



PETRÓLEO BRASILEIRO S.A.
PETROBRAS



PLANO DE TRABALHO

1. DADOS INSTITUCIONAIS

Convenente: Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)
Av. Fernando Ferrari 845, Bairro Goiabeiras
CEP: 29060-410 - Vitória / ES
CNPJ: 32.479.123/0001-43, SIAFI: 153046, Gestão: 15225
Telefone: (27) 4009-2200 Fax: (27) 4009-2818
E-mail: reitor@reitoria.ufes.br
<http://www.ufes.br>
Natureza Jurídica: Pessoa jurídica de direito público.
Atividade Econômica Predominante: Educação Superior

Proponente: Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)
Av. Fernando Ferrari 845, Bairro Goiabeiras
CEP: 29060-410 - Vitória / ES
CNPJ: 32.479.123/0001-43, SIAFI: 153046, Gestão: 15225
Telefone: (27) 4009-2200 Fax: (27) 4009-2818
E-mail: reitor@reitoria.ufes.br
<http://www.ufes.br>
Natureza Jurídica: Pessoa jurídica de direito público.
Atividade Econômica Predominante: Educação Superior

Instituição Credenciada Executora: Núcleo de Competências em Química do Petróleo do Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo.

Nº ato de credenciamento: a ser fornecido pela ANP.

Coordenador: Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro
Cargo: Professor
Rua Rozendo Serapião de Sousa Filho, 213, Ap. 402. Ed. Antares.
Bairro Mata da Praia. Vitória – ES CEP: 29.065-370
CPF: 481.065.346-34
RG: 1.379.430-SSP/ES
Telefone: (27) 3235-0781; 9 8819-2070
E-mail: eustaquiovinicius@uol.com.br

Interlocutor Técnico: Alexandre O. Gomes



2. DADOS DO PROJETO

2.1- Título: Avaliação da taxa de corrosão de óleos do Pré-Sal e misturas

2.2- Tipo de Despesa: 8.1.3 Serviços tecnológicos, projetos e/ou programas de pesquisa básica e aplicada e/ou desenvolvimento experimental, conforme Regulamento Técnico ANP Nº 05/2005.

2.3- Prazo de Execução: Vinte e quatro (24) meses.

2.4- Objetivos

2.4.1 Objetivo Geral: Desenvolver metodologias de estudo de corrosão usando autoclave e caracterização a nível molecular do petróleo, seus derivados, moléculas modelos e ligas metálicas empregados na indústria do petróleo.

2.4.2 Objetivos específicos:

- a) Monitorar a corrosão em autoclave simulando condições de refino do Petróleo;
- b) Avaliar a taxa de corrosão em ligas metálicas usando medidas de perda de massa, impedância eletroquímica, microscopia de força atômica, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e medidas de energia de dispersão de raios-X;
- c) Propor um mecanismo de degradação naftênica, através da identificação de compostos heteroatômicos (N, S e O) e hidrocarbonetos aromáticos em amostras de petróleo e seus derivados submetidos aos ensaios de degradação térmica por meio das técnicas de FT-ICR MS, Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e cromatografia gasosa bidimensional acoplada à espectrometria de massas;
- d) Associar e comparar o grau de corrosão empregando padrões de ácidos naftênicos.
- e) Formar recursos humanos para o setor de petróleo e gás;
- f) Produzir material técnico e científico para publicações em revistas especializadas e eventos nacionais e internacionais.

2.5- Justificativa:



A indústria do petróleo tem encontrado alguns desafios no que diz respeito às etapas de produção e refino do óleo, como destaque para esse estudo/projeto, tem-se a corrosão, principalmente causada pela presença de ácidos naftênicos. Entretanto, a corrosão naftênica pode exercer um sinergismo na presença de compostos sulfurados (H_2S , tiois, mercaptanas), sais inorgânicos (NaCl) ou óxidos ácidos como o CO_2 .

Os ácidos naftênicos, particular, possuem milhares de estruturas moleculares, não bem definida, sendo os mais comuns os ácidos monocarboxílicos, onde uma carbonila é ligada a uma cadeia alicíclica com um ou mais cicloalcanos geminados. Em geral, a estrutura carbonila pode estar ligada diretamente à estrutura naftênica ou separados por grupos $-CH_2-$. A fórmula geral dos ácidos naftênicos é $R(CH_2)_nCOOH$, onde R é um ciclopentano ou ciclo hexano. Os ácidos de alta massa molar podem ser bicíclicos ($12 < n < 20$), tricíclicos ($n > 20$) ou até mesmo policíclicos. Os monocíclicos e bicíclicos, em geral, são encontrados em frações mais leves do petróleo. Em frações mais pesadas, os sistemas de anéis naftênicos ocorrem combinados com grupos aromáticos, formando sistemas aromáticos-naftênicos, possuindo vários substituintes alquilas. Os sistemas aromáticos podem ser responsáveis pela polaridade dos óleos pesados.

A corrosão naftênica é um tipo de corrosão causada em função da presença de ácidos naftênicos no óleo produzido. Este tipo de corrosão ocorre principalmente no refino onde as altas temperaturas empregadas aumentam os danos por corrosão nas torres de destilação. Estudos em campo indicam que a taxa de corrosão triplica a cada $55^\circ C$. Os ácidos naftênicos possuem ponto de ebulição que variam de $177^\circ C$ a $500^\circ C$, tendendo a se concentrar nas frações mais pesadas durante a destilação.

A corrosão naftênica é parcialmente controlada com os blends de óleos. Um blend de óleos possui uma faixa de NAT de 0,5 a 1,0. Entretanto isto não previne a corrosão no interior das torres de destilação na faixa de $290^\circ C$ a $345^\circ C$. Neste caso devem-se utilizar aços de alta resistência contendo molibdênio como os aços AISI 316 e AISI 317. Entretanto, devido ao baixo custo em relação aos aços resistentes a corrosão (inoxidáveis), os aços carbono são muito utilizados na indústria de petróleo e gás. Uma das propriedades inerentes aos aços carbono é a formação de uma camada protetora como produto das reações eletroquímicas que ocorrem na interface formada como o meio de exposição. Esta propriedade dos aços é o que torna possível a sua utilização por



longos períodos de tempo, e em diversas áreas da indústria. Entretanto existem casos em que o produto de corrosão não fornece proteção, e acelera a corrosão.

Os valores de NAT em um óleo geralmente estão abaixo de 3 mg KOH g⁻¹. Entretanto, óleos com um NAT maior do que 0,5 mg KOH g⁻¹ são considerados ácidos. Um aumento no valor do NAT geralmente é acompanhado de um aumento nas taxas de corrosão. Entretanto é comum óleos com mesmo valor de NAT apresentar taxas de corrosão diferentes em função da natureza do óleo (ou natureza do tipo de ácido naftênico). Outro fator para esta discrepância é que o NAT não mede somente ácidos naftênicos. Sais hidrolisáveis presentes no petróleo como cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e cloreto de amônio, podem aumentar o valor do NAT.

Na presença de composto de enxofre, filmes de sulfeto de ferro podem ser formados na superfície metálica, podendo inibir ou favorecer o processo corrosivo. O teor de enxofre (ASTM D 4294-08) indica a quantidade de enxofre total existente no óleo. Os compostos de enxofre são um dos mais importantes constituintes heteroátomos do petróleo. Os mais comuns são: tióis (mercaptanas), sulfetos, bissulfetos, sulfetos cíclicos, tiofenóis, benzotiofenóis, naftobenzotiofenóis. As mercaptanas solúveis em hidrocarbonetos podem causar corrosão nas ligas metálicas. Os sulfetos livres, bissulfetos e tiofenóis também são corrosivos.

O controle para evitar ou desacelerar a corrosão, tem sido o fator responsável pelos altos custos de pesquisas e processos na indústria petrolífera. A elucidação das estruturas moleculares e o conhecimento das propriedades físico-químicas são onerosos, pois análises convencionais como NAT e teor de enxofre total não apresentam a resolução necessária para obter tais informações. Portanto este projeto tem como objetivo alinhar técnicas analíticas modernas destinadas à:

- 1) Caracterização a nível molecular usando principalmente a espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão (FT-ICR MS), e quando necessário a cromatografia gasosa bidimensional (CG-CG-MS) e a espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN), todas, aliadas à;
- 2) A caracterização superficial e morfológica usando técnicas microscópicas como a microscopia de força atômica (AFM) e a eletrônica de varredura (MEV) juntamente com a espectrometria de dispersão de energia (EDX) e espectroscopia Raman;

3) e finalmente caracterizar as propriedades eletroquímicas do petróleo através da espectroscopia de impedância eletroquímica.

Todas essas técnicas serão empregadas para um único propósito, compreender de forma abrangente o mecanismo de corrosão na indústria do petróleo. Para o desenvolvimento desse projeto será utilizado a estrutura do Núcleo de Competências em Química do Petróleo - NCQP. O NCPQ foi inaugurado na UFES, em 2012, fruto de iniciativa entre a UFES e Petrobras (UO-ES e CENPES), apoiado pelo Centro de Competências em Óleos Pesados do ES - COPES. Entre os 20 laboratórios de pesquisa existentes, destacam-se o de Petroleômica, Eletroquímica, RMN e cromatografia, que suportaram o desenvolvimento deste projeto.

Este projeto contará com a participação de professores doutores nas áreas de corrosão, microscopia, espectrometria de massas e RMN. Portanto, o NCQP juntamente com a Petrobrás vem capacitando profissionais para atuar nas questões relacionadas à caracterização e avaliação de petróleos. Com a presente proposta, pretende-se fazer um estudo a nível molecular monitorando a corrosão, a composição química do petróleo, e os produtos de degradação produzidos durante os ensaios laboratoriais, avaliando os impactos destes na indústria de produção e refino.

3. Descrição das Atividades

A seguir serão descritas as atividades que serão desenvolvidas no Laboratório de Petroleômica do Núcleo de Competências em Química do Petróleo da UFES.

- a) Realizar o estudo de corrosão através da norma ASTM G 31-72;
- b) Aquisição ou adequação de autoclave para os ensaios de corrosão; implantação do suporte metálico para inserção de corpos de prova *in situ* para análises laboratoriais.
- c) Avaliar a taxa de corrosão por medidas de perdas de massa (decapagem) em diferentes corpos de prova em sistemas contendo amostras de petróleo ou derivados.
- d) Avaliar a corrosão superficial dos corpos de prova por AFM, espectroscopia Raman, MEV e EDX;

- e) Avaliar as propriedades eletroquímicas (condutividade elétrica, constante dielétrica, resistência e capacitância) do sistema (petróleo ou seu derivado) por medidas de impedância eletroquímica, associando com os dados de perdas de massa;
- f) Propor um mecanismo de extração e separação de ácidos naftênicos presentes no petróleo e seus derivados que foram submetidos aos ensaios de corrosão;
- g) Caracterizar os extratos contendo os ácidos naftênicos por técnicas analíticas abrangentes como FT-ICR MS, RMN e GC bidimensional. Associar os resultados obtidos com as medidas de NAT;
- h) Avaliar a taxa de corrosão em sistemas contendo padrões (moléculas modelos) de ácidos naftênicos com diferentes valores de massa molar (M_w), aromaticidade (DBE) e isomeria.

4. Metodologia Analítica

O trabalho deverá ser desenvolvido obedecendo as seguintes etapas:

- 1 - Levantamento de referência bibliográfica relacionado a ensaios de corrosão, extração e separação de ácidos naftênicos e análise por AFM, MEV/EDX das ligas metálicas (Aço AISI 1020, 304 e 316) aplicados na indústria do Petróleo;
- 2 - As metodologias padronizadas como a ASTM G 31-72 serão utilizadas para os ensaios de corrosão utilizando autoclaves. Inicialmente, os ensaios serão realizados a temperatura constante de 350 oC durante 36 a 72 horas, utilizando um sistema de agitação mecânica;
- 3 - Após cada ensaio de imersão será realizado o teste de perda de massa (decapagem). O método de decapagem utilizado será o químico, baseado em soluções ácidas com o objetivo de remover superficialmente óxidos ou impurezas depositados nos cupons a partir do processo de corrosão.



4 - A espectroscopia de impedância eletroquímica será realizada utilizando uma célula contendo dois eletrodos, sendo um de referência constituído de Platina e o outro de trabalho (corpo de prova virgem aplicado nos ensaios de corrosão). Esses ensaios serão realizados a temperatura ambiente utilizando como solução de trabalho, petróleo, seus derivados e produtos de degradação oriundos dos ensaios de corrosão.

5 - As medidas de Microscopia Força Atômica e espectroscopia Raman serão realizadas para monitorar a corrosividade e caracterizar os produtos de corrosão depositados sobre a superfície do corpo de prova. As medidas de AFM serão realizadas no modo não-contato (em regiões demarcadas utilizando um microscópio óptico), com pontas de Si₃N₄ com constante nominal de 42 N m⁻¹, frequência de aproximadamente 285 kHz, velocidade de varredura de 0.3 - 1.0 Hz e tamanho do scan de 2.500 nm até 10.000 nm. Os espectros Raman serão adquiridos simultaneamente as medidas de AFM, utilizando lasers de 532 e 633 nm, com objetiva de 100x e 50 acumulações.

6 - Micrografias serão realizadas para caracterização superficial e química utilizando um Microscópio eletrônico de varredura e energia dispersivas de raios-X.

7 - A caracterização a nível molecular do petróleo bruto, seus produtos de degradação e seus extratos ácidos serão realizados utilizando um espectrômetro de massas de ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier (Solarix 9,4T, Bruker, Bremen, Alemanha) Previamente a aquisição dos espectros serão feitas utilizando as fontes de electrospray (ESI) e ionização química a pressão atmosférica (APCI).

8 - Medidas de RMN de ¹H e ¹³C serão obtidos em um espectrômetro Varian de 400 MHz, usando uma sonda de 5mm ¹H/X/D Broadband a 25°C e um pulso de 45°. Os experimentos foram



realizados usando uma janela espectral de 6410,3Hz, um tempo de espera de 1s, e 256 repetições.

Essas análises serão realizadas para o petróleo bruto, seus derivados e extratos de ácidos naftênicos.

9 - A especificação química de frações polares também serão feitas pela técnica de cromatografia gasosa bidimensional (GCxGC) acoplada a espectrometria de massas (GC-GCMS), marca SHIMADZU, modelo GC-GCMS-QP2010plus.

10 - Preparo de um sistema orgânico contendo diferentes soluções de padrões de ácidos naftênicos para avaliar o grau de corrosividade durante os ensaios usando a norma ASTM G 31-72.

11 - Interpretação dos resultados e dissertação de relatórios;

12 - Publicação, mediante a autorização do Cenpes, de periódicos internacionais. 5. Atribuições das Partes

5.1 Atribuições da UFES

- a) Responsabilizar-se tecnicamente pela execução do projeto;
- b) Fornecer equipe científica para atividades de campo;
- c) Realizar as análises necessárias;
- d) Realizar análise dos dados gerados;
- e) Elaborar os produtos científicos e técnicos finais. Os artigos gerados deverão ser submetidos a avaliação prévia do CENPES;
- f) A participação em eventos externos deverá ocorrer de acordo com o parecer da Petrobras.

5.2. Atribuições da Petrobras

- a) Fornecer as condições financeiras para execução do projeto;
- b) Fornecer os corpos de prova e amostras de petróleo bruto;
- c) Acompanhar o andamento das atividades;
- d) Realizar as avaliações prévias dos artigos que serão submetidos a publicações.

6. Etapas e Cronograma Físico

O projeto deverá ser executado em 02 anos, conforme as Tabelas 1 e 2 e etapas descritas logo abaixo. A equipe deverá se reunir mensalmente e cada pesquisador ou grupo fará apresentações sobre o andamento dos seus trabalhos específicos, apresentando por escrito dados que subsidiem a elaboração de relatórios de acompanhamento e prestação de contas.

A Tabela 1, abaixo, sintetiza o cronograma de execução físico do projeto.

Tabela 1 - Cronograma executivo (ETAPAS)

ETAPAS/ATIVIDADES		DURAÇÃO PREVISTA (MESES)	
		Início	Término
Etapa 1	1.1 Montagem da equipe; adequação de espaço físico; definição de estratégia de trabalho.	01	03
	1.2 - Levantamento de referência bibliográfica relacionado à área de corrosão, AFM, Raman, MEV/EDX,	01	03
	1.3 - Aquisição de reagentes, vidrarias e padrões de ácidos naftênicos;	01	06
	1.4 Aquisição ou adequação da autoclave (Reator);	01	06



Etapa 2	2.1 – Ensaio de corrosão usando a norma ASTM G 31-72;	07	24
	2.2 – Caracterização dos corpos de prova por perda de massa, MEV/EDX, AFM e Raman	08	24
	2.3 – Caracterização do petróleo, seus derivados e produtos de degradação por FTMS, GC-GC-MS, EIE e RMN.	08	24
	2.4 – Ensaio de corrosão usando soluções contendo padrões de ácidos naftênicos	13	24
Etapa 3	3.1 – Relatório final	12	24
	3.2 – Interpretação dos Resultados	08	24
	3.3 – Publicação de artigos científicos	12	24

7 - Resultados Esperados:

Dentre os resultados esperados, destacam-se os seguintes:

- * Instalação de autoclave para estudos de corrosão;
- * Desenvolvimento de uma metodologia analítica para comparar a taxa de corrosão de diferentes óleos;
- * Avaliar a taxa de corrosão em diferentes ligas metálicas;
- * Propor um mecanismo de corrosão utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica;
- * Determinar os produtos de corrosão e sua morfologia utilizando as técnicas de microscopias e espectroscopias Raman;
- * Correlacionar a composição molecular (via FTMS, RMN e CG-CG-MS) do petróleo, seus derivados e as frações de ácidos naftênicos como processo de corrosão;
- * Formar recursos humanos.

8 - Mecanismos de Acompanhamento de Execução:

A equipe executora do projeto se reunirá semestralmente para acompanhar o andamento do projeto e definir as ações necessárias para assegurar o cumprimento dos prazos estabelecidos no cronograma de execução. Serão elaborados relatórios semestrais pela equipe da UFES e anuais pela PETROBRAS, com demonstrativos completos das despesas realizadas e a documentação auxiliar, atendendo ao REGULAMENTO TÉCNICO ANP N°. 5/2005. O indicador a ser utilizado será o de realização físico-financeira do projeto.

9 - Equipe Executora:

Na Tabela 3, abaixo, é apresentada a equipe executora do projeto, com a titulação de cada membro (quando for o caso), bem como a especialização e as linhas de atuação de cada um.

Tabela 3. Equipe executora do projeto

Nº	Membro/Titulação	Área de Especialização	Linha de Atuação	Instituição	Horas Semanais	Nº de meses
1	Eustaquio Vinicius R. de Castro/Dr.	Físico Química	Coordenação	UFES	02	24
2	Wanderson Romão (Doutor I)	Química Analítica	Pesquisador	UFES	04	24
3	Marcos Benedito José Geraldo de Freitas (Doutor II)	Físico-Químico	Pesquisador	UFES	04	24
4	Glória Maria de Farias Viêgas Aquije (Doutor)	Biotecnologia	Pesquisadora	UFES	04	24
5	Pedro Vitor Morbach Dixini	Físico-Química	Pesquisador	UFES	04	24
6	Antonio Augusto Lopes Marins	Química Inorgânica	Técnico	UFES	06	24
7	A contratar Profissional Júnior (Supervisor de Laboratório)	-	Apoio técnico	UFES	40	24

10 - Orçamento e Cronograma de Desembolso

Tendo em vista as características do presente projeto, o aporte financeiro da PETROBRAS deverá ser efetuado na conta única da Universidade Federal do Espírito Santo através da Guia de Recolhimento da União – GRU, feito em duas (02) parcelas da seguinte forma:

- A primeira parcela no mês 01
- A segunda parcela no mês 12

10.1- Orçamento

Tabela 4. Orçamento do projeto



Despesas / Rubricas	Valores (R\$)
Passagens e despesa com locomoção	
Diárias	
Material de Consumo	115.656,24 (14,43%)
Pessoal não vinculado	304.128,00 (37,93%)
Pessoal vinculado	102.432,00 (12,78%)
Outros Pessoa Juridica	159.510,68 (19,89%)
Equipamento e Materiais permanentes.	120.000,00 (14,97%)
Total	801.726,92 (100,00%)

11- Planilha de Desembolso

O detalhamento do orçamento encontra-se na planilha anexa (Cronograma de Desembolso).