

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**Estudo Termoanalítico e Cinético da Combustão  
de Óleo Pesado**

Autor: **Anderson do Nascimento Pereira**  
Orientador: **Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan**

Campinas, 2008.  
S.P. – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

P414e           Pereira, Anderson do Nascimento  
                  Estudo termoanalítico e cinético da combustão de  
                  óleo pesado / Anderson do Nascimento Pereira. --  
                  Campinas, SP: [s.n.], 2008.

                  Orientador: Osvaldo Vidal Trevisan  
                  Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
                  Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto  
                  de Geociências.

                  1. Petróleo. 2. Cinética. 3. Combustão. 4. Análise  
                  térmica. I. Trevisan, Osvaldo Vidal. II. Universidade  
                  Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
                  Mecânica. III. Instituto de Geociências. IV. Título.

Título em Inglês: Thermoanalysis and reaction kinetics of heavy oil combustion

Palavras-chave em Inglês: Petroleum, Kinetics, Combustion, Thermal analysis

Área de concentração: Reservatório e Gestão

Titulação: Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo

Banca examinadora: Alessandra Rangel Cassela, Denis José Schiozer

Data da defesa: 16/06/2008

Programa de Pós-Graduação: Ciências e Engenharia de Petróleo

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

# **Estudo Termoanalítico e Cinético da Combustão de Óleo Pesado**

Autor: **Anderson do Nascimento Pereira**

Orientador: **Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan**

Curso: Ciências e Engenharia de Petróleo.

Dissertação de mestrado apresentada à Subcomissão de Pós-Graduação Interdisciplinar de Ciências e Engenharia de Petróleo (FEM e IG), como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo.

Campinas, 2008.  
S.P. – Brasil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Estudo Termoanalítico e Cinético da Combustão  
de Óleo Pesado**

**Autor: Anderson do Nascimento Pereira**

**Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan**

Banca Examinadora:



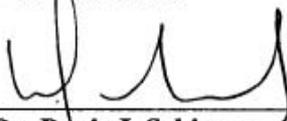
**Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan, Presidente**

**Unicamp**



**Prof. Dra. Alessandra Rangel Cassela**

**CENPES - Petrobras**



**Prof. Dr. Denis J. Schiozer**

**Unicamp**

Campinas, 16 de Junho de 2008.

## **Dedicatória**

A todos aqueles e aquelas que tomaram no combate a todo e qualquer tipo de opressão, em qualquer lugar do mundo.

## **Agradecimentos**

Expresso meus sinceros agradecimentos e apreço às pessoas que ajudaram a tornar possível este trabalho.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan, pela paciente orientação e pelo incentivo ao desenvolvimento desta temática.

À Prof<sup>ª</sup>. Paula Cristina Garcia Manuel Crnkovic, pela valorosa ajuda com os modelos isoconversionais.

Ao corpo técnico do Cenpes/Petrobras envolvido na condução da parte experimental do trabalho.

Ao CNPq, Finep e Petrobras por contribuírem com o suporte financeiro para a realização deste trabalho

Ao Departamento de Engenharia de Petróleo e ao Centro de Estudos de Petróleo pelo apoio técnico; aos professores, alunos e funcionários que colaboraram direta ou indiretamente para a execução deste trabalho.

A todos meus familiares, amigos e amigas.

*“Até que os leões tenham suas histórias,  
os contos de caçadas glorificarão sempre o caçador”  
(Provérbio Africano)*

## Resumo

Pereira, Anderson N., *Estudo Termoanalítico e Cinético da Combustão de Óleo Pesado*. Campinas, 2008, 134pp. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2008.

Um dos maiores desafios nos estudos da Combustão *In Situ* é o desenvolvimento de um modelo cinético reacional de forma a representar a dinâmica das numerosas reações químicas que ocorrem em diferentes faixas de temperatura. O objetivo deste trabalho é desenvolver um estudo do comportamento oxidativo de um óleo pesado brasileiro e obter parâmetros cinéticos a partir dos dados experimentais gerados nas técnicas clássicas de análise térmica como TG, DTA e DSC. A análise térmica é sistematicamente desenvolvida em amostras de óleo e óleo com areia. Os dados experimentais nela obtidos são tratados para a realização de um estudo cinético global de acordo com diferentes modelos cinéticos não-isotérmicos convencionais e isoconversionais, gerados por método integral ou diferencial, todos baseados no modelo cinético de Arrhenius. Como resultado do estudo termoanalítico foram identificadas três regiões de oxidação: de baixa temperatura (OBT), de transição e de alta temperatura (OAT). Verificou-se uma maior intensidade na variação de massa e energia na faixa de OAT e um efeito de resistência de transferência de massa no final da OBT (efeito “skin”). Como resultado do estudo cinético, todos os modelos estudados forneceram valores de energia de ativação maiores na OAT do que na OBT. Observou-se que a presença de areia contribui para as reações OAT e dificulta o início da OAT por conta da acentuação do efeito “skin”.

*Palavras Chaves: Combustão in situ, estudo cinético, óleos pesados.*

## **Abstract**

Pereira, Anderson N., *Thermoanalysis and Reaction Kinetics of Heavy Oil Combustion*. Campinas, 2008, 134pp. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2008.

One of the main challenges in studies on In Situ Combustion resides in developing a kinetic reaction model to represent the dynamics of the numerous chemical reactions that occur at different temperature ranges. The objective of the present research is to develop a study on the oxidation behavior of a crude Brazilian oil and obtain kinetic parameters from the experimental data generated through classical thermal analysis techniques, such as TG, DTA and DSC. Thermal analysis is systematically developed in samples of crude oil and oil mixed with sand, and the experimental data are treated in order to conduct a global kinetic study according to distinct conventional and iso-conversional non-isothermal models, developed using integral or differential methods, all based on Arrhenius's kinetic model. As a result of the thermo-analytical study addressed three oxidation regions have been identified: one at the low temperature (LTO) range, a transition zone and one at the high temperature (HTO) range. It has been verified that the highest variation of mass and energy generation occur at the HTO range. At the LTO range a mass transfer resistance (skin-effect) was evident. As a result of the kinetic study, all kinetic models studied provided higher activation energies in HTO than in LTO. It was noted that the presence of sand contributed to OBT and delayed HTO mode as a result of an increase in skin-effect.

*Key words: In situ Combustion, kinetics, heavy oil.*

# Índice

Dedicatória.....	iv
Agradecimentos .....	v
Índice .....	ix
Lista de Figuras .....	xiii
Lista de Tabelas .....	xv
Nomenclatura.....	xvii
Capítulo 1. Aspectos Introdutórios .....	1
1.1 Combustão In Situ (CIS).....	1
1.2 Zoneamento CIS .....	3
1.3 Reações Químicas CIS .....	5
1.4 Formação e Deposição de Combustível (DC) .....	7
1.5 Oxidação a Alta Temperatura (OAT).....	10
1.6 Oxidação a Baixa Temperatura (OBT).....	11
1.7 Gradiente Negativo de Temperatura.....	13
1.8 Modelo de Reações Químicas .....	14
1.9 Motivação do Trabalho.....	16
1.10 Objetivos .....	17
1.11 Organização da Dissertação.....	17
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica e Fundamentação Teórica .....	18
2.1 Cinética das Reações CIS .....	18
2.2 Obtenção de Dados Experimentais .....	20
2.3 Técnicas Experimentais Qualitativas.....	21

2.3.1 Termogravimetria (TG e DTG).....	23
2.3.2 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória (DSC)....	24
2.3.3 TG e DSC a Alta Pressão (PDSC e HPTGA) .....	27
2.3.4 Calorimetria Adiabática ARC .....	27
2.4 Técnicas Experimentais Quantitativas.....	30
2.4.1 Oxidação a Temperatura Controlada.....	30
2.5 Métodos de Resolução das Equações de Velocidade.....	32
2.6 Modelo Cinético de Arrhenius (1889).....	35
2.7 Estudo Cinético através de Dados Termogravimétricos.....	37
2.7.1 Modelo Unitário (“Unity Model”).....	42
2.7.2 Modelo de Coats e Redfern (1964).....	42
2.7.3 Método ASTM 1641 (Flyn e Wall, 1966).....	44
2.7.4 “Model Free”(baseado na teoria de Vyazovkin).....	46
2.8 Estudo Cinético através de Dados de Calorimetria.....	48
2.8.1 Modelo Unitário (“Unity Model”).....	49
2.8.2 Método de Kissinger (1957).....	50
2.8.3 Método de Freeman e Carrol (1958).....	52
2.8.4 Método de Crane Ellestein.....	53
Capítulo 3. Materiais e Métodos.....	54
3.1 Equipamentos.....	54
3.2 Preparo das Amostras.....	57
3.3 Caracterização do Óleo.....	58
3.3.1 Determinação do Teor de Enxofre.....	58
3.3.2 Análise CHN.....	59
3.3.3 Análise SARA.....	61
3.3.4 Cromatografia Gasosa.....	66
3.3.5 Medição de Densidade e Viscosidade.....	67
3.4 Ensaios de Termoanálise (TG/DTA e DSC).....	68
3.4.1 Matérias-Primas.....	68
3.4.2 Suporte da Amostra.....	68
3.4.3 Determinação da Massa de Ensaio.....	69

3.4.4 Parâmetros Operacionais.....	70
3.4.5 Procedimento Experimental na TG/DTA.....	72
3.4.6 Procedimento Experimental na DSC.....	72
3.4.7 Condições Analíticas TG/DTA e DSC.....	73
Capítulo 4. Tratamento de Dados e Discussão dos Resultados.....	74
4.1 Resultados e Discussões.....	74
4.1.1 Caracterização do Óleo.....	74
4.1.2 Estudo Termoanalítico (TG/DTA/DTA e DSC).....	80
4.2 Estudo Cinético com Dados de TG.....	89
4.2.1 Modelo Unitário ("Unity Model").....	90
4.2.2 Método de Coats e Redfern.....	91
4.2.3 "Model Free" (baseado na teoria de Vyazovkin).....	93
4.2.4 Método ASTM 1641 (Flynn e Wall).....	96
4.3 Estudo Cinético com Dados de DSC.....	100
4.3.1 Modelo de Ordem Unitária ("Unity Model").....	100
4.3.2 Método de Crane Ellerstein.....	101
4.3.3 Método de Freeman e Carroll.....	102
4.3.4 Método de Kissinger.....	104
4.4 Avaliação Comparativa dos Resultados .....	105
4.4.1 Energias na OBT e OAT.....	106
4.4.2 Efeito da Adição de Areia .....	107
4.4.3 Técnicas Experimentais .....	108
4.4.4 Comparação com Dados da Literatura.....	109
4.4.5 Erros no Tratamento dos Dados Experimentais.....	111
Capítulo 5. Conclusões e Recomendações .....	91
5.1 Conclusões.....	113
5.2 Sugestões.....	115
Referências Bibliográficas.....	116
Apêndice A - Modelo de Reações CIS.....	129
Apêndice B - Valores Tabelados por Doyle.....	133

## Lista de Figuras

Figura 1.1 Zonas formadas durante a combustão <i>in situ</i> direta (PEREIRA, 2005) .....	5
Figura 1.2 Esquema do perfil de temperatura da combustão seca (MOORE, 1993).....	14
Figura 2.1 Bomba calorimétrica do equipamento ARC (CARDILLO, 2005).....	29
Figura 3.1 Fluxograma dos procedimentos gerais do trabalho.....	56
Figura 3.2 Amostras de areia sintética, areia com óleo e óleo.....	57
Figura 3.3 Barca de cerâmica forrada por COM-AID.....	58
Figura 3.4 Analisador de Teor de Enxofre, LECO SC-432DR .....	59
Figura 3.5 Suporte de estanho para análise CHN .....	60
Figura 3.6 Tubo de quartzo com recheio químico para análise CHN.....	60
Figura 3.7 Analisador de C, H e N, FISION EA 1110.....	61
Figura 3.8 Cromatógrafo CFS HP modelo G1205A.....	62
Figura 3.9 Cromatograma CFS da parte leve da amostra de óleo .....	62
Figura 3.10 Injeção automática da amostra nos bastões .....	63
Figura 3.11 Bastões de sílica na grade de sustentação .....	63
Figura 3.12 Tanque de umidade constante com os bastões de sílica .....	64
Figura 3.13 Suporte com os bastões inseridos em tanque de solvente.....	64
Figura 3.14 Equipamento de TLC-FID.....	65
Figura 3.15 Cromatograma da parte pesada da amostra obtido por TLC-FID.....	65
Figura 3.16 Cromatógrafo a Gás, modelo HP6890N, Agilent Technologies .....	66
Figura 3.17 Viscosímetro e Densímetro, Stabinger SVM3000 da Anton Parr.....	67
Figura 3.18 Suporte de platina com óleo para análise TG/DTA.....	68
Figura 3.19 Suporte de alumina para análise DSC .....	69

Figura 3.20 Analisador TGA/DTA, METTLER TOLEDO.....	71
Figura 3.21 Analisador DSC, METTLER TOLEDO.....	71
Figura 4.1 Comportamento Térmico da Viscosidade do Óleo.....	76
Figura 4.2 Curvas termoanalíticas em taxa de aquecimento de 5 °C/min .....	80
Figura 4.3 Curvas termoanalíticas em taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	81
Figura 4.4 Curvas termoanalíticas em taxa de aquecimento 15 °C/min .....	82
Figura 4.5 Curvas termoanalíticas em taxa de aquecimento 20 °C/min .....	84
Figura 4.6 Curvas de DSC do óleo em taxa de aquecimento de 5 °C/min .....	86
Figura 4.7 Curvas de DSC do óleo em taxa de aquecimento de 10 °C/min .....	87
Figura 4.8 Curvas de DSC do óleo em taxa de aquecimento de 15 °C/min .....	87
Figura 4.9 Curvas de DSC do óleo em taxa de aquecimento de 20 °C/min .....	88
Figura 4.10 Resultados do Modelo Unitário na oxidação do óleo.....	90
Figura 4.11 Resultados do Modelo Unitário na oxidação de óleo e areia.....	90
Figura 4.12 Método de Coats e Redfern, regime OAT e OBT do óleo , 5 °C/min.....	91
Figura 4.13 Método de Coats e Redfern, regime OAT e OBT do óleo e areia, 5 °C/min.....	92
Figura 4.14 Gráfico da conversão nos intervalos de temperatura das amostras.....	94
Figura 4.15 Energia de ativação <i>versus</i> conversão (“Model Free”).....	95
Figura 4.16 Log $\beta$ <i>versus</i> 1/T no intervalo de OBT na combustão de óleo.....	97
Figura 4.17 Log $\beta$ <i>versus</i> 1/T no intervalo de OBT na combustão de óleo e areia.....	98
Figura 4.18 Aplicação do Modelo Unitário via dados de DSC.....	100
Figura 4.19 Método de Crane nas regiões OBT e OAT via dados de DSC.....	101
Figura 4.20 Método de Freeman-Carroll em OBT via dados de DSC.....	102
Figura 4.21 Método de Freeman-Carroll em OAT via dados de DSC .....	103
Figura 4.22 Ln ( $\beta/T_m^2$ ) <i>versus</i> 1000/T <sub>m</sub> no intervalo de OBT .....	104
Figura 4.23 Ln ( $\beta/T_m^2$ ) <i>versus</i> 1000/T <sub>m</sub> no intervalo de OAT .....	105

## Lista de Tabelas

Tabela. 2.1 Modelos de Reação Aplicados à Decomposição de Sólidos (VYAZOVKIN e WIGTHT, 1999).....	41
Tabela 3.1 Condições Termoanalíticas TG/DTA.....	73
Tabela 3.2 Condições Termoanalíticas DSC.....	73
Tabela 4.1 Propriedades do Óleo.....	75
Tabela 4.2 Viscosidade absoluta e densidade conforme temperatura.....	75
Tabela 4.3 Distribuição dos componentes em Cromatografia Gasosa.....	77
Tabela 4.4 Propriedades críticas estimadas para as frações SARA (MARÍN, 2007).....	79
Tabela 4.5 Dados Obtidos por TG/DTA .....	85
Tabela 4.6 Dados Obtidos por DSC .....	89
Tabela 4.7 Dados cinéticos obtidos no Modelo Unitário.....	91
Tabela 4.8 Dados cinéticos obtidos no Modelo de Coats e Redfern.....	92
Tabela 4.9 Parâmetros Cinéticos das Frações SARA do óleo de Garzan obtidos com o Método de Coats e Redfern (Kök et. al., 1998).....	93
Tabela 4.10 Energia de ativação da OBТ de óleo para diferentes conversões.....	97
Tabela 4.11 Energia de ativação da OBТ de óleo e areia para diferentes conversões.....	98
Tabela 4.12 Dados Cinéticos obtidos com Modelo Unitário .....	100
Tabela 4.13 Dados cinéticos obtidos com o Método de Crane .....	101
Tabela 4.14 Dados cinéticos obtidos com o Método de Freeman-Carrol .....	103
Tabela 4.15 Dados cinéticos obtidos no Método de Kissinger.....	105
Tabela 4.16 Análise das Energias Globais para as duas amostras .....	107

Tabela 4.17 Resultado dos Parâmetros Cinéticos de Oxidação do óleo morto.....	108
Tabela 4.18 Valores de Energia na OBT de óleos obtidos por células cinéticas .....	109
Tabela 4.19 Resultados do trabalho de Kök (2001).....	110
Tabela A1 Parâmetros Cinéticos do Modelo de Reações OBT (JIA et al, 2004).....	131
Tabela A2 Lista dos Pseudo-Componentes, abreviação e fase ocupada para modelagem SARA.....	132
Tabela B Constantes de Integração Numérica (ASTM E1641).....	133

## Nomenclatura

### Letras Latinas

A	Fator de Frequência	1/s
ACS	American Chemical Society Specifications	
ARC	Calorimetria Adiabática	
ASTM	American Society for Testing and Materials	
b	Parâmetro de Doyle	
BTE	Baixo Teor de Enxofre	%m/m
CCF	Cromatografia em Camada Fina	
CFS	Cromatografia de Fluido Supercrítico	
CHN	Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	
CIS	Combustão <i>In Situ</i>	
DTA	Análise Térmica Diferencial	
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura	
DTG	Termogravimetria Derivada	
$E$	Energia de Ativação	kJ/mol
$E_a$	Energia de Ativação Aparente	kJ/mol
$E_\alpha$	Energia de Ativação em dada Conversão	kJ/mol
$f(\alpha)$	Função Modelo de Reação	
FID	Detetor de Ionização de Chama de Hidrogênio	
EGA	Análise de Gases Desprendidos	
$g(\alpha)$	Função Integral Conversional	
GNT	Gradiente Negativo de Temperatura	

H	Entalpia	J
HPLC	Cromatografia Líquida a Alta Pressão	
HPTGA	Termogravimetria em Alta Pressão	
HTO	Oxidação em Altas Temperaturas	
K	Constante da Taxa de Reação	
k	Constante de Velocidade de Reação	
LTO	Oxidação em Baixas Temperaturas	
m	Massa Instantânea	mg
m <sub>i</sub>	Massa Inicial	mg
m <sub>f</sub>	Massa Final	mg
MMQ	Método dos Mínimos Quadrados	
MTO	Oxidação em Médias Temperaturas	
n	Ordem de Reação	
OAT	Oxidação em Altas Temperaturas	
OBT	Oxidação em Baixas Temperaturas	
OMT	Oxidação em Médias Temperaturas	
p	Função Polinomial	
PA	Para Análise	
PE	Padrão de Execução	
PDSC	Calorimetria Diferencial de Varredura Pressurizada	
PFR	Reator do Tipo Pistão	
R	Constante Universal dos Gases	J/(K-gmole)
RTO	Oxidação à Temperatura Controlada	
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos	
t	Tempo	s
T	Temperatura	K
T <sub>m</sub>	Temperatura de Máxima Liberação de Energia	K
T <sub>α</sub>	Temperatura em dada Conversão	K
TG	Termogravimetria	
TLC	Cromatografia em Camada Fina	
w	Massa Remanescente	°C

$x$	Fração de Material Não-Reagido	
$\Delta H$	Energia Total	J

### Letras Gregas

$\alpha$	Conversão	
$\beta$	Taxa de Aquecimento	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$
$\Delta$	Diferença, gradiente	

### Subscritos

$\alpha$	Conversão	
$\beta$	Taxa de Aquecimento	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$
$\sim$	Em torno de, aproximadamente	

### Sobrescritos

$^{\circ}$	grau	
------------	------	--

# Capítulo 1

## Aspectos Introdutórios

A combustão *in situ* (CIS) é uma das técnicas mais antigas de recuperação térmica de óleo. Ela apresenta uma alta complexidade intrínseca por envolver mecanismos de transferência de massa e energia, cinética química e termodinâmica em um ambiente multifásico. No entanto, ela promove alguns efeitos sobre o sistema rocha-fluido que a torna bastante promissora na recuperação de óleos pesados. A sua exequibilidade está associada a um criterioso estudo técnico-econômico preliminar, em grande parte, envolvendo experimentos em laboratórios, de onde muitas informações importantes são inferidas para o suporte na condução da técnica. O estudo cinético das reações químicas envolvidas no processo de combustão do óleo se insere nestes experimentos e se mostra uma etapa decisiva do projeto.

### 1.1 Combustão *In Situ* (CIS)

A idéia da promoção da combustão *in situ* vem da proposição feita por Medelejev feita em 1888 que envolvia a transformação *in situ* de carvão em gases de combustão (FAROUQ, 1972). Depois de quase cinquenta anos, através de estudos experimentais, a idéia foi transposta para a recuperação de petróleo (SHEINMAN e DUBROVAI, 1934).

A combustão *in situ* é um método de recuperação térmica de óleo, cuja técnica envolve a injeção no poço injetor de um gás oxidante (ar ou ar enriquecido com oxigênio), para utilizar o calor de reação liberado na queima controlada e monitorada de uma porção do óleo dentro do próprio reservatório, de forma a beneficiar o deslocamento do óleo no meio poroso. Para iniciar o processo, torna-se necessária a utilização de algum método de ignição do óleo, sendo que para óleos reativos a auto-ignição pode ser esperada.

Com o início do processo, desenvolve-se uma frente de avanço térmica que se propaga subsequente ao longo do reservatório e guia o deslocamento do óleo até o poço produtor auxiliado por variados mecanismos. Não ocorre a formação de chamas no reservatório e, sim, a formação da frente de energia térmica. Um ponto chave do processo CIS é o de promover a sustentabilidade desta frente. Para isto, torna-se necessária uma injeção de ar adequada para desencadear as reações químicas de interesse. Outro ponto crítico é o acompanhamento da frente. O controle do seu avanço pode ser realizado através do monitoramento da temperatura ao longo do tempo e dos produtos das reações de oxidação no poço produtor. A técnica de sísmica 4-D também pode ser utilizada para o acompanhamento da frente térmica ao longo do tempo.

No movimento da frente pelo reservatório, ocorre a destilação das frações mais leves dos hidrocarbonetos presentes no meio poroso, que, por serem mais leves e móveis, são arrastadas junto com o vapor d'água para outra zona. A fração de óleo remanescente contém os componentes mais pesados. Esta fração sofre transformações químicas produzindo um combustível pesado denominado coque, que se deposita atrás da zona de combustão e que, quando queimado, sustenta a frente térmica. A denominação coque é bastante criticada por alguns autores, pois não se trata de carbono puro, mas de um hidrocarboneto com razões atômicas de H/C variando aproximadamente de 0,6 a 2. Percebe-se, então, que a técnica CIS é bastante interessante, pois ocorre a separação da parte do óleo de maior valor para ser produzida, enquanto a fração mais pesada é queimada seletivamente e seus resíduos permanecem no local mais conveniente: o próprio reservatório. É como se houvesse uma “refinaria dinâmica” desenvolvida no próprio reservatório (MOCZYDLOWER e TEIXEIRA, 2006). Ressalta-se que, nesta técnica, o reservatório funciona com um reator químico com geração interna de energia e com correntes de entrada e de saída de matéria.

A redução exponencial da viscosidade com o aumento da temperatura, provocado pelo calor liberado nas reações exotérmicas de oxidação do óleo, é o efeito mais importante provocado sobre as propriedades do sistema rocha-fluido. Com o aumento da temperatura, aumenta-se a energia cinética média das moléculas; diminui-se em média o intervalo de tempo que elas passam umas junto das outras; e menos efetivas se tornam as forças intermoleculares, contribuindo assim para a diminuição da viscosidade. Muitos trabalhos experimentais confirmam a queda exponencial da viscosidade do óleo com a temperatura. Foi observado que óleos mais viscosos apresentam maior redução na viscosidade e ainda, as maiores reduções ocorrem no intervalo inicial de aumento da temperatura. Além da redução da viscosidade, outros mecanismos contribuem para a recuperação do óleo, como: a expansão da rocha e dos fluidos, a destilação a vapor do óleo, o efeito solvente (quando hidrocarbonetos destilados e vapor d'água se misturam ao óleo original), o mecanismo de deslocamento por gás, o deslocamento do óleo pelo banco de fluidos e a drenagem gravitacional.

## 1.2 Zoneamento CIS

Configurando-se um esquema de produção com um poço injetor de ar e outro poço produtor, quando a frente de queima se move no mesmo sentido que o ar injetado (no sentido do poço produtor), denomina-se como combustão direta, e quando se desloca no sentido contrário ao movimento do ar injetado (no sentido do poço injetor), denomina-se como combustão reversa. A combustão direta pode ser úmida ou seca, a depender da presença de água na injeção ou não, respectivamente.

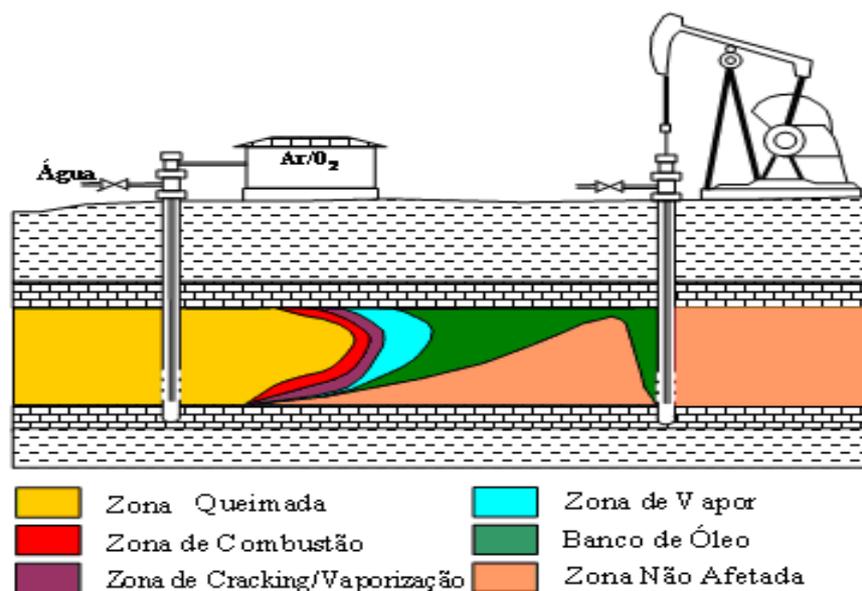
Durante a combustão *in situ*, o deslocamento da frente de queima promove o aparecimento de distintas regiões no reservatório. Estas zonas se diferenciam tanto no perfil de temperatura, como no perfil de saturação de fluidos. Os perfis de temperatura e saturação de fluidos da CIS direta são diferentes da reversa. Existem algumas diferenças nos perfis de algumas zonas entre a CIS direta seca e a molhada. Na CIS direta (Figura 1.1), são identificadas as seguintes zonas: zona queimada, zona de combustão, zona de vaporização ou craqueamento, zona de condensação, banco de óleo e zona não afetada. Na CIS reversa, ocorrem as seguintes zonas: zona não afetada, zona de vaporização, zona de combustão e zona queimada e zona de condensação.

A região próxima ao poço injetor de ar é a zona queimada, que representa o volume que já sofreu combustão. Esta região foi varrida pela combustão, de forma que todo líquido foi removido, restando apenas poros saturados com ar (ROSA et al., 2006). Não há nenhum óleo sobrando nesta região. Por conta do fluxo contínuo de ar, a temperatura nesta zona é crescente, atingindo seu máximo nas proximidades da frente de combustão.

A próxima zona é a própria frente de combustão, chamada de zona de combustão. Esta é a mais delgada, com alguns centímetros de espessura. Na frente de queima, ocorre a deposição e a queima do combustível pesado, caracterizando a zona de maior temperatura. É nesta região que ocorre a oxidação a alta temperatura (OAT), que libera a maior quantidade de energia. Atrás da frente de queima, a temperatura é menor, uma vez que o gás injetado é mais frio. Adiante da frente, a temperatura vai diminuindo, já que parte da energia gerada se dissipa e aquece as adjacências do reservatório. A frente de queima é alimentada pelo processo de deposição de combustível (DC), que ocorre na próxima zona, chamada de zona de craqueamento ou de vaporização. O produto pesado (coque) se deposita para ser queimado, enquanto os produtos mais leves são vaporizados, por isso é chamada de zona de vaporização. A temperatura nesta zona é decrescente, da temperatura da frente de combustão até a temperatura necessária para ferver a água na pressão do reservatório. Nesta zona, observa-se o mecanismo de destilação a vapor.

Na próxima região, a zona de condensação ou de vapor, o óleo é deslocado por vários mecanismos. As frações leves, vaporizadas anteriormente, encontram esta região de menor temperatura e se condensam, promovendo um deslocamento miscível do óleo. O vapor d'água também condensa, alimentando o banco de água quente que também desloca o óleo. Os gases da combustão promovem um mecanismo de deslocamento por gás. No caso da CIS seca, a temperatura nessa zona varia de 10 a 40°C acima da temperatura inicial do reservatório. No caso da CIS direta úmida, observa-se uma uniformidade da temperatura, denominada como “platô” de vapor. A temperatura do platô de vapor depende da pressão parcial da água na fase gasosa. Na borda do platô de vapor, onde a temperatura é menor que a temperatura de saturação de vapor, é formado um banco de água quente, cujos perfis de temperatura e saturação diminuem, aumentando, assim, a saturação de óleo.

O óleo deslocado pelo processo se acumula na próxima zona, formando um banco de óleo. Nessa zona, a água conata imóvel, o óleo deslocado e alguns gases de combustão ocupam o volume poroso. A temperatura é próxima da temperatura original do reservatório. A próxima zona corresponde à parte não atingida, com as características de saturação e temperatura originais do reservatório.



**Figura 1.1** – Zonas formadas durante a combustão *in situ* direta (PEREIRA, 2005)

### 1.3 Reações Químicas CIS

Com a injeção de ar no reservatório, este funciona como um reator químico. As reações químicas são responsáveis por toda a dinâmica do processo. O caráter reacional depende da natureza do sistema óleo-rocha, que também influencia o regime de temperatura a ser estabelecido. A complexidade do processo CIS está naturalmente vinculada ao transporte simultâneo de calor e massa em um ambiente multifásico e, principalmente, às numerosas reações químicas de oxidação dos numerosos componentes do óleo. As reações de combustão das misturas de hidrocarbonetos são complexas e numerosas, onde diversos produtos de reação são gerados pela oxidação dos hidrocarbonetos em uma ampla faixa de temperatura com a formação de igualmente numerosos compostos intermediários.

As transformações químicas que ocorrem com o óleo são de duas categorias principais: oxidação e pirólise. As reações de oxidação ocorrem na presença de oxigênio, enquanto a pirólise ocorre principalmente em temperaturas elevadas e consiste na alteração química de hidrocarbonetos sob o efeito térmico. As reações de oxidação são exotérmicas, enquanto as reações de pirólise são normalmente endotérmicas.

Durante o processo CIS, inúmeras reações paralelas e consecutivas acontecem. De maneira global, o processo de combustão *in situ* pode ser caracterizado por conjuntos de reações, em etapas, de uma seqüência em cadeia. Esses conjuntos ocorrem em determinados regimes de temperatura: baixa, média e alta temperatura. Estas etapas incluem a deposição (reação de formação do combustível) e a queima do combustível (oxidação a alta temperatura) que são essencialmente competitivas (SARATHI, 1999). Também incluem outro conjunto de reação, denominado como oxidação a baixa temperatura.

O trabalho de Shallcross (1989) subdivide as reações de oxidação do óleo em três categorias: a primeira categoria, conhecida como LTO (“Low Temperature Oxidation”), trata da oxidação a baixa temperatura (OBT). Ela engloba reações heterogêneas (gás/líquido); a segunda, chamada de MTO (“Medium Temperature Oxidation”), trata da oxidação em médias temperaturas (OMT) e agrupa reações homogêneas (gás/gás) que envolvem a oxidação dos produtos da destilação e da pirólise; e, a terceira, conhecida como HTO (“High Temperature Oxidation”), trata da oxidação a altas temperaturas (OAT), formada por reações altamente exotérmicas e heterogêneas.

A extensão das reações de oxidação depende de muitos fatores: da natureza do óleo, das condições de pressão e temperatura, da quantidade e qualidade do ar injetado e da presença de agentes catalíticos. A oxidação completa tende a ocorrer em temperaturas altas, com alta disponibilidade de comburente e de combustível, formando dióxido de carbono e água. Em condições de baixa temperatura, a oxidação tende a ocorrer com a incorporação do oxigênio nas cadeias de hidrocarbonetos, formando compostos oxigenados como ácidos carboxílicos (RCOOH), aldeídos (RCHO), cetonas (R<sub>2</sub>CO), álcoois (R<sub>3</sub>COH) e hidroperóxidos (R<sub>3</sub>COOH) (BURGUER e SAHUQUET, 1972).

O entendimento sobre as reações de oxidação de óleo pesado é fundamental, pois durante a aplicação da técnica CIS é necessário estabelecer os parâmetros operacionais que possibilitem a ocorrência ponderada das reações que liberam pouca energia, das que liberam maior energia e das responsáveis pela formação do combustível.

O regime de temperatura a ser desenvolvido no reservatório é influenciado pela perda de energia para as adjacências. Quando a perda for pequena e a quantidade de calor produzida for alta, a temperatura do reservatório se eleva e a oxidação tende a ser completa, com o consumo integral do oxigênio e com a possibilidade da ocorrência da auto-ignição (a depender da natureza do óleo). Quando a perda de energia for significativa ou o calor liberado na reação não for suficiente para um aumento considerável da temperatura (casos de alta saturação de água ou baixa saturação de óleo), a oxidação tende a ocorrer próxima à temperatura do reservatório (SARATHI, 1999). A presença de heterogeneidades no reservatório e a ocorrência da canalização do ar, desviando-se do óleo, podem favorecer baixas vazões de ar na zona de oxidação, o que contribui para o estabelecimento da OBT.

#### **1.4 Formação e Deposição de Combustível (DC)**

O combustível do processo CIS (coque) é a fração pesada formada na zona de craqueamento que se deposita, queima e sustenta a frente térmica. O estudo das reações envolvidas nesta etapa é fundamental, pois nela que é gerada a “lenha” da queima, chamada de coque, definido como a fração de óleo insolúvel em tolueno e que contém 80-90% de carbono e 3-9% de hidrogênio (SARATHI, 1999).

As reações que ocorrem nesta etapa são associadas basicamente às reações de craqueamento térmico e pirólise. São caracterizadas por promover mudanças químicas e físicas do óleo na ausência de oxigênio. Primeiramente ocorre a destilação, onde as frações mais leves são vaporizadas na fase líquida e, em seguida, iniciam-se as reações de craqueamento do óleo. Tais reações são associadas a um regime de temperaturas intermediárias (a partir de 300°C).

Neste regime de temperatura estão envolvidas reações em cadeias que podem incluir cisões carbono-carbono (redução do número de carbonos), formação de radicais livres complexos, desidrogenação (mantém o número de carbonos), isomerização (formação de moléculas mais ramificadas ou mais compactas), polimerização e condensação (aumento no número de carbonos).

As moléculas desidrogenadas podem vir a se recombinar para formar compostos mais pesados. A natureza das reações envolvidas vai depender essencialmente da composição do óleo. A desidrogenação normalmente ocorre predominantemente para hidrocarbonetos de cadeia curta, enquanto o craqueamento é a reação principal para moléculas de cadeia longa. Os óleos parafínicos tendem a minimizar as reações de condensação (aumento da cadeia hidrocarbônica) e tendem ao craqueamento seguido de desidrogenação, comportamento contrário dos compostos aromáticos. De maneira geral, os produtos de reação nesta etapa variam desde gases de pequeno peso molecular até compostos de alto peso molecular (FASSIHI et al., 1990).

Estudos de pirólise realizados em laboratório envolvendo óleos pesados da Califórnia indicaram a constituição de três estágios: destilação, “visbreaking” e formação de coque. O primeiro estágio se refere à perda de parte das frações leves e intermediárias. O segundo se refere ao craqueamento suave envolvendo a perda de pequenos grupos laterais e hidrogênios, formando compostos menos ramificados. No terceiro, associado às temperaturas maiores, o óleo remanescente sofre cisões, formando frações mais voláteis e um hidrocarboneto rico em carbono e pobre em hidrogênio, chamado de coque. Estudos de pirólise de betumem realizados na Universidade de Calgary apontaram a seguinte seqüência reacional: betumem transformando-se em maltenos (frações solúveis em pentano e tolueno), estes transformando-se em asfaltenos (frações solúveis em tolueno e insolúveis em pentano), e estes originando coque e este produzindo gás. (FASSIHI et al., 1990).

As condições e circunstâncias nas quais ocorre a formação de combustível podem ser estudadas através dos ensaios de tubo de combustão. O tubo de combustão é uma forma de representação de um pequeno volume do reservatório em escala de laboratório. São geralmente preenchidos com testemunhos nativos do reservatório ou amostras representativas do material da matriz e do óleo e a combustão é promovida com a ignição do óleo.

A extensão das reações e a produção de combustível (coque) dependem muito da estrutura química dos componentes do óleo e da rocha. Os óleos leves são mais suscetíveis à destilação e tendem a formar menos combustível quando comparados aos óleos pesados. Os óleos de base parafínica tendem a sofrer maior craqueamento e produzir menos combustível. Os óleos pesados, de alto teor de resinas e asfaltenos, tendem a produzir maior quantidade de combustível. Destaca-se a importância da avaliação da quantidade de combustível formada. Esta informação influencia aspectos importantes no processo: na quantidade de óleo recuperado e na taxa de injeção de ar. Uma deposição excessiva de combustível acarreta uma maior lentidão na propagação da frente, levando a maior demanda de injeção (DEW et al., 1962). A velocidade da reação da queima do combustível é menor do que a de formação de combustível em areias limpas (FASSIHI et al., 1984). Uma taxa de deposição de combustível adequada favorece a confiabilidade e o sucesso de um projeto CIS.

A etapa DC no processo CIS envolve mecanismos físicos e químicos. O mecanismo físico consiste, basicamente, no efeito da destilação, onde as frações mais leves e parte da fração média do óleo são separadas da fração pesada. Bae (1977), através de estudos termogravimétricos, apontou a destilação como o mecanismo preponderante na deposição de combustível. Os fenômenos químicos estão relacionados às alterações da natureza da fração pesada do óleo que produz o coque. Desta forma, é gerado o combustível de alta densidade que desempenha um papel fundamental.

A caracterização da reação que prevalece no processo de formação do combustível ainda é discutida. Alguns estudos apontam que as reações de craqueamento térmico não são capazes de, isoladamente, descreverem todo o processo de deposição, e atribuem para as reações de oxidação em temperaturas menores (OBT) o papel de promover um estado de pré-oxidação do óleo.

## 1.5 Oxidação a Alta Temperatura (OAT)

As reações de oxidação a alta temperatura tendem a ocorrer acima de 350°C. Com a ignição do óleo, inicia-se a queima do combustível na zona de combustão. Esta zona é caracterizada pela alta temperatura, por conta da alta energia liberada nas reações de combustão do coque. As reações são de natureza oxidativa, que tendem a ser completas, com alta energia de ativação e heterogêneas (gás-sólido e gás-líquido). Seus produtos são os óxidos de carbono (monóxido e dióxido) e água. O conhecimento sobre estas reações e os principais fatores que a influenciam são de grande importância, para isto, tornam-se necessários ensaios de laboratório. As reações de OAT desempenham um papel fundamental, especialmente para óleos pesados, uma vez que são responsáveis pela liberação significativa de energia que vai promover os efeitos mais almejados do processo: a redução da viscosidade do óleo e a sustentação da frente de combustão.

Algumas etapas são associadas à OAT (SCARBOROUGH e CADY, 1982). A primeira etapa se refere à chegada (difusão) do oxigênio presente na corrente de entrada de ar até a superfície do combustível, onde vai ocorrer a absorção das suas moléculas desencadeando a reação química. Em seguida, ocorre a dessorção dos produtos de combustão, que se difundem para a corrente gasosa. A definição da etapa controladora do processo (etapa lenta) é ainda uma questão em aberto. Alguns trabalhos apontam a difusão como etapa controladora (DABBOUS et al., 1974; LIN et al., 1984) e outros apontam a etapa de reação química como a limitante (HUGHES et al., 1987; FASSIHI e BRIGHAM, 1982; BURGUER, 1976). Islam et al. (1989) apontam que experimentos laboratoriais, que são conduzidos em condições ideais, permitem que a taxa de transferência de massa interfacial do oxigênio se torne maior, mascarando assim a influência da difusão na reação de combustão no reservatório. Outros estudos revelam a dependência entre a taxa geral de combustão e a concentração de oxigênio (normalmente representada pela pressão parcial), na região próxima ou na própria frente de queima. Com alta vazão de ar e altas temperaturas, a etapa reacional tende a ser a controladora e, em baixo fluxo de ar, a difusão torna-se a etapa limitante. Geralmente, a etapa reacional apresenta uma taxa maior que a difusional, principalmente tratando-se de OAT.

A vazão de injeção de ar afeta diretamente a taxa de consumo de oxigênio e a velocidade de propagação da frente. Para reservatórios de óleo pesado, é preferida a operação em regime OAT, onde há maior liberação de energia, e assim, um maior efeito de diminuição da viscosidade é atingido. Em óleos pesados, onde se observa a maior geração de combustível, sob condições de injeção de ar adequadas e de efeitos de canalização e perda de calor controlados, o regime OAT predomina durante o processo.

### **1.6 Oxidação a Baixa Temperatura (OBT)**

Quando o aumento da temperatura no reservatório não é acentuado, ocorre a chamada oxidação a baixa temperatura (OBT). Este regime ocorre em temperaturas inferiores a 350 °C, mas esta faixa depende muito da natureza do óleo (MOORE, 1993). O fato de ser uma oxidação incompleta, com consumo parcial de oxigênio, traz o inconveniente da produção de oxigênio na mistura gasosa. Isto requer medidas de controle e segurança, como a necessidade de monitoramento da concentração de oxigênio no poço produtor (para avaliar o risco de explosão) e a necessidade de medidas preventivas contra corrosão. Neste regime, muitos efeitos desejáveis são anulados, tais como: a redução da viscosidade do óleo, o menor efeito de inchamento do óleo (incluindo um gás de queima deficiente em óxidos de carbono) e o menor efeito do mecanismo de destilação.

Trata-se de um conjunto de reações complexas em cadeia, iniciadas com a formação de radicais livres e tendo como produtos alguns hidrocarbonetos parcialmente oxigenados, com pouca ou nenhuma produção de óxido de carbono. As reações OBT são de difícil caracterização, mas, geralmente envolvem reações relativamente mais lentas. Muitos trabalhos apontam a produção de hidroperóxidos, que se decompõem facilmente em radicais livres (RACZ, 1985), como uma importante etapa precursora da OBT na fase líquida. As reações OBT envolvem a dissolução do oxigênio no óleo, e o grau de dissolução depende da taxa de difusão das moléculas de oxigênio no óleo na temperatura do reservatório (BURGUER e SAHUQUET, 1972).

Os óleos leves são mais suscetíveis às reações OBT do que os óleos pesados. Em óleos pesados, as reações OBT tendem a se tornar mais pronunciadas quando oxigênio puro é injetado, ao invés de ar. Para retificar esta situação, alguns pesquisadores recomendam a adição de vapor à corrente de ar (SCARBOROUGH e CADY, 1982).

Estudos indicam que as reações de OBT envolvem a condensação de componentes de baixo peso molecular em produtos de maior peso molecular. Assim, contribuem para o aumento da viscosidade original e a densidade do óleo. Na OBT, cerca de 5% do oxigênio é incorporado às moléculas de hidrocarbonetos, resultando num óleo mais viscoso (ALEXANDER et al., 1962; BOUSAID e RAMEY, 1968; SEVERIN et al., 1983; BABU e CORMACK, 1984). A maior parte do oxigênio capturado na OAT é incorporada às moléculas de resinas, asfaltenos e coque. Estudos composicionais demonstram que essas reações aumentam a fração de asfaltenos e diminuem a de aromáticos e a de resinas (MOSCHOPEDIS e SPEIGHT, 1975; BABU e CORMACK, 1984; ADEGBESAN et al., 1987).

Baseados em extensivos trabalhos em laboratório, Stipanov (1999) e Jia et al. (2004) desenvolveram um modelo cinético da OBT utilizando uma série de reações em série, simultâneas e irreversíveis. Resumidamente, uma primeira reação foi atribuída à oxidação de maltenos com a formação de hidrocarbonetos oxigenados, uma segunda oxidação de maltenos originando asfaltenos e uma terceira reação envolvendo a decomposição dos asfaltenos em maltenos, coque, dióxido de carbono e metano.

Shahani e Hansel (1987) concluíram que as reações de OBT podem, eventualmente, influenciar a composição do óleo e o consumo de oxigênio na OAT. Apesar da suposição de que as reações de OBT colaborem na deposição do combustível, em um projeto de combustão *in situ* elas devem ser minimizadas, no sentido de evitar os aumentos de viscosidade e de densidade indesejáveis, e evitar, também, o aumento da disponibilidade de combustível e o conseqüente aumento da demanda de injeção de ar. A OBT é desejável apenas na ignição espontânea do óleo, quando fornece uma energia de partida, para iniciar a combustão.

Atenção deve ser dada à região de temperatura entre as regiões de ocorrência de OBT e OAT, para um óleo pesado. Nesta região, pode existir um gradiente negativo de temperatura que, se for muito expressivo, pode levar à extinção da frente de combustão.

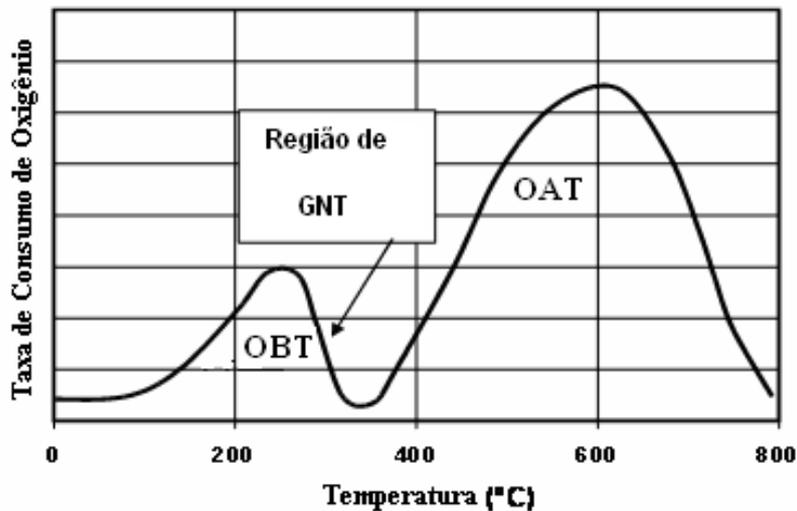
### **1.7 Gradiente Negativo de Temperatura (GNT)**

Em experimento realizado por Moore et al. (1995), envolvendo a oxidação de betumem, observaram-se dois picos distintos: a 300°C e a 600°C, como mostra a Figura 1.6. Ficou evidenciada entre os picos uma região onde a taxa de consumo de oxigênio diminui com o aumento da temperatura. Esta região é chamada de gradiente negativo de temperatura (GNT) ou coeficiente negativo de temperatura. O GNT representa uma barreira que pode prevenir as reações de oxidação mesmo em temperaturas elevadas durante a combustão (MOORE et al., 1999). Poucos trabalhos se debruçam no estudo desta região por envolverem experimentos caros, extensos e de difícil controle.

Alguns estudos realizados na Universidade de Calgary (Canadá) buscaram analisar os efeitos do GNT e compreender os motivos para que a CIS possa mostrar uma boa utilização do oxigênio, apesar de apresentar uma baixa eficiência de varrido. Os resultados indicaram que a operação em campo em temperatura suficiente para transcender a região de GNT promoveria mobilidade e produções mais eficientes.

A região GNT foi evidenciada por alguns autores (Burger e Sahuquet, 1972, Fassihi et al., 1984, Vossoughi et al., 1985 e Moore et al., 1999). No entanto, Verkoczy e Freitag (1997) analisaram os perfis de consumo de oxigênio durante a oxidação de diferentes óleos entre 350 e 475 °C e não observaram o GNT, e sugeriram outros estudos experimentais para elucidar esta questão.

Okazawa (2001) elaborou uma explicação para a ocorrência do GNT do ponto de vista da cinética e dos mecanismos reacionais que regem a oxidação dos hidrocarbonetos. O chamado efeito “skin”, que será posteriormente discutido, se mostra envolvido neste fenômeno onde a transferência de massa pode controlar as reações sob certas condições.



**Figura 1.2** – Esquema do perfil de temperatura da combustão seca (MOORE, 1993).

Dois aspectos relevantes são apontados em muitos trabalhos na literatura. O primeiro é que os modelos numéricos desenvolvidos para a combustão *in situ* estão focados somente no regime de OAT, uma vez que envolve os fenômenos mais importantes da combustão de óleos pesados. O segundo é o de reconhecer a importância do estudo da transição do regime de baixa para o de alta temperatura, em particular, a região de gradiente de temperatura negativo, onde a taxa de oxidação e a liberação de energia diminuem com o aumento da temperatura. A capacidade de um óleo em transpor esta região parece ditar o comportamento e o sucesso da combustão em óleos pesados.

## 1.8 Modelo de Reações Químicas

O estudo cinético sobre as reações de oxidação de óleo pesado pertinentes à CIS é bastante amplo e pode gerar muitas informações. A obtenção de parâmetros cinéticos das reações químicas é uma delas. Para realizar os estudos necessários de simulação numérica do processo CIS, tanto em escala de laboratório como em campo, torna-se necessário o equacionamento dos fenômenos químicos. Existem diferentes formas de fazê-lo, sendo imprescindível a realização de experimentos em laboratório para uma representação adequada.

Existem inúmeras e complexas reações químicas durante a injeção de ar no reservatório, que tornam a modelagem das reações em um dos principais desafios para a simulação numérica e para a previsão do comportamento do processo. Mesmo que um modelo completo englobasse todas as complexidades da combustão de óleo, ele teria insucesso na simulação numérica uma vez que a exigência computacional (memória, processamento e custo) se tornaria muito expressiva. Para reverter tal complexidade, são adotadas simplificações que tentam reproduzir as principais características do processo.

A modelagem química da CIS é uma etapa importante para o estudo numérico de todo o processo. O primeiro modelo numérico da CIS foi desenvolvido por Gottfried em 1965. Em seguida, outros autores como Crookston (1979) e Coats (1980) trabalharam em modelos mais completos. Rubin e Buchannan (1985) desenvolveram uma modelagem implícita para quatro fases e diferentes geometrias, que mais tarde evoluiu para encorpar um dos simuladores térmicos comerciais mais robusto desenvolvido até hoje (MARÍN, 2007).

O estabelecimento da estequiometria reacional é um passo importante, pois ela relaciona os componentes da reação e indica a proporção entre os reagentes e produtos durante a transformação química. A estequiometria da reação possibilita a estimativa do volume e da vazão de gases que são produzidos no projeto em operação. Para este cálculo, certa margem deve ser adotada em relação ao excesso de ar calculado na vazão de injeção. A partir da estequiometria e do volume de água originalmente presente no reservatório, é possível estimar também a produção de água. O modelo das reações e a estequiometria de combustão devem ser adequadamente definidos e atender ao modelo cinético a ser adotado para a simulação do processo.

De forma a facilitar o estudo, é comum simplificar o processo reacional elencando somente os componentes e reações fundamentais para descrever os fenômenos de interesse (modelo mínimo). O número de reações é limitado pelos dados e medidas disponíveis que possam caracterizá-las. Normalmente utilizam-se três ou mais equações.

A modelagem reacional deve, preferencialmente, ter respaldo em observações realizadas em laboratórios e depende do óleo e do regime de temperatura em estudo. Existem diferentes maneiras de representar os componentes nela envolvidos: componentes ou grupos. Os grupos são organizados por afinidade entre os componentes e diferentes regras de corte são adotadas, as mais comuns, pela temperatura de ebulição ou pela solubilidade. Apesar das simplificações utilizadas, elas se mostram pertinentes e necessárias para o propósito dos estudos sobre a CIS. Uma outra forma de agrupamento se baseia nas frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). Este agrupamento considera tanto a reatividade química como o comportamento de fases. No capítulo 4, realiza-se uma maior discussão sobre esta abordagem. No apêndice A, encontram-se alguns modelos de reações disponíveis na literatura desenvolvidos para os diferentes conjuntos de reação no processo CIS.

## **1.9 Motivação do Trabalho**

A motivação deste trabalho em conduzir um estudo sobre a dinâmica reacional da combustão *in situ* de óleos pesados acompanha a necessidade de promover um estudo mais detalhado e crítico do processo CIS, de forma a gerar informações necessárias para contribuir no estudo da sua aplicabilidade. Os estudos cinéticos da oxidação de óleos pesados são escassos e se apresentam como um gargalo no estudo da CIS. Uma vez esclarecido o potencial da CIS, maior se torna a possibilidade da sua inserção no conjunto de alternativas a serem pleiteadas a compor a fase de desenvolvimento de reservatórios de óleos pesados.

O grande interesse na recuperação de óleos pesados reside no fato de que as reservas de óleo pesado já representam a nível mundial grande parte da produção de petróleo e esta participação tende a aumentar ao longo dos anos. No Brasil, existem muitos campos de óleo descobertos, principalmente em ambiente marítimo. Em termos de cenário nacional, o ganho de conhecimento sobre a técnica CIS se mostra fundamental uma vez que poucos estudos vêm sendo desenvolvidos neste sentido.

## **1.10 Objetivos**

O objetivo principal deste trabalho é estudar o comportamento térmico de oxidação de um óleo pesado brasileiro através de ensaios termoanalíticos visando obter informações cinéticas para um projeto de CIS. Para isto, o trabalho desenvolve ensaios em laboratórios de termogravimetria (TG/DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), de modo a obter dados de variação de massa e energia dos diferentes conjuntos de reações químicas de oxidação da CIS: oxidação em baixa temperatura (OBT) e em alta temperatura (OAT). Estes dados são tratados para a realização de um estudo cinético global de acordo com diferentes modelos cinéticos não-isotérmicos convencionais e isoconversionais, gerados por método integral ou diferencial, todos baseados no modelo cinético de Arrhenius. O trabalho também desenvolve estudos de caracterização do óleo estudado, levantando algumas propriedades físicas e características composicionais visando relacioná-las ao seu comportamento oxidativo.

## **1.11 Organização da Dissertação**

O trabalho está dividido em cinco capítulos. No Capítulo 2, apresenta-se uma revisão bibliográfica atualizada e as fundamentações teóricas sobre o estudo cinético das reações químicas envolvidas no processo CIS. Este capítulo aborda as principais ferramentas experimentais empregadas no estudo cinético das reações e por último apresenta os modelos matemáticos disponíveis na literatura e que são utilizados neste trabalho para o estudo cinético proposto. O Capítulo 3 trata dos materiais e dos métodos utilizados para viabilizar os objetivos do trabalho. No Capítulo 4, encontram-se os dados obtidos experimentalmente, as discussões e o tratamento subsequente neles realizado a fim de obter parâmetros cinéticos globais. O Capítulo 5 aborda as conclusões do trabalho e as recomendações para pesquisas futuras.

## **Capítulo 2**

### **Revisão Bibliográfica e Fundamentação Teórica**

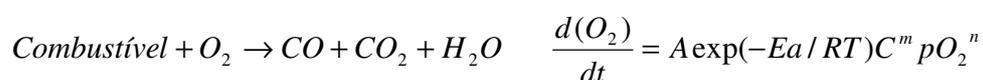
Existem vários trabalhos na área CIS publicados na literatura. Muitos deles foram publicados nos anos 60, quando também ocorreu o maior número de projetos comerciais de CIS. No entanto, são poucos os trabalhos que abordam a coleta experimental, o tratamento, a aplicação e a interpretação de dados cinéticos das reações CIS. Este capítulo organiza o aprendizado acumulado nas últimas décadas, no que tange ao estudo cinético dos fenômenos inerentes ao processo CIS, incluindo as principais ferramentas experimentais utilizadas e os principais métodos de obtenção dos parâmetros cinéticos da oxidação de óleos pesados.

#### **2.1 Cinética das Reações CIS**

A cinética química se propõe a estudar a dinâmica das transformações químicas. Nesse estudo, envolve aspectos como: elaboração de uma taxa reacional e a obtenção de parâmetros cinéticos nela envolvidos, verificação de mecanismos de reação, obtenção da conversão global, determinação de etapas limitantes, andamento de reação, avaliação do efeito de difusão e de superfície, projeto de reatores químicos, estudo de efeitos catalíticos, avaliação dos fatores químicos e físicos na dinâmica reacional e, ainda, a coleta, processamento e interpretação dos dados experimentais para todos estes fins.

A taxa pela qual uma dada reação química se processa pode ser expressa de diferentes maneiras. A taxa de consumo de um reagente ou formação de um produto é função da temperatura, da pressão e da composição. A expressão algébrica que relaciona esta dependência é a da taxa da reação química ou equação da velocidade. Ela é elaborada através de experimentos em laboratório para a coleta dos dados cinéticos, que são depois processados e interpretados por algum método, para a obtenção dos parâmetros isolados ou associados a uma expressão da taxa. A taxa obtida pode variar de expressões simples a complexas, a depender da heterogeneidade considerada no sistema.

Na expressão da taxa experimentalmente elaborada, aparecem variáveis como a concentração ou a pressão de um determinado componente, elevadas a um expoente. Estes expoentes são chamados de ordens de reação em relação às variáveis e componentes apontados do sistema, e seus valores são obtidos com o tratamento dos dados experimentais obtidos em laboratório. Segue um exemplo de uma reação de combustão para altas temperaturas associada a uma taxa de reação de primeira ordem (em função da concentração de um único reagente):



onde:

A: constante de Arrhenius

E<sub>a</sub>: energia de ativação,

R: constante universal dos gases,

T: temperatura absoluta,

C: concentração instantânea do combustível,

pO<sub>2</sub>: pressão parcial do oxigênio,

m: ordem de reação em relação à concentração do combustível e

n: ordem de reação em relação à pressão parcial.

No caso dos conjuntos de reações no processo de CIS, por conta de toda a complexidade, as suas taxas devem representar uma média apropriada de todas as taxas de reações individuais envolvidas (SARATHI, 1999).

O estudo da cinética das reações é imprescindível para um projeto CIS, pois ele trata da dinâmica das transformações ocorridas dentro do reservatório, a qual é responsável por toda a fenomenologia do processo e seus objetivos. Através dele, são obtidas informações preciosas para o processo CIS: a quantidade de óleo que está envolvida no processo reacional, a caracterização da reatividade do óleo, a determinação das condições de ignição, a percepção da natureza do combustível e suas características de queima e a obtenção de parâmetros cinéticos, que além de possibilitarem a obtenção de uma taxa de reação, são também dados de entrada para a simulação numérica do processo. Este estudo também permite a realização de uma comparação entre diferentes óleos, onde as informações levantadas são usadas para decidir quais os óleos que apresentariam melhor comportamento durante o processo de queima. Todas essas informações são valiosas e norteiam os aspectos operacionais de uma possível aplicação de um projeto CIS.

O estudo cinético permite também, através da análise da taxa de consumo de oxigênio, a identificação dos regimes de temperatura que ocorrem no processo de combustão para um determinado óleo. O regime de OBT (consumo moderado de oxigênio) inicia na temperatura de ignição do óleo e se estende até aproximadamente 300-350 °C. A partir daí, segue o regime OAT (alto consumo de oxigênio) que se estende a partir de 400 °C. Também é possível o estudo da transição de um regime de temperatura para outro. Para este tipo de estudo, os ensaios devem ser trabalhados em baixas taxas de aquecimento, podendo, assim, ser estudada a presença da região de gradiente de temperatura negativo. Tratando-se de óleos pesados, onde o regime de OAT é preferível, é necessário observar a capacidade do processo em transpor a região de gradiente negativo.

## **2.2 Obtenção de Dados Experimentais**

Os estudos cinéticos das reações CIS são realizados utilizando uma variedade de técnicas. Os métodos experimentais utilizados podem ser divididos em duas grandes classes: quantitativa e qualitativa (SARATHI, 1999). Na primeira, se inserem os experimentos que envolvem a medida direta da concentração com o tempo e que consistem na obtenção dos parâmetros cinéticos, calculados através da análise química da amostra utilizada ou dos gases liberados na evolução da reação. Basicamente, utilizam-se de cromatografia e espectroscopia de massas para a medição da

concentração dos principais componentes gasosos liberados na reação química de combustão (EGA – “Effluent Gas Analysis”) ou análises químicas elementares sobre a amostra reagida. Nesta classe, são utilizadas as chamadas células cinéticas associada ao respectivo analisador químico. Na segunda classe, se inserem os experimentos que partem da medida indireta da concentração, com a medição de outras propriedades físicas, como por exemplo, da variação de massa e de entalpia. As técnicas qualitativas empregam instrumentos de análise térmica, como a análise térmica diferencial (DTA), a termogravimetria (TG), a termogravimetria derivada (DTG), a calorimetria exploratória diferencial (DSC), a DSC pressurizada (PDSC) e, nos anos 80, incorporou-se a elas a calorimetria adiabática (ARC).

Cada uma das técnicas apresenta vantagens, potencialidades e limitações sendo que a escolha da técnica a ser empregada depende do foco dos estudos e das condições experimentais desejadas nos testes.

O tubo de combustão é uma ferramenta experimental bastante utilizada para estudos CIS, com a finalidade de estudar as características e as importantes variáveis do processo de queima em laboratório. O tubo fornece muitas informações importantes como a capacidade das reações de oxidação de sustentarem uma combustão estável. No entanto, ele não é capaz de ser utilizado para a obtenção de parâmetros cinéticos das reações químicas da CIS, diferentemente das demais ferramentas destacadas.

### **2.3 Técnicas Experimentais Qualitativas**

As técnicas qualitativas envolvem ferramentas de análise térmica. A análise térmica abrange um grupo de técnicas, através das quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, sob uma atmosfera específica, enquanto submetida a uma programação controlada de temperatura (MACKENZIE, 1984). As mudanças ocorridas na amostra são monitoradas por um transdutor apropriado, que produz um sinal elétrico análogo à mudança física ou química. Este sinal é ampliado eletronicamente e aplicado ao dispositivo de leitura e registro (MATOS e FELSNER, 1998).

Os primeiros métodos termoanalíticos começaram a ser aplicados por volta de 1800. A sua aplicação em petróleo e seus derivados teve, segundo Weselowski (1981), a primeira citação em 1958. O estudo pioneiro na utilização da análise térmica no estudo da combustão de óleo foi realizado por Tadema em 1959, onde identificou, a partir das curvas de DTA obtidas da combustão de óleo e areia, duas regiões distintas de reação. A partir daí, muitos esforços se iniciaram para a sua aplicação no estudo de CIS. As principais técnicas qualitativas no estudo cinético CIS são: termogravimetria (TG) e sua derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória (DSC), calorimetria exploratória pressurizada (PDSC) e calorimetria adiabática (ARC).

As técnicas termoanalíticas permitem a variação de muitas condições e variáveis experimentais, como: taxa de aquecimento, pico de temperatura, condições térmicas (isotérmica e adiabática), pressão, atmosfera (nitrogênio para pirólise e oxigênio para oxidação), tempo de processo e outros. Atualmente, os avanços relacionados à instrumentação eletrônica e computacionais conferem sofisticação na automação, na habilidade de programações, nas interpretações das informações coletadas e armazenadas emitidas de formas de tabelas, gráficos ou telas de interface. As curvas geradas são chamadas de termogramas (sendo preferível o termo curva). E cada óleo, por sua vez, apresenta uma curva característica.

Nos últimos anos, as técnicas termoanalíticas, como a TG e DSC, vêm sendo amplamente utilizadas para a caracterização do comportamento oxidativo e cinético de óleos (BAE, 1977, DRICI E VOSSOUGH, 1985, VERKOWZKI E JHA, 1986, NICKLE et. al., 1987, KHARRAT E VOSSOUGH, 1985, KÖK 1993, 1996, 1998, INDRIJARSO et. al., 1996, FREITAG E VERKOCZY, 2003 e FERGUNSON, 2003). A partir das curvas que descrevem o comportamento térmico, é possível conduzir um estudo cinético através de tratamento matemático dos dados (para isto programas computacionais se mostram bastante úteis). Através das técnicas termoanalíticas é possível a obtenção de muitas informações importantes no que diz respeito ao comportamento oxidativo, como informações da natureza do óleo, incluindo a reatividade do óleo, a identificação de diferentes regimes de temperatura envolvidos no processo, o calor de reação, a temperatura mínima de ignição do óleo para sustentar a combustão e as interações superficiais da amostra.

Possibilitando, ainda, o estudo de efeitos catalíticos e a influência de diversas condições experimentais sobre o processo.

### **2.3.1 Termogravimetria (TG e DTG)**

A termogravimetria (TG) é a técnica na qual a mudança de massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto esta é submetida a uma programação térmica controlada. Na TG, uma amostra de óleo (com ou sem areia) é aquecida na presença de um fluxo do gás desejado e a mudança de massa é registrada em função da temperatura e do tempo. Quando a temperatura da amostra é aumentada linearmente com o tempo, trata-se de uma TG-não isotérmica. E quando os efeitos de pressão são importantes deve-se corrigir a massa aparente. A curva resultante registra a perda de massa no eixo das ordenadas, enquanto a abscissa descreve a temperatura ou o tempo em que o evento está ocorrendo.

A termogravimetria derivada (DTG) é o registro da curva TG, na qual deriva-se a massa em relação ao tempo, em função da temperatura ou do tempo. Assim, são obtidas curvas que correspondem à primeira derivada da curva TG e onde os degraus são substituídos por picos. As áreas abaixo dos picos observados nas curvas DTG são proporcionais à variação mássica da amostra. Os analisadores convencionais geram as curvas de TG e DTG automaticamente, em um mesmo gráfico. As curvas DTG apresentam as informações, visualmente, mais acessíveis e fornecem informações, precisas do começo, do máximo e do final da variação de massa. As curvas de TG e DTG funcionam como uma espécie de impressão digital do óleo (SARATHI, 1999).

A termogravimetria é basicamente quantitativa no que se refere à perda ou ganho de massa. Entretanto, a temperatura na qual ocorre o evento é qualitativa, pois dependerá do instrumento, das características da amostra e das condições em que foi efetuada (GONÇALVES, 2002). Muitas variáveis afetam os resultados da temperatura, como: taxa de aquecimento; gás de arraste e sua vazão; geometria e material dos cadinhos; a posição do termopar; a posição do porta-amostra; quantidade e tamanho das partículas da amostra; e, a condutividade térmica da amostra.

### **2.3.2 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

Na década de sessenta ocorreram avanços consideráveis em instrumentação, aumentando a eficiência dos métodos de obtenção de taxa para as reações térmicas. O desenvolvimento de sensores capazes de determinar variações pequenas de entalpia colaborou bastante para os estudos cinéticos. Primeiro, foi desenvolvida a técnica de análise térmica diferencial (DTA) e depois a calorimetria diferencial de varredura (DSC). Ambas apresentam o mesmo princípio e permitem avaliar as variações entálpicas que ocorrem com a amostra durante o aquecimento ou resfriamento em programação controlada de temperatura. O termo “diferencial” é usado uma vez que a temperatura da amostra é medida em função de um material de referência termicamente estável.

Na técnica DTA, a mudança de energia da amostra relativa a determinado material de referência é registrada em função da temperatura ou do tempo. Na prática, a temperatura da amostra é comparada continuamente com a temperatura do material de referência, sendo registrada a diferença entre elas.

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica procedente do DTA, na qual é medida a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência em função da temperatura, enquanto estas são submetidas a uma programação controlada de temperatura. O DSC foi desenvolvido com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no DTA ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações.

Basicamente, existem dois tipos de equipamentos: DSC de compensação de energia ou de potência e o DSC com fluxo de calor (WENDHAUSEN et al., 1997). No primeiro, a amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em compartimentos separados, individualmente. Isto torna possível manter a amostra e a referência em condições isotérmicas, ao contrário da técnica DTA. Assim, se a amostra sofre alteração de temperatura, devido a um evento endotérmico ou exotérmico em função da taxa térmica, ocorre uma modificação na potência de entrada do forno correspondente, de modo a anular essa diferença. Isto consiste no “balanço nulo de temperatura” (GONÇALVES, 2002). No segundo caso, a amostra e a referência são colocadas em cadinhos idênticos aquecidos por uma única fonte de calor. O fluxo de calor diferencial entre a amostra e a

referência é controlado por termopares conectados abaixo dos cadinhos. Desta forma, a diferença no fluxo de calor da amostra e da referência é diretamente proporcional à diferença de potência das junções dos dois termopares. Os dois equipamentos são capazes de fornecer dados satisfatórios em processos envolvendo entalpia, com uma precisão de 1-2%. Os equipamentos de compensação de calor são, geralmente, limitados a temperaturas até 725 °C, enquanto os de fluxo de calor podem operar até 1500 °C.

O DSC possui a finalidade de medir a entalpia (calor de reação) em diferentes regimes de reação. No DSC, a energia requerida para manter a amostra em condições isotérmicas com o material de referência é medida em função da temperatura. Como o TG, o DSC também trabalha em taxa de aquecimento linear de forma a simplificar a análise dos dados. No experimento DSC, a quantidade de calor envolvida tanto na combustão como no craqueamento de amostra de óleo é determinada através da curva DSC. Esta curva consiste no gráfico da temperatura contra o fluxo diferencial de calor entre a amostra e a referência. Qualquer mudança física ou química que ocorra com a amostra e que envolva a evolução ou absorção de calor causará uma diferença de temperatura temporária da amostra em relação à referência, originando um sinal que representa um evento exotérmico ou endotérmico.

Como na TG, tanto fatores instrumentais quanto a característica da amostra afetarão o formato da curva resultante das análises de DTA e DSC. Comumente, os testes TG e DTG são acompanhados com o teste de calorimetria (DSC) para um estudo mais completo. Alguns instrumentos já incorporaram as duas técnicas e são capazes de medir simultaneamente massa e entalpia envolvidas no processo. As técnicas termogravimétricas junto com a calorimetria (DSC) tiveram uma grande aceitação no ramo do estudo CIS por conta do baixo custo associado, baixo esforço humano e pelos rápidos resultados quando comparadas, por exemplo, com o tubo de combustão.

O DSC e a TG são técnicas complementares e são normalmente utilizadas juntas, para fornecerem maiores informações sobre os fenômenos ocorridos no processo CIS. Os estudos TG/DTA/DSC podem fornecer informações sobre alguns aspectos como: natureza do óleo; regime OBT; deposição de combustível; regime OAT; temperatura mínima de ignição do óleo

para sustentar a combustão; temperatura de auto-ignição; saturação de óleo mínima para manter a frente de combustão; interações fluido-rocha; formação de estrutura coloidal; deposição de matéria mineral na amostra; e, resíduo de queima e modelagem cinética. Para maior profundidade, também se realizam testes em tubo de combustão e com célula cinética. Para estudos em nível composicional, também se integram ao procedimento experimental as análises em cromatografia gasosa e a espectrometria de massa.

Bae (1977) investigou o comportamento térmico da oxidação de óleo, usando as técnicas de TG e DSC, e concluiu que o óleo poderia ser classificado de acordo com sua característica de oxidação. Nickle et al. (1987) investigaram o efeito das condições experimentais nos parâmetros obtidos na TG/DSC em termos das limitações de transferência de massa e calor e cinética de reação e chegaram a algumas conclusões. A taxa de aquecimento utilizada nas técnicas TG/DSC afetou, significativamente, a deposição de combustível. A deposição aumentou com a diminuição da taxa de aquecimento devido ao aumento da OBT em menor taxa de aquecimento. Os parâmetros cinéticos derivados dos dados de TG/DSC foram configurados ao modelo cinético de primeira ordem que podem estar distante dos valores exatos e ainda, mostraram-se dependentes da taxa de aquecimento. A taxa de aquecimento na TG/DSC deve ser consistente com o histórico térmico do sistema simulado. Uma vez que alguns minerais presentes no reservatório podem catalisar a deposição de combustível, as técnicas TG/DSC devem ser conduzidas com amostras de rocha e óleo do reservatório. As curvas TG/DSC não foram afetadas pela taxa de fluxo. A variação na medida de temperatura na TG aumentou com o aumento dos seguintes parâmetros: saturação de óleo, taxa de aquecimento, tamanho da amostra, taxa de fluxo do gás de purga e concentração de oxigênio. Assim, as análises devem ser cuidadosamente conduzidas de forma a minimizar estas variações. Uma vez que os parâmetros CIS, calculados através das técnicas TG/DSC, mostraram-se sensíveis às condições experimentais, estas devem reproduzir tanto quanto possível aquelas encontradas no sistema real.

### **2.3.3 DSC e TG a Alta Pressão (PDSC e HPTGA)**

Todos os estudos anteriormente citados são realizados em baixa pressão, o que não reproduz a condição real do reservatório. As técnicas convencionais possuem a limitação de operação à pressão ambiente. Esta limitação vem sendo superada com a instalação de dispositivos que possibilitam a aplicação de pressão durante os ensaios. Assim, torna-se possível a realização de TG e DSC em pressões maiores, originando as técnicas de HPTGA e de PDSC.

Nickle et al. (1987) observaram o efeito do aumento da pressão parcial do oxigênio na combustão do óleo utilizando PDSC e observaram que o aumento da pressão estreitou e deslocou os picos de OBT e OAT para menores temperaturas. Kök (1997) utilizou PDSC para estudar o efeito do aumento da pressão na cinética de reação de oxidação de óleos leves, e observou uma tendência na queda da energia de ativação com o aumento da pressão. Yoshiki e Philips (1985) utilizaram DTA e TG em altas temperaturas e pressões e concluíram que as taxas de OBT e OAT aumentaram com a pressão, assim como a exotermicidade de cada região. Kök et al (1996) utilizaram HPTGA para o estudo da pressão na oxidação de diferentes óleos e observaram que a perda de massa durante a OBT aumentou e na OAT diminuiu com o aumento da pressão.

### **2.3.4 Calorimetria Adiabática ARC**

A técnica ARC (“Accelerating Rate Calorimeter”), conhecida como calorimetria adiabática, surge nos anos 80 como um importante instrumento para estudo cinético das reações de oxidação de óleo em condições adiabáticas. Por conta disto, ela começou a ser utilizada no estudo das reações CIS e foi introduzida na literatura por Yannimaras et al (1991). O importante diferencial da técnica ARC é a operação em altas pressões, podendo operar em uma extensa faixa de pressão (0-10.000 psig), sendo que nos equipamentos mais recentes esta faixa se estende até 35.000 psig. A faixa de temperatura operacional é entre -80 e 500 °C.

O ARC consiste em um pequeno suporte esférico (Figura 2.1), conhecido como “bomba calorimétrica”, onde os reagentes são posicionados. Em seguida, a “bomba” é colocada precisamente dentro do calorímetro. Existem dois tipos de ARC: fechado e aberto ao escoamento. No primeiro, a quantidade de ar é fixada à pressão do reservatório, utilizado na maioria dos estudos de obtenção de parâmetros cinéticos de oxidação às pressões superiores 13,8 MPa. No segundo, a amostra de óleo é submetida a uma corrente de ar contínua à pressão do reservatório, sendo utilizado quando se pretende efetuar uma análise dos gases desprendidos (LI, 2006).

A potência de entrada dos aquecedores do calorímetro é controlada pela manutenção da diferença de temperatura entre a bomba e a parede do calorímetro próxima a zero. A temperatura é medida através de termopares posicionados na “bomba” e na parede externa do calorímetro onde estão localizados os aquecedores. O fluxo de calor para fora da bomba varia de acordo com a diferença de temperatura entre a bomba e as paredes do calorímetro, o que permite o ajuste das condições adiabáticas durante a ocorrência das reações exotérmicas.

O teste ARC é um tipo de teste de varredura. A temperatura inicial é ajustada na mesma do reservatório. Em seguida, o ARC é programado como um processo de varredura aumentando a temperatura do sistema em passos pré-determinados, depois passando por períodos estabelecidos de aquecimento, espera e procura. Se alguma atividade exotérmica for detetada e se uma taxa de auto-aquecimento, por conta de reações exotérmicas ocorrer acima de 0,025 °C/min (limite de detecção do instrumento), for observada, é permitida a evolução adiabática da amostra em uma taxa inerente de reação (LI, 2006).

O fator chave para o projeto e construção do ARC é justamente a manutenção das condições adiabáticas próximas às ideais. Uma vez atingida a taxa de aquecimento automática, a amostra completa sua espiral térmica adiabaticamente, com o registro automático de tempo, temperatura e pressão até que as reações exotérmicas se completem. O transdutor de pressão, acoplado à cabeça da “bomba”, permite a medição da pressão interna.

O experimento ARC consiste na oxidação lenta e adiabática de uma pequena quantidade de óleo, enquanto se acompanha a variação de temperatura com o tempo. Os resultados são expressos em função do logaritmo da taxa de auto-aquecimento *versus* a temperatura ou uma escala modificada. Uma vez que o experimento é conduzido de forma adiabática (nenhuma energia cruza as fronteiras do sistema), as variações de temperatura indicam a exotermia do processo, já a ausência de variação indica ausência de reações (YANNIMARAS e TIFFIN, 1995)

Através da técnica ARC obtêm-se os seguintes dados cinéticos: a energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação. Ela se mostra útil tanto para o estudo das reações em regime de OBT quanto para as de OAT e, ainda, possibilita o estudo sobre a transição de um regime para outro, conhecida como a região de gradiente de temperatura negativo. A técnica é aplicada para fazer a seleção de óleos adequados para a injeção de ar e combustão, analisando-se a faixa de temperatura na qual a atividade exotérmica do óleo é cessada (quando não há registro de variação de temperatura) entre as regiões de OBT e OAT. Se houver a descontinuidade da exotermicidade da reação de oxidação com a temperatura, o óleo é considerado inadequado para um processo de CIS. O teste ARC é apenas qualitativo e leva de alguns dias a até algumas semanas para executar um experimento. É recomendada a realização do experimento somente com amostra de óleo, sem a presença da rocha. O teste de combustão em tubo se mostra complementar nesta análise, pois fornece a capacidade do óleo em propagar a frente de queima e de ignição.



**Figura 2.1** – Bomba calorimétrica do equipamento ARC (CARDILLO, 2005)

Na técnica DSC, como nas outras técnicas, a amostra e o material de referência são submetidos a um fluxo de calor constante e a coleta de dados se dá pelo desvio positivo no fluxo de calor comparativo entre eles. Por conta do fluxo constante, a temperatura base é constantemente aumentada com o tempo. A transição entre os regimes OBT e OAT não pode ser observada durante a alta taxa de calor base. O ensaio ARC opera de forma diferenciada (METHA et al., 2004). Ele segue um algoritmo que permite que a amostra de óleo entre em reação em sua taxa de queima inerente. E mais, não é imposta uma taxa de aquecimento e, por isso, o ensaio pode ser útil no estudo da transição entre os dois regimes. Assim, a técnica ARC cumpre o estudo dos dois aspectos fundamentais para avaliar óleos candidatos para CIS: a ignição e a transição OBT-OAT.

## **2.4 Técnicas Experimentais Quantitativas**

As técnicas experimentais quantitativas lançam mão da análise química e da quantificação dos gases desprendidos na corrente de saída do reator químico. O reator químico é chamado de célula cinética e possui um sistema de regulação de temperatura de forma a possibilitar o estudo cinético da oxidação do óleo.

### **2.4.1 Oxidação a Temperatura Controlada**

O principal componente deste estudo é a célula cinética ou de combustão. A célula equivale a um tubo de combustão em miniatura confeccionada para estudo cinético cujo tubo não cobre. A célula possui instrumentação própria e sistema de controle diferenciado. A configuração da célula varia de laboratório para laboratório. No Canadá, este tipo de estudo é conduzido através da técnica RTO (“Ramped Temperature Oxidation”). Nos EUA, o teste é chamado como método da célula cinética (SARATHI, 1999).

Os reatores neles envolvidos são do tipo PFR (“Plug Flow Reactor”), de parede bem fina, como no tubo de combustão. A amostra de interesse é posicionada no amostrador, que é colocado dentro de um forno, submetido a certo programa de aquecimento sob fluxo de ar ou oxigênio. O aquecimento é realizado na taxa desejada até o final da programação, ou até que a temperatura máxima programada seja alcançada, e então mantida nela até o final do teste.

Existem dois tipos de equipamentos RTO (SARATHI, 1999). Um adota dois compartimentos de aquecimento iguais, onde uma das células é utilizada como referência. A célula de referência é preenchida somente com a amostra seca e é submetida ao mesmo programa de aquecimento que a célula teste ou célula ativa. A célula ativa é preenchida por areia, óleo e água. Durante o experimento, as temperaturas das zonas correspondentes da célula ativa e da célula de referência são comparadas, para isolar eventos exotérmicos e endotérmicos que possam ocorrer com o óleo na célula teste. O outro tipo de RTO adota apenas um único compartimento de aquecimento.

Os testes de RTO envolvem o aquecimento controlado de amostras saturadas com óleo em um reator PFR unidimensional sob a injeção de ar ou oxigênio. O objetivo do teste é realizar o estudo do comportamento oxidativo reacional e da cinética de reação em condições controladas, com o objetivo de obter dados precisos para serem incorporados no estudo de simulação numérica.

Antes do desenvolvimento da ferramenta de RTO, os parâmetros cinéticos das reações de oxí-combustão eram obtidos, essencialmente, por dois tipos de experimentos em disco: isotérmico e adiabático. O teste isotérmico fornece importantes informações cinéticas em baixas temperaturas. No entanto, mostra-se menos preciso para altas temperaturas, onde a hipótese de constância na concentração de produtos reativos não é mais válida. O teste adiabático fornece informações úteis sobre a temperatura de auto-ignição e sobre o calor de reação. No entanto, não pode ser usado para determinar, com precisão, parâmetros cinéticos, uma vez que a temperatura aumenta muito rapidamente depois que a temperatura de ignição é atingida (DÉCHELETTE et al., 2006).

Na técnica de RTO, a célula cinética é o coração de todo o sistema. Ela está inserida na malha experimental composta pelo sistema de aquecimento, pelo sistema de controle de temperatura e pela unidade de análise do gás liberado. Basicamente, estão envolvidas as seguintes variáveis no estudo: temperatura, tempo, pressão, produção acumulada de líquidos, fração molar de gases de combustão ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ ) e vazão de gás produzido.

A análise da corrente gasosa é de extrema importância e, por conta disso, a técnica de RTO se enquadra no grupo das ferramentas quantitativas (EGA). A quantidade de oxigênio consumida é uma indicação direta da quantidade de combustível queimada. O acompanhamento do consumo de oxigênio e da produção dos óxidos de carbono provê muitas informações. Além de subsidiar a modelagem cinética, também auxilia na modelagem das reações químicas. Ademais da análise dos efluentes gasosos, pode também ser realizada a análise do resíduo de queima, para avaliar a qualidade da combustão.

A técnica RTO é aplicada para o estudo das reações químicas, tanto em regime OAT, quanto em OB. Como a ARC, a RTO também se mostra útil no estudo da ignição e da região de gradiente negativo. Porém, a RTO apresenta algumas vantagens em relação ao ARC: uma delas é o tempo menor para execução dos testes e outra é o melhor controle de temperatura, o que proporciona dados cinéticos com maior precisão.

## **2.5 Métodos de Resolução das Equações de Velocidade**

O estudo cinético, a partir de dados experimentais coletados durante a evolução de uma reação química, pode ser realizado através de vários métodos. Os métodos cinéticos se utilizam de expressões matemáticas, formuladas empiricamente ou de forma teórica, denominadas como modelos cinéticos. Dependendo da forma que são formulados, os métodos podem ser classificados como diferenciais, integrais ou aproximados. Dependendo das condições de temperaturas, os métodos podem ser isotérmicos ou não-isotérmicos (métodos dinâmicos).

Burnham e Braun (1999) relatam que há grande discussão na literatura sobre qual o modelo cinético mais adequado para diferentes processos reativos de materiais complexos, tais como óleos pesados. Conseqüentemente, uma variedade de técnicas matemáticas, freqüentemente denominadas por Análise Cinética Global, foi desenvolvida para caracterizar o comportamento cinético de reações complexas.

As reações de combustão são bastante complexas e variadas. Nelas estão envolvidas reações químicas uni e bi-moleculares em série e paralelas, com diferentes etapas e taxas distintas, o que torna impraticável caracterizá-las com algum nível significativo de detalhes. A análise cinética deve capturar a essência das séries complexas de reações e tratá-las através de formulações matemáticas.

Existem os chamados modelos convencionais e os de reatividade distribuída. Nos primeiros, busca-se energia de ativação constante, representativa de todo um dado processo em ampla faixa de temperatura. Nos modelos distribuídos propõem-se distribuições de energias de ativação em função da temperatura. A obtenção de parâmetros cinéticos, a partir de um determinado método, pode ser conduzida de forma associada a um mecanismo de reação, chamado de modelo associado (“Model-Fit”) ou não, chamado de modelo livre (“Model Free”).

Em casos complexos, muitas vezes são utilizados os chamados modelos isoconversionais. A concepção destes modelos é bastante simples. Ela assume que a taxa do processo é uma função apenas da temperatura para uma dada conversão. Os parâmetros cinéticos aparentes são obtidos de diferentes formas, a depender das condições experimentais (temperatura constante ou não) e do método utilizado (integral, diferencial ou incremental). A avaliação cinética é realizada a cada ponto, ou seja, a cada conversão. Para a utilização dos métodos isoconversionais, as curvas termoanalíticas devem ser obtidas para diferentes taxas de aquecimento (no mínimo três). Parte-se do pressuposto que os parâmetros cinéticos obtidos no estudo não dependem da taxa de aquecimento.

Vyazovkin (2000, 2003) sugere que a energia de ativação obtida no método isoconversional seja considerada como uma energia de ativação aparente, que pode variar com o grau de conversão, com a temperatura ou com ambos. A energia de ativação aparente é uma energia de ativação “combinada” para o processo como um todo, compactando taxas de múltiplas reações químicas e de processos físicos e incorpora nenhum significado sobre o mecanismo de reação. Desta forma, ela não representa a barreira de ativação clássica de reação, relacionada com a redistribuição das ligações químicas (GALWEY, 2003 e VYAZOVKIN, 1997).

O tipo de estudo cinético está relacionado diretamente com as condições experimentais. Basicamente, os experimentos são realizados em condições isotérmicas ou dinâmicas (não isotérmicas). De forma geral, quando os dados de entrada são obtidos por termogravimetria (TG), o método isotérmico propicia uma análise mais simples dos resultados e minimiza a sobreposição de processos. Porém, apresentam alto tempo de análise e a alta exotermicidade de reação dificulta o equilíbrio térmico. Os métodos dinâmicos permitem uma rápida obtenção de resultados e os problemas com reações muito exotérmicas são minimizados. As suas desvantagens são: a análise dos resultados é complicada, ocorre a sobreposição de processos e a ordem ou mecanismos de reação podem mudar com a temperatura.

Quando os dados de entrada são obtidos por calorimetria (DSC), os métodos isotérmicos permitem uma análise simples dos resultados, minimizam a sobreposição de processos e apresentam alto tempo de análise. Os métodos dinâmicos propiciam a obtenção rápida de resultados, no entanto, a análise de dados é complexa, pois há sobreposição de processos e a ordem ou o mecanismo de reação podem mudar com a temperatura. No DSC, os métodos não apresentam problema com a alta liberação de calor durante o processo. Na análise cinética, os métodos isotérmicos e dinâmicos são complementares (FELISBERTI, 1999).

Existem muitos trabalhos argumentando a favor de cada um dos procedimentos tendo em vista diferentes processos reativos de diversos materiais (PRASAD, 1992). Os ensaios isotérmicos são desejáveis, uma vez que em muitos sistemas de combustão o combustível é rapidamente aquecido e o processo reativo ocorre, na sua maior parte, em condições aproximadamente isotérmicas. Todavia, existe um aspecto dos ensaios isotérmicos que quando aplicados a materiais complexos, prejudica a validade dos resultados (DRAPER e SVEUM, 1970). Este aspecto se refere ao fato de que, em muitos casos, durante a fase de aquecimento da amostra, até que o patamar isotérmico desejado seja alcançado, desenvolvem-se processos reativos, descaracterizando o material inicial. No caso de óleos pesados, por exemplo, ocorre a vaporização de frações mais leves, e o material sujeito à análise isotérmica não é mais o material inicial.

Embora os ensaios isotérmicos pareçam representativos em condição de rápido aquecimento dos combustíveis, é fato que, em qualquer sistema de combustão, o combustível desenvolve uma história de aquecimento sob reação, desde sua temperatura inicial até a temperatura de processo. Esse histórico aparenta-se mais compatível com estudos não-isotérmicos (LEIVA, 2005).

## 2.6 Modelo Cinético de Arrhenius (1889)

Antes de apresentar alguns modelos cinéticos e suas formulações matemáticas, cabe a discussão sobre o modelo de Arrhenius, bastante utilizado e que serve também como base para o estudo cinético reacional. A experiência mostra que a taxa de reação varia sensivelmente com a variação da temperatura do sistema. A dependência da taxa de reação com a temperatura pode ser caracterizada por algumas formas. No entanto, a mais comum delas é a equação de Arrhenius, onde a variação da velocidade específica de reação com a temperatura é dada pela seguinte expressão:

$$k = A \exp(-E/RT) \dots\dots\dots(2.1)$$

O parâmetro  $k$  é chamado de constante da taxa ou da velocidade. O parâmetro  $A$  é uma constante interpretada como um fator de frequência (ou fator pré-exponencial, conhecida também

como constante de Arrhenius e fator de Boltzmann), proporcional ao número de colisões das moléculas por unidade de concentração, ou seja, representa a fração de colisões entre as partículas com capacidade energética suficiente para se chocarem de forma orientada de maneira efetiva para reagir. Em reações heterogêneas CIS que ocorrem no reservatório, o fator de Arrhenius torna-se uma função da área superficial da rocha (BURGER, SAHUQUET, 1972, DABBOUS, FULTON, 1974). Na cinética homogênea, o parâmetro E é chamado de energia de ativação e que de acordo com Arrhenius (1889), representa a energia absorvida no processo de transformação de moléculas inativas em ativas; uma constante que independe do caminho de reação (VAN'T HOFF, 1894). O parâmetro T é a temperatura absoluta do sistema. O parâmetro R é a constante universal dos gases.

Mais tarde, com a teoria das colisões (LEWIS, 1918 e HINSHELWOOD, 1940) e a teoria do complexo ativado (GLASSTONE et al., 1941), foi introduzida a idéia da energia mínima para que ocorra a reação entre os reagentes; uma barreira energética que deve ser vencida para desencadear as etapas requeridas de redistribuição das ligações químicas na conversão de reagentes em produtos.

As considerações teóricas envolvidas formam o conceito de uma energia de ativação constante, a qual se mostra bastante razoável para sistemas gasosos onde as transformações químicas ocorrem através de uma série de colisões binárias isoladas entre moléculas. Existe muita discussão sobre a aplicabilidade da equação de Arrhenius no estudo cinético de reações complexas e heterogêneas, no entanto, nenhuma alternativa claramente melhor está colocada e a expressão de Arrhenius mantém-se largamente utilizada (LEIVA, 2005).

## 2.7 Estudo Cinético através de Dados Termogravimétricos

Esta abordagem de determinação de parâmetros cinéticos, a partir de dados de termogravimetria, teve origem no estudo cinético de decomposição de polímeros (JORDAN, 1979). O princípio da avaliação cinética de um processo por termogravimetria é que a variação de massa seja uma função da cinética do processo. Para realizar um estudo cinético da oxidação do óleo, utilizando dados de termogravimetria, é útil a definição da conversão do processo ( $\alpha$ ) ao longo do tempo, dada pela seguinte expressão:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \dots\dots\dots (2.2)$$

onde  $m_i$  e  $m_f$  correspondem à massa inicial e final da amostra, respectivamente, e  $m$  a massa em determinado instante.

As mudanças na massa da amostra podem ser avaliadas em função da temperatura (método dinâmico) ou em função do tempo, à temperatura constante (método isotérmico). No método dinâmico, a temperatura aumenta, geralmente, de forma linear, de acordo com um programa de aquecimento. Uma vez definida a conversão, em função da perda de massa, conclui-se que na termogravimetria, tanto no método dinâmico quanto no isotérmico, relaciona-se a conversão com a temperatura e o tempo. Portanto, é possível estabelecer um modelo cinético para descrever a degradação térmica do sistema. Partindo da equação cinética básica, que descreve uma reação em única etapa (BROWN et al., 1980):

$$K = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \dots\dots\dots (2.2)$$

onde  $K$  é a taxa de reação,  $\alpha$  é a extensão de conversão,  $k(T)$  é a constante de velocidade dependente da temperatura e  $f(\alpha)$  é uma função que depende do mecanismo de decomposição particular, chamada de modelo de reação, que pode apresentar diferentes formas dependendo do mecanismo reacional (BROWN, 1980).

Combinando a equação (2.2) com a equação de Arrhenius (2.1), a velocidade da reação pode ser escrita através da seguinte expressão:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT) f(\alpha) \dots\dots\dots(2.3)$$

A velocidade também depende da pressão parcial dos produtos gasosos da reação, por isto a expressão anterior deveria incorporar uma função da pressão. No entanto, na maioria dos casos trabalha-se com um fluxo de gás inerte à pressão constante, e esta dependência pode ser, então, desprezada.

Na operação em regime dinâmico, a temperatura varia com a taxa de aquecimento ( $\beta$ ) e a variação do grau de conversão pode ser analisada como função da temperatura. Em condições não-isotérmicas, e aplicando uma taxa de aquecimento constante, a expressão da velocidade pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \dots\dots\dots(2.4)$$

onde  $\beta = dT/dt$  é a taxa de aquecimento. Isolando a taxa de velocidade, obtém-se:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \frac{d\alpha}{dt} \dots\dots\dots(2.5)$$

Combinando as expressões (2.3) e (2.5), obtém-se a seguinte expressão, onde a dependência explícita no tempo é eliminada:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} A \exp(-E/RT) f(\alpha) \dots\dots\dots(2.6)$$

Separando as variáveis e integrando entre uma temperatura inicial ( $T_0$ ) e uma temperatura de pico ( $T$ ), correspondendo a conversões  $\alpha_0$  e  $\alpha$ , respectivamente, obtém-se:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT \dots\dots\dots(2.7)$$

Supondo que a temperatura inicial seja suficientemente baixa, onde a conversão inicial possa ser considerada nula, e considerando que não existe reação entre 0 e  $T_0$ <sup>2</sup>, define-se uma função integral de conversão  $g(\alpha)$ :

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp(-E/RT) dT \dots\dots\dots(2.8)$$

Na literatura existem variadas formulações para a função integral de conversão. Os parâmetros envolvidos na expressão (2.8) podem ser obtidos experimentalmente.

Os métodos dinâmicos para estudo cinético se dividem em métodos diferenciais e integrais. Os métodos diferenciais partem da equação geral (2.6) e os integrais partem da sua forma integrada (2.8) (BROWN, 1988).

Ozawa (1965) salienta que muitos métodos propõem a obtenção de parâmetros cinéticos, por meio de termogravimetria, e podem ser classificados em duas categorias. Em ambas, as taxas de decomposição seguem a seguinte expressão:

$$-\frac{dw}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot w^n \dots\dots\dots(2.9)$$

sendo  $w$  a fração residual da massa da amostra e  $n$  a ordem de reação.

Na primeira categoria integram-se equações de taxa global de reação em função da temperatura, gerando relações que, com a inclusão de dados termoanalíticos, permitem a determinação dos parâmetros cinéticos. Na segunda categoria, mais comum, transformam-se as

equações de taxa global de reação para formas lineares, e então obtém-se os parâmetros cinéticos por regressão linear. Esses métodos são aplicáveis somente quando a decomposição for expressa pela equação (2.9).

Verificando que as reações complexas na prática tornam-se impossíveis de serem caracterizadas por caminhos triviais, estas são descritas em termos de pseudo-espécies ou espécies agrupadas. As concentrações absolutas não são importantes, assim, todas as espécies podem ser caracterizadas em termos de fração inicial ou final. Portanto, a base de todos os modelos de processos reativos de materiais complexos é a denominada reação pseudo unimolecular, cuja taxa de reação é descrita por:

$$\frac{dx}{dt} = -k \cdot f(x) \dots\dots\dots(2.10)$$

sendo, x a fração de material não reagido, podendo também ser representado por (1- $\alpha$ ); f(x) é uma função considerando a ordem de reação em relação à x; k representa um coeficiente de taxa de reação e, t, o tempo.

Seguindo esse modelo, são propostos distintos expedientes, cujas reações ocorrem em paralelo e/ou em série. A forma mais comum de f(x) é aquela para reações de pseudo ordem igual a um em relação à x, i.e.

$$f(x) = x \dots\dots\dots(2.11)$$

Para reações de pseudo ordem n em relação à x, tem-se:

$$f(x) = x^n \dots\dots\dots(2.12)$$

A escolha do mecanismo  $f(x)$  ou  $f(\alpha)$  é realizada de forma a melhor a ajustar o fenômeno a ser representado. Alguns modelos (métodos integrais) utilizam a função  $g(\alpha)$  que é a forma integrada da função de reação, descrita por:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} [f(\alpha)]^{-1} \dots\dots\dots(2.13)$$

Entre os denominados modelos cinéticos convencionais, a literatura apresenta modelos para reações de pseudo primeira ordem e pseudo ordem n aplicando a equação de Arrhenius e similares (Tabela 2.1) (VYAZOVKIN e WIGTHT, 1999).

**Tabela 2.1** – Modelos de Reação aplicados à decomposição de sólidos (VYAZOVKIN e WIGTHT, 1999).

Modelo de Reação	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Power Law	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Power Law	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Power Law	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Power Law	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
Difusão 1-D	$1/2\alpha^{-1}$	$\alpha^2$
Mampel (1ª ordem)	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
Avrami-Erofeev	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
Avrami-Erofeev	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeev	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Difusão 3D	$2(1 - \alpha)^{2/3} (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Contracting sphere	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
Contracting sphere	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
2ª ordem	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$

### 2.7.1 Modelo Unitário (“Unity Model”)

Este modelo assume que a taxa de perda de massa da amostra é dependente somente da constante de taxa, da massa de amostra remanescente ( $w$ ) e da temperatura (KÖK, 1993). Ele não incorpora nenhum modelo adicional, por isto, o nome de modelo unitário. Ele considera a reação de ordem um, e emprega o modelo de Arrhenius e nenhuma informação extra é adicionada.

Linearizando a equação (2.9) e assumindo ordem primeira obtém-se a expressão:

$$\log\left(\frac{dw}{dt} \frac{1}{w}\right) = \log A - \frac{E}{2,303RT} \dots\dots\dots(2.14)$$

A constante 2,303 é o fator de conversão do logaritmo natural para o decimal.

Assim, construindo um gráfico  $\log\left(\frac{dw}{dt} \frac{1}{w}\right)$  versus  $1/T$ , os parâmetros A e E podem ser obtidos através dos coeficientes linear e angular da reta ajustada.

### 2.7.2 Modelo de Coats e Redfern (1964)

Coats e Redfern (1964) desenvolveram um método integral que pode ser aplicado aos dados termogravimétricos, assumindo-se várias ordens de reação, por exemplo,  $n = 0; 1; 1/2, 2/3$  e  $3/2$ . Os autores partem de uma expansão assintótica para resolver a equação obtida por Kissinger em 1957 (que será analisada posteriormente), dada por:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{E} n(1-\alpha)^{n-1}\right] - \frac{E}{RT_m} \dots\dots\dots(2.15)$$

A temperatura  $T_m$  corresponde à temperatura em que ocorre a máxima liberação de energia ou degradação de massa. A equação integral correspondente se transforma em:

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp(-E/RT) \dots\dots\dots(2.16)$$

Tomando os logaritmos:

$$\ln g(\alpha) = \ln \frac{AR}{\beta E} + 2 \ln T + \ln \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(2.17)$$

Supondo que  $\ln(1-2RT/E)$  tende a zero para as condições do trabalho empregadas ( $E/RT > 20$ ), a equação pode ser escrita como:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(2.18)$$

A forma da equação utilizada para o estudo é:

$$\ln \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[ \frac{AE}{R\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \right] - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(2.19)$$

Deste modo, construindo o gráfico  $\ln \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$  versus  $1/T$  e determinando a ordem que realiza o melhor ajuste de uma reta, obtêm-se os parâmetros cinéticos A e E. Considerando ordem unitária, o modelo assume a seguinte expressão:

$$\ln \left[ -\frac{\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \right] - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(2.20)$$

### 2.7.3 Método ASTM E 1641 (Flynn e Wall, 1966)

A norma ASTM E 1641 para determinação de parâmetros cinéticos por meio de termogravimetria utiliza como base o método isoconversional integral proposto por Flynn e Wall (1966). Eles propuseram um método prático para determinação da energia de ativação a partir de dados termogravimétricos. Este método consiste em determinar a energia de ativação diretamente das curvas termogravimétricas, em várias razões de aquecimento.

A chamada razão termogravimétrica é dada pela expressão:

$$\frac{d\alpha}{dT} = (A/\beta) f(\alpha) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \dots\dots\dots(2.21)$$

sendo T a temperatura absoluta,  $\beta$  a taxa de aquecimento constante, A o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius, E a energia de ativação, R a constante universal dos gases e  $f(\alpha)$  uma função do grau de conversão (perda de massa).

Supondo que A,  $f(\alpha)$  e E sejam independentes da temperatura e que A e E sejam dependentes da conversão, então, separando as variáveis e integrando:

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = (A/\beta) \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT = (AE/\beta R) \left\{ \frac{e^{-E/RT}}{E/RT} + \int \frac{e^x}{x} dx \right\} \dots\dots\dots(2.22)$$

Expressando-a de outra forma:

$$F(\alpha) = (AE/\beta R) p(E/RT) \dots\dots\dots(2.23)$$

onde  $x = E/RT$ , chamado de energia de ativação condensada, e  $p(x)$  é chamado de temperatura integral. A temperatura integral não pode ser calculada exatamente e diferentes aproximações são realizadas para resolvê-la.

Modificando a equação (2.23) na forma logarítmica:

$$\log F(\alpha) = \log(AE/R) - \log \beta + \log p(E/RT) \dots\dots\dots(2.24)$$

Doyle (1961,1962) através de uma relação empírica encontrou uma aproximação, que deve ser utilizada quando  $28 < E/RT \leq 50$ , dada por:

$$\log p(E/RT) \cong -2,315 - 0,457E/RT \dots\dots\dots(2.25)$$

Então, a equação (2.24) pode ser escrita como:

$$\log F(\alpha) \cong \log AE/R - \log \beta - 2,315 - 0,457E/RT \dots\dots\dots(2.26)$$

Diferenciando a equação (2.26) para um grau de conversão constante resulta em:

$$\frac{\Delta \log \beta}{\Delta(1/T)} \cong \left( \frac{0,457}{R} \right) E \dots\dots\dots(2.27)$$

Isolando o parâmetro E:

$$E = -(R/b) \frac{\Delta \log(\beta)}{\Delta(1/T)} \dots\dots\dots(2.28)$$

A energia de ativação estimada pode ser calculada utilizando-se a equação (2.28). Calcula-se a inclinação da reta  $\Delta(\log \beta) / \Delta(1/T)$  e fixa-se o valor de 0,457/K para b na primeira iteração. Neste processo iterativo, utilizam-se valores tabelados para as iterações de b. Esses valores foram determinados e tabelados por Doyle (1961 e 1962) e estão compreendidos numa faixa de  $7 \leq E/RT \leq 60$ . Este procedimento deve ser repetido para outros valores de conversão ( $1 - \alpha$ ), testando, assim, a estabilidade de E em relação à  $\alpha$  e T.

Flynn (1983) salienta que os métodos isoconversionais têm sido amplamente adotados para o cálculo de energia de ativação a partir de experimentos termoanalíticos sob razão de aquecimento constante. Sua popularidade é devida, principalmente, à capacidade de fornecer energias de ativação de forma independente do mecanismo de reação.

A escolha de um mecanismo incorreto na relação entre a taxa e a conversão deve proporcionar valores grosseiros para  $E$ , uma vez que a temperatura e a fração de conversão variam simultaneamente em experimentos não-isotérmicos.

#### **2.7.4 “Model Free” (baseado na teoria de Vyazovkin)**

Em vários processos, a determinação da taxa de reação específica depende da conversão ( $\alpha$ ), da temperatura ( $T$ ) e do tempo ( $t$ ). A taxa de reação representada como função da conversão  $f(\alpha)$  mostra-se diferente para cada processo e o modelo de reação deve ser determinado através de trabalhos experimentais. Para reações simples, torna-se possível estimar  $f(\alpha)$  com a ordem  $n$  de reação. Para reações complexas, a função  $f(\alpha)$  mostra-se mais complicada e, geralmente, é desconhecida. Neste caso, o trabalho com ordem  $n$  pode gerar dados cinéticos imprecisos.

O emprego do modelo isoconversional integral “Model Free Kinetics”, com base na teoria de Vyazovkin (VYAZOVKIN, 1996; VYAZOVKIN e SBIRRAZZUOLI, 1997; VYAZOVKIN, 1999), permite obter informações cinéticas de reações complexas. Este modelo é baseado em técnicas isoconversionais para o cálculo da energia de ativação aparente, como função da conversão ( $\alpha$ ) da reação química.

O modelo tem como base a equação (2.3). As taxas globais de um processo de múltiplos passos podem ser representadas por meio da combinação de uma equação de único passo. Portanto, a equação (2.3) é representativa para todo o processo. Na prática, a taxa global do processo é aproximada pela combinação de poucas (normalmente duas ou três) taxas de equação e, cada uma delas influencia toda a região de temperatura e a extensão de reação (VYAZOVKIN, 2002).

Tomando como base a seqüência da equação (2.3) até a equação (2.8), e uma vez que  $E/2RT \gg 1$ , a temperatura integral pode ser aproximada por:

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \dots\dots\dots(2.29)$$

Substituindo esta aproximação na equação (2.8) e rearranjando na forma logarítmica chega-se à expressão:

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[ \frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{R} \frac{1}{T_\alpha} \dots\dots\dots(2.30)$$

Uma das principais vantagens deste método é a possibilidade de isolar a função  $g(\alpha)$  do coeficiente linear. A determinação desta função em processos complexos é difícil de ser determinada (VYAZOVKIN e WIGTH, 1999).

A equação (2.29) é definida como equação dinâmica, e é usada para a determinação da energia de ativação para todos os valores de conversão. Através da equação (2.30) e do valor da temperatura para uma determinada conversão, é possível construir-se um gráfico  $\ln(\beta/T_\alpha^2)$  versus  $1/T_\alpha$  e por regressão linear obter-se a energia de ativação. Com a escolha adequada de  $g(\alpha)$  é possível obter-se o fator pré-exponencial.

Crnkovic et al.(2007) desenvolveram um estudo cinético de uma das etapas do processo de oxidação de alguns óleos brasileiros, onde através do “Model Free” calcularam a energia de ativação na OBT. Com base na relação direta entre atraso de ignição e energia de ativação, este parâmetro cinético foi proposto como um modo de caracterizar qualitativamente diferentes combustíveis, complementarmente ao número de cetano.

## 2.8 Estudo Cinético através de Dados de Calorimetria

O princípio da avaliação cinética de um processo por calorimetria é que a variação de entalpia seja uma função da cinética do processo. As técnicas de DSC e DTA apresentam o mesmo princípio, no entanto, a calorimetria exploratória se mostra mais prática e precisa na avaliação quantitativa da entalpia (PEROSEVIC e RASKOVIC, 2000). Os fatores de calibração não são sensíveis às variações de temperatura e isto permite relacionar a área abaixo dos picos nas curvas de DSC de forma proporcional e direta às variações entálpicas do processo (LIEGLER e BITTNER, 1995). Uma grande vantagem da utilização da técnica de DSC é que, através dela, são obtidos tanto parâmetros termodinâmicos (entalpia de reação) como parâmetros cinéticos e que, ao contrário da TG, pode sempre ser utilizada nos estudos de reação, uma vez que todas as reações absorvem ou liberam energia.

Na literatura, existem alguns métodos para o cálculo dos parâmetros cinéticos aparentes exclusivamente a partir de dados de DSC. No entanto, os métodos utilizados com os dados de termogravimetria são também aplicáveis aos dados de calorimetria, alterando-se apenas a variação da massa pela variação de entalpia. Os métodos abordados pelo trabalho são: ordem unitária, Crane-Ellestein, Kissinger e Freeman e Carroll.

Para realizar um estudo cinético da oxidação do óleo, utilizando dados de calorimetria, é definida a chamada conversão entálpica ( $\alpha$ ) ao longo do tempo, dada pela seguinte expressão:

$$\alpha = \frac{H}{\Delta H} \dots\dots\dots(2.31)$$

Sendo H a entalpia liberada até um determinado momento e  $\Delta H$  representa a energia total envolvida em todo o intervalo:

$$\Delta H = \int \frac{dH}{dt} dt \dots\dots\dots(2.32)$$

A taxa de energia é diretamente proporcional à taxa de conversão, conforme mostrado na expressão:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H} \left( \frac{dH}{dt} \right) \dots\dots\dots(2.33)$$

### 2.8.1 Modelo Unitário (“Unity Model”)

Este modelo assume que a taxa de energia (dH/dt) ocorrida durante o processo é dependente somente da constante de taxa, da energia que ainda vai ser liberada (h) e da temperatura.

$$\frac{dH}{dt} = kh^n \dots\dots\dots(2.34)$$

Assumindo ordem um e aplicando a expressão de Arrhenius:

$$\left[ \left( \frac{dH}{dt} \right) \left( \frac{1}{h} \right) \right] = A \exp(-E / RT) \dots\dots\dots(2.35)$$

Linearizando a equação (2.35) obtém-se a expressão:

$$\log \left( \frac{dH}{dt} \frac{1}{h} \right) = \log A - \frac{E}{2,303RT} \dots\dots\dots(2.36)$$

Assim, construindo um gráfico  $\log \left( \frac{dH}{dt} \frac{1}{h} \right)$  versus  $1/T$ , os parâmetros A e E podem ser obtidos através dos coeficientes da reta ajustada.

## 2.8.2 Método de Kissinger

O método de Kissinger é um método isoconversional diferencial utilizado na obtenção de parâmetros cinéticos, tanto com as informações de variação de massa quanto de entalpia. O método utiliza pontos de inflexão da curva para a obtenção dos dados cinéticos.

Kissinger (1957) diferenciou a equação geral de velocidade (2.3) e chegou à seguinte expressão:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{E\beta}{RT^2} \frac{d\alpha}{dt} + A \exp(-E/RT) f'(\alpha) \frac{d\alpha}{dt} = \left[ \frac{E\beta}{RT^2} + A \exp(-E/RT) f'(\alpha) \right] \frac{d\alpha}{dt} \dots\dots\dots(2.37)$$

Particularizando a equação anterior no ponto de inflexão na temperatura  $T_m$  na qual ocorre a máxima liberação de energia ou degradação de massa, i.e.:  $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$ , obtém-se:

$$0 = \frac{E\beta}{RT_m^2} + A \exp(-E/RT_m) f'(\alpha_m) \dots\dots\dots(2.38)$$

Reordenando e aplicando a função logarítmica na expressão anterior, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + \ln\left[f'(\alpha_m) \frac{AR}{E}\right] \dots\dots\dots(2.39)$$

Com base na expressão acima, percebe-se que a conversão é utilizada de forma independente e não se torna necessário conhecer a ordem de reação para a obtenção da energia de ativação. Considerando a função mecanismo como sendo  $(1-\alpha)^n$ , e repetindo o processo matemático anterior e usando a taxa de aquecimento para obter a variação da conversão em função da temperatura:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) (1-\alpha)^n \dots\dots\dots(2.40)$$

Diferenciando a equação anterior, obtém-se:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) \frac{E}{RT^2} (1-\alpha)^n - \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) (1-\alpha)^{n-1} n \frac{d\alpha}{dT} \dots\dots\dots(2.41)$$

Realizando algumas manipulações algébricas:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) \frac{E}{RT^2} (1-\alpha) - \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) \frac{(1-\alpha)^n}{(1-\alpha)} n \frac{d\alpha}{dT} \dots\dots\dots(2.42)$$

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) (1-\alpha)^n \left[ \frac{E}{RT^2} - \frac{n}{(1-\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \right] \dots\dots\dots(2.43)$$

Substituindo a expressão (2.33) na expressão anterior, obtém-se:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{d\alpha}{dT} \left[ \frac{E}{RT^2} - \frac{n}{(1-\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \right] \dots\dots\dots(2.44)$$

Particularizando a expressão anterior no ponto de inflexão:

$$\frac{E}{RT_m^2} = \frac{n}{1-\alpha_m} \frac{d\alpha}{dT_m} \dots\dots\dots(2.45)$$

Para o cálculo da energia de ativação através da equação (2.38) é necessário conhecer a ordem de reação, uma vez que as demais variáveis são obtidas a partir dos dados experimentais.

Combinando a equação (2.40) com a (2.45) para  $\alpha_m$ , obtém-se:

$$\frac{E}{RT_m^2} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT_m) (1-\alpha_m)^n \frac{n}{1-\alpha_m} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT_m) n (1-\alpha_m)^{n-1} \dots\dots\dots(2.46)$$

Como para uma determinada ordem n,  $(1-\alpha_m)$  é constante, isolando  $\beta/T_m^2$  e aplicando logaritmos:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{E} n(1-\alpha)^{n-1}\right] - \frac{E}{RT_m} \dots\dots\dots(2.47)$$

Desta forma, representando num gráfico  $\ln(\beta/T_m^2)$  versus  $1/T_m$ , é possível obter a energia de ativação sem o conhecimento prévio do mecanismo de reação sempre quando seja de ordem n.

### 2.8.3 Método de Freeman-Carroll

O modelo desenvolvido por Freeman e Carroll (FREEMAN e CARROLL, 1958) é bastante utilizado na literatura para a análise cinética de diferentes reações químicas.

Partindo da equação (2.40) e tomando os logaritmos:

$$\ln\frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} = \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - n \ln(1-\alpha) \dots\dots\dots(2.48)$$

Diferenciando a equação (2.48) em relação à  $d\alpha/dt$ ,  $\alpha$  e T, obtém-se:

$$E \frac{dT}{RT^2} = d \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) - nd \ln(1-\alpha) \dots\dots\dots(2.49)$$

Integrando a equação (2.49):

$$-\frac{E}{R} \Delta(1/T) = \Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) - n \Delta \ln(1-\alpha) \dots\dots\dots(2.50)$$

Dividindo a equação (2.50) por  $\Delta \ln(1-\alpha)$ , obtém-se a expressão utilizada no estudo:

$$\frac{\Delta \ln \frac{d\alpha}{dt}}{\Delta \ln(1-\alpha)} = -\frac{E}{R} \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1-\alpha)} + n \dots\dots\dots(2.51)$$

Esta relação linear apresenta a energia de ativação como um gradiente e a ordem de reação estimada é o próprio coeficiente linear. Este método não determina diretamente o fator pré-exponencial.

#### 2.8.4 Método de Crane Ellerstein (1973)

Este modelo (CRANE et al., 1973) insere uma função mecanismo dependente da conversão  $(1-\alpha)^n$  na taxa de conversão:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1-\alpha)^n \dots\dots\dots(2.52)$$

Utilizando as expressões (2.32) e (2.33) e a relação  $\frac{dH}{dT} = \frac{dH}{dt} \frac{1}{\beta}$ , obtém-se:

$$\frac{dH}{dT} = A \left( \frac{\Delta H}{\beta} \right) \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n \dots\dots\dots(2.53)$$

Diferenciando a expressão anterior em relação à T, obtém-se:

$$\left[ \frac{\left( \frac{d^2 H}{dT^2} \right)}{\frac{dH}{dT}} \right] T^2 = \left[ \frac{E}{R} - \frac{nT^2}{(1-\alpha)\Delta H} \left( \frac{\Delta H}{dT} \right) \right] \dots\dots\dots(2.54)$$

Assim, a energia de ativação pode ser calculada pelo coeficiente linear do gráfico obtido no método.

## Capítulo 3

### Materiais e Métodos

Neste capítulo, são apresentados os dispositivos experimentais utilizados e a metodologia utilizada no trabalho. Resumidamente, os trabalhos experimentais se iniciam com o levantamento de algumas propriedades do óleo (densidade e viscosidade) e características composicionais (teor de enxofre, análises CHN e SARA). Em seguida, realizam-se ensaios de TG/DTA e DSC a fim de levantar dados a serem utilizados em modelos matemáticos com objetivo de obter dados cinéticos. A Figura 3.1 ilustra o fluxograma, incluindo todos os procedimentos do trabalho.

#### 3.1 Equipamentos

**Cromatógrafo a Gás** - modelo HP6890N, Agilent Technologies – Permite a determinação da distribuição por átomos de carbono na amostra de óleo, bem como o percentual de resíduo, aqui considerado como C20<sup>+</sup>.

**Viscosímetro e Densímetro** - Stabinger SVM3000 da Anton Parr - Permite a medição da viscosidade cinemática da amostra de óleo. Composto de uma célula de viscosidade e de densidade. O equipamento fornece os valores de viscosidade cinemática, viscosidade dinâmica e densidade em diferentes temperaturas, com a mesma amostra. Um único capilar cobre toda a faixa de viscosidade.

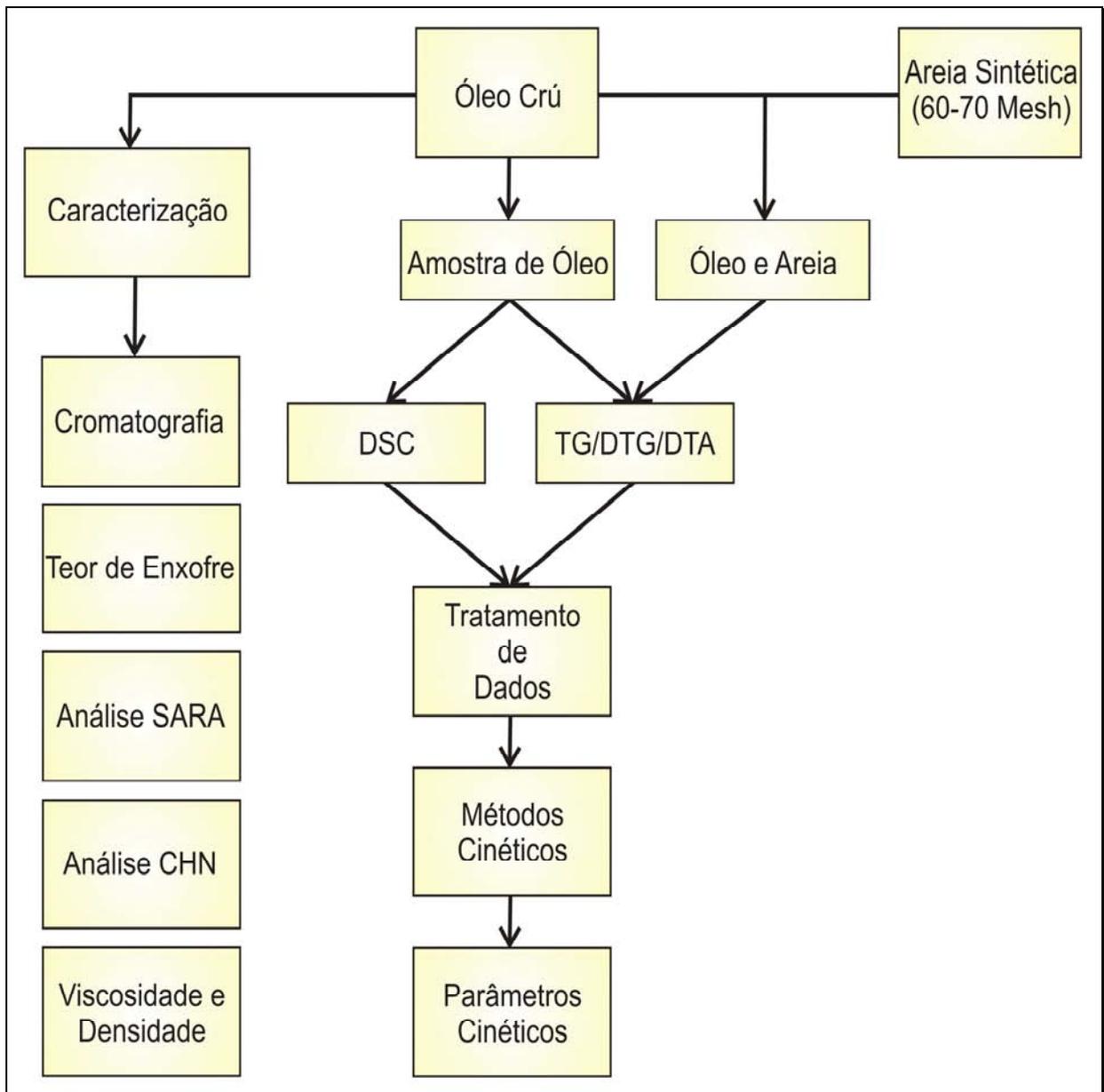
**Analizador de Teor de Enxofre** – LECO SC-432DR - Permite a quantificação do teor de enxofre total na amostra de óleo. Compreende uma balança automática, controladores de fluxo de oxigênio, tubos dissecantes, forno de combustão, detector infravermelho, microprocessador e impressora.

**Analizador C, H e N** – FISION EA 1110 - Realiza a análise elementar destes elementos, indicando a proporção mássica de cada um deles. Compreende controladores de fluxo de hélio (gás de arraste) e oxigênio (gás de combustão), um injetor automático, forno contendo tubo de combustão/redução, coluna cromatográfica de porapak PQS, detector de condutividade térmica e estação de tratamento de dados.

**Cromatógrafo a Fluido Supercrítico** - HP modelo G1205A, **Cromatógrafo de Camada Fina e Detetor HP de Ionização por Chama de Hidrogênio** (TLC-FID) - Iatroskan modelo MK6 e **Detetor ultravioleta-visível** - HP modelo 1050 - Permitem a separação e quantificação do teor de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos na amostra de óleo (Análise SARA).

**Analizador Termogravimétrico TGA e Diferencial DTA** - modelo SDTA851 da METTLER TOLEDO - Este modelo realiza experimentos de TG e DTA simultaneamente. Registra a variação de massa na razão de aquecimento e atmosfera empregadas e mede a variação da temperatura entre a amostra e uma referência. É constituído de um termopar que está localizado no suporte da cápsula onde é introduzida a amostra, um forno que alcança a temperatura de 1100°C, gás de purga com rotâmetros para controle de fluxo, sistema de detecção de massa e estação de tratamento de dados com “software” apropriado.

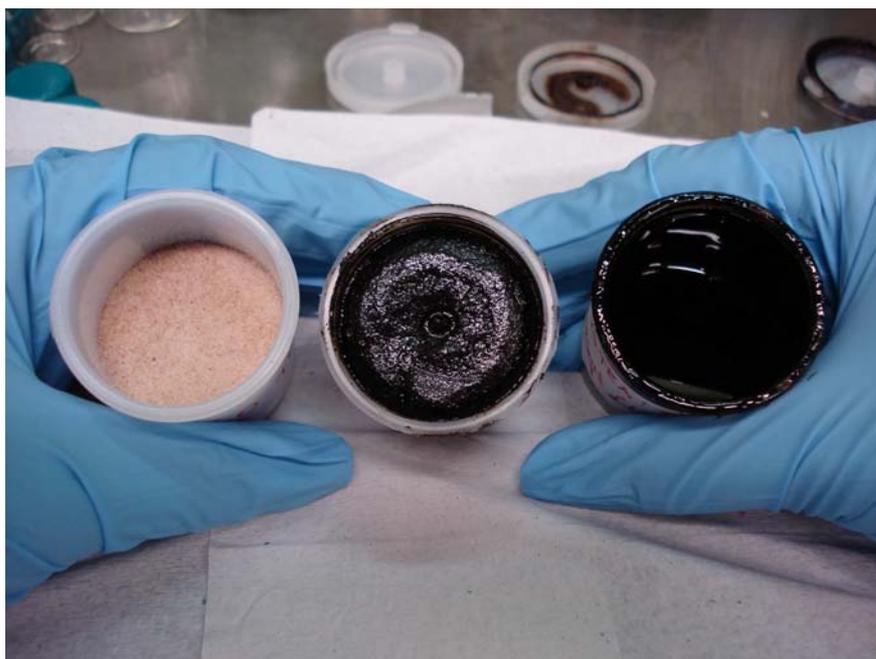
**Calorímetro Diferencial de Varredura** – modelo DSC 823 METTLER TOLEDO – Registra a energia necessária para estabelecer uma diferença de temperatura igual a zero entre a amostra e a referência contra o tempo ou a temperatura, quando tanto a amostra quanto a referência são submetidas a regimes idênticos de temperatura. Consiste em um forno onde é localizada uma célula que contém dois sensores: um para a amostra e outro para referência. Estes são purgados constantemente por um gás com o fluxo controlado por um rotâmetro e uma estação de tratamento de dados com “software” apropriado.



**Figura 3.1** – Fluxograma dos Procedimentos Gerais do Trabalho

### 3.2 Preparo das Amostras

Para os testes experimentais, disponibilizou-se de duas amostras diferentes: óleo e óleo adicionado à areia sintética. A primeira foi coletada de uma garrafa contendo o óleo morto sendo previamente homogeneizado sob leve aquecimento. O óleo é proveniente de um reservatório de óleo pesado localizado no Espírito Santo. A amostra de óleo é utilizada nos ensaios de caracterização e nos ensaios de TG, DTA e DCS. No caso da segunda amostra, preparou-se uma mistura na proporção de um quarto de óleo e três quartos de areia sintética com granulometria de 60-70 mesh (Figura 3.2). Esta preparação teve seus procedimentos norteados pela norma ASTM D2013-07. A adição de areia tem como objetivo incluir os efeitos de área superficial, como ocorre em reservatórios areníticos. Esta amostra foi utilizada apenas em ensaios de TG e DTA.



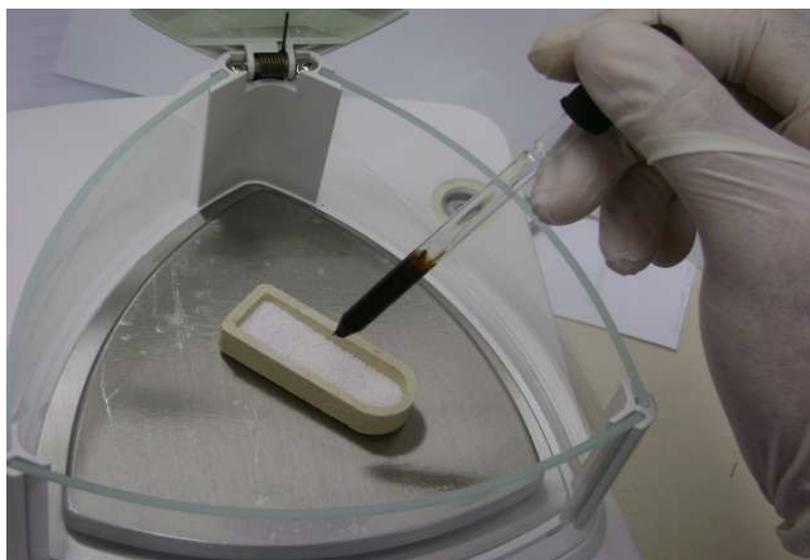
**Figura 3.2** – Amostras de areia sintética, areia com óleo e óleo

### 3.3 Caracterização do Óleo

#### 3.3.1 Determinação do Teor de Enxofre

Para este experimento, utilizou-se o método da determinação de enxofre pelo método de alta temperatura, baseado na norma ASTM D 1552-03, e seguiu-se o padrão de execução (PE-3E-00100-B) elaborado pelo Cenpes/Petrobras.

Uma amostra de óleo é pesada na barca de cerâmica especial (Figura 3.3) forrada e coberta com óxido de alumínio (COM-AID) de forma a proteger a cerâmica porosa e evitar projeção da amostra, respectivamente. O sistema é introduzido no forno de combustão a 1350°C, em uma atmosfera de oxigênio. O enxofre presente é queimado para SO<sub>2</sub>, medido em um detector de infravermelho, depois removido através de armadilhas. Um microprocessador calcula, a partir da massa da amostra pesada e do sinal de integração do detector, a percentagem de enxofre. Os ensaios são repetidos de forma a verificar a repetibilidade e a reprodutibilidade dos resultados. A Figura 3.4 mostra o analisador utilizado nesta etapa.



**Figura 3.3** – Barca de cerâmica forrada por COM-AID



**Figura 3.4** - Analisador de Teor de Enxofre, LECO SC-432DR

### 3.3.2 Análise CHN

Para este experimento, utilizou-se a norma ASTM D 5291-02. A amostra de óleo pesada é inserida no suporte de estanho (Figura 3.5). O estanho em contato com a atmosfera oxidante dispara uma reação fortemente exotérmica. A temperatura pode alcançar 1800°C causando, instantaneamente, a combustão da amostra. Na reação de combustão todo o carbono contido na amostra é convertido em CO<sub>2</sub>, o nitrogênio em NO<sub>x</sub> e o hidrogênio em H<sub>2</sub>O. Essa combustão ocorre de forma completa, pois a mistura de gases passa, ainda, através de um tubo de quartzo recheado com diferentes óxidos metálicos e cobre metálico (Figura 3.6). Este recheio tem como objetivo melhorar a oxidação da amostra, reter compostos halogenados e sulfurados (quando não se deseja quantificar enxofre). O cobre metálico usado no tubo serve para promover uma reação de redução dos óxidos de nitrogênio formados (NO<sub>x</sub>) e reter o excesso de oxigênio que não foi consumido na combustão.

Os produtos de combustão formados são levados pelo gás de arraste (hélio) que seguem do tubo até a coluna de separação, que é do tipo porapak PQS, onde ocorre a separação cromatográfica. Daí os gases chegam na seguinte ordem até o detector de condutividade térmica:  $N_2$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ . As percentagens em massa de cada elemento são obtidas através da área de cada pico gerado e integrado no cromatograma em função da massa inicial de amostra injetada. O equipamento utilizado nesta etapa está mostrado na Figura 3.7.



**Figura 3.5** – Suporte de estanho para análise CHN



**Figura 3.6** – Tubo de quartzo com recheio químico para análise CHN



**Figura 3.7** - Analisador de C, H e N, FISION EA 1110

### 3.3.3 Análise SARA

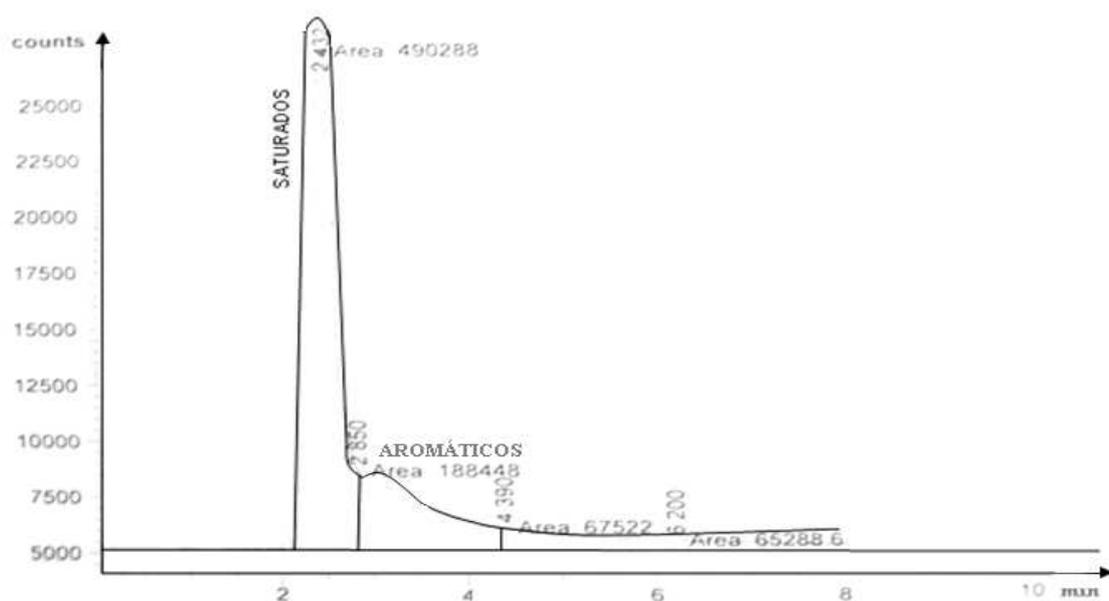
A análise SARA é realizada em duas etapas: a primeira é realizada na parte leve de uma amostra de óleo; e, a segunda é realizada na parte pesada de uma nova amostra de óleo. Depois de feita a ponderação dos resultados dos dois testes, a composição química do petróleo é fornecida em teor total de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Os testes envolvidos nesta análise tiveram alguns procedimentos norteados pelas normas ASTM D 6560 e D 5186. O procedimento experimental do TLC-FID seguiu o padrão de execução Cenes PE-3CE-00338-0. A metodologia empregada inclui o fracionamento da amostra e o uso de duas técnicas cromatográficas: CFS (Cromatografia em Fluido Supercrítico) e TLC (“Thin Layer Chromatograph”) ou CCF (Cromatografia em Camada Fina).

Na primeira etapa, realiza-se uma amostragem da massa de óleo que, em seguida, é solubilizada em dissulfeto de carbono ( $CS_2$ ). Esta solução passa por um processo de extração utilizando um cartucho de sílica, onde o  $CS_2$  arrasta os leves enquanto a parte pesada fica retida no cartucho de sílica (os compostos polares são retidos e os apolares liberados). Transfere-se a solução de saída da extração (com maior presença de saturados e aromáticos) para o injetor

automático nas condições cromatográficas e de detecção adequadas. Injeta-se a amostra no cromatógrafo CFS (Figura 3.8). O programa do equipamento calcula as proporções dos componentes SARA a partir da área de cada pico detectado no cromatograma gerado (Figura 3.9).



**Figura 3.8** – Cromatógrafo CFS HP, modelo G1205A



**Figura 3.9** – Cromatograma da parte leve da amostra de óleo gerado por CFS

Na segunda etapa, realiza-se outra amostragem do óleo, que é submetida ao ambiente de nitrogênio, para retirada dos leves, e, em seguida, o resíduo é analisado por cromatografia de camada fina (TLC) para identificação dos compostos SARA (com maior presença de resinas e asfaltenos), através do detetor de ionização de chama de hidrogênio (FID). O resíduo é pesado, diluído em clorofórmio e filtrado em Millex. Com o auxílio do injetor (Figura 3.10), injeta-se a amostra nos bastões ativados (Figura 3.11).



**Figura 3.10**– Injeção automática da amostra nos bastões



**Figura 3.11**– Bastões de sílica na grade de sustentação

Os bastões são transferidos para o tanque de umidade constante (contendo ao fundo uma solução de ácido sulfúrico 35,8 %) por dez minutos (Figura 3.12). Em seguida, mergulham-se os bastões numa série de tanques de solventes (Figura 3.13) e levam-se à estufa para evaporação do solvente, quando necessário. A seqüência dos solventes é: hexano, tolueno e diclorometano/metanol. No primeiro são carregados os saturados, no segundo os aromáticos, e no terceiro são percolados parte dos polares (resinas) e asfaltenos (bem mais polares). Realiza-se a queima dos bastões no analisador TLC-FID (Figura 3.14) por chama que processa o cromatograma (Figura 3.15), onde cada componente SARA apresenta sua respectiva área sobre pico. O ensaio é realizado mais de uma vez para observar a repetibilidade e a reprodutibilidade dos resultados.



**Figura 3.12** – Tanque de umidade constante com os bastões de sílica



**Figura 3.13** – Suporte com os bastões inseridos em tanque de solvente



Figura 3.14 – Equipamento de TLC-FID

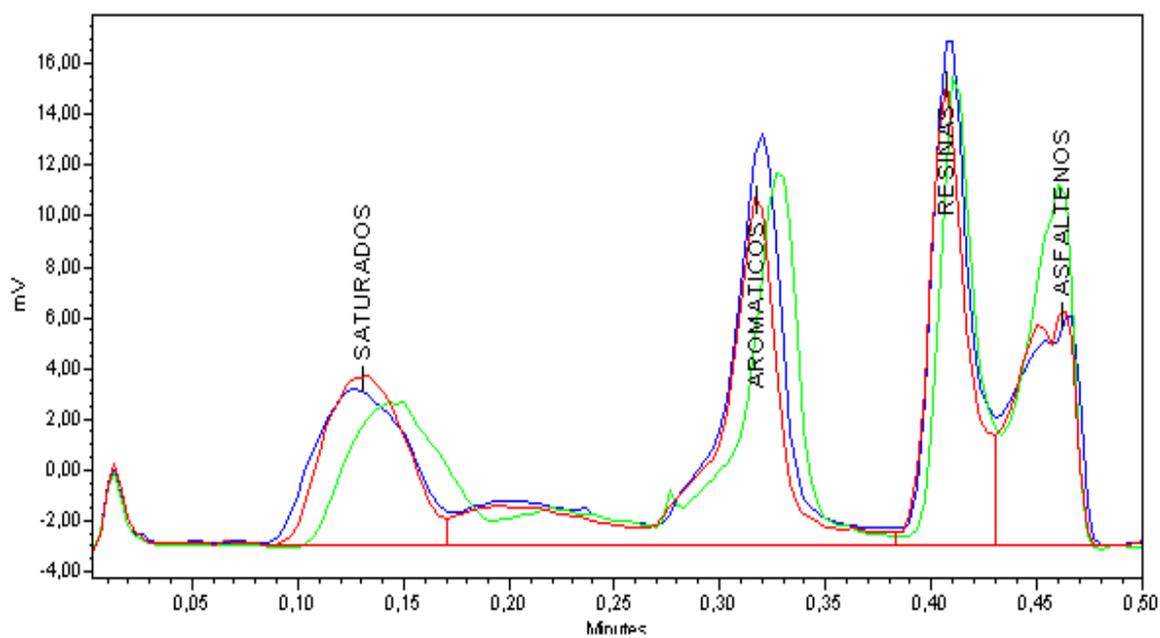


Figura 3.15 – Cromatograma da parte pesada da amostra obtido por TLC-FID

### 3.3.4 Cromatografia Gasosa

Para este teste, utilizaram-se ar sintético, nitrogênio e hidrogênio (grau cromatográfico). Todos os gases utilizados foram de alta pureza e livres de contaminantes que afetem a estabilidade do detetor. Em um frasco, previamente pesado, pesa-se uma amostra de óleo (1,0013 g) e adiciona-se uma pequena quantidade de iso-octano (0,0146 g) que é o padrão interno utilizado por se tratar de óleo pesado. Injeta-se 1,0  $\mu\text{L}$  desta solução no cromatógrafo (Figura 3.16) que, a partir do cromatograma gerado, é calculada a distribuição dos grupos de hidrocarbonetos presentes na amostra.



**Figura 3.16** - Cromatógrafo a Gás, modelo HP6890N, Agilent Technologies

### 3.3.5 Medição de Densidade e Viscosidade

O procedimento experimental foi realizado segundo os procedimentos da norma ASTM D7042-04. A célula de medida do equipamento consiste num par de cilindros concêntricos rotativos e um tubo U oscilante. O equipamento utilizado (Figura 3.17) é bastante prático, onde os resultados de densidade e viscosidade, para diferentes temperaturas, são obtidos para uma única amostragem em um único teste.



**Figura 3.17** - Viscosímetro e Densímetro, Stabinger SVM3000 da Anton Parr

### 3.4 Ensaios de Termoanálise (TG/DTA e DSC)

#### 3.4.1 Matérias-Primas

Para os testes de TG, DTA e DSC, utilizaram-se cilindros de gases especiais da White Martins para padrão primário ar sintético ( $20 \pm 0,5$ ) % de oxigênio e ( $80 \pm 0,5$ ) % de nitrogênio. Para os experimentos de TG/DTA utilizaram-se duas amostras: óleo e óleo com areia. Nos experimentos de DSC foram realizados somente em amostras de óleo. Esta opção se baseia no fato de que, com os estudos calorimétricos, pretende-se avaliar a variação de entalpia envolvida na oxidação do óleo. Deste modo, a areia não alteraria o saldo energético envolvido, uma vez que sílica apresenta estabilidade térmica no intervalo de temperatura estudado.

#### 3.4.2 Suporte da Amostra

Para a realização dos experimentos de TG/DTA, utilizaram-se suportes de amostra de platina com volume de 70  $\mu\text{L}$  (Figura 3.18). Esta opção se baseou no fato da possibilidade da reutilização das mesmas, sendo apenas necessária a sua exposição à chama oxidante para a eliminação do material residual. Para a realização dos experimentos de DSC, utilizaram-se suportes altos de alumina com volume de 160  $\mu\text{L}$  (Figura 3.19). Esta opção buscou evitar projeções da amostra no equipamento.



**Figura 3.18** – Suporte de platina com óleo para análise TG/DTA



**Figura 3.19** – Suporte de alumina para análise DSC

### **3.4.3 Determinação da Massa de Ensaio**

Um procedimento preliminar foi realizado para a escolha da massa de amostra adequada para os experimentos de TG/DTA e de DSC. Esta etapa tem por objetivo a preservação dos equipamentos envolvidos e a determinação de uma massa base para todos os ensaios. Na literatura, encontram-se trabalhos que empregam diferentes massas, variando de 3 a 50 mg.

Para os experimentos de TG/DTA, testou-se, inicialmente, uma massa de 10 mg de óleo a uma razão de aquecimento de 20 °C/min e vazão de gás de arraste (ar sintético) de 100 mL/min. Observou-se, nestas condições, muita projeção de material e optou-se por diminuir a massa de ensaio. Após a repetição dos mesmos procedimentos, optou-se por utilizar uma massa base de 8,0 mg de amostra, pois se mostrou a melhor relação entre pouca projeção e representatividade.

Para os experimentos de DSC, testou-se inicialmente uma massa de 10 mg de óleo utilizando cadinho baixo e observou-se projeção da amostra. Em seguida, utilizou-se a mesma massa com cadinho alto e a projeção continuou. Testou-se a massa de 8 mg, que também apresentou o mesmo problema. Após estas tentativas, optou-se por utilizar uma massa base de 5,0 mg de amostra.

#### 3.4.4 Parâmetros Operacionais

As condições de operação de um equipamento termoanalítico devem assegurar a sua estabilidade e a repetibilidade dos resultados. A escolha dos parâmetros operacionais deve estar de acordo com os objetivos dos experimentos.

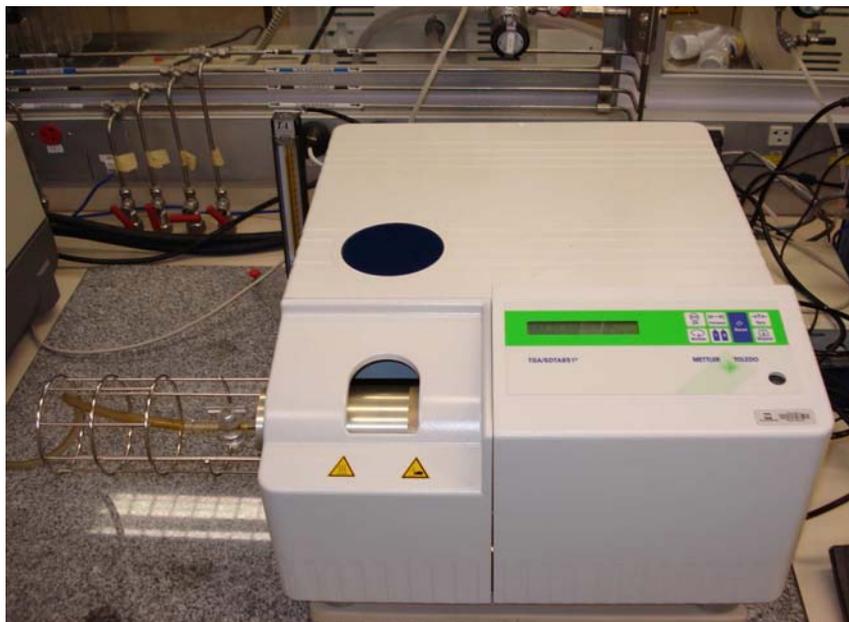
A atmosfera experimental escolhida foi a de ar sintético, uma vez que o estudo foca as reações de oxidação e, para isto, torna-se necessária uma atmosfera oxidante. Além do mais, a maioria dos projetos CIS utiliza esta matéria-prima amplamente disponível para a injeção.

A escolha da vazão do gás de arraste na TG/DTA foi fixada com base em muitos trabalhos publicados na literatura, os quais adotam vazões entre 50 a 100 mL/min. Assim, optou-se pela operação na vazão total recomendada pelo fabricante do equipamento que é de 100 mL/min, sendo que 80 mL/min corresponde ao gás de reação (ar sintético) e 20 mL/min ao gás de proteção (nitrogênio).

Nos experimentos de DSC operou-se em vazões recomendadas pelo fabricante do equipamento. Foi adotada uma vazão de ar sintético de 50 mL/min e vazão de gás de proteção de 140 mL/min.

No equipamento de TG/DTA utilizado, o gás de proteção entra em contato com a amostra, assim, a concentração de oxigênio é diluída de 20 para 16%. No equipamento de DSC, o gás de proteção não entra em contato com a amostra.

Para o desenvolvimento de um estudo cinético, através dos métodos cinéticos não-isotérmicos isoconversionais, torna-se necessária a realização dos experimentos em diferentes razões de aquecimento. Neste trabalho, optou-se por trabalhar em razões de 5, 10, 15 e 20 °C/min. As Figuras 3.20 e 3.21 mostram, respectivamente, os equipamentos de TG/DTA e de DSC utilizados.



**Figura 3.20** - Analisador TGA/DTA, METTLER TOLEDO



**Figura 3.21** – Analisador DSC, METTLER TOLEDO

### **3.4.5 Procedimento Experimental na TG/DTA**

Aplica-se a seguinte seqüência operacional na condução dos experimentos de TG/DTA:

- 1) Calibra-se o equipamento com os metais índio e alumínio e o sal oxalato de cálcio;
- 2) Insere-se o suporte de amostra vazio dentro do forno da balança TG;
- 3) Aguarda-se a estabilização para ajuste da balança (sem o gás de purga e com o gás de proteção);
- 4) Tara-se a cápsula;
- 5) Retira-se o suporte da amostra;
- 6) Adiciona-se a massa desejada de amostra na cápsula, que é pesada no próprio instrumento;
- 7) Insere-se o suporte contendo a amostra dentro da balança TG e fecha-se o forno;
- 8) Programa-se o aquecimento do forno da temperatura ambiente até 600 °C na razão de aquecimento desejada. Para cada taxa de aquecimento, realiza-se um branco para descontar de cada análise contendo amostra.

### **3.4.6 Procedimento Experimental na DSC**

Aplica-se a seguinte seqüência operacional na condução dos experimentos de DSC:

- 1) Realiza-se a calibração total do equipamento com os metais índio, zinco e alumínio;
- 2) Cria-se um método no software do equipamento alimentando-se dados de vazão de ar, faixa de temperatura, tipo de suporte e taxa de aquecimento;
- 3) Pesa-se a amostra em balança analítica dentro do suporte de massa previamente descontada;
- 4) Informa-se ao programa a massa pesada;
- 5) Inicia-se a análise.

### 3.4.7 Condições Analíticas TG/DTA e DSC

Os ensaios de TG/DTA e DSC foram realizados como descrito nas tabelas a seguir:

**Tabela 3.1 – Condições Termoanalíticas TG/ DTA**

<b>Amostras</b>	Óleo / Óleo com areia
<b>Massa Base de Amostra</b>	8,0 mg
<b>Cadinho</b>	Platina de 70 uL
<b>Taxas de Aquecimento</b>	5, 10, 15 e 20 °C/min
<b>Vazão de Ar</b>	80 mL/min
<b>Vazão de N<sub>2</sub></b>	20 mL/min
<b>Faixa de Temperatura</b>	Ambiente até 600°C

**Tabela 3.2 – Condições Termoanalíticas DSC**

<b>Amostras</b>	Óleo
<b>Massa Base de Amostra</b>	5,0 mg
<b>Cadinho</b>	Alumina de 160 uL
<b>Taxas de Aquecimento</b>	5, 10, 15 e 20 °C/min
<b>Vazão de Ar</b>	50 mL/min
<b>Vazão de N<sub>2</sub></b>	140 mL/min
<b>Faixa de Temperatura</b>	Ambiente até 600°C

Todos os experimentos foram realizados em duplicatas de forma a verificar a repetibilidade dos resultados.

## **Capítulo 4**

### **Tratamento de Dados e Discussão dos Resultados**

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos na etapa experimental e o tratamento dos dados de TG/DTA e DSC realizado a fim de conduzir o estudo cinético da oxidação do óleo. As discussões dos resultados são realizadas no sentido dos seus impactos e significados no processo de recuperação CIS.

#### **4.1 Resultados e Discussões**

##### **4.1.1 Caracterização do Óleo**

As propriedades obtidas a partir das análises do óleo estão mostradas na Tabela 4.1. A densidade do óleo (12,83°API) e sua alta viscosidade, em condições de reservatório, são típicas de óleos extra-pesados e que, dependendo da permeabilidade do meio poroso, pode implicar em grandes dificuldades de escoamento durante a recuperação convencional.

Quanto ao teor de enxofre, o óleo é caracterizado como de baixo teor (BTE, <1% m/m), apresentando um valor de 0,39. O teor de enxofre se mostra importante na escolha dos materiais anti-corrosivos e no dimensionamento dos depuradores para a corrente gasosa. Quanto ao teor de nitrogênio, o óleo é classificado como de alto teor (>0,25% m/m), com um valor de 0,4 % m/m.

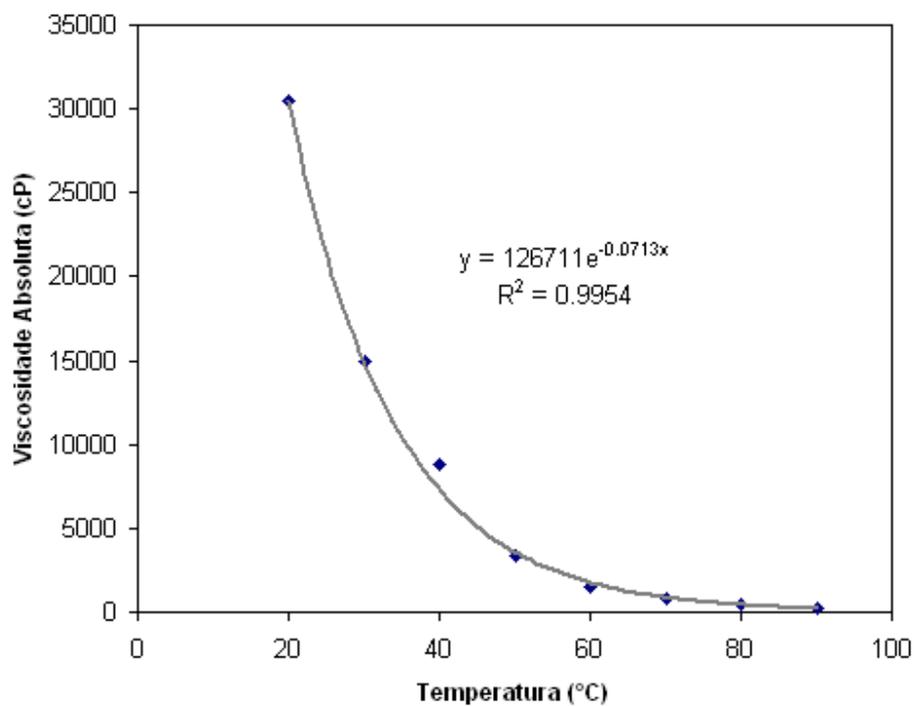
Os dados de viscosidade absoluta (dinâmica) e densidade medidos em algumas temperaturas estão mostrados na Tabela 4.2. O comportamento da redução exponencial da viscosidade do óleo com a temperatura pode ser observado na curva de tendência apresentada na Figura 4.1. O teor original de 17% de água (BSW) da amostra foi medido por teste de Karl-Fisher.

**Tabela 4.1 – Propriedades do Óleo**

<b>Propriedades</b>	<b>Óleo Estudado</b>
°API	12,83
Viscosidade (cP) @ 80°C	440
< C <sub>20+</sub> (% m/m)	12,24
BSW (%)	17
Saturados (%m/m)	41,5
Aromáticos (%m/m)	27,9
Resina (%m/m)	26,9
Asfaltenos (%m/m)	3,7
Teor de S (%m/m)	0,39
C (%m/m)	75,4
H (%m/m)	11,2
N (%m/m)	0,4

**Tabela 4.2 – Viscosidade absoluta e densidade conforme temperatura**

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Viscosidade (cP)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
90	235	0,9409
80	440	0,9460
70	754	0,9527
60	1508	0,9586
50	3370	0,964
40	8861	0,9692
30	14929	0,9746
20	30456	0,9806



**Figura 4.1-** Comportamento Térmico da Viscosidade do Óleo Morto

Os resultados da cromatografia gasosa (Tabela 4.3) revelam uma alta concentração (84,76%) de componentes de cadeias com número de carbonos maior que vinte e uma baixa concentração de componentes mais leves. O cromatógrafo utilizado possui este limite de detecção até C<sub>20</sub><sup>+</sup>, o que traz algumas dificuldades para uma simulação composicional convencional, uma vez que este pseudo-componente representa grande parte do óleo e o erro na estimativa de suas propriedades (propriedades críticas de estado, fator acêntrico, peso molecular e outras) agregaria mais incertezas aos resultados.

**Tabela 4.3** – Distribuição dos Componentes em Cromatografia Gasosa

Componente	% massa
C <sub>3</sub>	0,01
iC <sub>4</sub>	0
C <sub>4</sub>	0,01
iC <sub>5</sub>	0,01
C <sub>5</sub>	0,01
C <sub>6</sub>	0,04
C <sub>7</sub>	0,16
C <sub>8</sub>	0,21
C <sub>9</sub>	0,21
C <sub>10</sub>	0,23
C <sub>11</sub>	0,59
C <sub>12</sub>	0,75
C <sub>13</sub>	1,33
C <sub>14</sub>	1,19
C <sub>15</sub>	1,74
C <sub>16</sub>	2,29
C <sub>17</sub>	2,82
C <sub>18</sub>	1,69
C <sub>19</sub>	1,94
C <sub>20</sub> <sup>+</sup>	84,76

A análise SARA (Tabela 4.1) mostra uma maior fração (41,5% m/m) de saturados, o que implica em uma contribuição significativa para o comportamento oxidativo da amostra. Neste grupo, estão incluídos os alcanos lineares, ramificados ou cíclicos. Esta fração representa a parte do óleo mais reativa ao oxigênio relativa à região de OB. Os saturados mais leves são vaporizados para a fase gasosa mais rapidamente do que os aromáticos voláteis e mostram-se mais suscetíveis às reações de OB. Isto mostra, também, que estes compostos contribuem de forma significativa na capacidade de ignição do óleo, funcionando como a fração de ignição deste. Eles são responsáveis por grande parte da massa degradada até o final da região de OB e pouco contribuem para as reações da fase óleo durante a OAT (KÖK et al, 1998). Freitag e Vercoczy (2005) apontam que possivelmente a energia mínima da auto-ignição do óleo venha da OB dos saturados na fase gasosa e que os testes de ARC podem se mostrar falhos nessas observações.

Os saturados apresentam um comportamento oxidativo diferente das demais frações: quando isolados não reagem na mesma taxa quando juntos às resinas e aromáticos (FREITAG e VERKOCZY, 2003, BAMFORD e TIPPER, 1980). A presença de aromáticos e resinas promove

a redução da taxa de oxidação dos saturados. Isto faz que a previsão experimental da contribuição deste grupo ao processo global seja realizada na presença dos outros grupos. Os saturados apresentam uma taxa de oxidação na OBT caracterizada por um período de indução (pouco consumo de oxigênio) seguido por um rápido aumento no consumo de oxigênio. Na região de OBT, grande parte da energia liberada se deve à oxidação dos saturados. Em altas temperaturas, resinas e asfaltenos podem gerar saturados adicionais ao processo (KÖK e KARACAN, 2000).

A análise apresenta uma fração de 27,5% de aromáticos. Nesta classe, incluem-se os tiofenos e benzo-homólogos. A amostra apresenta 26,9% de resinas. Nesta classe, incluem-se compostos polares com heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre. São estruturalmente similares aos asfaltenos, mas apresentam moléculas mais simples e de menor peso molecular. Estas frações intermediárias (aromáticos e resinas) representam, juntas, 54,4% da amostra e devem contribuir em grande peso no comportamento oxidativo da amostra, favorecendo a reatividade e a ignição do óleo.

Saffar et al. (2001) apontam em seus estudos uma similaridade quanto ao comportamento oxidativo entre os aromáticos e as resinas, onde ambas as frações mostram picos de temperaturas reduzidos na região de OBT e picos maiores na de OAT. Isto possibilita um agrupamento destas frações na representação química da amostra e reforçam a hipótese da formação de resinas na reação entre aromáticos e oxigênio. Kök e Karacan (2000), em estudos do comportamento oxidativo em diferentes óleos, apontam comportamentos extremos entre saturados e asfaltenos e um comportamento intermediário das resinas e aromáticos. Dessa forma, os aromáticos, as resinas e os asfaltenos apresentam maior reatividade na região de OAT, enquanto os saturados apresentam na região de OBT.

A amostra apresenta uma fração de 3,7% de asfaltenos. Esta é a parte mais resistente do óleo, pois o oxigênio não a afeta significativamente até que altas temperaturas sejam atingidas. Este grupo engloba estruturas complexas, mais polares que as resinas, de alto peso molecular, de alta aromaticidade, ricos em heteroátomos e organometálicos de níquel, vanádio e ferro (ASKE, 2002). Os asfaltenos, usualmente, estão presentes nos modelos de OBT como um produto nas reações de adição de oxigênio e não como um reagente da oxidação e apresentaram, através de

estudos de PDSC, comportamento oxidativo (intervalos de OBT e OAT, perda de massa, temperatura de pico) similar aos aromáticos e resinas (FREITAG e VERKOCZY, 2003). Em OAT, os asfaltenos contribuem, em grande parte, para a evolução do processo em termos de fluxo de calor e sustentação da continuidade da combustão (KÖK e KARACAN, 2000). Verkoczy (1993) mostrou experimentalmente que os grupos que contribuem para a formação do coque são os asfaltenos e as resinas, com pouca participação dos aromáticos e nenhuma dos saturados. É atribuído às resinas e asfaltenos o importante papel de geração de combustível (coque) durante o processo da combustão. O óleo estudado apresenta 30,6 % em peso destes dois componentes, o que deve favorecer a sustentação da combustão.

Muitos autores (FREITAG e VERKOCZY, 2005, FREITAG E EXELBY, 2006 e REN et al., 2005) vêm examinando a classificação SARA para representar quimicamente as diversas reações da CIS (OBT, OBT e DC). Esta modelagem traz algumas vantagens para o estudo cinético de oxidação do óleo. As frações SARA são quantificadas, separadas, seguindo padrão ASTM, e analisadas cineticamente de forma a gerar dados das reações individuais e suas contribuições para os diferentes regimes de temperatura. A estimativa das propriedades críticas dos componentes é importante para a simulação numérica porque os cálculos da maioria das outras propriedades baseiam-se em correlações que as utilizam. Por isto, apresenta-se a Tabela 4.4, onde estão apresentadas a temperatura crítica (Tc) e pressão crítica (Pc) estimadas por Marin (2007) para as frações SARA em seus estudos de simulação. As propriedades críticas foram geradas por correlação utilizando os valores de peso molecular e densidade dos componentes.

**Tabela 4.4-** Propriedades críticas estimadas para as frações SARA (MARÍN, 2007).

<b>Frações</b>	<b>Peso Molecular Médio</b>	<b>Densidade</b>	<b>Tc (°C)</b>	<b>Pc (atm)</b>
<b>Saturados</b>	381	0,885	592,77	9,208
<b>Aromáticos</b>	408	0,998	686,07	10,571
<b>Resinas</b>	947	1,037	849,76	4,634
<b>Asfaltenos</b>	2005	1,203	1125,63	2,497

#### 4.1.2 Estudo Termoanalítico (TG/DTG/DTA e DSC)

O comportamento termo-oxidativo das amostras, representado através da evolução da perda de massa de óleo, pode ser observado nas curvas das Figuras 4.2 a 4.5. Nelas estão apresentadas as curvas de TG/DTG e DTA, para as amostras de óleo e óleo com areia, caracterizadas, seqüencialmente, nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min. Na curva de DTG (curva rosa, gráficos a, b), os picos representam pontos com alta taxa de degradação de material. As oscilações observadas na curva de DTG representam aumentos na taxa de degradação do óleo. Na curva de DTA (gráficos c, d), os picos no sentido ascendente representam fenômenos com saldo exotérmico enquanto os picos descendentes correspondem a eventos endotérmicos.

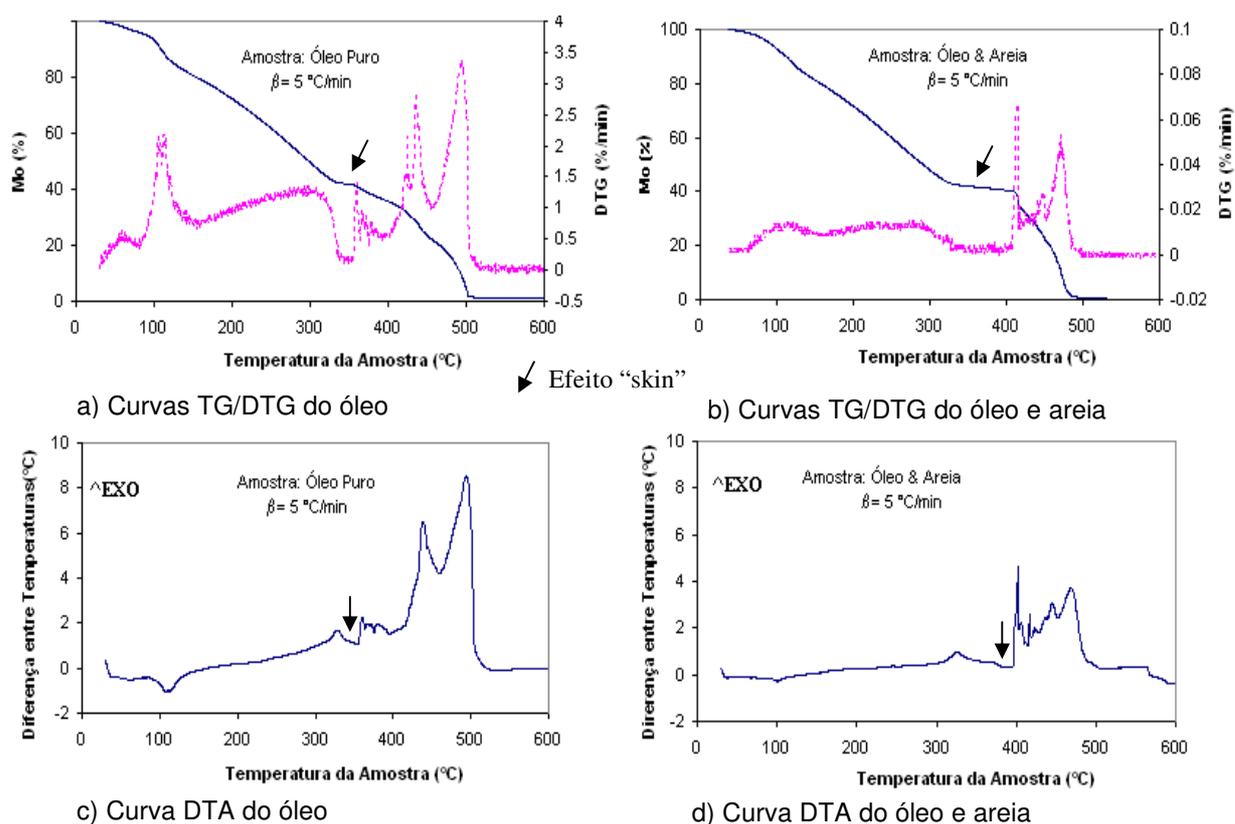
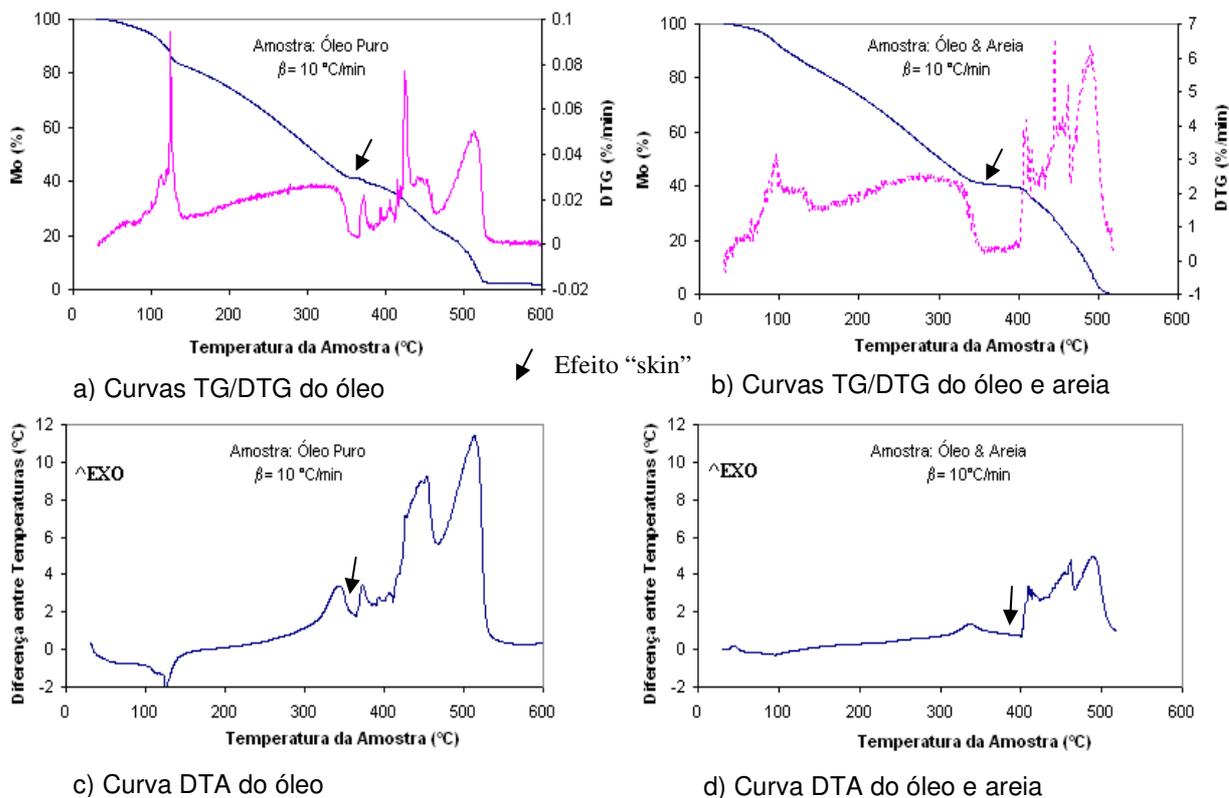


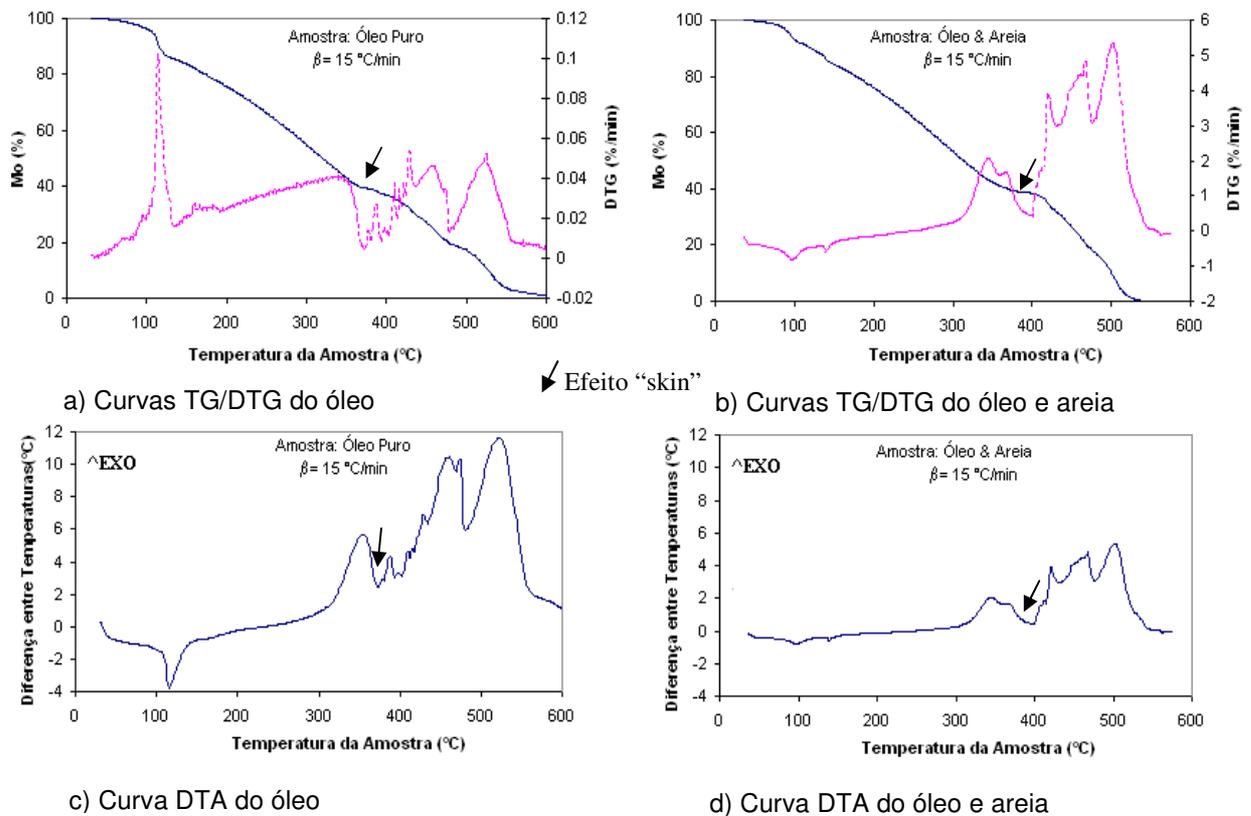
Figura 4.2 – Curvas termoanalíticas em taxa de aquecimento de 5 °C/min



**Figura 4.3** – Curvas termoanalíticas em taxa de aquecimento de 10 °C/min

Todas as curvas de TG obtidas das amostras analisadas mostraram-se típicas de degradação de materiais com a formação de intermediários instáveis (BROWN, 1988).

O processo de reação se instala logo nas temperaturas iniciais do experimento, assim que a corrente de oxigênio entra em contato com o óleo e se finda em torno de 520 °C. As curvas de TG (curvas azuis) apresentam, de maneira geral, duas fases de taxa degradativa intercaladas por uma região estabilizada. A primeira fase engloba uma taxa inicial leve de degradação até temperatura de 100 °C e depois inicia uma degradação a taxa moderada até 320 °C. A partir desta temperatura, observa-se um platô tanto na curva de TG como na DTG, decorrente da estabilização da perda de massa, se mostrando mais estendido na amostra de óleo com areia. Ao final deste fenômeno, inicia-se a segunda fase com a taxa média de degradação mais acentuada. Este comportamento geral, sem levar em conta os valores exatos de temperatura, é observado para as curvas obtidas para as outras taxas de aquecimento.



**Figura 4.4** – Curvas termoanalíticas em taxa de aquecimento 15 °C/min

Nas curvas de DTA, o primeiro vale observado por volta da temperatura de 100 °C caracteriza eventos de saldo endotérmico, correspondendo à volatilização de frações leves do óleo e perda de água. A perda de voláteis corresponde à primeira variação significativa de massa, o que pode ser identificada pelo primeiro pico na curva de DTG próximo da temperatura de 100 °C.

Com o auxílio das curvas de TG, DTG e DTA, foram identificadas as regiões associadas à combustão do óleo para todas as quatro taxas de aquecimento trabalhadas. Da temperatura inicial do teste até o final do primeiro pico exotérmico, ocorre a região de OBТ. A região de OAT corresponde à faixa de temperatura que engloba os últimos picos exotérmicos. A faixa entre as duas regiões é caracterizada como zona de transição. Analisando essas curvas, é possível notar a maior intensidade dos eventos de variação de massa e liberação de energia na OAT. Isto revela que os efeitos de destilação e da OBТ são menos expressivos para o óleo estudado quando comparados com os eventos decorrentes da OAT.

Comparando as curvas de DTA para as amostras de óleo e amostras de óleo com areia (Gráficos c e d, respectivamente), a diferença de massa de óleo entre elas pode ser relacionada em termos de evolução de energia. Na segunda amostra, que apresenta um quarto da massa de óleo da primeira, os picos de temperatura devem estar reduzidos nesta mesma proporção.

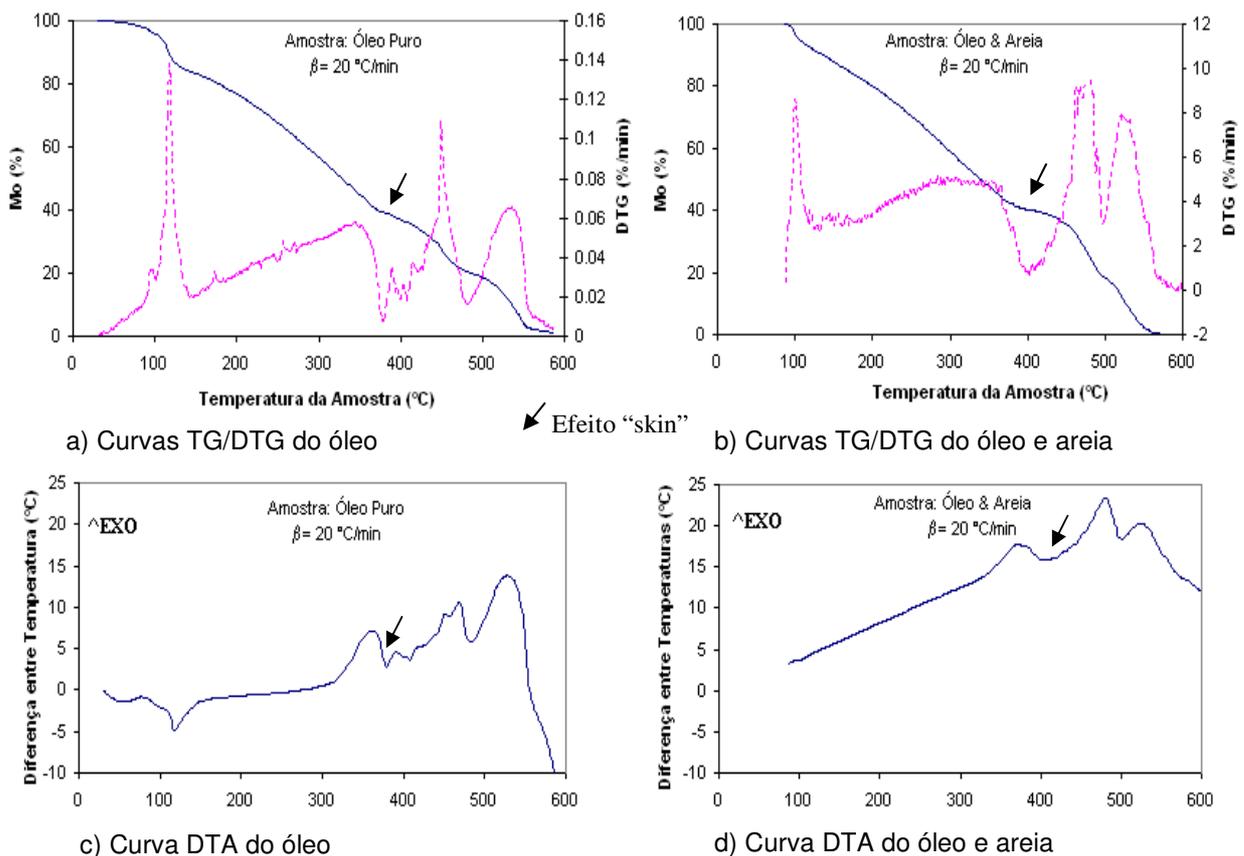
Comparando as curvas de TG das duas amostras, observa-se, em todas as razões de aquecimento, um aumento do patamar na zona de transição quando ocorre adição de areia ao óleo. Isto pode ser interpretado através do fato de que, no segundo caso, existe uma quantidade de massa de areia três vezes maior que a de óleo, e de que, através de fenômenos superficiais, a areia contribui para reter o óleo na transição para o regime OAT. Esta retenção pode ser favorecida por transformações (viscosificação) ocorridas no regime anterior (OBT). Este fato pode ser também analisado na ocasião do cálculo dos valores de energia de ativação das etapas oxidativas.

Sobre os pequenos patamares observados (destacados nas curvas através de uma feição inclinada) nas curvas de TG, DTG, DTA e DSC na oxidação do óleo, Li (2006) os associou ao chamado efeito “skin”. Segundo o autor, este fenômeno é atribuído aos aromáticos, resinas e asfaltenos, que no caso do óleo estudado, estas frações juntas representam 58,5 % em massa da amostra total. Este efeito é caracterizado pela deposição de componentes menos leves (aromáticos, resinas e asfaltenos) na superfície da fase líquida, formando um filme, enquanto estes componentes sofrem reações de adição de oxigênio na fase líquida. Este efeito pode retardar o movimento tanto dos componentes voláteis para fase vapor como a transferência do oxigênio para a fase líquida. A continuidade da degradação de matéria ocorre assim quando os produtos voláteis conseguem romper a camada formada.

Analisando as curvas de TG e DTG da amostra de óleo e areia, nota-se que o efeito “skin” ocorre de forma mais pronunciada, uma vez que o patamar se mostra mais prolongado. Isto revela que a areia contribui para a resistência da camada, retardando, assim, o seu rompimento. Assim que a camada é rompida, continua a degradação de material. A areia, somada à formação de produtos formadores de filmes nas reações de OBT, principalmente via polimerização, potencializa o chamado efeito “skin”.

O efeito “skin” pode estar relacionado ao gradiente negativo de temperatura abordado no primeiro capítulo. Na região de GNT ocorre a diminuição da energia e do consumo de oxigênio com o aumento da temperatura. Este fato deve estar relacionado à estabilização temporária de perda de massa e à liberação de energia observadas nas curvas termoanalíticas vinculadas à região onde se nota o efeito “skin”.

O chamado efeito “skin” ocorre quando o óleo cru sofre reações OBT na fase líquida. A formação de produtos menos leves na superfície da fase líquida pelas reações de adição de oxigênio em regime de OBT retarda ou restringe a taxa de geração de energia. O grau do efeito “skin” depende do tipo de óleo, ou seja, da sua composição, da temperatura, da pressão e da presença de areia.



**Figura 4.5** – Curvas termoanalíticas em taxa de aquecimento de 20 °C/min

Nas curvas de DTA da amostra óleo com areia em razão de aquecimento 20 °C/min (Gráfico d, Figura 4.5), houve uma diferenciação no traçado da linha base na curva gerada comparada às de outras taxas, mas isto não impediu o propósito da avaliação qualitativa da curva.

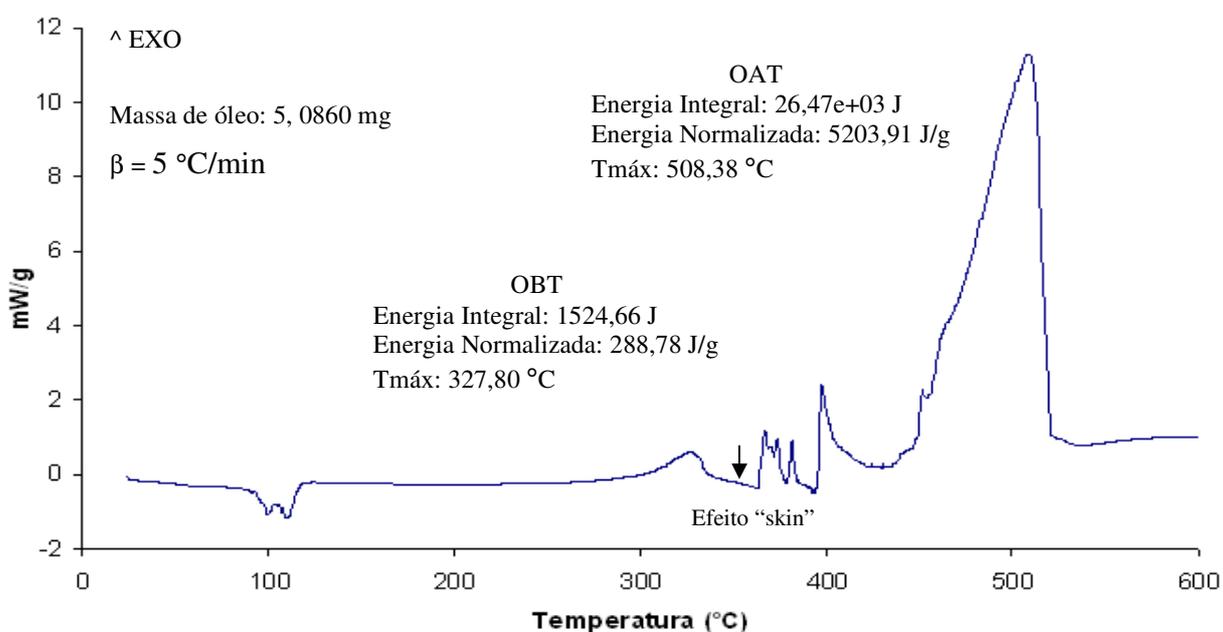
A Tabela 4.5 apresenta as regiões de temperatura identificadas com o auxílio das curvas de análise térmica e as perdas de massa em cada intervalo tendo como base a massa inicial de óleo. A tabela, também, contém as temperaturas observadas nos pontos de maior liberação de energia de cada região (temperatura de pico), registradas a partir da análise da curva de DTA. A temperatura, relacionada ao final da degradação do material, chamada de temperatura de “burn out”, coincide com a temperatura final do intervalo de OAT. Esta temperatura é definida como aquela onde a taxa de perda de massa é nula ou onde ela se torna menor que 1% por minuto (MORGAN et al., 1986).

**Tabela 4.5 – Dados Obtidos por TG/DTA**

<b>Amostra</b>	<b><math>\beta</math> ( °C/min)</b>	<b>OBT (°C )</b>	<b>%perda</b>	<b>Tpico (°C)</b>	<b>OAT ( °C )</b>	<b>%perda</b>	<b>Tpico (°C)</b>
<b>Óleo</b>	<b>5</b>	282-355	12,3	332	463-523	19,4	496
	<b>10</b>	300-366	12,1	348	464-538	19,9	455
	<b>15</b>	310-374	13,0	357	483-558	16,3	542
	<b>20</b>	314-380	14,0	367	486-560	17,7	532
<b>Óleo e Areia</b>	<b>5</b>	278-377	11,9	330	431-500	29,5	472
	<b>10</b>	290-400	13,3	341	434-516	31,1	492
	<b>15</b>	300-400	14,8	349	438-534	29,6	504
	<b>20</b>	309-407	16,8	380	446-572	35,9	530

Analisando os valores apresentados na Tabela 4.5, observa-se que o aumento na razão de aquecimento ( $\beta$ ) eleva as temperaturas de pico nas regiões de oxidação e as temperaturas de “burn out”. A taxa de aquecimento influencia nos intervalos de oxidação estudados, tendendo a aumentar as temperaturas limítrofes. Este fato já era esperado, uma vez que o aumento da taxa de aquecimento tende a retardar o início dos eventos. Em termos de perda de massa de óleo, percebe-se que a perda de massa nas amostras de óleo e areia é mais acentuada com o aumento da taxa de aquecimento do que as amostras de óleo, principalmente na OBT. Isto indica que a adição de areia facilita o processo reacional por conta do aumento da área superficial.

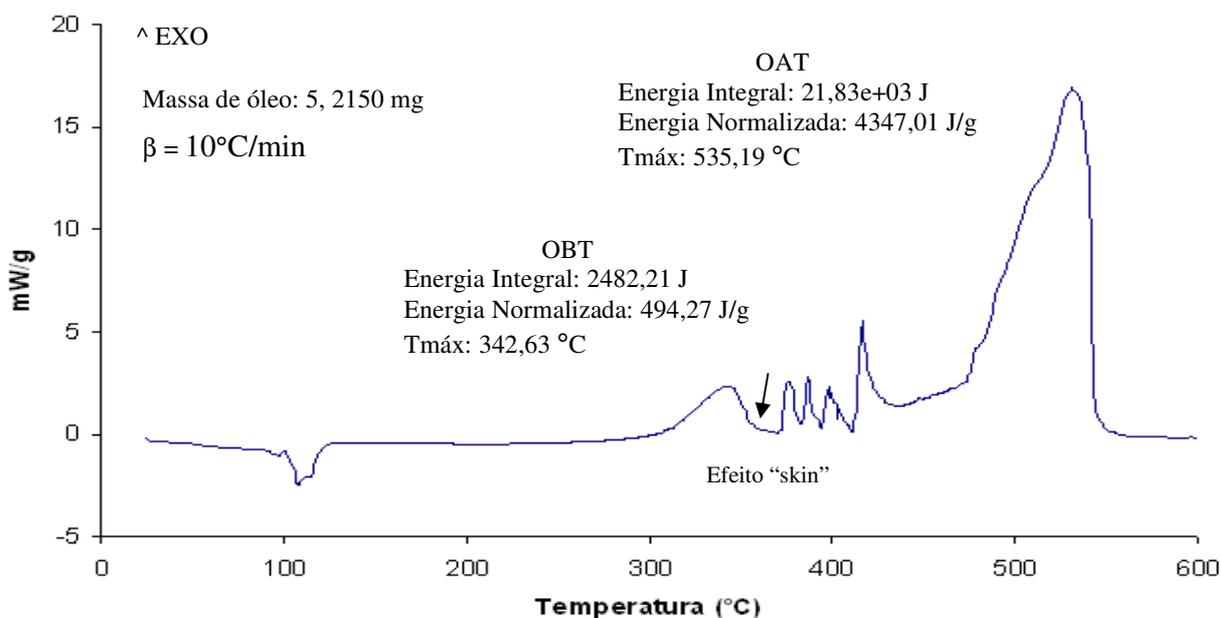
O estudo do comportamento oxidativo do óleo pode ser conduzido em termos da variação de entalpia envolvida durante o processo. Para isto, utilizam-se as curvas de DSC, mostradas nas Figuras 4.6 à 4.9, caracterizadas seqüencialmente nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min. O primeiro intervalo de temperatura com atividade exotérmica (primeiro pico ascendente) representa a OBT e o último representa a região de OAT. Nas figuras estão indicadas a energia envolvida (na forma integral e na normalizada pela massa inicial da amostra) e a temperatura de maior liberação de energia nos dois intervalos destacados (OBT e OAT). O intervalo inicial de saldo endotérmico está associado à perda de voláteis e umidade. Os intervalos intermediários foram considerados como zona de transição.



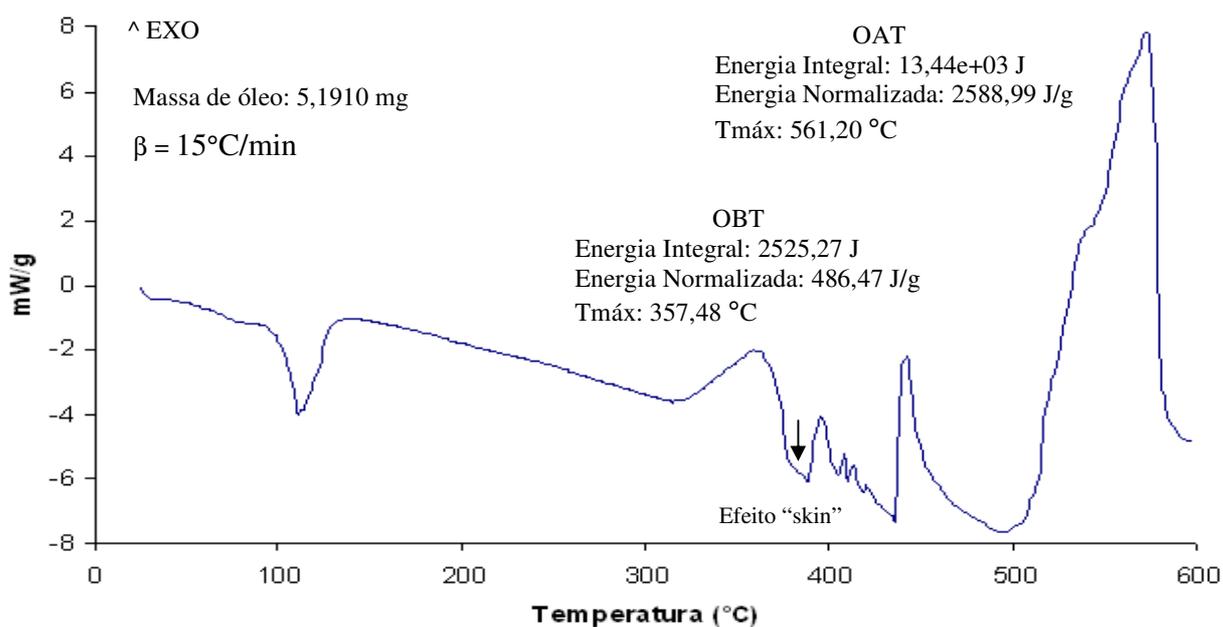
**Figura 4.6** - Curvas de DSC do óleo em taxa de aquecimento de 5 °C/min

A altura dos picos observados nas curvas de DSC é proporcional à intensidade de queima e a área sobre eles é aproximadamente proporcional à energia total liberada (WAGONER e WINEGARTNER, 1973). O pico exotérmico inicial é associado à queima da parte líquida do óleo (compostos de baixo peso molecular) e o último pico é associado à combustão do coque (composto de alto peso molecular) formado (Kök, 1997). Li (2006) afirma que a energia gerada, na primeira atividade exotérmica observada, está associada às reações de adição do oxigênio que ocorrem na fase líquida e, associa o vale de energia estabilizada após o primeiro pico exotérmico

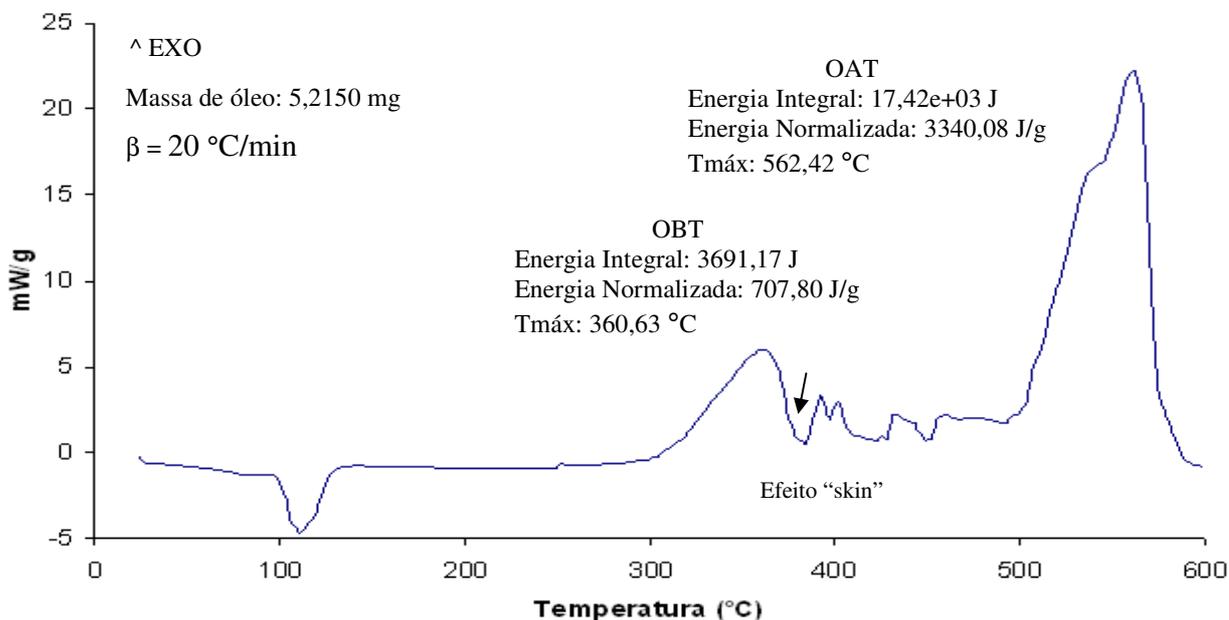
ao efeito “skin” (apontado nos gráficos através de flechas). Analisando as curvas de DSC, percebe-se que quanto menor é a taxa de aquecimento mais pronunciado se torna o efeito “skin”.



**Figura 4.7** - Curvas de DSC do óleo em taxa de aquecimento de 10 °C/min



**Figura 4.8** - Curvas de DSC do óleo em taxa de aquecimento de 15 °C/min



**Figura 4.9** - Curvas de DSC do óleo em taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$

A Tabela 4.6 contém as informações obtidas na análise DSC. Os intervalos de temperatura e as temperaturas de pico da OBT capturados da curva DTA se aproximam aos obtidos na calorimetria (DSC). No entanto, as temperaturas de pico da OAT obtidas do DTA não coincidiram todas com as obtidas na calorimetria. Isto pode ser decorrente da diferença em algumas condições experimentais como vazão de ar e amostragem.

Analisando o saldo energético nos dois intervalos, observa-se que as reações na OAT são responsáveis pela liberação de uma maior quantidade de energia, comparativamente à OBT e à zona de transição. Isto revela que, em temperaturas menores que  $350^\circ\text{C}$ , as reações de adição de oxigênio predominam, mas, com pouca liberação de energia e, em temperaturas maiores que  $400^\circ\text{C}$ , predominam as reações de cisão de ligação e de oxidação a alta temperatura com pronunciada taxa de geração de energia. Percebe-se na OBT uma tendência de aumento da exotermicidade com o aumento da taxa de aquecimento, porém um comportamento contrário é apresentado na OAT. Este fato sugere que o aumento da taxa de aquecimento deve favorecer a queima de uma maior parte de combustível líquido na OBT e deve diminuir a disponibilidade de combustível no intervalo de OAT.

**Tabela 4.6 – Dados Obtidos por DSC**

Amostra	$\beta$	OBT (°C)	Tpico (°C)	$\Delta H$ (J/g)	OAT (°C)	Tpico (°C)	$\Delta H$ (J/g)
Óleo	5 °C/min	299-338	327	300	455-508	508	5204
	10 °C/min	305-356	342	494	481-535	535	4347
	15 °C/min	319-374	357	487	528-572	561	2589
	20 °C/min	311-379	360	707	498-577	562	3340

As temperaturas de pico dos intervalos estudados e as temperaturas de “burn out” são ferramentas úteis na caracterização da reatividade relativa entre diferentes óleos quando estes são submetidos às mesmas condições experimentais. As temperaturas de pico menores na região de OBT indicam maior reatividade do óleo e, assim, uma maior facilidade de ignição e de queima do óleo. Norton (1992) utilizou estes parâmetros para estudar os efeitos catalíticos na queima do carvão. Kök (1997), em seus experimentos de PDSC com óleos pesados, observou que as temperaturas de pico das regiões não foram alteradas nas diferentes pressões estudadas (100, 200, 300 e 400 psi), mas observou uma maior produção de energia com o aumento da pressão. Este fato foi atribuído à promoção de uma maior disponibilidade de combustível.

Em seguida, os dados de TG e DSC são utilizados na aplicação de alguns métodos cinéticos para a obtenção de parâmetros cinéticos globais nos dois intervalos de temperatura destacados nas técnicas termoanalíticas.

#### 4.2 Estudo Cinético com Dados de TG

Para o tratamento dos dados de termogravimetria, utilizou-se o programa Excel para auxiliar a formulação matemática de alguns modelos cinéticos propostos na literatura que estão desenvolvidos nos próximos itens.

#### 4.2.1 Modelo Unitário (“Unity Model”)

O modelo foi aplicado nas regiões de OBT e OAT para as duas amostras. A aplicação do Modelo Unitário resultou nos gráficos apresentados nas Figuras 4.10 e 4.11, para a razão de aquecimento de 5 °C/min. A escolha de trabalhar com os dados experimentais obtidos na menor taxa de aquecimento se deve pela maior disponibilidade de pontos gerados.

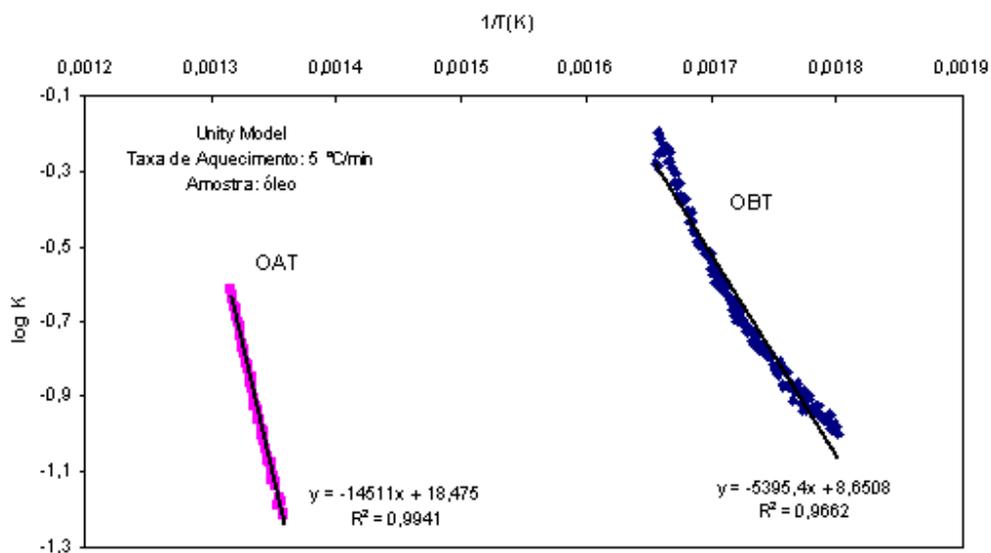


Figura 4.10 – Resultados do Modelo Unitário na oxidação do óleo

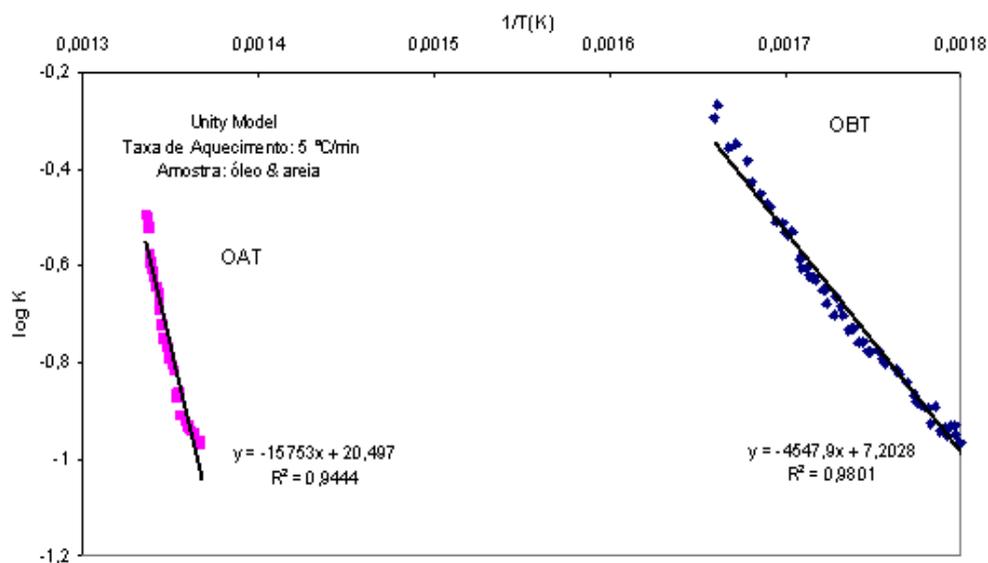


Figura 4.11 – Resultados do Modelo Unitário na oxidação de óleo e areia

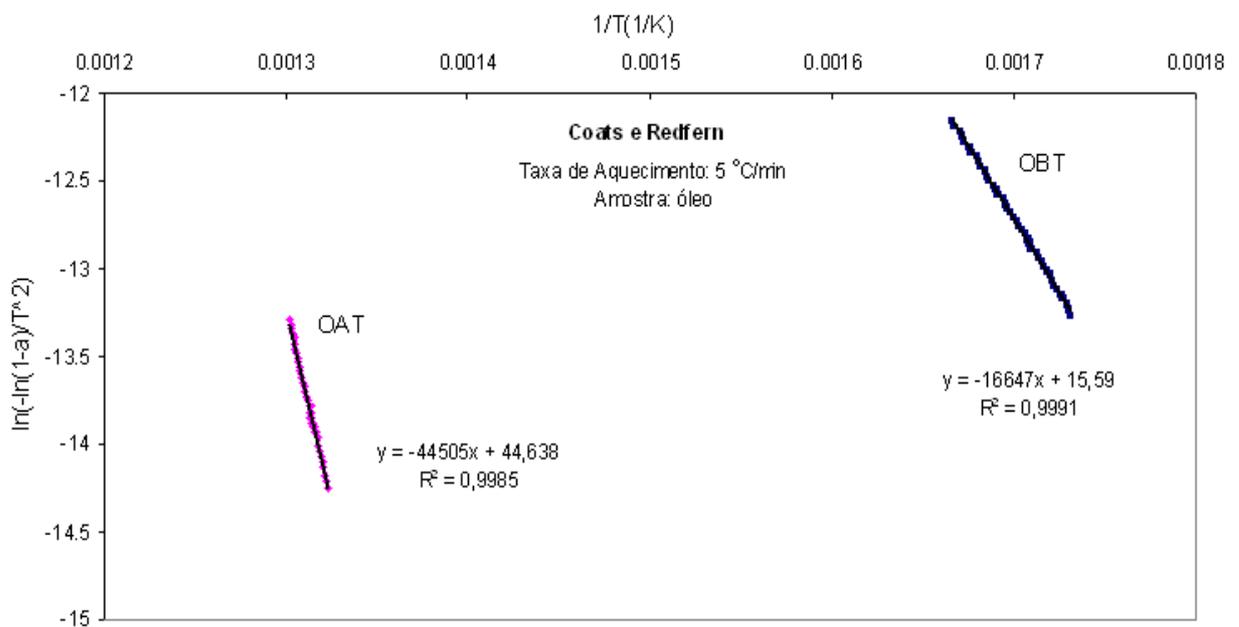
Os dados cinéticos obtidos do modelo estão apresentados na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7** – Dados cinéticos obtidos no Modelo Unitário

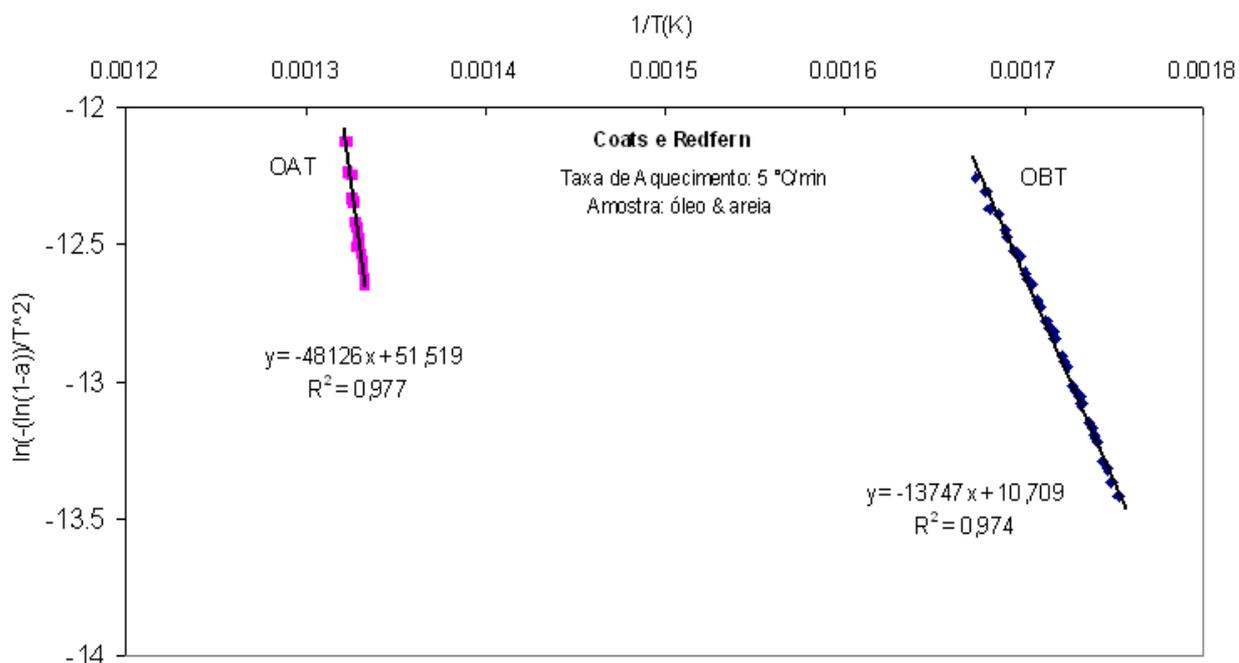
Amostra	Região	Ea (kJ/mol)	A(1/min)	n
Óleo	OBT	103	$10^8$	1
	OAT	278	$10^{18}$	
Óleo e Areia	OBT	87	$10^7$	1
	OAT	302	$10^{20}$	

#### 4.2.2 Método de Coats e Redfern

O método de Coats e Redfern foi aplicado nos intervalos de temperatura identificados como OBT e OAT na combustão do óleo e do óleo com areia. Os gráficos apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13 mostram os ajustes pertinentes ao método. Os dados cinéticos obtidos do modelo estão apresentados na Tabela 4.8.



**Figura 4.12** – Método de Coats e Redfern, regime OAT e OBT do óleo,  $\beta$  de 5 °C/min



**Figura 4.13** – Método de Coats e Redfern, regime OAT e OBT do óleo e areia,  $\beta$  de 5 °C/min

**Tabela 4.8** – Dados cinéticos obtidos no Modelo de Coats e Redfern

Amostra	Região	Ea (kJ/mol)	n
Óleo	OBT	138	1
	OAT	370	
Óleo e Areia	OBT	114	1
	OAT	400	

Kök et al. (1998) utilizaram o Método de Coats no estudo cinético sobre as frações SARA e os dados obtidos das frações separadas do óleo de Garzan (26,12 °API) estão mostrados na Tabela 4.9, para efeitos de comparação com os resultados deste estudo.

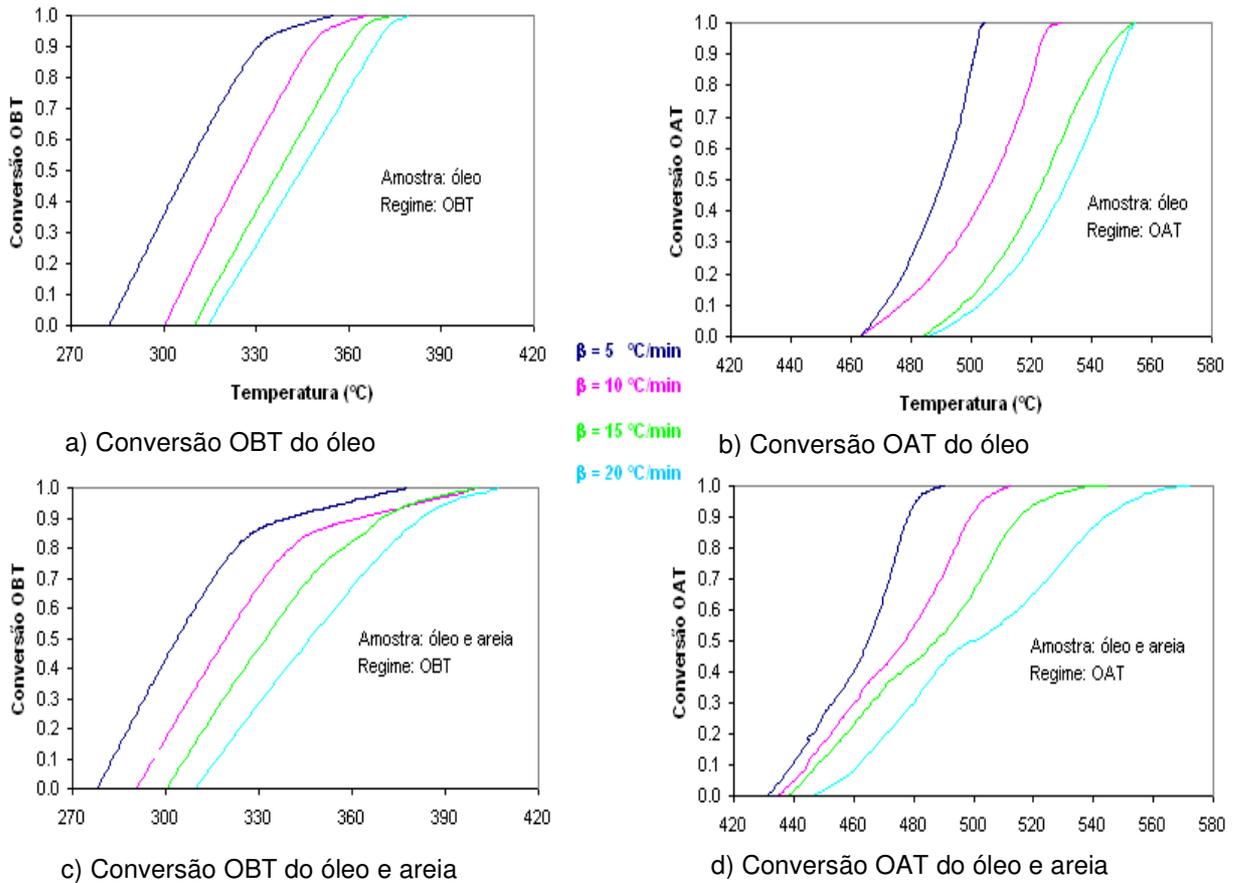
**Tabela 4.9** – Parâmetros Cinéticos das Frações SARA do óleo de Garzan obtidos com o Método de Coats e Redfern (Kök et. al., 1998)

Frações	% em peso	OBT (E, A)	OAT (E, A)
<b>Saturados</b>	45	10,5 kJ/mol 1,16e+5 min <sup>-1</sup>	80,9 kJ/mol 1,76e+9 min <sup>-1</sup>
<b>Aromáticos</b>	29	74,4 kJ/mol 2,33E6 min <sup>-1</sup>	121,4 kJ/mol 1,21E8 min <sup>-1</sup>
<b>Resinas</b>	14	77,6 kJ/mol 7,69E6 min <sup>-1</sup>	136,3 kJ/mol 1,99E8 min <sup>-1</sup>
<b>Asfaltenos</b>	12	131,8 kJ/mol 7,34E7 min <sup>-1</sup>	226,8 kJ/mol 6,51E13 min <sup>-1</sup>

Os valores obtidos de energia apresentados na Tabela 4.8 englobam as energias envolvidas nas oxidações das frações SARA, mas a contribuição da energia envolvida na oxidação de cada grupo isolado para a energia global da oxidação da mistura é um ponto complexo, pois cada fração contribui mais para um determinado intervalo de temperatura e algumas frações têm sua contribuição alterada na presença de outra.

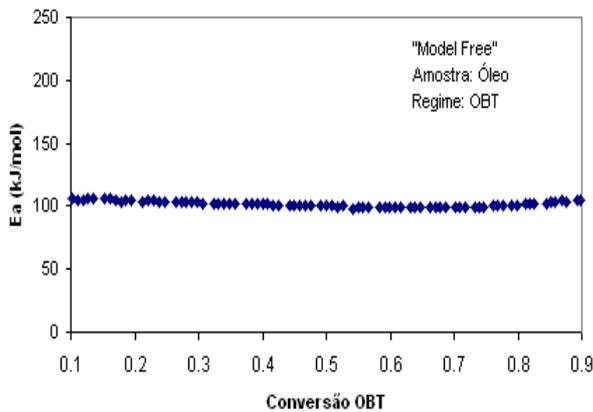
#### 4.2.3 “Model Free” (baseado na teoria de Vyazovkin)

Nos intervalos de temperatura identificados (OAT e OBT), aplicou-se a expressão do cálculo da conversão (Equação 2.2). O comportamento da conversão com a temperatura das amostras analisadas está apresentado na Figura 4.14. Os gráficos (a) e (b) correspondem à amostra óleo nos regimes OBT e OAT, respectivamente. Os gráficos (c) e (d) correspondem à amostra óleo e areia nos regimes OBT e OAT, respectivamente. O início corresponde ao ponto de 0% de conversão e a temperatura final da região corresponde ao de 100% de conversão.

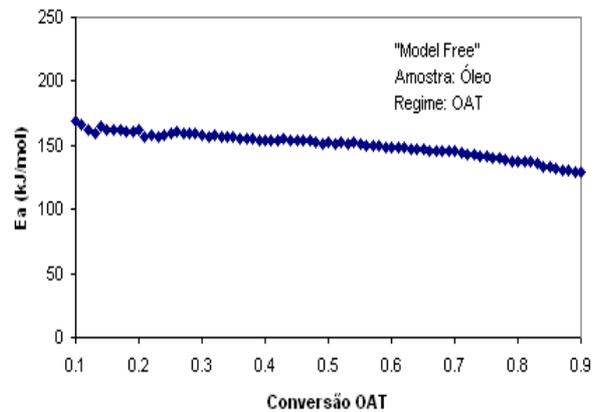


**Figura 4.14** – Gráfico da conversão oxidativa das amostras nos intervalos de temperatura

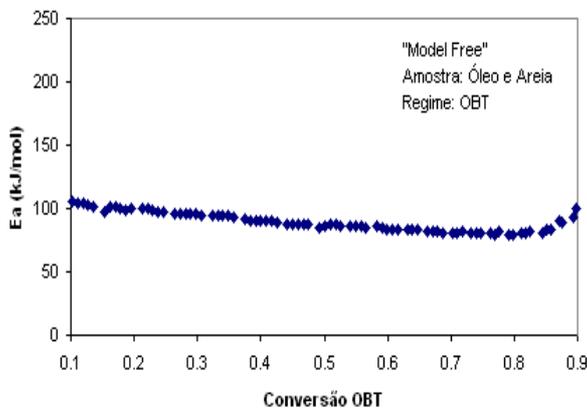
A partir dos gráficos anteriores, para uma dada conversão, registram-se as temperaturas correspondentes nas quatro razões de aquecimento. Assim, a energia de ativação é calculada para cada conversão com base na inclinação das retas (Regressão Linear) obtidas quando construídos os gráficos  $\ln(\beta/T_\alpha^2)$  versus  $1/T_\alpha$ . O comportamento da energia de ativação entre 10 e 90 % de conversão (intervalo escolhido de forma a diminuir os efeitos de transição) está mostrado nos gráficos da Figura 4.15.



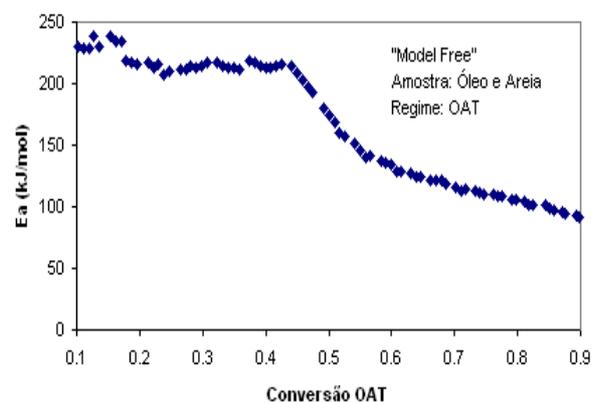
a) Distribuição energética OBT do óleo



b) Distribuição energética OAT do óleo



c) Distribuição energética OBT do óleo e areia



d) Distribuição energética OAT do óleo e areia

**Figura 4.15** – Energia de ativação *versus* conversão (“Model Free”)

O modelo, quando aplicado à região de OBT, resultou em energias de ativação quase uniformes de 100 kJ/mol para todo o intervalo de conversão, enquanto que, com a adição de areia, este valor foi declinando de 105 kJ/mol até 80 kJ/mol na conversão de 80%. Na região de OAT, para o óleo, a energia declinou de 170 kJ/mol até 130 kJ/mol na conversão de 90%. Com a adição de areia, ocorre um declínio mais suave partindo de 230 kJ/mol, e quando atinge a conversão de 45 %, observa-se um declínio mais acentuado até 90 kJ/mol na conversão de 90%.

Segundo Kanervo (2003) e Vyazovkin e Linnert (1995), quando o método isoconversional fornece uma energia de ativação constante em função da conversão, presume-se que o processo possa ser representado por uma única taxa em um determinado estágio e isto torna mais fácil a obtenção do fator pré-exponencial e do mecanismo de reação. De outro lado, quando a energia de

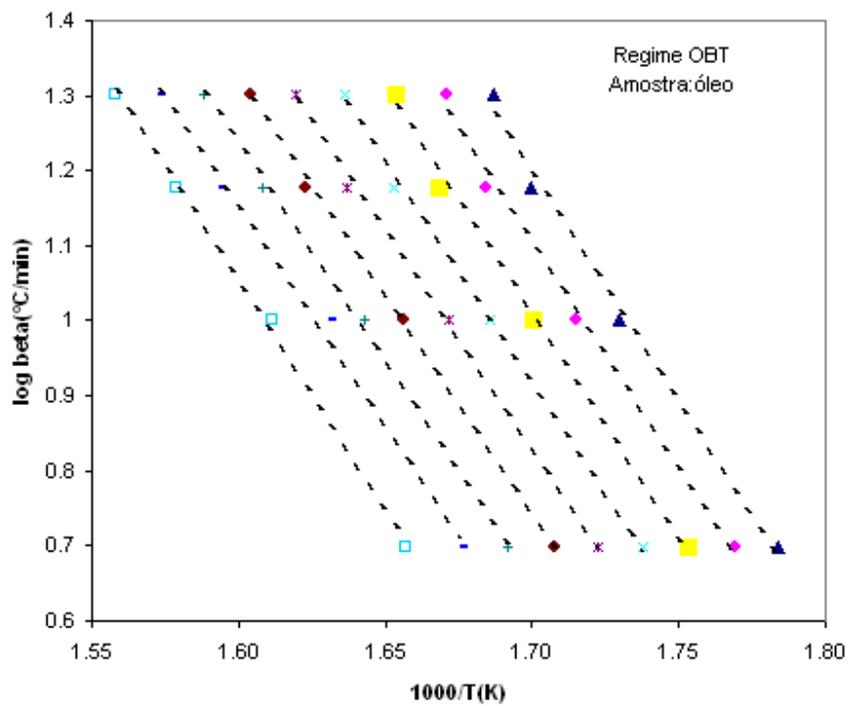
ativação varia com a conversão, então, as explicações mecanicistas mais simples são excluídas e torna-se inútil um ajuste através de um modelo de taxa de reação unidirecional em única etapa. Dessa forma, os métodos isoconversionais não contribuem para o entendimento de fenômenos químicos subjacentes. Desta forma, os dois patamares observados na distribuição de energia na oxidação a alta temperatura da amostra óleo e areia indicam que os fenômenos físicos e químicos envolvidos nestas condições não podem ser representados através de uma taxa única.

Os resultados de OBT indicam que a presença de areia diminui o valor da energia de ativação aparente durante o processo conversional. Isto pode ser atribuído ao aumento da área superficial por conta da presença da areia junto ao óleo. No regime OAT, observou-se um aumento dos valores de energia ao longo do processo conversional na amostra de óleo com areia em relação à amostra de óleo. Isto reforça a indicação de que o aumento da extensão do patamar na região de transição, observado na curva de TG para a amostra de óleo e areia, reflete uma maior dificuldade no início da etapa OAT.

#### **4.2.4 Método ASTM E 1641 (Flynn e Wall)**

Este método segue a norma ASTM E 1641. A norma ressalta que os valores de energia de ativação são independentes da ordem de reação nos primeiros estágios de degradação. Esta mesma suposição não é válida para os estágios finais. Os resultados consistentes, para todas as conversões, validam o método para a extensão das conversões examinadas.

O método foi aplicado, satisfatoriamente, somente para a região OBT (Figura 4.16), pois, quando aplicado à região de OAT, não se obteve um ajuste adequado para o conjunto de retas que deveriam se mostrar paralelas entre si quando construído o gráfico  $\log \beta$  versus  $1/T$ . As Tabelas 4.10 e 4.11 apresentam o cálculo da energia para cada conversão considerada, seguindo o procedimento indicado pela norma (Apêndice B).



**Figura 4.16** – Log  $\beta$  versus  $1/T$  no intervalo de OBT na combustão de óleo

Os cálculos de energia de ativação da região de OBT tomaram como base as seguintes conversões: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90%.

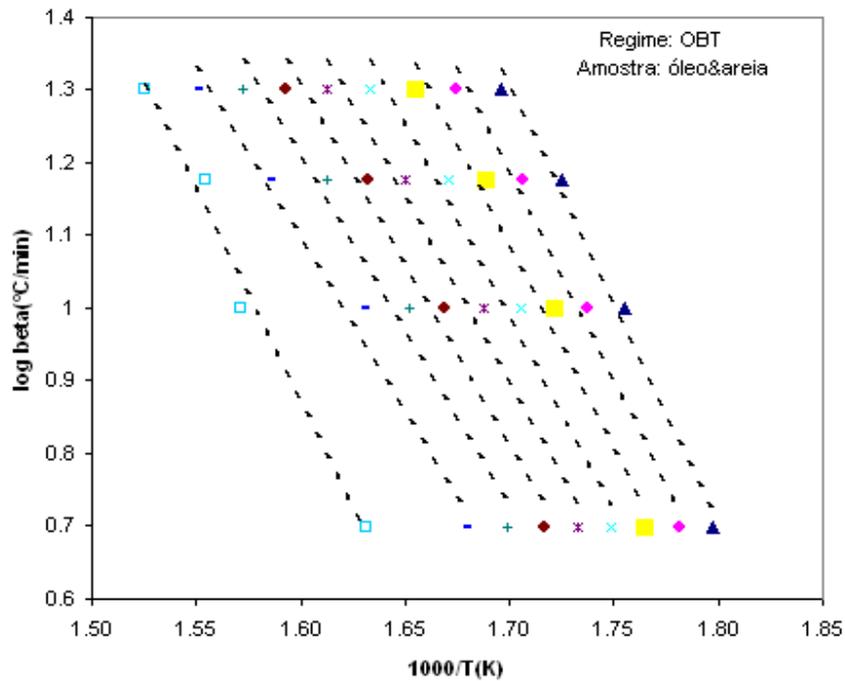
**Tabela 4.10** – Energia de ativação da OBT de óleo para diferentes conversões

Conversão	Eaprox (kJ/mol)	E/RT (aprox)	novo b	E (kJ/mol)
10	109,99	22,88	0,4712	106,66
20	108,51	22,38	0,722	105,01
30	107,23	21,93	0,4731	103,57
40	105,83	21,45	0,4741	102,02
50	104,52	21,01	0,4750	100,57
60	104,19	20,75	0,4755	100,13
70	104,17	20,58	0,4758	100,05
80	104,71	20,53	0,4759	100,54
90	109,86	21,29	0,4744	105,82

O fator de frequência pode ser calculado através da expressão:

$$A[1/\text{min}] = \frac{-\beta[K/\text{min}]8,314[J/\text{molK}]}{E} [\ln(1-\alpha)]10^a \dots\dots\dots(4.1)$$

onde  $a$  é uma das constantes de integração numérica tabeladas por Doyle (Apêndice B).



**Figura 4.17** – Log  $\beta$  versus  $1/T$  no intervalo de OBT na combustão de óleo e areia

**Tabela 4.11**– Energia de ativação da OBT de óleo e areia para diferentes conversões

Conversão	Eaprox (kJ/mol)	E/RT (aprox)	novo b	E (kJ/mol)
10	108,73	22,6207	0,4718	105,33
20	103,71	21,3910	0,4742	99,94
30	100,46	20,5506	0,4759	96,48
40	95,42	19,3463	0,4783	91,17
50	91,26	18,3509	0,4803	86,83
60	89,30	17,7916	0,4814	84,77
70	86,12	17,0165	0,4830	81,49
80	84,45	16,5669	0,4839	79,76
90	105,52	20,4527	0,4761	101,29

Observando os dados da Tabela 4.11, percebe-se que, com a adição de areia, os valores de energia apresentaram uma maior variação quando comparados aos resultados da Tabela 4.10. Este fato pode ser, também, verificado na distribuição das retas no gráfico da Figura 4.17, onde algumas retas ajustadas não se mostram paralelas às outras. Isto é um indicativo de que uma maior complexidade é conferida com a presença de areia, em que efeitos superficiais podem levar a uma dependência entre a energia global e a conversão do processo.

Os métodos isoconversionais utilizam os dados de taxa instantânea e, por isso, se mostram sensíveis a ruídos experimentais e tendem a atribuir erros aos valores de  $E_\alpha$  obtidos. Os métodos integrais se mostram mais tolerantes aos ruídos por contarem com os dados de taxa média. No entanto, o método isoconversional integral de Flynn e Wall está sujeito a erros sistemáticos nos valores de  $E_\alpha$  quando se observa uma maior variação nos valores de  $E_\alpha$  nas diferentes conversões. A potencialização do erro ocorre por conta da aproximação utilizada no método (temperatura integral), onde implicitamente se assume constância de  $E_\alpha$  no intervalo de temperatura correspondente à extensão conversional. Este fato pode justificar a falha do método de Flynn e Wall quando aplicado aos dados de OAT, onde se obteve retas com diferentes inclinações indicando uma grande variação nos valores de energia. Para reverter este erro sistemático, poderia ser utilizado o método isoconversional avançado, não abordado neste trabalho. A utilização do método isoconversional integral “Model Free” se mostrou aplicável em ambos os regimes de temperatura. Apesar do método de Flynn e Wall não ter sido satisfatório aos dados de OAT, os valores obtidos no “Model Free” tornam-se uma referência.

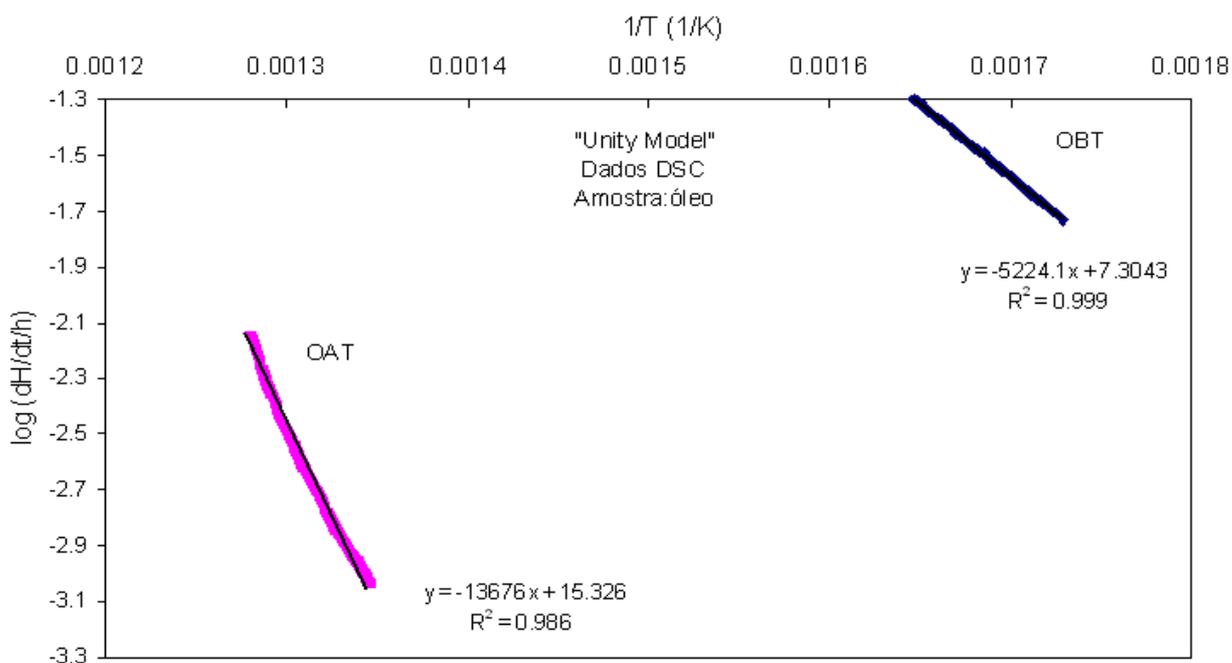
O trabalho de Budrugaec et al. (2001), uma análise crítica dos métodos isoconversionais, informa que obviamente os métodos diferenciais e integrais, aplicados ao mesmo conjunto de dados, fornecem os mesmos valores de energia aparente de ativação. Na análise dos resultados obtidos com os métodos isoconversionais, observa-se uma proximidade dos valores obtidos, mas não foram obtidos os mesmos valores.

### 4.3 Estudo Cinético com Dados de DSC

Para o tratamento dos dados de calorimetria, utilizou-se o programa Excel e o STAR<sup>®</sup> SW 9.01 (contido no próprio DSC) para auxiliar na formulação matemática envolvida no método estudado. Nesta etapa, foram utilizados três métodos cinéticos.

#### 4.3.1 Modelo Unitário (“Unity Model”)

O primeiro método utilizado com os dados de DSC foi o Modelo Unitário. O gráfico e os resultados obtidos estão apresentados no gráfico da Figura 4.18 e na Tabela 4.12, respectivamente.



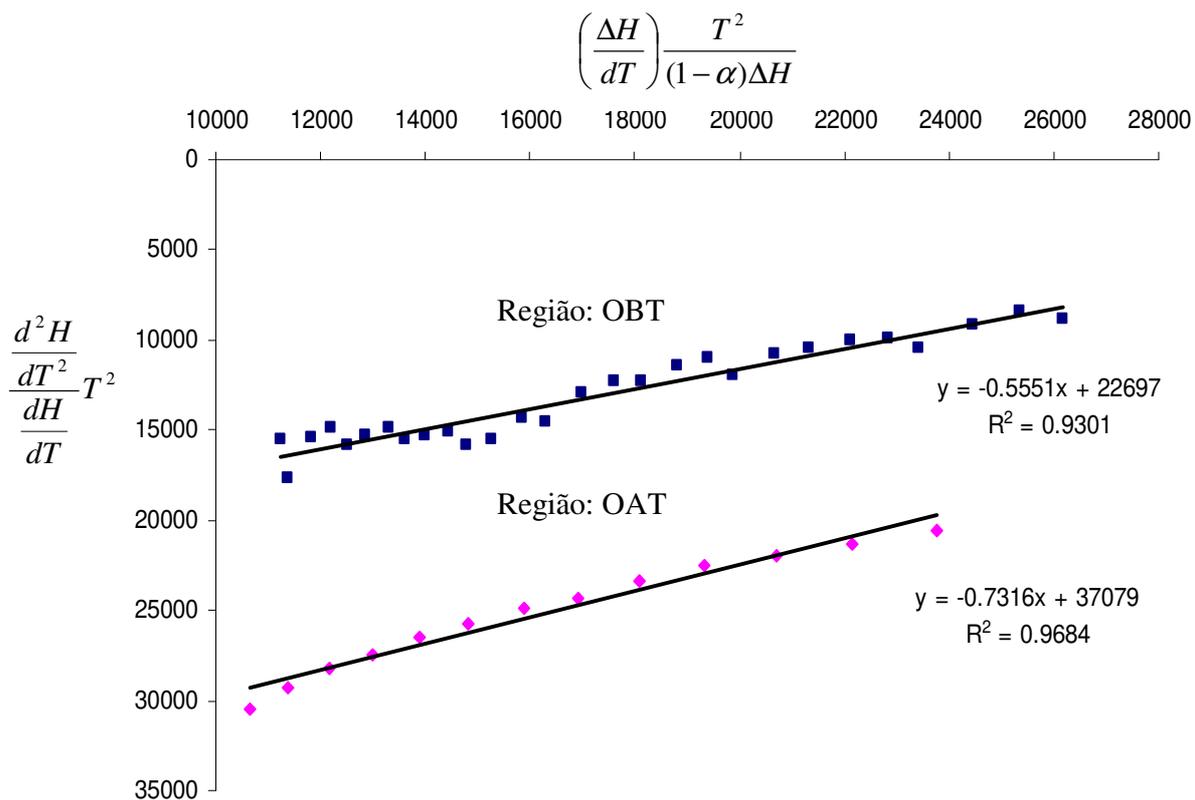
**Figura 4.18** – Aplicação do Modelo Unitário via dados de DSC

**Tabela 4.12** – Dados cinéticos obtidos com o Modelo Unitário

Regime	Ea (kJ/mol)	A (1/min)	n
OBT	100	10 <sup>7</sup>	1
OAT	262	10 <sup>15</sup>	1

### 4.3.2 Método de Crane Ellerstein

O segundo método utilizado com os dados de DSC foi o de Crane Ellerstein. O gráfico e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.19 e na Tabela 4.13, respectivamente.



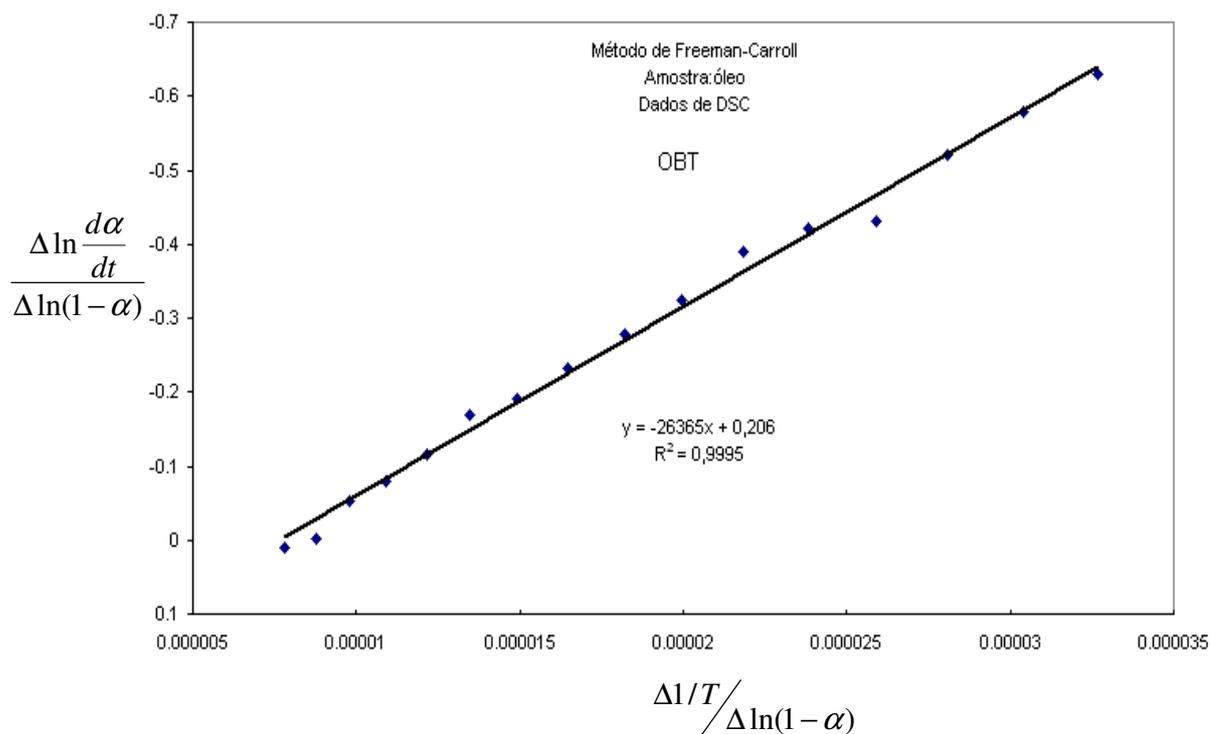
**Figura 4.19** – Método de Crane nas regiões OBT e OAT via dados de DSC

**Tabela 4.13** – Dados cinéticos obtidos com o Método de Crane

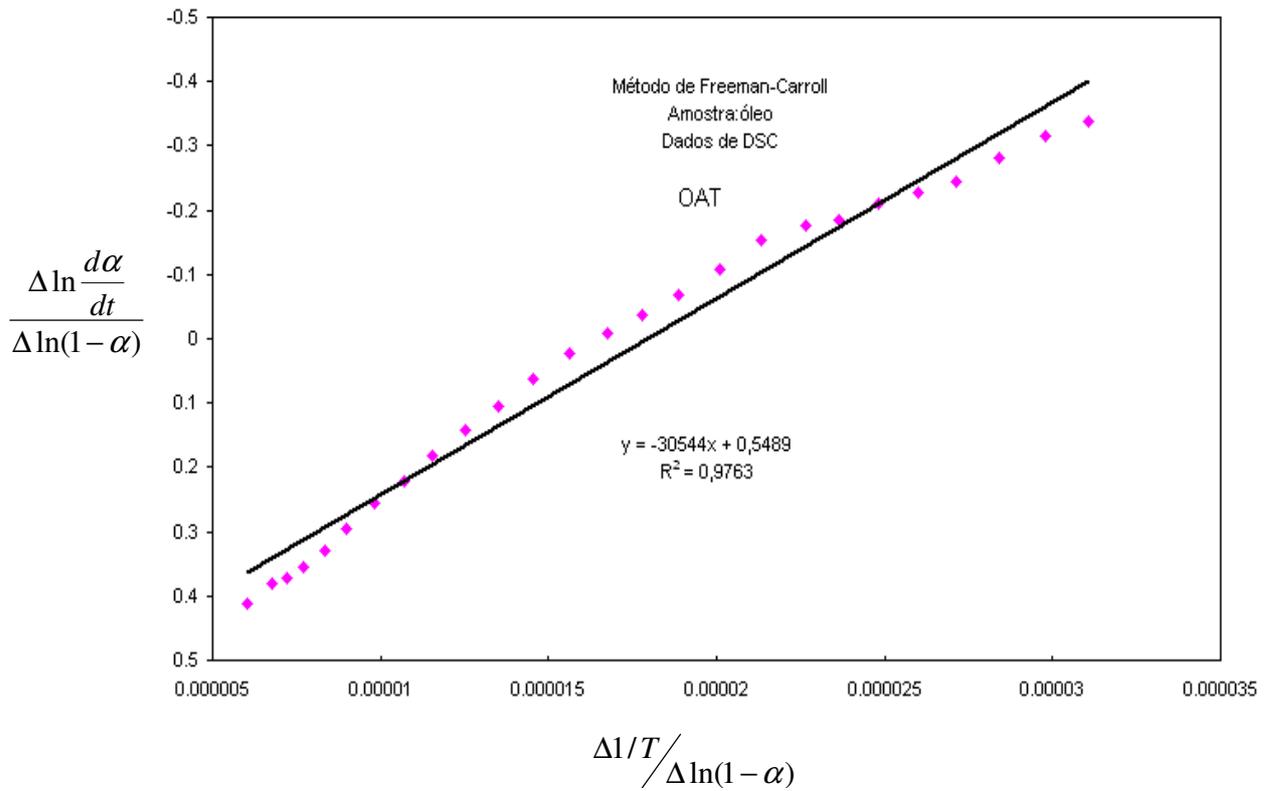
Regime	Ea (kJ/mol)	n
OBT	189	0,555
OAT	308	0,732

### 4.3.3 Método de Freeman e Carroll

O terceiro método utilizado com os dados de DSC foi o de Freeman e Carroll. Os gráficos resultantes do método para as regiões OBT e OAT estão apresentados nas Figuras 4.20 e 4.21, respectivamente. A Tabela 4.14 organiza os parâmetros cinéticos obtidos. O método diferencial de Freeman e Carroll oferece a vantagem da obtenção direta no valor da ordem de reação.



**Figura 4.20** – Método de Freeman-Carroll em OBT via dados de DSC



**Figura 4.21** – Método de Freeman-Carroll em OAT via dados de DSC

**Tabela 4.14** – Dados cinéticos obtidos com o Método de Freeman-Carroll

Regime	Ea (kJ/mol)	n
OBT	219	0,206
OAT	254	0,549

#### 4.3.4 Método de Kissinger

Para o estudo com este método, foi escolhida a ordem unitária de reação. Assim, substituindo a ordem na Equação (2.48), obtém-se a seguinte expressão:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_m} \dots\dots\dots(4.2)$$

Assim, construindo um gráfico de  $\ln(\beta/T_m^2)$  contra  $1/T$ , obtém-se o valor de energia de ativação. Os gráficos obtidos, aplicando este método nas regiões de OBT e OAT, estão mostrados, respectivamente, nas Figuras 4.22 e 4.23 e os valores de energia de ativação obtidos estão organizados na Tabela 4.15.

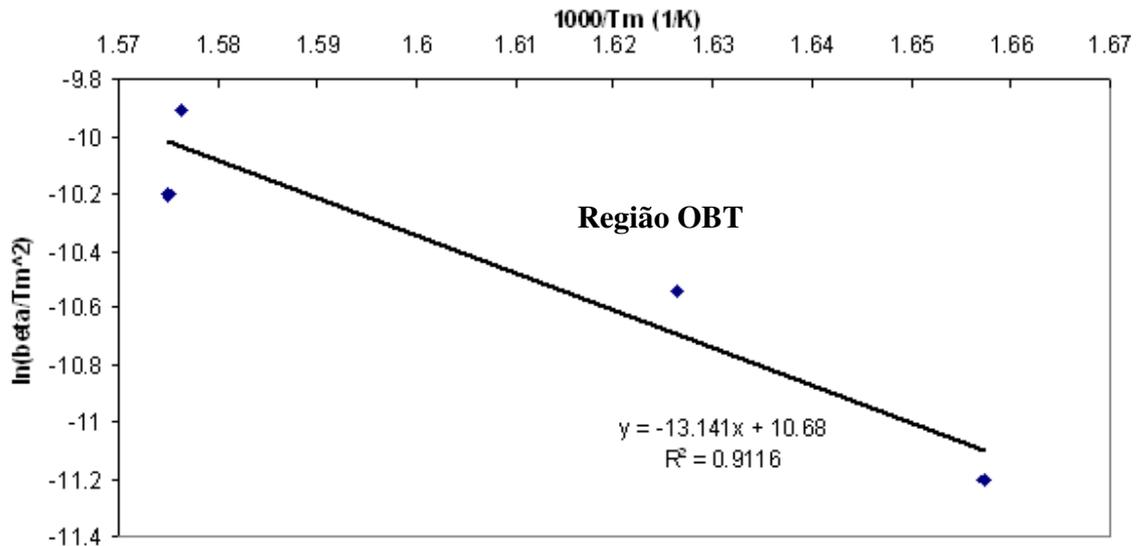
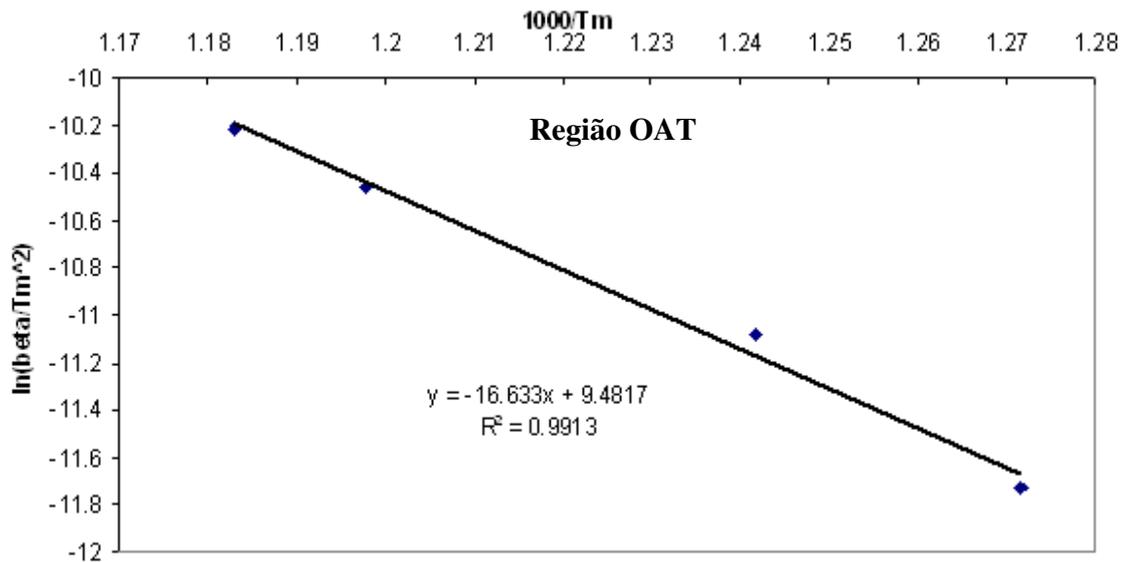


Figura 4.22 –  $\ln(\beta/T_m^2)$  versus  $1000/T_m$  no intervalo de OBT



**Figura 4.23** –  $\ln(\beta/T_m^2)$  versus  $1000/T_m$  no intervalo de OAT

**Tabela 4.15** – Dados cinéticos obtidos no Método de Kissinger

Amostra	Região	Ea (kJ/mol)	n
Óleo	OBT	109	1
	OAT	138	

#### 4.4 Avaliação Comparativa dos Resultados

A discussão sobre a cinética de reação, tradicionalmente, tende a estar focalizada sobre a energia de ativação (GALWEY, BROWN, 1999). Existem duas razões para esta tendência: a primeira vem do fato de que a influência da temperatura na taxa de reação é, predominantemente, determinada pela energia de ativação, enquanto o fator pré-exponencial desempenha o papel de um parâmetro de escala, o qual determina o valor absoluto da taxa de reação; e, a segunda reside na forte correlação entre o fator pré-exponencial e a energia de ativação através de efeitos de compensação (VYAZOVKIN, LINERT, 1995), o que torna o fator de Arrhenius um parâmetro dependente e de inferior importância. Este fator tem, freqüentemente, o seu valor modificado, quando utilizado na simulação do processo, de forma a ajustar os dados experimentais ao modelo proposto.

Pelo fato de que não são todos os métodos que fornecem o fator pré-exponencial, somado às considerações realizadas anteriormente, realiza-se, então, a avaliação dos resultados principalmente em base nos valores de energia obtidos.

A avaliação geral dos resultados obtidos com os diferentes dados experimentais trabalhados seguiu um norteador principal: o comportamento dos valores de energia global. Analisou-se a coerência na relação entre os valores de energias globais, calculados na OBT e na OAT e, também, seu comportamento na adição de areia ao óleo. Realizou-se a comparação entre os parâmetros cinéticos obtidos e os resultados divulgados em trabalhos na literatura, obtidos tanto por técnicas clássicas (utilizadas no presente trabalho) ou através de células cinéticas específicas. Por fim, realiza-se o levantamento das incertezas envolvidas no tratamento dos dados experimentais.

#### 4.4.1 Energias na OBT e OAT

Analisando o comportamento do valor das energias globais obtidas nos diferentes métodos empregados nos dois regimes de temperaturas delimitados, observou-se o aumento dos valores de energias na OAT em relação à OBT, como mostram as Tabelas 4.14 e 4.15. Este comportamento também é observado na maioria dos poucos trabalhos na área.

Define-se a variável D como sendo a relação entre os valores de energias da OAT e OBT, representada na expressão (4.3). No caso nos métodos isoconversionais, onde são obtidos diferentes valores de energia de acordo com a conversão, o valor de D é obtido utilizando os maiores valores em cada regime de temperatura.

$$D = \frac{E_{OAT}}{E_{OBT}} \dots\dots\dots(4.3)$$

As Tabelas 4.14 e 4.15 apresentam os valores de D obtidos em todos os métodos utilizados. Observa-se que foram obtidos sempre valores de D maiores que um. Comparando os valores de D da mesma amostra, observa-se que os valores se mostram bem próximos nos métodos de Modelo Unitário e de Coats e Redfern.

#### 4.4.2 Efeito da Adição de Areia

No estudo termogravimétrico da oxidação de óleo adicionado à areia, foi apontada a ocorrência do prolongamento do patamar entre os regimes OBT e OAT, indicando que os efeitos superficiais envolvidos dificultaram o início da OAT. Em termos de valores de energias globais, observa-se um aumento da variável D, indicando que o efeito da adição de areia facilita a OBT, dificulta a OAT ou a ambos. Analisando a Tabela 4.14, os resultados obtidos com os métodos de Modelo Unitário e o de Coats-Redfern indicam a diminuição das energias na OBT e um aumento na OAT com a adição de areia e diminuição da massa de óleo envolvida. Os resultados obtidos no “Model Free” mostram a mesma tendência, sendo que o aumento das energias na OAT se revela mais acentuado até a conversão de 45% (Figura 4.15, gráfico d).

**Tabela 4.16** – Análise das Energias Globais para as duas amostras

Amostra	Óleo			Óleo e Areia		
	OBT	OAT	D	OBT	OAT	D
<b>Modelo Unitário</b>	103	278	2,69	87	302	3,47
<b>Coats e Redfern</b>	138	370	2,68	114	400	3,50
<b>“Model Free”</b>	~100	130-170	1,7	105-80	230-90	2,19
<b>Flynn e Wall</b>	104-109	-	-	84-109	-	-

#### 4.4.3 Técnicas Experimentais

A Tabela 4.17 apresenta todos os resultados de energia obtidos com os dados de TG e de DSC realizados com o óleo morto. Para o mesmo processo, os parâmetros de ativação obtidos através de diferentes métodos termoanalíticos (TG e DSC) na mesma amostra podem ou não se mostrar próximos utilizando-se o mesmo método de resolução da equação da velocidade de reação. Observando os resultados do Modelo Unitário na Tabela 4.17, nota-se uma proximidade entre os resultados de DSC e de TG.

Na DSC, a conversão é obtida com a liberação/absorção de energia pela amostra. Na TG, a conversão é calculada através da perda de massa da amostra. Para um determinado processo, as curvas de conversão geradas por TG e DSC são diferentes, o que pode tender a uma idéia que as energias calculadas serão necessariamente diferentes. Quando um método analítico é adotado para a condução do estudo cinético, algumas hipóteses são intrinsecamente adotadas. Sendo assim, os resultados obtidos com os dados de DSC modelam a cinética reacional pela variação de entalpia e a TG pela variação de massa. São duas modelagens distintas, que, no entanto, podem produzir resultados equivalentes.

**Tabela 4.17 – Resultado dos Parâmetros Cinéticos de Oxidação do óleo morto**

<b>Dados de TG</b>	<b>Classificação</b>	<b>OBT</b>	<b>OAT</b>	<b>D</b>	<b>n</b>
<b>Modelo Unitário</b>	Diferencial	103	278	2,69	1/1
<b>Coats e Redfern</b>	Integral	138	370	2,68	1/1
<b>“Model Free”</b>	Isoconversional Integral	~100	130-170	1,7	-
<b>Flynn e Wall</b>	Isoconversional Integral	~105	-	-	-
<b>Dados de DSC</b>	<b>Classificação</b>	<b>OBT</b>	<b>OAT</b>	<b>D</b>	<b>n</b>
<b>Modelo Unitário</b>	Diferencial	100	262	2,62	1/1
<b>Crane-Ellerstein</b>	Diferencial	189	308	1,63	0,555/0,732
<b>Freeman-Carroll</b>	Diferencial	219	254	1,15	0,206/0,549
<b>Kissinger</b>	Isoconversional Diferencial	109	138	1,38	1/1

As técnicas tradicionais de TG e DSC contribuem significativamente para o estudo do comportamento térmico e cinético da oxidação de óleos, no entanto, não se mostram adequadas para subsidiar uma modelagem reacional e cinética das reações do processo CIS. Para isto, o mais adequado parece ser a realização de ensaios em células cinéticas, onde as concentrações de diferentes reagentes e produtos são monitoradas durante o processo reacional, viabilizando a construção de um modelo cinético e a proposição de um modelo de reações balanceadas. A Tabela 4.18 apresenta alguns valores de energias na OBT obtidos por célula cinética.

**Tabela 4.18** – Valores de Energia na OBT de óleos obtidos por células cinéticas

<b>Autores</b>	<b>Ea (kJ/mol) - OBT</b>
Bousaid e Ramey (1968)	53,2
Phillips e Hsieh (1985)	80 (uma reação simples) 67 e 145 (duas reações paralelas)
Fulton (1974)	72
Fassihi et al. (1984)	64-70
Mamora (1995)	78 (óleo de 20,8 °API) 162 (óleo de 10,2 °API)

#### 4.4.4 Comparação com Dados da Literatura

Para realizar a comparação entre os resultados obtidos no trabalho e os divulgados na literatura, buscou-se escolher trabalhos que envolvessem condições experimentais e características de óleo semelhantes. Como não existe nenhuma razão para se esperar que o viés dos diferentes métodos tenha o mesmo sinal e magnitude, somente os resultados obtidos de um mesmo método podem ser comparados adequadamente. Iniciando a comparação com o método mais simples, o Modelo Unitário, utilizou-se os resultados do trabalho de Kök (1993), que estudou a cinética de OAT de um óleo de 12,9 °API com dados de TG e DSC. O autor obteve uma energia de 288 kJ/mol com os dados de TG e 142,4 kJ/mol via dados de DSC, o primeiro se aproxima do obtido pelo trabalho (262 kJ/mol).

Um aspecto importante, durante o estudo cinético, é a delimitação do intervalo de temperatura a ser aplicado. Por exemplo, analisando os resultados do trabalho de K k (2001), os valores de energia de ativa o na OBT de óleo 12,9  API se mostraram muito baixos em rela o aos obtidos pelo presente trabalho e, também, por outros na literatura. Uma justificativa para tal diferença seria justamente a escolha do intervalo de trabalho. K k utilizou os dados termoanalíticos coletados desde início do aquecimento, diferentemente da metodologia aqui abordada, onde os dados iniciais foram desprezados por conta de fenômenos endotérmicos associados   perda de umidade, uma vez que a amostra estudada apresenta uma quantidade considerável de  gua (BSW de 17%). Assim, os valores aqui obtidos para OBT se aproximam mais dos obtidos por K k na região de transi o (DC), como mostra a Tabela 4.19.

**Tabela 4.19** – Resultados do trabalho de K K (2001)

<b>Método</b>	<b>Regimes</b>	<b>K�K (2001) E (kJ/mol)</b>	<b>Nosso Trabalho E (kJ/mol)</b>
<b>Modelo Unitário</b>	OBT	8,2	103
	DC	144	-
	OAT	288	278
<b>Coats e Redfern</b>	OBT	11,1	138
	DC	164	-
	OAT	292	370
<b>Freeman e Carroll</b>	OBT	17,4	219
	DC	161	-
	OAT	312	254
<b>Flynn e Wall</b>	OBT	21,5	109
	DC	209	-
	OAT	324	138

O processo de oxidação de óleos envolve diferentes etapas químicas e físicas. Os métodos termoanalíticos (TG e DSC), junto aos modelos cinéticos trabalhados, fornecem uma taxa global de reação, composta pelas taxas das diferentes etapas individuais envolvidas. A contribuição dessas etapas na taxa global depende das condições experimentais como temperatura, natureza do óleo, massa da amostra e efeitos superficiais. Uma vez que estas etapas contribuem, de forma diferenciada, dependendo das condições experimentais e da natureza do óleo, os trabalhos na literatura que estudam a oxidação de óleo geram diferentes valores de energia. Outra justificativa para a variação dos valores de energia na literatura está relacionada à natureza do método cinético adotado.

#### **4.4.5 Erros no Tratamento dos Dados Experimentais**

A forma de tratamento dos dados experimentais depende do objetivo do estudo. É necessário destacar que a utilização de dados experimentais carrega erros aleatórios. Qualquer transformação de dados experimentais acarreta a deformação da distribuição de erros, a heteroscedasticidade e a mudança na posição do mínimo na soma dos quadrados entre valores experimentais e valores calculados (MELOUN E MILITKY, 1994). Os métodos que utilizam funções-objetivos com dados experimentais transformados acabam tendenciando a estimativas viesadas dos parâmetros de ativação quando comparado à utilização direta dos dados experimentais (SIMON, 2004).

Dependendo da natureza do método cinético adotado, a suscetibilidade a ruídos experimentais pode ser mais ou menos acentuada. Os métodos integrais avaliam diretamente a perda de massa ou a liberação de energia contra a temperatura, enquanto os métodos diferenciais utilizam a taxa do processo contra a temperatura. Desta forma, os métodos integrais se mostram mais robustos em relação aos diferenciais.

Em todos os métodos abordados, os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir do coeficiente angular e linear das retas ajustadas por regressão linear. Desta forma, dependendo do conjunto de pontos utilizados, ocorre a flutuação nos valores dos coeficientes e,conseqüentemente, nos parâmetros cinéticos obtidos. A flutuação nos coeficientes da reta ajustada se mostrou muito delicada durante a aplicação do método de Freeman e Carroll, pois dependendo dos pontos considerados, a ordem de reação obtida variou sensivelmente.

Na regressão linear, através do método dos mínimos quadrados (MMQ), aplicados aos dados gerados com os diferentes modelos apresentados, não se garantiu, em princípio, a aplicabilidade do método para todos os conjuntos de dados gerados no intervalo de temperatura selecionado. Qualquer uma, ou mais de uma das características do MMQ, como linearidade da função ou normalidade da distribuição do termo de erro, em alguns casos, não se mostrou garantida para todo o conjunto de dados. Sendo assim, foi importante examinar o comportamento geral dos dados experimentais e aplicar o método ao conjunto de pontos que atendessem à homoscedasticidade, o que acaba contribuindo para erros sistemáticos.

## Capítulo 5

### Conclusões e Sugestões

Este capítulo apresenta as principais conclusões obtidas do trabalho e indica sugestões para trabalhos relacionados.

#### 5.1 Conclusões

1. Com as curvas obtidas na análise térmica foi possível a delimitação das regiões de oxidação durante a combustão do óleo: oxidação em baixa temperatura, zona de transição e oxidação em alta temperatura.
2. Os fenômenos de variação de massa e de entalpia na região de OAT se mostraram mais significativos do que na OBT.
3. Foram observadas regiões de estabilização nas curvas de TG, DTG, DTA e DSC devido à formação de produtos menos voláteis e mais viscosos (efeito “skin”) durante as reações de adição de oxigênio, características da OBT, que retardam as taxas de geração de energia e perda de massa.

4. A adição de areia ao óleo acentuou as regiões de estabilização de massa e energia referentes ao fenômeno “skin”, apontando para a contribuição de efeitos de superfície à formação da barreira de transferência de massa.
5. A adição de areia ao óleo facilita a OBT e dificulta o início da OAT.
6. As energias de ativação obtidas nos diferentes métodos cinéticos experimentados mostraram-se maiores para a oxidação a alta temperatura em relação àquela de baixa temperatura.
7. A simplificação de analisar as reações como em única etapa se mostrou adequada em todos os métodos cinéticos estudados, exceto o método isoconversional diferencial de Flynn e Wall envolvido na norma ASTM E 1641, que não se mostrou aplicável aos dados experimentais na região de oxidação a alta temperatura das amostras.
8. O método isoconversional integral se apresentou como uma boa alternativa na estimativa da energia de ativação aparente, sem a necessidade da escolha prévia de uma função mecanismo.
9. O estudo cinético qualitativo proposto não se mostra adequado na elaboração efetiva de um modelo cinético e de reações do processo CIS, necessário para uma simulação numérica do processo, para isto tornam-se essenciais experimentos em células cinéticas acoplados à análise química quantitativa dos gases desprendidos.
10. A metodologia empregada e as informações obtidas pelo trabalho, através da avaliação das propriedades, do comportamento oxidativo e cinético do óleo, contribuem significativamente para um projeto CIS. Para um estudo completo, é necessária a incorporação de outros estudos em laboratório, como ensaios em tubo de combustão, célula cinética, testes ARC, testes de oxidação isotérmica e ignição espontânea.

## 5.2 Sugestões

1. Utilização da metodologia do trabalho para avaliação de diferentes óleos durante o processo de seleção de reservatórios candidatos ao processo CIS, como também para a avaliação do efeito catalítico de diferentes aditivos químicos.
2. Acoplamento da análise química dos gases desprendidos aos ensaios termoanalíticos de forma a gerar informações para o melhor entendimento da natureza das reações exotérmicas.
3. Condução do estudo cinético proposto com as frações SARA do óleo isoladas e combinadas.
4. Viabilizar um estudo cinético de oxidação do óleo empregando célula cinética adequada, no sentido de realizar uma modelagem cinética e reacional adequada para o processo CIS.

## Referências Bibliográficas

ADEGBESAN, K. O., DONNELLY, J. K., MOORE, R. G., BENNION, D. W., “Low Temperature Oxidation Kinetic Parameters for In-Situ Combustion Numerical Simulation”, SPE12004, SPE Res. Eng., Vol. 2, No. 4, 573-582, Novembro, 1987.

ALEXENDER, J. D., MARTIN, W. L., DEW, J. N., “Factors Affecting Fuel Availability and Compositional During In-Situ Combustion,” J. of Pet. Tech., AIME, 225, 1154-1164, Outubro, 1962.

AMBALAE, A., ASGHARI, MAHINPEY, N., “In Situ Combustion in Enhanced Oil Recovery (EOR): A Review”, Chemical Engineering Communications, Vol. 194, 8, 995-1021, Regina, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1999). ASTM E 1641/99: Decomposition Kinetics by Thermogravimetry. Philadelphia.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2013-07. Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 1552-03. Standard Test for Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 5291-02. Standard Test for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 6560-00(2005) Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 7042-04. Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity).

ARRHENIUS, S., 1889, Z. Physik Chem., IV, 226, 1915, "Quantitative Laws in Biological Chemistry", Londres.

BABU, D. R., CORMACK, D. E., "Effect of Low Temperature Oxidation on the Composition of Athabasca Bitumen", Fuel, Vol. 63, 858-861, Junho, 1984.

BAE, J. H., "Characterization of Crude Oil for Fireflooding Using Thermal Analysis Methods", SPE Journal, SPE6173-PA, Vol. 17, No. 3, 211-218, Junho, 1977.

BELGRAVE, J. D. M., LAURESHEN, J. D. M., MOORE, R. G., URSENBACH, M. G., GEORGE, A. E., JHA, K. N., "A Comparison of the Laboratory In-Situ Combustion Behavior of Canadian Oils", 6 UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar Sands, Houston, Vol. 1, 419-432, Fevereiro, 1995.

BITTNER, A., LIEGLER, P., "Waterborne Two-Pack Polyurethane Coatings for Industrial Applications", Proc. Third Nurnburg Congress, Nurnburg, Alemanha, 13-15, Março, 1995.

BOUSAID, I.S., RAMEY JR., H. Jr., "Oxidation of Crude Oils in Porous Media", J. Pet. Sci. Eng., Trans., AIME, 243, Junho, 1968.

BROWN, M. E., DOLLIMORE, D., GALWEY, A. K., “Reactions in the Solid State – Comprehensive Chemical Kinetics”, Vol. 22, Elsevier, Amsterdam, 1980.

BROWN, M. E., “Introduction to the Thermal Analysis – Techniques and Applications”, Chapman and Hall, Nova York, 1988.

BURGER, J. G., SAHUQUET, B. C., “Chemical Aspects of In-Situ Combustion – Heat of Combustion and Kinetics”, Soc. Pet. Eng. J., SPEJ, Vol. 12, No.5, 410-422, Outubro, 1972.

BURGUER, J. G., “Spontaneous Ignition in Oil Reservoirs”, SPEJ, Vol. 16, No. 2, 73-81, Abril, 1976.

BURNHAM, A. K., BRAUN, R. L., “Global Kinetics Analysis of Complex Materials”, Energy & Fuels, Vol. 13, 1-22, 1999.

CARDILLO, P., “Stazione Sperimentale per I Combustibili”, Apresentação no Seminário de Gestão e Controle de Risco Industrial, Bergamo, Dezembro, 2005.

CADY, G. V., SCARBOROUGH, R. M., “The Design and Installation of an Oxygen Supported In-Situ Combustion Project in Meyer”, 2 UNITAR International Conference on Heavy Oil and Tar Sands, Maracaibo, Venezuela, 1982.

CRANE, L. W., DYNES, P. J., KAELBLE, D. H., “Analysis of Curing Kinetics in Polymer Composites”, Polymer Letters, 11, 533-540, 1973.

CRNKOVIC, P. M., LEIVA, C. R. M., SANTOS, A. M., MILIOLI, F. E., “Kinetics Study of the Oxidative Degradation of Brazilian Fuel Oils”, Energy & Fuels, 21 (6), 3415-3419, Julho, 2007.

COATS, A. W., REDFERN, J.P., “Kinetics Parameters from Thermogravimetric Data”, Nature, Vol. 201, 68-69, 1964.

DABBOUS, M. K., FULTON, P. F., “Low Temperature Oxidation Reaction Kinetics and Effects on the In-Situ Combustion Process”, SPEJ, Vol. 14, No.3, 253-262, Junho, 1974.

DHARWADKAR, S. R., CHADRASEKHARIAH, M. S., KARKHANVOLO, M. D., “Evaluation of Kinetics Parameters from Thermogravimetric Curves”, *Thermochimica Acta*, Vol.25, 1978.

DÉCHELETTE, B., CHRISTENSEN, J. R., HEUGAS, O., QUENAULT, G., BOTHUA, J., “Air Injection-Improved Determination of the Reaction Scheme with Ramped Temperature Experiment and Numerical Simulation”, *JCPT*, Vol. 45, No. 1, Janeiro, 2006.

DOYLE, C. D., “Kinetics Analysis of Thermogravimetric Data”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 5, 285-292, 1961.

DRAPER, A. L., SVEUM, L. K., “The Analysis of Thermal Data”, *Thermochim. Acta*, Vol. 1, Issue 4, 345-365, Agosto, 1970.

DRICI, O., VOSSOUGH, S., “Study of the Surface Area Effect on Crude Oil Combustion by Thermal Analysis Techniques”, *Journal of Petroleum Technology*, Abril, 1985.

DOYLE, C. D., “Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.6, 639-642, 1962.

FAROUQ ALI, S.M., “A Current Appraisal of In-Situ Combustion Field Tests”, SPE3350, Abril, 1972.

FASSIHI, M. R., BRIGHAM, W. E., “Analysis of Fuel Oxidation in In-Situ Combustion Oil Recovery”, U.S. DOE Report, DOE/ET/12056-26, 278, Agosto, 1982.

FASSIHI, M. R., BRINGHAM, W. E., RAMEY, H. J., “Reaction Kinetics of In-Situ Combustion: Part 2 – Modeling, *Soc. Pet. Eng. J.*, 24 (4), 408-416, Agosto, 1984.

FASSIHI, M. R., MEYERS, K. O., BASILLE, P. F., “Low Temperature Oxidation of Viscous Crude Oils”, SPE Reservoir Engineering, 609-616, Novembro, 1990.

FREEMAN, S. E., CARROLL, B., “The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics. The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate”, J. Phys. Chem., Vol. 62, 394-397, 1958.

FREITAG, N. P., VERKOCZY, B., “Low Temperature Oxidation of Oil In Terms of SARA Fractions: Why Simple Reactions Models Don't Work”, Petroleum Society's 2003 Canadian International Petroleum Conference, Calgary, Alberta, Canadá, 2003.

FREITAG, N. P., VERKOCZY, B., “Low Temperature Oxidation of Oil In Terms of SARA Fractions: Why Simple Reactions Models Don't Work”, Journal of Canadian Petroleum Technology 44 (2), 54-61, 2005.

FREITAG, N. P., EXELBY, D. R., “A SARA-based Model for Simulating the Pyrolysis Reactions that occur in High-Temperature EOR Processes”, Journal of Canadian Petroleum Technology 45 (3), 38-44, 2006.

FLYNN, J. H., WALL, L. A., “A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data”, Polymer Letters, Vol. 4, 323-328, 1966.

FLYNN, J. H., “The Isoconversional Method for Determination of Energy of Activation at Constant Heating Rates”, Journal of Thermal Analysis, Vol. 27, 95-102, 1983.

GONÇALVES, M. L. A., “Estudo do Comportamento Térmico de Asfaltenos de um Petróleo Brasileiro”, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Fevereiro, 2002.

GLASSTONE, S., LAIDLER, K. J., EYRING, H., “The Theory of Rate Process”, McGraw-Hill, New York, 1941.

GRUEIRO, L. F.; “Estúdio Cinético, Dinamomecânico y Termogravimétrico del Sistema Epoxídico BADGR (n=0)/m-XDA mediante las Técnicas de Análisis Térmico: DSC, DMA y TGA. Construcción de um Diagrama TTT”, Tese de Doutorado, Departamento de Física Aplicada, Universidad de Santiago de Compostela”, Junho, 2001.

HINSHELWOOD, C. N., “The Kinetics of Chemical Change”, Oxford University Press, Oxford, 1940.

HUGHES, R., KAMATH, V. M., PRICE, D., “Kinetics of In-Situ Combustion for Oil Recovery”, Chem. Eng. Res., Vol. 65, No. 1, 23-28, Dezembro, 1987.

ISLAM, M. R., CHAKMA, A., FAROUQ ALI, S. M., “State of the Art of In-Situ Combustion Modeling and Operations”, SPE 18755, California Regional Meeting, Bakersfield, California, Abril, 1989.

INDRIJARSO, A., OKLANY, S., MILLINGTON, J. S., PRICE, D., HUGES, R., “Thermogravimetric Studies of Systems Pertinent to the In-Situ Combustion Process for Enhanced Oil Recovery. Part I. Development of a High-Pressure Thermobalance”, Journal Thermochemica Acta, 277, 1996.

JHA, K., VERKOCZY, B., “The Role of Thermal Analysis Techniques in the In-Situ Combustion”, SPE Reservoir Eng., Julho, 1986.

JORDAN, P. C., “Chemical Kinetics and Transport”, Plenum Press, Nova Iorque, 1979.

KHARRAT, R., VOSSOUGH, S., “Feasibility Study of the In-Situ Combustion Process Using TGA/DSC Techniques”, J. Pet. Tech., Agosto, 1985.

KANERVO, J., “Kinetic Analysis of Temperature-Programmed Reactions”, Tese de Doutorado apresentada na Universidade Tecnológica de Helsinki, Departamento de Química Tecnológica, Laboratório de Química Industrial, Finlândia, 2003.

KISSINGER, H. E., "Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis", J. Research Natl. Bur. Standards, 57, 217-221, 1956.

KÖK, M. V., "Use of Thermal Equipment to Evaluate Crude Oils", Thermochemica Acta, Vol.214, 315-327, 1993.

KÖK, M. V., HUGHES, R., PRICE, D., "High Pressure TGA Analysis of Crude Oils", Thermochemica Acta, No. 287, 91-99, Fevereiro, 1996.

KÖK, M. V., SZTATISZ, J., POLOL, G., "High-Pressure DSC Applications on Crude Oil Combustion", Energy & Fuels, 11, 1137-1142, 1997.

KÖK, M. V., KARACAN, C. O., "Behavior and Effect of SARA Fractions of Oil During Combustion", SPE 37559, SPE International Thermal Operation Symp., Bakersfield, California, 1997.

KÖK, M. V., KARACAN, Ö., PAMIR, R., "Kinetic Analysis of Oxidation Behavior of Crude Oil SARA Constituents", Energy & Fuels, 12, 580-588, 1998.

KÖK, M. V., KESKIN, C., "Comparative Combustion Kinetics for In Situ Combustion Process", Thermochemica Acta, No. 369, 143-147, 2001.

KOPSCH, H., "Thermal Methods in Petroleum Analysis", VCH, Weinheim, 1995.

KRISTENSEN, M. R., GERRITSEN, M. G., THOMSEN, P. G., MICHELSEN, M. L., STENBY, E. H., "Impact of Phase Behavior Modeling on In-Situ Combustion Process Performance", SPE 113947, 2008.

LEIVA, C. R. M., "Emprego da Termogravimetria na Determinação da Energia de Ativação no Processo de Combustão de Óleos Combustíveis", Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2005.

LEWIS, W.C.Mc.C., “XLI. – Studies in Catalysis. Part IX. The Calculation in Absolute Measure of Velocity Constants and Equilibrium Constants in Gaseous Systems”, *J. Chem. Soc.*, 113, 471-492, 1918.

LI, J., “New Insights into the Oxidation Behaviours of Crude Oils”, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade de Calgary, Alberta, Canadá, Outubro, 2006.

LIN, C. Y., CHEN, W. H., CULHAM, W. E., “New Kinetic Models for Thermal Cracking of Crude Oils in In-Situ Combustion Process”, *SPE 13074*, 1-19, Setembro 1984.

LIU, N. A., FAN, W. C., “Critical Consideration on the Freeman and Carroll Method for Evaluation Global Mass Loss Kinetics of Polymer Thermal Degradation”, *Thermochimica Acta*, 85-94, 1999.

MACKENZIE, R. C., “Comenius and Black: Progenitor of Thermal Analysis”, *Thermochimica Acta*, 92: 3-14, 1984.

MARÍN, B. M., “Numerical Simulation of Low Temperature Oxidation Reactions of Athabasca Bitumen Using SARA fractions”, Dissertação de Mestrado, Departamento de Eng. Química e Petróleo, Calgary, Alberta, Abril, 2007.

MATOS, J. R., FELSNER, M. L., “Análise da Estabilidade Térmica e Temperatura de Oxidação de Óleos Comestíveis Comerciais por Termogravimetria”, *Anais da Associação Brasileira de Química*, Vol. 47, No. 4, 308-318, 1998.

MELOUN, M., MILITKY, J., “Statistical Treatment of Experimental Data”, Edition Plus, Prague, 1994.

METHA, J. S., MOORE, R. G., ZALEWSKI, E., URSENBACH, M. G., FRAASSEN, K., “Investigation of the Oxidation Behavior of Hydrocarbon and Crude Oil Samples Utilizing DSC Thermal Techniques”, Petroleum Society, 5<sup>th</sup> Canadian Int. Petrol. Conference, Calgary, Junho 2004.

MICHELSON, R. W., EINHORN, I. N., “The Kinetics of Polymer Decomposition through Thermogravimetric Analysis”, *Thermochimica Acta*, Vol. 1, 147-158, 1970.

MILLINGTON, A., PRICE, D., HUGHES, R., “The Use of Thermal Analysis Techniques to Obtain Information Relevant to the In-Situ Combustion Process for Enhanced Oil Recovery”, *Journal of Thermal Analysis*, 40 (1), 1993.

MORGAN, P. A., ROBERTSON, S. D., UNSWORTH, J. F., “Combustion Studies by Thermogravimetric Analysis”, *Fuel*, Vol. 65, 1546-1551, 1986.

MOORE, R. G., “New Strategies for In-Situ Combustion”, *JCPT*, Vol. 32, No. 10, 11-13, Dezembro, 1993.

MOORE, R. G., LAURESHEN, C. J., URSENBACH, M. G., MEHTA, S. A., BELGRAVE, J. D. M., “Combustion/Oxidation Behaviour of Athabasca Oil Sands Bitumen”, *SPE Res. Eval. & Eng.*, Vol. 2 (6), 1999.

MOORE, R. G., URSENBACH, M. G., LAURESHEN, C. J., MEHTA, S. A., “Ramped Temperature Oxidation Analysis of Athabasca Oil Sands Bitumen”, 46<sup>th</sup> Annual Technical Meeting of the Petroleum Society of CIM, Banff, Alberta, 14-17, Maio, 1995.

MOSCHOPEDIS, S. E., SPEIGHT, J. G., “Oxidation of a Bitumen”, *Fuel*, Vol. 54, 210-212, Julho, 1975.

MOCZYDLOWER, P., TEIXEIRA, P. W., “Revisão Bibliográfica sobre o Processo de Combustão In Situ, RT PRAVAP- 005, Cenpes, 2006.

NORTON, G. A., “A Review of the Derivative Thermogravimetric Technique (Burning Profile) for Fuel Combustion Studies”, *Thermochimica Acta*, 214, 171-182, Maio, 1993.

NICKLE, S. K., MEYERS, K. O., NASH, L. J., “Shortcomings in the Use of TGA/DSC Techniques to Evaluate In-Situ Combustion”, SPE 16867, 62<sup>th</sup> Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Dallas, Texas, 27-30, Setembro, 1987.

OKAZAWA, N. E., “From Low Temperature Oxidation to Combustion”, Notes, the Research Group of In Situ Combustion University of Calgary, 2001.

OZAWA, T., “A New Methods of Thermogravimetric Data”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 38, 1881-1886, 1965.

Padrão de Execução CENPES/PETROBRAS PE-3E-00100-B (2005). Determinação de Enxofre pelo Método de Alta Temperatura em Produtos de Petróleo.

Padrão de Execução CENPES/PETROBRAS PE-3CE-00338-0 (2003). Determinação de Hidrocarbonetos Aromáticos por Cromatografia em Fluido Supercrítico (CFS).

PEREIRA, A., “Avaliação da Combustão *In Situ* como Recuperação Avançada de Óleos Pesados”, monografia, Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2005.

PEROSEVIC, S., RASKOVIC, L., “Correlation of Reaction Kinetic Parameters in Two Component Polyurethane Systems”, *The Scientific Journal Facta Universitatis*, Vol. 1, 5, 69-79, 2000.

PRASAD, T. P., KANUNGO, S. B., RAY, H. S., “Non-Isothermal Kinetics: Some Merits and Limitations”, *Thermochimica Acta*, Vol. 203, 503-514, 1992.

RACZ, D., “Development and Application of a Thermocatalytic In Situ Combustion Process in Hungary”, 3<sup>th</sup> European meeting on Improvement Oil Recovery, Roma, Itália, Vol. 1, 16-18, Abril, 1985.

REN, Y., FREITAG, N. P., MAHINPEY, N., “A Simple Kinetic Model for Coke Combustion during an In Situ Combustion (ISC) Process, 6<sup>th</sup> Canadian International Petroleum Conference, Calgary, Alberta, Junho 7-9, 2005.

ROSA, A. J., CARVALHO, R. S., XAVIER, J. A. D., “Engenharia de Reservatórios de Petróleo”, Editora Interciência, 2006.

SARATHI, P., “In-Situ Combustion Handbook Principles and Practices,” Report DOE/PC/91008-0374, OSTI ID 3175, Janeiro, 1999.

SEVERIN, D., GLINZER, O., KILLESREITER, H., NEWMAN, H. J., “The Quiet Oxidation of a Crude Oil and the Effect on its Viscosity”, Erdol and Kohl-Erdgas, Vol. 36, No. 3, 127-130, Março, 1983.

SHALLCROSS, D. C.: “Devices and Methods for In-situ Combustion Ignition,” SUPRI TR 69, U.S. DOE Report DOE/BC/14126-12 (DE 89000766), Outubro 1989.

SHAHANI, G. H., HANSEL, J. G., “Oxygen Fireflooding: Combustion Tube Tests with Light, Medium, and Heavy Crude Oils”, SPE Reservoir Engineering, 583-590, Novembro, 1987.

SHEINMAN, A. B., DUBROVAI, K. K., “Underground Gasification of Oil Reservoir and a Thermal Method of Oil Recovery”, Nedra Press, Moscou, 1934.

SIMON, P., “Isoconversional Methods: Fundamentals, Meaning and Application”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 76, 123-132, 2004.

TADEMA, H. J., "Mechanism of Oil Production of Underground Combustion", Proc. 5<sup>th</sup> World Pet. Congress, Nova York, Sec. II, Paper 22, 279-287, 1959.

VANT'T HOFF, J. H., "Studies in Chemical Dynamics", Frederick Muleer & Co., Amsterdam, 1894.

VERKOCZY, B., FREITAG, N. P., "Oxidation of Heavy Oils and Their SARA Fractions – It's Role in Modeling In Situ Combustion", 7<sup>th</sup> Pet. Conf. of the South Saskatchewan Section, CIM, Regina, 19-22, Outubro, 1997.

VOSSOUGH, S., EL-SHOUBARY, Y., "Kinetics of Liquid Hydrocarbon Combustion Using the DSC Technique", *Thermochimica Acta*, 1577, 1990.

VYAZOVKIN, S., WIGTHT, C. A., "Model-Free and Model-Fitting Approaches to Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Data", *Thermochimica Acta*, Vol. 340-341, 53-68, 1999.

VYAZOVKIN, S., Reply to "What is Meant by the Term Variable Activation Energy when Applied in the Kinetics Analyses of Solid State Decompositions (crystolysis reactions)?" *Thermochimica Acta*, 397, 269-271, 2003.

VYAZOVKIN, S., DOLLIMORE, D., "Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reaction in Solids", *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, Vol. 36, 42-45, 1996.

VYAZOVKIN, S., SBIRRAZZUOLI, N., "Confidence Intervals for the Activation Energy Estimated by Few Experiments", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 355, 175-180, 1997.

VYAZOVKIN, S., WIGTHT, C. A., "Model-Free and Model-Fitting Approaches to Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Data", *Thermochimica Acta*, Vol. 340-341, 53-68, 1999.

VYAZOVKIN, S., WIGHT, C. A., "Kinetics in Solids", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48, 125-149, 1997.

VYAZOVKIN, S., "Thermal Analysis", *Analytical Chemistry*, Vol.74, No.12, 15, 2749-2762, Junho, 2002,

VYAZOVKIN, S., "On the Phenomenon of Variable Activation Energy for the Condensed Phase Reaction", *New J. Chem.*, 24, 913-917, 2000.

VYAZOVKIN, S., "Kinetic Concepts of Thermally Stimulated Reactions in Solids: a View from Historical Perspective", *Int. Rev. Phys. Chem.*, 19, 45-60, 2000.

WAGONER, C. L., WINEGARTNER, E. C., "Further Development of the Burning Profile", *J. Eng. Power*, Vol. 95, 119-123, Abril, 1973.

WESELOWSKI, J. J., "Analysis of Carbonaceous Material", *Environ. Sci. Technol.* 10, 359-363, 1981.

WENDHAUSEN, P. A. P., RODRIGUES, G. V., MARCHETTO, O., "Análises Térmicas", *Apostila de Caracterização de Materiais III*, Universidade de Santa Catarina, 1997.

YANNIMARAS, D. V., SUFF, A. H., M. R., "The Case for Air Injection into Deep, Light Oil Reservoirs", *Steering Committee of the European IOR-Symposium*, Stavanger, Noruega, 21-23, Maio, 1991.

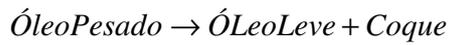
YANNIMARAS, D. V., TIFFIN, D. L., "Screening of Oils for In-Situ Combustion at Reservoir Conditions by Accelerating Rate Calorimetry", *SPE Res. Eng.*, 36-39, Fevereiro, 1995.

YOSHIKI, K. S., PHILIPS, C. R., "Kinetics of the Thermo-oxidative and Thermal Cracking Reaction of Athabasca Bitumen", *Fuel*, Vol. 64, 1591-1596, 1985.

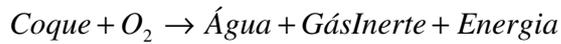
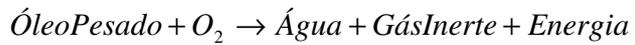
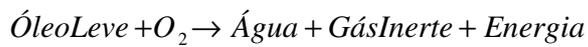
## Apêndice A – Modelo de Reações CIS

### Modelo de Coats (1983):

#### CRAQUEAMENTO:

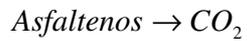
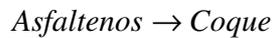
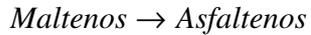


#### OXIDAÇÃO:

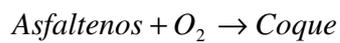
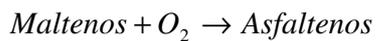


### Modelo de Belgrave et. al. (1993):

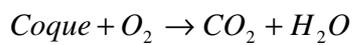
#### CRAQUEAMENTO:



#### OBT:



#### OAT:



### **Modelo de Hutchence e Freitag (1991):**

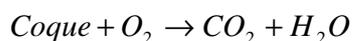
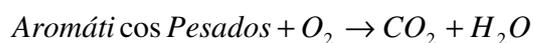
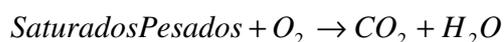
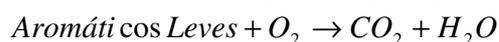
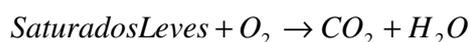
OBT:



PIRÓLISE:

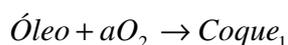


COMBUSTÃO:

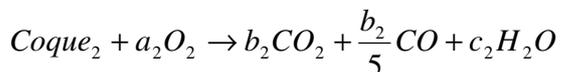
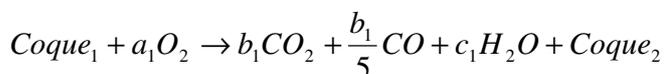


### **Modelo de Déchelette et al. (2006):**

OXIDAÇÃO:

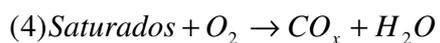
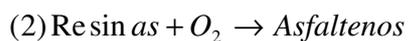
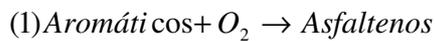


COMBUSTÃO:



**Modelo OBT de Jia et al. modificado (MARÍN, 2007):**

OBT:

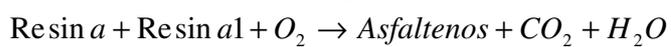
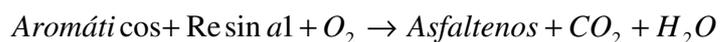


**Tabela A1** – Parâmetros Cinéticos do Modelo de Reações OBT (JIA et al., 2004)

Reação	Fator A	Energia de Ativação [kJ/mol]	n (em relação à $pO_2$ )
1	4084	76,63	1,114
2	3,6	40,21	0,283
3	768599	94,25	0,732
4	2218063	102,5	1,414

**Modelo OBT de Jia et. al. modificado (MARÍN, 2007):**

OBT:

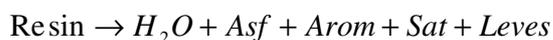


**Modelo de Kristensen et al. (KRISTENSEN et al., 2007):**

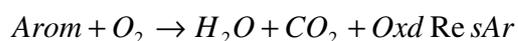
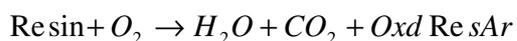
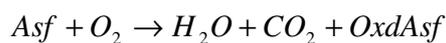
**Tabela A2** – Lista dos pseudo-componentes, abreviação e fase ocupada para modelagem SARA

<i>Componente</i>	<i>Abreviação</i>	<i>Fase (s)</i>
Água	H <sub>2</sub> O	água
Óleo Inerte	InertOleo	óleo
Resinas/Aromáticos oxidados	OxdResAr	óleo
Saturados Oxidados	OxdSat	óleo
Asfaltenos	Asf	óleo
Resinas	Resin	óleo
Aromáticos	Arom	óleo/gás
Saturados	Sat	óleo/gás
Óleo Leve	Leves	óleo/gás
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	óleo/gás
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	gás
Oxigênio	O <sub>2</sub>	gás
Asfaltenos Oxidados	OxdAsf	sólido
Coque de Pirólise	PirCoque	sólido

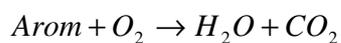
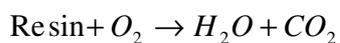
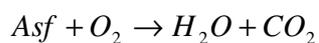
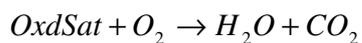
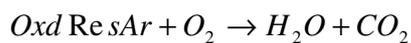
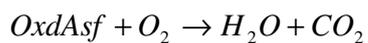
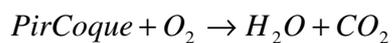
Craqueamento/Pirólise:



OBT:



OAT:



## Apêndice B – Valores Tabelados por Doyle (1961)

**Tabela B** – Constante de Integração Numérica (ASTM E 1641)

E/RT	a	b
8	5,3699	0,5398
9	5,8980	0,5281
10	6,4167	0,5187
11	6,9280	0,511
12	7,433	0,505
13	7,933	0,500
14	8,427	0,494
15	8,918	0,491
16	9,406	0,488
17	9,890	0,484
18	10,372	0,482
19	10,851	0,479
20	11,3277	0,477
21	11,803	0,475
22	12,276	0,473
23	12,747	0,471
24	13,217	0,470
25	13,686	0,469
26	14,153	0,467
27	14,619	0,466
28	15,084	0,465
29	15,547	0,463
30	16,0104	0,4629
31	16,472	0,462
32	16,933	0,461
33	17,394	0,461
34	17,853	0,459
35	18,312	0,459
36	18,770	0,458
37	19,228	0,458
38	19,684	0,456
39	20,141	0,456
40	20,5967	0,4558
41	21,052	0,455
42	21,507	0,455
43	21,961	0,454
44	22,415	0,454
45	22,868	0,453
46	23,321	0,453
47	23,774	0,453
48	24,226	0,452
49	24,678	0,452

<b>E/RT</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
50	25,1295	0,4515
51	25,5806	0,4511
52	26,0314	0,4508
53	26,4820	0,4506
54	26,9323	0,4503
55	27,2823	0,4500
56	27,8319	0,4498
57	28,2814	0,4495
58	28,7305	0,4491
59	29,1794	0,4489
60	28,6281	0,4487