

PROJETO BÁSICO (MODELO)

Título: Consolidação do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do NCQP/UFES.

1 - DENOMINAÇÃO DO PROJETO

- PROJETO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO

2 – OBJETIVO(S) DO PROJETO

2.1. Objetivo Geral

Utilizar a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de alto campo no estudo de caracterização de frações de petróleo e nas suas propriedades físicas e químicas, como na agregação de asfaltenos, por exemplo.

2.2. Objetivos específicos

a. **Criar condições para o uso de todo potencial do equipamento de RMN de 400 MHz, instalado;**

i. Capacitar tecnicamente e cientificamente os operadores através de intercâmbios em laboratórios especializados no Brasil e no exterior;

ii. Operacionalizar o espectrômetro Varian/Agilent 400 MHz para obtenção de propriedades físicas e químicas (como o coeficientes de difusão), caracterização de derivados e experimentos envolvendo núcleos diversos presentes no petróleo;

iii. Operacionalizar análises que utilizam gradiente de campo magnético;

b. **Estabelecer relações empíricas para a predição da difusão do asfaleno a partir da RMN.**

- i. Realizar medidas de técnicas de difusão, com a técnica DOSY, de diversos óleos brasileiros;
- ii. Fazer a medição do coeficiente de difusão para esses derivados (asfaltenos) de petróleo;
- iii. Utilizar modelos para a propriedade de agregação dos asfaltenos e realizar predições para estas propriedades e como ela afeta o comportamento destes óleos;

c. Validação de composição química média por RMN.

- i. Realizar experimentos diretos de RMN de ^{13}C e ^1H , bem como técnicas de transferência de polarização para amostras conhecidas;
- ii. Realizar o mesmo procedimento descrito no item acima para as misturas destes compostos conhecidos, que simulem uma mistura de hidrocarbonetos encontrados no petróleo;
- iii. Aplicação das formulações já existentes para validar o que é utilizado hoje para a região de carbonos parafínicos;
- iv. Desenvolvimento de novas formulações, caso haja um resultado negativo para o tratamento já existente;
- v. Validação da aplicação das técnicas de RMN e dos cálculos utilizados para a composição química média de derivados de petróleo.

d. Estudar a aplicação de RMN para o estudo de outros núcleos.

- i. Aplicação de experimentos que envolvam núcleos rotineiramente não utilizados em RMN aplicado a petróleo;
- ii. Correlacionar os dados obtidos através dos espectros de RMN de ^{13}C , ^1H e ^{15}N ;
- iii. Analisar o comportamento do espectro destes outros núcleos (usualmente ^{15}N) em correlação com as propriedades físicas e químicas do petróleo;
- iv. Propor uma correlação, caso haja, entre os tipos diferentes de nitrogênios na amostra e seu respectivo comportamento.
- v. Aplicação de RMN de outros núcleos, formação e capacitação de recursos humanos nas análises de RMN, não apenas de rotina, mas também em técnicas mais avançadas.

e. Aplicação de métodos de RMN no estado sólido para estudos de asfaltenos e coques de petróleo.

- i. Utilização de experimentos de CP e SPE para análise comparativa de amostras representativas de asfaltenos e coques de petróleo.
- ii. Implementação de métodos alternativos de análise quantitativa em RMN de ^{13}C no estado sólido: CP (com variação nos tempos de contato e de travamento de spins), CP/CDP, VACP e DD.
- iii. Otimização dos parâmetros experimentais (intervalos de tempo nas sequências de pulsos, amplitudes dos campos de RF, etc.) visando a análise quantitativa por

RMN de ^{13}C no estado sólido de asfaltenos e coques de petróleo, de forma reprodutiva e viável nas condições experimentais existentes no nosso laboratório.

- iv. Avaliação da capacidade de distinção e quantificação de diferentes tipos de carbonos (incluindo aromáticos quaternários e alquil-substituídos) em asfaltenos e coques de petróleo, utilizando os métodos descritos acima.
- v. Validação dos métodos estabelecidos para análises de diferentes tipos de asfaltenos e coques de petróleo.

3 – JUSTIFICATIVA DO PROJETO

A caracterização de materiais derivados de carbono, como petróleo e suas frações, ainda é um desafio principalmente na otimização do processo de produção. Dada a complexidade química do petróleo, que pode ser formado por milhares de compostos diferentes, informações detalhadas sobre sua composição química são de difícil identificação, onde são empregados um grande número de parâmetros estruturais médios. Um número destes parâmetros vem sendo geralmente obtidos a partir análises de ressonância magnética nuclear. Estes parâmetros são freqüentemente empregados na construção de moléculas médias, que servem como um meio de visualizar a diferença estrutural entre diferentes amostras. [Castro, 2006]. Informações preliminares sobre as características de um reservatório de hidrocarboneto e dos seus fluidos são de grande importância para o setor de petróleo, pois estudos de viabilidade técnica e econômica são fortemente dependentes dessas informações. A análise de misturas complexas é sempre uma regra importante na indústria do petróleo na ordem de se entender sua relação estrutura/propriedade e no desenvolvimento de processos [Kapur, 2000]. A caracterização em termos estruturais de petróleo e seus derivados se tornam muito difícil, principalmente porque tanto o petróleo quanto seus derivados são constituídos de um enorme número de compostos, estruturalmente distintos.

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) vem sendo muito utilizada na caracterização de combustíveis fósseis, principalmente no que se diz respeito à quantidade de informações sobre o composto em estudo que podem ser geradas a partir desta técnica [Cookson & Smith, 1987]. Há mais de três décadas, a RMN, tanto aplicada a líquidos quanto a materiais sólidos, vem se estabelecendo como uma técnica poderosa para a elucidação estrutural de várias frações destiladas de petróleo, desde frações leves como a nafta até frações mais pesadas como o betume e asfaltenos [Sperber et al., 2005; Bouhadda et al., 2010; Begak & Syroezhko., 2001]. O principal fator que torna a RMN tão poderosa são suas capacidades de estudo multi-nuclear, multipulsos e multidimensional.

A espectroscopia de RMN geralmente nos dá um entendimento da estrutura molecular média em uma mistura complexa de hidrocarbonetos em termos de alguns parâmetros estruturais [Kapur, 2002]. Neste tipo de estudo, um espectro padrão de RMN de ^1H ou mesmo de ^{13}C é dividido em sub-espectros e integrado, resultando em uma relação proporcional entre os átomos de hidrogênio (por exemplo) que pertencem a núcleos aromáticos, naftênicos e parafínicos.

A caracterização de materiais derivados de carbono, como petróleo e suas frações, ainda é um desafio principalmente na otimização do processo de produção. Dada a complexidade química do petróleo, que pode ser formado por milhares de compostos diferentes, informações detalhadas sobre sua composição química são de difícil identificação, onde são empregados um grande número de parâmetros estruturais médios. Um número destes parâmetros vem sendo geralmente obtidos a partir análises de ressonância magnética nuclear. Estes parâmetros são freqüentemente empregados na construção de moléculas médias, que servem como um meio de visualizar a diferença estrutural entre diferentes amostras. [Castro, 2006].

Informações preliminares sobre as características de um reservatório de hidrocarboneto e dos seus fluidos são de grande importância para o setor de petróleo, pois estudos de viabilidade técnica e econômica são fortemente dependentes dessas informações. A análise de misturas complexas é sempre uma regra importante na indústria do petróleo na ordem de se entender sua relação estrutura/propriedade e no desenvolvimento de processos [Kapur,

2000]. A caracterização em termos estruturais de petróleo e seus derivados se tornam muito difícil, principalmente porque tanto o petróleo quanto seus derivados são constituídos de um enorme número de compostos, estruturalmente distintos.

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) vem sendo muito utilizada na caracterização de combustíveis fósseis, principalmente no que se diz respeito à quantidade de informações sobre o composto em estudo que podem ser geradas a partir desta técnica [Cookson & Smith, 1987]. Há mais de três décadas, a RMN, tanto aplicada a líquidos quanto a materiais sólidos, vem se estabelecendo como uma técnica poderosa para a elucidação estrutural de várias frações destiladas de petróleo, desde frações leves como a nafta até frações mais pesadas como o betume e asfaltenos [Sperber et al., 2005; Bouhadda et al., 2010; Begak & Syroezhko., 2001]. O principal fator que torna a RMN tão poderosa são suas capacidades de estudo multi-nuclear, multipulsos e multidimensional.

A espectroscopia de RMN geralmente nos dá um entendimento da estrutura molecular média em uma mistura complexa de hidrocarbonetos em termos de alguns parâmetros estruturais [Kapur, 2002]. Neste tipo de estudo, um espectro padrão de RMN de ^1H ou mesmo de ^{13}C é dividido em sub-espectros e integrado, resultando em uma relação proporcional entre os átomos de hidrogênio (por exemplo) que pertencem a núcleos aromáticos, naftênicos e parafínicos. Com a execução do projeto "Implantação do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear no LabPetro UFES" (2007-2011), apoiado pela FINEP e pela PETROBRAS, foram instalados nas dependências do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP), na UFES, dois espectrômetros de RMN, um operando em baixo campo (Maran, com frequência de 2,2 MHz para ^1H) e outro em alto campo (Varian/Agilent, com frequência de 400 MHz para ^1H).

O espectrômetro de RMN em baixo campo já opera rotineiramente desde 2008 e vários trabalhos científicos já foram produzidos usando esse equipamento, incluindo dissertações de mestrado, monografias, apresentações em conferências nacionais e internacionais e artigos científicos [Honorato et al., 2012; Silva, et al. 2012]. Por outro lado, o espectrômetro de RMN em alto campo foi instalado entre abril e julho de 2011, estando atualmente em

operação também rotineira. Estão disponíveis três sondas para análises de líquidos (com tubos de 5 ou 10 mm) e uma sonda para experimentos em sólidos (com frequências de rotação até 18 kHz). Já estão sendo desenvolvidos, em fase inicial, alguns projetos ligados à ciência do petróleo, incluindo análises de asfaltenos, naftenatos e negros de fumo. Com o presente projeto, pretendemos consolidar o Laboratório de RMN no NCQP-LabPetro-UFES e explorar o uso da espectroscopia por RMN em alto campo para estudos de materiais ligados à ciência do petróleo. Serão especialmente abordados neste projeto os temas listados a seguir:

- A. Estudo de Difusão em Asfaltenos;
- B. Validação de composição química média por RMN;
- C. Estudo de RMN de ¹⁵N em petróleo;
- D. Análise quantitativa de espectros de RMN de ¹³C de coques, asfaltenos e outros materiais carbonosos sólidos.

4 – PRAZO DE DURAÇÃO DO PRESENTE PROJETO E RESULTADOS ESPERADOS

O prazo previsto para a realização deste projeto é de 24 (Vinte e quatro) meses, segundo descrito abaixo.

Etapas

Ordem	Nome
1	Planejamento
2	Execução
3	Controle
4	Encerramento

Atividades/Cronograma

Etapas	Atividade	Mês de Início	Mês Final	Duração
1	Contratação da equipe executora	1	3	3

1	Levantamento bibliográfico e outras pesquisas	1	4	4
1	Planejamento dos experimentos	1	8	8
2	Aquisição dos equipamentos e materiais	1	15	15
2	Elaboração de relatórios técnicos com resultados obtidos	1	24	24
2	Preparação dos ensaios	1	4	4
2	Análise e interpretação dos resultados	2	23	22
2	Desenvolvimento da metodologia de execução	2	16	15
2	Realização dos ensaios	2	23	22
2	Divulgação dos resultados	12	23	12
3	Reunião de coordenação	6	22	17
3	Acompanhamento das metas e indicadores do projeto	12	23	12
4	Encerramento do instrumento contratual	24	24	1

Detalhamento das Atividades

Atividades	Detalhamento
Contratação da equipe executora	Contratação da equipe de apoio: bolsistas de IC, Mestrado e o supervisor de laboratório
Levantamento bibliográfico e outras pesquisas	Revisão da literatura recente
Planejamento dos experimentos	Planejamento dos diversos experimentos propostos no projeto
Aquisição dos equipamentos e materiais	Compra dos equipamentos, reagentes, gases, etc necessários para o desenvolvimento do projeto

Elaboração de relatórios técnicos com resultados obtidos	Relatório técnico com os resultados obtidos
Preparação dos ensaios	Calibrações, instrumentações e modelos
Análise e interpretação dos resultados	Análise dos experimentos de difusão, estudos envolvendo outros núcleos e no estado sólido
Desenvolvimento da metodologia de execução	Elaboração das estratégias para executar os experimentos
Realização dos ensaios	Realização dos experimentos de difusão, estudos envolvendo outros núcleos e no estado sólido
Divulgação dos resultados	Divulgação dos resultados obtidos nos estudos de difusão, de composição média, de outros núcleos e no estado sólido
Reunião de coordenação	Reunião entre o coordenador, interlocutor do CENPES e equipe do projeto
Acompanhamento das metas e indicadores do projeto	Realização de reuniões com a equipe da UFES e CENPES para acompanhar as metas e indicadores do projeto
Encerramento do instrumento contratual	Encerramento do projeto

Resultados esperados

Espera-se com esse projeto a aquisição de conhecimento a respeito das propriedades físicas e químicas dos asfaltenos, principalmente a respeito de suas características de agregação a fim de que se possa explicar de como e porque estas agregações ocorrem. Para isso, deve-se ainda validar a formulação aplicada na literatura de cálculo de composição molecular média para as misturas das frações de petróleo.

Pretende-se ainda um estudo qualitativo e quantitativo de núcleos diferentes dos comumente estudados em RMN (1H e 13C). O 15N é proposto para este estudo e espera-se que este possa contribuir com a correlação de sua classificação por RMN e as propriedades físicas e químicas da fração estudada, assim, como é aplicado no estudo de macromoléculas biológicas.

Na área de RMN no estado sólido, são esperados avanços no domínio dos métodos experimentais especificamente aplicados, com a implementação das rotinas operacionais no laboratório. Em relação aos materiais analisados, a expectativa é o estabelecimento de métodos quantitativos e viáveis (nas condições experimentais pertinentes ao nosso laboratório) para análise de asfaltenos e coques de petróleo por RMN de 13C no estado sólido.

Ao término desse período, os recursos humanos a ele relacionados deverão estar aptos a realizar ensaios da demanda rotineira e de pesquisa, atendendo aos objetivos do Laboratório de RMN do NCQP-LabPetro-UFES.

5 - ENQUADRAMENTOS LEGAIS DO PROJETO

O presente projeto está amparado e rege-se pela Lei 8.958/94, Decreto nº 5.205/04 e Lei 8.666/93 e, para efeito de tipificação e enquadramento no âmbito do artigo 1º da Lei 8.958/94, classifica-se como Projeto de Pesquisa e Desenvolvimento Científico.

6 - JUSTIFICATIVA DA CONTRATAÇÃO DA FUNDAÇÃO DE APOIO

Será contratada a Fundação Espírito Santense de Tecnologia - FEST para gestão dos recursos financeiros e apoio à realização do Projeto, consoante permissão do Decreto 5.205/2004.

A escolha da Fundação Espírito Santense de Tecnologia - FEST é com base nos seguintes motivos:

a) A Fundação Espírito Santense de Tecnologia - FEST é uma Instituição idônea, localizada dentro do Campus da UFES, em Goiabeiras, sendo de fácil acesso e apresentando boa disponibilidade de atendimento.

b) A Fundação Espírito Santense de Tecnologia - FEST tem à disposição para consulta toda a documentação necessária, atualizada, para que possa realizar



convênios e contratos com instituições públicas, isto é, todas as certidões negativas de débito junto aos diversos órgãos de controle e fiscalização.

c) A Fundação Espírito Santense de Tecnologia - FEST já apóia a execução e gerenciamento de vários contratos e convênios da UFES com outras instituições, tendo demonstrado bom desempenho no mesmo.

d) A Fundação Espírito Santense de Tecnologia - FEST oferta preços compatíveis com os valores de mercado, de instituição especializada no ramo, na Praça de Vitória (ES), para execução dos serviços.

e) A Fundação Espírito Santense de Tecnologia - FEST encontra-se constituída nos termos da legislação brasileira e, na condição de Fundação de Apoio à Universidade, direciona suas atividades ao patrocínio e difusão do ensino, por meio do apoio à UFES no desempenho de suas atividades acadêmicas e à promoção da cultura.

f) É próprio da finalidade da Fundação Espírito Santense de Tecnologia - FEST apoiar as diversas atividades originadas da Instituição Federal de Ensino Superior, dando maior flexibilidade às ações estabelecidas entre a UFES e a comunidade interessada em seus serviços, nos estritos termos previstos na Lei 8.958/94.

g) A Fundação Espírito Santense de Tecnologia - FEST realiza compras, locações, contrata serviços e obras, para atender as necessidades dos projetos apoiados, realizando as licitações pertinentes nas hipóteses previstas em lei.

7 - ATRIBUIÇÕES DA FUNDAÇÃO DE APOIO

As atribuições principais da Fundação Espírito Santense de Tecnologia - FEST consistirão em:

a) abrir uma conta bancária específica para execução do projeto;

b) efetuar os pagamentos solicitados pelo Fiscal do Contrato conforme descrito no projeto;

c) manter atualizadas as informações sobre a aplicação dos recursos do projeto;

d) executar os serviços, compras e contratações estritamente de acordo com a Lei 8666/93, com as normas e com as especificações fornecidas pela Coordenação do Projeto e Ordenador de Despesa;

e) pagar, quando cabível, todos os encargos trabalhistas, previdenciários, fiscais e comerciais resultantes da execução do contrato, apresentando à UFES a comprovação do efetivo recolhimento dos valores correspondentes à nota fiscal/fatura;

- f) adquirir material de consumo e/ou permanente, equipamentos, conforme as especificações fornecidas pela UFES de acordo com as disposições contidas na Lei nº 8.666/93;
- g) repassar à UFES, quando cabível, todo material permanente adquirido para a execução do projeto, de modo que os bens adquiridos passarão a fazer parte do acervo da UFES através de doação, que deverá ser efetuada até o ano seguinte da compra, em atendimento ao Acórdão 483/ 2005 – TCU – Plenário;
- h) contratar serviços de terceiros e/ou de pessoa jurídica, quando cabíveis e solicitados pelo coordenador do projeto, de acordo com as disposições contidas na Lei 8.666/93, observando o disposto no parágrafo único do artigo 3º do Decreto nº 5.205/2004, quando houver a utilização de recursos públicos;
- i) devolver à UFES, por meio de GRU, o saldo existente por ocasião do término ou da rescisão do contrato em prazo máximo de 48 (quarenta e oito) horas, incluindo-se aí os recursos resultantes da aplicação financeira dos saldos em caixa;
- j) responsabilizar-se pelos danos causados diretamente à Administração ou a terceiros, decorrentes de sua culpa ou dolo na execução do contrato;
- k) manter durante a vigência do contrato todas as condições de habilitação e qualificação exigidas na Lei nº 8666/93;
- l) Apresentar, sempre que solicitado, as informações contábeis relacionadas ao Projeto;
- m) atender, no prazo de 24 (vinte e quatro) horas, quaisquer notificações da UFES, relativas a irregularidades praticadas por seus empregados, bem como ao descumprimento de qualquer obrigação contratual;
- n) prestar contas parciais semestralmente. A prestação de contas final da execução do projeto dar-se-á dentro de 60 (sessenta) dias após o término da vigência do contrato e será feita ao Conselho Universitário da UFES.

8 – PERÍODO DE VIGÊNCIA DO CONTRATO COM A FUNDAÇÃO DE APOIO

O contrato a ser firmado com a Fundação de Apoio terá vigência de 4(quatro meses).

9 - COORDENAÇÃO DO PROJETO/GESTÃO DO CONTRATO

A Coordenação do Projeto/Gestão do Contrato ficará a cargo do servidor Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro, matrícula SIAPE 11726938, lotado no Departamento de Química-CCE-UFES, a quem caberá dentre outras as atribuições previstas no Art. 2º, § 2º da Portaria 489 do Gabinete do Reitor.

10 - CARGA HORÁRIA ATRIBUÍDA À ATIVIDADE DE COORDENAÇÃO

A carga horária do Coordenador do Projeto será de 02 horas semanais, remunerada e não será utilizada para abatimento de carga horária didática.

11 - FISCALIZAÇÃO DO CONTRATO A SER FIRMADO COM A FUNDAÇÃO DE APOIO

A Fiscalização do Contrato ficará a cargo do servidor Fernando Coutinho Bissoli, matrícula SIAPE 775311, lotado no Departamento de Química-CCE-UFES, a quem caberá dentre outras as atribuições previstas no Art. 2º, § 3º da Portaria 489 do Gabinete do Reitor.

12- CARGA HORÁRIA ATRIBUÍDA À FISCALIZAÇÃO DO PROJETO

A carga horária do fiscal do projeto será de 02 horas semanais.

13 - RECURSOS FINANCEIROS E PLANILHA DE RECEITAS E DESPESAS

13.1 Receitas e despesas

A planilha de receitas e despesas encontra-se em anexo.

13.2 – Destinação dos Saldos Remanescentes

Havendo saldo positivo, os recursos disponíveis serão devolvidos à UFES por meio de recolhimento (GRU) na conta única.

Vitória/ES, 02 de JUNHO de 2014.

Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro
Coordenador do Projeto