amiga Ana Cláudia pelos divertidos momentos que passamos e pelos seus incentivos. Ao amigo Daniel Wagner, pelo apoio e carinho cedidos.

A minha amiga e colaboradora Michelle Sinara que nunca me deixou desistir dos meus sonhos e sempre esteve ao meu lado me apoiando e me ensinando como se vive a vida.

A Empresa Petróleo Brasileiro S.A. PETROBRAS pela oportunidade do estágio.

Ao Gerente Geral da PETROBRAS – Fernando Ricardo Lima pela amizade e atenção dedicada. Ao Gerente do ST-EIPA - José Henrique Patriota Soares pela concessão da vaga de estágio.

Ao coordenador de estágio Cícero Sena pela paciência e atenção dispensadas durante o período de estágio na PETROBRAS, que se constituiu num verdadeiro aprendizado.

Aos amigos da Petrobras pelo companheirismo e colaboração em todos os momentos. Em especial a Jocely Júnior (por tirar todas as minhas dúvidas), Bianca, Márcia, Salvador, Odiletil, Ariel, Faria Lima, Fabiano, Gilce, Vinagre, Marcelo, Geraldinho, Ivandir, Pacheco e Aurélio que tornaram ainda mais especiais os momentos vividos durante o estágio.

Aos amigos dos Laboratórios de Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação (Operações Unitárias) da UFRN pelos momentos de aprendizado em conjunto que tivemos.

Ao professor Eduardo Lins, pela amizade e dedicação presente em todos os momentos. Ao professor Romualdo Vidal, pela sabedoria, paciência e dedicação constante ao PRH-14 da ANP, e a todos os professores do DEQ/UFRN que contribuíram para minha formação profissional, por sua dedicação e empenho.

A ANP, através da comissão gestora do PRH-14, pelo suporte financeiro que me foi concedido para o desenvolvimento do meu projeto de pesquisa e por ter sido uma excelente fonte de complemento acadêmico através dos cursos ministrados, da infra-estrutura e do apoio de toda a comissão gestora.

Deixo meus agradecimentos a todos os amigos que fiz durante o curso, em especial a turma de engenharia química de 2000.1.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma com a realização deste trabalho. Muito obrigada.

Índice

1- Introdução	11
2- Objetivos	14
2.1- Objetivos específicos.....	14
3- Aspectos Teóricos.....	16
3.1- Gasolina.....	16
3.1.1- Propriedades da gasolina.....	17
3.1.2- Alguns aditivos da gasolina	18
3.2- Formação de Goma	19
3.3-Aditivos Antioxidantes.....	20
3.3.1-Definição e Aplicações.....	20
3.3.2-Auto-oxidação	21
3.3.3-Antioxidantes como Inibidores em Combustível.....	22
3.4- β -naftol	23
3.4.1- Identificação	23
3.4.2- Propriedades Físicas e Químicas.....	23
3.4.3- Descrição geral.....	23
3.4.4- Aplicações do β -naftol e seus derivados.....	24
4- Estado da arte	26
5- Metodologia Experimental.....	29
5.1 Alquilação de Hidrocarbonetos Aromáticos.....	30
5.1.1- Reações de Alquilação de Friedel-Crafts	32
5.2-Nitração de Hidrocarbonetos Aromáticos	34
5.2.1- Reações de Nitração com Aromáticos	35
5.3-Aminação de Compostos Aromáticos Nitrados	36
5.4- Fluxogramas de Obtenção dos Compostos Derivados do β -Naftol	37
5.4.1-Obtenção dos Compostos Alquilados Derivados do β -Naftol	37
5.4.2-Obtenção dos Compostos Nitrados Derivados do β -naftol.....	39
5.4.3-Redução de Nitro-cardanol.....	39
5.5-Materiais e Métodos	40
5.5.1- Materiais e Métodos Utilizados	40
5.5.2- Principais Técnicas Analíticas	41
5.5.2.1- Cromatografia em Camada Delgada	41
5.5.2.2- Espectrometrias	41
5.5.3- Medidas de Estabilidade na Estocagem	42
5.5.3.1- Método do Período de Indução (ASTM D525).....	42
5.5.3.2- Método da Goma Lavada e Não Lavada (ASTM D381)	42
5.5.3.3- Método da Goma Potencial (ASTM D873 Modificado).....	43
5.5.3.4- Método da Cor ASTM para Produtos Derivados do Petróleo (ASTM D1500)	43
.....	43
5.6- Amostragem da Gasolina com os Novos Aditivos	43
6-Resultados	45

6.1- Espectros de Infravermelho.....	45
6.2- Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	46
6.3- Estabilidade Oxidativa a Partir dos Ensaio Acelerados.....	48
6.4- Estabilidade Oxidativa a Partir da Estocagem.....	50
6.5- Análise da Cor pelo Método ASTM D1500.....	50
7- <i>Conclusões</i>	53

Lista de Figuras

Figura 1- Estrutura química do α -naftol.....	24
Figura 2- Estrutura química do β -naftol.....	24
Figura 3- Mecanismo genérico de substituições eletrofílicas aromáticas (Benzeno & Derivados, 2004).....	31
Figura 4- Efeito de ressonância devido a um grupo doador de elétrons (Gurgel, 2000).....	32
Figura 5- Efeito de ressonância devido a um grupo receptor de elétrons (Gurgel, 2000).....	32
Figura 6- Mecanismo da reação de alquilação de Friedel-Crafts	33
Figura 7- Composto 6-terc-butil-2-naftol	33
Figura 8- Composto 3-terc-butil-2-naftol	34
Figura 9- Mecanismo para nitração de compostos aromáticos (Morrison & Boyd, 1974)	36
Figura 10- Esquema reacional de aminação de fenol	37
Figura 11- Redução de nitro composto usando ferro e ácido.....	37
Figura 12- Redução de dinitro composto usando H_2S em amônia alcoólica	37
Figura 13 - Fluxograma para obtenção das moléculas 6-(N,N-etilamino) β -naftol e 6-(N-etil,N-dietilamino)- β -naftol	38
Figura 14- 6-(N,N-etilamino) β -naftol	38
Figura 15- 6-(N-etil,N-dietilamino)- β -naftol	39
Figura 16 - Fluxograma para obtenção da molécula nitro- β -naftol.....	39
Figura 17 - Fluxograma para obtenção da molécula amino- β -naftol.....	40
Figura 18- Aparelhagem reacional para obtenção dos derivados alquilados	41
Figura 19- Espectro de infravermelho do composto 6-(N,N-etilamino) β -naftol.....	45
Figura 20- Espectro de infravermelho do composto 6-(N-etil,N-dietilamino) β -naftol.....	45
Figura 21- Espectro de infravermelho do composto Amino β -naftol	46
Figura 22- Espectro de Ressonância Magnética nuclear de Hidrogênio do composto 6-(N,N-etilamino) β -naftol.....	47
Figura 23- Espectro de Ressonância Magnética nuclear de Hidrogênio do composto 6-(N-etil,N-dietilamino) β -naftol.....	47
Figura 24- Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio do composto Amino β -naftol	48
Figura 25- Performance Antioxidante dos Produtos para o Ensaio de Goma Potencial.....	49
Figura 26- Performance Antioxidante dos Produtos para o ensaio do Período de Indução ..	49

Lista de Tabelas

Tabela 1: Características das Frações que Podem Compor a Gasolina (Dauzacker & Palombo, 2002).	17
Tabela 2: Superfície Protetora dos Aditivos (Lubrizol Corporation, 2004).	18
Tabela 3: Reação em cadeia no processo de oxidação (Lubrizol Corporation, 2004; la Puente & Sedran, 2004).	21
Tabela 4: Grupos doadores ou receptores de elétrons comuns	31
Tabela 5-Perfil Antioxidante dos Produtos Durante a Estocagem para o Ensaio da Goma Lavada	50

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1- Introdução

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos líquidos inflamáveis e voláteis, derivada do petróleo, utilizada também como combustível em motores de combustão interna.

A sua composição química desencadeia sérios problemas durante a estocagem. Propicia a formação de “goma” que é uma resina adesiva, insolúvel, não volátil que se gruda a válvulas e pistons e algumas vezes formam depósitos que impedem o fluxo de combustível para o motor. A degradação oxidativa de materiais orgânicos é um dos processos mais bem estudados em química orgânica.

No segmento de combustíveis, a petroquímica nacional tem direcionado uma atenção especial ao desenvolvimento de novos aditivos devido, principalmente, a formação desses depósitos. Os aditivos, constituintes dos pilares da indústria petroquímica moderna, possuem em sua composição química compostos antioxidantes, antidetonantes, detergentes, melhoradores de lubricidade, dentre outros.

Nos últimos anos, a constante preocupação de proporcionar aos consumidores produtos de alta qualidade levou à adoção de medidas que permitem limitar o fenômeno de oxidação durante as fases de processamento e armazenagem dos produtos (por exemplo: utilização de matérias-primas refinadas com baixos teores de água e isentas de pró-oxidantes; armazenamento a baixas temperaturas e em atmosfera inerte, adição de compostos antioxidantes; utilização de embalagens estanques e opacas à radiação ultravioleta, etc).

Deste conjunto de ações, a adição de compostos antioxidantes que são compostos usados para retardar a reação de materiais orgânicos com o oxigênio atmosférico é, sem dúvida, uma prática corrente, razão que justifica o atual interesse pela pesquisa de novos compostos com tal capacidade. Os estudos sobre este tipo de produto têm crescido consideravelmente, especificamente o reconhecimento da relação entre a estrutura/atividade antioxidante, que amplia seu campo de aplicação como princípio ativo ou como auxiliar químico em diversos processos industriais.

Diversos produtos antioxidantes específicos têm sido produzidos industrialmente e comercializados no mundo inteiro devido à necessidade de se aumentar à vida útil de materiais e equipamentos em suas condições de trabalho e exposição (condições ambientais).

Anéis aromáticos substituídos com compostos nitrogenados funcionam como excelentes antioxidantes, que são de grande interesse econômico, principalmente quando aplicados a combustíveis e lubrificantes. Contudo, a obtenção compostos capazes de inibir

quimicamente o processo oxidativo da gasolina, economicamente viável, é objeto de projetos de pesquisa que vêm sendo desenvolvidos atualmente.

Dessa forma, esse estudo pretende desenvolver um método para a conversão do β -naftol em alguns compostos com características antioxidantes. A justificativa é fundamentada na informação a seguir.

O 2-naftol (β -naftol) é um produto sintético, derivado do naftaleno, que tem grande utilização na fabricação de pigmentos industriais, resinas, tintas, polímeros, explosivos, emulsificantes, agentes tensoativos, na manipulação de fármacos e cosméticos, é empregado também como antibióticos, produtos de química fina e intermediários, entre outros. É de grande inovação, pois, a transformação química desta matéria-prima em derivados importantes para utilização na linha de antioxidantes automotivos. Acredita-se que os dois núcleos aromáticos existentes em sua composição química possam conferir uma maior estabilidade aos novos derivados que se pretendam obter.

De maneira geral, a estabilidade à oxidação e a eficiência de agentes antioxidantes são dois fatores que estão diretamente ligados a qualidade das gasolinas. Em uma segunda etapa, o trabalho empregará, na unidade industrial, os novos compostos derivados do β -naftol. A nafta amostrada deverá ser acompanhada através da realização de análises utilizando métodos ASTM (American Society For Testing Materials) que visam quantificar a formação de goma. O percentual de goma observado indica o poder de ação de agentes antioxidantes que estejam sendo avaliados.

Capítulo II

OBJETIVOS

2- Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver um modelo para a obtenção de antioxidantes a partir do β -naftol.

2.1- Objetivos específicos

Tendo em vista o objetivo principal, pretende-se atingir as seguintes metas:

- Sintetizar novos antioxidantes a partir do β -naftol;
- Escolha de um sistema (reações de substituições, solvente apropriado, método de purificação) que melhor se adapte as necessidades em estudo;
- Determinação do melhor aproveitamento dos antioxidantes que se propõe a sintetizar;
- Caracterizar as moléculas obtidas, através de métodos espectroscópicos clássicos, tais como: infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio.
- Teste de propriedades antioxidantes dos compostos obtidos em combustíveis, através da amostragem.

Capítulo III

ASPECTOS TEÓRICOS

3- Aspectos Teóricos

Para uma melhor compreensão deste projeto de iniciação científica, resolveu-se fazer um estudo sobre gasolina, aditivos antioxidantes, formação de goma e β -naftol.

3.1- Gasolina

A gasolina além de ser utilizada como combustível em motores de combustão interna, é também usada como solvente na indústria, para óleos e gorduras. Originalmente a gasolina era um produto colateral e indesejado na indústria de refino do petróleo, que estava interessada principalmente no querosene. As refinarias desprezavam toda a gasolina obtida. Com o advento dos motores de combustão, a gasolina foi logo eleita como a melhor opção para combustível devido a algumas de suas características: alta energia de combustão, alta volatilidade e sua compressibilidade. A energia liberada na combustão da gasolina é a responsável pelo movimento do motor. Por ser volátil, a gasolina mistura-se facilmente com o ar no carburador, gerando um gás muito inflamável, que se expande no cilindro. A compressibilidade, também conhecida como fator “antiknock” permite que o pistão percorra um trajeto maior, no cilindro, a cada ciclo.

A característica antiknock (antidetonante) de uma gasolina, isto é, sua compressibilidade, indica se a mistura combustível-gasolina+ar, não está detonando muito rapidamente (antes do pistão chegar ao fundo do cilindro) é expressa em termos de “número de octanagem”. Este número refere-se, na verdade, à quantidade relativa do composto iso-octano que é, dentre os compostos presentes na gasolina, o que apresenta maior compressibilidade e também um dos menores flash-points (temperatura no qual o líquido já liberou vapor suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar): apenas 2,2 °C. Uma gasolina com octanagem 92, por exemplo, indica que em cada 100 mL de gasolina, 92 são de iso-octano. É possível, entretanto, se aumentar o número de octanagem pela adição de aditivos. Um dos primeiros utilizados foi o tetraetilchumbo. Este aditivo é capaz de retardar a combustão da mistura, mas foi proibido na maioria dos países na década de 1980, devido sua extrema toxicidade. No Brasil foi desenvolvida uma tecnologia própria com a adição de etanol anidro a gasolina. O etanol elimina a necessidade do uso do chumbo, disponibiliza moléculas de oxigênio que melhoram a queima dos hidrocarbonetos e mantém a octanagem do combustível composto. Outros aditivos foram produzidos com o mesmo objetivo e, ainda, a gasolina pode receber compostos adicionais para prevenir a formação de depósitos de sujeira

no motor (moléculas detergentes), para evitar o congelamento no carburador em dias frios (anticongelantes) e para reduzir a oxidação da gasolina e do motor (antioxidantes).

A fração do petróleo que corresponde à gasolina apresenta faixa de ebulição entre 40°C e 220°C e é formada por hidrocarbonetos de composição variada (17 a 38 átomos por molécula), mas seus principais constituintes são os octanos (C₈). Existem, distribuídos ao longo desta faixa, compostos diversos como as olefinas, aromáticos, nitrogenados, parafinas e naftenos (Chevron, 2004) que introduzem um certo grau de instabilidade ao produto (Owen e Coley, 1995 B).

Segundo Nagpal et al, (1994) esta instabilidade molecular é responsável pelo início do processo de oxidação, que começa logo após a sua produção, tendo sua continuidade ao longo de todo período de estocagem. Como sub-produtos destas reações de oxidação, surgem os ácidos e polímeros de mais alto peso molecular, as gomas. Apesar das técnicas modernas, não é fácil produzir uma gasolina com elevada octanagem e que queime sem deixar resíduo.

3.1.1- Propriedades da gasolina

Os componentes normalmente presentes na formulação da gasolina estão apresentados na Tabela 1. Cada fração possui compostos químicos, típicos, cujas características podem ser desejáveis, indesejáveis ou indiferentes às propriedades do combustível, conforme ilustrado pelo código de cores. O efeito de cada fração nas propriedades dependerá da sua participação na formulação da gasolina, que é varia de acordo com a distribuidora.

Tabela 1: Características das Frações que Podem Compor a Gasolina (Dauzacker & Palombo, 2002).

FRAÇÕES	PROPRIEDADES				
	Octanagem	Enxofre	Aromáticos	Benzeno	Olefinas
Nafta DD	Baixa	Médio	Baixo	Baixo	Nula
Nafta FCC	Elevada	Elevado	Médio	Médio	Elevada
Nafta FCC HDS	Elevada	Baixo	Médio	Médio	Elevada
Reformado	Elevada	Nulo	Elevado	Elevado	Nula
Alquilado	Elevada	Baixo	Nulo	Nulo	Nula
Isomerizado	Média	Baixo	Nulo	Nulo	Nula
AEAC	Elevada	Nulo	Nulo	Nulo	Nula

	ELEVADA influência favorável na propriedade
	BAIXA influência na propriedade
	ELEVADA influência desfavorável na propriedade

NAFTA DD - Nafta de Destilação Direta

NAFTA FCC - Nafta de Craqueamento Catalítico de Fluido (nafta craqueada)

NAFTA FCC HDS – Nafta Craqueada Hidrodessulfurizada

3.1.2- Alguns aditivos da gasolina

Na tabela 2 estão apresentados aditivos utilizados em gasolinas e em lubrificantes com suas respectivas funções.

Tabela 2: Superfície Protetora dos Aditivos (Lubrizol Corporation, 2004).

Tipo de Aditivo	Propósito	Compostos Típicos	Funções
Antidesgaste	Reduzir a fricção e atrito	Ditiofosfatos de zinco, fosfatos orgânicos, fosfatos ácidos, compostos clorados e sulfurados, sulfetos e dissulfetos	Reage quimicamente com a superfície metálica para a formação de um filme ou película protetora
Inibidor de corrosão	Prevenir a corrosão e ferrugem	Ditiofosfato de zinco, fenolatos metálicos, sulfonatos metálicos básicos e aminas	Adsorve preferencialmente o constituinte polido sobre a superfície metálica com uma camada do filme protetor, ou neutraliza ácidos corrosivos
Modificador de fricção	Possui alto coeficiente de fricção	Ácidos orgânicos e aminas, graxas, ácidos fosforosos e fosfóricos com alto peso molecular e ésteres	Adsorve preferencialmente materiais com superfície ativa
Performance dos aditivos			
Modificadores de viscosidade	Reduz a taxa de viscosidade de acordo com a temperatura	Polímeros e copolímeros de metacrilatos, butadieno, olefinas ou estirenos alquilados	Polímeros se expandem com o aumento da temperatura para neutralizar o óleo
Aditivos Protetores			
Antioxidantes	Retardam a decomposição oxidativa	Ditiofosfatos de zinco, fenóis impedidos, aminas aromáticas, fenóis sulfurados	Decompõe peróxidos e reações de radical livre na etapa de terminação
Desativadores de	Reduzem os efeitos	Complexos orgânicos contendo	Forma filmes inativos

Metal	catalíticos de metais sobre a taxa de oxidação	nitrogênio ou enxofre, aminas, sulfetos e fosfitos	sobre superfícies metálicas por complexação com íons metálicos
-------	--	--	--

3.2- Formação de Goma

Em destilados de gasolina craqueada não-tratada, particularmente se são produtos de craqueamento térmico, alguns compostos de alto peso molecular são formados durante a estocagem como resultado de um processo indesejável. Quando a gasolina é evaporada, estes compostos formados são comumente chamados goma. Esta formação da goma pode tornar-se prejudicial se a gasolina entrar em contato com metais ou ar.

A presença de compostos que tendem a formar goma é indesejável durante a evaporação da gasolina; compostos com alto ponto de ebulição formam depósitos dentro do sistema de combustível interno.(ACKERMANN, L., 1968).

A estabilidade da gasolina craqueada durante a estocagem pode ser aumentada com inibidores ou metais desativadores. Os inibidores são compostos principalmente por fenóis substituídos, da qual pequena quantidade retarda significativamente a formação de goma.

Estudos foram feitos na estabilidade da gasolina craqueada e hidrocarbonetos puros, razão de medidas, da goma e formação de peróxido. A goma é originária da oxidação de ambas reações de hidrocarbonetos e gasolinas impuras. Produtos formando goma foram estudados por ter maior dificuldade de inibir contra oxidação do que aqueles formando somente peróxido. A estabilidade da gasolina é comumente compreendida no espaço de tempo que a gasolina permanecerá estável na estocagem. Os produtos de deterioração como a goma e o peróxido são desagradáveis por causa de sua intervenção com a operação normal de máquinas automotivas.(WALTERS, E.L., et all, 1949).

Naftas olefinicas derivadas de craqueamento catalítico de fluido (FCC) ou unidades de craqueamento térmico estão gradativamente sendo usadas em motor de gasolina alto-octano com crescimento baseado na qualidade do combustível. Fenóis impedidos ou arilaminas substituídas são as duas classes de antioxidantes geralmente usados para melhorar a estabilidade da gasolina. Os tipos olefinas em naftas craqueadas dependem fortemente do processo pelo qual elas são derivadas e assim espera-se diferentes respostas com diferentes antioxidantes.

A tendência para formar goma na gasolina durante o uso e estocagem depende do tipo e quantidade dos hidrocarbonetos insaturados presentes na gasolina. Diferentes condições de

craqueamento envolvendo diferenças nos mecanismos de reações em craqueamento térmico e catalítico resultam numa predominância de tipos de olefinas específicas nos produtos.

Fenóis alquilados e fenilenodiaminas são as duas classes principais de aditivos geralmente usados como antioxidantes em combustíveis destilados. Estudos mostram que as duas classes de antioxidantes resultam em diferentes efeitos com gasolina com diferentes níveis de insaturação em relação à estabilidade. (NAGPAL, J.M., et all, 1995)

3.3-Aditivos Antioxidantes

3.3.1-Definição e Aplicações

Antioxidantes são compostos usados para retardar a reação de materiais orgânicos com o oxigênio atmosférico.

Aminas aromáticas e fenóis substituídos funcionam como antioxidantes quebradores de cadeia. De acordo com *The Use of UOP Inhibitors in Petroleum Products* (1961) dentre os mono-fenóis avaliáveis comercialmente, possuem uma ótima atividade antioxidante aqueles que possuem um grupo alquil na posição orto e um outro no grupo alquil terciário, enquanto mono fenóis com grupos de elétrons livres na posição meta são menos ativos que aqueles com substituintes orto e para.

Determinados antioxidantes especializados têm sido comercializados industrialmente, devido o reconhecimento da indústria em aumentar a vida útil de muitos substratos produzidos sob condições antecipadas de exposição (condições ambientais).

É difícil prever o tipo e a dosagem ótima do aditivo inibidor de goma e recomenda-se que isto seja estabelecido com as correntes que entrarão de fato na composição da gasolina (Owen & Coley, 1995). A metodologia de avaliação do desempenho dos aditivos é também um fator importante. Apesar de a maioria dos fabricantes de antioxidantes utilizar testes acelerados na comprovação do desempenho do seu produto, a temperatura elevada, característica destes testes, pode acarretar erros de avaliação devido à sensibilidade de gasolinas e aditivos à temperatura. Testes de estocagem a temperaturas moderadas (43°C) são normalmente mais indicados para avaliação destes aditivos, a menos que já se tenham estabelecido correlações contemplando o universo de gasolinas e aditivos em questão (D'Ornellas, 2001).

3.3.2-Auto-oxidação

A degradação oxidativa de materiais orgânicos é uma das reações mais bem estudadas em química orgânica (Dexter, 1992). Para uma melhor compreensão do papel protetor dos antioxidantes é necessário ver primeiro como funciona tal processo de oxidação, melhor denominado de processo ou oxidação auto-catalítica. O termo auto-catálise refere-se a uma reação que aumenta com o tempo, devido a formação de produtos que catalizam a reação.

Segundo Schrepfer e Stansky (1981) durante uma auto-oxidação de hidrocarbonetos, radicais peróxidos, os quais fazem parte da cadeia de propagação, são formados como mostra a seqüência reacional apresentada na tabela 3.

Tabela 3: Reação em cadeia no processo de oxidação (Lubrizol Corporation, 2004; la Puente & Sedran, 2004).

<i>Estágio</i>	<i>Reação</i>
Iniciação	$RH + Metal \rightarrow R \cdot + H \cdot$
Propagação	$R \cdot + O_2 \rightarrow RO_2 \cdot$ $RO_2 \cdot + RH \rightarrow ROOH + R \cdot$ $ROOH \rightarrow RO \cdot + \cdot OH$
Terminação	$RO_2 \cdot + RO_2 \cdot \rightarrow \text{Produto}$ $R \cdot + RO_2 \cdot \rightarrow \text{Produto}$ $R \cdot + R \cdot \rightarrow \text{Produto}$

Onde:

RH - Composto orgânico insaturado

R · - Radical livre

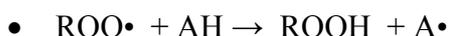
ROO · -Radical peróxido

ROOH – Hidroperóxido

A etapa inicial compreende a formação de um radical livre, quando o hidrogênio é retirado de α -metilênico no ponto insaturado da molécula (RH). O radical livre resultante (R·) é muito susceptível ao ataque do oxigênio atmosférico e forma um radical livre peróxido (ROO·) bastante instável. O fato importante deste mecanismo é que estes radicais livres são fortes iniciadores e promotores (catalizadores) de oxidação posterior, tornando esta

decomposição oxidativa um processo “auto-perpetuado” (autocatalítico) dando origem a uma reação em cadeia

Os antioxidantes possuem dois caminhos para retardar a auto-oxidação. Antioxidantes preventivos, como por exemplo: absorvedores de luz, desativadores metálicos e decompositores de peróxidos, tendem a reduzir a velocidade de iniciação de auto-oxidação, enquanto antioxidantes quebradores de cadeias inibem a auto-oxidação por doação de um átomo de hidrogênio (H) para a cadeia possuidora do radical peróxido, de acordo com o mecanismo a seguir:



O antioxidante AH (antioxidante primário) reage com o radical peróxido formando produtos estáveis. Aminas aromáticas e fenóis substituídos funcionam como antioxidantes quebradores de cadeia; estas duas classes de antioxidantes são as mais utilizadas.

3.3.3-Antioxidantes como Inibidores em Combustível

Segundo Gilks (1964) a presença de mono e di-olefinas em gasolinas, produzidas por processos de craqueamento térmico e catalítico, reduz consideravelmente a estabilidade à oxidação neste combustível; portanto, para evitar sérios problemas que provavelmente ocorrem com o uso continuado de uma gasolina deste tipo sem inibidor, antioxidantes são largamente utilizados para prevenir o aumento do nível de goma durante um determinado período de estocagem.

Dessa forma, os antioxidantes têm duas funções principais quando adicionados nos hidrocarbonetos combustíveis, são elas:

- Impedir efetivamente a auto-oxidação de hidrocarbonetos ativos;
- Impedir a decomposição do CTE (Chumbo Tetra Etila: aumenta a octanagem na gasolina).

Eles agem impedindo a formação de goma na gasolina, como também inibem o aparecimento do precipitado insolúvel de chumbo e perda de octanagem na gasolina.

3.4-β-naftol

3.4.1- Identificação

Fórmula Molecular – C₁₀H₇OH

Peso Molecular – 144,17 g/mol

Sinônimos – 2-naftol; 2-hidroxinaftaleno; 2-naftalenol; isonaftol; beta-hidroxinaftaleno; hidronaftaleno; naftalenol; álcool naftol; hidróxi naftol.

Derivado do ácido 2-naftalenosulfônico com soda cáustica

3.4.2- Propriedades Físicas e Químicas

Estado físico – Cristais branco amarelado

Ponto de fusão – 121-122 °C

Ponto de bolha – 285-286 °C

Densidade específica – 1,22

Solubilidade em água – ligeiramente solúvel

Autoignição – 550 °C

Flash point – 153 °C

Estabilidade – baixa condição de estabilidade (discoloração quando exposto à luz)

3.4.3- Descrição geral

O naftaleno e seus derivados são poluentes orgânicos presentes no meio ambiente resultantes de processos industriais e biogeoquímicos. α-naftol (Figura 01) é um composto precursor do carbaril amplamente usado como pesticida devido sua alta eficiência e baixa toxicidade. α-naftol produzido comercialmente pode conter β-naftol como sub-produto (Algar; Martos; Diaz, 2003).

Derivados do naftaleno com grupos substituintes na posição dois são geralmente mais tóxicos que outros derivados substituídos na posição um. β-naftol (Figura 02) é um composto capaz de produzir graves intoxicações sistêmicas quando ingerido ou manipulado indevidamente. No entanto, possui grande importância na fabricação de pigmentos industriais, na manipulação de fármacos e cosméticos, onde ocupa lugar de destaque na produção de antioxidantes (Algar; Martos; Diaz, 2002).

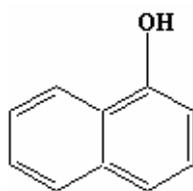


Figura 1- Estrutura química do α -naftol

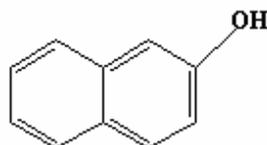


Figura 2- Estrutura química do β -naftol

3.4.4- Aplicações do β -naftol e seus derivados

O β -naftol e seus derivados encontram inúmeras aplicações químicas, farmacológicas, biológicas ou industriais. De acordo com as citações a seguir, pode-se comprovar a utilização destes compostos sintéticos na química tecnológica moderna (Wrzyszc, et al. 1998; Selvaraj, et al.2004; Algar; Martos; Diaz, 2002; Wey & Yao, 2003; Barton; Le Greneur; Motherwell, 1983; Majumder & Basak, 1991; Nakayama & Studt, 1991; Akerkar et al.1998; Mal et al.1997), apesar das reações químicas de acilação e alquilação descritas Osdene & Russel (1966):

- Promoções de reações de alquilação, acilação, nitração, aminação, dimerização, etoxilação, polimerização, sulfonação, oxidação, dentre outros;
- Aplicações como antibióticos e perfumes, produtos com atividade biológica e desenvolvimento de rota sintética para fabricação de vitaminas, produtos têxteis;
- Aplicações como produtos de química fina e intermediários, aditivos para lubrificantes, estabilizadores, retardadores de chama em materiais poliméricos, tintas, resinas, polímeros, explosivos, emulsificantes e agentes tensoativos.

Conforme citado anteriormente, o naftaleno e seus derivados (substituídos na posição dois) são poluentes orgânicos altamente tóxicos, principalmente, advindos de efluentes têxteis. Estes compostos são rapidamente absorvidos pelo organismo quando ingeridos, inalados ou em contato com a pele. Uma exposição prolongada oral ou subcutânea pode provocar problemas pulmonar, nos rins e/ou nos aparelhos genital e urinário. Na tentativa de minimizar o contato da exposição humana com compostos dessa natureza, estudos na área de desenvolvimento de sensores (membranas), cada vez mais eficazes e eficientes, para detecção

de concentração baixíssima de compostos fenólicos (principalmente os naftóis) em águas têm sido alvo de diversos trabalhos (Algar; Martos; Ramos, 2002; Algar; Martos; Ramos, 2003).

Capítulo IV

ESTADO DA ARTE

4- Estado da arte

Misturados ao combustível, os aditivos conferem maior flexibilidade à gasolina: formam uma camada protetora que evita o acúmulo de sujeira no sistema de alimentação do motor. Assim, resíduos de gasolina envelhecida não se grudam às sedes das válvulas e injetores, nem formam goma. Com a limpeza mantida, o motor “respira” melhor – consome menos e rende mais. No entanto, a principal vantagem é que os entupimentos de bicos injetores ou carburadores são evitados.

As gasolinas possuem, no esquema de produção das refinarias, adição de antioxidantes (geralmente compostos fenólicos ou aminas aromáticas), que retardam o processo que leva a formação de goma. A ação antioxidante de anéis fenólicos substituídos tem sido alvo de vários estudos (Ohkatsu & Nishiyama, 2000; Matsuura & Ohkatsu, 2000); tendo sido comprovado que a eficiência de um fenol como inibidor de oxidação é notoriamente aumentada pela presença de grupos volumosos (Dantas et al, 2003).

Diante dessa abordagem é importante comentar a evolução dos aditivos, especialmente os antioxidantes, e as mudanças ocorridas na composição química da gasolina.

- O primeiro antioxidante comercial foi desenvolvido em 1930 e era constituído por uma mistura de *p*-fenilenodiamina, *p*-aminofenol e fenol; Pedersen (1956) revisou as várias hipóteses sobre o mecanismo antioxidativo desta mistura em gasolinas craqueadas. Thompson & Chenicek (1955) observaram que o composto 1-naftol (α -naftol) apresentou maior potencial antioxidativo que outros derivados fenólicos e avaliaram essa efetividade através de um método de oxidação forçada da gasolina.
- Nakayama & Studt (1991) estudaram as interações de um sistema binário composto de hidrocarbonetos e compostos aromáticos para utilização como aditivos em lubrificantes. A performance lubrificante das misturas de óleos contendo os compostos foi avaliada usando uma máquina padrão de testes lubrificantes – Falex (Método ASTM D3233); as características de adsorção destes prováveis aditivos também foram analisadas. O sistema binário, composto de 2-naftol (β -naftol) e 1-octadecanol, apresentou bons resultados.
- Através de reações de oxidação do β -naftol, Mal et al.(1997) sintetizaram compostos do tipo benzotraquinonas hidroxiladas. Estas novas moléculas apresentaram potencial anticancerígeno.
- Wrzyszc et al. (1998) sugeriram um novo método catalítico para alquilação de naftóis: metanol em presença de óxido de ferro. A vantagem do desenvolvimento deste

novo método é a utilização do composto de partida sem qualquer tratamento prévio, o que é bastante desejável em um processo tecnológico moderno, além de alto rendimento reacional: 90%.

- A preparação e a caracterização de uma nova resina clorometilada microreticular contendo α -nitroso- β -naftol como grupo funcional foi desenvolvida por Akerkar et al. (1998). A incorporação deste composto em uma matriz (resina) tem como objetivo principal à separação de metais pesados em águas.
- Determinadas zeólitas têm sido utilizadas para sintetizar produtos de química fina como, por exemplo, vitamina K₃. Kulkarni et al.(1998) reportaram a síntese de 2-metil-1-naftol a partir de várias zeólitas modificadas para posterior obtenção de produtos dessa natureza.
- Wei & Yao (2003) modificaram quimicamente naftalenos e naftóis para utilização como agentes bio-ativos.
- Etil- β -naftil-eter (ou nerolino) é um composto usado em perfumarias e obtido a partir do β -naftol e acetato de etila catalisado por ácido sulfúrico, ou outro ácido forte. Entretanto, a utilização de ácidos dessa natureza causou sérios problemas alérgicos em cosméticos manipulados por esta rota sintética. Selvaraj et al, (2004) desenvolveram uma nova técnica para síntese do nerolino através da etoxilação do β -naftol.

Os naftóis possuem utilização restrita, devido sua toxicidade. No entanto, essa desvantagem não inviabiliza o seu uso em diversos processamentos químicos, respeitando-se as normas de manipulação, devido aos excelentes resultados conferidos a estes produtos sintéticos e a seus derivados intermediários. Portanto, a estabilidade química conferida ao β -naftol, enquanto matéria-prima deste estudo, justifica a sua utilização de forma inovadora no desenvolvimento de diversos segmentos na linha de aditivos para produtos petroquímicos (DANTAS, M.S.G., 2004).

A obtenção de compostos capazes de inibir quimicamente o processo oxidativo da gasolina e corresponder financeiramente ao setor industrial é objeto principal do desenvolvimento desse estudo.

Capítulo V

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5- Metodologia Experimental

O aditivo antioxidante será obtido através de transformações químicas feitas no β -naftol com o objetivo de aplicá-los como inibidores oxidativos em combustíveis. Para atingir esta meta, algumas reações foram promovidas, as quais serão citadas a seguir.

5.1 Alquilação de Hidrocarbonetos Aromáticos

De acordo com Hammershaimb, Imai, Thompson, et alii, 1992, uma reação de catálise ácida promove a adição de grupos alquil e anéis aromáticos, olefinas, álcools, éteres, haletos e outros compostos olefinas podem ser usados como reagentes de alquilação. Entre tipos de catálises ácidas, duas destas mostram-se bastante efetivas para alquilações aromáticas: catálise protônica adicional (H_2SO_4 , HF) e do tipo Friedel Crafts ($AlCl_3$, BF_3), onde esta última tem importância considerável no presente trabalho (DANTAS, M.S.G., 2000).

O início de uma reação catalítica aromática se dá com a conversão de um composto orgânico insaturado em um íon carbônio ou complexo polarizado, que são eletrófilos poderosos e atacam o anel aromático. Grupos doadores de elétrons tais como metil e hidroxila ativam a alquilação, ao contrário de grupos como o cloro que a desativam.

Em Química Orgânica, costuma-se denominar reação de alquilação qualquer alteração química de compostos com o objetivo de inserir radicais alquila em suas estruturas, substituindo um de seus átomos de hidrogênio. Compostos que podem ser submetidos a esse tipo de reação são os hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos.

A incorporação de radicais alquila a hidrocarbonetos alifáticos requer condições reacionais drásticas, como a geração de radicais livres, em especial para os alcanos, uma vez que esses compostos são relativamente inertes. No caso dos hidrocarbonetos aromáticos, a ressonância elétrica devida ao anel benzênico permite sua alquilação a condições bem mais amenas, sendo necessária, porém, a utilização de catalisadores adequados. Deve-se, pois, conhecer as peculiaridades deste tipo de reação quando da síntese de derivados alquilados de compostos aromáticos.

Em qualquer caso, a reação se inicia, pela ação do catalisador, com a geração de um carbocátion, que, por ser um eletrófilo forte, promoverá a alquilação do anel aromático. A estrutura deste carbocátion pode ser estabilizada por três contribuições ressonantes. A Figura 3 mostra um mecanismo genérico de substituições eletrofílicas aromáticas e, pode-se observar na segunda etapa da reação, o ataque de um próton do anel por um nucleófilo do meio. Deve-

se ressaltar ainda, a disponibilidade do elétron que, anteriormente, ligava o próton ao anel para restabelecer a aromaticidade.

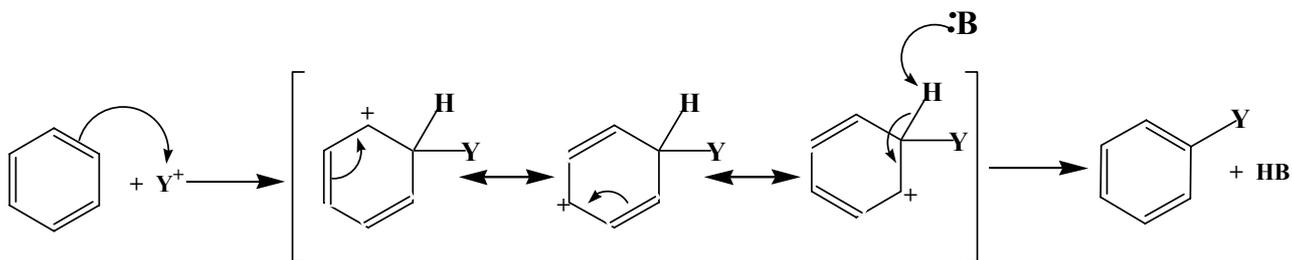


Figura 3- Mecanismo genérico de substituições eletrofilicas aromáticas (Benzeno & Derivados, 2004)

O tamanho relativo das moléculas dos reagentes presentes certamente interfere na velocidade da reação, e mesmo em sua ocorrência ou não, segundo os efeitos de impedimento estérico, ativação ou desativação dos sítios reacionais. Dessa forma, é interessante considerar que tipos de compostos podem ser formados quando algum grupo doador ou receptor de elétrons está ligado ao anel aromático. A Tabela 4 apresenta alguns grupos doadores e receptores de elétrons.

Nos grupos doadores, o par eletrônico é atraído pelo efeito de ressonância, segundo o esquema mostrado na Figura 4. Pelas modificações ocorridas, percebe-se que as posições orto e para em relação ao grupo doador G são ativadas para reação quando da presença de um grupo doador de elétrons no anel benzênico. Em algumas reações específicas, entretanto, a posição para pode ser mais ativada dependendo do impedimento exercido pelo grupo G.

Tabela 4: Grupos doadores ou receptores de elétrons comuns

Grupos Doadores	Fortes	-NH ₂	-NHR	-NR ₂	-O ⁻	-OH	
	Médios	-OR -NHCOR					
	Fracos	-R (radical alquila)		φ (radical fenila: -C ₆ H ₅)			
Grupos Receptores	Fortes	-NO ₂	-NH ₃ ⁺	-NR ₃ ⁺			
	Médios	-CN	-CHO	-COR	-SO ₃ H	-COOH	
	Fracos	-X (átomo de halogênio)					

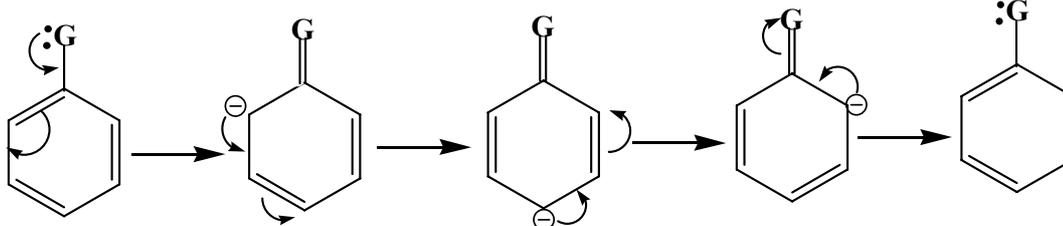


Figura 4- Efeito de ressonância devido a um grupo doador de elétrons (Gurgel, 2000)

Os grupos receptores, por sua vez, atraem elétrons do anel aromático para si, segundo o esquema mostrado na Figura 5. Pelas modificações ocorridas, percebe-se que as posições orto e para em relação ao grupo receptor G são desativadas para reação quando da presença de um grupo receptor de elétrons no anel benzênico. Nesse caso, pode-se dizer que a posição meta terá preferência nessas reações por não ter sido perturbada pelo efeito de ressonância do grupo G.

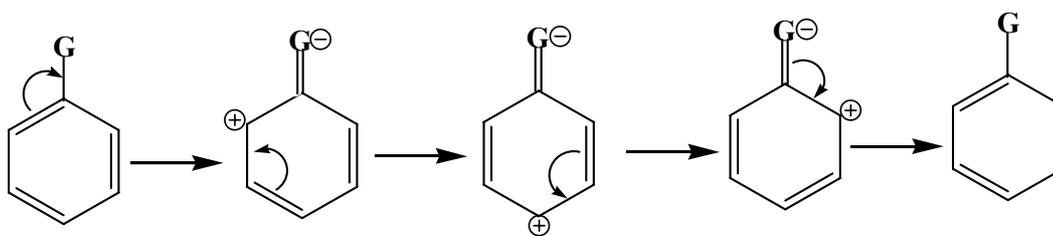


Figura 5- Efeito de ressonância devido a um grupo receptor de elétrons (Gurgel, 2000)

5.1.1- Reações de Alquilação de Friedel-Crafts

Shiina & Suzuki (2002) afirmam que a reação de Friedel-Crafts é uma das mais usadas em química orgânica sintética e é amplamente empregada à síntese de arenos substituídos, via adição eletrofílica de espécies catiônicas, em compostos aromáticos. Segundo Morrison & Boyd (1990) e Singh et al. (2001) as reações de alquilação de Friedel-Crafts constituem o método mais eficiente para a incorporação de radicais alquila em anéis aromáticos.

Neste tipo de reação, um halogeneto de alquila, de fórmula geral R-X, em que R está para o radical alquila e X está para o átomo de halogênio, é convertido a um carbocátion livre (R^+) ou a um complexo polarizado pela equação de um catalisador adequado, como um ácido de Lewis ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, dentre outros). Em seguida, o íon assim gerado ataca o anel aromático na posição que lhe for mais favorável, produzindo o derivado alquilado, segundo uma reação de substituição eletrofílica. A reação geral e seu mecanismo são apresentados na Figura 6.

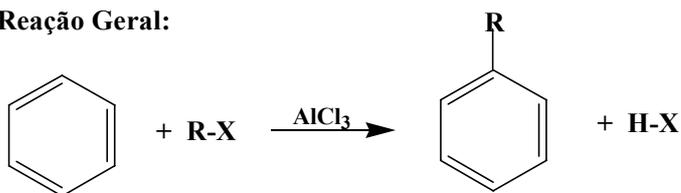
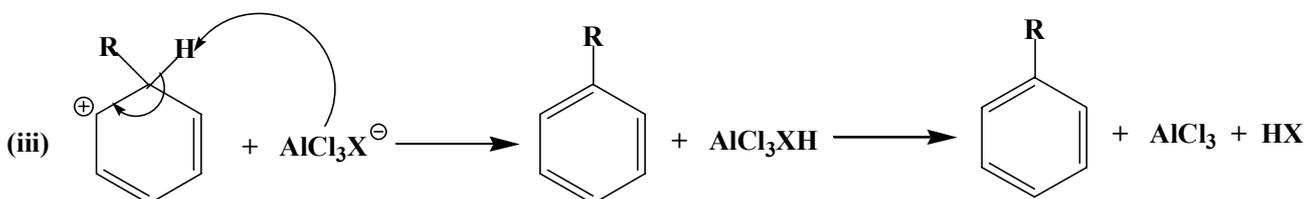
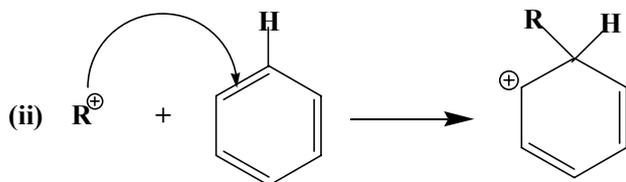
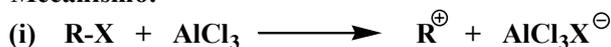
Reação Geral:**Mecanismo:**

Figura 6- Mecanismo da reação de alquilação de Friedel-Crafts

O cloreto de alumínio (AlCl_3) é um dos catalisadores mais eficientes da reação de alquilação de Friedel-Crafts. Muitas vezes, entretanto, podem ser gerados carbocátions instáveis, que sofrem rearranjos, dependendo do radical alquila em estudo. Dessa forma, quantidades menores de catalisador ou o emprego de ácidos de Lewis mais fracos, como o FeCl_3 , ZnCl_2 ou GaCl_3 , podem solucionar este problema.

O β -naftol pode ser classificado como alquilfenól. Sua reação, portanto, sofrerá a influência dos grupos hidroxila ($-\text{OH}$) e alquila ($-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$). Poucos registros encontram-se a disposição na literatura para elucidação do(s) composto(s) obtido(s) a partir do β -naftol usando a técnica de alquilação de Friedel-Crafts. Hoy et al. (1950) contestou a estrutura patenteada por Tschitschibabin (1935) – Figura 7 – afirmando que, “trata-se de um composto impuro formado por, invariavelmente, uma mistura contida por duas moléculas isoméricas” representadas pelas Figuras 7 e 8.

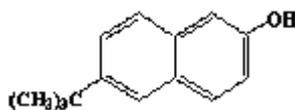


Figura 7- Composto 6-terc-butil-2-naftol

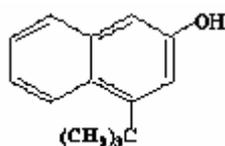


Figura 8- Composto 3-terc-butil-2-naftol

Derivados alquil de naftóis, como os alquifenóis, despertam grande interesse por ser matéria-prima para numerosas sínteses. Entretanto, a alquilação seletiva de um dos anéis dos naftóis desencadeia problemas de difícil solução. De acordo com Wrzyszc (1998), estes compostos, enquanto substratos multireativos, reagem com várias moléculas que possuem reagentes eletrofílicos, resultando em isômeros mono e poli-substituídos.

5.2-Nitração de Hidrocarbonetos Aromáticos

A nitração de hidrocarbonetos aromáticos requer o ácido sulfúrico como um catalisador, ele protona o ácido nítrico que, perdendo água, gera o íon nitrônio, o eletrófilo requerido para a nitração. Uma base qualquer (H_2O , HSO_4^-) presente na mistura reacional pode remover o próton do anel, no segundo passo da substituição aromática. (www.qmc.ufsc.br).

Olah; Malhotra; Narang (1989) definem nitração como uma reação entre um agente nitrante (ácido nítrico (HNO_3)) e um composto orgânico que resulta em um ou mais grupos nitro ($-NO_2$) quimicamente ligados a um átomo deste composto, normalmente C-, O- ou N-. Nitrações são reações altamente exotérmicas. Entretanto, o calor da reação varia com o hidrocarboneto a ser nitrado e o mecanismo reacional depende dos reagentes utilizados e das condições de operação.

Estas reações são processadas pela formação de íons ou de radicais livre. O primeiro processo normalmente é empregado para nitração de compostos contendo os grupos hidroxila, aromáticos e diversos heterocíclicos. Nitração de parafinas, cicloparafinas e olefinas freqüentemente são obtidos pela formação de radicais livre. No entanto, compostos aromáticos e outros hidrocarbonetos, eventualmente, podem ser nitrados por esta via reacional.

Nitração de compostos aromáticos é uma área de grande interesse devido à diversidade das aplicações sintéticas (Cortona, et al., 1995). Geralmente os métodos empregados envolvem processos térmicos, eletroquímicos e fotoquímicos. Dentre os métodos térmicos

recentemente desenvolvidos há uma abordagem sobre os tipos de catalisadores ácidos, efeitos de solventes, reações em duas fases (Thompson & Zeegers, 1989) e catalisadores com sólidos suportados. Investigações eletroquímicas têm sido feitas para elucidar aspectos mecanísticos de nitrações aromáticas eletrofílicas (Cortona et al., 1999). Do ponto de vista mecanístico, a possibilidade da transferência de elétrons mediar mecanismos de substituição aromática, juntamente com mecanismos polares clássicos de substituição aromática eletrofílica pelo íon NO_2^+ , tem desencadeado outras investigações nesta área.

Uma técnica não convencional e inovadora é a utilização de microemulsões nas reações de nitração de fenóis. Chhatre; Joshi; Kulkarni (1993) utilizaram microemulsão para solubilizar o agente nitrante (ácido nítrico) e produzir novos produtos menos agressivos à natureza. Currie; Holmberg; Westman (2001) apresentaram a nitração de fenóis e anisóis em microemulsão baseados em tensoativos catiônicos.

O processo de nitração convencional (usando misturas dos ácidos nítrico e sulfúrico) desencadeia sérios problemas ambientais com efluentes obtidos por esta técnica e tem estimulado pesquisas para desenvolver procedimentos alternativos. Contudo, a técnica convencional descrita no subitem a seguir (5.2.1) ainda apresenta os melhores rendimentos reacionais e resultados apresentados pela literatura.

5.2.1- Reações de Nitração com Aromáticos

Métodos convencionais para a nitração de anéis aromáticos utilizam, geralmente, ácido nítrico ou misturas de ácidos nítrico e sulfúrico. Estas condições são incompatíveis com a quantidade de compostos que são sensíveis à oxidação ou a reações fortemente ácidas (Bak & Smalridge, 2001). O mecanismo comumente aceito para nitração do benzeno requer uma mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4), catalisador, e ácido nítrico (HNO_3), que perde água e gera o íon nitrônio, eletrófilo requerido para a nitração. O esquema reacional está representado na Figura 9.

Na etapa (1) o íon nitrônio é gerado. Segundo Morrison & Boyd (1974) este íon é considerado uma “partícula eletrofílica” que ataca o anel aromático. Esta é uma reação simplificada de equilíbrio ácido-base onde o ácido sulfúrico representa o ácido e o ácido nítrico serve de base. Pobre em elétrons, o íon gerado ataca a nuvem de elétrons π do anel benzênico e, se liga, então, a um dos átomos de carbono através de uma ligação covalente

formando o íon carbônio na etapa (2). Uma vez formado, o íon carbônio perde um hidrogênio, etapa (3), para formar o produto desejado.

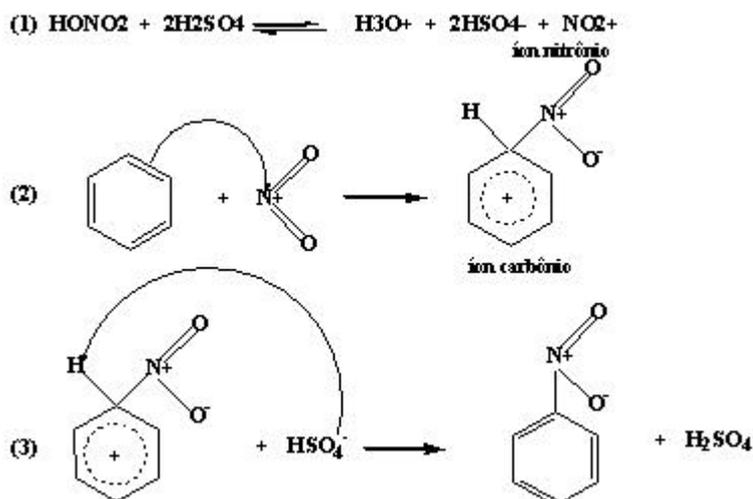


Figura 9- Mecanismo para nitração de compostos aromáticos (Morrison & Boyd, 1974)

5.3-Aminação de Compostos Aromáticos Nitrados

De longe a reação mais importante dos nitro-aromáticos é a sua redução a aminas aromáticas. A seqüência, em 2 etapas, da nitração direta de um composto aromático seguida pela redução é um dos métodos mais gerais e mais práticos de síntese de aminas aromáticas. (ALLINGER, N.L., et all, 1976)

A redução dos nitro-aromáticos a aminas é uma das reações orgânicas mais estudadas e muitos reagentes são capazes de fazê-la. Dentre estes estão o hidrogênio em presença de catalizador (Ni, Pt, Pd); ferro, estanho ou zinco com ácido mineral; cloreto estanoso e cloreto de sulfetos e polissulfetos de sódio ou amônio; cloreto cromoso e hidróxido ferroso. A redução catalítica e a redução por cloreto estanoso são as mais comuns em laboratório. Comercialmente prefere-se ferro e apenas uma quantidade catalítica de ácido é necessária. (ALLINGER, N.L., et all, 1976)

A redução do grupo nitro a grupo amino envolve a redução de um átomo de nitrogênio do mais alto estado de oxidação ao mais baixo. Quando um nitro composto é reduzido na ausência de ácido forte, pode-se isolar algumas vezes produtos de estado de oxidação intermediários, mas, com freqüência, estes intermediários condensam-se para dar produtos de reação bimoleculares. (ALLINGER, N.L., et all, 1976)

O método mais amplamente usado para a preparação de aminas aromáticas envolve a nitração do anel e posterior redução do grupo nitro a grupo amina (Solomons, 1996), de acordo com a Figura 10.

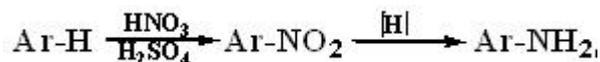


Figura 10- Esquema reacional de aminação de fenol

A redução do grupo nitro pode ser efetuada por inúmeras vias reacionais, entretanto, os métodos mais freqüentemente usados empregam hidrogenação catalítica ou reação de nitro composto com ácido e ferro. Pode-se utilizar, ainda, zinco, estanho ou um sal metálico como o SnCl_2 . Globalmente trata-se da redução de $6e^-$. A Figura 11 é um exemplo específico da redução de um composto aromático nitrado utilizando ácido e ferro como catalisador.

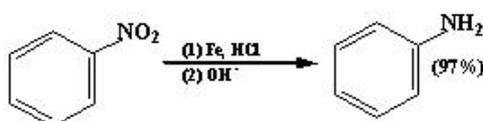


Figura 11- Redução de nitro composto usando ferro e ácido

A redução seletiva de um grupo nitro de um dinitro composto pode ser, conseguida, muitas vezes, pelo sulfeto de hidrogênio (H_2S) em amônia aquosa ou alcoólica, de acordo com a Figura 12.

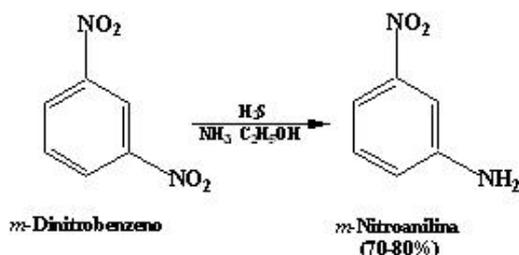


Figura 12- Redução de dinitro composto usando H_2S em amônia alcoólica

Neste método é preciso controlar, cuidadosamente, a quantidade de sulfeto de hidrogênio pois a presença de excesso pode provocar a redução de mais de um grupo nitro.

5.4- Fluxogramas de Obtenção dos Compostos Derivados do β -Naftol

5.4.1-Obtenção dos Compostos Alquilados Derivados do β -Naftol

A etapa inicial deste estudo consiste em obter novas moléculas derivadas do β -naftol. Portanto, a matéria-prima foi submetida a reações modificadas de alquilação de Friedel-Crafts e técnicas convencionais de nitração e redução de compostos aromáticos. O fluxograma a seguir detalha as etapas a serem cumpridas para obtenção das novas moléculas alquiladas derivadas do β -naftol.

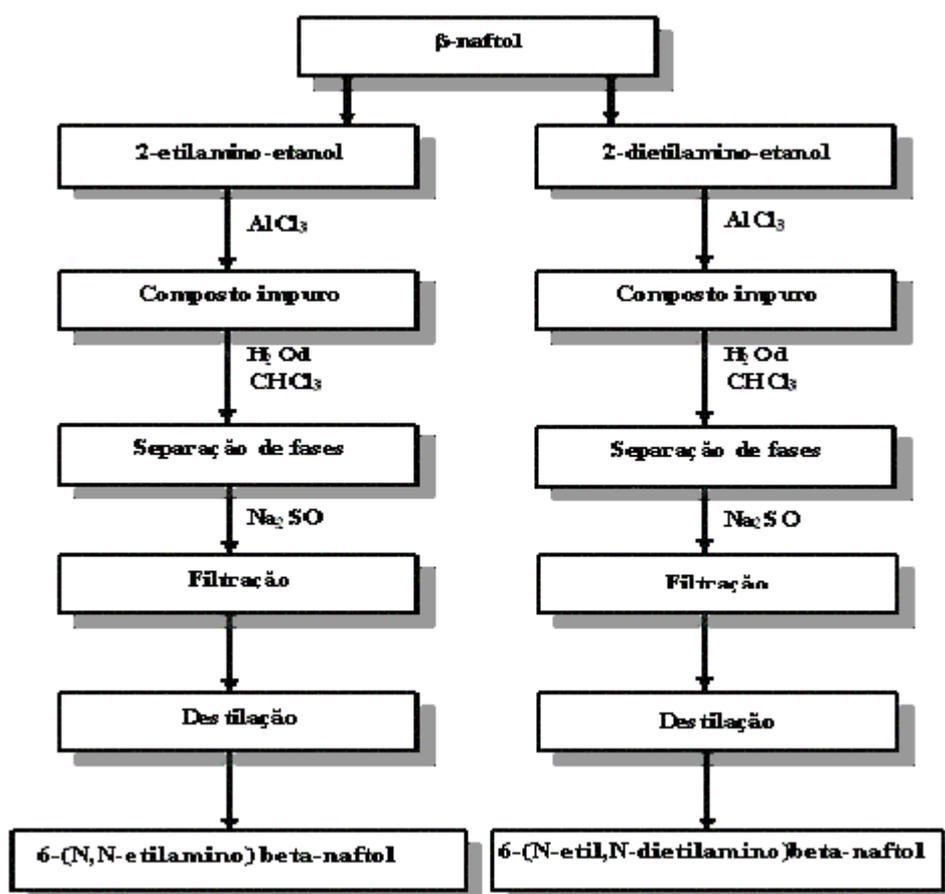


Figura 13 - Fluxograma para obtenção das moléculas 6-(N,N-etilamino) β -naftol e 6-(N-etil,N-dietilamino)- β -naftol

Devido aos dois núcleos aromáticos condensados existentes no β -naftol é possível que a substituição ocorra na posição seis, Figuras 14 e 15, para os dois substituintes devido a mesomeria da molécula favorecer essa posição nas reações de substituição.

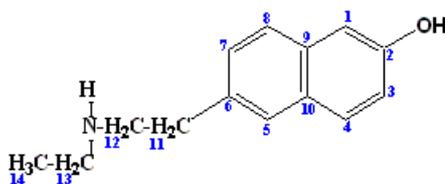


Figura 14- 6-(N,N-etilamino) β -naftol

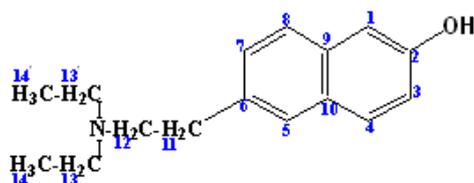


Figura 15- 6-(N-etil,N-dietilamino)-β-naftol

5.4.2-Obtenção dos Compostos Nitrados Derivados do β-naftol

O mecanismo comumente aceito para nitração de aromáticos requer uma mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4), catalisador, e ácido nítrico (HNO_3), que perde água e gera o íon nitrônio, eletrófilo requerido para a nitração. Por se tratar de uma reação altamente exotérmica, a reação deve ser realizada em aparelhagem apropriada e inicialmente em banho de gelo, conforme descrito na Figura 16.

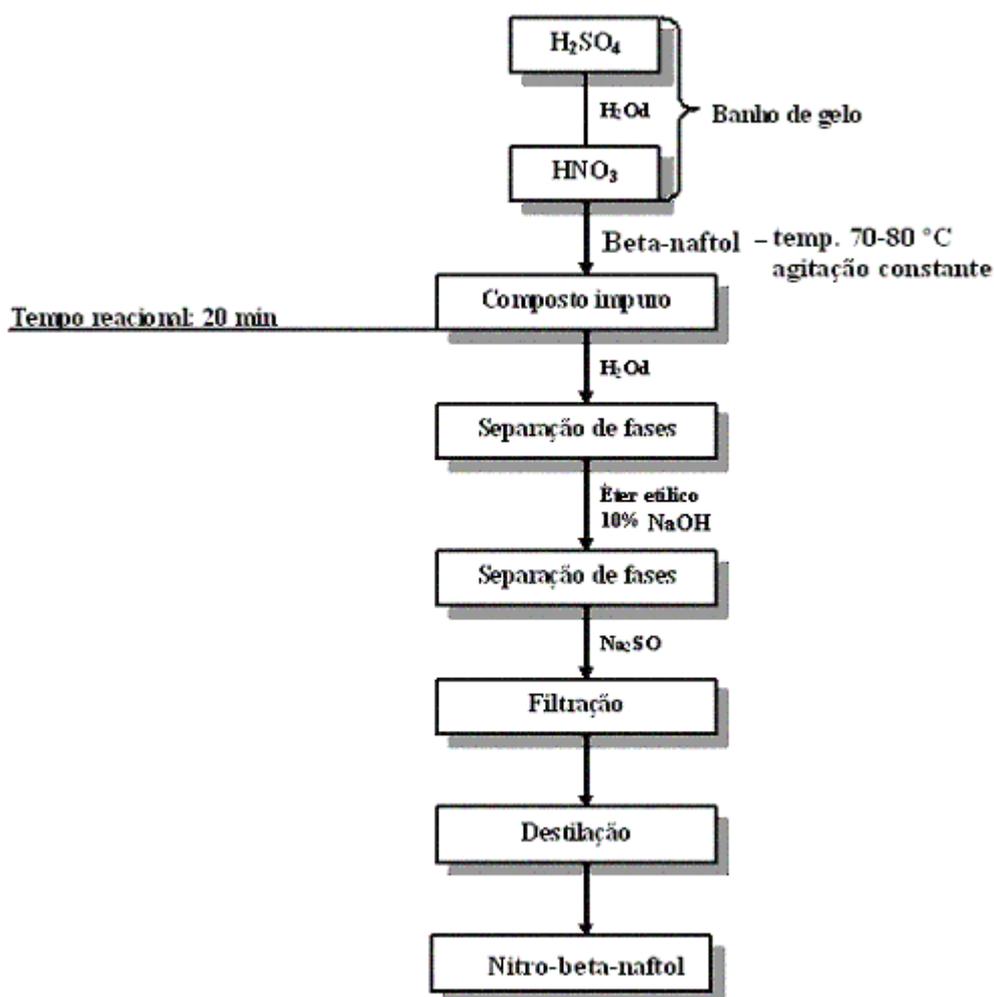


Figura 16 - Fluxograma para obtenção da molécula nitro-β-naftol

5.4.3-Redução de Nitro-cardanol

Esta etapa reacional tem como objetivo reduzir elétrons do nitro-β-naftol, por isso é conhecida também por aminação redutiva. De acordo com Solomons (1996), Schieman & Ley

(1963) e Ault (1979), a redução do grupo nitro pode ser efetuada por inúmeras etapas reacionais, entretanto, acredita-se que a interação direta entre o nitro-composto, um ácido forte e estanho (Sn) possibilitará melhores condições reacionais devido a aparatos experimentais disponíveis, conforme apresentado na Figura 17.

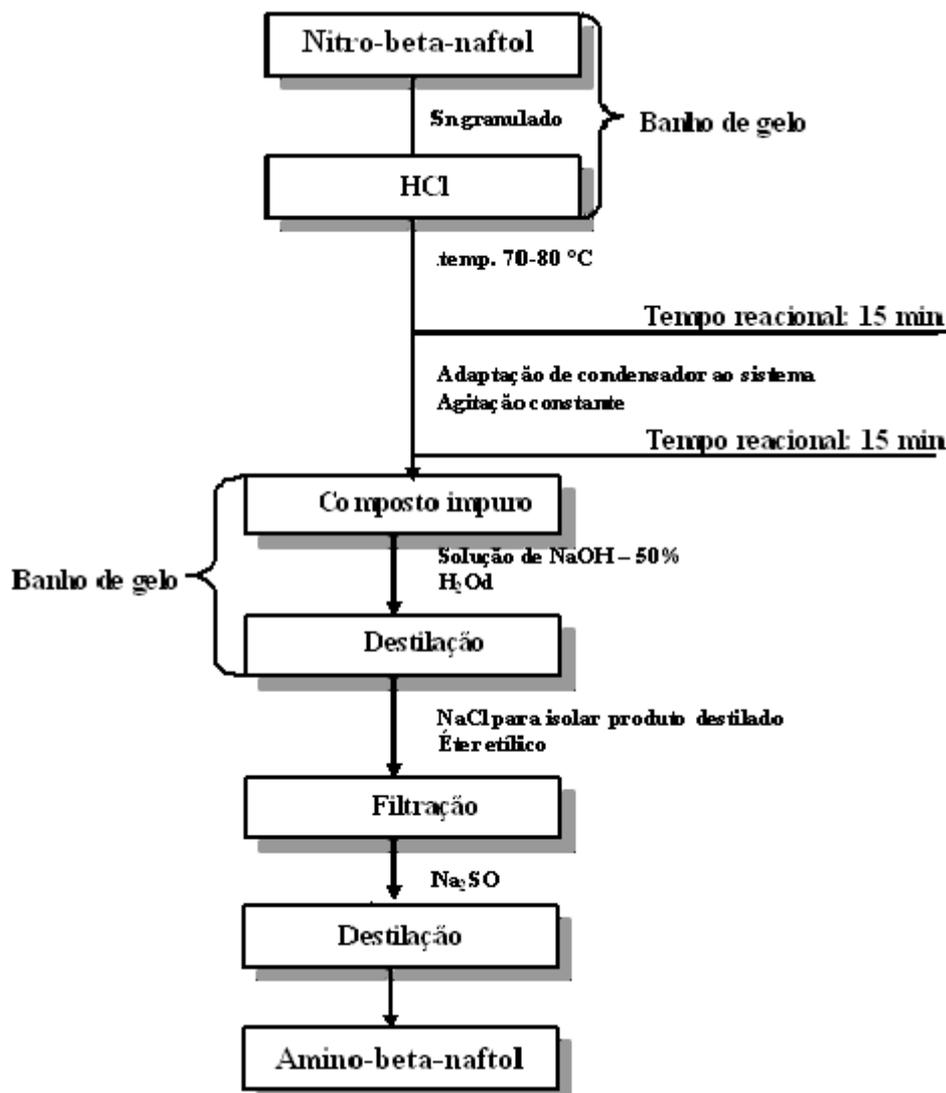


Figura 17 - Fluxograma para obtenção da molécula amino-β-naftol

5.5-Materiais e Métodos

5.5.1- Materiais e Métodos Utilizados

Para o desenvolvimento da síntese dos produtos foi necessário o uso de vidrarias comuns a laboratórios de síntese orgânica, sendo utilizado um sistema reacional comum aos fluxogramas citados anteriormente.

Inicialmente, toma-se um balão de fundo redondo, acoplado a duas entradas, que funciona como reator. A uma dessas entradas, acopla-se um funil de gotejamento para

controlar a adição do reagente à mistura. As quantidades tomadas dos produtos seguem aproximadamente a estequiometria reacional, com excesso do reagente. À outra entrada acoplada ao balão, adapta-se um condensador a vácuo. Neste caso, especificamente, uma vez que o composto formado deve apresentar-se bastante viscoso será de difícil destilação sem esse artifício.

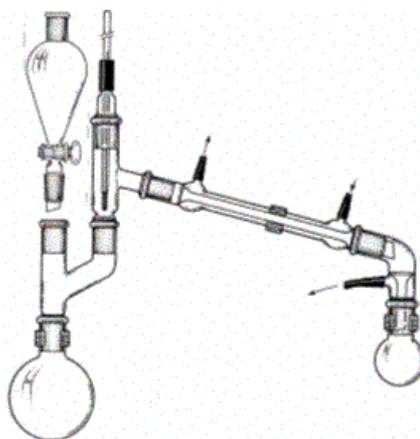


Figura 18- Aparelhagem reacional para obtenção dos derivados alquilados

A reação deve ser acompanhada, a intervalos regulares, através de cromatografia em camada delgada.

O reator apresentado na Figura 18 é adaptado a temperatura de zero grau, através de banho de gelo, quando necessárias reações de nitração e redução de nitro compostos.

5.5.2- Principais Técnicas Analíticas

5.5.2.1- Cromatografia em Camada Delgada

A técnica de análise cromatográfica em camada delgada foi utilizada para fazer o acompanhamento das reações devido suas vantagens. É uma técnica de fácil compreensão e execução, separa em pequeno espaço de tempo, é versátil, e de grande reprodutibilidade, com baixo custo. Algumas vezes, as substâncias presentes nas amostras são coloridas, e poderão ser visualizadas diretamente. Caso contrário, a visualização pode ser feita através da aplicação de luz ultravioleta, pulverização de ácido sulfúrico ou ação de vapor de iodo sobre a placa seca.

5.5.2.2- Espectrometrias

As novas moléculas obtidas foram analisadas através de espectrometrias no infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H). Os espectros estão apresentados nas figuras 19, 20, 21, 22, 23 e 24.

5.5.3- Medidas de Estabilidade na Estocagem

Existem diferentes testes em laboratório que determinam a oxidação da gasolina. Alguns são bastante extensos e inconvenientes para uma rotina de controle e, até hoje, nenhum deles pode prever a resistência à oxidação durante a estocagem, até mesmo porque estas condições são extremamente variáveis.

Alguns tanques possuem teto fixo enquanto outros têm teto flutuante, o que reduz o contato com o ar. As condições de temperatura também variam de acordo com a localização geográfica bem como a natureza do combustível (alguns contêm altos níveis de olefinas). A seguir estão descritos os principais testes de Estocagem.

5.5.3.1- Método do Período de Indução (ASTM D525)

O período de indução pode ser usado como uma indicação da tendência da gasolina automotiva, na sua forma acabada, produzir goma na estocagem sob condições de oxidação acelerada.

Neste ensaio uma amostra de gasolina é oxidada em uma bomba inicialmente cheia a uma temperatura de 15 a 25°C, com oxigênio a 690kPa (100psi) e aquecida a uma temperatura entre 98 e 102°C. A pressão é lida em intervalos estabelecidos, ou registrada continuamente até que o breakpoint (ponto da curva pressão-tempo que é precedido de uma queda de pressão de 14kPa (2psi) no mesmo intervalo de tempo) seja alcançado.

5.5.3.2- Método da Goma Lavada e Não Lavada (ASTM D381)

Este ensaio é usado em gasolinas de aviação, turbinas de aeronave e motores à gasolina. O objetivo principal deste método, quando aplicado à gasolina automotiva, é a medição de produtos de oxidação formados na amostra antes ou durante as condições comportamentais do procedimento do ensaio.

O verdadeiro significado deste método de ensaio para determinar a goma em gasolina não está firmemente estabelecido. Provou-se que altos teores de goma podem formar depósitos no sistema de indução e emperramento de válvula de admissão, e que na maioria das vezes pode-se assumir que baixos teores de goma acusarão ausência de deficiência no sistema de indução.

Já que muitas gasolinas automotivas são propositalmente misturadas com óleos voláteis ou aditivos, a etapa de extração com n-heptano (goma lavada) é necessária para removê-los do resíduo de evaporação, de modo que a goma possa ser determinada.

5.5.3.3- Método da Goma Potencial (ASTM D873 Modificado)

Embora este ensaio seja específico para combustível de aviação, também pode ser usado para motores à gasolina com algumas modificações. Uma amostra de gasolina é submetida a uma atmosfera de oxigênio sob pressão, a 100°C, numa bomba de oxidação conforme especificado no método ASTM D525, por um determinado período. Em seguida esta amostra é analisada quanto ao teor de goma total, por evaporação de todo o conteúdo, de acordo com os princípios do método D381, seguido de pesagem.

Estudos realizados têm demonstrado que, com algumas modificações no método ASTM D873, é possível obter-se resultados correlacionados com o teor de goma formada durante a estocagem.

5.5.3.4- Método da Cor ASTM para Produtos Derivados do Petróleo (ASTM D1500)

Este ensaio cobre a determinação visual da cor de uma extensa variedade de produtos derivados do petróleo (óleos lubrificantes, de aquecimento e diesel, combustíveis e parafinas).

A determinação da cor é usada principalmente para controle de produção de gasolina e é uma característica importante para a qualidade do produto. Entretanto, este não é um guia totalmente seguro e não deve ser o único método usado para especificação em um sistema de produção.

5.6- Amostragem da Gasolina com os Novos Aditivos

Com o propósito de avaliar o potencial antioxidativo das novas moléculas, foi realizada uma amostragem na Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão. O material foi coletado na saída da unidade industrial em frascos já contendo os aditivos comerciais, para efeito de comparação, os novos “aditivos” e amostras sem aditivos (brancos).

Devido a instabilidade das correntes que compõem a nafta craqueada foi necessário dois frascos com o mesmo material coletado para assegurar a repetibilidade e a reprodutibilidade dos resultados. O material coletado na Refinaria foi acondicionado em depósitos com a menor temperatura possível para evitar a evaporação das frações leves da gasolina durante o transporte para o CENPES (Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Melo), para realização dos ensaios de oxidação acelerados (Período de Indução e Goma Potencial) e para a UFRN, onde foi realizada estocagem da gasolina à 43°C e posterior análises de Goma Lavada e Não-Lavada e Cor ASTM.

Capítulo VI

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6-Resultados

6.1- Espectros de Infravermelho

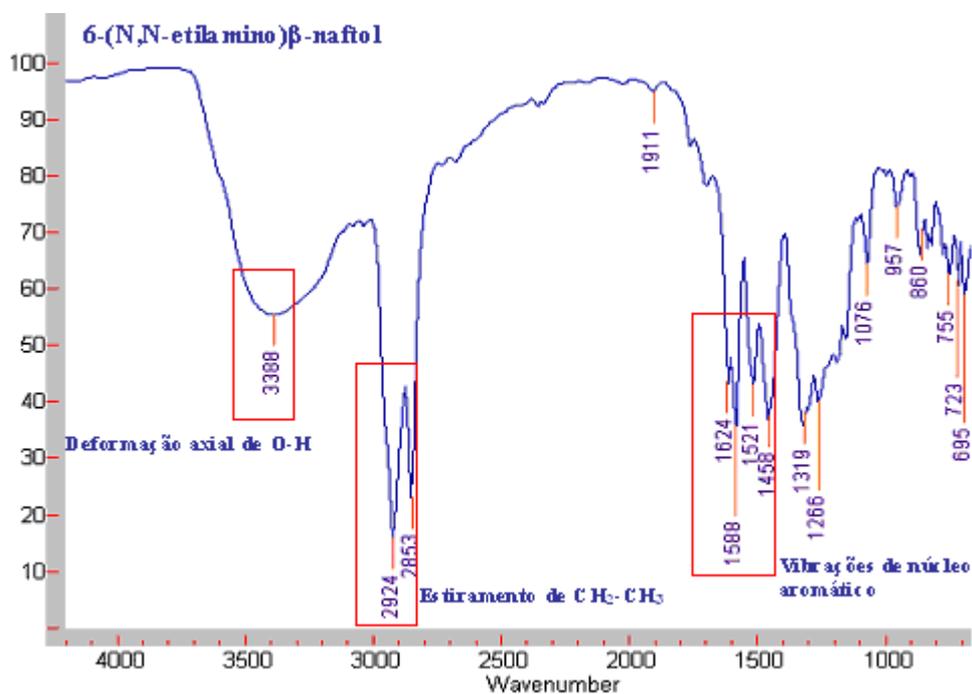


Figura 19- Espectro de infravermelho do composto 6-(N,N-etilamino) β-naftol

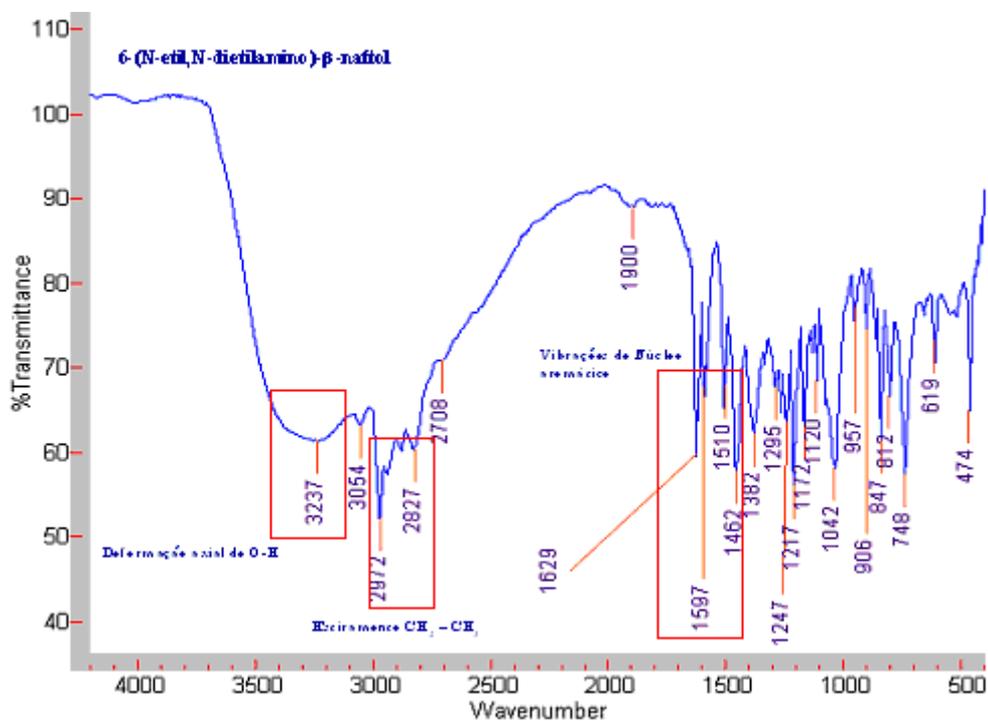


Figura 20- Espectro de infravermelho do composto 6-(N-etil,N-diethylamino) β-naftol

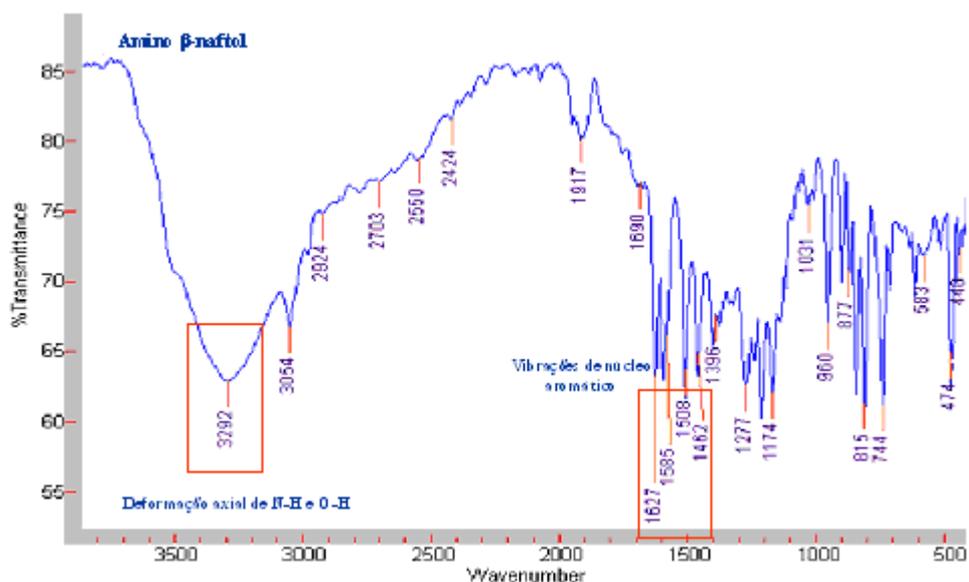


Figura 21- Espectro de infravermelho do composto Amino β-naftol

As Figuras 19 e 20 apresentam bandas de absorção no infravermelho. As bandas que absorvem em 3237 (Fig. 19) e 3388 (Fig. 20) correspondem a deformação axial de O-H, as bandas que absorvem em 2924 - 2853 (Fig. 19) e 2972 – 2827 (Fig. 20) correspondem ao estiramento de CH₂-CH₃ e outras absorções principais ocorreram na região entre 1400 e 1600 que correspondem a vibrações no núcleo aromático. Nos dois compostos os espectros irão absorver na mesma região, uma vez que espectros de infravermelho identificam quais grupos funcionais existem em um determinado composto.

Na Figura 21 a banda que absorve em 3292 corresponde a deformação axial de N-H e O-H, que estão superpostas, na região entre 1400 e 1600 ocorre vibrações de núcleo aromático.

6.2- Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

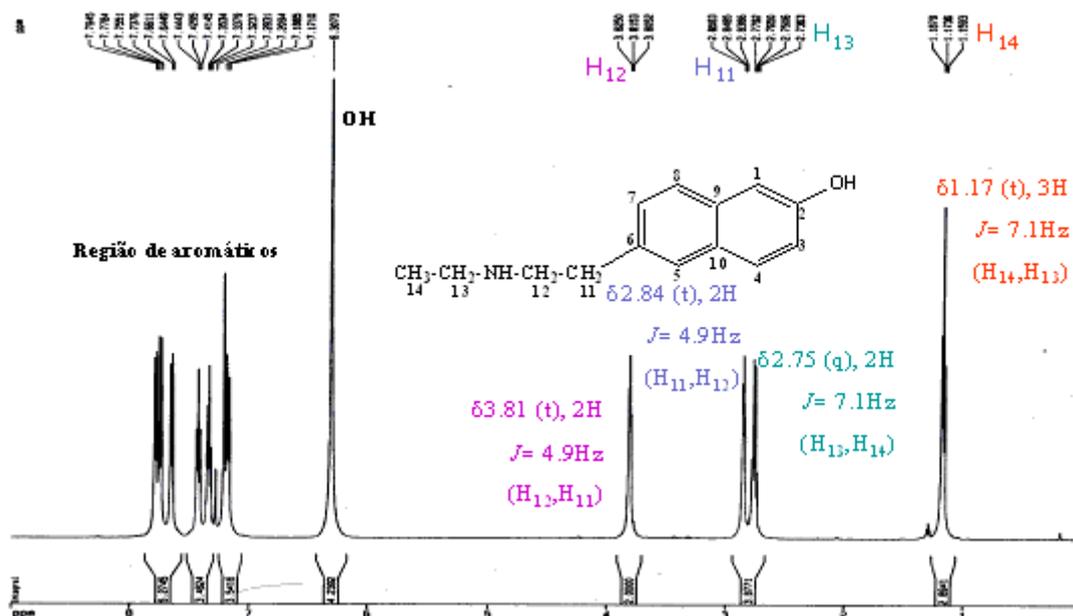


Figura 22- Espectro de Ressonância Magnética nuclear de Hidrogênio do composto 6-(N,N-etilamino) β -naftol

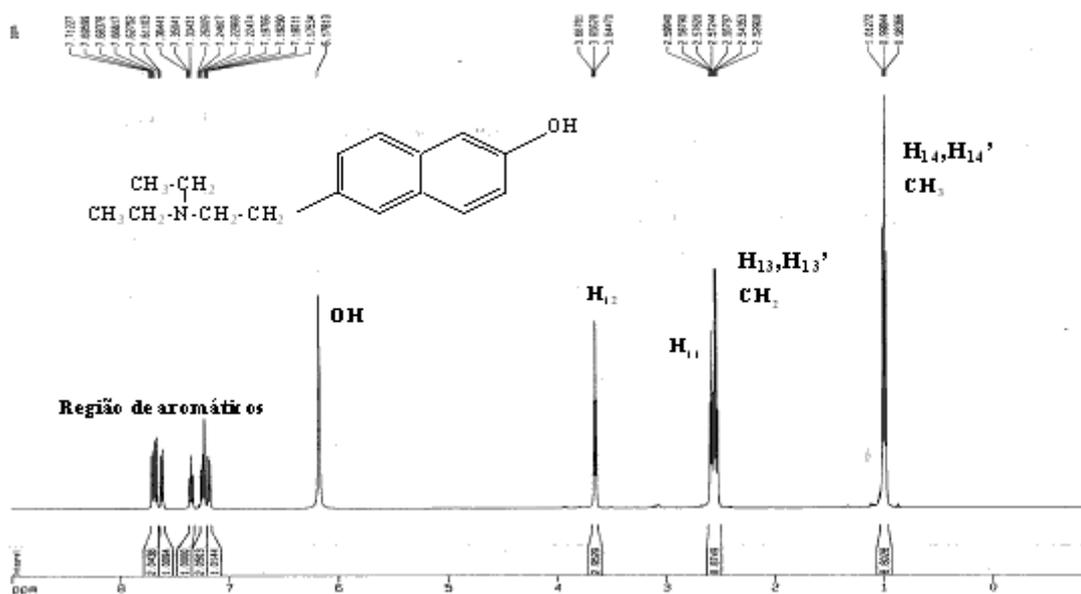


Figura 23- Espectro de Ressonância Magnética nuclear de Hidrogênio do composto 6-(N-etil,N-diethylamino) β -naftol

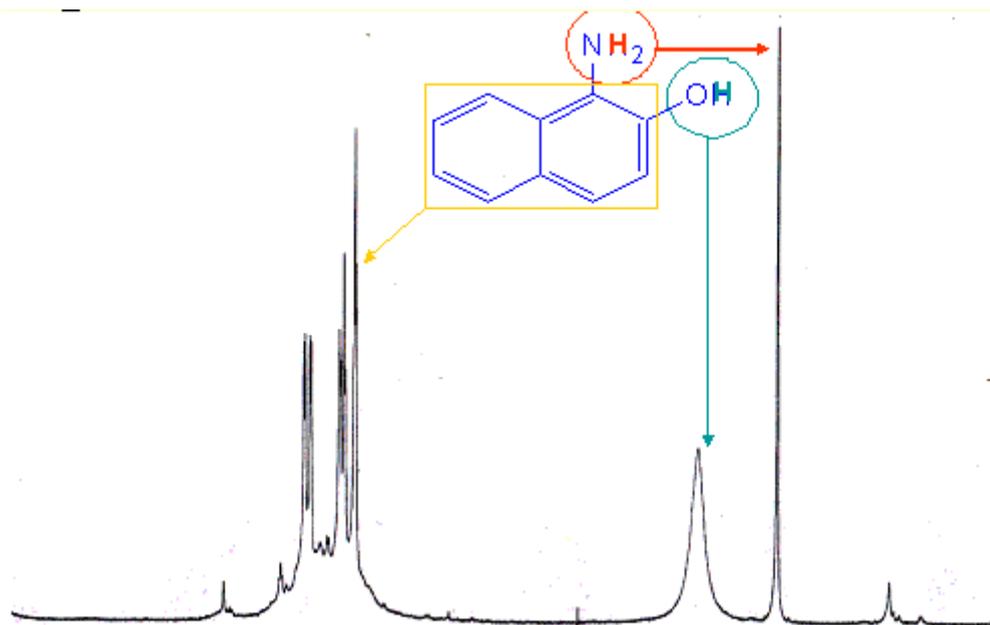


Figura 24- Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio do composto Amino β -naftol

Os espectros obtidos através de RMN de H permitiram identificar com precisão as posições que foram substituídas no anel aromático do β -naftol. Através do tripleto ($\delta 1.736\text{ppm}$) – Figura 22- pode-se constatar a presença do grupo CH_3 pertencente ao composto alquil (reagente). Os sinais observados em $\delta 2.73\text{-}2.85\text{ppm}$ comprovam a presença de dois grupos CH_2 pertencentes aos H_{11} e H_{13} do mesmo reagente, como também o sinal observado em $\delta 3.81\text{ppm}$ evidencia o H_{12} do reagente alquilante.

Através do tripleto ($\delta 0.99\text{ppm}$) – Figura 23- pode-se constatar a presença dos grupos CH_3 (H_{14} e H_{14}') pertencentes ao composto alquil (reagente). Os sinais observados em $\delta 2.52\text{-}2.59\text{ppm}$ comprovam a presença de três grupos CH_2 pertencentes aos H_{11} , H_{13} e H_{13}' do mesmo reagente, como também o sinal observado em $\delta 3.65\text{ppm}$ evidencia o H_{12} do reagente alquilante.

O singlete observado em $\delta 2.50\text{ppm}$, Figura 24, comprova a presença de 2H ligados ao nitrogênio reduzidos através da aminação redutiva.

6.3- Estabilidade Oxidativa a Partir dos Ensaios Acelerados

O ensaio da Goma Potencial 4h estabelece a tendência de formar goma e outros sedimentos sob condições aceleradas em motores automotivos e turbinas de aeronave. Os resultados registrados em forma de gráfico na Figura 25 facilitam a interpretação, onde cada

barra corresponde à média dos valores encontrados para cada produto, inclusive os comerciais.

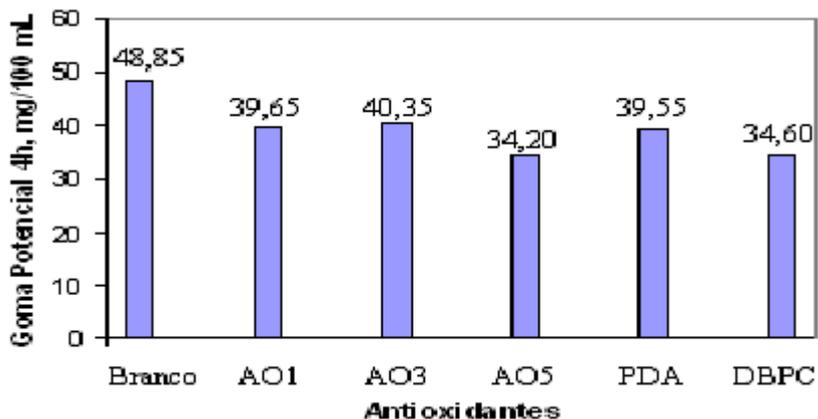


Figura 25- Performance Antioxidante dos Produtos para o Ensaio de Goma Potencial

AO1- 6(N,N-etilamino) β -naftol

AO3- 6(N-etil,N-dietilamino) β -naftol

AO5- Amino- β -naftol

É possível observar, na Figura 25, que o composto Amino- β -naftol não só apresenta um resultado superior ao aditivo comercial PDA como também compatível ao DBPC, uma vez que o ensaio quantifica o teor de depósitos formados no final da amostragem. Os compostos 6(N,N-etilamino) β -naftol e 6(N-etil,N-dietilamino) β -naftol apresentaram resultados compatíveis ao PDA comercial.

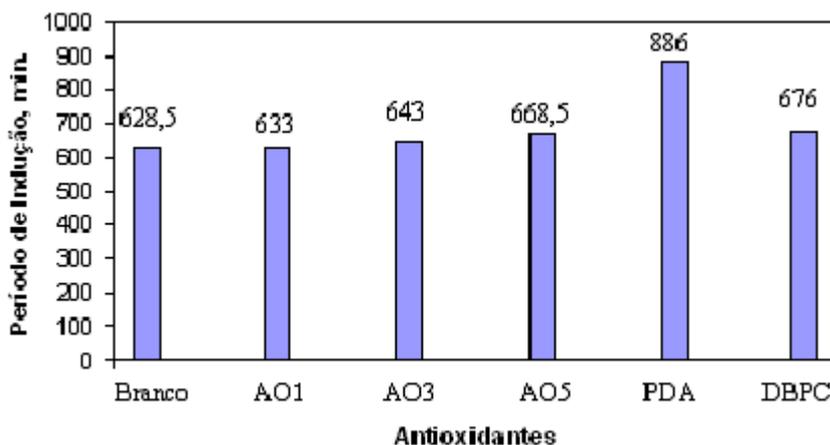


Figura 26- Performance Antioxidante dos Produtos para o ensaio do Período de Indução

AO1- 6(N,N-etilamino) β -naftol

AO3- 6(N-etil,N-dietilamino) β -naftol

AO5- Amino- β -naftol

O método do Período de Indução determina a estabilidade da gasolina na sua forma acabada, sob condições aceleradas. A Figura 26 mostra o aditivo PDA com o melhor desempenho para este parâmetro, uma vez que quanto maior o valor obtido, maior o tempo para iniciar a oxidação e, portanto, mais estável é a gasolina. Contudo, sabe-se que certos compostos ácidos, tais como fenóis naturalmente presentes na gasolina, podem ter comportamento inibidor de oxidação no teste de Período de Indução, comportamento este que não se reproduz no envelhecimento natural do combustível (Schrepfer e Stansky, 1981). De certa forma estes compostos mascaram o resultado do teste do Período de Indução, o que não se verifica com a Goma Potencial.

Os testes acelerados não apresentam respostas consistentes entre si, ou seja, verificam-se desempenhos contraditórios entre os novos aditivos analisados; além disso, esta observação afasta a teoria de que quanto mais substituído for o anel fenólico melhor a sua estabilidade.

6.4- Estabilidade Oxidativa a Partir da Estocagem

Recomenda-se como procedimento para a avaliação do desempenho de antioxidantes usar a goma potencial e o período de indução como testes indicativos e que os resultados mais promissores sejam comprovados por meio dos testes de estocagem. Segundo D'Ornellas,1996, considera-se que uma amostra será estável por 24 semanas à temperatura ambiente se for estável por 8 semanas à 43 °C. A Tabela 5 mostra o perfil delineado por cada aditivo durante 24 semanas.

Tabela 5-Perfil Antioxidante dos Produtos Durante a Estocagem para o Ensaio da Goma Lavada

Amostra Semana	Branco	6-(N,N-etilamino) beta-naftol	6-(N-etil,N-dietilamino) beta-naftol	Amino- beta-naftol	DBPC	PDA Comercial	
	SEMANTAL	00	1,2	2,95	0,4	0,0	0,2
01	2,1	2,0	1,7	3,5	4,6	2,2	
02	3,5	4,0	1,3	2,4	2,8	4,3	
03	3,9	5,4	4,9	7,8	6,2	5,1	

	04	6,0	6,7	1,0	1,1	2,5	3,9
	05	7,3	8,5	7,2	5,9	4,9	1,6
	06	7,1	6,6	4,3	6,4	2,2	7,1
	07	3,1	2,7	4,7	6,0	4,3	1,1
	08	5,2	8,2	3,2	5,5	5,0	4,2
QUINZENAL	10	3,7	5,7	3,8	12,7	12,8	6,0
	12	7,3	6,7	6,2	6,5	6,9	6,2
	14	10,5	10,2	10,4	8,9	6,6	8,5
	16	8,8	9,3	8,4	6,5	5,6	9,4
	18	10,1	7,9	10,2	10,2	9,0	9,1
	20	7,2	8,1	6,8	9,7	9,3	6,4
	22	9,4	10,8	5,0	10,5	7,6	5,8
	24	34,0	23,8	6,1	12,6	9,6	12,3

6.5- Análise da Cor pelo Método ASTM D1500

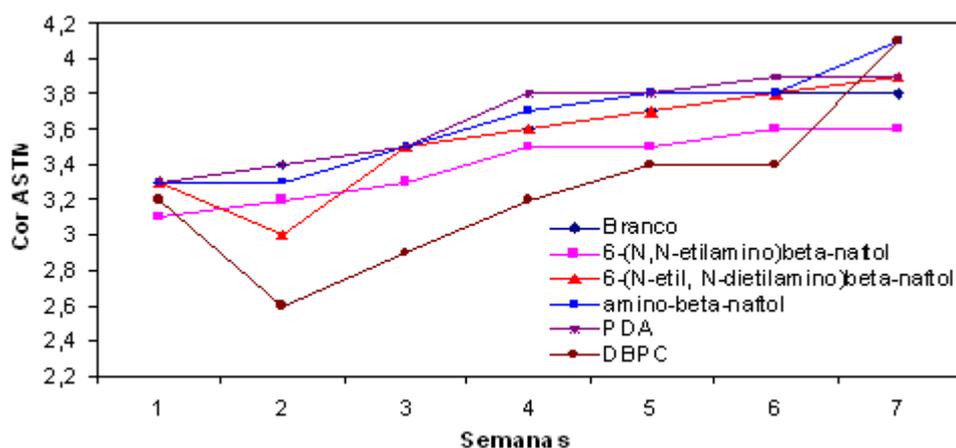


Figura 25- Envelhecimento da gasolina através da análise da cor ASTM.

A análise da cor ASTM confirma os resultados mostrados durante a análise da Goma Lavada, pois acompanha a degradação da gasolina através do escurecimento da cor, ou seja, quanto maior a quantidade de goma formado maior o valor obtido para este ensaio. Conforme pode ser observado na Figura 25 que nenhum dos aditivos foi capaz de inibir o escurecimento da nafta durante a estocagem, contudo é possível observar que os novos antioxidantes apresentam perfil semelhante ao PDA comercial.

Capítulo VII

CONCLUSÕES

7- Conclusões

A realização deste estudo levou a escolha de rotas sintéticas para a obtenção de três novos produtos a partir do β -naftol, para ser utilizado na formulação de aditivos em gasolina. Apresentando também os resultados desta obtenção.

Os espectros obtidos através de experimentos de RMN de H, possibilitaram a perfeita caracterização destes compostos.

Todos os aditivos obtidos mostram resultados compatíveis com os aditivos comerciais analisados, tanto nos ensaios da goma potencial, no período de indução como na análise de cor ASTM, o que lhes confere boas características antioxidantes.

BIBLIOGRAFIA

- ACKERMANN, L., Gum Formation in Cracked Gasolines, technical Univesity, Budapest, 29-39, 1968.
- AKERKAR, V. G.; KARALKAR, N. B.; SHARMA, R. K.; SALUNKHE, M. M. Synthesis and properties of new chelating resin with a spacer containing α -nitroso- β -naphthol as the functional group. *Talanta*, v.46, p.1461-1467, 1998.
- ALGAR, S. O.; MARTOS, N. R.; DIAZ, A. M. A continuous flow system combined with a sensing fluorimetric transducer for the determination of β -naphthol. *Microchemical Journal*, v.73, p.279-285, 2002.
- ALGAR, S. O.; MARTOS, N. R.; DIAZ, A. M. A flow-through fluorimetric sensing device for determination of α - and β -naphthol mixtures using a partial least-squares multivariate calibration approach. *Talanta*, v.60, p.313-323, 2003.
- ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L., Organic Chemistry, Second edition, Worth Publiushers, Inc, New York, 523-524, 1976.
- AULT, A. *Techniques and experiments for organic chemistry*. 3. ed. Boston: Allyn and Bacon, 1979.
- BAK, R. R.; SMALLRIDGE, A.J. A fast mild method for the nitration of aromatic rings. *Tetrahedron Letters*, v.42, p.6767-6769, 2001..
- BARTON, D. H. R.; LE GRENEUR, S.; MOTHERWELL, B. On the reaction of β -naphthol with n,n-dimethylhydrazine – a new radical amination process. *Tetrahedron Letters*, v.24. n.15, p.1601-1604, 1983.
- BENZENO & DERIVADOS: REAÇÕES. Revista eletrônica do departamento de química – ufsc. Disponível em: <www.qmc.ufsc.br> Acesso em: 25 maio 2004
- CHHATRE, A. S.; JOSHI, R. A.; KULKARNI, B. D. Microemulsions as media for organic synthesis: selective nitration of phenol to ortho-nitrofenol using dilute nitric acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.158, p.183-187, 1993.
- CORTONA, M. N.; VETTORAZZI, N.; SILBER, J. J.; SERENO, L. Mechanistic study of the nitration of naphthalene by its electrochemical oxidation in the presence of nitrite ion in acetonitrile solutions. *Journal of Electrochemical Chemistry*, v.394, p.245-251, 1995.

- CORTONA, M. N.; VETTORAZZI, N.; SILBER, J. J.; SERENO, L. Electrochemical Nitration of naphthalene in the presence of nitrite ion in aqueous non-ionic surfactant solutions. *Journal of Electrochemical Chemistry*, v.470, p.175-165, 1999.
- CURRIE, F.; HOLMBERG, K.; WESTMAN, G. Regioselctive nitration of phenols and anisols in microemulsion. *Colloids and Surfaces*, v.182, p.321-327, 2001.
- DANTAS, Michelle Sinara Gregório. Obtenção de antioxidante a partir de derivados do LCC. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2000.
- DANTAS, M. S. G.; CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; D'ORNELLAS, C. V.; GONÇALO, A.C. Estudo da influência de substituintes na ação antioxidante em naftas craqueadas. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2003, Rio de Janeiro. **Trabalhos Técnicos...** Rio de Janeiro, 2003.
- DANTAS, Michelle Sinara Gregório. Projeto para Tese de doutorada, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2004.
- DAUZACKER, E. R.; PALOMBO, F. Impacto das futuras especificações na formulação da gasolina brasileira. *Boletim Técnico da Petrobrás*, v.46, p.256-269, 2003.
- DEXTER, Martin in KIRK-OTHMER. *Enciclopedia of Chemical Technology*. 4 ed., U.S.A.: Jonh Wiley & Sons, 1992. V.3, 424-427.
- D'ORNELLAS, C.V. Estabilidade à Oxidação da gasolina automotiva durante a estocagem. In: CONEXPO ARPEL 1996. Rio de Janeiro, 1996.
- GILKS, J. H. Anti-oxidants for Petroleum Products. *Journal of the Institute of Petroleum*, 50(491), 309-318, 1964.
- GURGEL, A. *Obtenção de tensoativo a partir do lcc e sua aplicação como inibidor de corrosão*. 2000. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- HAMMERSHAIMB, H. U.; IMAI, T.; THOMPSON, G. J.; VORA, B. V. *Encyclopedia of chemical technology, UOP (Universal Products Company), in Kirk-Othmer*. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, 1992.v.2. p.85-112.
- KULKARNI, S. J.; MURTHY, K. V. V. S. B. S. R.; NAGAI AH, K.; SUBRAHMANYAM, M. Alkylation of 1-naphthol with methanol over modified zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.21, p.53-57, 1998.
- LA PUENTE, G.; SEDRAN, U. Formation of gum precursors in fcc naphthas. *Energy & Fuels*, v.18, p.460-464, 2004.

- LUBRIZOL CORPORATION: Ready reference for lubricants and fuels Disponível em: www.lubrizol.com. Acesso em: 06 maio 2004.
- MAJUMDER, P. L.; BASAK, M. Novel oxidative phenol-coupling reaction with phosphomolybdic acid on silica gel support: regioselective biomimetic synthesis of dimeric phenanthrene derivatives. *Tetrahedron*, v.47, n.40, p.8601-8610, 1991.
- MAL, D.; ROY, H. N.; HAZRA, N. K.; ADHIKARI S. A rapid access to hydroxylated benz[a]anthraquinones: hypervalent iodine oxidation of β -naphthols. *Tetrahedron*, v.53,n.6, p.2177-2184, 1997.
- MATSUURA, T.; OHKATSU, Y. Phenolic antioxidants: effect of o-benzyl substituents. *Polymer Degradation and Stability*, v.70, p.59-63, 2000.
- MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. *Organic chemistry*. 3. ed. Boston: Allyn and Bacon Inc.,1974. c.11, p.346.
- NAGPAL, J.M.; JOSHI, G.C.; RASTOGI, S.N., Stability of cracked naphthas from thermal and catalytic processes and their additive response. Part 1. Evaluation of stability and additive response, *Fuel*, (74), 714-719, 1995.
- NAKAYAMA, K.; STUDDT, P. Additive interaction and lubrication performance in a polar additive binary system. *Tribology International*, v.24, n.3, 185-191, 1991.
- OHKATSU, Y.; NISHIYAMA, T. Phenolic antioxidants-effect of ortho-substituents. *Polymer Degradation and Stability*, v.67, p.313-381, 2000.
- OLAH, G. S.; MALHOTRA, R.; NARANG, S. C. *Nitration: methods and mechanism*. New York: VHC Publishers, 1989.330 p.
- OSDENE, T. S.; RUSSEL, P. B. The reaction of 2-chlorocyclohexanone with β -naphthol. A novel synthesis of γ -brazan. V.31, p.2646-2648, 1966.
- OWEN, K.; COLEY, T. *Automotive fuels reference book*. 2ed., U.S.A.: SAE Publications Group, 1995 A, 8, p.203-221.
- OWEN, K.; COLEY, T. *Automotive fuels reference book*. 2ed., U.S.A.: SAE Publications Group, 1995 B, 9, p.223-245.
- PEDERSEN, C. J. Mechanism of antioxidant action in gasoline. *Ind. Eng. Chem.*, v.48, n.10, p.1881-1884, 1956.
- SCHIEMANN; LEY, I. *Organic Syntheses*. New York: John Wiley and Sons, 1963, V. II.
- SCREPFER, M.W.; STANSKY, C.A. Gasoline Stability Testing and Inhibitor and Application. *National Petroleum Refiners Association*, Texas, 1-8, 1981.

- SELVARAJ, M.; SINHA, P. K.; SESHADRI, K. S.; PANDURANGAN, Comparison of solid acid catalysts in the production of ethyl β -naphthyl ether (neroline) by ethoxylation of β -naphthol. *Applied Catalysis*, v.265, p.75-84, 2004.
- SHIINA, I.; SUZUKI, M. The catalytic friedel-crafts alkylation reaction of aromatic compounds with benzyl or allyl silyl ethers using $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ or $\text{HF}(\text{OTf})_4$. *Tetrahedron Letters*, v.43, p.6391-6394, 2002.
- SOLOMONS, T. W. G. *Química orgânica 2*. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. c.20, p.217-218, 1996.
- THE USE OF UOP INHIBITORS IN PETROLEUM PRODUCTS. Universal Oil Products Company, 1961.
- THOMPSON, M. J.; ZEEGERS, P. J. A theoretical study on the two-phase nitration of phenols. *Tetrahedron*, v.45, n.1, p.191-202, 1989.
- THOMPSON, R.B.; CHENICEK, J. A. Dihydroxynaphthalenes and some derivatives as gasoline antioxidants. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.47, n.7, p.1431-1432, 1955.
- TSCHITSCHIBABIN. *Bull. Soc. Chim.*, v.5. p.2, 1935.
- WALTERS, E.L.; MINOR, H.B.; YABROFF, D.L., Chemistry of Gum Formation in Cracked Gasoline, *Industrial and Engineering Chemistry*, Emeryville, Calif., (41) 1723-1728, 1949.
- WEI, W.G.; YAO, Z.J. A practical procedure for multisubstituted β -naphthols and their derivatives. *Tetrahedron*, v.59, p.6621-6625, 2003.
- WRZYSZCZ, J.; GRABOWSKA, H.; MISTA, W.; SYPER, L.; ZAWADZKI, M. A new efficient catalytic method of naphthols ring alkylation. *Applied Catalysis*, v.166, p. 249-253, 1998.
- www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/gasolina.html
- www.quimica.matrix.com.br/artigos/benzeno/reacoes.html
- www.chemicaland21.com/arokorhi/specialtychem/perchem/NAPHTHOLS.htm (27/01/2004).

ANEXO

LUCIANA RODRIGUES DE QUEIROZ

Relatório de Estágio Supervisionado

Relatório apresentado ao Departamento de Engenharia Química da UFRN como pré-requisito para obtenção do conceito na disciplina DEQ0330—Estágio Supervisionado, visando a conclusão do curso de graduação em Engenharia Química.

NATAL/RN
DEZEMBRO DE 2004

Resumo

O presente relatório visa relatar as atividades realizadas pela estagiária Luciana Rodrigues de Queiroz, aluna do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, na empresa Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS, na área correspondente ao Suporte Técnico da Engenharia de Instalações, Processamento e Automação da Unidade de Negócios do Rio Grande do Norte e Ceará (UN-RNCE), durante o período de 27 de setembro de 2004 a 16 de dezembro de 2004, com uma carga horária total de 372 horas, sendo coordenado pelo Engenheiro de Processamento Cícero Sena Moreira Gomes e supervisionado pelo Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto, professor do Departamento de Engenharia Química da UFRN. .

A disciplina de estágio supervisionado visa aumentar a integração entre empresa - aluno - universidade, assim como preparar o aluno para enfrentar o mercado de trabalho. Durante o estágio o aluno pode expor seus conhecimentos adquiridos durante a sua vida acadêmica, adquirir conhecimentos não só no trabalho como também de vida e participar da rotina da empresa.

O relatório encontra-se dividido em seis capítulos para uma melhor distribuição e compreensão das atividades desenvolvidas.

Índice

1- Introdução	7
2- A Empresa.....	9
2.1- Histórico	9
2.2-Atividades da PETROBRAS na Bacia Potiguar	12
2.3- Pólo de Guamaré.....	12
2.3.1 - Atividades da UTPF	13
2.4- As Plataformas.....	13
3- Fundamentação Teórica.....	16
3.1- Origem do Petróleo.....	16
3.2- Composição do petróleo	17
3.3- Classificação do petróleo	18
3.4- Fluidos produzidos.....	19
3.4.1- Produção de Óleo	19
3.4.2- Produção de Gás	20
3.4.3- Produção de Água	20
3.4.4- RGO, RAO e BSW	20
3.5- Propriedades Físicas dos Fluidos	21
3.5.1- Viscosidade	21
3.5.2- Massa Específica	22
3.5.3- Emulsão.....	23
3.6- Perda de Carga	24
3.6.1-Tipos de perda de carga	24
3.6.2- Expressão geral da perda de carga distribuída	24
3.6.2- Expressão geral da perda de carga localizada	25
3.7- Simulador	25
3.7.1- O Simulador PIPESIM 2000	25
4- Atividades Realizadas.....	27
4.1- Atividades Propostas.....	27
4.2- Atividades Desenvolvidas.....	27
5- Descrição das Atividades	29
5.1- Descrição do Processo.....	29
5.2- Simulação no PIPESIM 2000	30
5.2.1- Metodologia de Trabalho.....	30
5.2.2- Descrição das etapas de Trabalho	30
5.3- Análise de dispersão	41
5.3.1- Dispersão de Gás Neutro	42
5.3.2- Dispersão de Gás Pesado.....	42
5.3.3- Dispersão a jato	43
5.3.4- Movimentação da nuvem após o vazamento.....	43
5.3.5-Metodologia de Trabalho.....	44
5.4- Dificuldades Encontradas	45
6- Conclusões	47
BIBLIOGRAFIA	48

Lista de Figuras

<i>Figura 01 - Localização geográfica do Pólo de Guamaré.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 02 - Vista aérea do Pólo de Guamaré.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 03- Foto aérea da Plataforma de Ubarana-PUB-2.....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 04- Transformação termoquímica da matéria orgânica e a geração do petróleo.17</i>	
<i>Figura 05-Esquema de reservatórios contendo gás (a) associado e (b) não-associado18</i>	
<i>Figura 06 –Fluxograma simplificado de escoamento de uma estação de produção de óleo</i>	<i>29</i>
<i>Figura 07: Esquema de metodologia de trabalho adotada.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 08- Malha de Escoamento modelada no PIPESIM.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 09– Perfil de Pressão e Vazão do trecho A / B.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 10 – Perfil de Pressão e Vazão do trecho C / D.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 11 – Perfil de Pressão e Vazão do trecho D / E.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 12 – Perfil de Pressão e Vazão do trecho F / G.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 13 – Perfil de Pressão e Vazão do trecho E / H.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 14 – Perfil de Pressão e Vazão do trecho PA-1 / PB.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 15 – Perfil de Pressão e Vazão do trecho PC / PA-2.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 16 – Fluxograma ilustrativo de uma estação coletora de gás.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 17: Esquema de metodologia de trabalho adotada.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 18 – Disposição da nuvem dispersa e a concentração máxima após 60 segundos44</i>	
<i>Figura 19 – Disposição da nuvem dispersa e a concentração máxima após 120 segundos</i>	<i>45</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 – Composição química de um petróleo típico.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 2 – Componentes do gás natural (% em mol).....</i>	<i>18</i>

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1- Introdução

Neste trabalho serão apresentadas as atividades desenvolvidas referentes ao escoamento de água e óleo nos oleodutos da UN-RNCE, realizado na PETROBRAS, no Setor de Engenharia de Instalações, Processamento e Automação, do Suporte Técnico da Unidade de Negócios do Rio Grande do Norte e Ceará - UN-RNCE.

O foco das atividades consistiu na modelagem, simulação e avaliações operacionais das malhas de oleodutos no Simulador PIPESIM.

As atividades foram realizadas com o objetivo de adquirir conhecimentos na área de Engenharia de Processamento, participar de pareceres técnicos, e resolver problemas operacionais que ocorrem eventualmente no campo.

Capítulo II

A EMPRESA

2- A Empresa

2.1- Histórico

Em outubro de 1953, através da Lei 2.004, a criação da Petrobras foi autorizada com o objetivo de executar as atividades do setor petróleo no Brasil em nome da União.

A Petróleo Brasileiro S/A iniciou suas atividades com o acervo recebido do antigo Conselho Nacional do Petróleo (CNP), que manteve sua função fiscalizadora sobre o setor:

- Campos de petróleo com capacidade para produzir 2.700 barris por dia (bpd);
- Bens da Comissão de Industrialização do Xisto Betuminoso;
- Refinaria de Mataripe-BA (atual RELAM), processando 5.000 bpd;
- Refinaria em fase de montagem, em Cubatão-SP (atual RPBC);
- Vinte petroleiros com capacidade para transportar 221 mil toneladas;
- Reservas recuperáveis de 15 milhões de barris;
- Consumo de derivados de 137.000 bpd
- Fábrica de fertilizantes em construção (Cubatão - SP).

Ao longo de cinco décadas, tornou-se líder em distribuição de derivados no País, num mercado competitivo fora do monopólio da União, colocando-se entre as quinze maiores empresas petrolíferas na avaliação internacional. Detentora de uma das tecnologias mais avançadas do mundo para a produção de petróleo em águas Profundas e ultraprofundas, por isso a Companhia foi premiada duas vezes, em 1992 e 2001, pela Offshore Technology Conference (OTC), o mais importante prêmio do setor.

Em 1997, o Brasil, através da Petrobras, ingressou no seleto grupo de 16 países que produz mais de 1 milhão de barris de óleo por dia. Nesse mesmo ano foi promulgada a Lei n^o 9.478, que abriu as atividades da indústria petrolífera no Brasil à iniciativa privada.

Com a lei, foram criados a Agência Nacional do Petróleo (ANP), encarregada de regular, contratar e fiscalizar as atividades do setor e o Conselho Nacional de Política Energética, um órgão formulador da política pública de energia.

Desde então a Petrobras dobrou sua produção e em 2003 ultrapassou a marca de 2 milhões de barris de óleo e gás natural por dia. E continuará crescendo. Em sintonia com a mudança do cenário, a Petrobras segue preparada para a livre competição, ampliando novas perspectivas de negócios e tendo maior autonomia empresarial.

A explicação para o sucesso da Petrobras está na eficiência de suas unidades espalhadas por todo o Brasil: nas refinarias, áreas de exploração e de produção, dutos, terminais, gerências regionais e na sua grande frota petroleira.

Além das atividades da holding, o Sistema Petrobras inclui subsidiárias - empresas independentes com diretorias próprias, interligadas à Sede. São elas:

- Petrobras Gás S.A - Gaspetro, subsidiária responsável pela comercialização do gás natural nacional e importado.
- Petrobras Química S.A - Petroquisa, que atua na indústria petroquímica;
- Petrobras Distribuidora S.A. - BR, na distribuição de derivados de petróleo;
- Petrobras Internacional S.A. - Braspetro, que atua nas atividades de exploração e produção e na prestação de serviços técnicos e administrativos no exterior;
- Petrobras Transporte S.A. - Transpetro, criada para executar as atividades de transporte marítimo e dutoviário da Companhia.
- Braspetro Oil Services Company - BRASOIL, que atua, principalmente, na prestação de serviços em todas as áreas da indústria do petróleo, bem como no comércio de petróleo e de seus derivados.
- Braspetro Oil Company - BOC, que atua na pesquisa, lavra, industrialização, comércio, transporte, armazenamento, importação e exportação de petróleo e de seus derivados.
- Petrobras International Braspetro B.V. - PIB, participa em sociedades que atuam em pesquisa, lavra, industrialização, comércio, transporte armazenamento, importação e exportação de petróleo e de seus derivados.
- Petrobras Negócios Eletrônicos S.A., participa no capital social de outras sociedades que tenham por objetivo atividades realizadas pela Internet ou meios eletrônicos.
- Petrobras Comercializadora de Energia Ltda, que permite a atuação da Companhia nas novas atividades da indústria de energia elétrica no Brasil
- Petrobras International Finance Company – PIFCO, criada com o objetivo de facilitar a importação de óleo e produtos derivados de petróleo.

A história da Petrobras se confunde com a própria história do petróleo brasileiro. Uma empresa que inicia o século XXI enfrentando todos os desafios com muita eficiência.

A Petróleo Brasileiro S/A é:

- Uma companhia integrada que atua na exploração, produção, refino, comercialização e transporte de petróleo e seus derivados no Brasil e no exterior.
- Uma empresa de energia com enorme responsabilidade social e profundamente preocupada com a preservação do meio ambiente.

- Uma companhia que tem a sua trajetória de conquistas premiada por inúmeros recordes e pelo reconhecimento internacional.

Noventa e três plataformas de produção, mais de dez refinarias, quase dezesseis mil quilômetros em dutos e mais de sete mil postos de combustíveis. Por onde se passa há uma forte presença da Petrobras contribuindo para o desenvolvimento do Brasil. Com sede na cidade do Rio de Janeiro, a Petrobras possui escritórios e gerências de administração em importantes cidades brasileiras como Salvador, Brasília e São Paulo. Devido a alta competitividade do novo cenário da indústria de energia, a Petrobras reposicionou-se em relação ao futuro, utilizando os mais modernos instrumentos de gestão.

Uma nova estrutura, forte e bem posicionada, está fazendo com que a empresa alcance suas metas estratégicas de expansão, internacionalização, rentabilidade e produtividade.

De acordo com o modelo de estrutura organizacional, a Companhia passa a funcionar com quatro áreas de negócio - E&P (Exploração e Produção), Abastecimento, Gás & Energia Internacional -, duas de apoio - Financeira e Serviços - e as unidades corporativas ligadas diretamente ao presidente. Além de melhorar todo aspecto operacional e os resultados da empresa, a nova estrutura abre espaço para que os empregados desenvolvam seu potencial e se beneficiem do valor agregado ao negócio.

A Petrobras desenvolve diversas atividades no exterior e mantém uma consistente atividade internacional, tal como: compra e venda de petróleo, tecnologias, equipamentos, materiais e serviços; acompanhamento do desenvolvimento da economia americana e europeia; operação financeira com bancos e bolsa de valores; recrutamento de pessoal especializado; afretamento de navios; apoio em eventos internacionais, entre outros.

Além de estar presente em diversos países como Angola, Argentina, Bolívia, Colômbia, Estados Unidos, Nigéria, a Petrobras conta ainda com o apoio de seus escritórios no exterior como em Nova Iorque (ESNOR), e no Japão (ESJAP).

A presença nos principais eventos e fóruns internacionais torna-se muito importante na medida em que permite a Petrobras viabilizar ótimas oportunidades de negócios. O conhecimento do mercado e dos agentes que nele integram fazem com que as vantagens competitivas sejam transmitidas aos clientes de uma forma direta e objetiva.

Além disso, há o CENPES , o centro de pesquisas da Petrobras, que possui uma das mais avançadas tecnologias do mundo e é reconhecido internacionalmente pela sua grande competência.

2.2-Atividades da PETROBRAS na Bacia Potiguar

As atividades da PETROBRAS no Rio Grande do Norte e Ceará abrangem as áreas de produção da Bacia Potiguar, e estão vinculadas ao sistema PETROBRAS mediante a existência da UN-RNCE.

A UN-RNCE tem como objetivos:

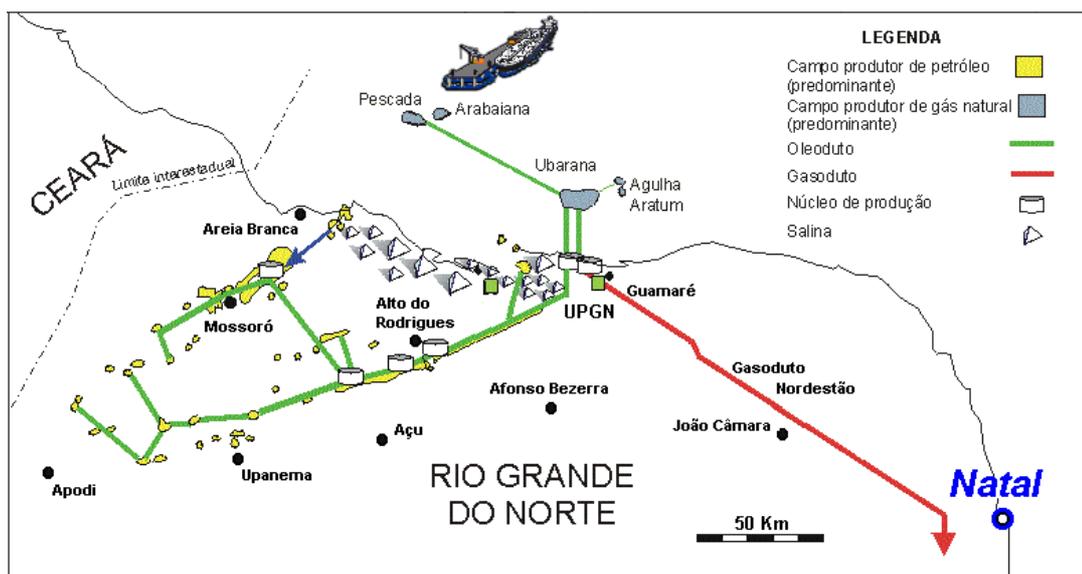
- Procurar reservatórios de petróleo e gás natural;
- Conduzir trabalhos de perfuração de poços visando, principalmente, a descoberta e exploração de reservatórios de óleo e gás;
- Promover o desenvolvimento, a produção e o armazenamento de petróleo e gás natural.

Associados à UN-RNCE, estão os ativos de produção:

- Ativo de Produção de Mossoró – ATP-MO;
- Ativo de Produção do Alto do Rodrigues – ATP-ARG;
- Ativo de Produção do Mar – ATP-MAR;
- Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos – UTPF.

2.3- Pólo de Guamaré

O Pólo Industrial de Guamaré está situado no Estado do Rio Grande do Norte, a cerca de 180 Km de Natal e a 8 Km da cidade de Guamaré, pertence à Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos – UTPF da UN-RNCE e encontra-se integrado a toda movimentação de óleo e gás da região.



Fonte: Petta et al. (1997)

Figura 01 - Localização geográfica do Pólo de Guamaré.

2.3.1 - Atividades da UTPF

O PCOPF – Setor de Programação, Controle e Operação do Processamento de Fluidos é responsável pela operação e conservação das seguintes instalações:

No Pólo:

- Estação de Compressores de Ubarana – ECUB;
- Estação de Estabilização de Óleo Marítimo – ETOM;
- Unidade de Processamento de Gás Natural - UPGN;
- Estação de Descarregamento de Óleo de Carretas – EDOC.

O PCOTF – Setor de Programação, Controle e Operação do Tratamento de Fluidos é responsável pela operação e conservação das seguintes instalações:

- Estação de Tratamento de Efluentes – ETE;
- Estação de Tratamento de Óleo – ETO;
- Estação de Tratamento de Água e Ar – ETA;
- Inclui, ainda, um laboratório para análises de qualidade dos produtos.



Figura 02 - Vista aérea do Pólo de Guamaré

2.4- As Plataformas

No mar, as atividades seguem etapas praticamente idênticas às da perfuração em terra. Nas perfurações marítimas, a sonda é instalada sobre plataformas (fixas ou móveis) ou navios de perfuração.

Nas operações em águas rasas são utilizadas plataformas auto-elevatórias, cujas pernas se fixam no fundo do mar e projetam o convés sobre a superfície, livrando-o dos efeitos das ondas e correntes marinhas durante a perfuração. Em águas mais profundas, são empregadas

plataformas flutuantes ou semi-submersíveis, que são sustentadas por estruturas posicionadas abaixo dos movimentos das ondas.



Figura 03- Foto aérea da Plataforma de Ubarana-PUB-2

Capítulo III

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3- Fundamentação Teórica

3.1- Origem do Petróleo

O petróleo tem origem a partir da matéria orgânica depositada junto com os sedimentos. A matéria orgânica marinha é basicamente originada de microorganismos e algas que formam o fitoplâncton e não pode sofrer processos de oxidação. A necessidade de condições não-oxidantes pressupõe um ambiente de deposição composto de sedimentos de baixa permeabilidade, inibidor da ação da água circulante em seu interior. A interação dos fatores - matéria orgânica, sedimento e condições termoquímicas apropriadas - é fundamental para o início da cadeia de processos que leva à formação de petróleo. A matéria orgânica proveniente de vegetais superiores também pode dar origem ao petróleo, todavia sua preservação torna-se mais difícil em função do meio oxidante onde vivem.

O tipo de hidrocarboneto gerado, óleo ou gás, é determinado pela constituição da matéria orgânica original e pela intensidade do processo térmico atuante sobre ela. A matéria orgânica proveniente do fitoplâncton, quando submetida a condições térmicas adequadas, pode gerar hidrocarboneto líquido. O processo atuante sobre a matéria orgânica vegetal lenhosa poderá ter como consequência a geração de hidrocarboneto gasoso.

Admitindo um ambiente apropriado, após a incorporação da matéria orgânica ao sedimento, dá-se aumento de carga sedimentar e de temperatura, começando, então, a se delinear o processo que passa pelos seguintes estágios evolutivos:

- Na faixa de temperaturas mais baixas, até 65°C, predomina a atividade bacteriana que provoca a reorganização celular e transforma a matéria orgânica em querogênio. O produto gerado é o metano bioquímico ou biogênico, este processo é denominado de Diagenese;
- O incremento de temperatura, até 165°C, é determinante da quebra das moléculas de querogênio e resulta na geração de hidrocarbonetos líquidos e gás – Catagenese;
- A continuação do processo, avançado até 210°C, propicia a quebra das moléculas de hidrocarboneto e sua transformação em gás leve – Metagenese;
- Ultrapassando esta fase, a continuação do incremento de temperatura leva à degradação do hidrocarboneto gerado, deixando como remanescente grafite, gás carbônico e algum resíduo de gás metano – Metamorfismo.

A figura 04 mostra estes estágios evolutivos:

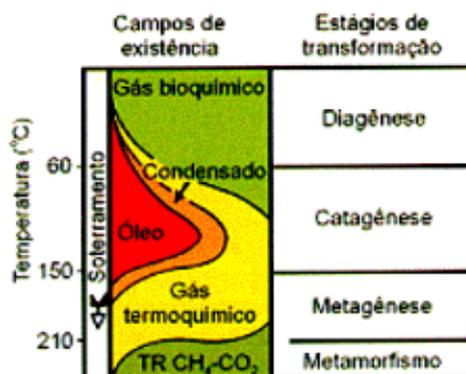


Figura 04- Transformação termoquímica da matéria orgânica e a geração do petróleo.

Assim, o processo de geração de petróleo como um todo é resultado da captação da energia solar, através da fotossíntese, e transformação da matéria orgânica com a contribuição do fluxo de calor oriundo do interior da terra.

3.2- Composição do petróleo

Os principais grupos de componentes dos óleos são os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos.

Os hidrocarbonetos saturados constituem o maior grupo, formado por alcanos normais (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftenos). No petróleo são encontradas parafinas normais e ramificadas, que vão do metano até 45 átomos de carbono. As parafinas normais usualmente representam cerca de 15 a 20% do petróleo, variando, no entanto, entre limites bastante amplos (3 a 35%).

Os hidrocarbonetos aromáticos compreendem os aromáticos propriamente ditos, os naftenoaromáticos e os benzotiofenos e seus derivados (que contêm heterociclos com enxofre). A tabela 1 apresenta a composição química de um petróleo típico:

Tabela 1 – Composição química de um petróleo típico

Parafinas normais	14%
Parafinas ramificadas	16%
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30%
Aromáticos	30%
Resinas e asfaltenos	10%

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos cuja composição abrange desde o metano até o hexano. Encontra-se na forma livre ou associada ao óleo em reservatórios naturais, como mostra a figura 05, contendo pequenas quantidades de diluentes e contaminantes.

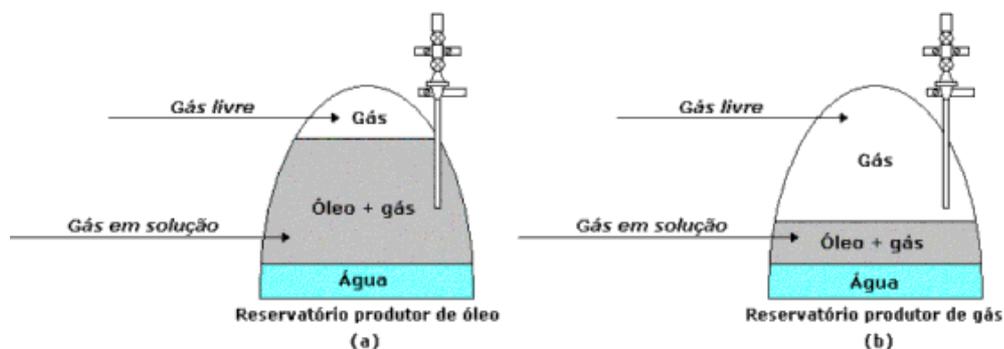


Figura 05-Esquema de reservatórios contendo gás (a) associado e (b) não-associado

A tabela abaixo mostra as faixas de composição dos gases extraídos a partir de reservatórios de gás natural e a partir de reservatórios de óleo.

Tabela 2 – Componentes do gás natural (% em mol)

	Campos de gás natural	Gás natural liberado do óleo
Nitrogênio	Traços – 15%	Traços – 10%
Dióxido de carbono	Traços – 5%	Traços – 4%
Gás sulfídrico	Traços – 3%	Traços – 6%
Hélio	Traços – 5%	Não
Metano	70 – 98%	45 – 92%
Etano	1 – 10%	4 – 21%
Propano	Traços – 5%	1 – 15%
Butanos	Traços – 2%	0,5 – 2%
Pentanos	Traços – 1%	Traços – 3%
Hexanos	Traços – 0,5%	Traços – 2%
Heptanos +	Traços – 0,5%	Traços – 1,5%

3.3- Classificação do petróleo

A classificação do petróleo, de acordo com seus constituintes, interessa desde os geoquímicos até os refinadores. Os primeiros visam caracterizar o óleo para relacioná-lo à

rocha-mãe e medir seu grau de degradação. Os refinadores querem saber a quantidade das diversas frações que podem ser obtidas, assim como sua composição e propriedades físicas.

Assim, os óleos parafínicos são excelentes para produção de querosene de aviação (QAV), diesel, lubrificantes e parafinas. Os óleos naftênicos produzem frações significativas de gasolina, nafta petroquímica, QAV e lubrificantes, enquanto que os óleos aromáticos são mais indicados para a produção de gasolina, solventes e asfalto.

- Classe parafínica (75% ou mais de parafinas)
- Classe parafínico-naftênica (50-70% parafinas, >20% de naftênicos)
- Classe naftênica (>70% de naftênicos)
- Classe aromática intermediária (>50% de hidrocarbonetos aromáticos)
- Classe aromático-naftênica (>35% de naftênicos)
- Classe aromático-asfáltica (>35% de asfaltenos e resinas)

3.4- Fluidos produzidos

Um comportamento padrão esperado para um reservatório de óleo é que ele produza óleo, gás natural e água. Assim, um reservatório típico apresenta uma vazão de produção de óleo, uma vazão de produção de gás e uma vazão de produção de água.

As vazões são sempre expressas nas condições de superfície, como, por exemplo, metro cúbico *standard* por dia (m^3 std/dia) ou barril *standard* por dia (stb/dia). As condições de superfície também são chamadas de “condições padrão” ou “condições *standard*”, e correspondem à pressão de 1 atm e temperatura de 20°C.

3.4.1- Produção de Óleo

O óleo é a parte dos hidrocarbonetos que permanece no estado líquido quando a mistura é levada para superfície. Quando se diz que um poço está produzindo com uma vazão de $100 m^3$ std/dia de óleo, está se dizendo que da mistura líquida que está saindo diariamente do reservatório através daquele poço, $100 m^3$ permanecem no estado líquido na superfície. Esta é uma maneira muito prática de exprimir os volumes, em primeiro lugar, porque as medições são feitas na superfície e, em segundo lugar, porque é esse volume que interessa comercialmente. Mesmo que a mistura de hidrocarbonetos nas condições de reservatório estivesse toda no estado gasoso, ainda assim seria possível obter líquido nas condições de superfície. Esse líquido obtido a partir do gás natural é mais conhecido pela sigla LGN (líquido do gás natural).

3.4.2- Produção de Gás

O gás produzido é o resultado da composição de três partes. Uma parte é proveniente dos hidrocarbonetos que, nas condições de temperatura e pressão do reservatório, já se encontram no estado gasoso e que tem o nome de gás livre. A segunda parte é o gás que sai de solução de óleo, isto é, os hidrocarbonetos que se encontram dissolvidos no óleo nas condições do reservatório e se vaporizam quando a mistura é levada para as condições de superfície. A terceira parte é o gás que se encontra dissolvido na água nas condições do reservatório. Normalmente essa parcela é desprezível, não entrando nos cálculos das produções.

3.4.3- Produção de Água

Além dos hidrocarbonetos, é bastante comum a produção de água. A quantidade de água produzida vai depender das condições em que ela se apresenta no meio poroso.

Apesar da água estar sempre presente nos reservatórios, nem sempre a sua quantidade, expressa pela sua saturação, é suficiente para que ela se desloque. Existe uma saturação mínima de água a partir da qual ela se torna móvel. Essa saturação depende da rocha e dos fluidos nela contidos. Se a saturação de água for igual a esse valor mínimo, não haverá fluxo, e conseqüentemente não haverá produção de água dessa rocha.

A água produzida também pode ter origem em acumulações de água, chamadas aquíferos, que podem estar adjacentes às formações portadoras de hidrocarbonetos, ou pode ser devida à água injetada em projetos que visam aumentar a recuperação de óleo.

3.4.4- RGO, RAO e BSW

Existem algumas relações dentro da engenharia de petróleo que são utilizadas como indicadores, tanto de características como de estágios da vida produtiva dos reservatórios. Os mais utilizados são a razão gás-óleo, RGO, a razão água-óleo, RAO, e o BSW (do inglês *basic sediments and water*).

A razão gás-óleo é a relação entre a vazão de gás e a vazão de óleo, ambas medidas nas condições de superfície. Uma razão gás-óleo elevada poderia ser o indicador de que o reservatório está bastante depletado, ou que, por exemplo, a fração de componentes mais voláteis na mistura líquida do reservatório é elevada. A razão água-óleo é a relação entre a vazão de água e a vazão de óleo, ambas medidas nas condições de superfície. Uma razão

água-óleo igual a zero significa que, na época da medição, a saturação de água na zona de onde está saindo a mistura de hidrocarbonetos é igual ou menor que o valor irreduzível. O BSW é o quociente entre a vazão de água mais os sedimentos que estão sendo produzidos e a vazão total de líquidos e sedimentos.

Em um teste de medição da produção pode-se calcular o BSW como sendo o volume de água dividido pelos volumes de água e óleo e multiplicado por 100%. O BSW pode também ser obtido por análise de laboratório de uma ou várias amostras dos fluidos produzidos pelo poço-coluna. A relação matemática é:

$$BSW = Qa / (Qa + Qo)$$

Onde:

Qa é o volume de água;

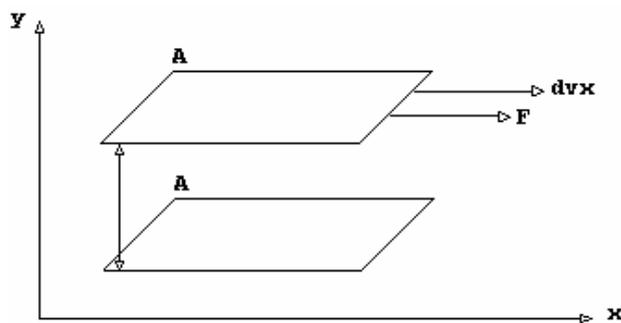
Qo é o volume de óleo.

O resultado é expresso em percentagem (%).

3.5- Propriedades Físicas dos Fluidos

3.5.1- Viscosidade

Resistência à deformação dos fluidos em movimento; não se manifesta se o fluido se encontrar em repouso. A ação da viscosidade representa uma forma de atrito interno, exercendo-se entre partículas adjacentes que se deslocam com velocidades diferentes. A viscosidade é uma propriedade termodinâmica (dependente de T e P).



LEI DE NEWTON

$$\tau = \frac{dF}{dS} = \mu \frac{dV}{dy}$$

Por definição:

$$\rho = \left(\frac{m}{V} \right)$$

Cujas unidades mais comuns são:

- 1) kg/m³ no sistema MKS ou SI;
- 2) g/cm³ no sistema CGS.

3.5.3- Emulsão

Sempre que óleo e água são produzidos juntos, existe a possibilidade de geração de emulsão. Esta é um fluido complexo, geralmente composto de uma mistura simples de água e óleo, com propriedades físicas (especialmente a viscosidade) diferentes das partes que a constituem.

Não existe um modelo satisfatório para as emulsões, se existisse ele poderia resolver o problema do sistema de produção, um programa experimental poderia ser responsável pela caracterização das emulsões e determinar as propriedades físicas chaves.

Formação da emulsão:

Existem três condições necessárias para que ocorra a formação da emulsão, são elas:

- Dois líquidos imiscíveis;
- Um processo de emulsificação (agitação);
- Um agente emulsificante (superfície ativa ou surfactantes)

Uma emulsão é uma mistura heterogênea, com um líquido disperso em gotículas dentro do outro líquido. Evidentemente, óleo cru e água e especialmente a mistura óleo pesado e água satisfazem a primeira condição. Existem muitas fontes de agitação na produção do sistema. O fluxo converge para dentro da formação, a ação de equipamentos de bombeio (bombas), ou a presença de restrições, curvas etc, na linha de superfície pode causar agitação da mistura do fluido.

Superfícies ativas, ou surfactantes são geralmente compostos de hidrocarbonetos os quais têm ao final de suas estruturas moleculares um conjunto de grupos químicos que preferem se ligar à moléculas de água. Outras ao final de suas estruturas moleculares preferem se ligar a outros tipos de hidrocarbonetos, assim, a ação dos surfactantes como o mecanismo pelo qual as gotículas meta-estáveis podem existir.

Muitos surfactantes são tidos como asfalto *in natura*. Estes componentes constituem uma fração significativa de um óleo pesado são usualmente fracamente solúveis em hidrocarboneto líquido, mas tem um grupo polar no qual são atraídos pela água. Então a

mistura pesada de óleo-água tem uma tendência para dispersar gotículas de água no óleo.

Assim poderemos relacionar dois tipos de emulsões possíveis:

1. Água no óleo (referente a “Emulsão normal”).
2. Óleo na água (referente a “Emulsão inversa”).

A formação de cada um desses tipos de emulsão esta relacionada com a quantidade de água presente na mistura.

3.6- Perda de Carga

A perda de carga no escoamento em uma tubulação, ocorre devido ao atrito entre as partículas. Em outras palavras, é uma perda de energia ou de pressão entre dois pontos de uma tubulação.

3.6.1-Tipos de perda de carga

- Distribuída - São aquelas que ocorrem em trechos retos de tubulação.
- Localizada - São perdas de pressão ocasionadas pelas peças e singularidades ao longo da tubulação, tais como curvas, válvulas, derivações, reduções, expansões, etc.
- Total - É a soma das perdas de carga distribuídas em todos os trechos retos da tubulação e as perdas de carga localizadas em todas as curvas, válvulas, junções, etc.

As perdas de carga distribuídas e localizadas no escoamento em tubulações podem ser determinadas através das medidas de pressão. Por outro lado, estas perdas podem ser calculadas através de fórmulas experimentais ou empíricas, conhecendo-se as dimensões da tubulação, características do líquido, conexões, etc.

3.6.2- Expressão geral da perda de carga distribuída

A fórmula de Darcy-Weisback é uma das utilizadas na indústria, pois pode ser utilizada para qualquer tipo de líquido (fluido incompressível) e para tubulações de qualquer diâmetro e material.

$$H_p = f \frac{L}{D} \frac{v^2}{2g}$$

Onde: H_p – perda de carga distribuída (m)

L – comprimento do trecho reto do tubo (m)

D – diâmetro interno da tubulação (m)

v – velocidade média do escoamento (m/s)

f – coeficiente de atrito (adimensional)

g – aceleração da gravidade (m/s²)

O coeficiente de atrito f é um coeficiente adimensional, do qual é função do Número de Reynolds e da rugosidade relativa. A rugosidade relativa é definida como k/D, onde k é a rugosidade da parede do tubo (dado conhecido) e D é o diâmetro do tubo. O coeficiente pode ser determinado pelo diagrama de Moody-Rouse.

3.6.2- Expressão geral da perda de carga localizada

$$H_p = K \frac{v^2}{2g}$$

Onde: H_p – perda de carga localizada (m)

K – coeficiente obtido experimentalmente

v – velocidade média do líquido na entrada da singularidade (m/s)

g – aceleração da gravidade (m/s²)

3.7- Simulador

3.7.1- O Simulador PIPESIM 2000

O Simulador PIPESIM 2000 (Baker jardine versão 1.35.604) é um software de engenharia de petróleo, que utiliza modelos de sistemas de gás e óleo integrados com uma boa análise de desempenho dos dados de entrada e saída nos dutos, podendo ser usado na produção de gás, óleo, água, separadamente ou em conjunto. O simulador PIPESIM 2000 foi utilizado para fazer previsões de pressão e vazão em cada duto nos próximos 5 anos, tendo como base de cálculo as previsões de produção de óleo e água e a pressão máxima de cada oleoduto.

Capítulo IV

ATIDADES REALIZADAS

4- Atividades Realizadas

4.1- Atividades Propostas

- Modelagem e simulação do escoamento de oleodutos no ativo de produção de Canto do Amaro – simulador PIPESIM.
- Modelagem e simulação do escoamento de oleodutos no ativo de produção de Riacho da Forquilha – simulador PIPESIM.
- Modelagem e simulação do escoamento de oleodutos no ativo de produção de Estreito – simulador PIPESIM.
- Modelagem e simulação do escoamento de oleodutos no ativo de produção de CEMAR – simulador PIPESIM.
- Fazer a Análise de Dispersão Atmosférica da Estação Coletora de Brejinho.
- Visitas aos campos produtores e a UTPF.

4.2- Atividades Desenvolvidas

- Modelagem e simulação do escoamento de oleodutos no ativo de produção de Canto do Amaro – simulador PIPESIM.
- Modelagem e simulação do escoamento de oleodutos no ativo de produção de Riacho da Forquilha – simulador PIPESIM.
- Modelagem e simulação do escoamento de oleodutos no ativo de produção de Estreito – simulador PIPESIM.
- Modelagem e simulação do escoamento de oleodutos no ativo de produção de CEMAR – simulador PIPESIM.
- Introdução à análise de dispersão.

As atividades desenvolvidas foram realizadas inicialmente com o levantamento e atualizações de dados que foram feitas através das documentações existentes nos campos, modelagem, ajustes da malha de escoamento e simulação do escoamento de oleodutos dos ativos de produção citados anteriormente.

Capítulo V

DESCRIÇÃO DAS ATIDADES

5- Descrição das Atividades

O desenvolvimento da simulação do escoamento de óleo e água dos ativos de produção tem como objetivo fornecer valores de pressões mais próximos possíveis da realidade, para possibilitar a otimização do escoamento quanto a vazões e pressões máximas de cada duto que são disponíveis, na malha deve ser implantada todas as estações e campos produtores, suas tubulações e equipamentos, características do petróleo e pressão de saída para gerar resultados e assim analisar se os dados são satisfatórios para futuras avaliações, neste caso para os próximos cinco anos, podendo assim prever estrangulamentos na malha, otimização de fluxo, ampliação da malha e rotas alternativas de escoamento.

A figura 06 mostra um fluxograma simplificado de escoamento de uma estação produtora de óleo.

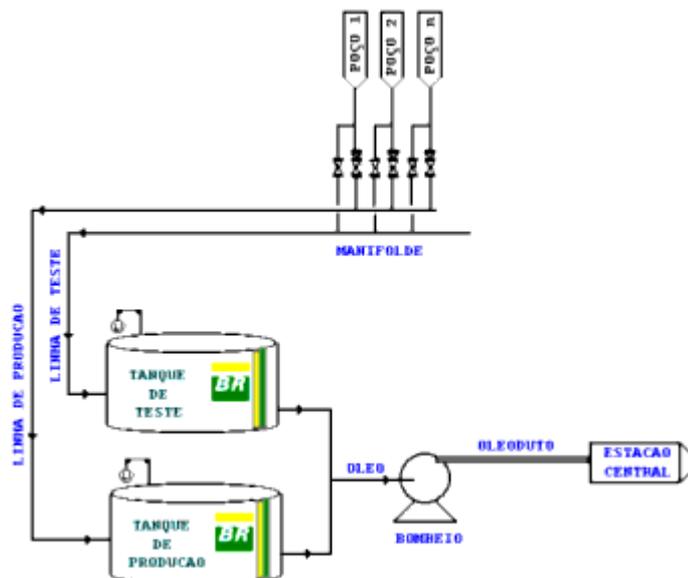


Figura 06 – Fluxograma simplificado de escoamento de uma estação de produção de óleo

5.1- Descrição do Processo

O Petróleo produzido em cada poço segue para um “manifold”, onde pode ser destinado para o sistema de teste ou para os tanques de produção. O Petróleo armazenado nos tanques de produção é bombeado por oleoduto para a Estação Central a medida que atinge um nível preestabelecido.

Conforme programação preestabelecida, cada poço é destinado à linha de teste, um de cada vez, a fim de que seja registrada sua produção no medidor de teste. O tempo de teste é de no mínimo quatro horas, a depender da prioridade e do número de testes. A coleta da amostra para determinação do BSW é feita na cabeça do poço segundo procedimento específico e analisada em laboratório.

Na estação central o petróleo é recebido juntamente com o de outras estações num parque de quatro tanques enquanto três tanques recebem a produção, o quarto está transferindo. O início da transferência se dá após um tempo de residência adequado para estabilização do óleo e dreno do volume de água livre. Este volume de água é destinado à Estação de Tratamento de Efluentes, sendo medido por um medidor ultra-sônico, e após tratamento é bombeado para as estações de injeção de água da concessão.

O Petróleo armazenado no tanque de produção é escoado através de oleoduto para a estação de transferência, onde é rebombeado para a estação coletora de tratamento de óleo.

A produção base de óleo da concessão é o somatório da produção base de todos os poços do Campo.

O óleo enviado sai do oleoduto para a UTPF, durante o percurso recebe a adição de óleo de vários outros campos antes de chegar ao destino final, onde o mesmo será tratado.

5.2- Simulação no PIPESIM 2000

5.2.1- Metodologia de Trabalho

A Figura 07 apresenta a metodologia adotada para a realização da simulação do Campo de Produção estudado no Simulador PIPESIM 2000.

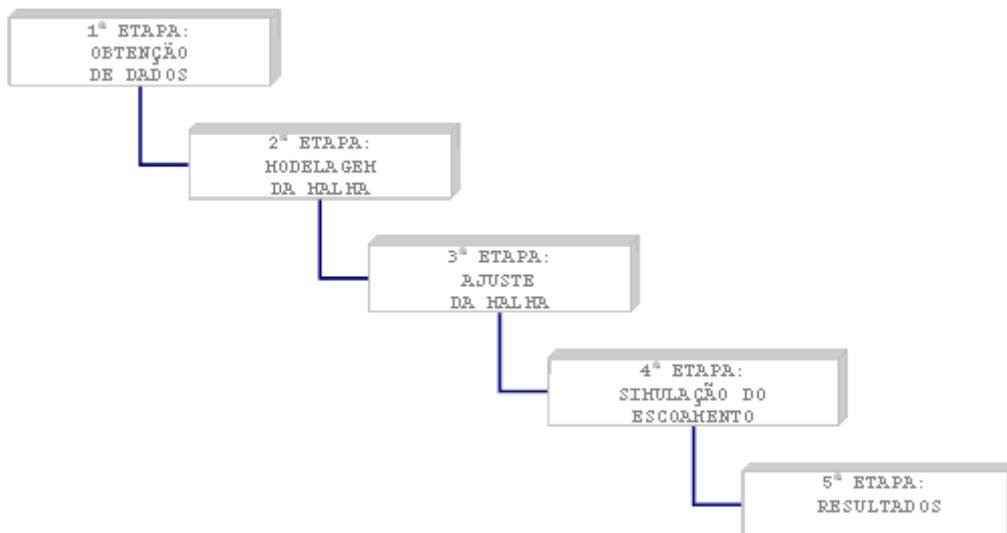


Figura 07: Esquema de metodologia de trabalho adotada

5.2.2- Descrição das etapas de Trabalho

1º Etapa - Obtenção de Dados

Esta foi a primeira etapa realizada para a simulação do escoamento dos Campos de Produção estudados e consiste na obtenção de dados através de pesquisa na documentação existente.

Os dados obtidos nesta etapa podem ser divididos em:

- Dados físicos da malha;
- Dados do fluido.

Os dados físicos da malha encontrados foram:

- Disposição das estações, poços e dutos;
- Características do duto.

A disposição das estações, poços e dutos foram visualizados com o auxílio de mapas do Campo.

As características dos dutos obtidas foram: diâmetro interno, comprimento, perfil de elevação. Os diâmetros dos dutos que saem das Estações Coletoras e seguem para a ETO foram obtidos através de documentações que continham a descrição destes dutos. Os comprimentos e os perfis de elevação dos dutos foram encontrados com o auxílio do Software Microstation, que possibilita a visualização de mapas em formato digital e das distâncias entre pontos distintos nos mesmos.

Os dados do fluido obtidos foram:

- Vazão de óleo e água em cada poço;
- Propriedades do fluido.

As vazões foram coletadas no sistema on-line da empresa que fornece as vazões de cada poço em m³/dia e foram organizadas de forma a facilitar a alimentação destes dados no simulador. Visto que há uma quantidade significativa de poços inativos, foi necessária a localização dos mesmos para serem desconsiderados da simulação.

2º Etapa – Modelagem da malha de escoamento

Esta foi a primeira etapa realizada no Simulador PIPESIM 2000.

A partir do levantamento de dados sobre a direção do fluxo de escoamento foi elaborado um fluxograma simplificado com as principais estações/campos que produzem e transportam o óleo por oleodutos ou carretas ao seu destino final.

Após obter as direções do fluxo no escoamento foi feita a modelagem no simulador PIPESIM.

A Figura 08 mostra um exemplo de uma malha de escoamento de óleo de campos produtores para uma estação de tratamento.

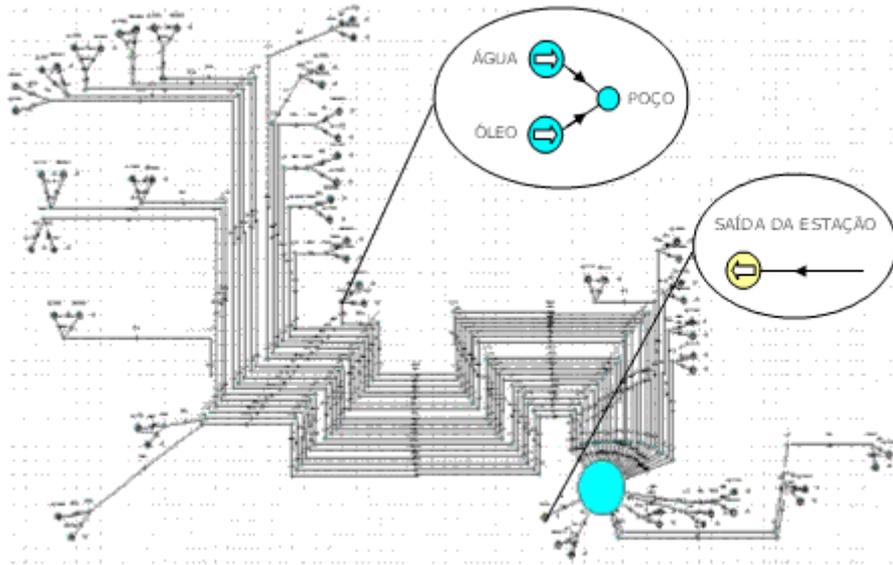


Figura 08- Malha de Escoamento modelada no PIPESIM

3º Etapa – Ajuste das Malhas

Com base nas mudanças de alguns dados das vazões previstas para os anos de 2005 a 2009 e direções de fluxo, foram feitas algumas alterações nas malhas de escoamento, como, por exemplo, retirar um volume determinado de água.

4º Etapa – Simulação do Escoamento

Definição do Modelo para Correlações do Fluxo

Black Oil

O modelo Black Oil é utilizado quando não se conhece a composição do óleo e deseja-se prever o comportamento do mesmo através de correlações elaboradas pelo simulador. Estas correlações são desenvolvidas a partir das propriedades do óleo alimentadas.

Nesta etapa definem-se as propriedades a serem consideradas no poço, tais como:

- Watercut – a porcentagem de água na fase líquida;
- Gás S.G – massa específica do gás;
- Water S.G – massa específica da água;
- API - Densidade do óleo °API;
- Viscosidade medidas a duas temperaturas diferentes;

- GOR/GLR - razão Gás/óleo ou razão Gás/líquido para sistemas de óleo e de gás.

Como as propriedades da água, tais como, viscosidade, temperatura e API são constantes em qualquer poço, definiu-se a água como sendo os dados de referência do default do programa, ou seja, os dados da biblioteca do programa, sendo necessário apenas mudar os dados do óleo em cada poço.

Alimentação de dados

Após a definição do modelo para correlações do fluxo, fez-se a alimentação das vazões, viscosidades e características dos dutos.

Vazões de Alimentação

As vazões de óleo e água obtidas foram alimentadas no simulador.

Viscosidade de Hidrocarbonetos Líquido

Para um cálculo inicial, o simulador foi alimentado com duas medidas de viscosidades em duas temperaturas, permitindo assim estimar uma viscosidade em determinada temperatura, resolvendo o sistema formado pelas Equações abaixo de acordo com a ASTM D-341:

$$\begin{aligned} \log \log Z &= A - B \log T \\ Z &= \nu + 0,7 + \exp(-1,47 - 1,84\nu - 0,5\nu^2) \\ \nu &= (Z - 0,7) - \exp[-0,7487 - 3,295(Z - 0,7) + 0,6119(Z - 0,7)^2 - 0,3193(Z - 0,7)^3] \end{aligned}$$

Onde:

log = logaritmo na base 10;

ν = viscosidade em cSt;

T = temperatura em K ou R.

Nota: quando $\nu > 2$ cSt, Z é aproximadamente igual a $\nu + 0,7$.

Dutos

Cada poço possui um duto de saída (linha de surgência) que segue para uma Estação, que por sua vez possui um duto de saída que segue para ETO. Estes dutos são caracterizados com os seguintes parâmetros:

- Diâmetro interno (mm);
- Espessura nominal (mm);

- Comprimento do duto (m);
- Temperatura (°C);
- Elevação (m);
- Rugosidade (mm);
- Coeficiente de troca térmica ($W^2/m^2/K$).

O diâmetro interno, a espessura nominal e a elevação foram alimentados no simulador de acordo com os valores encontrados na primeira etapa do trabalho (Obtenção de dados).

A temperatura foi considerada como a temperatura ambiente e os valores da rugosidade são referências do default do programa.

Separadores:

Ao adicionar um separador ao modelo, este pode remover até 100% do gás, da água ou do líquido de acordo com o processo utilizado. Os separadores foram utilizados na malha de escoamento no Mar, para fazer a separação do gás.

Operações de Simulação

Verificação do Modelo (Check Model)

Este comando verifica se o modelo pode ser executado, ou seja, se há falta ou excesso de dados de entrada para simulação ser executada.

Rodar o Modelo (Run Model)

Este comando aciona o programa para que ele execute a simulação.

Análise do Sistema

Após executar a simulação o programa emite um relatório de saída, permitindo ao usuário avaliar o desempenho de um dado sistema de operação a partir das condições de pressão e temperatura.

A partir dos dados gerados pode-se plotar gráficos com duas variáveis sendo uma dependente e outra independente, esta possibilidade de combinar variável torna a operação de análise do sistema uma ferramenta muito flexível para traçar dados detalhados de toda a malha.

5º Etapa – Resultados

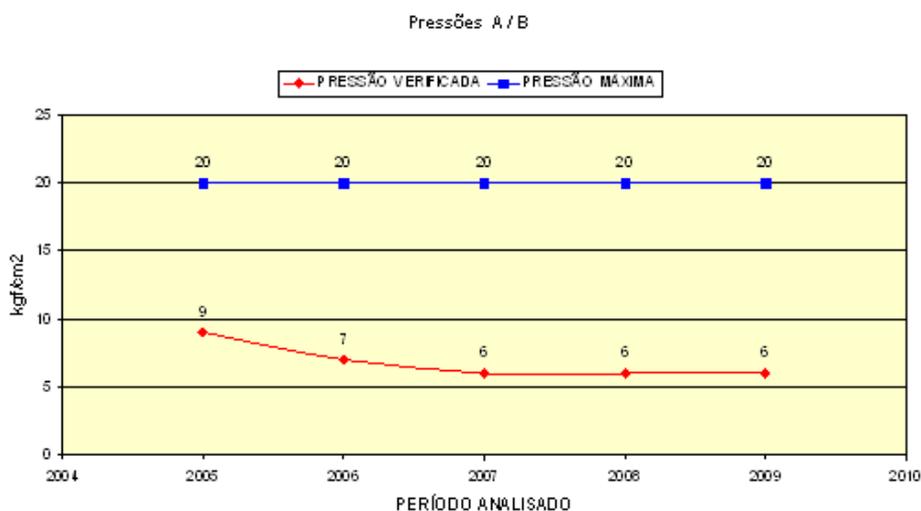
Foi utilizado o simulador PIPESIM para determinação das pressões obtidas com o escoamento da produção previsto para os anos de 2005 a 2009.

De posse dos dados de pressão máxima suportada por cada trecho analisado, alimentou-se o simulador com incrementos de vazão de óleo e água (em separado e ano a ano), para se obter os valores máximos de vazão bruta com os quais se pode operar até o limite de pressão do duto, tomando sempre como base a previsão de produção fornecida pela PETROBRAS.

A seguir serão mostrados os perfis de pressão e vazão para alguns trechos dos campos de produção estudados.

OP - X

O trecho **A / B** tem uma pressão máxima de operação de 20 kgf/cm². De acordo com os resultados obtidos na simulação, com a produção prevista para o período 2005/2009, este valor não será atingido, havendo até uma certa margem de folga. Observando os dados obtidos, verifica-se que seriam necessárias vazões da ordem de 3.000 a 4.500 m³/d, para se atingir a pressão máxima operacional do sistema, enquanto que as projeções indicam produções da ordem de 1.500 m³/d para o mesmo período.



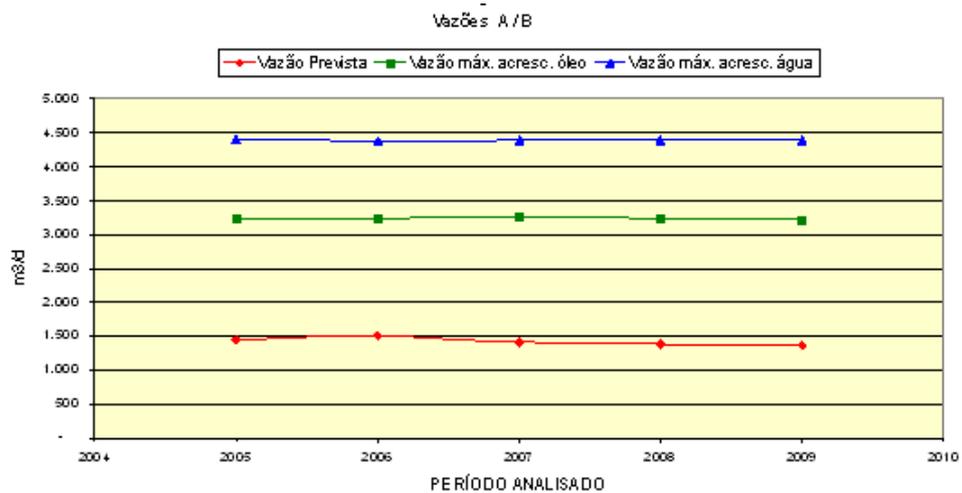


Figura 09– Perfil de Pressão e Vazão do trecho A / B

O sistema C / D também se apresenta sem problemas no que se refere à capacidade de escoamento da produção no período 2005/2009. A pressão máxima de operação do sistema, que é de 35 kgf/cm², está bem acima dos valores obtidos no simulador com o incremento da produção no referido período.

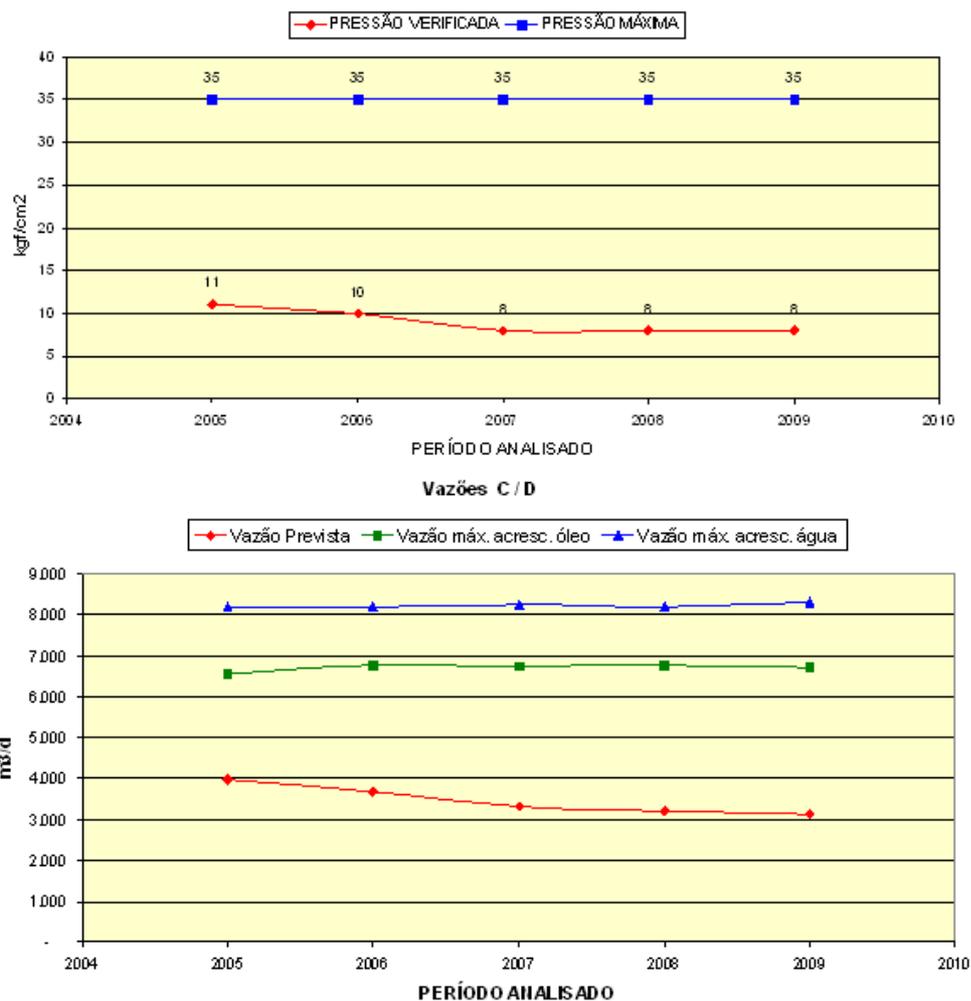


Figura 10 – Perfil de Pressão e Vazão do trecho C / D

O sistema **D / E** também se apresenta sem problemas no que se refere à capacidade de escoamento da produção no período 2005/2009, mas deve-se ter uma atenção especial em relação ao ano de 2006, pois está com valores de pressão, próxima ao máximo. Recomenda-se, então, o aumento da retirada de água do campo **D**.

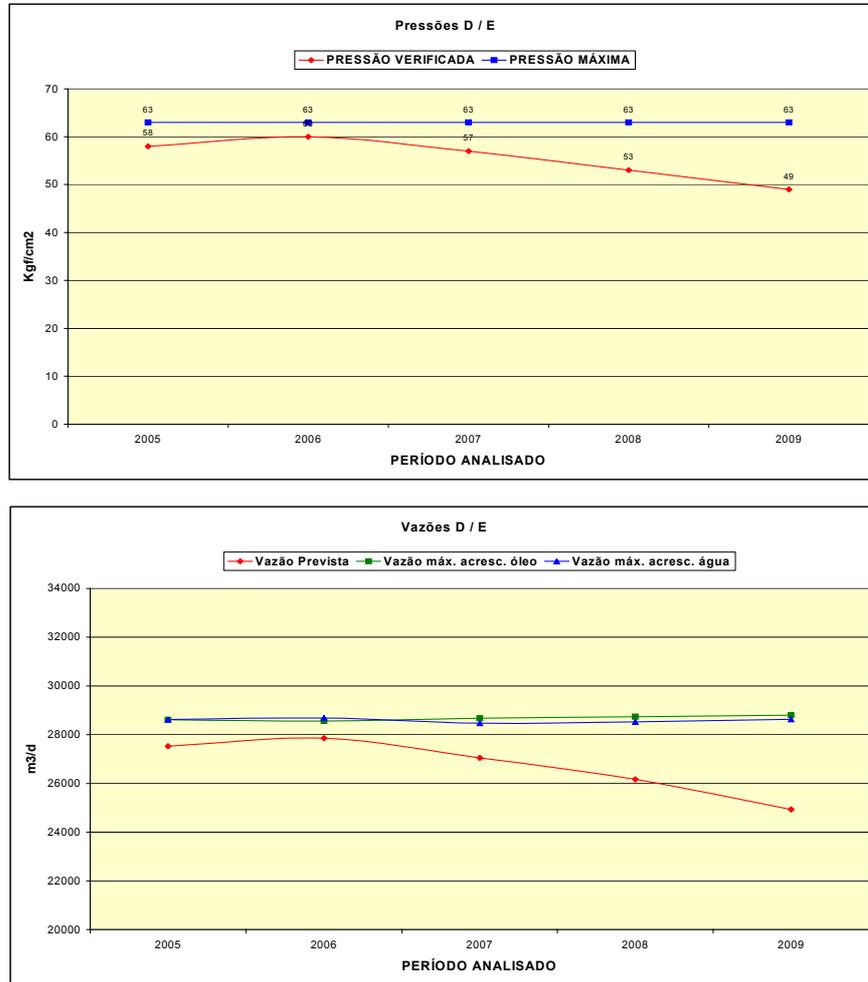


Figura 11 – Perfil de Pressão e Vazão do trecho D / E

OP-Y

O trecho **F / G** não apresenta gargalos em termos de vazão e pressão de operação estando, portanto, trabalhando com folga no período de análise deste relatório.

A capacidade de escoamento do duto é de 2.100 m³/d e a previsão para 2005/2009 está entre 1.000 e 1.500 m³/d. A pressão máxima de operação (42 kgf/cm²) também está distante de ser atingida, situando-se em valores entre 16 e 20 kgf/cm².

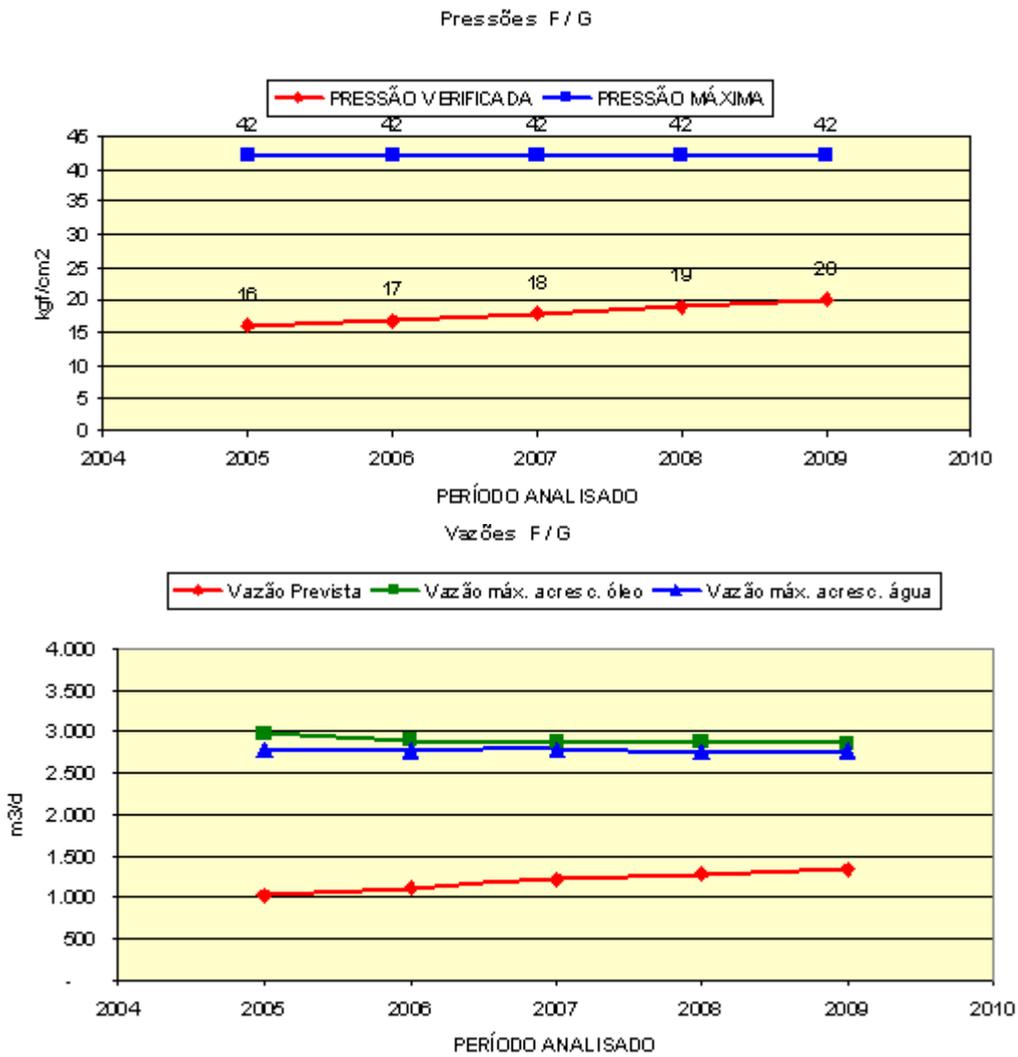
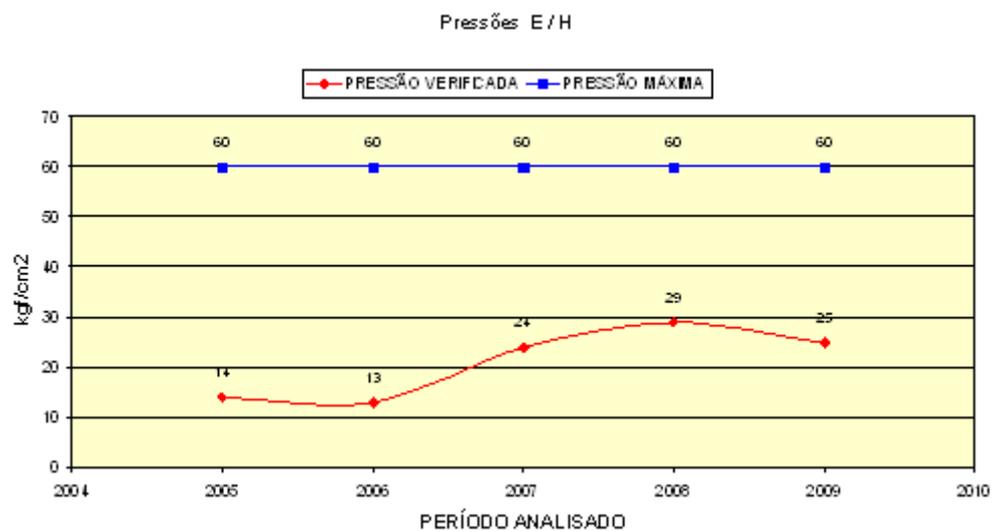


Figura 12 – Perfil de Pressão e Vazão do trecho F / G

OP-Z

O trecho E / H também opera com folga, com pressão máxima de operação de 60 kgf/cm², porém atingindo valores entre 13 e 29 kgf/cm².



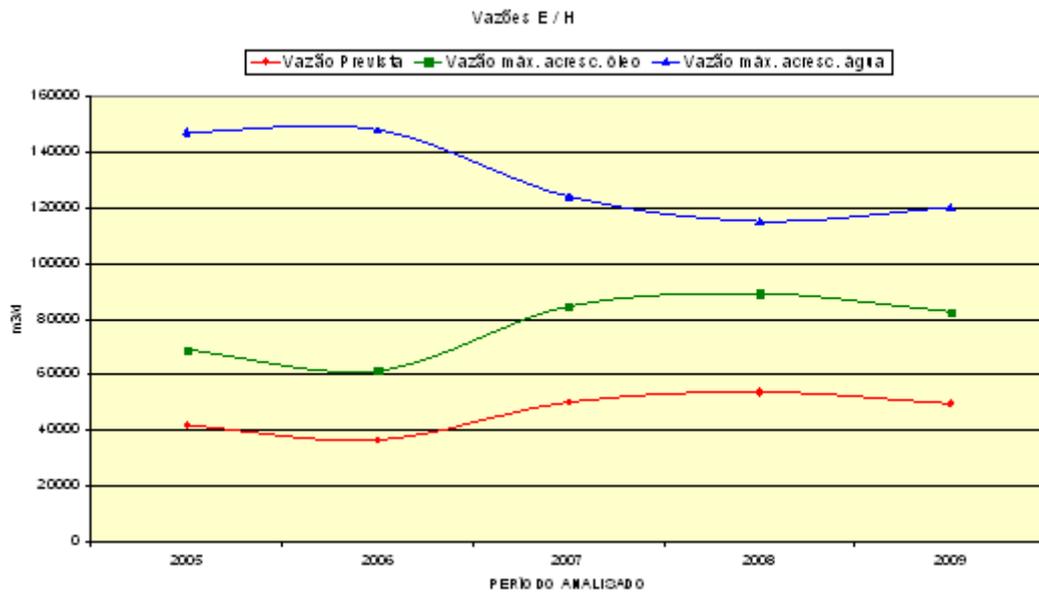
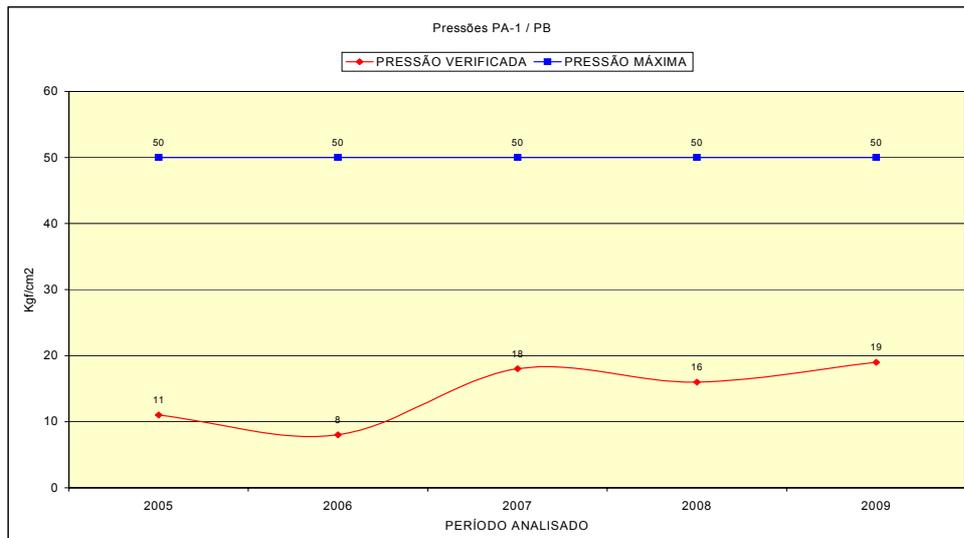


Figura 13 – Perfil de Pressão e Vazão do trecho E / H

OP-P

O trecho PA-1 / PB também opera com folga, com pressão máxima de operação de 50 kgf/cm², porém atingindo valores entre 11 e 19 kgf/cm².



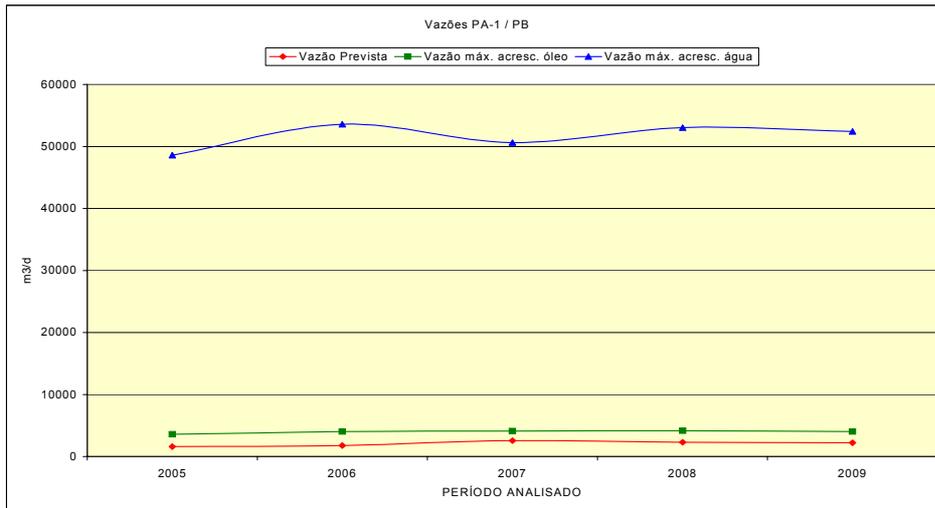
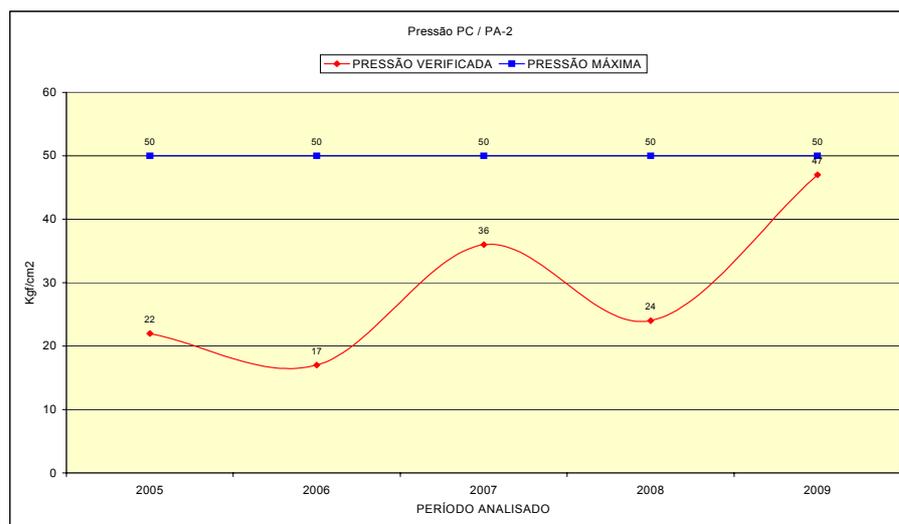


Figura 14 – Perfil de Pressão e Vazão do trecho PA-1 / PB

O trecho PC / PA-2 também opera com folga até 2008, em 2009 a pressão verificada chega muito próxima a pressão máxima de operação de 50 kgf/cm², sendo necessário a retirada de uma parte da água.



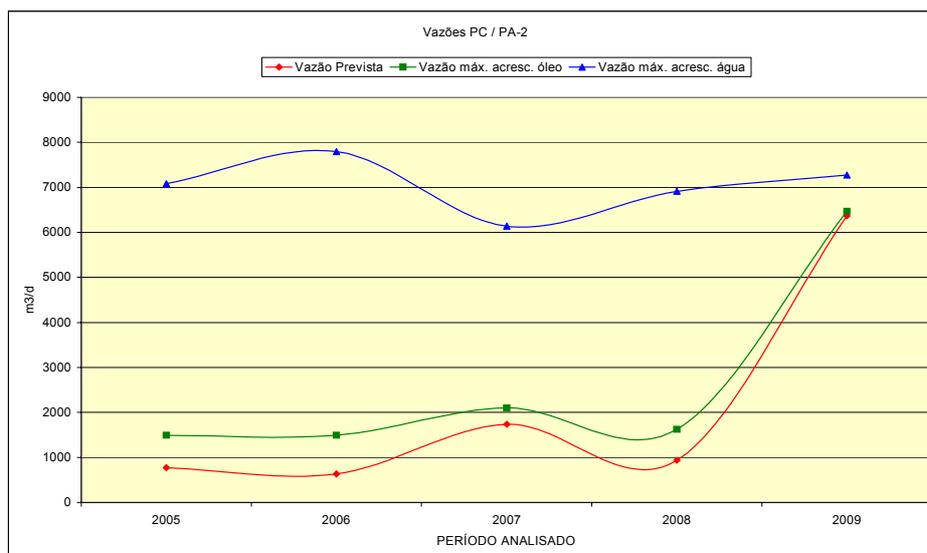


Figura 15 – Perfil de Pressão e Vazão do trecho PC / PA-2

5º Etapa – Ajuste dos resultados

Os trechos que apresentaram condições críticas de projeto (pressão > pressão limite) foram analisados separadamente, modificando alguma das características do óleo, pois o simulador apresenta algumas discontinuidades, que devido a diferença de uma unidade simula um valor de pressão muito diferente. O resultado da simulação apresentou uma redução de pressão nos poços, adequando os mesmos às condições desejadas para este projeto.

5.3- Análise de dispersão

Com o crescente interesse em meio ambiente observado nas últimas décadas, mais esforços tem sido concentrados na análise da dispersão de poluentes no meio ambiente através de estudos científicos e do monitoramento e controle da qualidade do ar. Neste contexto, os modelos de predição de transporte de poluentes na atmosfera representam uma importante ferramenta para a previsão do impacto de futuras fontes de poluição e para a gestão ambiental de processos industriais já instalados.

A análise da dispersão atmosférica da estação coletora de Brejinho deve ser feita através do simulador EFFECTS 2.1 que permite avaliar efeitos físicos de lançamentos acidentais de gases tóxicos e de produtos químicos inflamáveis.

Podem ser calculadas as concentrações do gás ou vapor liberados na área circunvizinha por meio dos modelos de dispersão atmosférica. Estas concentrações são importantes por determinar, por exemplo, se pode formar uma nuvem de gás explosiva ou se

danos acontecerão no caso de gases tóxicos. Dentro do EFFECTS 2.1 uma primeira diferença é feita entre os três tipos de modelos de dispersão seguintes:

- Dispersão de gás neutro
- Dispersão de gás pesado
- Dispersão de jato

5.3.1- Dispersão de Gás Neutro

O modelo de dispersão de gás neutro está baseado no modelo de plumagem Gaussiana e nenhuma importância é levada da diferença em densidade entre o ar ambiente e o gás. Por causa disto, o modelo deve ser usado para gases com uma densidade aproximadamente igual a do ar, ou se a concentração de gás a ponto de liberação é baixa.

A direção da liberação sempre é levada como horizontal na direção de vento.

Modelos de dispersão de gás neutro estão disponíveis para os seguintes tipos de liberações: contínuas, semi-contínuas e instantâneas.

Para liberações bastante longas o modelo de dispersão de liberação contínua tem que ser usado e para liberações muito curtas o modelo de dispersão de liberação instantânea. Em geral, são usadas as seguintes distâncias para julgar se a fonte pode ser considerada como contínua ou instantânea:

- Contínuas: para distâncias $< 1,8 * \text{velocidade do ar} * \text{duração de liberação}$
- Instantâneas: para distâncias $> 1,8 * \text{velocidade do ar} * \text{duração de liberação}$
- Semicontínuas: casos intermediários

Para unir os modelos de dispersão de gás neutro à liberação ou a evaporação, EFFECTS 2.1 modela uma opção modelo especial. Quando a fonte de vapor calculada for dependente do tempo, o modelo de dispersão de gás neutro, subsequente para liberações semi-contínuas tem esta opção modelo extra:

- Liberação dependente do tempo

Os cálculos de dispersão para as liberações semi-contínuas e dependentes do tempo podem consumir muito tempo.

5.3.2- Dispersão de Gás Pesado

Se o gás de uma densidade mais alta que ar (por causa de um alto peso molecular ou de uma baixa temperatura) tenderá a propagar em uma direção radial por causa de gravidade,

resultando em uma “piscina” de gás. Como resultado disto, em contraste com um gás neutro, o gás liberado pode expandir contra a direção do vento.

Modelos de dispersão de gás pesado estão disponíveis para os seguintes tipos de liberações:

- *Evaporação Agrupada*: fonte de vapor é formada por evaporação de um mesmo lugar.
- *Jato, horizontal ou vertical*: liberação (semi-)contínua de gás, vapor ou liberação de spray em direção vertical ou horizontal.
- *Liberação Instantânea de Gás*: liberação instantânea de gás, vapor ou líquido flash.

5.3.3- Dispersão a jato

Quando um gás ou vapor é liberado e o número de Reynolds, debaixo das condições de liberação, é maior que aproximadamente $2,5 \cdot 10^4$ (por exemplo velocidade de liberação alta) um jato acontece. Outra condição é a ausência de obstáculos no jato. São incluídos dois tipos de modelos de dispersão de jato em EFFECTS 2.1:

- Dispersão de jato livre turbulenta: quando a velocidade de gás à liberação iguala ou está perto da velocidade do som.
- Modelo de Dispersão Ooms' plumagem-caminho: quando a velocidade de gás é mais moderada. O modelo de Ooms' é desenvolvido para calcular o caminho de plumagem de gases emitido por uma pilha.

5.3.4- Movimentação da nuvem após o vazamento

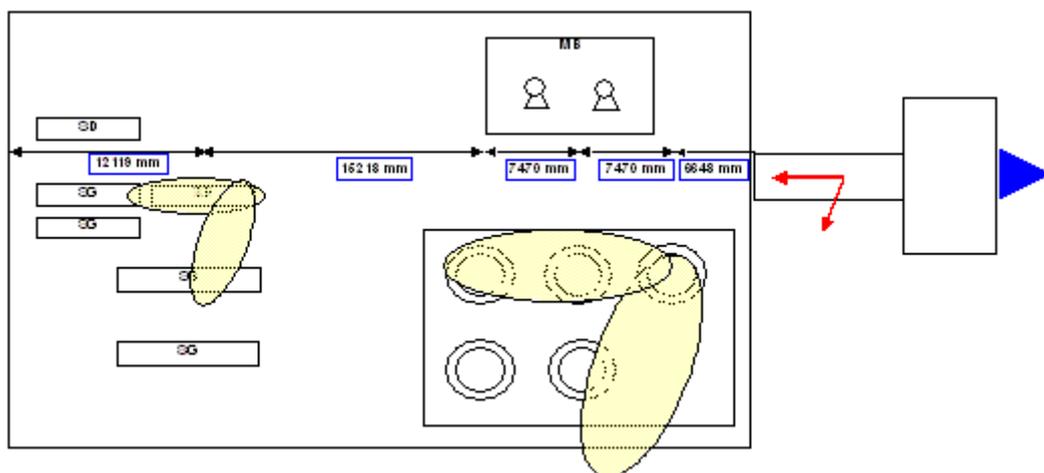


Figura 16 – Fluxograma ilustrativo de uma estação coletora de gás

5.3.5-Metodologia de Trabalho

A Figura 17 apresenta a metodologia adotada para a realização da simulação da Dispersão atmosférica do gás de uma estação coletora estudada no Simulador EFFECTS 2.1.

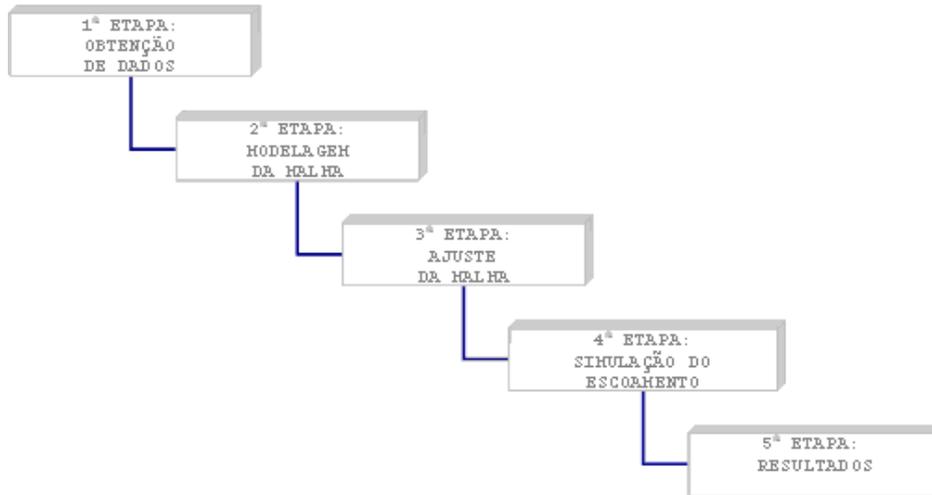


Figura 17: Esquema de metodologia de trabalho adotada

Dados alimentados no simulador

Gás – equivalente ao etano
Massa dispersada – 50 kg p/ 2 minutos
Temperatura ambiente – 20 °C
Velocidade do vento – 1 m/s
Nível – solo
Máxima concentração – 1000 mg/m³
Comprimento da área – 48,92 m

Resultados



Fi

Figura 18 – Disposição da nuvem dispersa e a concentração máxima após 60 segundos

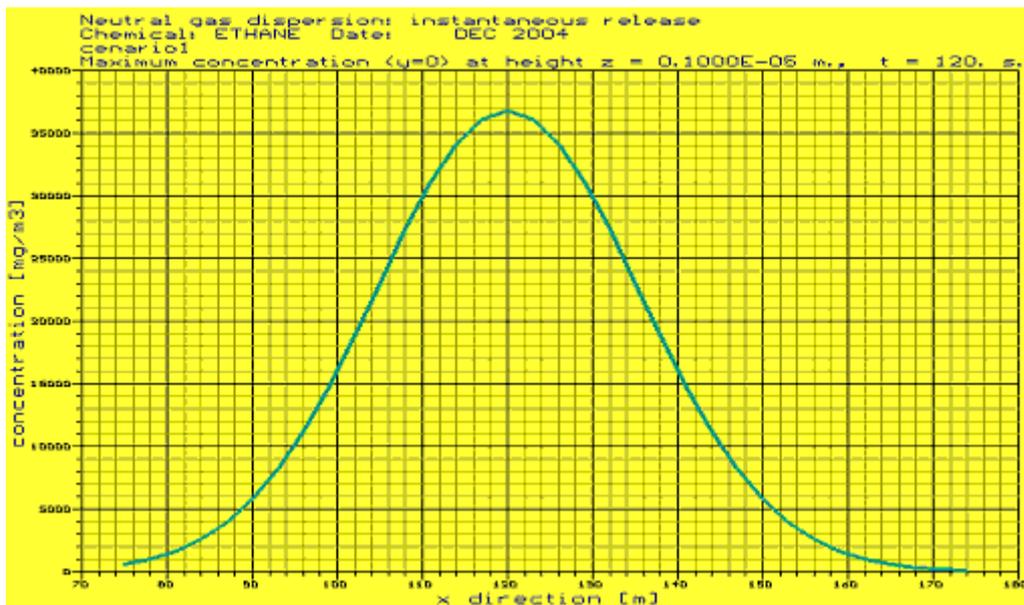
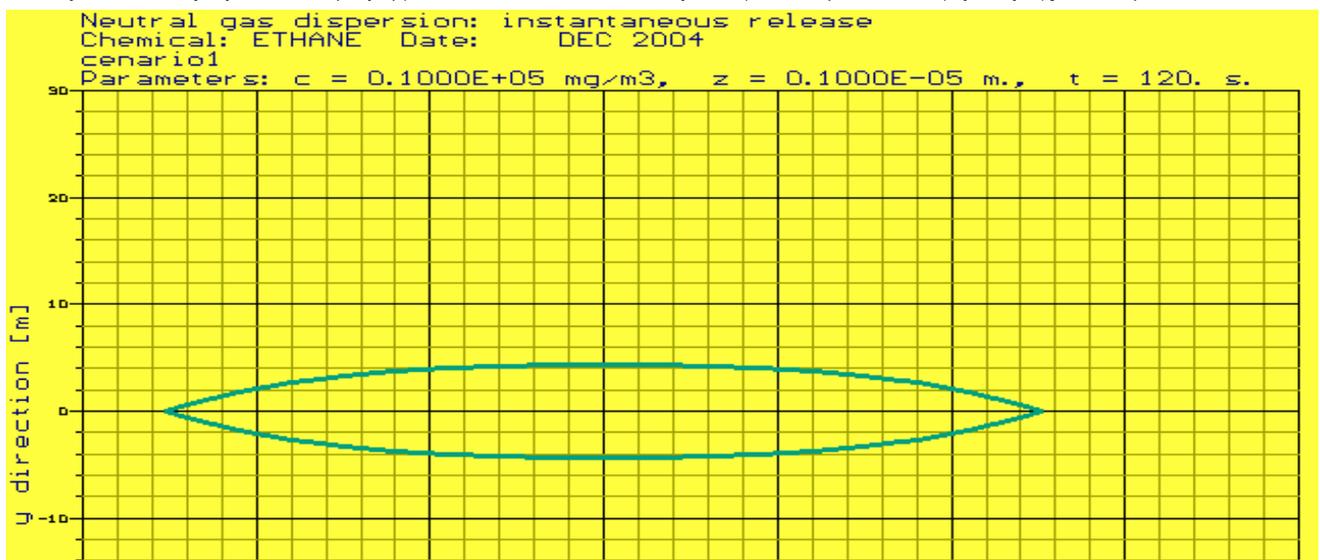


Figura 19 – Disposição da nuvem dispersa e a concentração máxima após 120 segundos

Observando os gráficos acima, percebe-se que houve um deslocamento da nuvem do gás no sentido X, bem como houve uma redução do núcleo, isso fica melhor evidenciado no gráfico concentração x direção, onde nota-se uma substancial redução na concentração máxima do gás na mistura gás-ar de aproximadamente 270000 mg/m³ para algo em torno de 37000 mg/m³, o que era de se esperar, o que atesta que as condições ambientais conseguem



- Familiarização com o simulador utilizado;
- Dificuldades na obtenção de dados de processo;
- Limitações do software utilizado.

Capítulo VI

CONCLUSÕES

6- Conclusões

O estágio atingiu o objetivo principal que foi a execução de atividades específicas na área de atuação de um Engenheiro Químico. O contato direto com a Petrobrás, trouxe um vínculo agradável e satisfatório exercendo um trabalho ao nível de responsabilidades do cargo do um profissional desta área de atuação.

O estágio supervisionado foi de grande importância, pois o contato aluno-empresa, trouxe um benefício tanto à empresa quanto à Universidade, mostrando várias atuações do Engenheiro Químico na área de processamento, interagindo com diversos profissionais, enriquecendo assim, os conhecimentos e conseqüentemente a experiência do aluno.

No que diz respeito ao simulador PIPESIM, a utilização do mesmo para otimização é de grande importância, pois possibilita a avaliação das condições atuais e das futuras, bem como é possível saber se existe a oportunidade de aumento na vazão em função da pressão existente no momento.

Em relação às atividades desenvolvidas relacionadas ao estudo de escoamento de óleo, foram alcançados os objetivos estabelecidos para cada atividade. As malhas de escoamento desenvolvidas, dos Campos de Produção, podem ser usadas como suporte para projetos futuros.

O trabalho sobre dispersão atmosférica da Estação Coletora de Brejinho, teve resultados preliminares adequados, entretanto ainda há uma necessidade de ajuste do modelo proposto.

BIBLIOGRAFIA

- Fox, Robert W., McDonald, Alan T.; *Introdução à Mecânica dos Fluidos*; 4º Edição; Editora LTC; Rio de Janeiro, 1995.
- Manual de treinamento, Seleção e Aplicação de Bombas Centrífugas.
- THOMAS, J., E., Organizador; *Fundamentos de engenharia de Petróleo*, Editora Interciência: PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2001.
- Manual PIPESIM 2000, Baker Jardine.
- Manual do EFFECTS 2.1, *Fire, explosion and dispersion models for accidental releases of hazardous materials*; TNO Department of Industrial Safety.
- www.anp.gov.br
- www.petrobras.com.br