



Projeto de Pesquisa

1. EQUIPE

Eustaquio Vinicius Ribeiro de Castro

Lucio Leonel Barbosa

Maristela de Araujo Vicente

Renzo Correa Silva

Sandro José Greco

Vinicius Guilherme Celante

Aluno de Mestrado

02 Alunos de Doutorado

2. DADOS DO PROJETO

2.1- Título: Desenvolvimento de técnicas analíticas de caracterização e quantificação de parafinas em petróleos com foco nas atividades de logística e abastecimento.

2.2- Prazo de Execução: vinte e quatro (24) meses.

2.3- Objetivos

2.3.1 Objetivo Geral: Desenvolver e aplicar métodos cromatográficos, calorimétricos, de ressonância magnética de baixo campo e difração de raios-X, para a caracterizar e quantificar parafinas em petróleos buscando correlações entre os resultados obtidos na caracterização e os impactos de suas presenças na logística e no abastecimento.

2.3.2 Objetivos específicos:

A - Aplicar FMN de baixo campo para estimar o ponto de fluidez e o teor total de parafinas em petróleos;

B - Utilizar DRX para estudar a cristalização *in situ* de parafinas e da morfologia dos cristais formados mediante variações de temperatura;

C - Separar, especiar e quantificar parafinas em diferentes tipos de petróleos brasileiros utilizando métodos convencionais de separação e metodologia cromatográfica desenvolvida no LabPetro/NCQP/UFES associadas às técnicas de HTGC CG-Simdis Parafinas e GC-MS, além de GCxGC-MS Abrangente.



3. Justificativa:

A formação de cristais de parafinas de petróleo tende a ocorrer em qualquer situação na qual o petróleo sofra uma redução de temperatura. Se nenhuma intervenção é realizada, os cristais de parafinas tendem a se aglomerar o que resulta em dificuldades para o transporte do petróleo. O novo desafio a ser enfrentado é que no futuro a maior parte da produção nacional de petróleo será originada de óleos de pré-sal, que possuem em sua composição parafinas de alta massa molar, atípico quando comparado à produção atual de petróleo e que tem apresentado um comportamento diferenciado quando submetido a variação de temperatura impactando nos resultados de ponto de fluidez, propriedade utilizada na alocação e comercialização de petróleos. Uma tecnologia eficiente para prevenir esse processo indesejável é a injeção de aditivos depressores de ponto de fluidez. Estudos prévios, realizados com petróleos e destilados médios, mostram que são necessários aditivos com características químicas distintas para cada tipo de amostra e ainda que o desempenho do aditivo parece guardar relação entre suas características e os tamanhos e distribuição de tamanhos dessas parafinas padrão. Desta forma, o presente projeto visa desenvolver aplicações baseadas em métodos cromatográficos, calorimétricos, ressonância magnética de baixo campo e difração de raios-X, voltadas para a caracterização e quantificação de parafinas em petróleos visando entender a relação entre tamanhos e distribuição de tamanhos das parafinas no petróleo e as características do aditivo, no que diz respeito ao desempenho dessas moléculas como depressores de ponto de fluidez.

4. Descrição das Atividades

As atividades que serão descritas a seguir estão subdivididas de acordo com os subprojetos descritos nos objetivos específicos apresentados anteriormente (vide páginas 2-4). No cronograma físico os subprojetos serão apresentados como etapas.



4.1. Estudos utilizando DSC (Differential Scanning Calorimetry)

- 4.1.1. Levantamento bibliográfico: busca na literatura de material existente sobre a técnica ou experimento, bem como de novas contribuições sobre o tema;
- 4.1.2. Estudar a correlação entre DSC e μ DSC: realizar experimento comparativo entre o equipamento presente no NCQP (DSC) e no CENPES/PETROBRAS (μ DSC), com o intuito de aproximar e comparar as duas técnicas de determinação da TIAC. Estes experimentos são importantes como forma de se estudar os parâmetros cinéticos que são obtidos de um termograma;
- 4.1.3. Verificação de parâmetros experimentais: é descrito na literatura a influência das taxas de resfriamento e aquecimento, bem como da atmosfera em um experimento exploratório. No presente caso, a determinação da taxa de resfriamento ótima é relacionada com uma melhor compreensão da TIAC, bem como dos parâmetros envolvidos neste processo;
- 4.1.4. Validação dos experimentos: a fim de se normatizar a técnica como ferramenta analítica para a determinação da TIAC, é de suma importância a realização de uma série de experimentos a fim de se validar o método;
- 4.1.5. Estudo da dupla TIAC: em alguns petróleos brasileiros, são encontrados dois valores distintos de TIAC. Este fenômeno é pouco divulgado e estudado na literatura, mas de importância no estudo de parafinas em petróleos. Serão realizados experimentos, a partir das condições otimizadas no item anterior, para que seja determinada de forma eficiente, a origem e consequências deste processo;
- 4.1.6. Elaboração do relatório final e divulgação científica: como forma de apresentação dos resultados aos parceiros/clientes e de consolidação do conhecimento científico.

4.2. Estudos utilizando RMN de Baixo Campo

- 4.2.1. Levantamento bibliográfico: busca na literatura de material existente sobre a técnica ou experimento, bem como de novas contribuições sobre o tema;
- 4.2.2. Estudos preliminares da determinação de alterações do tempo de relaxação transversal (T_2) com o resfriamento do petróleo;

- 4.2.3. Recebimento de amostras de petróleo oriundas do CENPES com teores de parafina distintos e ponto de fluidez previamente determinados;
- 4.2.4. Avaliação da eficiência da metodologia de determinação da mobilidade via T_2 através de comparativos com os pontos de fluidez determinados para as amostras oriundas do CENPES;
- 4.2.5. Correlação entre os resultados de RMN de Baixo Campo e outras técnicas de determinação da TIAC de óleos parafínicos, como por exemplo, DSC;
- 4.2.6. Estudos dos tempos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2) dos inibidores de deposição de parafinas inéditos que deverão ser sintetizados nesta proposta;
- 4.2.7. Elaboração do relatório final e divulgação científica: como forma de apresentação dos resultados aos parceiros/clientes e de consolidação do conhecimento científico.

4.3. Estudos utilizando Difração de Raios-X (DRX)

- 4.3.1. Levantamento bibliográfico: busca na literatura de material existente sobre a técnica ou experimento, bem como de novas contribuições sobre o tema;
- 4.3.2. Treinamento de aplicação no acessório de temperatura para obtenção dos primeiros sinais de petróleo. Nesta fase, as configurações mínimas do acessório para a obtenção de sinal serão verificadas com óleos de parafinidade variada;
- 4.3.3. Avaliação das condições experimentais: verificação da influência dos parâmetros experimentais na aquisição dos difratogramas de raios-X. A eficiência do controle do resfriamento por parte do acessório e as condições experimentais de $\theta/2\theta$ em face ao tempo de análise serão investigados nesta etapa;
- 4.3.4. Determinação da TIAC por picos selecionados no DRX, após a verificação das condições experimentais ótimas;
- 4.3.5. Determinação do teor de parafinas em petróleos por DRX a partir de correlações com dados cromatográficos;
- 4.3.6. Estudo da morfologia dos cristais em determinadas temperaturas de petróleos que apresentam o fenômeno de dupla TIAC;
- 4.3.7. Elaboração do relatório final e divulgação científica: como forma de apresentação dos resultados aos parceiros/clientes e de consolidação do conhecimento científico.



4.4. Estudos utilizando Cromatografia

- 4.4.1. Levantamento bibliográfico: busca na literatura de material existente sobre a técnica ou experimento, bem como de novas contribuições sobre o tema;
- 4.4.2. Aquisição de material;
- 4.4.3. Aquisição de biblioteca atualizada NIST;
- 4.4.4. Caracterização físico-química dos petróleos;
- 4.4.5. Desenvolver uma metodologia para avaliar a eficácia dos processos;
- 4.4.6. Padronizar e otimizar o método de quantificação de compostos parafínicos;
- 4.4.7. Desenvolver uma técnica fingerprinting;
- 4.4.8. Estudar a correlação entre o teor de ceras e compostos de parafinas de óleos;
- 4.4.9. Desenvolver uma metodologia para separar, identificar e quantificar;
- 4.4.10. Estudar a influência de solventes e temperatura na separação de parafinas;
- 4.4.11. Padronizar e otimizar a metodologia de separação e identificação dos principais grupamentos de hidrocarbonetos do petróleo;
- 4.4.12. Separação de parafinas por cromatografia preparativa;
- 4.4.13. Otimização da metodologia para obtenção de parafinas pesadas com número de átomos de carbono; ~~PARAR NO SISTEMA~~
- 4.4.14. Transferência de metodologia para um sistema automatizado de cromatografia preparativa;
- 4.4.15. Realização de ensaio interlaboratorial da metodologia desenvolvida;
- 4.4.16. Elaboração do relatório final e divulgação científica.

5. Metodologia

A determinação dos valores das temperaturas iniciais de aparecimento de cristal (TIAC) a partir do onset de eventos exotérmicos observados em diferentes petróleos deverá ser feita através de resfriamento em um equipamento de calorimetria diferencial de varredura (DSC). O (NCQP-UFES) possui um analisador térmico DSC Q200 da TA Instruments com módulo de resfriamento RCS, que possibilita ensaios entre -90 a 400°C. O fenômeno de aparecimento de cristais de parafinas será estudado também por RMN de baixo campo, tendo por base mudanças no tempo de relaxação

h



transversal (T2) em função da temperatura. As medidas serão feitas em um espectrômetro Maran2-Ultra dotado de acessório para controle de temperatura.

Um equipamento de R-X Bruker AXS D8 Advance, equipado com o acessório MRI TC-WIDE Range Temperature Chamber', que permite realizar ensaios sob temperatura controlada entre -190°C até 450°C será utilizado em estudos relacionados à determinação da TIAC, quanto de cristal é formado (teor de parafinas) e quais cristais são formados (morfologia).

A separação, caracterização e quantificação das parafinas encontradas em diferentes petróleos, será feita utilizando a infraestrutura do NCQP. Nos processos de separação e quantificação, será utilizado um procedimento baseado em gradiente de sílica, desenvolvido pelo LabPetro-NCQP/UFES em parceria com o CENPES/PETROBRAS. O processo deverá ser otimizado utilizando-se sílicas derivatizadas com líquidos iônicos para remoção de quantidades residuais de compostos polares.

A quantificação de parafinas deverá ser feita também por cromatografia gasosa (GC-SimDis 5442) utilizando a metodologia desenvolvida pelo CENPES/PETROBRAS e que permite quantificar parafinas lineares.

Nos estudos que envolvem caracterização de hidrocarbonetos, será utilizada a técnica de cromatografia bidimensional abrangente (GC x GC/MS), equipamento disponível no NCQP.

6. Benefícios

- Permitir maior segurança e flexibilidade para alocação de petróleos do pré-sal;
- Determinação da estrutura cristalina de parafinas pesadas e sua influência no ponto de fluidez do petróleo ao longo da cadeia de valor;
- Determinação da composição das parafinas pesadas e sua influência no ponto de fluidez do petróleo ao longo da cadeia de valor.

7. Etapas e Cronograma Físico

O projeto deverá ser executado em 02 anos, conforme a **tabela 1** 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. Neste cronograma físico os subprojetos serão apresentados como etapas, descritas a seguir:

- Etapa 1 - Estudos utilizando DSC (Differential Scanning Calorimetry);
- Etapa 2 - Estudos utilizando RMN de Baixo Campo;
- Etapa 3 – Estudos utilizando difração de raios-X (DRX);
- Etapa 4 – Estudos utilizando Cromatografia;

▪ **Tabela 1:** Cronograma de execução físico do projeto.

Etapas	Nome	Mês Inicial	Mês Final	Duração
1	<u>1.1. Levantamento bibliográfico</u>	01	24	24
1	<u>1.2. Estudar a correlação entre DSC e χDSC</u>	01	12	12
1	<u>1.3. Verificação de parâmetros experimentais</u>	03	16	14
1	<u>1.4. Estudo da dupla TIAC</u>	09	20	12
1	<u>1.5. Validação dos experimentos</u>	11	18	8
1	<u>1.6. Elaboração do relatório final e divulgação científica</u>	19	24	6
2	<u>2.1. Levantamento bibliográfico</u>	01	24	24
2	<u>2.2. Estudos preliminares da determinação de alterações do tempo de relaxação transversal (T2)</u>	01	08	8
2	<u>2.3. Recebimento de amostras de petróleo oriundas do CENPES</u>	07	10	4
2	<u>2.4. Avaliação da eficiência da metodologia de determinação da mobilidade via T2</u>	09	14	6
2	<u>2.5. Correlação entre os resultados de RMN de Baixo Campo e outras técnicas de determinação da TIAC</u>	13	18	6
2	<u>2.6. Estudos dos tempos de relaxação longitudinal (T1) e transversal (T2)</u>	19	24	6
2	<u>2.7. Elaboração do relatório final e divulgação científica</u>	19	24	6
3	<u>3.1. Levantamento bibliográfico</u>	01	24	24
3	<u>3.2. Treinamento de aplicação no acessório de temperatura</u>	01	04	4
3	<u>3.3. Avaliação das condições experimentais</u>	03	06	4

3	<u>3.4. Determinação da TIAC por picos selecionados no DRX</u>	05	12	8
3	<u>3.5. Determinação do teor de parafinas em petróleos por DRX</u>	09	18	10
3	<u>3.6. Estudo da morfologia dos cristais</u>	15	22	8
3	<u>3.7. Elaboração do relatório final e divulgação científica</u>	19	24	6
4	<u>4.1. Levantamento bibliográfico</u>	01	24	24
4	<u>4.2. Aquisição de material</u>	01	06	6
4	<u>4.3. Aquisição de biblioteca atualizada NIST;</u>	01	06	6
4	<u>4.4. Caracterização físico-química dos petróleos;</u>	01	22	22
4	<u>4.10. Estudar a influência de solventes e temperatura na separação de parafinas</u>	05	22	18
4	<u>4.11. Padronizar e otimizar a metodologia de separação e identificação dos principais grupamentos</u>	05	22	18
4	<u>4.12. Separação de parafinas por cromatografia preparativa</u>	05	22	18
4	<u>4.5. Desenvolver uma metodologia para avaliar a eficácia dos processos</u>	05	18	14
4	<u>4.6. Padronizar e otimizar o método de quantificação de compostos parafínicos</u>	05	22	18
4	<u>4.7. Desenvolver uma técnica fingerprinting</u>	05	22	18
4	<u>4.8. Estudar a correlação entre o teor de ceras e compostos de parafinas de óleos</u>	05	22	18
4	<u>4.9. Desenvolver uma metodologia para separar, identificar e quantificar</u>	05	22	18
4	<u>4.13. Otimização da metodologia para obtenção de parafinas pesadas com número de átomos de carbono</u>	07	22	16
4	<u>4.14. Transferência de metodologia para um sistema automatizado de cromatografia preparativa;</u>	11	22	12
4	<u>4.15. Realização de ensaio interlaboratorial da metodologia desenvolvida;</u>	11	22	12
4	<u>4.16. Elaboração do relatório final e divulgação científica</u>	19	24	6

7 - Resultados Esperados:

Dentre os resultados esperados, destacam-se os seguintes:

- * Desenvolvimento e/ou aprimoramento de técnicas para a determinação da TIAC em petróleos parafínicos, incluindo DSC, DRX e RMN de baixo campo;
- * Determinação quantitativa e qualitativa de parafinas em diversos petróleos Brasileiros por cromatografia;
- * A partir da caracterização estrutural determinar os fatores mais importantes relacionados ao escoamento e processos de formação de depósitos;
- * Competência estabelecida na área, de forma que todo o setor possa ser beneficiado.

8 - 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.

Nº	Titulação	Área de Especialização	Linha de Atuação	Instituição	Horas Semanais	Nº de meses
1	Eustaquio Vinicius R. de Castro	Físico Químico (Dr.)	Coordenação	UFES	02	24
2	Sandro José Greco	Químico Orgânico (Dr.)	Pesquisa	UFES	08	24
3	Maristela de Araújo Vicente	Farmácia (Dra.)	Pesquisa	UFES	16	24
4	Vinicius Guilherme Celante	Físico Químico (MSc.)	Pesquisa	UFES	08	24
5	Lucio Leonel Barbosa	Químico do Petróleo	Pesquisa	UFES	04	24
6	Renzo Correa Silva	Físico Químico (Msc)	Pesquisa	UFES	04	24
7	Graduandos (02) e um pós graduado					

Tabela 3. Equipe Executora (Os membros da equipe 2, 3, 4 serão remunerados com bolsas)



9 - Orçamento e Cronograma de Desembolso

O valor do aporte financeiro necessário para desenvolver as atividades descritas nesse Plano de Trabalho será de R\$ 855.194,84 (oitocentos e cinquenta e cinco mil cento e noventa e quatro reais e oitenta e quatro centavos).

- A primeira parcela no valor de R\$ 117.404,54 (cento e dezessete mil quatrocentos e quatro reais e cinquenta e quatro centavos);
- A segunda parcela no valor de R\$ 385.895,15 (trezentos e oitenta e cinco mil oitocentos e noventa e cinco reais e quinze centavos);
- A terceira parcela no valor de R\$ 351.895,15 (trezentos e cinquenta e um mil e oitocentos e noventa e cinco reais e quinze centavos).

9.1- Orçamento

Despesas / Rubricas	Valores (R\$)
Inscrição em congressos	10.000,00
Passagens	16.000,00
Diárias	15.000,00
Material de Consumo	245.000,00
Pessoal não vinculado	128.832,00
Bolsas Pessoal Vinculado	204.441,60
Bolsas Graduação e Pós	31.536,00
Pessoa Jurídica	170.385,24
Equipamento e Materiais permanentes.	34.000,00
Total	855.194,84

Tabela 4. Orçamento do projeto.

10- Planilha de Desembolso

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