

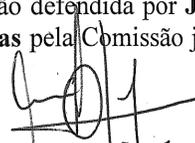
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Cinética de Combustão de Óleo Pesado por Calorimetria de Taxa Acelerada

Autora: **Janeth Alina Vidal Vargas**
Orientador: **Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan**

Campinas, Março de 2011

Este exemplar corresponde à redação final da dissertação defendida por **Janeth Alina Vidal Vargas** pela Comissão julgadora em 29/03/2011.


Orientador

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Cinética de Combustão de Óleo Pesado por Calorimetria de Taxa Acelerada

Autora: **Janeth Alina Vidal Vargas**
Orientador: **Prof. Dr. Osvair Vidal Trevisan**

Curso: Ciências e Engenharia de Petróleo
Área de Concentração: Reservatórios e Gestão

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à Comissão de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo da Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo.

Campinas, 2011
SP – Brasil

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

V667c Vidal Vargas, Janeth Alina
Cinética de combustão de óleo pesado por
calorimetria de taxa acelerada / Janeth Alina Vidal
Vargas. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

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

1. Calorimetria. 2. Petróleos pesados. 3. Cinética. 4.
Combustão. I. Trevisan, Osvaldo Vidal. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Mecânica e Instituto de Geociências. III. Título.

Título em Inglês: Kinetic of heavy oil combustion by accelerating rate
calorimetry

Palavras-chave em Inglês: Calorimetry, Heavy oil, Kinetic, Combustion

Área de concentração: Reservatórios e Gestão

Titulação: Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo

Banca examinadora: Sérgio Nascimento Bordalo, Alessandra Rangel Cassella

Data da defesa: 29/03/2011

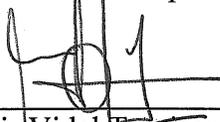
Programa de Pós Graduação: Ciências e Engenharia de Petróleo

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE PETRÓLEO
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

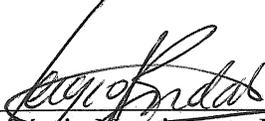
Cinética de Combustão de Óleo Pesado por Calorimetria de Taxa Acelerada

Autor: Janeth Alina Vidal Vargas
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan, Presidente
DEP/FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Sérgio Nascimento Bordalo
DEP/FEM/UNICAMP



Dra. Alessandra Rangel Cassella
CENPES/PETROBRAS

Campinas, 29 de Março de 2011

Dedicatória

“... O futuro não se prevê, se prepara... o futuro deveria se converter na razão de ser do presente, já que depende do que começamos a fazer hoje e da estratégia que adotemos para alcançar um futuro ou outro”

Gastón Berge.

Dedico este trabalho à minha família.

Agradecimentos

Este trabalho não teria sido possível sem a colaboração e apoio de muitas pessoas e instituições.

Em primeiro lugar quero agradecer ao Prof. Osvaldo Vidal Trevisan pela oportunidade de realizar este trabalho, por sua orientação e apoio constante.

Agradeço à PETROBRAS pelo fornecimento da bolsa e pelo financiamento da pesquisa.

Aos profissionais do laboratório de métodos miscíveis de recuperação. Em especial ao Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos, por todo o apoio e orientação no desenvolvimento dos experimentos.

A minha família, que sempre está comigo dando seu apoio constante.

Resumo

VIDAL VARGAS, Janeth Alina, Cinética de Combustão de Óleo Pesado por Calorimetria de Taxa Acelerada, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2011. 198 p. Dissertação de Mestrado.

O processo de combustão *in situ* (CIS) é um método térmico de recuperação melhorada que gera calor no reservatório, diminuindo a viscosidade e aumentando a mobilidade do óleo, pela combustão de uma parte do óleo *in place*. A frente de combustão é mantida pela injeção contínua de ar enriquecido com oxigênio. O processo CIS depende basicamente das reações químicas de combustão que acontecem quando o óleo está em contato com o ar injetado. Portanto, o sucesso do processo CIS é determinado pelo conhecimento e compreensão do comportamento cinético destas reações. O objetivo deste trabalho é determinar os parâmetros cinéticos da reação de combustão de um óleo pesado brasileiro, através da realização de ensaios experimentais usando um calorímetro de taxa acelerada (ARC) com fluxo (sistema aberto). Os testes foram feitos com 2 g de amostra de óleo de 12°API, 20,4 atm (290 psi) de pressão, injeção contínua de ar com fluxo de 40-60 ml/min e as amostras foram aquecidas até 550°C. Também se realizaram testes com misturas de óleo e areia, óleo e argila e óleo/areia/argila para simular melhor o comportamento das reações no reservatório. A temperatura de autoignição foi de 290°C para o óleo. Quando areia ou argila foram misturadas ao óleo na proporção 25/75, a temperatura de autoignição se reduziu a 170°C. Identificou-se a presença das reações OBT (oxidação de baixa temperatura) num intervalo de temperatura de 170 a 300 °C, as OMT (oxidação de media temperatura) entre 300 e 420°C e as OAT (oxidação de alta temperatura) de 420° a 550°C aproximadamente. Todos os testes apresentam uma zona de transição em 320°C. Também foram realizados testes com asfalto/argila e malteno/argila na proporção 25/75, para os quais se identificaram temperaturas de autoignição de 180 e 170 °C respectivamente. A energia de ativação para a maioria das reações é da ordem de grandeza de 10^5 [J/mol], e a ordem da reação entre 0 e 1.

Palavras chaves: Calorimetria de taxa acelerada, cinética de oxidação, combustão *in situ*.

Abstract

VIDAL VARGAS, Janeth Alina, *Kinetic of Heavy Oil Combustion by Accelerating Rate Calorimetry*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2011. 198 p. Dissertação de Mestrado.

In situ combustion (ISC) is a thermal method of enhanced recovery that generates heat in the reservoir, to reduce viscosity and increase the mobility of the oil, after the combustion of a portion of the oil in place. The combustion front is maintained by the continuous injection of air enriched with oxygen. ISC depends basically on the chemical reactions of combustion that happen when the oil is in contact with the injected air. Therefore the success of ISC relies on the knowledge and understanding of the kinetic behavior of these reactions. The objective of this project is to determine the kinetic parameters of the combustion reaction of Brazilian heavy oil through accelerating rate calorimetry (ARC) with flow (open system). The tests were made with 2 g of oil samples of a 12°API oil, at 20 bar pressure, continuous air injection at 40-60 ml/min flow rate and the samples heated up to 550°C. Tests were also carried out with mixtures of oil and sand, oil and clay and oil/sand/clay to better simulate the behavior of the reactions in the reservoir. The auto ignition temperature was of 290°C for the oil. When sand or clay had been mixed to the oil at a 1/3 ratio, the auto ignition temperature is reduced to 170°C. Presence of LTO (low-temp oxidation) reactions was identified in the temperature range of 170 to 300 °C, MTO (medium temperature oxidation) reactions in 300 to 420°C and the HTO (high temperature oxidation) reactions in 420° to 550°C approximately. All tests presented a transition zone at 320°C. Additional tests were carried with mixtures of asphaltene/clay and maltene/clay at a 1/3 ratio, for which auto ignition temperatures were identified at 170 and 180°C, respectively. The energy of activation for the majority of the reactions was the order of 10^5 [J/mol], and the order of the reaction between 0 and 1.

Keys Words: Accelerating rate calorimeter, kinetic of oxidation, in situ combustion.

Índice

Dedicatória	v
Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
Índice	xiii
Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xxiii
Nomenclatura.....	xxvii
CAPÍTULO 1	1
Introdução	1
1.1 Combustão <i>in Situ</i>	2
1.1.1 Combustão Reversa	3
1.1.2 Combustão Direta	3
1.2 Reações da Combustão <i>in Situ</i>	5
1.2.1 Oxidação de Baixa Temperatura (OBT).....	6
1.2.2 Oxidação de Média Temperatura (OMT).....	8
1.2.3 Oxidação de Alta Temperatura (OAT).....	10
1.3 Cinética de Reação	12
1.4 Aplicação de métodos de análise térmica e calorimétrica das reações de combustão do óleo	13
1.5 Motivação	18
1.6 Objetivos.....	19
1.7 Organização da Dissertação.....	19
CAPÍTULO 2	21
Fundamentos Teóricos	21
2.1 Conceitos Fundamentais da Cinética.....	21

2.1.1 Ordem de Reação. Leis da Taxa.....	22
2.1.2 Os Fatores que Influem na Taxa de Reação	23
2.1.3 Equação de Arrhenius.....	24
2.1.4 Teoria das Colisões.....	28
2.1.5 Dependência da Temperatura dos Coeficientes de Taxa.....	30
2.2 Fundamentos Cinéticos para a Análise Térmica e Calorimetria	31
2.2.1 Métodos de Análise Térmica.....	32
2.2.2 Calorimetria.....	34
2.3 Calorímetro de Taxa Acelerada (ARC).....	38
2.3.1 Características Gerais	38
2.3.2 Calorimetria da Taxa Acelerada.....	40
CAPÍTULO 3	49
Materiais e Métodos Experimentais	49
3.1 Materiais	49
3.2 Métodos	50
3.2.1 Peso Molecular	50
3.2.2 Densidade e °API	51
3.2.3 Capacidade Calorífica	52
3.2.4 Teor de Água	52
3.2.5 Extração de Asfalto e Malteno	53
3.2.6 Calorímetro de Taxa Acelerada (ARC).....	55
3.3 Preparação das Amostras.....	64
3.4 Condições de Operação dos Testes	67
3.4.1 Protocolo de Calibração.....	67
3.4.2 Protocolo do Teste <i>Drift</i>	68
3.4.3 Protocolo para Amostra.....	69
3.5 Procedimento de Operação do Calorímetro.....	69
3.6 Procedimento de Limpeza do Calorímetro.....	73
CAPÍTULO 4	75
Análise dos Dados e Discussão dos Resultados	75
4.1 Critérios de Identificação de Reações	75
4.2 Análise dos Resultados do Teste com Óleo RPO (Teste-1).....	76
4.2.1 Parâmetros Cinéticos.....	77
4.3 Análise dos Resultados do Teste com Óleo RPO e Areia (Teste-2)	87
4.3.1 Parâmetros Cinéticos.....	88
4.4 Análise dos Resultados do Teste com Óleo RPO e Argila (Teste-3)	100

4.4.1 Parâmetros Cinéticos	101
4.5 Análise dos Resultados do Teste com Óleo RPO e Areia (90%) e Argila (10%) (Teste-4)	
.....	112
4.5.1 Parâmetros Cinéticos	114
4.6 Análise dos Resultados do Teste com Asfaltenos e Argila (Teste-5).....	129
4.6.1 Parâmetros Cinéticos	130
4.7 Análise dos Resultados do Teste com Maltenos e Argila (Teste-6).....	139
4.7.1 Parâmetros Cinéticos	141
4.8 Comparação das Curvas Exotérmicas dos Testes.....	154
4.9 Resultados.....	157
4.10 Resíduos dos Testes.....	161
CAPÍTULO 5	163
Conclusões e Recomendações	163
Referencias Bibliográficas	165
ANEXO A.....	169
ANEXO A-1	171
ANEXO A-2	173
ANEXO A-3	175
ANEXO A-4	177
ANEXO A-5	179
ANEXO A-6	181

Lista de Figuras

Figura 1- 1: Regiões ou Zonas formadas durante a combustão <i>in situ</i> direta.....	4
Figura 1- 2: Efeito da temperatura na taxa de absorção para óleos pesados [4].....	8
Figura 2- 1: Representação da energia e E_{act} [22].	27
Figura 2- 2:Gráfico de Arrhenius [22].....	28
Figura 2- 3: Gráfico de $\log k$ versus $1/T$ [22].....	28
Figura 2- 4: Diagrama coordenado da energia de reação [22].	29
Figura 2- 5: Esquema da orientação das moléculas A e B [22].....	30
Figura 2- 6: Esquema básico de um aparato de análise térmica ou calorimétrica [28].	34
Figura 2- 7: Curso da temperatura da amostra (de linha contínua) e dos arredores (linha tracejada) em função do tempo para diferentes modalidades de funcionamento: (a) isotérmica, (b) dinâmica, (c) adiabática, (d) isoperibólica [29].....	36
Figura 2- 8: Princípios do calorímetro de taxa acelerada que mostra o forno com a célula da amostra em seu centro. T: termopar, H: aquecedor, Th: termostato, P: transdutor de pressão [29].	38
Figura 2- 9: Curva típica da temperatura obtida em um calorímetro de taxa acelerada usando a modalidade de aquece espera e busca [29].	39
Figura 2- 10: Curvas da temperatura e a taxa de autoaquecimento contra o tempo de uma reação adiabática [31].	41
Figura 3- 1: Cromatograma FID do RPO.	50
Figura 3- 2: Distribuição Normalizada dos Alcanos.	51
Figura 3- 3: Capacidade Calorífica dos Betumes e Óleos pesados (Cassis et al. 1985) [32].	52
Figura 3- 4: Equipamento Karl Fisher [33].	53
Figura 3- 5: Esquema do procedimento para obtenção de asfalto e malteno.	53
Figura 3- 6: Vista dos Asfaltenos no Microscópio.	54

Figura 3- 7: Rotavapor R-215 [35].	54
Figura 3- 8: Vista Geral do esARC [37].	55
Figura 3- 9: Esquema do Sistema do esARC [38].	56
Figura 3- 10: Forno do Calorímetro [37].	57
Figura 3- 11: Esquema do Calorímetro.	58
Figura 3- 12: Sistema de Fluxo sob Pressão [37].	60
Figura 3- 13: Algoritmo do método HWS [37].	61
Figura 3- 14: Tela com dados indicados de forma tabulada e gráfica.	62
Figura 3- 15: Tela de controle.	63
Figura 3- 16: Formulário dos parâmetros do teste.	63
Figura 3- 17: Esquema de Preenchimento do Óleo.	65
Figura 3- 18: Esquema do procedimento de preenchimento da bomba com óleo +areia ou argila.	66
Figura 3- 19: Esquema de montagem do calorímetro na câmara.	71
Figura 3- 20: Esquema de montagem da bomba.	72
Figura 3- 21:: Diagrama de fluxo da injeção de ar do calorímetro.	73
Figura 4- 1: Temperatura em função do tempo para o teste-1.	76
Figura 4- 2: Taxa de autoaquecimento para o óleo RPO a 20 bar.	77
Figura 4- 3: Modelos para as reações OBT's.	79
Figura 4- 4: Modelo OBT-1 pelo ARCCal- <i>plus</i> .	80
Figura 4- 5: Modelo OBT-2 pelo ARCCal- <i>plus</i> .	80
Figura 4- 6: Modelo OBT-3 pelo ARCCal- <i>plus</i> .	81
Figura 4- 7: Modelos para as reações OMT's.	82
Figura 4- 8: Modelo OMT-1 pelo ARCCal- <i>plus</i> .	83

Figura 4- 9: Modelo OMT-3 pelo ARCCal- <i>plus</i>	84
Figura 4-10: Modelo OMT-4 por pelo ARCCal- <i>plus</i>	84
Figura 4- 11: Modelos para as reações OAT's.....	85
Figura 4- 12:Modelo OAT-1 pelo ARCCal- <i>plus</i>	86
Figura 4- 13: Modelo OAT-3 pelo ARCCal- <i>plus</i>	87
Figura 4- 14: Temperatura em função do tempo para o óleo e areia em 20 bar.....	87
Figura 4- 15: Taxa de autoaquecimento em função da temperatura para o óleo e areia em 20 bar.	88
Figura 4- 16: Modelo para a Reação OBT para o Teste Óleo e Areia	89
Figura 4- 17: Modelo das reações OBT para óleo e areia.	91
Figura 4- 18:Modelo OBT-1 para óleo e areia por ARCCal- <i>plus</i>	92
Figura 4- 19: Modelo OBT-2 para óleo e areia pelo ARCCal- <i>plus</i>	92
Figura 4- 20:Modelo OBT-3 para óleo e areia pelo ARCCal- <i>plus</i>	93
Figura 4- 21:Modelo OBT-4 para óleo e areia pelo ARCCal- <i>plus</i>	93
Figura 4- 22:Modelo OBT-5 para óleo e areia pelo ARCCal- <i>plus</i>	94
Figura 4- 23:Modelo OBT-6 para óleo e areia pelo ARCCal- <i>plus</i>	95
Figura 4- 24: Modelo das reações OMT para óleo e areia.	96
Figura 4- 25:Modelo OMT-1 para óleo e areia pelo ARCCal- <i>plus</i>	96
Figura 4- 26:Modelo OMT-2 para óleo e areia pelo ARCCal- <i>plus</i>	97
Figura 4- 27:Modelo das reações OAT para óleo e areia.	98
Figura 4- 28: Modelo OAT-1 para óleo e areia pelo ARCCal- <i>plus</i>	99
Figura 4- 29: Modelo OAT-2 para óleo e areia pelo ARCCal- <i>plus</i>	99
Figura 4- 30:Temperatura em função do tempo para o óleo e argila em 20 bar.	100
Figura 4- 31: Taxa de autoaquecimento em função da temperatura para o óleo e areia.	101

Figura 4- 32: Modelos para as reações OBT pelo Excel para óleo e argila	103
Figura 4- 33: Modelos para as reação OBT-1 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo e argila.	104
Figura 4- 34: Modelo para as reação OBT-2 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo e argila.....	104
Figura 4- 35: Modelo para as reação OBT-3 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo e argila.....	105
Figura 4- 36: Modelos para as reações OMT pelo Excel para óleo e argila.....	106
Figura 4- 37: Modelo para as reação OMT-1 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo e argila.....	107
Figura 4- 38: Modelo para as reação OMT-2 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo e argila.....	108
Figura 4- 39: Modelos para as reações OAT pelo Excel para óleo e argila.	110
Figura 4- 40: Modelo para as reação OAT-1 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo e argila.	111
Figura 4- 41: Modelo para as reação OAT-2 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo e argila.	111
Figura 4- 42: Modelo para as reação OAT-3 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo e argila.	112
Figura 4- 43: Temperatura em função do Tempo para o óleo, areia (90%) e argila (10%) em 20 bar.	113
Figura 4- 44: Taxa de autoaquecimento em função da temperatura para o óleo, areia (90%) e argila (10%) em 20 bar.	114
Figura 4- 45: Modelos para as reações OBT pelo Excel para óleo +areia + argila.....	115
Figura 4- 46: Submodelos da OBT-2 para óleo +argila +areia	117
Figura 4- 47: Modelo para as reação OBT-1 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo+areia+argila.	118
Figura 4- 48: Modelo para as reação OBT-2pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo+areia+argila.	118
Figura 4- 49: Modelo para as reação OBT-3 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo+areia+argila	119
Figura 4- 50:Modelos para as reações OMT Excel para óleo +areia + argila.....	121
Figura 4- 51: Modelo para as reação OMT-1 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo+areia+argila	122
Figura 4- 52: Modelo para as reação OMT-2 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo+areia+argila.	122
Figura 4- 53: Modelo para as reação OMT-3 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo+areia+argila.	123

Figura 4- 54: Modelo para as reação OMT-4 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo+areia+argila.	123
Figura 4- 55: Modelo para as reação OMT-5 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo+areia+argila.	124
Figura 4- 56: Modelos para as reações OAT pelo Excel para óleo +areia + argila.....	125
Figura 4- 57: Modelo para as reação OAT-1 ARCCal- <i>plus</i> para óleo+areia+argila.....	127
Figura 4- 58: Modelo para as reação OAT-2 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo+areia+argila.....	127
Figura 4- 59: Modelo para as reação OAT-3 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo+areia+argila.....	128
Figura 4- 60: Modelo para as reação OAT-4 pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo+areia+argila.....	128
Figura 4- 61: Temperatura em função do tempo para asfaltenos (25%) e argila (75%) em 20 bar.	129
Figura 4- 62: Taxa de autoaquecimento em função da temperatura para asfaltenos (25%) e argila (75%) em 20 bar	130
Figura 4- 63: Modelos para as reações OBT pelo Excel para asfaltenos e argila	132
Figura 4- 64: Modelo para as reação OBT-1 pelo ARCCal- <i>plus</i> para asfaltenos e argila.	133
Figura 4- 65: Modelo para as reação OBT-2 pelo ARCCal- <i>plus</i> para asfaltenos e argila.	134
Figura 4- 66: Modelo para as reação OBT-3 pelo ARCCal- <i>plus</i> para asfaltenos e argila.	134
Figura 4- 67: Modelos para as reações OMT pelo Excel para asfaltenos e argila.	135
Figura 4- 68: Modelo para as reação OMT-1 pelo ARCCal- <i>plus</i> para asfaltenos e argila.....	136
Figura 4- 69: Modelo para as reação OMT-2 pelo ARCCal- <i>plus</i> para asfaltenos e argila.....	137
Figura 4- 70: Modelos para as reações OAT pelo Excel para asfaltenos e argila.	138
Figura 4- 71: Modelo para a reação OAT pelo ARCCal- <i>plus</i> para asfaltenos e argila.	139
Figura 4- 72: Temperatura em função do tempo para maltenos (25%) e argila (75%) em 20 bar.	140
Figura 4- 73: Taxa de autoaquecimento em função da temperatura para maltenos (25%) e argila (75%) em 20 bar	141
Figura 4- 74: Modelos para as reações OBT pelo Excel para maltenos e argila.....	142

Figura 4- 75: Modelo para a reação OBT-1 pelo ARCCal- <i>plus</i> para maltenos e argila.....	143
Figura 4- 76: Modelo para a reação OBT-2 pelo ARCCal- <i>plus</i> para maltenos e argila.....	144
Figura 4- 77: Modelo para a reação OBT-3 pelo ARCCal- <i>plus</i> para maltenos e argila.....	144
Figura 4- 78: Modelos para as reações OMT pelo Excel para maltenos e argila.	146
Figura 4- 79: Modelo para a reação OMT-1 pelo ARCCal- <i>plus</i> para maltenos e argila.....	147
Figura 4- 80: Modelo para a reação OMT-2 pelo ARCCal- <i>plus</i> para maltenos e argila.....	147
Figura 4- 81: Modelo para a reação OMT-3 pelo ARCCal- <i>plus</i> para maltenos e argila.....	148
Figura 4- 82: Modelos para as reações OAT pelo Excel para maltenos e argila.....	149
Figura 4- 83: Modelo para a reação OAT-1 pelo ARCCal- <i>plus</i> para maltenos e argila.	150
Figura 4- 84: Modelo para a reação OAT-2 pelo ARCCal- <i>plus</i> para maltenos e argila.	151
Figura 4- 85: Modelo para a reação OAT-3 pelo ARCCal- <i>plus</i> para maltenos e argila.	151
Figura 4- 86: Modelo para a reação OAT-4 pelo ARCCal- <i>plus</i> para maltenos e argila.	152
Figura 4- 87: Modelo para a reação OAT-5 pelo ARCCal- <i>plus</i> para maltenos e argila.	152
Figura 4- 88: Modelo para a reação OAT-6 pelo ARCCal- <i>plus</i> para maltenos e argila.	153
Figura 4- 89: Modelo para a reação OAT-7 pelo ARCCal- <i>plus</i> para maltenos e argila.	153
Figura 4- 90: Comparação das taxas de autoaquecimento do óleo, óleo/areia e óleo/areia/argila.	154
Figura 4- 91: Comparação das taxas de autoaquecimento do óleo, óleo/areia e óleo /argila.	155
Figura 4- 92: Comparação das taxas de autoaquecimento do óleo, óleo/areia, óleo /argila e óleo/areia/argila.	155
Figura 4- 93: Comparação das taxas de autoaquecimento do óleo/argila, asfalteno/argila e maltenos/argila.	156
Figura 4- 94: (1) Resíduo do óleo, (2) resíduo de óleo e areia, (3) resíduo de óleo, areia e argila, (4) resíduo óleo e argila, (5) resíduo asfaltenos e argila e (6) resíduo maltenos e argila.	162

Lista de Tabelas

Tabela 1- 1: Resumo dos estudos das reações de combustão do óleo no processo de CIS aplicando a técnica ARC	15
Tabela 2-1: Principais Leis da Taxa.	22
Tabela 2- 2: Métodos Térmicos [28].	33
Tabela 2- 3: Comparação dos Métodos Calorimétricos Existentes [29].	37
Tabela 3- 1: Características do Óleo RPO.....	49
Tabela 3- 2: Características da Areia e Argila.....	49
Tabela 3- 3: Densidade do RPO..	51
Tabela 3- 4: Modos de Operação [37].	58
Tabela 3- 5: Especificação padrão do esARC [37].	60
Tabela 3- 6: Bombas Usadas.	64
Tabela 3- 7: Proporções Mássicas de Areia e Argila.....	66
Tabela 3- 8: Protocolo de Calibração.	67
Tabela 3- 9: Protocolo do teste <i>drift</i>	68
Tabela 4- 1: Modelos para as reações OBT's Excel.....	78
Tabela 4- 2: Modelos para as reações OBT's pelo ARCCal- <i>plus</i>	79
Tabela 4- 3: Modelos para as reações OMT's.	82
Tabela 4- 4: Modelos para as reações OMT pelo ARCCal- <i>plus</i>	83
Tabela 4- 5: Modelos para as reações OAT's.....	85
Tabela 4- 6: Modelos para as reações OAT pelo ARCCal- <i>plus</i>	86
Tabela 4- 7: Modelos para as reações OBT's.....	89
Tabela 4- 8: Modelos para as reações OBT's.....	90

Tabela 4- 9: Modelos para as reações OBT pelo ARCCal- <i>plus</i>	91
Tabela 4- 10: Modelos para as reações OMT.....	95
Tabela 4- 11: Modelos para as reações OMT pelo ARCCal- <i>plus</i>	96
Tabela 4- 12: Modelos para as reações OAT.	98
Tabela 4- 13: Modelos para as reações OAT pelo ARCCal- <i>plus</i>	99
Tabela 4- 14: Modelos para as reações OBT pelo Excel para óleo e argila.	102
Tabela 4- 15: Modelos para as reações OBT pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo e argila.	104
Tabela 4- 16: Modelos para as reações OMT Excel para óleo e argila.	106
Tabela 4- 17: Modelos para as reações OMT pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo e argila.	107
Tabela 4- 18: Modelos para as reações OAT pelo Excel para óleo e argila.	109
Tabela 4- 19: Modelos para as reações OAT pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo e argila.	110
Tabela 4- 20: Modelos para as reações OBT pelo Excel para óleo+areia +argila.....	115
Tabela 4- 21: Submodelos da OBT-2 para óleo +argila +areia.....	116
Tabela 4- 22: Modelos para as reações OBT pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo +areia+ argila.....	117
Tabela 4- 23: Modelos para as reações OMT pelo Excel para óleo+areia +argila.....	120
Tabela 4- 24: Modelos para as reações OMT pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo +areia+ argila.....	121
Tabela 4- 25: Modelos para as reações OAT pelo Excel para óleo+areia +argila.	125
Tabela 4- 26: Modelos para as reações OAT pelo ARCCal- <i>plus</i> para óleo +areia+ argila.....	126
Tabela 4- 27: Modelos para as reações OBT pelo Excel para asfaltenos e argila.	131
Tabela 4- 28: Modelos para as reações OBT pelo ARCCal- <i>plus</i> para asfaltenos e argila.	132
Tabela 4- 29: Modelos para as reações OMT pelo Excel para asfaltenos e argila.	135
Tabela 4- 30: Modelos para as reações OMT pelo ARCCal- <i>plus</i> para asfaltenos e argila.	136
Tabela 4- 31: Modelos para as reações OAT pelo Excel para asfaltenos e argila.....	138

Tabela 4- 32: Modelo para a reação OAT pelo ARCCal- <i>plus</i> para asfaltenos e argila.....	139
Tabela 4- 33: Modelos para as reações OBT pelo Excel para maltenos e argila.	142
Tabela 4- 34: Modelo para a reação OBT pelo ARCCal- <i>plus</i> para maltenos e argila.	143
Tabela 4- 35: Modelos para as reações OMT pelo Excel para maltenos e argila.....	145
Tabela 4- 36: Modelo para a reação OMT pelo ARCCal- <i>plus</i> para maltenos e argila.....	146
Tabela 4- 37: Modelos para as reações OAT pelo Excel para maltenos e argila.	149
Tabela 4- 38: Modelo para a reação OAT pelo ARCCal- <i>plus</i> para maltenos e argila.	150
Tabela 4- 39: Resultados dos parâmetros cinéticos para o óleo.	157
Tabela 4- 40: Resultados dos parâmetros cinéticos para o óleo e areia.	158
Tabela 4- 41: Resultados dos parâmetros cinéticos para o óleo e argila.	159
Tabela 4- 42: Resultados dos parâmetros cinéticos para o óleo, areia e argila.	159
Tabela 4- 43: Resultados dos parâmetros cinéticos para asfaltenos e argila.	160
Tabela 4- 44: Resultados dos parâmetros cinéticos para maltenos e argila.....	161

Nomenclatura

t	Tempo	[s]
T	Temperatura	[°K]
P	Pressão	[Pa]
M	Massa	[g]
C	Concentração	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$
E, E _a , E _{act}	Energia de ativação.	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$
A	Fator pré-exponencial	$\left[\frac{1}{\text{s}} \right]$
n	Ordem de reação	
k	Constante da taxa de reação	$\left[\frac{1}{\text{s}} \right]$
R	Constante universal dos gases	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \right]$
Q	Calor, energia	[J]
C _p	Calor específico	$\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{K}} \right]$
U	Coefficiente global de transferência de calor	$\left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2^\circ\text{K}} \right]$
S	Área de superfície	[m ²]
ΔH	Calor de reação	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$
$\frac{dT}{dt}$	Taxa de autoaquecimento	$\left[\frac{^\circ\text{C}}{\text{min}} \right]$
φ	Inércia térmica	

β	Taxa de autoaquecimento	$\left[\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}} \right]$
ΔT	Incremento da Temperatura	$[^{\circ}\text{K}]$
ΔT_{ad}	Incremento da temperatura adiabática	$[^{\circ}\text{K}]$
C_0	Concentração inicial	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$
T_0	Temperatura inicial.	$[^{\circ}\text{K}]$
T_f	Temperatura final,	$[^{\circ}\text{K}]$
t_f	Tempo final.	$[\text{s}]$
t_{mr}	Tempo para taxa máxima	$[\text{s}]$
t^*	Tempo de taxa máxima	$[\text{s}]$
T_{mr}	Temperatura da taxa máxima	$[^{\circ}\text{K}]$
T_{nr}	Temperatura de não retorno	$[^{\circ}\text{K}]$
k^*	Pseudo-constante da taxa de ordem zero	$\left[\frac{1}{\text{s}} \right]$
TMR_{ad}	Tempo da taxa máxima sobre condições adiabáticas	$[\text{s}]$
R_c	Taxa de combustão do óleo	
C_f	Concentração inicial do combustível	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$
P_{O_2}	Pressão parcial do oxigênio	$[\text{Pa}]$
a	Ordem da reação com respeito à pressão parcial do oxigênio	
b	Ordem de reação com respeito à concentração do combustível	
K_c	Constante de equilíbrio	
p	Fator de probabilidade	
z	Frequência de colisões	

Outras Subscrições Usadas

s	Amostra
b	Bomba

Σ	Total
sys	Sistema
g	Gerado
r	Removido

Abreviações

ARC	Accelerating Rate Calorimeter
THT	Thermal Hazard Technology Inc.
CSI	Combustão <i>in situ</i>
SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.
OBT	Oxidação de baixa temperatura
OMT	Oxidação de media temperatura
OAT	Oxidação de alta temperatura
TG	Termogravimétrica
TGA	Análise Termogravimétrica
DTA	Análise Térmica Diferencial
TM	Termomagnetometria
PDSC	Calorimetria Diferencial de Varredura Pressurizada
TC	Termopar da porta amostra (bomba)
TT	Termopar de topo
TB	Termopar fundo
TS	Termopar lateral
TSA	Segurança
TP	Transdutor de pressão
CPFA	Conexão da parte superior do forno
CPFB	Conexão da parte inferior do forno
HWS	Heat-Wait-Seek
AEB	Aquece-Espera-Busca

Capítulo 1

Introdução

Enquanto os recursos de óleo convencional são esgotados no mundo inteiro, as vastas reservas de petróleo pesado disponíveis em varias partes do mundo tornam-se cada vez mais importantes como uma fonte de energia futura [1]. Alguns dos reservatórios contendo óleos pesados foram explorados há muitos anos, outros estão apenas no processo de exploração, ou não foram ainda submetidos a qualquer método de extração.

Devido à alta viscosidade característica deste tipo de óleo, não podem ser aplicados os métodos convencionais de recuperação, devido ao baixo fator de recuperação.

A necessidade de aumentar a recuperação, a fim de elevar o potencial das reservas, tem levado ao uso de técnicas de recuperação assistida, para a produção das reservas dos óleos pesados. Os métodos térmicos são processos que atuam na diminuição da viscosidade do fluido pelo aumento da temperatura do reservatório.

Alem destes métodos existem outros processos de recuperação. Os métodos químicos são aqueles associados à injeção de produtos químicos, como surfactantes ou agentes alcalinos. Estes são injetados para provocar uma alteração de comportamento da fase e de redução de alta tensão interfacial para o deslocamento do óleo, desse modo melhorando a eficiência de deslocamento microscópica (E_D). Em alguns casos, o controle da mobilidade é igualmente parte do processo químico, buscando a melhora de ambas as eficiências, E_V (eficiência de varrido) e E_D . Também se tem o método miscível de recuperação. Consiste na injeção de líquidos que são diretamente miscíveis com o óleo ou que geram a miscibilidade no reservatório com a alteração da composição. Os exemplos são injeção de solventes de hidrocarbonetos ou CO_2 [2].

Um dos métodos térmicos mais promissores é o método da combustão *in situ*, que produz o calor necessário para aquecer o óleo e reduzir sua viscosidade dentro do reservatório. É um método muito eficiente, mas pela complexidade do processo, não é amplamente utilizado.

A combustão *in situ* (CIS) é um método térmico de recuperação, em que o calor é gerado dentro o reservatório pela combustão de uma parte do óleo *in place* para melhorar o deslocamento na região não queimada. A frente de combustão é mantida pela injeção contínua de ar enriquecido com oxigênio. O processo CIS depende basicamente das reações químicas que acontecem quando o óleo está em contato com o ar injetado. O desenvolvimento destas reações depende das características do óleo e da rocha em que está contido.

Portanto, os processos físicos e químicos que governam a capacidade do óleo de formar combustível e sua posterior combustão (oxidação) têm uma forte influência sobre a economia do processo. Uma deposição insuficiente de combustível pode impedir a formação de uma frente de combustão sustentável, que possa aquecer o óleo para seu posterior deslocamento. Do mesmo modo, uma deposição excessiva de combustível pode incrementar o volume de gás oxidante necessário, elevando os custos do processo ou obstruindo o fluxo, no caso em que todo o combustível gerado não seja queimado. Conseqüentemente, a taxa de propagação da frente de combustão e o ar necessário dependem da extensão das reações de oxidação exotérmicas, que são controladas por suas cinéticas químicas. [3]

1.1 Combustão *in Situ*

O método de combustão *in situ* é um processo de recuperação de óleo que pode ser visto como um conjunto de processos combinados. Abrange alguns dos aspectos de quase de todos os métodos de recuperação conhecidos, incluindo o deslocamento por vapor, a injeção de CO₂, o deslocamento miscível de hidrocarbonetos, o deslocamento imiscível por gás (N₂), e o deslocamento por água (fria e quente) [4].

A combustão *in situ* é basicamente a injeção de um gás oxidante (ar ou ar enriquecido com oxigênio) para gerar calor pela queima de uma parcela do óleo *in place*. A maioria do óleo é conduzida para os poços produtores por uma combinação do deslocamento gases de combustão, pelo vapor e pela água. O processo é conhecido em inglês como “*fireflooding*”. Conforme as direções da frente de propagação e do fluxo de ar, o processo pode ser direto, quando a frente de

combustão avança no mesmo sentido que o fluxo de ar, ou reverso, quando a frente se move em sentido contrário ao fluxo de ar [5].

1.1.1 Combustão Reversa

Ao contrário da combustão direta, a chama move-se no sentido oposto do fluxo de ar. A injeção começa em um poço que será mais tarde um produtor. Após ter estabelecido a ignição, o injetor inicial é posto em produção, e outro poço é destinado para a injeção. O óleo aquecido na frente dianteira da chama move-se com a zona aquecida para o poço de produção.

Este processo foi estudado extensivamente nos laboratórios e foi pouco testado no campo. A idéia poderia ser útil para produzir óleos muito pesados, com viscosidade elevada.

A combustão reversa não foi bem sucedida economicamente porque a combustão começa no poço produtor e resulta na produção de líquidos quentes contendo oxigênio sem reagir. Estas circunstâncias exigem tubulações especiais, com custos elevados de proteção contra efeitos das altas temperaturas e da corrosão. Maior qualidade de oxigênio é exigida para propagar a frente de combustão, aumentando assim o custo principal de operação de um projeto de combustão *in situ*.

1.1.2 Combustão Direta

Na combustão direta, o processo é iniciado no poço de injeção de ar e a frente de combustão se propaga na direção do poço produtor. A injeção contínua do ar mantém a combustão e conduz a frente da combustão através do reservatório no sentido do fluxo de ar. A combustão direta pode ser seca, quando somente se injeta o ar, ou molhada, quando o ar e água são injetados.

Conforme a frente de combustão avança, diversas zonas bem caracterizadas são desenvolvidas no reservatório entre o poço produtor e o injetor. Estas zonas são resultado do transporte de calor e massa, e das reações químicas que acontecem no processo de combustão direta. A localização das diferentes zonas no reservatório e em relação aos poços é mostrada na

Figura 1.1, que é uma representação idealizada das várias regiões resultantes do processo de combustão [4].

Partindo do injetor, sete zonas são passíveis de serem identificadas [5]:

A: *Zona queimada* é formada pelo volume já queimado. Esta zona é preenchida com o ar e pode conter pequenas quantidades de resíduos sólidos orgânicos não queimados. Porque foi sujeita às altas temperaturas, algumas alterações minerais são possíveis. Por causa do influxo contínuo do ar injetado, a temperatura na zona queimada aumenta desde a temperatura da formação, perto do injetor até a temperatura de combustão, próxima à zona da combustão.

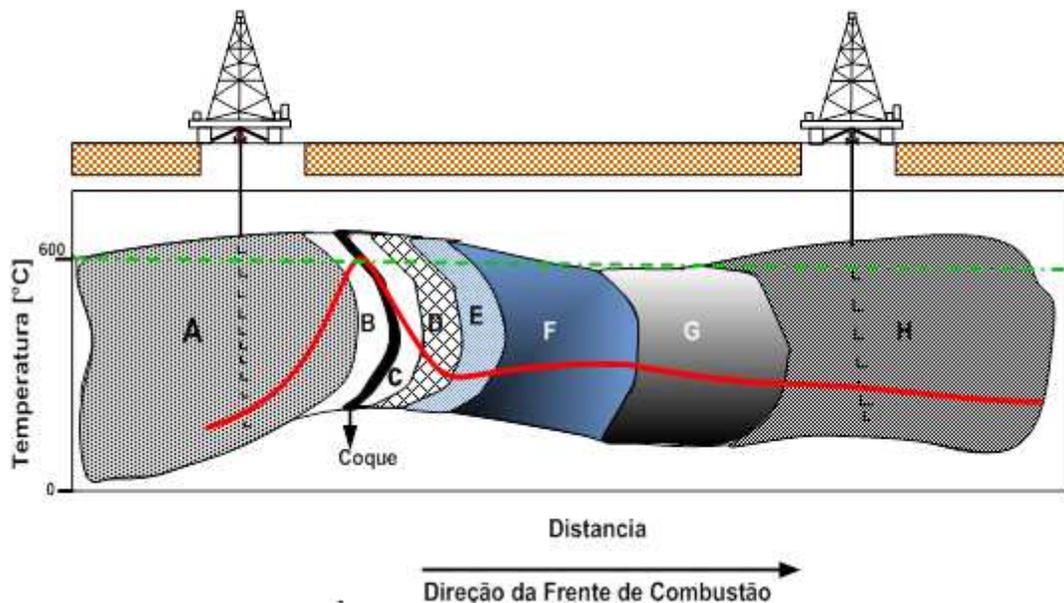


Figura 1- 1: Regiões ou Zonas formadas durante a combustão *in situ* direta.

B: *Zona de combustão:* é onde as reações entre oxigênio e o combustível acontecem, gerando calor. A zona de combustão é uma zona delgada, onde a oxidação de alta temperatura ocorre para produzir primeiramente água e gases de combustão (CO e CO₂). O combustível é predominantemente coque, o qual é formado na zona de craqueamento térmico, imediatamente vizinha à zona de combustão. O alcance da temperatura nesta zona depende essencialmente da natureza e quantidade do combustível consumido por unidade de volume de rocha. A quantidade

de combustível queimado é um parâmetro importante, porque determina quanto ar deve ser injetado para queimar um determinado volume no reservatório.

C/D: *Zona de craqueamento/vaporização:* a alta temperatura gerada pelo processo de combustão faz que os componentes mais leves do óleo cru se vaporizem e também realizem a pirólise dos componentes mais pesados produzindo CO₂, hidrocarbonetos, gases orgânicos e resíduos sólidos orgânicos. Estes resíduos, definidos como coque, são depositados na rocha e são a principal fonte de combustível para o processo de combustão.

E: *Platô de vapor:* Esta é a zona onde alguns dos vapores do hidrocarboneto e a água se condensa. A temperatura do platô do vapor depende da pressão parcial da água na fase de gás. Dependendo da temperatura o óleo original pode submeter-se a um craqueamento térmico suave, nomeado frequentemente de *visbreaking*, que reduz geralmente a viscosidade do óleo.

F: *Banco de água:* zona localizada à frente do platô do vapor, onde a temperatura é menor do que a temperatura de saturação do vapor. O banco de água tem sua temperatura e saturação diminuída em direção ao produtor, como resultado do incremento da saturação do óleo.

G: *Banco de óleo:* esta zona contém a maioria do óleo deslocado, que inclui a maioria das frações leves resultantes do craqueamento térmico.

H: *Zona inicial:* é do reservatório original, na forma ainda não perturbada. Somente a saturação de gás aumenta ligeiramente nesta área, por causa da mobilidade elevada de gás de combustão.

1.2 Reações da Combustão *in Situ*

As reações químicas associadas com o processo de combustão *in situ* são complexas e numerosas, e acontecem em diferentes faixas de temperatura. Por esta razão, para simplificar a análise, os investigadores as dividiram em três classes [4]:

- *Reações de Oxidação de Baixa Temperatura (OBT):* São reações heterogêneas (Gás/Líquido) que, ocorrem em temperaturas inferiores a 350°C e dependem muito da

natureza do óleo. Podem aumentar a quantidade de combustível disponível para a combustão.

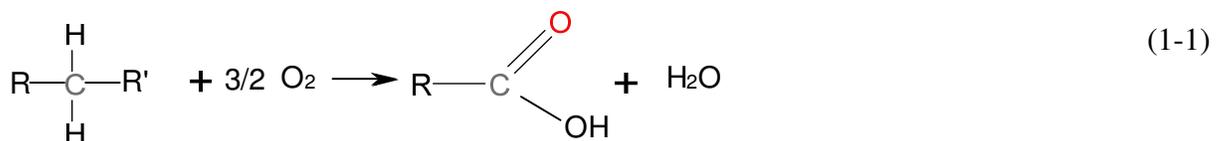
- *Reações de Oxidação de Media Temperatura (OMT):* São reações homogêneas que promovem a formação de combustível e envolvem craqueamento/pirólise dos hidrocarbonetos, que conduz à formação de Coque.
- *Reações de Oxidação de Alta Temperatura (OAT):* são reações heterogêneas e exotérmicas, nas quais o oxigênio reage com o óleo não oxidado. As reações tendem a ocorrer em temperaturas maiores que 350 °C e são responsáveis por uma liberação significativa de energia, que vai promover a redução da viscosidade do óleo e a sustentação da frente de combustão.

1.2.1 Oxidação de Baixa Temperatura (OBT)

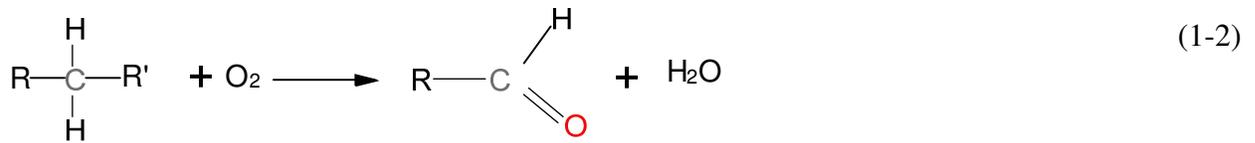
As reações de oxidação de baixa temperatura acontecem geralmente no começo da injeção do ar na formação. Este processo ocorre durante o estágio da combustão em que o consumo de oxigênio é incompleto e os canais de ar se propagam adiante da frente de combustão. O combustível depositado na parte dianteira da combustão não é suficiente para consumir todo o oxigênio injetado.

As reações de OBT são caracterizadas pela ausência ou por baixo teor de óxido de carbono na produção. Ou seja, mais oxigênio reage com os hidrocarbonetos do que é refletido nos gases produzidos. Esta reação ocorre com o oxigênio dissoluto em todo o volume da fase dispersa do óleo. A difusão do oxigênio até as moléculas de carbono é mais rápida do que o processo de oxidação. Alguns dos produtos das reações OBT são alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos e peróxidos ácidos [6]. As reações 1-1 a 1-5 correspondem à união de átomos de oxigênio à molécula do hidrocarboneto, que ocorre durante a oxidação da baixa temperatura [7].

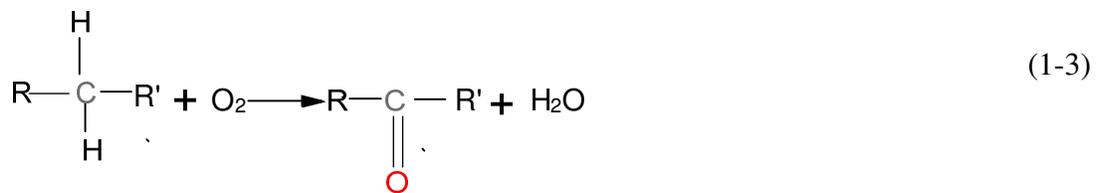
OXIDAÇÃO A ACIDO CARBOXILICO



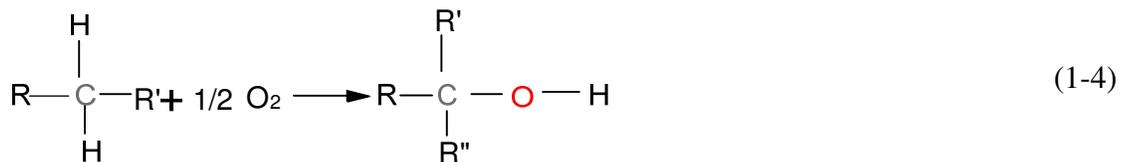
OXIDAÇÃO A ALDEÍDO



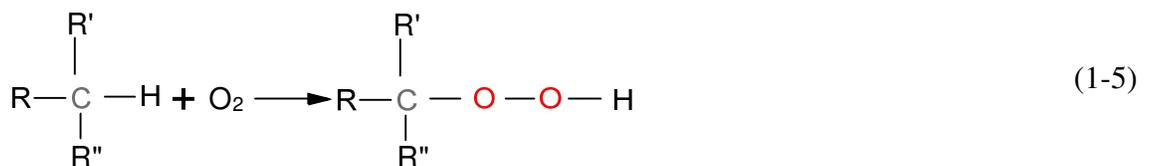
OXIDAÇÃO A CETONAS



OXIDAÇÃO A ALCOOIS



OXIDAÇÃO A HIDROPEROXIDO



As reações OBT geralmente aumentam a viscosidade original do óleo, a sua faixa de ebulição e a sua densidade e alteram características de destilação do óleo. As OBT aumentam quantidade de combustível gerada por causa do baixo fluxo de ar na zona de oxidação. Em reservatórios de óleo pesado, as OBT tendem a ser mais pronunciadas quando muito oxigênio é injetado no reservatório [4].

A Figura 1-2 mostra a absorção de oxigênio quando a temperatura de um óleo pesado típico é aumentada linearmente com o tempo. Observa-se especialmente a região de gradiente negativo de temperatura, onde a taxa de absorção do oxigênio diminui com o aumento da temperatura. Se a temperatura do processo de CIS permanece no nível deste gradiente ou abaixo, a eficiência do deslocamento do óleo será muito baixa. Isto acontece porque as OBT aumentam a viscosidade e o conteúdo de combustível [4].

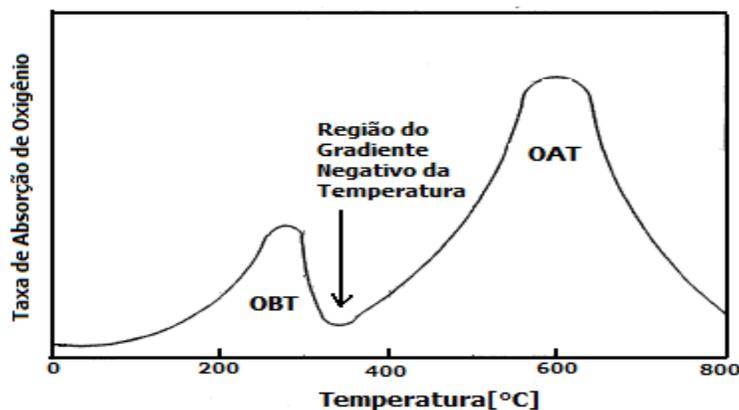


Figura 1- 2: Efeito da temperatura na taxa de absorção para óleos pesados [4]

O fluxo de ar injetado em um projeto de óleo pesado deve ser mantido em um valor bem acima do necessário para manter as reações no regime de oxidação de alta temperatura. As OBT não têm geralmente quase nenhum efeito em óleos leves, em termos da mobilidade ou da recuperação, apesar do fato de os óleos leves serem mais suscetíveis às OBT do que os óleos pesados.

1.2.2 Oxidação de Média Temperatura (OMT)

Gates e Ramey (1958) relataram outro tipo de reação de oxidação, em que o depósito do combustível ocorre entre as OBT e as OAT. Este estágio da combustão pode ser igualmente caracterizado como as reações oxidação de média temperatura (OMT). A deposição de combustível inclui o processo de destilação, de quebra da molécula, e de formação de coque, enquanto o óleo flui. O mecanismo de deposição de combustível pode ser a do carbono que é produzido pela seguinte reação de pirólise [8]:



Outra suposição é a de que óleo é depositado na matriz contínua como coque, um resíduo pesado gerado da decomposição do óleo:



Experimentalmente, observou-se que hidrocarbonetos são depositados na matriz sólida. O “coque” depositado é quase insolúvel em tolueno [4].

As reações de pirólise do óleo são principalmente homogêneas (gás-gás) e endotérmicas (consomem calor), e envolvem três tipos de reações: desidrogenação, craqueamento e condensação. Nas reações de desidrogenação, os átomos de hidrogênio são retirados das moléculas de hidrocarboneto, enquanto os átomos de carbono permanecem intactos. Nas reações de craqueamento, as ligações carbono-carbono das moléculas mais pesadas dos hidrocarbonetos são quebradas, tendo por resultado a formação de moléculas de hidrocarbonetos com menor número de carbonos. No caso das reações de condensação, o número de átomos de carbono nas moléculas aumenta, conduzindo à formação de hidrocarbonetos mais pesados, ricos em carbono. O tipo do óleo e a estrutura química de seus hidrocarbonetos constituintes determinam a taxa e a extensão das diferentes reações de pirólise [4].

Em geral, os hidrocarbonetos de cadeia curta (metano até butano) são sujeitos à desidrogenação e os de cadeias-maiores submetem-se ao craqueamento. As moléculas da desidrogenação se recombina para dar forma a moléculas mais pesadas, conduzindo eventualmente à formação de “coque”. Assim, as moléculas maiores de cadeias retas, após o aquecimento prolongado ou quando sujeitas a temperaturas suficientemente altas, freqüentemente produzem “coque” e quantidades consideráveis de frações de hidrocarboneto volátil [4].

O coque é definido como a fração de um óleo que é insolúvel no tolueno. Contém geralmente de 80 a 90% de carbono e de 3 a 9% de hidrogênio. Tanto as reações *visbreaking*

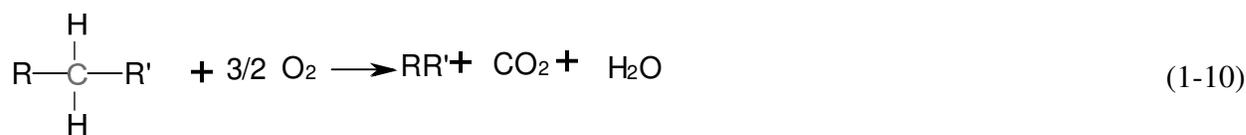
como as de craqueamento produzem gás hidrogênio e alguns hidrocarbonetos leves na fase de gás. Observa-se que a destilação do óleo cru em temperaturas baixas tem um papel importante, de dar forma à natureza e à extensão das reações de craqueamento e de formação do coque. As pressões elevadas encontradas nas operações de campo conduzem geralmente à formação de mais combustível escasso em hidrogênio [4].

1.2.3 Oxidação de Alta Temperatura (OAT)

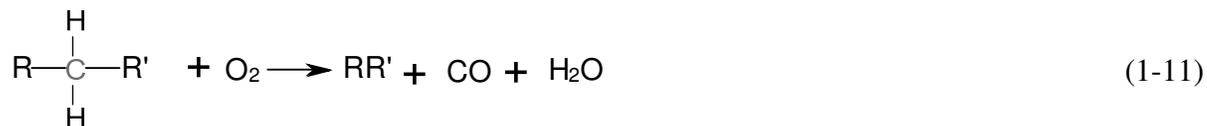
As reações de oxidação de alta temperatura também são conhecidas como reações de combustão. Envolvem a oxidação do resíduo craqueado do hidrocarboneto formado no processo da deposição.

As reações entre o oxigênio do ar injetado e o coque em temperaturas relativamente elevadas são referidas frequentemente como reações de oxidação de alta temperatura (OAT). O dióxido de carbono (CO₂), o monóxido de carbono (CO), e a água (H₂O) são os produtos principais destas reações. OAT são reações (gás - sólido e gás - líquido) heterogêneas e são caracterizadas pelo consumo de todo o oxigênio na fase de gás [7].

COMBUSTÃO COMPLETA

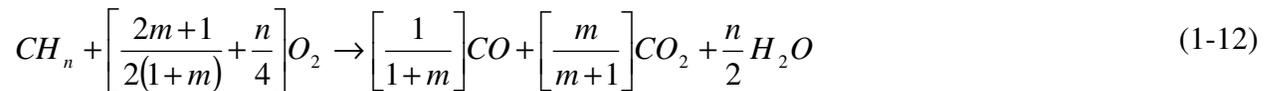


COMBUSTÃO INCOMPLETA



Durante o processo de combustão *in situ*, o consumo de oxigênio ocorre principalmente nas zonas de alta temperatura, onde as reações (1-10) e (1-11) são as predominantes. A temperatura nesta região é mais alta do que 350 °C.

Assumindo-se que somente as reações 1-10 e 1-11 estão envolvidas na zona de alta temperatura e que o combustível queimado contém somente carbono e hidrogênio, a estequiometria da reação OAT (equação química) é dada por [4]:



Onde, n é a relação do número de átomos H/C, m é razão molar de produção entre CO₂ e CO, e m é zero no caso de combustão incompleta ou parcial. O calor gerado deve prover a energia térmica que sustenta e propaga a frente de combustão.

Os estudos indicam que as OAT são predominantes reações de fluxo heterogêneo e o processo de queima envolve um grande número de fenômenos de transporte. A combustão (oxidação) é uma reação controlada pela superfície e pode separar-se nas seguintes etapas [4]:

1. Difusão do oxigênio da maioria do fluxo do gás à superfície do combustível.
2. Absorção do oxigênio na superfície.
3. Reação química com o combustível.
4. Desorção dos produtos da combustão.
5. Difusão dos produtos para longe da superfície e para dentro do fluxo de gás.

Se qualquer etapa é inerentemente mais lenta do que as etapas restantes, o processo total da combustão será controlado por essa etapa. As reações químicas gerais (etapa 3) se desenvolvem muito mais rapidamente do que os processos de difusão, conseqüentemente, a taxa total da combustão deve ser do tipo controlada pela difusão [3].

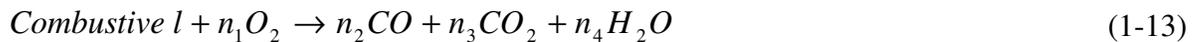
1.3 Cinética de Reação

A cinética de reação pode ser definida como o estudo da taxa e da extensão da transformação química dos reagentes em produto. Embora simples, esta definição serve para os propósitos deste estudo. O estudo da cinética de reação do processo da combustão *in situ* é empreendido com os seguintes objetivos [4]:

1. Caracterizar a reatividade do óleo.
2. Determinar as condições exigidas para a ignição e/ou determinar se a autoignição ocorrerá com a injeção do ar no reservatório,
3. Ganhar compreensão da natureza do combustível e do seu impacto na combustão.
4. Estabelecer os valores dos parâmetros do modelo cinético, a serem usados na simulação numérica de processos de CIS.

A combustão do óleo num meio poroso não é uma reação simples porque os óleos são misturas complexas. Portanto, é impossível representar exatamente as reações que acontecem no processo CIS. Ainda que fosse possível representar todas as reações, introduzir um modelo reacional tão complexo dificultaria a simulação numérica, devido às limitações do computador, o tempo de simulação e custos. Por esta razão, os modelos que podem ser encontrados na literatura são modelos simples, baseados na equação de Arrhenius.

A reação global mais simples que representa a oxidação de um combustível de hidrocarboneto típico é:



Onde os coeficientes dos estequiométricos “ n_i ” são determinados pela escolha do combustível.

A taxa da reação de oxidação do processo CIS, em termos de um modelo simples de taxa da reação, que supõe a dependência funcional da concentração de carbono e da pressão parcial do oxigênio, pode ser dada por [4]:

$$R_c = \frac{dC_m}{dt} = kP_{O_2}^a C_f^b \quad (1-14)$$

Onde R_c é a taxa de combustão do óleo, C_f é concentração inicial do combustível, k é a constante da taxa, P_{O_2} é a pressão parcial do oxigênio, a é a ordem da reação com respeito à pressão parcial do oxigênio e b é a ordem da reação com respeito à concentração de combustível.

A constante da reação 'k' na equação (1-14) é frequentemente uma função da temperatura e expressa por:

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1-15)$$

Onde A é o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação, R é constante universal dos gases e T é temperatura absoluta em °K. A equação (1-15) é também conhecida como a Equação de Arrhenius.

1.4 Aplicação de métodos de análise térmica e calorimétrica das reações de combustão do óleo

A análise térmica contempla um grupo de técnicas, nas quais uma (ou mais) propriedade de uma amostra é estudada quando a amostra é sujeita a um programa de variação controlada da temperatura. Os métodos analíticos mais usados para a descrição do comportamento térmico das substâncias durante um programa de mudança de temperatura são a termogravimetria (TG/DTG), análise térmico diferencial (DTA), ou a calorimetria de varredura diferencial (DSC). Estes métodos foram amplamente aplicados no início aos problemas da química inorgânica, principalmente aos minerais [9].

O uso destas técnicas da análise térmica na combustão de óleos data de 1959, Tadema foi o primeiro a analisar e compreender a combustão dos óleos aplicando a técnica de análise térmico diferencial (DTA) e observou a presença de diferentes reações exotérmicas [10]. Posterior foram

realizados estudos com diferentes tipos de óleos e em diferentes condições de operação, aplicando as técnicas de análise térmicas convencionais (TG, DTA e DSC). Mas estes métodos convencionais tem uma grande limitante, a de que os testes são feitos a pressão atmosférica, que não permite a análise do comportamento das reações de combustão do óleo em condições de reservatório. Nos últimos anos vem sendo aplicada a calorimetria de taxa acelerada (ARC) para o estudo destas reações.

O calorímetro da taxa acelerada (ARC) é um instrumento que é capaz de operar até as altas pressões (6.000 psi) e de estudar reações exotérmicas na escala 30 a 500 °C. A técnica da ARC foi usada para examinar o comportamento da autoignição das amostras assim explorar a extensão e a continuidade das curvas exotérmicas obtidas dos ensaios [11]. A técnica foi descrita e introduzida na literatura de injeção de ar/combustão *in situ* em 1991, quando os dados da cinética da combustão em alta pressão foram apresentados pela primeira vez por Yannimaras et al [12].

A técnica foi desenvolvida como um método para estudar a cinética de reação seguindo reações em condições adiabáticas, especialmente em altas pressões. Além disso, o método pode fornecer introspecções para explicar a ocorrência da oxidação da baixa temperatura (OBT) e da oxidação de alta temperatura (OAT), nas duas regiões onde há um consumo significativo de oxigênio [13].

Há duas modalidades de operação da ARC: fechada e com fluxo. A modalidade fechada significa que a quantidade de ar usada é fixa, na pressão de reservatório. É usada para obter a maioria dos parâmetros cinéticos de oxidação para óleos. Na modalidade com fluxo, a amostra do óleo fica sob reabastecimento contínuo da corrente de ar na pressão de reservatório. Esta modalidade de operação é projetada para a análise de gases efluentes [14].

Na Tabela 1.1 observa-se o resumo dos trabalhos feitos envolvendo a técnica de calorimetria de taxa acelerada (ARC) para o estudo das reações de combustão de óleos no processo de combustão *in situ* (CIS).

Tabela 1- 1: Resumo dos estudos das reações de combustão do óleo no processo de CIS aplicando a técnica ARC.

Ano	Autor	Método	Observações com ARC
1991	Yannimaras et al [15]	ARC	O calorímetro de taxa acelerada (ARC) foi proposto pela primeira vez para o estudo da cinética de oxidação de óleos leves a alta pressão.
1995	Yannimaras et al [12]	ARC	O teste é executado nas condições de reservatório, até 41.4 MPa, com um calorímetro especialmente modificado de taxa acelerada (ARC). Seleção de óleos para a aplicabilidade do ar-injeção/processo da combustão in situ com base na continuidade da curva exotérmica resultante siga na região entre as reações de LTO e de HTO.
2000	GREAVES M., et al.[16]	ARC (PHI-TEC II).	Modo de operação fechado, se testaram 4 óleos leves . Para o estudo do comportamento do óleo quando reage com o ar, em presença de rocha e a água do reservatório. Presença das OBT no intervalo de 250 a 300 °C aproximadamente, seguida das OAT, que se estende até 500 °C, ou mais. As características individuais das curvas de cada óleo dependem das propriedades físicas e químicas, assim como a rocha do reservatório e os líquidos associados do reservatório. As curvas medidas permitem modelos apropriados da taxa da reação para que a cinética da oxidação do óleo seja derivada, que poderá ser usada em estudos de simulação de reservatórios.
2004	Dhiraj Dembla , B.E. [17]	ARC	Os dados da cinética da reação química foram obtidos do teste de calorimetria de taxa acelerada (ARC) e ajustados combinando com dados do tubo de combustão de laboratório.

Ano	Autor	Método	Observações com ARC
2006	JIAN, Li [14]	ARC	<p>Hidrocarbonetos puros (modo fechado) e os óleos (óleo médio E e betume de Athabasca, em modo fechado e com fluxo)</p> <p>Os resultados experimentais do ARC indicam tendências similares às obtidas dos testes da análise térmica de PDSC, para o modo fechado.</p> <p>Nos testes com fluxo, uma concentração máxima do dióxido de carbono de 9.47% é observada na escala de temperatura do fluxo abaixo de 350°C para o óleo E. Do meio testado ao contrário, nenhum dióxido de carbono é observado na escala de baixa temperatura para o teste com óleo de Athabasca e um máximo do dióxido de carbono 13.95% é observado para uma temperatura acima de 350°C.</p>
2007	GREAVES M. e BENTAHE R A. H. [13]	ARC Phi Tech II.	<p>Foram estudados três óleos Clair (19,8°API), Wolk-Lake (10,3 °API) e Athabasca (8°API) em condições de reservatório, e em presença de água e rocha.</p> <p>Os três óleos apresentam um comportamento exotérmico contínuo, e mostram a transição das reações OBT para as OAT. Portanto estes óleos são bons candidatos para a combustão in situ.</p> <p>Também determinaram a temperatura de autoignição para os três óleos que são 205, 300 e 350 °C respectivamente.</p> <p>Os parâmetros obtidos neste estudo foram:</p> <p>Óleo Clair: OBT (E=109 kJ/mol, ln (A)=19,11, n = 0) e OAT (E=64 kJ/mol, ln (A)=5,96 e n = 0)</p> <p>Óleo Wolf-Lake: OBT (E=77,5kJ/mol, ln(A)=10,99,n=0) OAT (E=82,3 kJ/mol, ln (A)=9,90 e n = 0)</p> <p>Óleo Athabasca: OBT(E=44,60 kJ/mol ln (A)=1,15 n= 0) OAT (E=147,24 kJ/mol, ln (A)=20,60 n = 0).</p> <p>O baixo valor da energia de ativação para do óleo Athabasca</p>

Ano	Autor	Método	Observações com ARC
			na região de OBT indica a reatividade elevada da oxidação, e tem potencial de autoignição quando o ar é injetado no reservatório, mas a temperatura do reservatório deve aumentar até o início das OBT, para ocorrer.
2008	RAZZAGH I, S. et al.[11]	ARC	<ul style="list-style-type: none"> • A técnica ARC foi usada para examinar o comportamento da autoignição das amostras assim como a continuidade das reações. • Para fins de análise este foi considerada a curva exotérmica principal. O teste com só óleo o intervalo de análise foi de 156°C ate 210°C, calcularam uma 72.66 kJ/mole e de uma reação ordem de 1.0 e para o teste em presença de carbonato a energia de ativação foi 83.16 kJ/mole, a ordem da reação que é 1.0 no intervalo de 115 °C ate 205°C. • A autoignição ocorreu em 115°C de acordo com o teste no ARC na pressão de reservatório. Isto indica a importância da pressão no estudo da autoignição, dado que nos testes feitos com TG e DSC se observo uma temperatura de início das reações exotérmicas em 256°C aproximadamente.
2009	PRICE D. et al[18]	ARC	<ul style="list-style-type: none"> • O ARC foi usado para investigar a temperatura de autoignição em uma pressão típica de reservatório (8,96 MPa). • Neste trabalho o ARC foi usado para identificar a temperatura da autoignição na qual o óleo reage com o ar e para determinar os parâmetros cinéticos da oxidação de Arrhenius do óleo, com e sem a rocha do carbonato do reservatório sob a pressão de reservatório. • Ausência de reatividade na escala de alta temperatura era devido à configuração fechado do ARC que foi usada • Temperatura de autoignição para óleo pesado 156°C e 115 °C na mistura de óleo e carbonato a uma pressão de

Ano	Autor	Método	Observações com ARC
			reservatório (8,96 MPa). <ul style="list-style-type: none"> Os parâmetros cinéticos calculados para as OBT para o teste de só óleo foi uma energia de ativação dos 72.66 kJ/mole e de uma reação ordem de 1.0 e para as OBT em presença de carbonato a energia de ativação foi 83.16 kJ/mole, a ordem da reação que é 1.0.

1.5 Motivação

Os dois fatores mais importantes no processo da combustão *in situ* são a formação e a combustão do combustível. Os processos físicos e químicos que governam a capacidade de um petróleo de depositar o combustível e sustentar a sua combustão subsequente influenciam fortemente a economia de um projeto de combustão.

Para que aconteçam tanto a deposição como a combustão do combustível, as reações químicas de oxidação devem acontecer. Para isso é necessário que antes os reagentes superem uma certa barreira de energia, conhecida como energia de ativação (é a energia mínima necessária para que a reação ocorra). Outros parâmetros cinéticos importantes para a cinética das reações são a ordem da reação, que determina a dependência da taxa reação da concentração do reagente, e o fator exponencial A, que descreve o numero de colisões efetivas entre as moléculas, um fator determinante na taxa da reação. Estes três fatores são os que descrevem o mecanismo reacional, e a determinação deles é muito importante para poder elaborar modelos matemáticos e numéricos que representem o processo de combustão *in situ*.

A principal motivação deste trabalho é realizar uma análise cinética e determinar os parâmetros cinéticos das reações de oxidação do processo de combustão por calorimetria para um óleo pesado brasileiro, asfaltenos e os maltenos (Saturados, Aromáticos, Resinas). Com a determinação experimental dos parâmetros cinéticos será possível dimensionar projetos com maior probabilidade de sucesso e a recuperação por combustão *in situ* terá uma maior aplicabilidade para os reservatórios de óleo pesado no Brasil.

1.6 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é determinar os parâmetros cinéticos da reação de combustão de um óleo pesado brasileiro, dos asfaltenos e os maltenos (Saturados, Aromáticos, Resinas), através da realização de ensaios experimentais usando um calorímetro de taxa acelerada (ARC) com fluxo.

1.7 Organização da Dissertação

O trabalho encontra-se dividido em 5 capítulos. No Capítulo 1 se descrevem os aspectos introdutórios do processo de combustão *in situ*, também a motivação do trabalho, os objetivos e a organização da dissertação.

O Capítulo 2 trata dos fundamentos teóricos da calorimetria de taxa acelerada, e de outros conceitos teóricos necessários para a elaboração do trabalho.

No Capítulo 3 se descrevem todos os materiais e métodos experimentais utilizados para cumprir os objetivos do trabalho.

No Capítulo 4 são apresentados e analisados os dados experimentais obtidos. Finalmente, o Capítulo 5 contém as conclusões e recomendações do trabalho.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Neste capítulo faz-se referência a todos os conceitos necessários para a elaboração deste estudo, como os princípios da cinética das reações, os fundamentos teóricos da calorimetria de taxa acelerada, e os conceitos teóricos necessários para a interpretação e análise dos dados experimentais.

2.1 Conceitos Fundamentais da Cinética

A cinética química é o estudo da taxa de reação e do mecanismo pelo qual uma espécie química se transforma em outra. A taxa é a quantidade de um produto formado ou de um reagente consumido por unidade de tempo. O mecanismo é a sequencia de etapas químicas individuais cujo resultado global produz a reação observada [19].

Por exemplo, para uma reação [20]:



Na Equação (2-1), a concentração de 'A' está diminuindo enquanto é consumido, portanto a taxa é expressa como $-d[A]/dt$, porque a concentração de B aumenta com o tempo, então a taxa é $+d[B]/dt$. A equação matemática que relaciona concentrações e tempo é chamada a Equação da Taxa ou a Lei da Taxa.

Considera-se uma reação genérica como:



A lei da taxa é apresentada geralmente em função das concentrações de 'A' e de 'B', da seguinte forma:

$$\text{Taxa} = k * [A]^x * [B]^y \quad (2-3)$$

Onde os expoentes x e y são chamados de ordem da reação com respeito a ‘A’ e ‘B’ respectivamente, e k é chamado de constante de reação. Os valores de x e y podem ou não ser iguais aos coeficientes de equilíbrio ‘a’ e ‘b’ na Eq. (2-2). A ordem total da reação é a soma dos expoentes x e y. Chama-se de reação de segunda-ordem, de terceira - ordem, etc. conforme a grandeza dos expoentes x e y. Um aspecto muito importante a lembrar é que não há nenhuma correlação necessária entre os coeficientes de equilíbrio da reação química e os expoentes da lei da taxa. Não se pode supor que os coeficientes são os mesmos sem estudar a taxa da reação [20].

2.1.1 Ordem de Reação. Leis da Taxa

Ordem de uma reação química é igual aos valores dos expoentes aos quais as concentrações dos reagentes são elevadas na equação da lei da taxa. Nesta seção, se examinam os detalhes de algumas leis da taxa, que dependem da concentração de reagentes de maneira simples [20]. Na Tabela 2-1 estão resumidas as principais formas da lei da taxa:

Tabela 2-1: Principais Leis da Taxa.

Ordem	Lei da Taxa	Forma Linear	Observações
0	$-\frac{d[A]}{dt} = k * [A]^0 = k$	$[A] = -k * t + [A]_0$	Gráfico de [A] em função de t, linear com inclinação -k e intercessão de [A] ₀ .
1	$Taxa = k * [A]^1 = -\frac{d[A]}{dt}$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - k * t$	Gráfico ln [A] função de t, linear com inclinação -k com intercessão ln[A] ₀
2	$Taxa = k * [A]^2 = -\frac{d[A]}{dt}$	$\frac{1}{[A]} = k * t + \frac{1}{[A]_0}$	Gráfico de 1/[A] função de t, linear com inclinação k e intercessão de 1/[A] ₀
n	$-\frac{d[A]}{dt} = k * [A]^n$	$\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = (n-1) * k * t$	

2.1.2 Os Fatores que Influem na Taxa de Reação

A constante da taxa de reação química e, portanto a taxa de reação pode ser determinada a partir de dados empíricos. Se estes variam, porque as condições em que se desenvolve a reação mudam, os valores da taxa também se modificam.

Há diversos fatores importantes que controlam a taxa de uma reação química e que interferem em determinadas reações para acelerá-las ou desacelerá-las. Os principais são a seguir [21]:

- 1°. *A natureza dos reagentes*: Os reagentes muito estáveis possuem energias elevadas de ligação, razão pela qual são necessários choques de alta energia, que proporcionem a energia de ativação necessária.
- 2°. *A área de superfície exposta*: Como a maioria das reações depende dos reagentes que entram em contato, aumentando-se a superfície de contato, aumenta-se proporcionalmente a taxa da reação. Por exemplo, numa reação heterogênea, quanto maior a superfície de contato dos reagentes que intervêm na reação, maior é a probabilidade de que se produzam choques eficazes e maior a taxa reação. Em geral, os gases reagem com taxa maior que os líquidos e, estes, que os sólidos.
- 3°. *As concentrações*: A taxa da reação geralmente aumenta com concentrações crescentes dos reagentes.
- 4°. *A temperatura*: A temperatura exerce uma influência forte sobre as taxas da maioria das reações químicas.
- 5°. *O catalisador*: Um catalisador acelera a taxa da reação, mas não muda a constante de equilíbrio (isto é, acelera simplesmente a taxa de aproximação ao equilíbrio).

Além desses 5 fatores, a pressão pode exercer um efeito equivalente à temperatura, dado que, termodinamicamente, a pressão multiplicada pelo volume tem as dimensões de trabalho ou de energia. Conseqüentemente, a aplicação de uma maior pressão a um sistema químico é equivalente a executar trabalho no sistema, de maneira análoga a aumentar a temperatura do sistema. O princípio de Le Chatelier permite prever os efeitos das mudanças nas condições num sistema em equilíbrio. Por exemplo, aumentar a temperatura faz que o sistema caminhe no

sentido endotérmico. Do mesmo modo, aumentar a pressão em um sistema no equilíbrio faz com que o sistema mude no sentido de um volume menor [20].

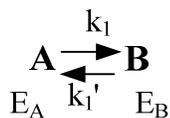
A pressão pode afetar o valor de k se o estado de transição ocupar um volume diferente do que o ocupado pelo reagente. Se o estado de transição ocupar um volume menor do que os reagentes, o aumento da pressão desloca o equilíbrio para a formação de uma concentração mais elevada do estado de transição, o que aumentará a taxa de reação. Se o estado de transição ocupar um volume maior do que os reagentes, o aumento da pressão diminuirá a concentração do estado de transição e diminuirá a taxa da reação [20].

2.1.3 Equação de Arrhenius

A primeira relação matemática entre a constante da taxa k e a temperatura absoluta T foi dada por Hood (1878) como [22]:

$$\ln k = A - \frac{B}{T} \quad (2-3)$$

Onde A e B são constantes para um sistema reacional. Os valores de A e B podem ser obtidos da intersecção e da inclinação de um gráfico linear entre o $\ln(k)$ e $1/T$. A equação de Hood foi baseada em resultados experimentais. O significado teórico desta equação foi dado por Van't Hoff (1884) com base no efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio. Com base nisto, Van't Hoff sugere que o logaritmo da taxa de uma reação deve ser uma função linear da recíproca da temperatura absoluta. Hoff provou que o valor da constante de equilíbrio varia com a temperatura, considerando uma reação geral [22]:



Onde k_1 é constante de taxa direta e k_1' é a constante de taxa reversa, que são relacionadas com a constante de equilíbrio, K_c , para a reação, como [22]:

$$K_c = \frac{k_1}{k_1'} \quad (2-4)$$

Além disso, a mudança da energia é dada por: $\Delta E = E_A - E_B$.

A variação da constante de equilíbrio K_c com a temperatura absoluta pode ser dada pela relação de Van't Hoff,[22]

$$\frac{d(\ln K_c)}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (2-5)$$

Substituindo os valores de K_c e ΔE na equação anterior resulta:

$$\frac{d(\ln k_1/k_1')}{dT} = \frac{E_A - E_B}{RT^2} \quad (2-6)$$

A equação (2-6) pode ser separada em duas equações, ou seja.

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} + Z \quad (2-7)$$

$$\frac{d(\ln k_1')}{dT} = \frac{E_B}{RT^2} + Z \quad (2-8)$$

Onde Z é uma constante, que pode ser igual a zero. Da equação (2-7) e (2-8), se pode considerar que a constante da taxa é sempre relacionada com a energia do reagente. E, portanto, para a forma geral da reação $A \xrightarrow{k} P$, a seguinte relação pode ser dada [22]:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (2-9)$$

Integrando a equação anterior e assumindo E como independente da temperatura, produz:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + Z' \quad (2-10)$$

Onde Z' é uma constante de integração.

Esta idéia foi estendida por Svante August Arrhenius em 1889, em sua tentativa de obter a relação entre a constante da taxa e a temperatura, que se estende sobre a sugestão de Van't Hoff e suas próprias hipóteses, que são [23]:

- Só um certo número de moléculas reage.
- As moléculas que reagem são conhecidas como moléculas ativas.
- As moléculas que não participam numa reação química são conhecidas como moléculas passivas. Existe um equilíbrio entre moléculas passivas e ativas.
- Quando a temperatura aumenta, o equilíbrio entre moléculas ativas e passivas desloca para a direita. Isto aumenta o número de moléculas ativas que estão prontas para participar na reação. Assim, o aumento na taxa da reação com a temperatura é devido ao aumento de número de moléculas ativas devido ao número de colisões.

Assim o conceito básico da teoria de Arrhenius é que:

“As moléculas não ativas ou passivas podem se tornar ativas pela absorção de energia”.

A equação obtida foi aplicada com sucesso ao efeito da temperatura nos dados para um número de reações, e é chamada geralmente de equação de Arrhenius. Grande parte do campo da cinética química pode ser descrita, ou discutida, em termos desta equação [24]:

$$k = A * e^{-E_a / RT} \quad (2-11)$$

A equação de Arrhenius relaciona a constante da taxa k de uma reação elementar à temperatura absoluta T ; R é a constante dos gases. O parâmetro E_a é a energia de ativação, com dimensões de energia por mol, e A é o fator pré-exponencial, o qual tem unidades de k . Se k é a constante da taxa de primeira ordem, A tem unidades de segundos⁻¹, e por isso algumas vezes é chamada de fator de frequência. Quando a reação ocorre, existe um equilíbrio entre os reagentes de um lado e um complexo particular de colisão no outro. Este complexo representa um tipo especial de complexo de colisão, que é chamado geralmente complexo ativado.

A energia exigida para passar o reagente ao complexo ativado é conhecida como a energia da ativação, segundo mostra a Figura 2-1 [22].

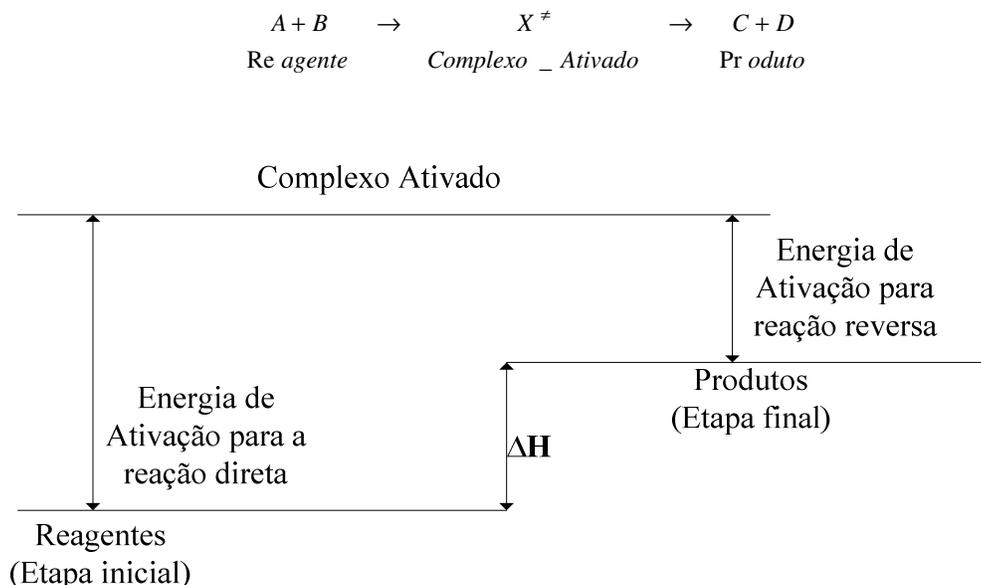


Figura 2- 1: Representação da energia e E_{act} [22].

A equação de Arrhenius explícita a influência da temperatura sobre a taxa de reação. Quando se fornece energia em forma de calor aos reagentes, aumenta-se a energia interna, a agitação molecular das substâncias aumenta o que se manifesta num aumento de temperatura. Desta forma, a probabilidade de que se produzam choques eficazes é maior. Portanto, um aumento da temperatura faz aumentar a taxa da reação.

A equação de Arrhenius é mais bem vista como uma relação empírica que descreve muito bem os dados cinéticos. É aplicada geralmente na forma linearizada [22]:

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.3RT} \quad (2-12)$$

De acordo com Eq.(2-12), o gráfico de $\log(k)$ versus $1/T$ será linear com uma inclinação (Figura 2-2) igual a $E_a/2,303R$ e uma intersecção igual a $\log(A)$. Assim, os valores de E_a e o fator de Arrhenius podem ser determinados, com a ajuda da derivada e da intersecção respectivamente.

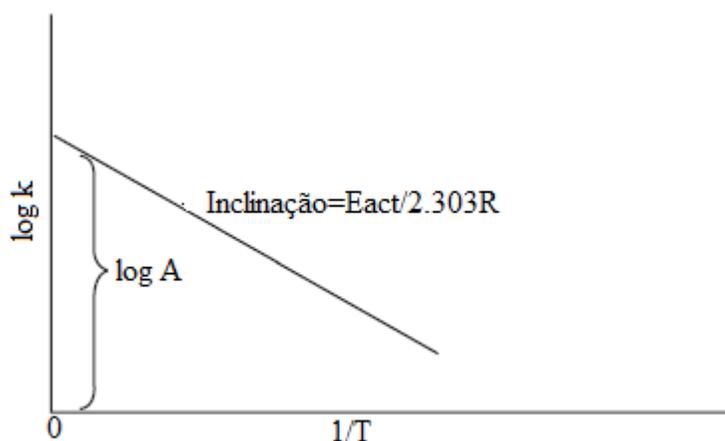


Figura 2- 2:Gráfico de Arrhenius [22].

Às vezes, a curva pode ser dividida em duas porções retas. Isto pode ser observado no caso onde duas reações competem com diferentes energias de ativação e ocorrem na mesma reação global. Ambas podem ocorrer de maneira homogênea (energia de ativação mais elevada) ou heterogênea (energia de ativação mais baixa). Como mostra a Figura 2-3.

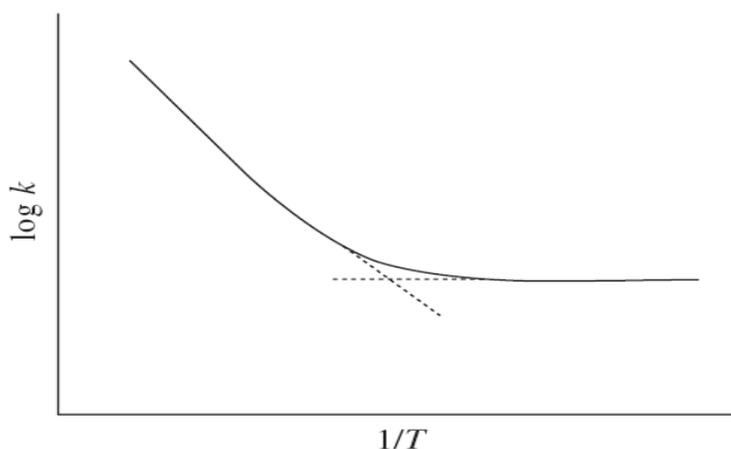


Figura 2- 3: Gráfico de log k versus 1/T [22].

2.1.4 Teoria das Colisões

De acordo com a teoria das colisões proposta por Max Trautz e William Lewis em 1916 e 1918 [25], as partículas reagentes devem colidir para que uma reação química aconteça. A taxa de reação será proporcional ao número de colisões por unidade de tempo entre os reagentes, mas observou-se que nem toda colisão entre as moléculas dos reagentes conduz a uma reação. Quando se compara o número calculado das colisões por segundo com a taxa observada da reação, se

encontra que somente uma fração pequena do número total de colisões é eficaz. As seguintes razões explicam porque as colisões podem ser ineficazes [22]:

- As colisões das moléculas que têm baixa energia (menor do que a energia de ativação, nível B de energia) não são capazes de provocar transformação, portanto a colisão será ineficaz. Entretanto, a colisão entre os reagentes com um nível A de energia poderá formar o complexo ativo e transformar-se em produtos, e as colisões são consideradas eficazes. Isto pode ser compreendido com a ajuda do diagrama coordenado da energia-reação mostrado na Figura 2-4.

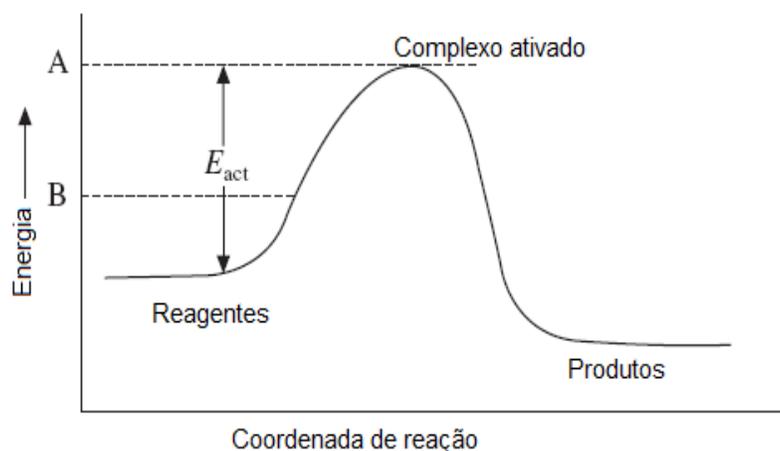


Figura 2- 4: Diagrama coordenado da energia de reação [22].

- As moléculas não são orientadas ou alinhadas corretamente durante as colisões. A importância da orientação apropriada das moléculas durante a colisão pode ser considerada com o exemplo mostrado Figura 2-5, aonde o alinhamento (a) conduz à reação, no entanto o alinhamento (b) não. No caso (b), a molécula $\text{B} \text{B}$ não é orientada corretamente e um átomo de **B** está distante e não é capaz de formar uma ligação com qualquer átomo de A.

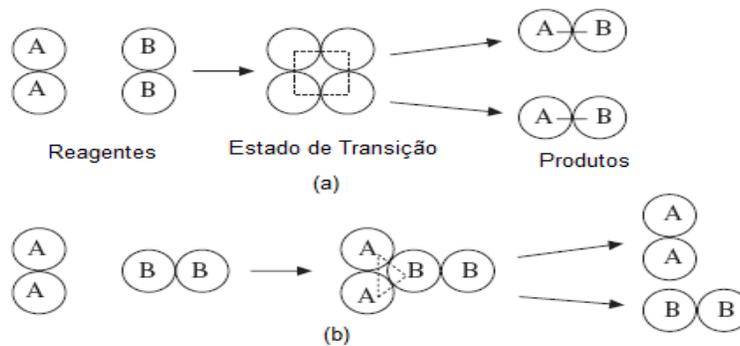


Figura 2- 5: Esquema da orientação das moléculas A e B [22].

Com base nas discussões anteriores se pode expressar a taxa como o produto de três fatores como:

$$\text{Numero efetivas} \left[\frac{\text{colisões}}{\text{seg}} \right] = \left\{ \begin{array}{l} \text{Numero total de} \\ \text{colisões} \end{array} \frac{\text{cm}^3}{\text{seg}} \right\} \times \left\{ \begin{array}{l} \text{Fração de colisões} \\ \text{suficiente energia } (\geq E_{\text{act}}) \end{array} \right\} \times \left\{ \begin{array}{l} \text{Fração colisões com} \\ \text{orientação correta} \end{array} \right\}$$

Ou

$$\text{Taxa} = \{\text{Frequencia de Colisões}\} \times \{\text{Fator de Energia}\} \times \{\text{Fator de orientação}\}$$

Então a taxa de reação pela teoria de colisão é dada como:

$$\text{Taxa de reação} = p^* z^* e^{-\frac{E_{\text{act}}}{RT}} \quad (2-13)$$

Onde p é o fator probabilidade, z a frequência de colisão e $e^{-E_{\text{act}}/RT}$ é o fator de energia.

2.1.5 Dependência da Temperatura dos Coeficientes de Taxa

É característico das reações químicas, que seus coeficientes de taxa dependam de uma função não linear da temperatura. De acordo com Arrhenius (1889), esta dependência da temperatura pode ser descrita por uma fórmula simples (lei de Arrhenius) [26].

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2-14)$$

Recentemente, medidas precisas mostraram uma dependência da temperatura do fator pré-exponencial A, que é pequena em comparação com a dependência do termo exponencial [26].

$$k = A'T^b \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2-15)$$

A energia de ativação E_a corresponde a uma barreira de energia para ser superada durante a reação. Seu valor máximo corresponde às energias de cadeia na molécula (em reações de dissociação, por exemplo, a energia de ativação é aproximadamente igual à energia da ligação, que é separada), mas pode igualmente ser muito menor (ou zero), se as novas ligações são formadas simultaneamente com a quebra das ligações antigas [26].

2.2 Fundamentos Cinéticos para a Análise Térmica e Calorimetria

Existem dois objetivos principais comuns na maior parte dos estudos cinéticos das reações químicas. Um deles é a determinação da equação da taxa que descreve satisfatoriamente a extensão da conversão dos reagentes ou da formação de produtos com tempo, enquanto a reação prossegue, geralmente, mas não necessariamente, à temperatura constante. Ao se determinar a equação da taxa de reação pode-se também obter informação sobre o mecanismo da reação [27].

A segunda finalidade da análise cinética é determinar a influência da temperatura na taxa de reação. Os parâmetros na equação da taxa são os mais afetados pela temperatura. Esta dependência da temperatura é expressa quantitativamente pela equação de Arrhenius [27].

Os dados do laboratório são a fonte predominante para o conhecimento do mecanismo da reação e os parâmetros cinéticos. Portanto, devido à importância de se conhecer o mecanismo da reação é que se desenvolveram os métodos de análise conhecidos como métodos de análise térmica e calorimetria. O método de análise térmica significa a análise da mudança numa

propriedade da amostra, que está relacionada com uma alteração imposta pela temperatura e calorimetria significa a medida do calor.

Descrever-se-á brevemente as características dos métodos de análise térmica, e se dará uma maior ênfase à calorimetria, especificamente à Calorimetria de Taxa Acelerada (ARC), que é o objetivo deste estudo.

2.2.1 Métodos de Análise Térmica

A análise térmica contempla um grupo de técnicas, nas quais uma (ou mais) propriedade de uma amostra é estudada quando a amostra é sujeita a um programa de variação controlada da temperatura. O programa pode tomar muitas formas [28]:

- A amostra pode ser sujeita a uma taxa constante de aquecimento (ou refrigeração) ($dT/dt=\beta$), por exemplo 10 °C/min.
- A amostra pode ser mantida na condição isotérmica ($\beta = 0$).
- “Um programa modulado da temperatura”, onde uma alteração sinusoidal (ou outra forma periódica) é sobreposta a uma taxa de aquecimento subjacente.
- Para simular processos industriais (ou outros especiais), um programa por etapas ou um programa complexo pode ser usado. Por exemplo, a amostra pode ser mantida em 25°C até o minuto 10, aquecida a 10 °C/min. até 200°C, mantida nesta temperatura por 30 min. e depois refrigerada a 5°C/min. até 50°C.
- O aquecimento pode ser controlado pela resposta da amostra própria.

2.2.1.1 A Família de Métodos Térmicos

As técnicas usadas frequentemente na análise térmica são mostradas na Tabela 2-2 junto com os nomes geralmente empregados.

Tabela 2- 2: Métodos Térmicos [28].

Técnica	Abreviação	Propriedade	Uso
Termogravimétrica ou Análise Termogravimétrica	TG ou TGA	Massa	Decomposições, oxidações
Análise Térmica Diferencial	DTA	Diferença de Temperatura	Mudança de fase, reações.
Calorimetria de Varredura Diferencial	DSC	Diferença de energia ou fluxo de calor	Capacidade calorífica, mudança de fase, reações
Análise Termomecânica	TMA	Deformações	Mudança mecânica
Análise de Dinâmica Mecânica	DMA	Módulos de mudança dimensional	Expansão, mudança de fase, transição do estado vítreo, vulcanização de polímero
Análise Termo Dielétrica	DETA	Elétrica	Como DMA
Análise de Gás Produzido	EGA	Gases produzidos ou reagidos	Decomposições
Termoptometria		Óticas	Mudança de fase, reações superficiais, mudança de cor.
<i>Métodos Menos Usados</i>			
Termosonimetria	TS	Som	Mecânico e químico
Termoluminescência	TL	Emissões de luz	Oxidação
Termomagnetometria	TM	Magnéticas	Mudanças magnéticas, pontos de Curie

2.2.1.2 Instrumentação para a Análise Térmica

A instrumentação moderna usada para toda a experiência na análise térmica ou na calorimetria é composta geralmente de quatro partes maiores [28]:

- Recipiente ou suporte;
- Sensores para detectar e medir uma propriedade particular da amostra e para medir a temperatura;
- Um recinto dentro o qual os parâmetros experimentais (por exemplo, temperatura, pressão, atmosfera do gás) podem ser controlados;
- Um computador para controlar os parâmetros experimentais, tais como programa de temperatura, para coletar os dados dos sensores e para processar os dados e produzir resultados e registros significativos.

Isto é mostrado esquematicamente na Figura 2-6, e as aplicações e a instrumentação específicas serão consideradas nos capítulos seguintes.

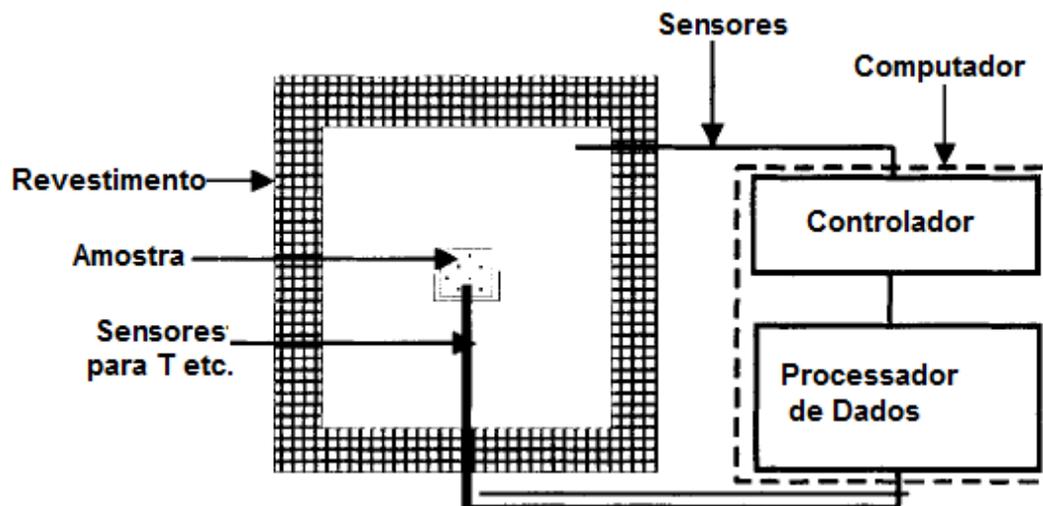


Figura 2- 6: Esquema básico de um aparato de análise térmica ou calorimétrica [28].

2.2.2 Calorimetria

Calorimetria é uma técnica muito antiga, que foi estabelecida primeiramente por Lavoisier no século XVIII [29].

A calorimetria é a medida das mudanças na energia térmica, que ocorrem durante um processo. Um teste calorimétrico é conduzido sob condições particulares, controladas, por exemplo: o volume constante na bomba do calorímetro ou a temperatura constante num calorímetro isotérmico. A calorimetria encerra uma variedade muito grande de técnicas, incluindo a titulação, o fluxo, a reação e absorção, e é usada para estudar reações de todo tipo de materiais, desde a pirotecnia até a obtenção de fármacos [28].

O calor não pode ser medido diretamente. A medida do calor é feita na maioria dos casos indiretamente usando a medida da temperatura. Não obstante, há alguns calorímetros capazes de medir diretamente a taxa de liberação do calor ou o poder calorífico.

2.2.2.1 Classificação dos calorímetros

Há diferentes maneiras de classificar os métodos calorimétricos, seja conforme [29]:

- A escala da amostra: micro - calorimetria (mg), macro - calorimetria (g), e escala reduzida (hectograma - quilograma). Esta classificação é essencialmente útil quando a quantidade de reagente disponível é limitada, ou quando as reações perigosas tiverem que ser estudadas.
- Princípio de construção: O dispositivo pode ser projetado como único ou acompanhado de um calorímetro gêmeo, estes igualmente chamados de calorímetros diferenciais. A técnica do calorímetro gêmeo elimina perturbações devido à perda de calor aos arredores.
- Sensibilidade térmica: que pode variar de alguns mWkg^{-1} a $10\text{-}20\text{Wkg}^{-1}$. A sensibilidade é importante quando a taxa de liberação de calor tem que ser medida para a determinação do TMR_{ad} (Tempo da taxa máxima sob condições adiabáticas). Com instrumentos muito sensíveis, a medida pode ser feita diretamente na temperatura desejada. Para avaliar os riscos térmicos no armazenamento, uma elevada sensibilidade é exigida.
- Equilíbrio Térmico: Os calorímetros podem igualmente ser classificados com respeito à maneira que usam o equilíbrio térmico. De fato, cada calorímetro está baseado num equilíbrio térmico. Aqui nós podemos distinguir calorímetros ideais de acumulação ou calorímetros adiabáticos, de fluxo de calor ideal, os calorímetros isotérmicos e os calorímetros isoperibólicos (em que a temperatura dos arredores é mantida constante).

2.2.2.2 Modalidades de Funcionamento dos Calorímetros

A maioria dos calorímetros pode ser usada em diferentes modalidades de controle de temperatura. As seguintes modalidades de controle da temperatura são comumente usadas [29]:

- Isotérmica: A temperatura da amostra é mantida constante, ajustando-se a temperatura dos arredores de uma maneira apropriada.
- Dinâmica: A temperatura da amostra é variada linearmente (varredura) sobre uma escala de temperatura dada. Este tipo de teste fornece a informação da atividade térmica sobre

uma escala de temperatura ampla. Este método é o melhor para determinar as energias das reações.

- Adiabática: A temperatura da amostra resulta de sua atividade térmica. Esta técnica dá acesso direto à curva térmica incontrolada. Os resultados devem ser corrigidos pelo coeficiente adiabático, pois uma parte do calor liberado da amostra é usada para aumentar a temperatura da célula calorimétrica.
- Isoperibólicos: A temperatura dos arredores é mantida constante, visto que a temperatura da amostra varia.

Na Figura 2-7, as evoluções da massa da reação e da temperatura dos arredores são comparadas para as diferentes modalidades de funcionamento descritas anteriormente.

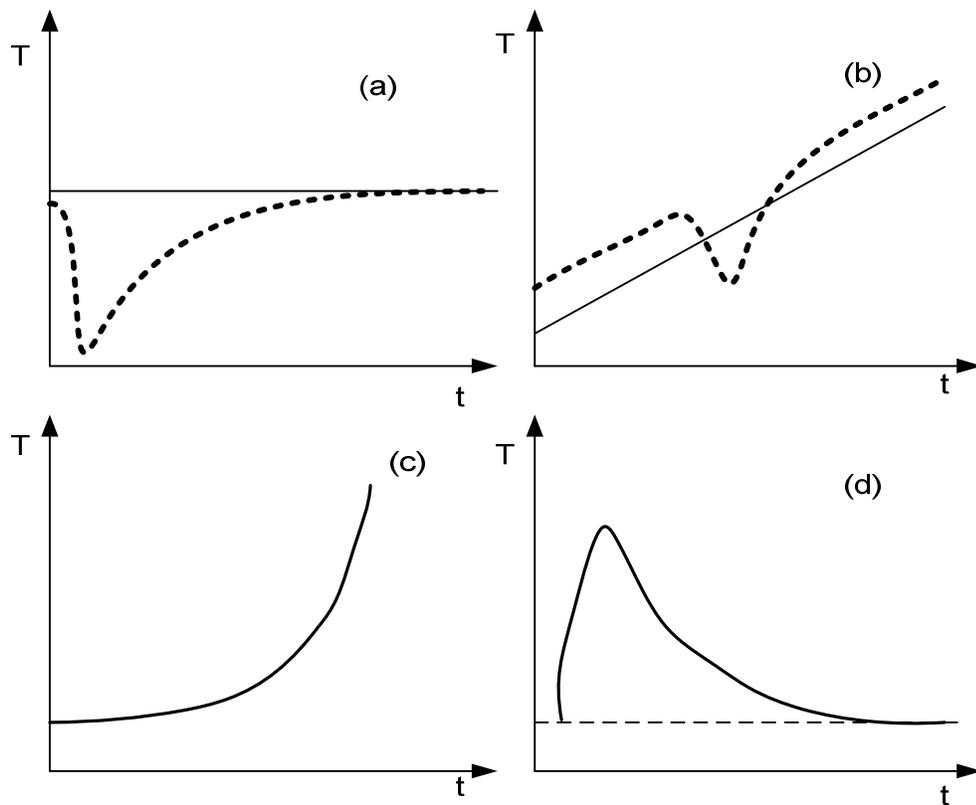


Figura 2- 7: Curso da temperatura da amostra (de linha contínua) e dos arredores (linha tracejada) em função do tempo para diferentes modalidades de funcionamento: (a) isotérmica, (b) dinâmica, (c) adiabática, (d) isoperibólica [29].

2.2.2.3 Calorímetros Existentes no Mercado

Os calorímetros disponíveis no mercado estão descritos brevemente na Tabela 2-3:

Tabela 2- 3: Comparação dos Métodos Calorimétricos Existentes [29].

Método	Medida Principal	Limites de aplicação	Tamanho da amostra	Limites de Temperatura	Sensibilidade
DSC (Calorimetria de varredura diferencial)	Diferencial, fluxo ideal ou isoperibólica	<i>Screening</i> , reações secundárias.	1-50 mg.	- 50 à 500°C	(2) -10
Calvet	Diferencial, fluxo ideal.	Reações principais e secundárias	0,5-3 g.	30 à 300°C	0,1
ARC (Calorimetria de taxa acelerada)	Acumulação ideal	Reação secundária	0,5-3 g.	30 à 400 °C	0,5
SEDEX (Detector sensível de processos exotérmicos)	Isoperibólica, adiabática	Reação secundária estabilidade de armazenagem	2-100 g.	0 - 400°C	0,5 (depende do tipo de célula)
RADEX	Isoperibólica, adiabática	<i>Screening</i> , reações secundárias.	1.5-3 g	20 - 400°C	1,00
SIKAREX	Acumulação ideal, isoperibólica.	Reação secundária	5-50 g.	20 - 400°C	0,25
RC (Calorímetro de Reação)	Fluxo ideal	Reações principais	300-2000 g.	- 40 a 250°C	1,00
TAM (Monitor de Atividade Térmica)	Diferencial, Fluxo ideal.	Reação secundária estabilidade de armazenagem	0,5-3 g.	30 a 150°C	0,01
Dewar	Acumulação ideal	Reações principais e estabilidade térmica	100 - 1000g.	30 a 250 °C	Depende do volume e a qualidade Dewar

2.3 Calorímetro de Taxa Acelerada (ARC)

2.3.1 Características Gerais

O calorímetro de taxa acelerada (Figura 2-8) é um calorímetro adiabático, onde a adiabaticidade não é controlada pela isolamento térmica, senão pelo controle ativo das perdas de calor ajustadas à temperatura do forno e à temperatura do termopar colocado na superfície externa da célula contendo a amostra. Assim, não há nenhum gradiente de temperatura entre a célula e seus arredores, isto é, nenhum fluxo de calor [29].

A amostra é colocada numa célula de propriedades conhecidas. Esta célula é montada no centro de um forno termostático (T_h), cuja temperatura é ajustada exatamente por um sistema sofisticado de controle de temperatura (H). A célula é ligada igualmente a um sensor da pressão (P) permitindo a medida da pressão.

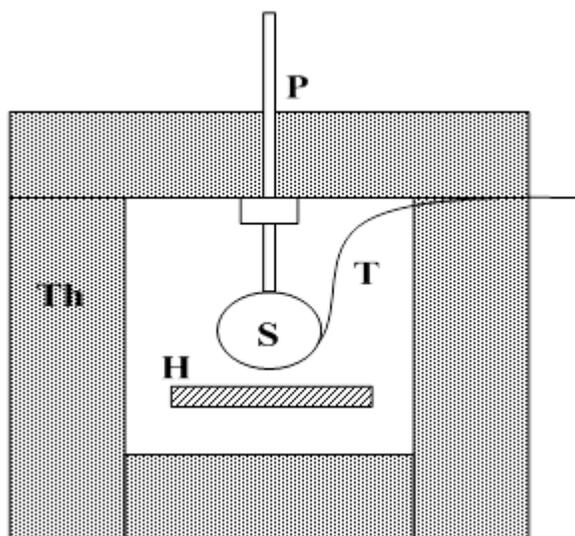


Figura 2- 8: Princípios do calorímetro de taxa acelerada que mostra o forno com a célula da amostra em seu centro. T: termopar, H: aquecedor, Th: termostato, P: transdutor de pressão [29].

Este instrumento pode trabalhar em dois modos de operação [29]:

- 1º. Modo AEB (aquece, espera, e busca), em inglês HWS (*heat, wait, seek*): a temperatura de ocorrência da reação exotérmica é procurada usando uma série de etapas de HSW. Em cada passo de temperatura, o sistema é estabilizado por um tempo definido, e o controlador é comutado para modalidade adiabática. Se a taxa do aumento da temperatura ultrapassa um nível (tipicamente 0.02 °C/min), a temperatura do forno segue a temperatura da amostra na modalidade adiabática. Se a taxa do aumento da temperatura permanece abaixo do nível, o passo da temperatura é acionado (Figura 2-9).
- 2º. Modalidade isotérmica de envelhecimento: a amostra é aquecida diretamente à temperatura inicial desejada. Nesta temperatura, são realizadas as buscas do instrumento por um efeito exotérmico, como já foi descrito anteriormente.

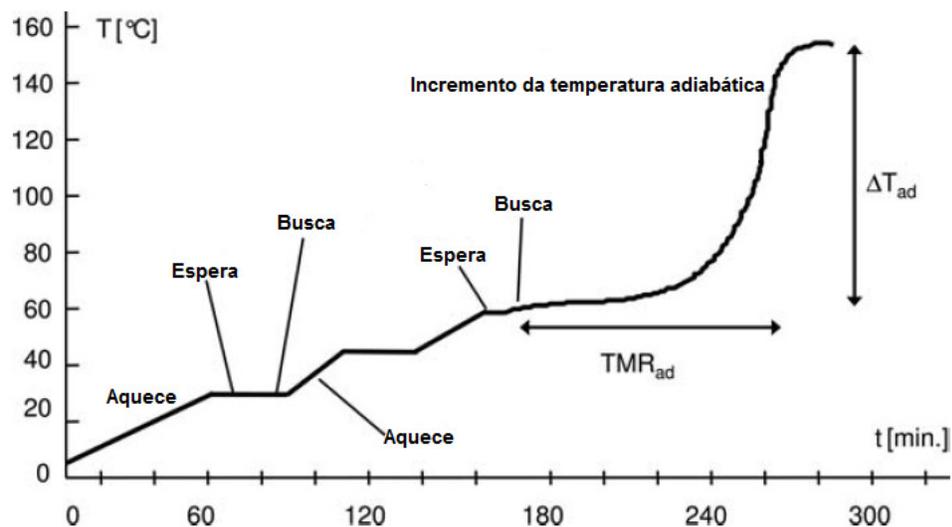


Figura 2- 9: Curva típica da temperatura obtida em um calorímetro de taxa acelerada usando a modalidade de aquece espera e busca [29].

Por esta técnica, a temperatura “segue” diretamente o processo exotérmico sob condições pseudoadiabática. Pseudo, porque uma parte do calor liberado pela amostra é usada para aquecer a célula onde está contida a amostra.

2.3.2 Calorimetria da Taxa Acelerada

O calorímetro de taxa acelerada foi originalmente desenvolvido pela *Dow Chemical* com base na teoria termocinética, e que serve para a análise dos dados do calorímetro da taxa acelerada [30].

2.3.2.1 Fundamentos

No estudo do efeito da temperatura nas constantes da taxa de uma reação química, reconhece-se que as constantes da taxa da reação aumentam exponencialmente com a temperatura. Isto é demonstrado na seguinte equação clássica de Arrhenius [31]:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2-16)$$

E para uma reação de ordem n com um único reagente, a taxa de reação é [21]:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (2-17)$$

Para uma reação de ordem zero:

$$-\frac{dC}{dt} = k \quad (2-18)$$

Sob um controle estrito das condições adiabáticas, esta equação cinética básica da taxa pode ser reescrita como [31]:

$$\frac{dP}{dt} \equiv \frac{dT}{dt} \equiv -\frac{dC}{dt} = Ae^{-E/RT} C^n \quad (2-19)$$

Onde C é a concentração do reagente no tempo t, e n é a ordem da reação. Para uma reação exotérmica em condições adiabáticas, o calor gerado pela reação numa temperatura inicial T_0 resultará num incremento de temperatura, que acelera por sua vez a taxa da reação, segundo mostra as Eqs.(2-16 e 2-17). Entretanto, a aceleração associada com a taxa causa a depleção da concentração do reagente. Consequentemente, a taxa da reação deve diminuir após ter alcançado seu valor máximo na temperatura T_m (temperatura máxima) e diminuir finalmente a zero na

conclusão da reação na temperatura T_f (temperatura final). A curva prevista da temperatura contra o tempo para um sistema de reação adiabática é mostrada na Figura (2-12). Em toda a temperatura T ou no tempo t , a concentração do reagente pode ser aproximadamente relacionada à temperatura do sistema [31].

$$C = \frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}} C_0 \quad (2-20)$$

Onde $\Delta T_{ad} = T_f - T_o$, é o crescimento da temperatura adiabática. C_o é a concentração inicial do reagente. C é concentração do reagente num tempo t .

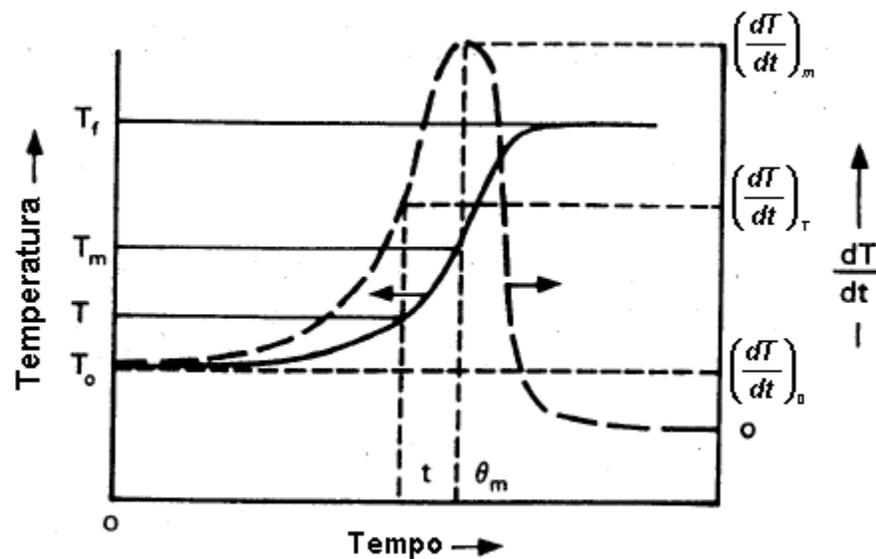


Figura 2- 10: Curvas da temperatura e a taxa de autoaquecimento contra o tempo de uma reação adiabática [31].

Diferenciando a relação da concentração/temperatura com respeito à temperatura (Eq.2-20) [30]:

$$\frac{dC}{dT} = \frac{-C_0}{\Delta T_{ad}} \quad (2-21)$$

Pelas regras de cálculo se tem que:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dC} \frac{dC}{dt} \quad (2-22)$$

E,

$$\frac{dT}{dC} = \left(\frac{dC}{dT} \right)^{-1} \quad (2-23)$$

Aplicando a Eq. (2-21) na (2-23):

$$\frac{dT}{dC} = \left(\frac{dC}{dT} \right)^{-1} = \left(-\frac{C_0}{\Delta T_{ad}} \right)^{-1} \quad (2-24)$$

Portanto, substituindo as Eqs. (2-16) e (2-24) em (2-22) se obtém:

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{-C_0}{\Delta T_{ad}} \right)^{-1} * (-kC^n)$$

Rearranjando:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\Delta T_{ad} * k * C^n}{C_0} \quad (2-25)$$

Substituindo k para uma taxa dada em qualquer temperatura:

$$\left(\frac{dT}{dt} \right) = \frac{\Delta T_{ad}}{C_0} \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}} \right)^n * C_0^n * A e^{-E/RT}$$

Isto pode ser rearranjado como:

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_T = \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}} \right)^n * C_0^{n-1} * \Delta T_{ad} * A e^{-E/RT} \quad (2-26)$$

A taxa de autoaquecimento para o início da reação esta dada por uma simplificação da Eq. (2-26):

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_0 = C_0^{n-1} * \Delta T_{ad} * A e^{-E/RT_0} \quad (2-27)$$

As equações (2-26) e (2-27) são as relações fundamentais da cinética adiabática que são o fundamento para a análise dos dados resultantes da calorimetria de taxa acelerada.

2.3.2.2 Calor de Reação

A equação fundamental para a determinação do calor de reação quando um sistema é inteiramente adiabático se define como [30]:

$$\Delta H = \Delta T_{ad} * c_p \quad (2-28)$$

Mas em qualquer instrumento na escala de laboratório o calor pode ser perdido para o recipiente da amostra. Há uma correção exigida, conhecida como fator $\phi(phi)$. próprio de um sistema inteiramente adiabático [30].

O calor total gerado em um sistema adiabático é:

$$Q_{\Sigma} = M * \Delta H \quad (2-29)$$

Onde M é a massa da mostra, portanto:

$$Q_{\Sigma} = M * c_p * \Delta T_{ad} \quad (2-30)$$

Mas o calor gerado é compartilhado entre a mostra e o recipiente:

$$Q_{\Sigma} = Q_s + Q_b \quad (2-31)$$

Onde Q_s é calor gerado pela amostra, Q_b é o calor gerado pela bomba e Q_{Σ} é calor total gerado, que causa um incremento de temperatura igual na amostra e na bomba:

$$Q_{\Sigma} = M_s * c_{ps} (\Delta T_{ad})_{sys} + M_b * c_{pb} (\Delta T_{ad})_{sys}$$

Ou

$$M * c_p * \Delta T_{ad} = (M_s * c_{ps} + M_b * c_{pb}) (\Delta T_{ad})_{sys}$$

Rearranjando:

$$\frac{\Delta T_{ad}}{(\Delta T_{ad})_{sys}} = \frac{M_s * c_{ps} + M_b * c_{pb}}{M_s * c_{ps}} = \phi \quad (2-32)$$

Onde M_s é a massa da amostra, M_b é a massa da bomba, c_{ps} é o calor específico da amostra, c_{pb} calor específico da bomba, ΔT_{ad} é o incremento da temperatura adiabática e $(\Delta T_{ad})_{sys}$ é o incremento da temperatura adiabática do sistema.

A definição de ϕ , é mais bem conhecida pela equação:

$$\phi = 1 + \frac{M_b * c_{pb}}{M_s * c_{ps}} \quad (2-33)$$

E, portanto:

$$\Delta T_{ad} = \phi * (\Delta T_{ad})_{sys} \quad (2-34)$$

E finalmente:

$$\Delta H = \phi * c_p * (\Delta T_{ad})_{sys} \quad (2-35)$$

O mais precisamente:

$$\Delta H = \phi * \overline{c_v} * (\Delta T_{ad})_{sys} \quad (2-36)$$

Onde o $\overline{c_v}$ é o calor específico médio da amostra a volume constante no curso da reação, um parâmetro normalmente não disponível. Na análise de dados do calorímetro de taxa acelerada, c_p é normalmente usado e aceito [30].

2.3.2.3 Energia de Ativação

Para um sistema adiabático, foi mostrado que [30]:

$$\frac{dP}{dt} \equiv \frac{dT}{dt} \equiv -\frac{dC}{dt} = Ae^{-E/RT} C^n$$

Isto é:

$$\frac{dT}{dt} \propto e^{-E/RT} C^n$$

Que para uma reação de ordem zero reduz a:

$$\frac{dT}{dt} \propto e^{-E/RT}$$

Os dados da taxa de autoaquecimento do Calorímetro de Taxa Acelerada são traçados nos eixos $\ln(dT/dt)$ contra $1/T$ ($^{\circ}\text{K}$) e, portanto, a inclinação da parte inicial da curva da taxa de autoaquecimento é $-E/R$. A energia de ativação pode então ser prontamente obtida [30].

Entretanto partindo das duas equações derivadas para a cinética adiabática, a energia de ativação pode ser igualmente obtida como um gráfico sobre a escala de interesse ou como um modelo que possa estatisticamente ajustar-se aos dados com o mínimo erro.

A equação da energia de ativação pode ser derivada da equação (2-26):

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_T = \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}}\right)^n * C_0^{n-1} * \Delta T_{ad} * A e^{-E/RT}$$

Que no início da reação, se simplifica para a equação (2-27):

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_0 = C_0^{n-1} * \Delta T_{ad} * A e^{-E/RT_0}$$

Rearranjando:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_0 * e^{E/RT_0} = C_0^{n-1} * \Delta T_{ad} * A$$

Substituindo na equação (2-26):

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_T = \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}}\right)^n * \left(\frac{dT}{dt}\right)_0 * e^{-E/RT} * e^{E/RT_0}$$

E na taxa máxima como derivada na seção seguinte, a ordem da reação é:

$$n = \frac{E}{R * T_{mr}^2} * (T_f - T_{mr}) \quad (2-37)$$

Substituindo, aplicando logaritmos e rearranjando:

$$\ln \left[\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_T}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_0} \right] = \frac{E}{R * T_{mr}^2} * (T_f - T_{mr}) * \ln \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}} \right) + \left(-\frac{E}{RT} \right) + \left(\frac{E}{RT_0} \right)$$

$$\ln \left[\frac{\left(\frac{dT}{dt} \right)_T}{\left(\frac{dT}{dt} \right)_0} \right] = \frac{E}{R * T_{mr}^2} * (T_f - T_{mr}) * \ln \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}} \right) + \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln \left[\frac{\left(\frac{dT}{dt} \right)_T}{\left(\frac{dT}{dt} \right)_0} \right] = \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T_{mr}^2} * (T_f - T_{mr}) * \ln \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}} \right) + \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

Rearranjando se obtém a equação da energia de ativação:

$$E = \frac{R * \ln \left[\frac{\left(\frac{dT}{dt} \right)_T}{\left(\frac{dT}{dt} \right)_0} \right]}{\left[\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T_{mr}^2} * (T_f - T_{mr}) * \ln \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}} \right) \right]} \quad (2-38)$$

Onde T_0 é a temperatura inicial, T_{mr} é a temperatura da taxa máxima, T_f é a temperatura final, T é a temperatura em qualquer tempo t , ΔT_{ad} é o incremento da temperatura adiabática, e $\left(\frac{dT}{dt} \right)$ é a taxa de aquecimento.

Uma aproximação alternativa disponível com o calorímetro da taxa acelerada é modelar cineticamente a taxa de calor. Uma taxa prevista de calor é obtida e esta é melhorada estatisticamente para fornecer um melhor ajuste. Este é o método para determinar E e, para executar isto, os dados devem descrever completamente a reação.

2.3.2.4 Ordem da Reação

Na seção anterior foi demonstrada que a ordem da reação depende da energia de ativação. Em muitos experimentos posteriores se determinou a energia de ativação considerando uma ordem zero, a qual representaria grande simplificação e não se descreveria corretamente a reação. No desenvolvimento do Calorímetro de Taxa Acelerada, Townsend e Tou [30] desenvolveram o

conceito de k^* , uma pseudo constante de taxa de ordem zero nas tentativas de encontrar a ordem de reação onde nem todos os dados estavam disponíveis.

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_T = \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}}\right)^n * C_0^{n-1} * \Delta T_{ad} * A e^{-E/RT}$$

Que pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_T = \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}}\right)^n * C_0^{n-1} * \Delta T_{ad} * k$$

Agora se o k^* for definido por:

$$k^* = k * C_0^{n-1} \quad (2-39)$$

Então:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_T = \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}}\right)^n * \Delta T_{ad} * k^*$$

Rearranjando:

$$k^* = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_T}{\left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}}\right)^n * \Delta T_{ad}} \quad (2-40)$$

E:

$$k^* = k * C_0^{n-1} = C_0^{n-1} * A e^{-E/RT}$$

Aplicando o logaritmo:

$$\ln k^* = \ln(A C_0^{n-1}) - \frac{E}{R} * \frac{1}{T} \quad (2-41)$$

Esta é a equação que é usada na calorimetria de taxa acelerada. Já que $k^* = k C_0^{n-1}$. Traçando-se um gráfico de $\ln k^*$ contra $1/T$ para os diferentes valores de n , obter-se-á uma linha reta caso o valor correto de n seja escolhido. Se os gráficos são curvas, o valor de n é incorreto, ou seja, não obedece a equação fundamental de Arrhenius. Também a inclinação da linha reta é a energia de ativação [30].

Capítulo 3

Materiais e Métodos Experimentais

Neste capítulo são descritos os equipamentos, procedimentos experimentais e materiais utilizados no desenvolvimento do estudo cinético de um óleo pesado brasileiro usando calorimetria. Neste estudo foi utilizado um calorímetro de taxa acelerada fabricado pela *Thermal Hazard Technology Inc.* (THT).

3.1 Materiais

Neste estudo foi utilizado o óleo pesado de um campo terrestre da Bacia do Espírito Santo, aqui designado pelo nome de RPO. As principais características deste óleo são apresentadas na Tabela 3-1:

Tabela 3- 1: Características do Óleo RPO

Peso Molecular [g/mol]	328
Densidade [g/ml]	0,98
°API	12
Cp[kJ/kg°K]	1,6
Teor de Água [%]	10

Alem do teste com o óleo em seu estado como fornecido, para simular melhor o comportamento das reações de oxidação em condições de reservatório se fizeram testes com areia e argila. As características da areia e argila utilizadas nos teste de calorimetria são descritas na Tabela 3-2:

Tabela 3- 2: Características da Areia e Argila.

Areia	Origem: Mineração Jundu, Analandia - SP - Brasil Composição: Quartzo- SiO ₂ Granulométrica: 60 - 70 (250-200 micras)
Argila	Origem: BrasilMinas Ind Com Ltda Composição: Silicato de Alumínio (SiO ₂ + Al ₂ O ₃) Granulométrica: 325/ micronizado

3.2 Métodos

Em seguida são descritos os métodos experimentais e analíticos utilizados para a determinação das características do óleo e a separação das frações SARA.

3.2.1 Peso Molecular

Para calcular o peso molecular do óleo pesado RPO foi utilizado como base uma Análise de Hidrocarbonetos Extraíveis do Petróleo (HEP)-Fingerprint (C_{10} - C_{36}), o método é validado por USEPA 8015D. O análise foi feito por a empresa Analytical Solutions Ltda. A escala de detecção deste estudo cromatográfico foi de nC_{10} até nC_{36} , como se pode observar nas Figuras 3-1 e 3-2.

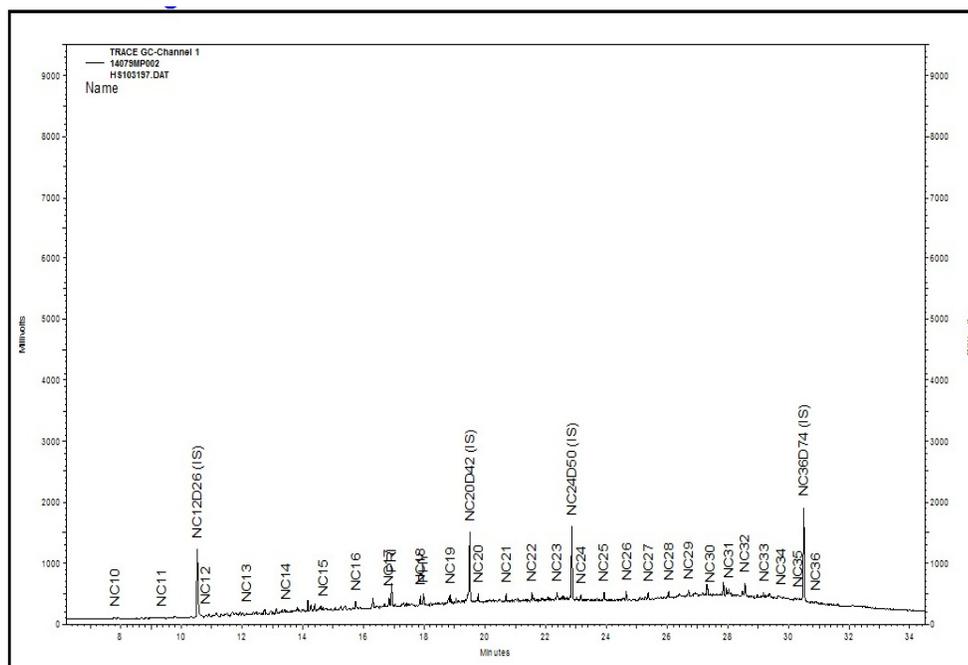


Figura 3- 1: Cromatograma FID do RPO.

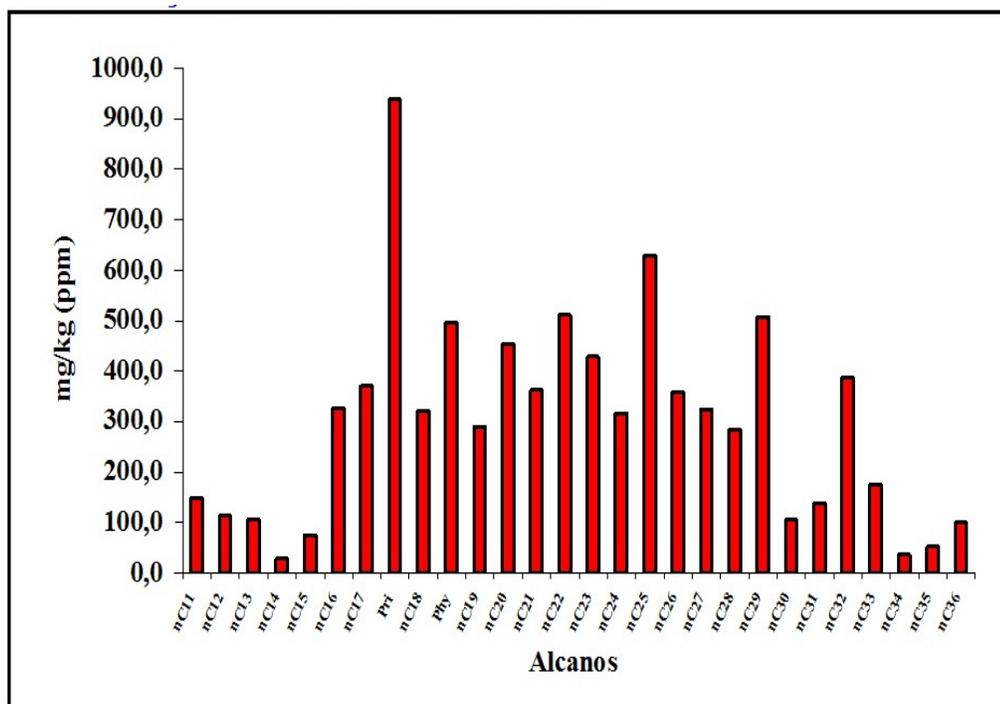


Figura 3- 2: Distribuição Normalizada dos Alcanos.

3.2.2 Densidade e °API

A densidade do óleo RPO foi determinada usando-se o densímetro da Anton Paar DMA 4500. Realizaram-se duas leituras de densidade uma a 15,55 °C (60°F) e outra a 30°C, como se mostra na Tabela 3-4.

Tabela 3- 3: Densidade do RPO..

Temperatura [°C]	Densidade [g/ml]
15,56	0,98
30,00	0,97

A partir da densidade a 15,56°C pode-se calcular o °API da seguinte maneira:

$$G = \frac{0,9849}{0,9991} = 0,9859$$

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{G} - 131,5$$

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{0,9859} - 131,5 = 12$$

3.2.3 Capacidade Calorífica

Os dados experimentais para as capacidades de caloríficas de 13 diferentes óleos pesados e extrapesados têm sido estudados por Cassis e outros (1985). Os resultados são traçados como linhas muito bem pontilhadas na Figura 3-3. A média destes dados é dada pela equação [32]:

$$C_o = 1,605 + 0,004361 * T - 4,046 * 10^{-6} * T^2 \quad 0^\circ C < T < 300^\circ C$$

A capacidade calorífica foi calculada com base na Figura 3-3, o valor para o óleo POR foi identificado entre o óleo de 10 e 15 °API.

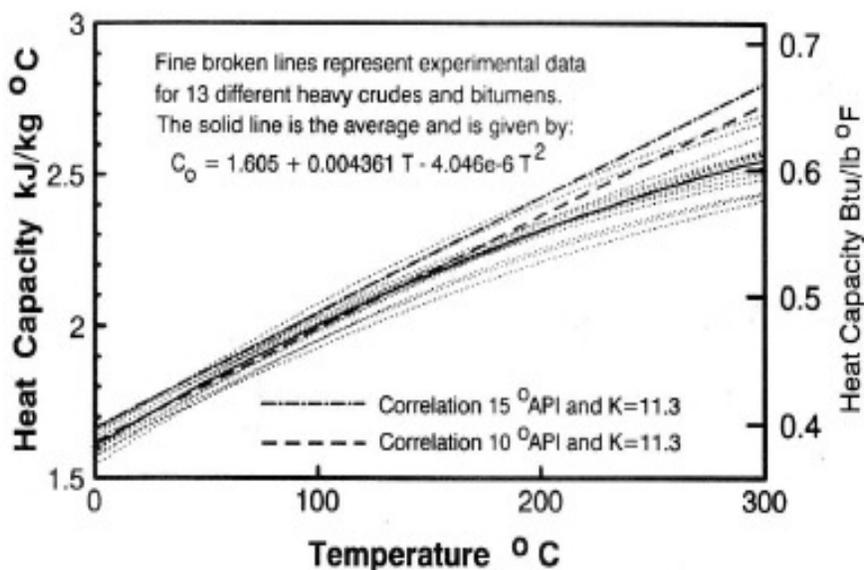


Figura 3- 3: Capacidade Calorífica dos Betumes e Óleos pesados (Cassis et al. 1985) [32].

3.2.4 Teor de Água

O teor de água foi determinado pelo método de Karl Fisher. Foi usado o equipamento da Metrohm, Titulador Volumétrico Karl Fisher 836 Titrande e Forno Thermoprep 832 KF, faixa potencial -2.000 a 2.000 mV, $\pm 0,2$ mV e faixa corrente -200 a 200 μA , $\pm 0,01$ μA [33]. Na figura 3-4 se pode observar o equipamento usado.



Figura 3- 4: Equipamento Karl Fisher [33].

3.2.5 Extração de Asfalteno e Malteno

Para extração dos asfaltenos e maltenos, foi aplicado o método IP-143, que descreve a metodologia para quantificação destas frações pesadas em petróleo. Este ensaio é padronizado pelo *Institute of Petroleum* (Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products – vol. 1 IP143) [34].

A extração de asfalteno e malteno do óleo pesado foi feita seguindo o esquema mostrado na Figura 3-5.

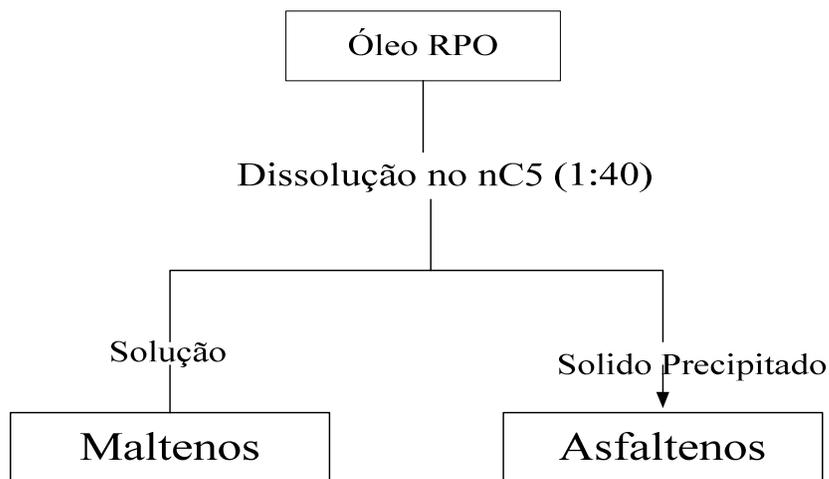


Figura 3- 5: Esquema do procedimento para obtenção de asfalteno e malteno.

3.2.5.1 Extração de Asfaltenos

A extração de asfaltenos do óleo RPO foi feita aplicando o método IP-143. O procedimento de extração compreende as seguintes etapas:

- Dissolver óleo em n-pentano numa proporção de 1:40.
- Deixar em agitação num período mínimo de 8 horas.
- Filtrar o sólido precipitado num sistema de filtração ao vazio com um filtro de nitrato de celulose, tamanho 47.
- Recoletar tanto a fase solúvel como o sólido.

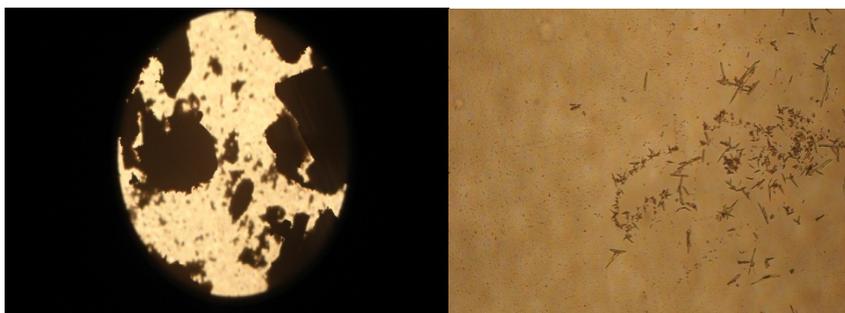


Figura 3- 6: Vista dos Asfaltenos no Microscópio.

3.2.5.2 Extração dos Maltenos.

A parte solúvel do óleo em n-pentano é conhecida como maltenos. Então quando realizada a filtração dos asfaltenos, a parte líquida era formada por maltenos e n-pentano. Para extrair os maltenos desta solução se utilizou um Rotavapor R-215.



Figura 3- 7: Rotavapor R-215 [35].

3.2.6 Calorímetro de Taxa Acelerada (ARC)

O calorímetro de taxa acelerada (ARC) foi projetado pela *Dow Chemical* como uma técnica instrumental para simular reações altamente perigosas em laboratório, e primeiramente descritas por Townsend em 1977 [36]. A THT baseou-se no projeto original do ARC para desenvolver a segunda geração de calorímetros de taxa acelerada conhecido como esARC [36] (ver Figura 3-8).



Figura 3- 8: Vista Geral do esARC [37].

O equipamento da THT visa obter medidas acuradas de tempo-temperatura-pressão para permitir operações seguras em ambiente reacionais. O esARC opera usando um projeto eletrônico industrial de última tecnologia que tem uma plataforma de software de *Lab View National Instruments*.

3.2.6.1 Descrição do Sistema

O sistema esARC pode ser descrito de acordo com o diagrama de blocos da Figura 3-9, onde se podem observar os principais componentes do calorímetro [38].

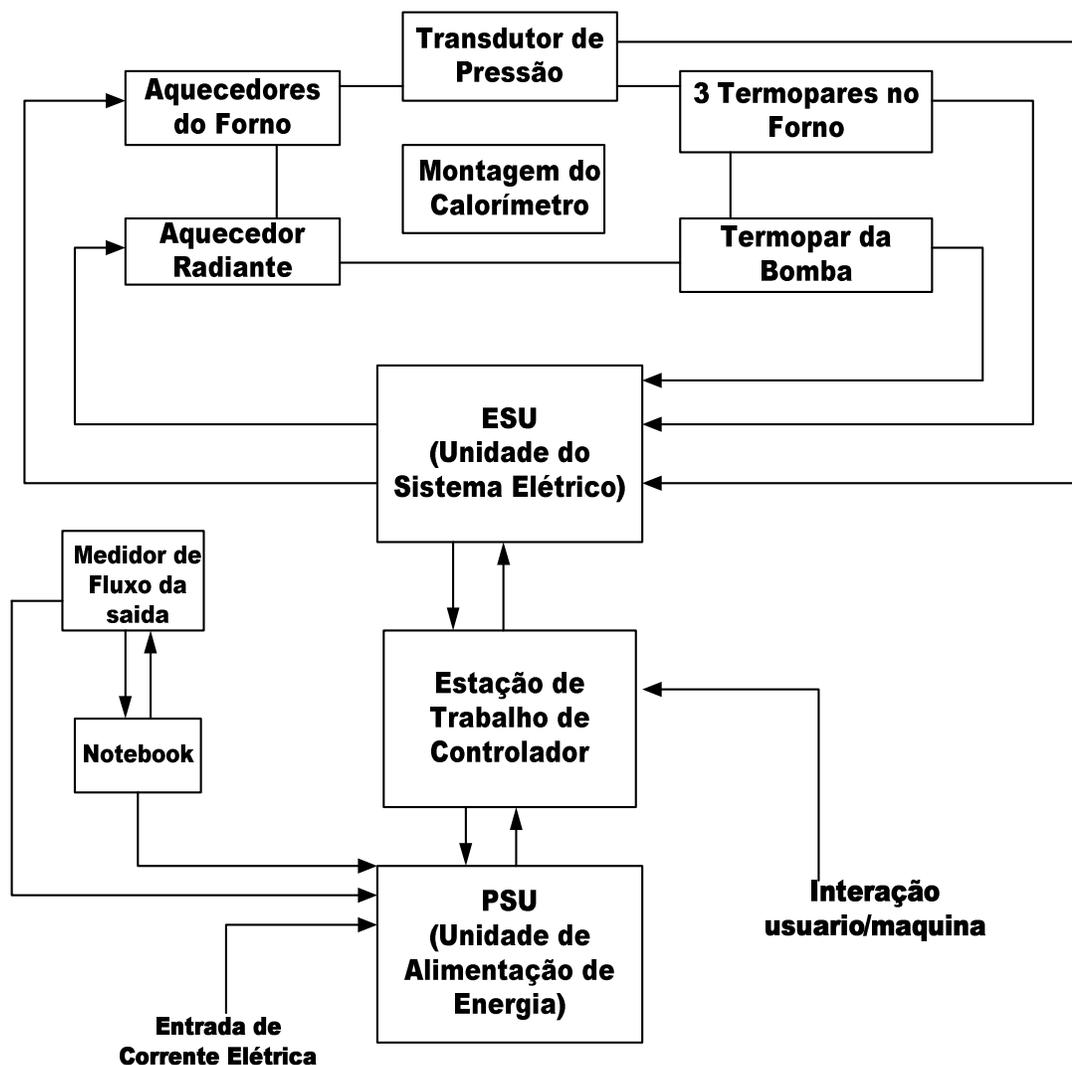


Figura 3- 9: Esquema do Sistema do esARC [38].

O calorímetro é formado por uma bomba (porta amostra), conexões tubulares e um forno dividido em duas partes, que contém aquecedores e termopares, como mostra a Figura 3-10.



Figura 3- 10: Forno do Calorímetro [37].

A bomba que contém a amostra pode ter várias formas e volumes, sendo a mais usada uma esfera de 2,5 cm de diâmetro de titânio, *hastelloy* ou aço inoxidável. A quantidade de massa é tipicamente de 2-6 g, mas a quantidade depende da energia esperada e do tipo de amostra a ser estudada. Um termopar é encaixado no clipe da bomba para realizar as medições da temperatura. A bomba é colocada na parte interna do forno onde fica conectada ao sistema de injeção. A Figura 3-11 mostra um esquema ilustrativo do conjunto forno, bomba e sistema de alimentação e saída de gás.

O calorímetro tem três zonas distintas. O topo (seção da tampa) tem dois aquecedores e um termopar, na zona lateral quatro aquecedores e um termopar e na base do calorímetro dois aquecedores e um termopar. Todos os termopares são forrados e do tipo N (Nisil/Nicrosil). Após a instalação e a conexão, o calorímetro é selado dentro de uma estrutura metálica à prova de explosões [37].

O esARC está também equipado com uma resistência, usada para aquecer amostra.

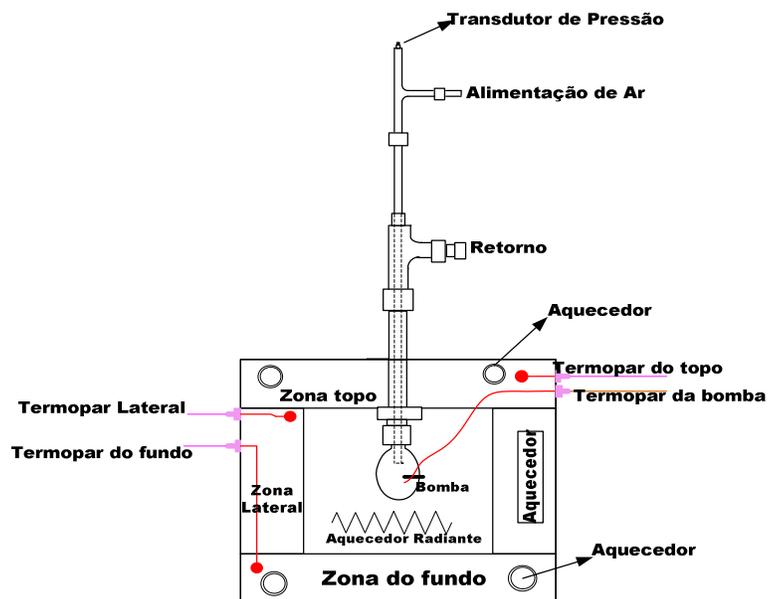


Figura 3- 11: Esquema do Calorímetro.

3.2.6.2 Princípios de Operação

Os diferentes modos de operação são resumidos na Tabela 3-5.

Tabela 3- 4: Modos de Operação [37].

MODO DE OPERAÇÃO	DESCRIÇÃO
Aquece (<i>Heat</i>)	Aumenta a temperatura do sistema por etapas de aquecimento com ou sem uso do aquecedor radiante que é posicionado na parte inferior do conjunto do calorímetro.
Espera (<i>Wait</i>)	É um tempo em que calorímetro e a bomba de amostra alcançam o equilíbrio térmico. A diferença da temperatura entre o termopar da bomba e do revestimento será zero.
Procura (<i>Seek</i>)	Neste período de tempo calcula-se mudança na temperatura entre a bomba e as outras temperaturas. O tempo não é definido, mas depende da sensibilidade da mudança a ser detectada (uma sensibilidade mais elevada exigirá um período de tempo mais longo e esta é ajustada

MODO DE OPERAÇÃO	DESCRIÇÃO
	automaticamente). O sistema está no equilíbrio térmico adiabático. A mudança de temperatura no período de tempo será gravada e medida continuamente e quando, o período da procura termina uma taxa média será computada.
Esfria (Cool)	O teste para e o esfriamento começa, com a alimentação de ar comprimido no sistema através da abertura automática de uma válvula de solenóide que é fechada à temperatura de 35°C.
Exotermia (<i>Exotherm</i>)	Entra-se nesta modalidade após o modo de procura. Se o sistema detecta um aumento na temperatura, isto significa que se detecta uma taxa de auto-aquecimento maior do que a sensibilidade selecionada. Durante a modalidade exotérmica, as três temperaturas do revestimento seguirão aquela da bomba/amostra.
Envelhecimento Isotérmico (<i>Isothermal Age</i>)	Essencialmente o envelhecimento isotérmico é uma modalidade prolongada/repetida da procura e esta procura continuará sobre o todo o tempo para o qual foi ajustado este modo.
Parado (<i>Idle</i>)	Na modalidade inativa o sistema próprio permanece ativo e os dados tempos reais são mostrados na tela do PC

Além das melhorias do sistema de controle, o esARC está equipado com a opção de fluxo contínuo sob pressão, que permite o fluxo de ar através de uma amostra sob pressão. A Figura 3-12 mostra a configuração deste sistema de fluxo.



Figura 3- 12: Sistema de Fluxo sob Pressão [37].

O esARC foi desenhado para simular as reações exotérmicas e armazenar a informação do processo em termos de tempo, temperatura e pressão.

Na Tabela 3-6, se descrevem as especificações padrão do esARC.

Tabela 3- 5: Especificação padrão do esARC [37].

Temperatura	Projeto: 0-600°C Operação: 0-550°C
Sensibilidade	0,002°C/min. detecção do início exotérmico a 200°C; 0,01°C/min. a 500°C; 0,002°C/min. no modo isotérmico. Resolução da Temperatura 0,001°C; Precisão 0,02%, exatidão 0,1°C; Termopares externos e internos da amostra.
Pressão	Pressão máxima: 150 bar Resolução da Pressão 0, 005 bar; Precisão 0,02%, exatidão 0,005%;
Modos de Controle	Adiabático, envelhecimento isotérmico
Operação	Ar, Vácuo, gás inerte. Gás reativo, fluxo de gás

3.2.6.3 Procedimento de Teste

A operação padrão do calorímetro de taxa acelerada é o modo *heat-wait-seek* (HWS). Uma amostra é aquecida até uma temperatura de início pré-ajustada, seguida por uma etapa de espera, uma vez que o equilíbrio térmico tenha sido estabelecido. O período de procura é então iniciado e a amostra é mantida em regime adiabático enquanto o incremento de temperatura no sistema for menor do que o valor da sensibilidade ($0,02^{\circ}\text{C}/\text{min.}$) estabelecido. Após um período de espera previamente fixado sem detecção de atividade, o sistema é aquecido gradualmente em outro novo passo. O ciclo de HWS é repetido enquanto o aumento da temperatura não exceder o valor ajustado de sensibilidade, caso contrário o controle muda para o modo exotérmico. Este procedimento pode ser observado [37]. Ver Figura 3-13.

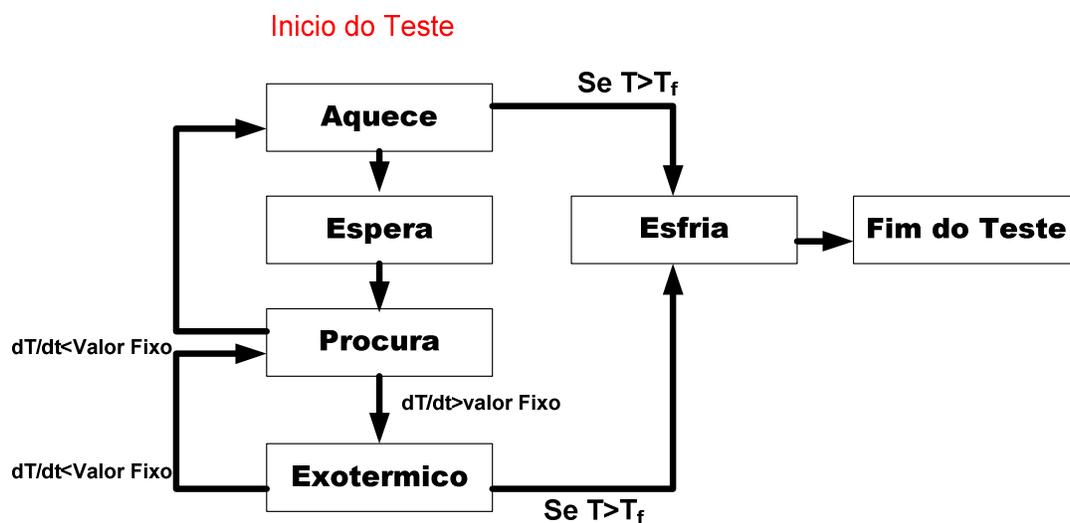


Figura 3- 13: Algoritmo do método HWS [37].

Outro tipo de procedimento é seguido no teste de calibração. O teste de calibração é feito para assegurar o controle da estabilidade isotérmica/quase adiabática do sistema do calorímetro, realizado comumente com uma sensibilidade de $0,01^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ Após a calibração, pode ser útil também executar um teste de *drift*, que é um teste simples com uma bomba vazia para validar os valores da calibração [37].

3.2.6.4 Condições de Operação

As condições do teste podem ser programadas no calorímetro facilmente, usando o software do *esARC*. O programa tem como interface dois tipos de janelas: uma onde são registrados os parâmetros do teste, os gráficos de pressão e de temperatura, e a outra, que apresenta o sistema de controle, incluindo da abertura da porta, os comandos do modo manual de operação e outras ferramentas úteis que facilitam a interação do operador com o equipamento. Nas Figuras 3-14 e 3-16 podem-se observar estas duas telas.

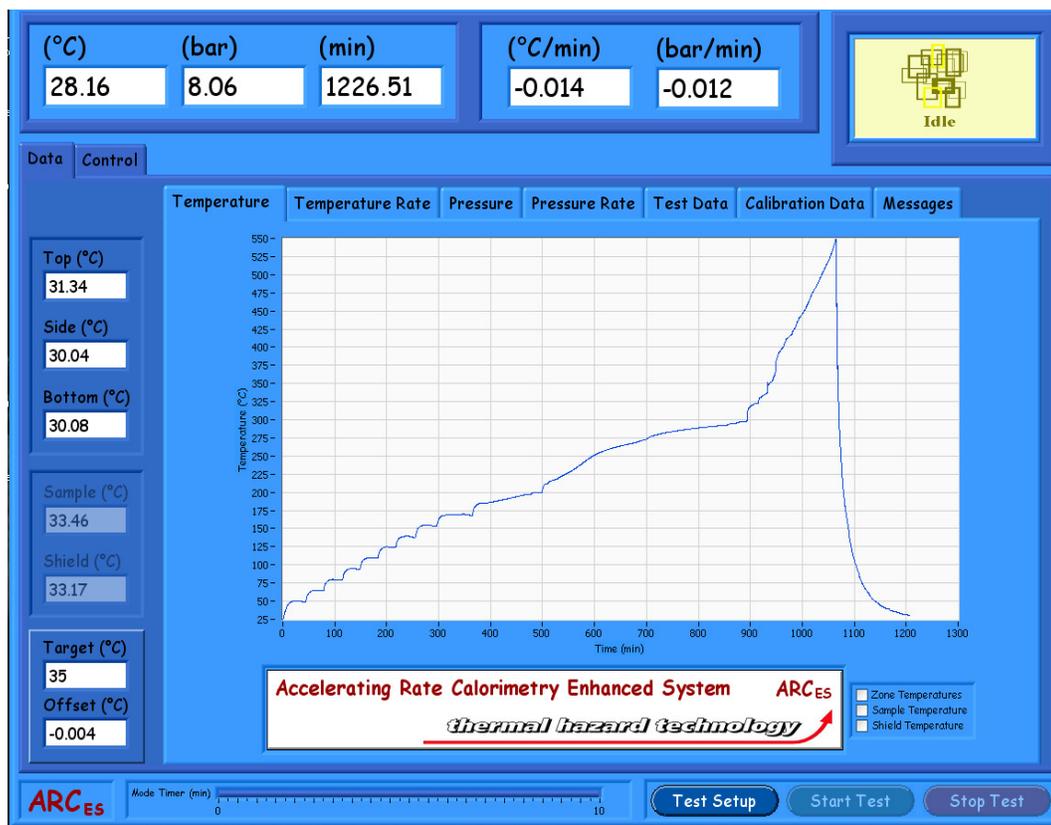


Figura 3- 14: Tela com dados indicados de forma tabulada e gráfica.

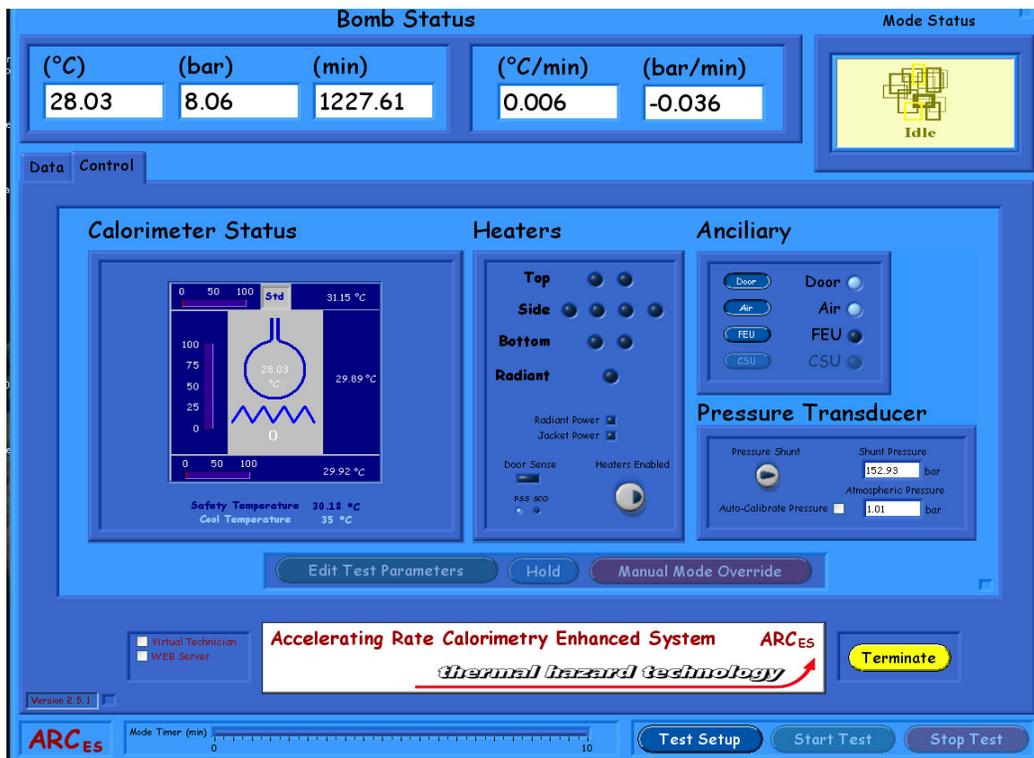


Figura 3- 15: Tela de controle.

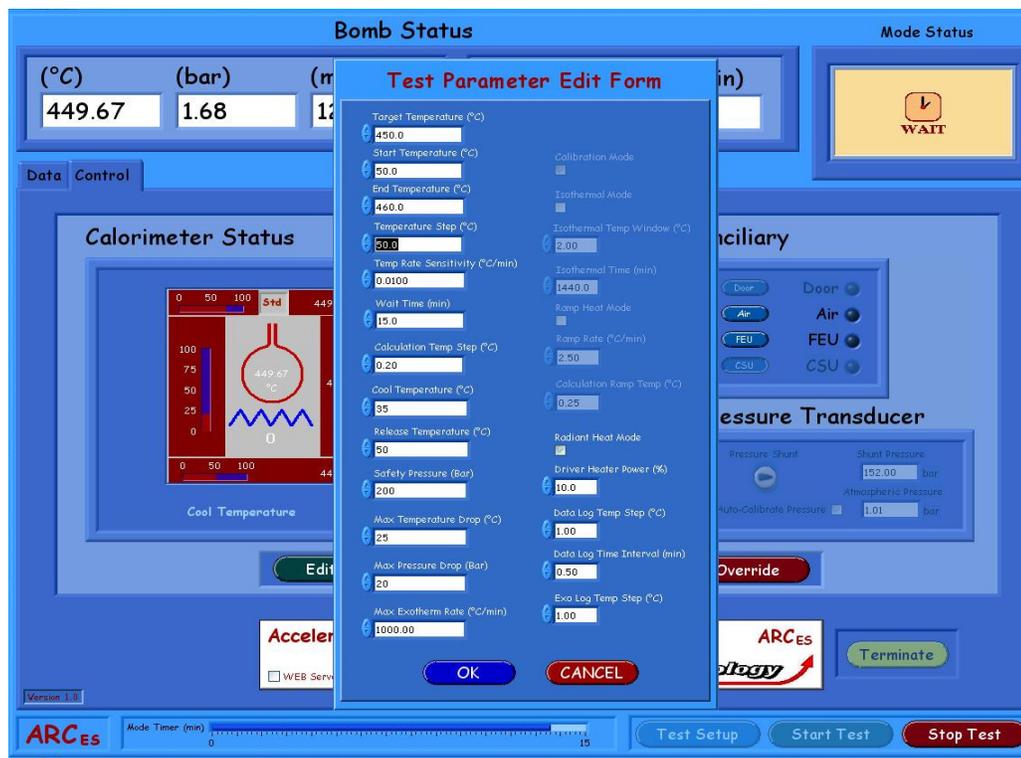
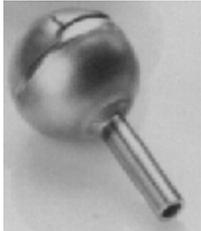


Figura 3- 16: Formulário dos parâmetros do teste.

3.3 Preparação das Amostras

Para colocar as amostras no calorímetro de taxa acelerada se usaram porta amostras (bombas) de titânio, *hastelloy* e aço inoxidável, desenhadas para usar a opção de fluxo contínuo de ar. Na Tabela 3-7 são descritas as principais características das bombas usadas nos testes.

Tabela 3- 6: Bombas Usadas.

Tipo	Material	Características
TC-TI-HCQ	Titânio 	Massa: 8,80[g] C_{pb} : 0,523[J/g°K] Massa+anilha: 19,16[g] Volume aprox.: 6 ml
TC-SS-V65	Aço Inoxidável 	Massa: 29,97[g] C_{pb} : 0,42[J/g°K] Massa+anilha: 40,56[g] Volume aprox.: 60 ml
TC-HC-MCQ	Hatelloy 	Massa: 13,98[g] C_{pb} : 0,42[J/g°K] Massa+anilha: 29,16[g] Volume aprox.: 6 ml

O porta amostra utilizado na maioria dos testes foi a bomba de hastelloy TC-HC-MCQ. Como se pode observar na Tabela 3-6, a porta amostra tem um gargalo muito fino que dificulta a carga de óleo pesado. Por esta razão se estabeleceu um procedimento para preencher a bomba com óleo, que consta das seguintes etapas:

- Pesar a bomba vazia (com anilha).

- Montar o esquema que mostra a Figura 3-17, que consta de um jogo de válvulas, uma seringa, um suporte universal, uma bomba de vácuo, o porta amostra (bomba), uma placa de aquecimento e mangueiras.
- Aquecer o óleo, numa temperatura de aproximadamente 50°C.
- Ligar a bomba de vácuo, abrir a válvula-1 e fechar a válvula-2.
- Encher a seringa com óleo quente, depois quase ao mesmo tempo fechar a válvula-1 e abrir a válvula-2, pelo vácuo gerado no porta amostra o óleo é puxado para dentro dela.
- Pesar a bomba com óleo, a massa de óleo presente deve ser de aproximadamente 2g.

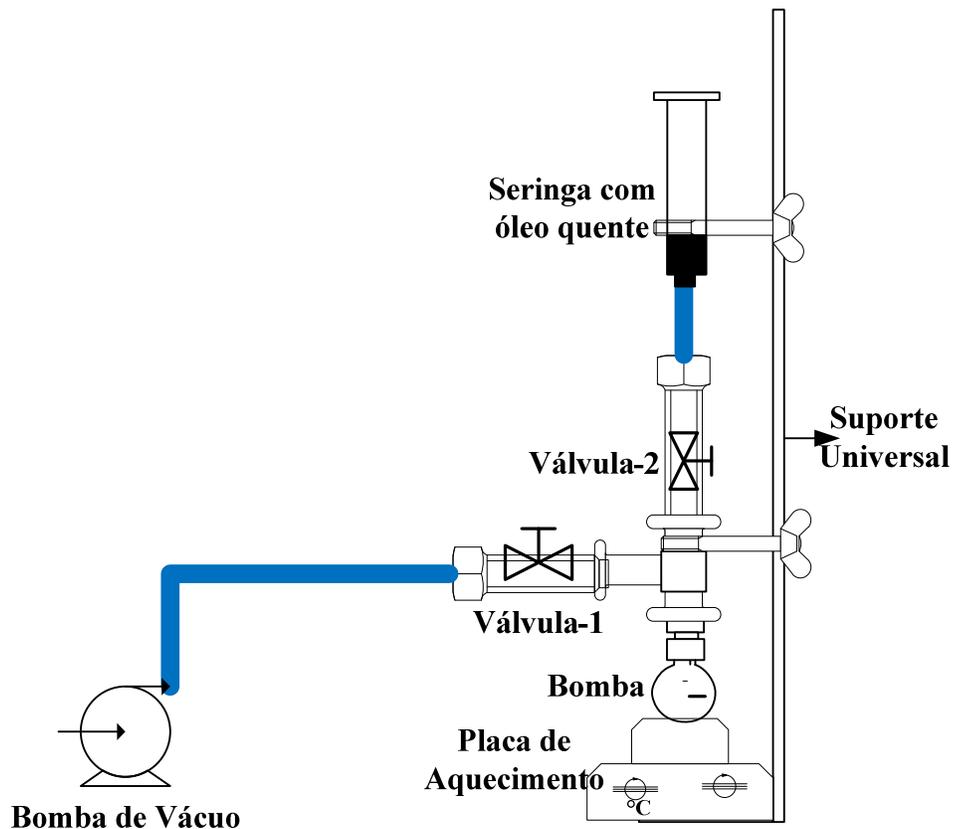


Figura 3- 17: Esquema de Preenchimento do Óleo.

Também foram feitos testes da mistura de óleo + areia, óleo+ argila e óleo+areia+argila, neste caso usou-se a proporção mássica de 25 % de óleo e 75% de areia ou argila [3]. Na Tabela 3-8 pode-se observar as proporções de óleo, argila e areia usadas nos testes.

Tabela 3- 7: Proporções Mássicas de Areia e Argila

Proporção Mássica 25%	Proporção Mássica 75%			
	Óleo	Argila		Areia
Massa [g]	Massa [g]	%	Massa [g]	%
2	0	0	6	100
2	0,6	10	5,4	90
2	6	100	0	0

Para preencher esta mistura de óleo+areia ou argila na bomba, um novo procedimento consta das seguintes etapas:

- Pesar a bomba vazia, as quantidades de argila ou areia necessárias.
- Preencher com ajuda de um funil a areia ou argila na bomba.
- Aquecer o óleo numa temperatura de aproximadamente 50°C.
- Preencher o óleo aquecido numa seringa de vidro.
- Gotejar pouco a pouco o óleo na bomba, enquanto a bomba é aquecida, para que o óleo não fique nas paredes do gargalo, como mostra a etapa 1° da Figura 3-18. Também se aquece constantemente a seringa de vidro com óleo para facilitar o gotejamento.

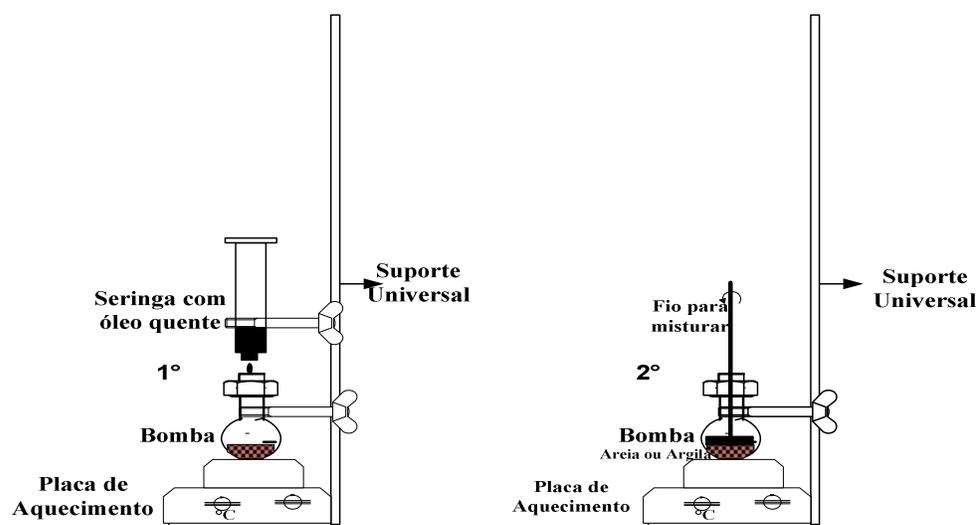


Figura 3- 18: Esquema do procedimento de preenchimento da bomba com óleo +areia ou argila.

- Pesar e, uma vez alcançada a massa de 2 g, aquecer mais uma vez, para misturar as amostras dentro da bomba com ajuda de um fio, como mostra a etapa 2° da Figura 3-18.

3.4 Condições de Operação dos Testes

As condições de todos os testes realizados no equipamento esARC podem ser resumidas nos protocolos descritos a seguir.

3.4.1 Protocolo de Calibração

O teste de calibração é feito com objetivo de avaliar o sistema adiabático e o controle da estabilidade isotérmica de todas as temperaturas, para assim poder claramente diferenciar uma reação exotérmica de qualquer instabilidade do sistema. Por esta razão, a sensibilidade da calibração é 50% menor do que o valor usado nos testes com amostra [38]. O protocolo usado para o teste de calibração está resumido na Tabela 3-9.

Tabela 3- 8: Protocolo de Calibração.

Item	Condição
Tipo de Bomba	TC-HC-MCQ
Massa da bomba [g]	13,98
Cap. Calorífica [kJ/kg*°K]	0,42
Temperatura de Início [°C]	50
Temperatura Final [°C]	550
Passo de Temperatura [°C]	25
Sensibilidade da Taxa de Temperatura [°C/min.]	0,01
Tempo de espera [min.]	25
Calculo do passo de temperatura [°C]	0,20
Poder do Aquecedor [%]	20
Pressão [bar]	20,24
Fluxo [ml/min]	50
Tempo de teste	36 horas

O teste de calibração é feito novamente, caso o equipamento fique muito tempo parado ou os testes mostrem instabilidades nos passos de temperatura, ou se mude o tipo de porta amostra.

3.4.2 Protocolo do Teste *Drift*.

O teste *drift* é um teste simples, com bomba vazia, cujo objetivo é verificar a calibração e a estabilidade do sistema [38]. O protocolo usado para o *drift* encontra-se resumido na Tabela 3-10.

Tabela 3- 9: Protocolo do teste *drift*.

Item	Condição
Tipo de bomba	TC-HC-MCQ
Massa da bomba [g]	13,98
Cap. calorífica [kJ/kg*°K]	0,42
Temperatura de início [°C]	50
Temperatura final [°C]	550
Passo de temperatura [°C]	15
Sensibilidade da taxa de temperatura [°C/min.]	0,02
Tempo de espera [min.]	15
Calculo do passo de temperatura [°C]	0,20
Poder do Aquecedor [%]	20
Massa da amostra[g]	0
Pressão [bar]	20,13
Fluxo de ar [ml/min.]	45
Tempo de teste	30 horas

3.4.3 Protocolo para Amostra.

O protocolo de teste com amostra tem as mesmas condições operacionais que o teste *drift*, mas em presença de massa de amostra. O protocolo usado para os testes com amostras encontra-se resumido na Tabela 3-11.

Tabela 3-10: Protocolo da Amostra.

Item	Condição
Tipo de bomba	TC-HC-MCQ
Massa da bomba [g]	13,98
Cap. calorífica [kJ/kg*°K]	0,42
Temperatura de início [°C]	50
Temperatura final [°C]	550
Passo de temperatura [°C]	15
Sensibilidade da taxa de temperatura [°C/min.]	0,02
Tempo de espera [min.]	15
Calculo do passo de temperatura [°C]	0,20
Poder do aquecedor [%]	20
Massa da amostra [g]	2
Pressão [bar]	20
Fluxo de ar [ml/min]	40-60
Tempo de teste	Variável, dependendo da amostra.

3.5 Procedimento de Operação do Calorímetro

Previamente à descrição do procedimento de operação do calorímetro e para facilitar a compreensão do mesmo, separamos em partes o sistema do calorímetro e nomeamos as mesmas da seguinte maneira:

- A câmara do calorímetro é o revestimento metálico, onde se encontra o forno, as conexões dos termopares, as conexões à ESU, a conexão de ar para resfriamento, as conexões para os transdutores de pressão, e as conexões de entrada de ar para a reação e a de saída dos gases de combustão.

- O forno é formado por duas partes, uma que contém a porta amostra e as conexões tubulares, referida de ora em diante como PFA, e uma segunda parte, que contém os demais componentes do forno, a qual será chamada de PFB.
- Termopar da porta amostra (bomba), TC
- Termopar de topo, TT
- Termo fundo, TB
- Termopar lateral, TS
- Segurança, TSA
- Transdutor de pressão, TP
- Conexão da parte superior do forno, CPFA
- Conexão da parte inferior do forno, CPFB

O procedimento de operação do calorímetro não varia muito quanto à montagem, geralmente segue os mesmos passos, que são:

- O calorímetro é conectado dentro de sua câmara, da maneira que mostra a Figura 3-19.

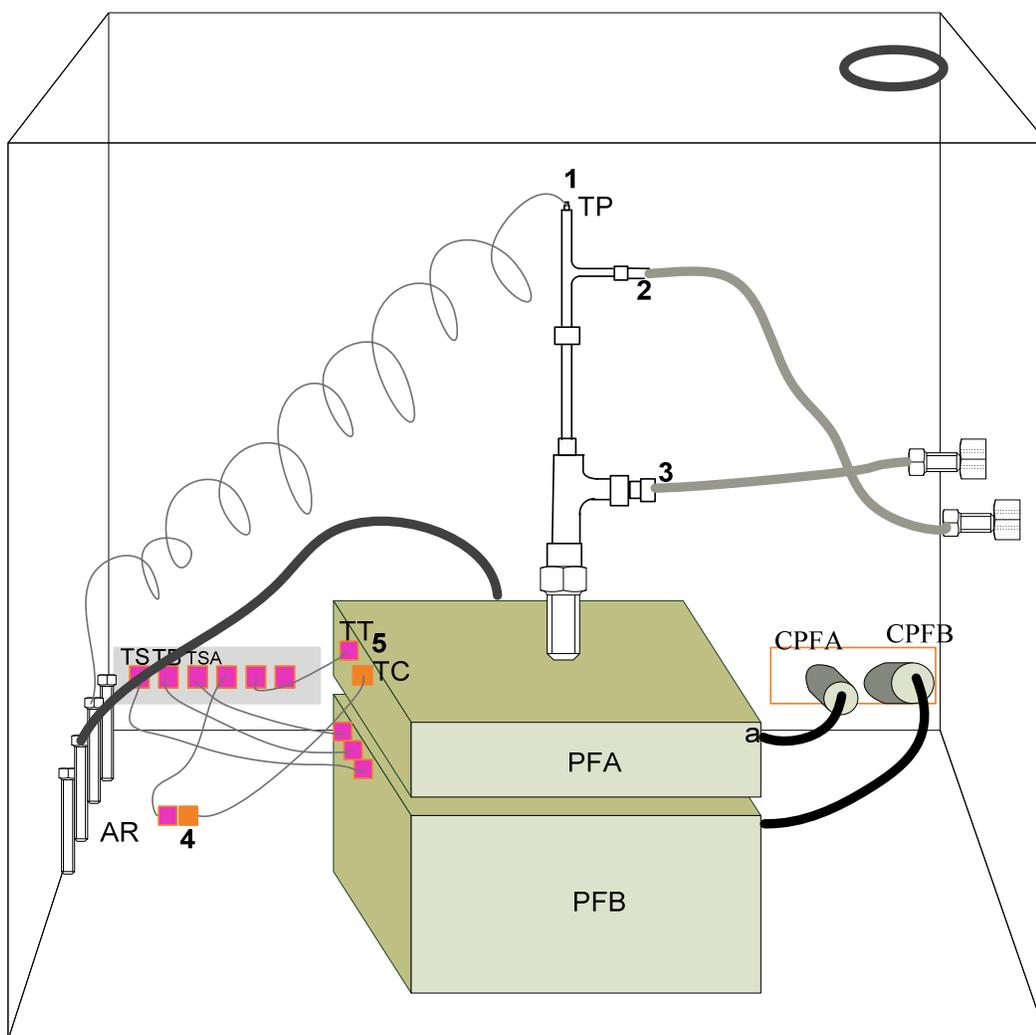


Figura 3- 19: Esquema de montagem do calorímetro na câmara.

- Antes de começar a desmontar o calorímetro deve-se fechar o software do *ARC-ES* (*interface de controle e operação o calorímetro*).
- Para trocar a bomba, seja por uma com amostra ou por uma de calibração, devem-se desconectar os pontos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 como mostra a Figura 3-19 e retirar a PFA do forno. A estrutura PFA pode ser observada na Figura 3-20.

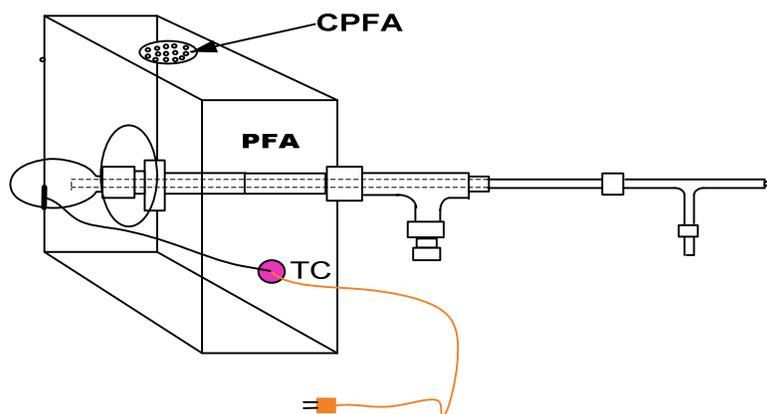


Figura 3- 20: Esquema de montagem da bomba.

- Retira-se a bomba do teste anterior e coloca-se uma nova. Antes de colocar o novo porta amostra deve-se passar pasta térmica em sua conexão, para facilitar a retirada ao finalizar o teste.
- Uma vez conectada a nova bomba, levá-la para a câmara do calorímetro e conectar novamente os pontos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7.
- Fechar as duas portas.
- Abrir o *software do ARC-ES*.
- Para começar o teste, deve-se injetar ar no sistema. O sistema de injeção de ar no sistema segue o diagrama de fluxo apresentado na Figura 3-21.
- Confirmar que as válvulas de entrada de ar e de saída dos gases de combustão (os pontos 2° e 4°) estejam fechadas. Depois, abrir o cilindro (ponto 1°). Verificar que a válvula regulada esteja aberta em torno de 50 % (ponto 3°).
- Abrir pouco a pouco a válvula de entrada de ar (ponto 2°), cuidando para não expelir a amostra com a entrada de ar, depois de chegar a uma pressão de 20 bar. Passados 15 min., fechar novamente esta válvula e fazer o controle de pressão por 30 min., para verificar que não haja vazamento.
- Uma vez verificado que não há vazamento no sistema, abrir lentamente a válvula de saída de gás (ponto 4°), e fixar uma vazão de fluxo.

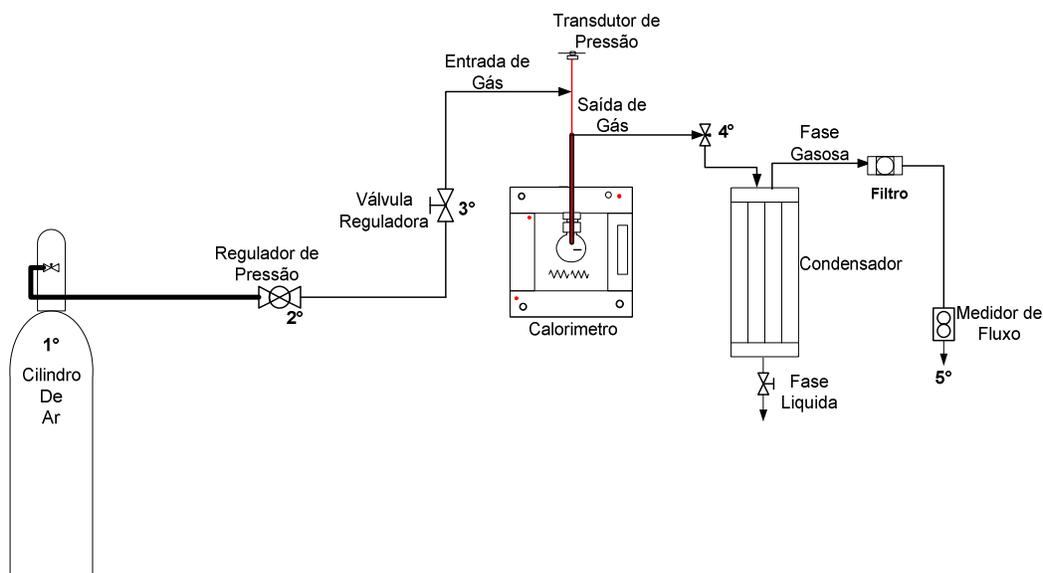


Figura 3- 21:: Diagrama de fluxo da injeção de ar do calorímetro.

- Abrir novamente a válvula de entrada de ar.
- Estabilizar o sistema com fluxo a uma pressão de 20 bar. Uma vez estabilizada a pressão no sistema aberto com fluxo, carregar no software ARC-ES o protocolo de teste.
- Finalmente, começar o teste.

3.6 Procedimento de Limpeza do Calorímetro

O protocolo de qualquer teste compreende chegar até ao objetivo da temperatura máxima e logo resfriar o sistema. Uma vez que o sistema esteja resfriado a uma temperatura menor que 35°C, o sistema de segurança do calorímetro permite abrir a câmara onde está o forno.

Para realizar a limpeza segue-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, desconectam-se os pontos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 como mostra a Figura 3-21 e retira-se a PFA do forno. Retira-se a porta amostra, que é pesada no caso de teste com amostra.

O porta amostra é a parte do calorímetro que apresenta maior dificuldade de limpeza, dada sua forma esférica e acesso restrito. O resíduo da combustão é normalmente o coque insolúvel em

tolueno. Devido estrutura sólida do coque, é possível quebrar o resíduo sólido dentro a bomba com um fio de metal em pedaços pequenos, que depois são fáceis de retirar.

Para limpar o sistema de tubulações da entrada e saída, e o condensador, primeiro circula-se querosene e depois ar, até que o solvente saia limpo. Em seguida, passa-se álcool, até retirar todo o querosene que ficou nas tubulações. Finalmente, circula-se ar por todas as conexões para secar o álcool.

Na limpeza do sistema do calorímetro procura-se desconectar a menor quantidade de conexões e tubulações, para evitar futuros vazamentos no sistema.

Capítulo 4

Análise dos Dados e Discussão dos Resultados

Os dados gerados por esARC serão analisados com ajuda do programa ARCCal-*plus* provido pela THT para o tratamentos dos arquivos com extensão ‘dat’ e ‘exo’. Com ajuda deste software foram calculados os parâmetros cinéticos para as diferentes amostras.

Os parâmetros cinéticos foram determinados com base na equação da pseudo taxa de reação, formulada por Townsend e Tou (1980), conforme procedimento de análise inserido no programa ARCCal-*plus* e também planilhas de calculo elaboradas no programa EXCEL.

4.1 Critérios de Identificação de Reações

Para identificar os diferentes tipos de reação e posteriormente poder realizar o cálculo dos parâmetros cinéticos, utilizaram-se os seguintes critérios, que estão baseados nos conceitos teóricos anteriormente descritos [4,31]:

- De maneira geral a mudança do tipo de reação será identificada pelas mudanças de tendência na curva da temperatura em função do tempo
- As reações de oxidação de baixa temperatura (OBT) estão caracterizadas por acontecer no intervalo de temperatura menor que 300°C, apresentar baixas taxas de aquecimento e a mudança do tipo de reação ser marcada pelo crescimento rápido destas taxas.
- As reações de média temperatura ou de deposição de combustível ocorrem no intervalo de 300 até 450°C, aproximadamente. Um pico na taxa de autoaquecimento indica o final destas reações e o começo das reações de alta temperatura.
- As reações de oxidação de alta temperatura podem ser identificadas em intervalos de temperatura maiores que 450°C. Também são caracterizadas por ter altas taxas de autoaquecimento, e proverem maior liberação de energia no processo de combustão.

4.2 Análise dos Resultados do Teste com Óleo RPO (Teste-1)

O comportamento cinético da combustão do óleo RPO foi avaliado sob as condições de operação descritas no capítulo anterior, usando-se uma pressão de 20 bar e uma massa de 2 g de amostra de óleo. A Figura 4-1 registra o comportamento da temperatura em função do tempo neste (Teste-1).

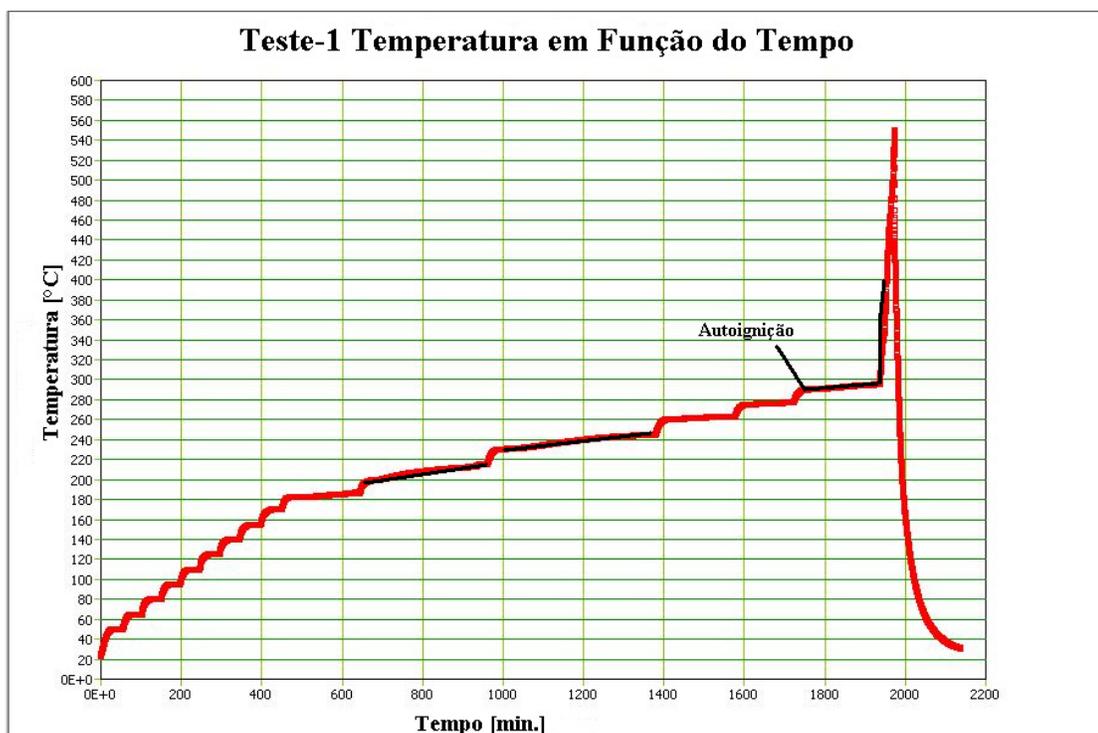


Figura 4- 1: Temperatura em função do tempo para o teste-1.

No início da curva da Figura 4-1 observa-se claramente a atuação do processo de aquece-
espera-procura nos passos de temperatura regulares entre 20 e 180 °C. Também se pode observar
claramente a mudança no comportamento da curva com o início das reações exotérmicas, o que
provoca mudanças nas taxas de autoaquecimento. Nas temperaturas entre 187 e 290°C se pode
observar a presença das reações de oxidação de baixa temperatura (OBT), o calor produzido por
estas reações não é suficiente para sustentar a frente de queima. Nota-se a presença ainda dos
passos de temperatura, providos pelo sistema de aquecimento do calorímetro. Por outro lado, a
partir da temperatura de 290°C a curva exotérmica não tem mais interrupção. Observam-se, a

partir desta temperatura, taxas elevadas de autoaquecimento e a sustentação da frente de queima. Portanto, a temperatura de autoignição para o Teste-1 é de 290°C.

A Figura 4-2 apresenta a taxa de aquecimento em função da temperatura, calculada para este teste. Pode-se observar claramente a mudança nos patamares de valores, ou seja, no tipo de reação de oxidação, à medida que a temperatura é aumentada. De maneira geral, as reações foram divididas em três tipos, que são reações de baixa temperatura (OBT), reações de média temperatura ou deposição de combustível (OMT) e as reações de oxidação de alta temperatura (OAT).

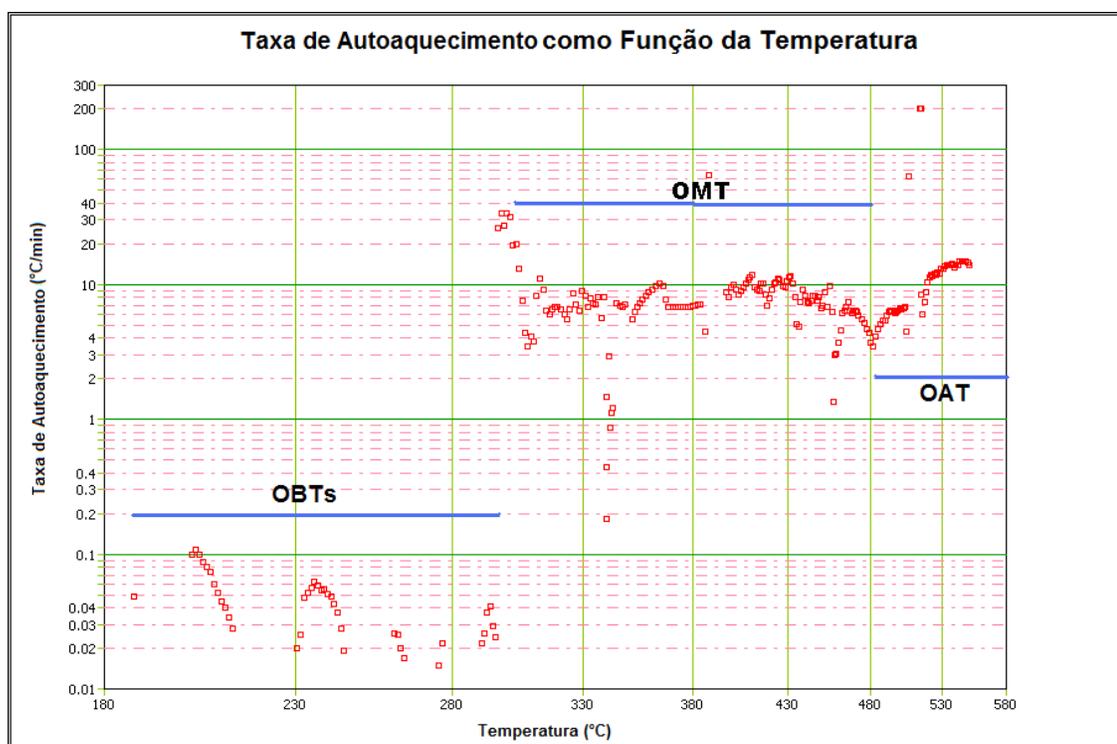


Figura 4- 2: Taxa de autoaquecimento para o óleo RPO a 20 bar.

4.2.1 Parâmetros Cinéticos

Na análise dos dados do teste do óleo RPO, não se puderam representar as reações OBT, OMT e OAT num só modelo. Portanto, obtiveram-se vários submodelos para cada tipo de reação. Isto devido à natureza complexa do óleo, dado que não é uma substância pura, mas ao contrario é uma mistura de hidrocarbonetos que irão reagir num padrão de múltiplas reações. Para a análise destes submodelos só se consideraram os dados mais significativos e consistentes.

4.2.1.1 OBT do Óleo

Uma primeira análise foi elaborada numa planilha do programa Excel. Na Tabela 4-1, se apresentam os modelos obtidos para as reações OBT e seus parâmetros cinéticos. Na Figura 4-3, se podem observar os ajustes dos modelos aos dados experimentais correspondentes ao Teste-1.

Tabela 4- 1: Modelos para as reações OBT's Excel

Reações	Faixa de Temp.	Eq.da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC_0^{n-1} , [1/s]	n
OBT-1	187,09-212, 528	$\ln k^* = -16833 * \frac{1}{T} + 30,428$ $R^2 = 0,8962$	$1,37 * 10^5$	$1,64 * 10^{13}$	0,79
OBT-2	230,536-244,559	$\ln k^* = -41737 * \frac{1}{T} + 76,736$ $R^2 = 0,9094$	$3,40 * 10^5$	$2,12 * 10^{33}$	0,84
OBT-3	260,492-295,677	$\ln k^* = -29424 * \frac{1}{T} + 47,4$ $R^2 = 0,8512$	$2,45 * 10^5$	$3,85 * 10^{20}$	1

Os submodelos obtidos para as reações OBT ,como se pode observar na Figura 4-3, apresentam um bom ajuste aos dados experimentais. Os valores dos parâmetros cinéticos encontrados no ajuste estão próximos aos encontrados na literatura. Também se pode observar que a OBT-3 tem o pior ajuste do modelo aos valores experimentais. Esta faixa de temperatura marca o fim das OBT e nela acontecem fenômenos muito rápidos, que o equipamento provavelmente não conseguiu detectá-los todos. Assim, esses dados não seguem nenhuma tendência, que permita agrupá-los em uma só reação.

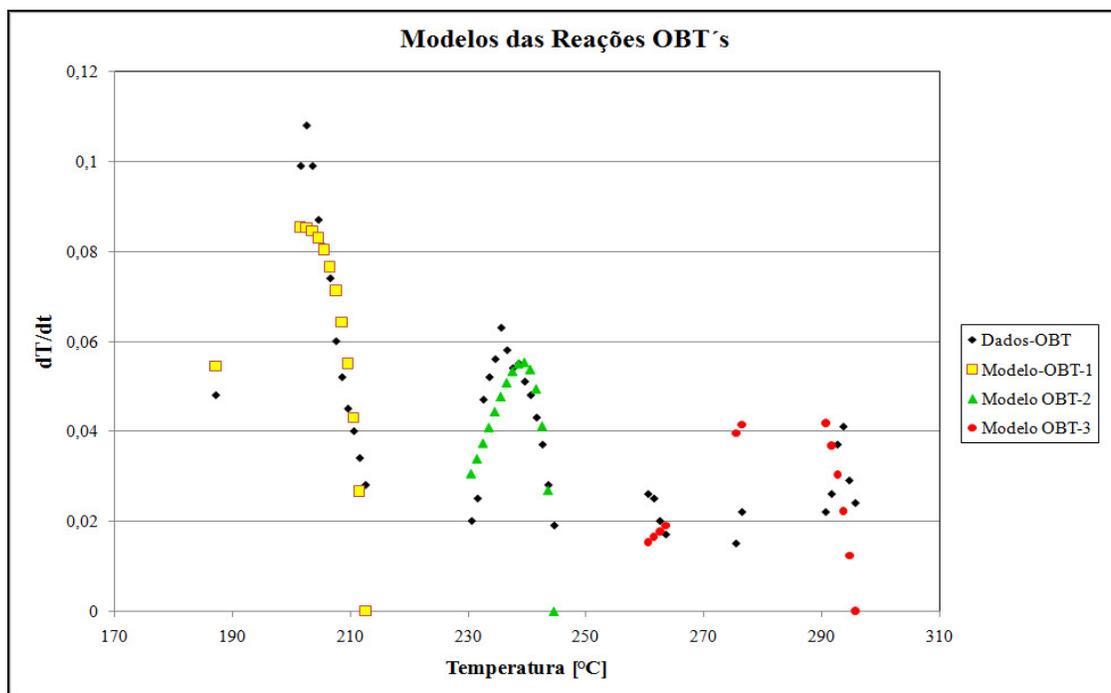


Figura 4- 3: Modelos para as reações OBT's.

Antes de avaliar os resultados obtidos anteriormente na planilha Excel desenhada especialmente para a análise dos dados do arquivo exo do calorímetro de taxa acelerada, se procedeu a uma análise dos dados através do programa fornecido pela THT, o software ARCCal-*plus*. A diferença entre os cálculos da planilha de Excel e este software é que a planilha resulta mais flexível e o software precisa de mais dados para realizar o ajuste. As análises com o software sobre os mesmos dados dos testes estão detalhadas no Anexo A-1.

Os resultados obtidos com este software podem ser observados na Tabela 4-2 para os dados do Teste-1.

Tabela 4- 2: Modelos para as reações OBT's pelo ARCCal-*plus*

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OBT-1	187,09-212,528	$1,40 \cdot 10^5$	$2,07 \cdot 10^{13}$	0,79
OBT-2	230,536-244,559	$3,11 \cdot 10^5$	$5,83 \cdot 10^{29}$	0,84
OBT-3	260,492-295,677	$3,70 \cdot 10^4$	6,71	0

Os resultados da OBT 1 e OBT 2 são muito próximos aos obtidos com a planilha de Excel, mas se comparamos os parâmetros da OBT 3 vemos que são completamente diferentes, além de que o valor da constante A está fora da grandeza esperada para este tipo de reação.

Pode-se observar os modelos da taxa de autoaquecimento obtidos pelo programa ARCCal-plus, nas Figuras 4-4, 4-5 e 4-6.

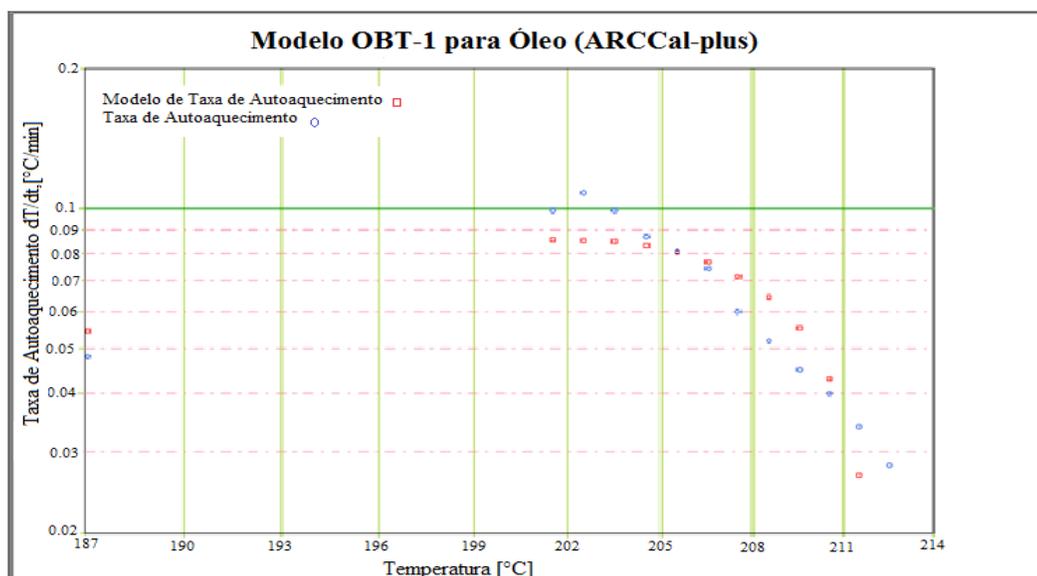


Figura 4- 4: Modelo OBT-1 pelo ARCCal-plus.

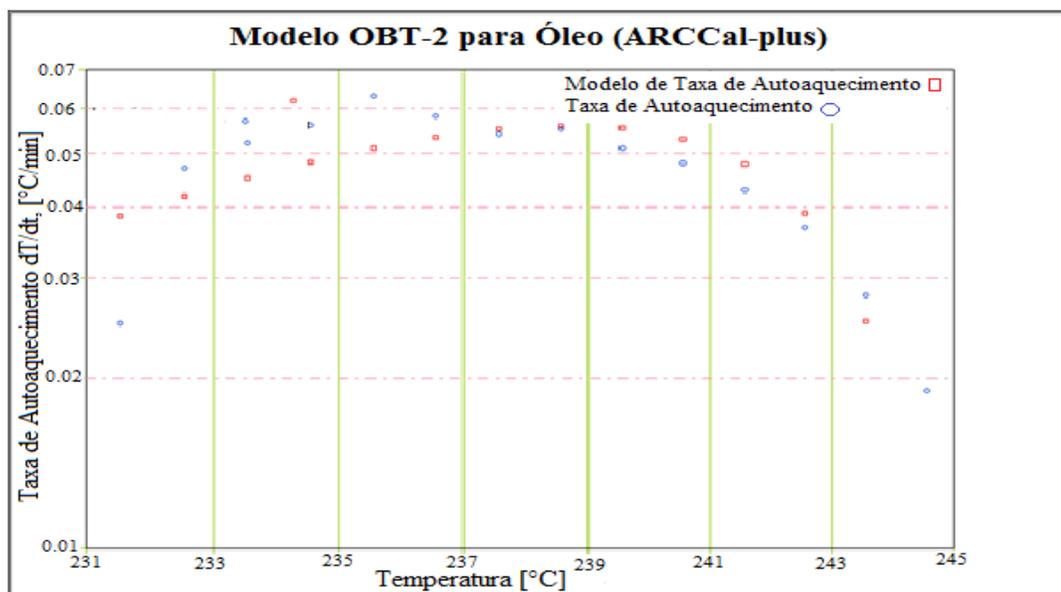


Figura 4- 5: Modelo OBT-2 pelo ARCCal-plus

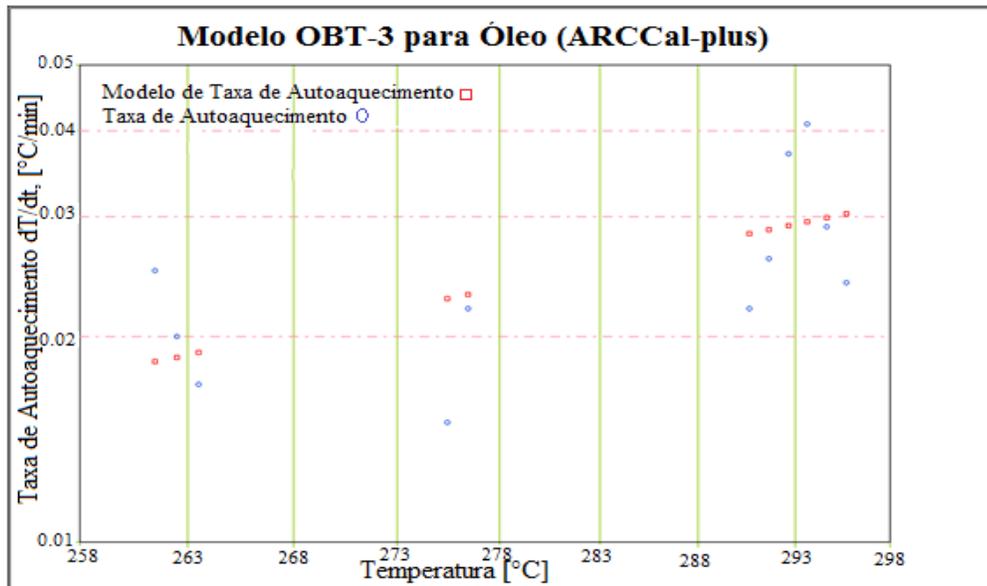


Figura 4- 6: Modelo OBT-3 pelo ARCCal-plus

Como se pode observar na Figura 4-6, o ajuste para a reação OBT-3 não é tão bom quanto os outros modelos anteriormente apresentados.

4.2.1.2 OMT do Óleo

Analogamente ao realizado para as OBT's, seguiu-se o procedimento para a análise das reações OMT. No caso das reações OMT foi difícil estabelecer submodelos. A subdivisão objetivou que cada um dos submodelos envolvesse a maior quantidade de pontos e que fosse o mais representativo possível do comportamento das reações de média temperatura.

Como se pode observar na Figura 4-2, no intervalo de temperatura que envolve as reações OMT existem pontos que estão fora do valor médio da maioria dos dados experimentais; então para melhorar e facilitar a análise dos dados tais pontos foram desconsiderados.

Os resultados, os modelos obtidos para as reações OMT e seus parâmetros cinéticos calculados na planilha de Excel são apresentados na Tabela 4-3. Na Figura 4-7, se podem observar os ajustes dos modelos com os dados experimentais.

Tabela 4- 3: Modelos para as reações OMT's.

Reações	Faixa de Temp.	Eq. da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC_0^{n-1} , [1/s]	n
OMT-1	296,725-309,017	$\ln k^* = -9258,2 * \frac{1}{T} + 17,282$ $R^2 = 0,1978$	$7,54 * 10^4$	$3,2 * 10^7$	1,15
OMT -2	310,147-348,281	$\ln k^* = -13565 * \frac{1}{T} + 21,327$ $R^2 = 0,7098$	$1,13 * 10^5$	$1,83 * 10^9$	0,5
OMT -3	349,357-368,1	$\ln k^* = -24118 * \frac{1}{T} + 37,573$ $R^2 = 0,9476$	$1,96 * 10^5$	$2,08 * 10^{16}$	0,26
OMT -4	369,257-383,406	$\ln k^* = -15089 * \frac{1}{T} + 22,092$ $R^2 = 0,8746$	$1,23 * 10^5$	$7,16 * 10^9$	0,2
OMT -5	384, 607-456,257	$\ln k^* = -21287 * \frac{1}{T} + 29,498$ $R^2 = 0,7134$	$1,77 * 10^5$	$6,47 * 10^{12}$	1,0

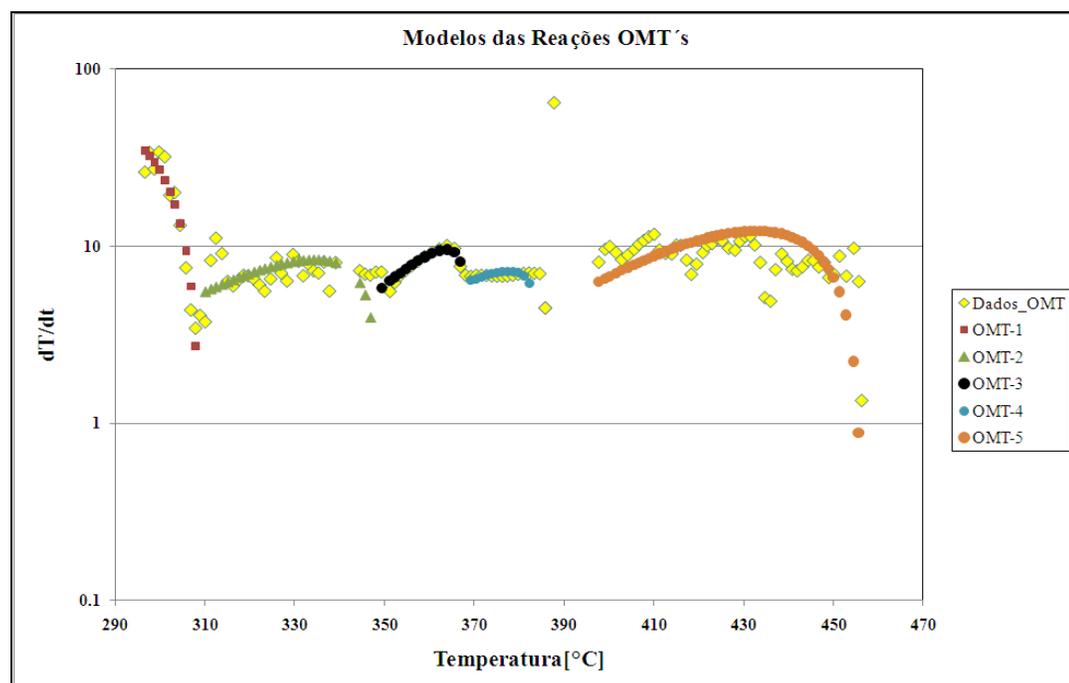


Figura 4- 7: Modelos para as reações OMT's.

Os resultados obtidos mediante a análise pelo software ARCCal-*plus* são apresentados na Tabela 4-4. Também se podem observar os ajustes dos submodelos aos dados experimentais nas Figuras 4-8, 4-9 e 4-10.

Tabela 4- 4: Modelos para as reações OMT pelo ARCCal-*plus*.

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OMT-1	296,725-309,017	$7,7*10^4$	$2,72*10^7$	1,15
OMT-2	310,147-348,281	-	-	-
OMT-3	260,492-295,677	$2,0*10^5$	$4,69*10^{16}$	0,26
OMT-4	349,357-368,1	$8,57*10^3$	7,123	0
OMT-5	384,607-456,257	$-1,59*10^4$	0,02885	0,03

Como se pode nos resultados da Tabela 4-4, somente nos casos das OMT 1 e 3, os valores dos parâmetros cinéticos estão de acordo com os valores obtidos na planilha de Excel. No caso da OMT-2, o software ARCCal-*plus* gerou alguma inconsistência matemática que impossibilitou a análise dos dados. Para a OMT-4 o ajuste do modelo com a curva experimental é perfeito, mas os valores dos parâmetros não estão dentro da grandeza esperada para este tipo de reações, porque se compara com os resultados obtidos na Tabela 4-3 os valores são muito diferentes para uma mesma reação. No ultimo caso, a OMT-5 apresenta uma energia de ativação negativa, o que indica que é uma reação endotérmica, o que é impossível, dado que o equipamento só simula reações exotérmicas.

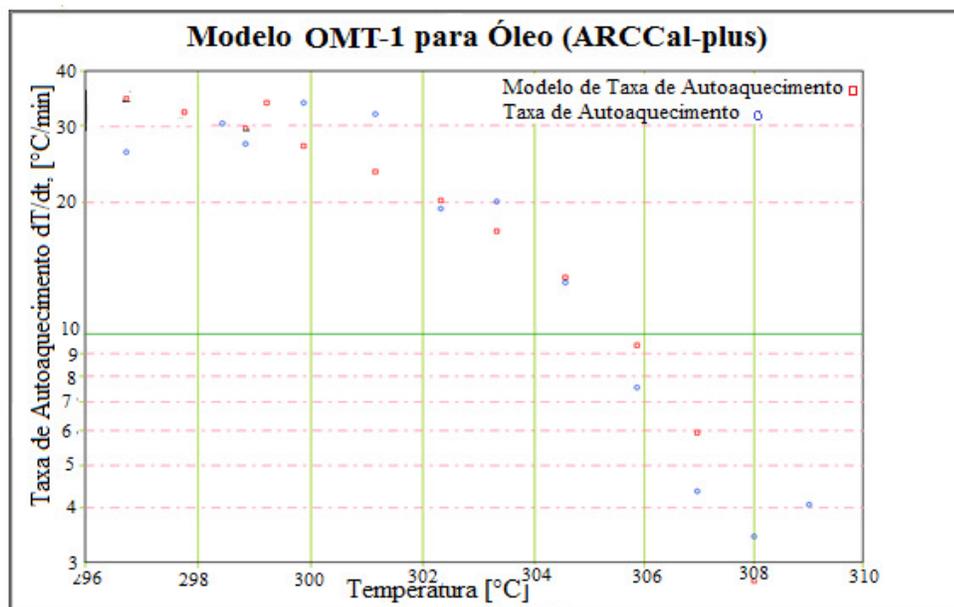


Figura 4- 8: Modelo OMT-1 pelo ARCCal-*plus*.

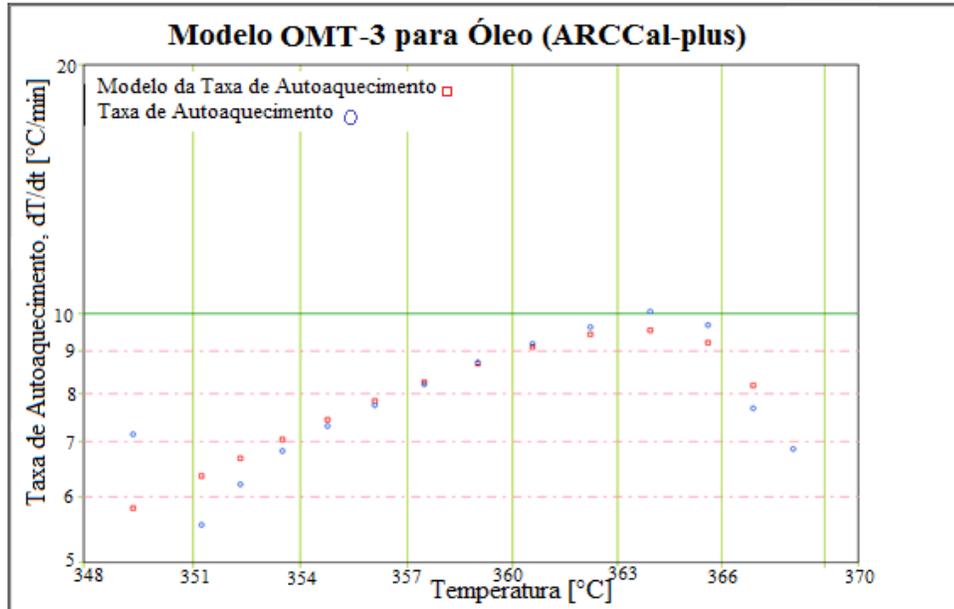


Figura 4- 9: Modelo OMT-3 pelo ARCCal-plus.

Os submodelos apresentados nas Figuras 4-8 e 4-9 são os melhores ajustados pelo programa ARCCal-plus para o intervalo de temperatura das reações de média temperatura (OMT).

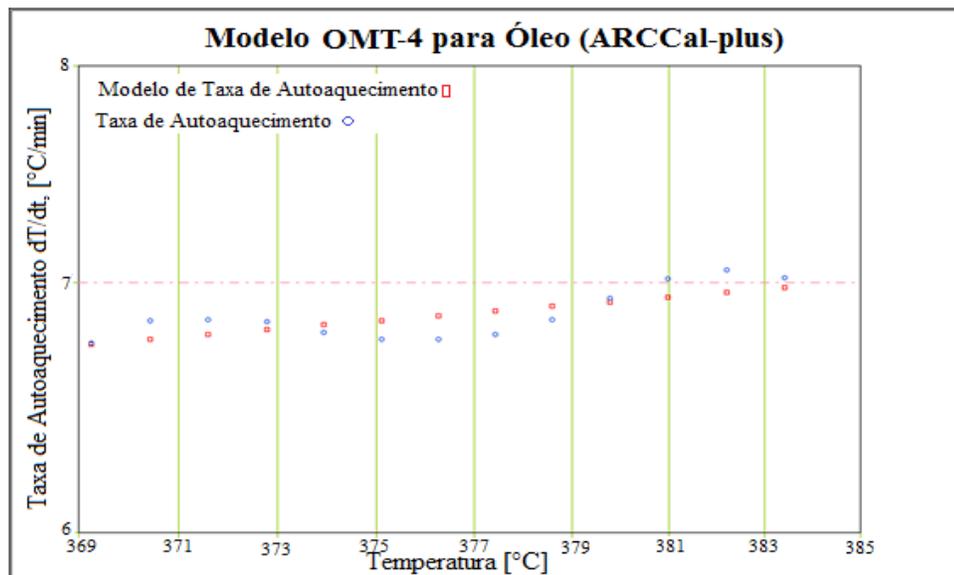


Figura 4-10: Modelo OMT-4 por pelo ARCCal-plus.

Na Figura 4-10, se podem observar o modelo OMT-4 aos dados experimentais, mas os valores das constantes cinéticas não são da grandeza esperada para este tipo de reação.

4.2.1.3 OAT do Óleo.

Para o caso das reações OAT, foram identificados, no intervalo de temperatura, três submodelos de ajuste para os dados experimentais. Na Tabela 4-5, são apresentados os modelos obtidos para as reações OAT e seus parâmetros cinéticos, mediante a planilha do Excel. Na Figura 4-11, se podem observar os ajustes dos modelos aos dados experimentais.

Tabela 4- 5: Modelos para as reações OAT's.

Reações	Faixa de Temp.	Eq. da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC_0^{n-1} , [1/s]	n
OAT-1	457,354-480,234	$\ln k^* = -44999 * \frac{1}{T} + 59,783$ $R^2 = 0,9084$	$3,74 * 10^5$	$9,19 * 10^{25}$	0,62
OAT-2	481,426-506,116	$\ln k^* = -38827 * \frac{1}{T} + 49,601$ $R^2 = 0,9788$	$3,23 * 10^5$	$3,48 * 10^{21}$	0,5
OAT-3	514,645-550,263	$\ln k^* = -21125 * \frac{1}{T} + 24,602$ $R^2 = 0,9127$	$1,76 * 10^5$	$4,84 * 10^{10}$	0,2

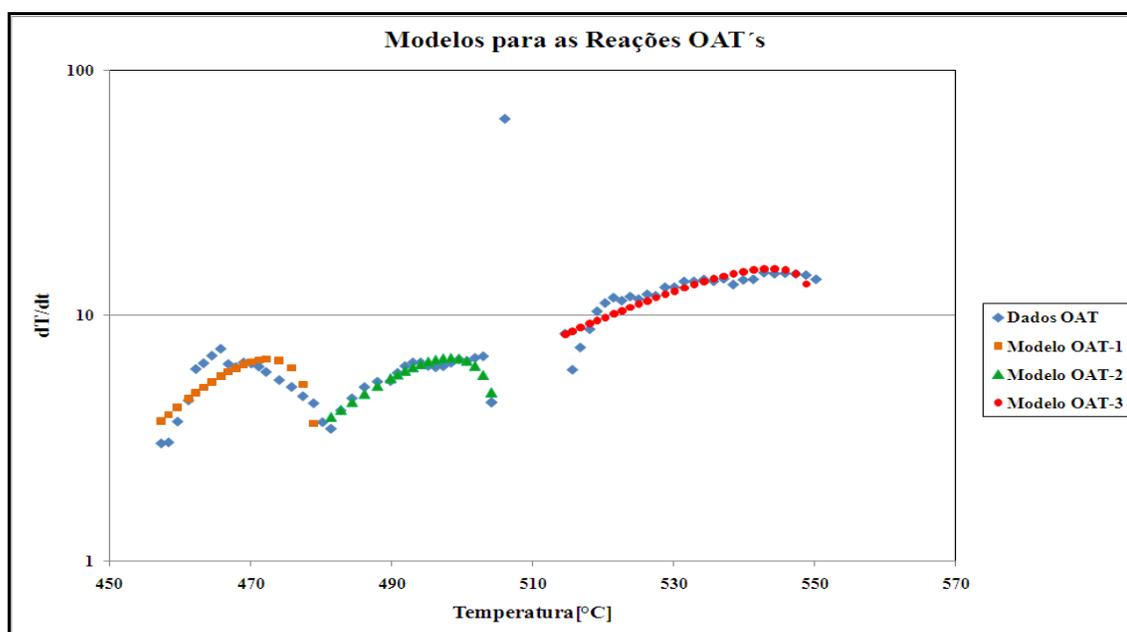


Figura 4- 11: Modelos para as reações OAT's.

Na Figura 4-11, pode-se observar que os modelos calculados para as OATs se ajustam muito bem aos dados experimentais. Além disso, os parâmetros cinéticos obtidos estão entre os valores observados na literatura para este tipo de reação.

Os resultados da análise para as reações OAT no programa ARCCal-*plus* são apresentados na Tabela 4-6. Nas Figuras 4-12 e 4-13 são apresentados os ajustes dos submodelos das reações OAT aos dados observados.

Tabela 4- 6: Modelos para as reações OAT pelo ARCCal-*plus*.

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OAT-1	457,354-480,234	$3,74 \cdot 10^5$	$1,40 \cdot 10^{26}$	0,62
OAT-2	481,426-506,116	-	-	-
OAT-3	514,645-550,263	$1,76 \cdot 10^5$	$2,51 \cdot 10^{11}$	0,20

Para o caso da OAT-2 o software ARCCal-*plus* não conseguiu realizar o cálculo dos parâmetros cinéticos devido à presença de uma inconsistência matemática entre os dados e o procedimento de cálculo. Enquanto os valores dos outros submodelos estão muito próximos aos obtidos com o programa Excel.

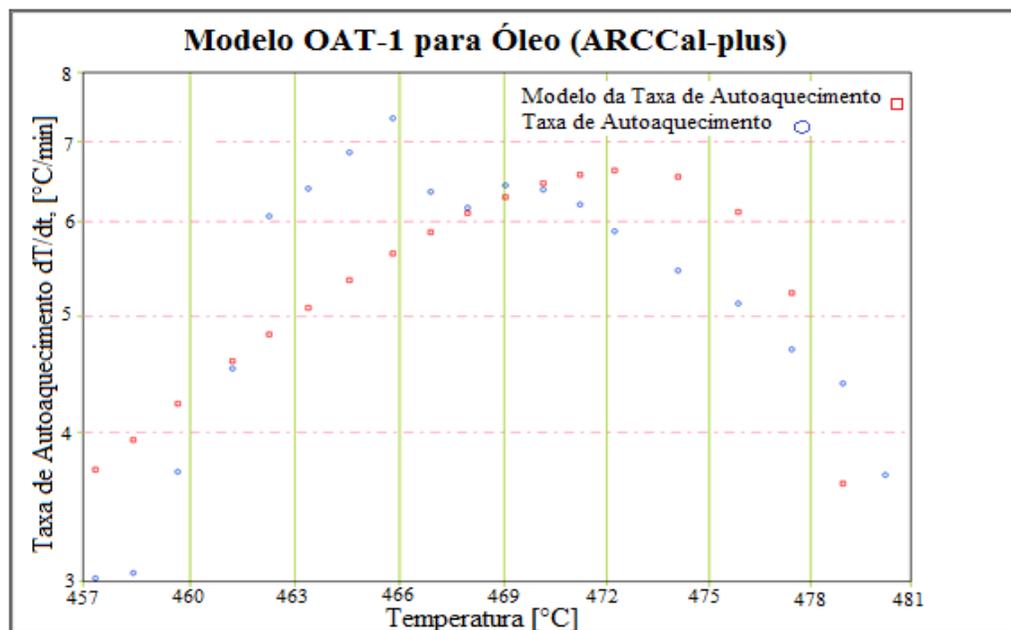


Figura 4- 12: Modelo OAT-1 pelo ARCCal-*plus*.

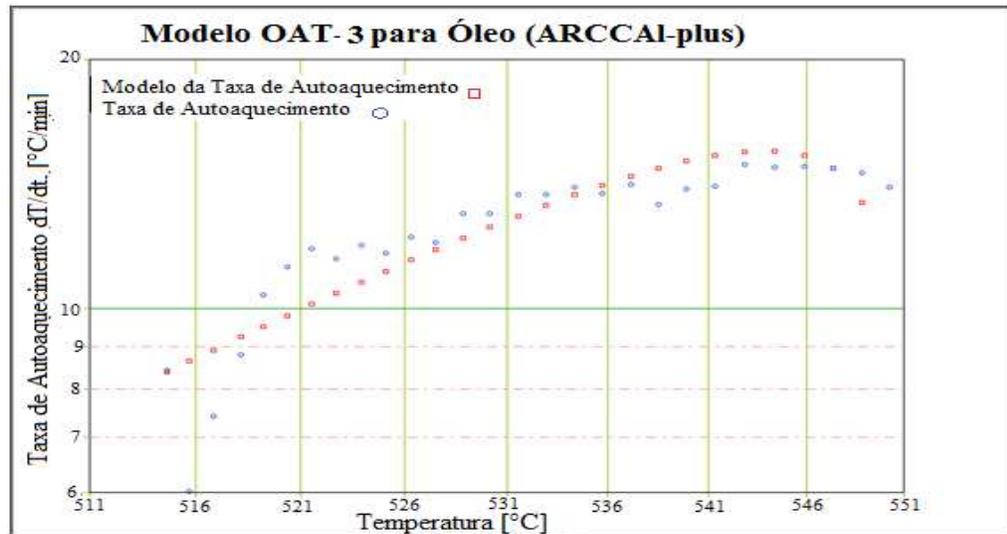


Figura 4- 13: Modelo OAT-3 pelo ARCCal-plus.

4.3 Análise dos Resultados do Teste com Óleo RPO e Areia (Teste-2)

No teste de óleo e areia a amostra testada guarda uma proporção de 1:3 em massa. O comportamento da combustão foi diferente do observado no teste com óleo somente. Como se pode observar na Figura 4-14, a temperatura de autoignição é de 171°C. Também se pode observar que a presença da areia ajudou a sustentar as reações, garantindo maior efeito de exotermia logo acima desta temperatura. Diferentemente do teste só com óleo, onde o regime exotérmico não é sustentado em todo o intervalo de temperatura.

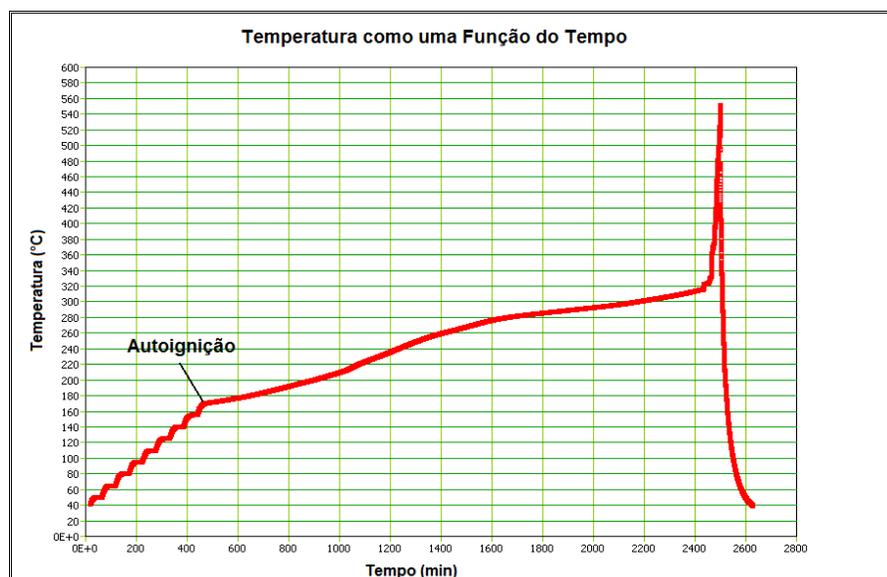


Figura 4- 14: Temperatura em função do tempo para o óleo e areia em 20 bar.

A Figura 4-15 apresenta as taxas de autoaquecimento em função da temperatura para o teste de óleo e areia. Pode-se observar que as OBTs têm as taxas muito baixas quando são comparadas com as taxas das reações de media e alta temperatura, como se esperava. Na temperatura de 320 °C se pode observar uma zona de transição, que representa a mudança de regime de reação.

Também se pode observar que as reações OBT têm um comportamento contínuo e não são interrompidas, como no caso do óleo em as que reações de baixa temperatura são dificilmente sustentadas.

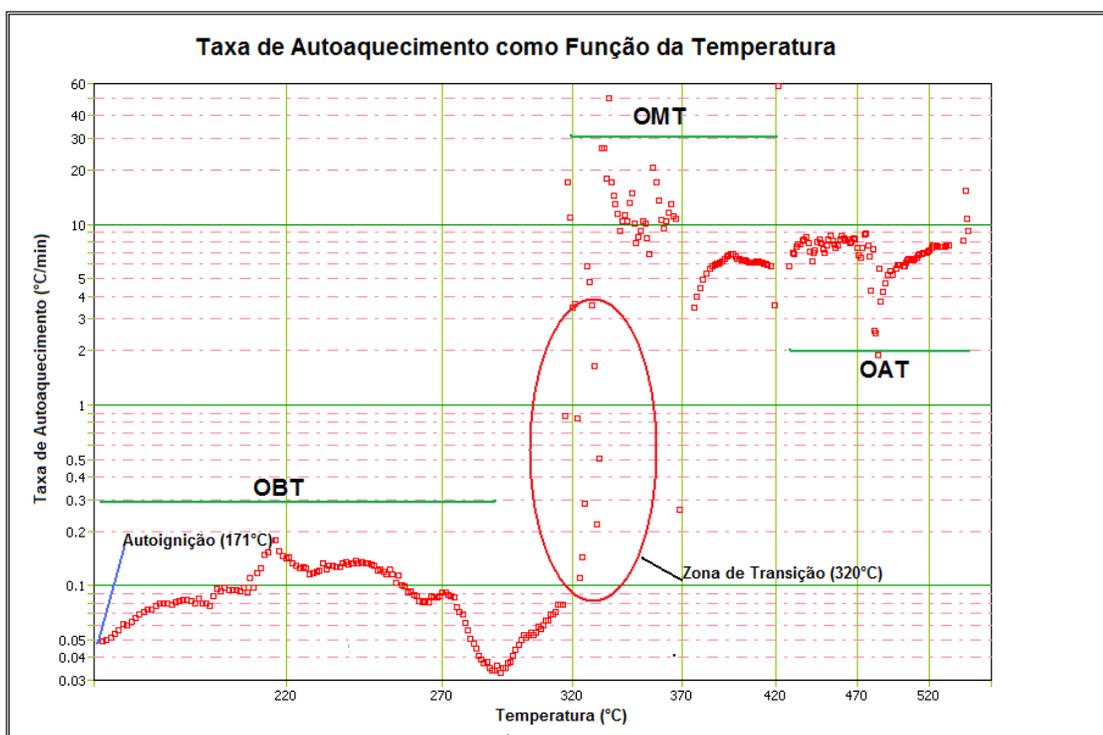


Figura 4- 15: Taxa de autoaquecimento em função da temperatura para o óleo e areia em 20 bar.

4.3.1 Parâmetros Cinéticos

O comportamento das reações do óleo com a presença de areia foi distinto daquele só com óleo, muito provavelmente devido ao fato da presença da areia provocar um grande incremento

na área superficial de contato. Obtiveram-se maiores taxas de reação, o que acelerou a formação de produtos e a oxidação dos mesmos, permitindo a manutenção da frente de queima.

4.3.1.1 OBT de Óleo e Areia

Procedeu-se a análise de acordo com os critérios anteriormente descritos para identificar as diferentes reações de oxidação. Numa primeira tentativa, se analisou a possibilidade de um só modelo cinético ser representativo de todas as reações OBT do teste de óleo e areia. Os resultados obtidos desta análise são apresentados na Tabela 4-7, e na Figura 4-16 se apresenta o ajuste do modelo aos dados cinéticos desta reação.

Tabela 4- 7: Modelos para as reações OBT's

Reações	Faixa de Temp.	Eq. Da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC ₀ ⁿ⁻¹ , [1/s]	n
OBT-1	171,888-291,172	$\ln k^* = -3864,7 * \frac{1}{T} + 1,1872$ $R^2 = 0,8832$	3,21*10 ⁴	3,28	0,7

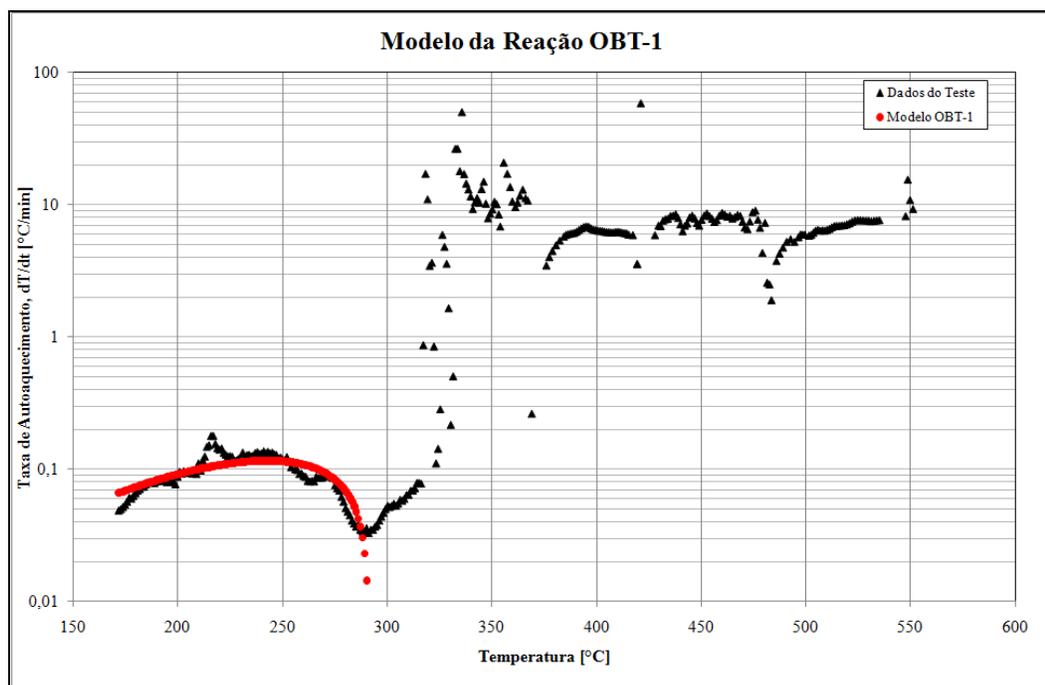


Figura 4- 16: Modelo para a Reação OBT para o Teste Óleo e Areia

Os resultados obtidos com um só modelo para as reações OBT para o teste de óleo e areia mostram um fator pré-exponencial muito baixo, valor que não é coerente para este tipo de reação. Além disso, como se pode observar na Figura 4-16, o modelo calculado não se ajusta muito bem aos dados experimentais. Por estas razões, decidiu-se dividir esta OBT em 6 submodelos, para melhorar o ajuste e obter parâmetros cinéticos que melhor representem o comportamento da reação.

Na Tabela 4-8 são apresentados os modelos obtidos para as reações OBT e seus parâmetros cinéticos. Na Figura 4-17 podem-se observar os ajustes dos modelos aos dados experimentais.

Tabela 4- 8: Modelos para as reações OBT's.

Reações	Faixa de Temp.	Eq.da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC_0^{n-1} , [1/s]	n
OBT-1	187,09-198,937	$\ln k^* = -7729,6 * \frac{1}{T} + 11,085$ $R^2 = 0,9874$	$6,42 * 10^4$	$6,51 * 10^4$	0,17
OBT-2	198,937-208,958	$\ln k^* = -8164,3 * \frac{1}{T} + 12,516$ $R^2 = 0,8359$	$6,79 * 10^4$	$2,73 * 10^4$	0,09
OBT-3	208,958-227,025	$\ln k^* = -14751 * \frac{1}{T} + 25,468$ $R^2 = 0,8839$	$1,23 * 10^5$	$1,15 * 10^{11}$	0,36
OBT-4	227,025-262,126	$\ln k^* = -8015,9 * \frac{1}{T} + 10,279$ $R^2 = 0,8795$	$6,66 * 10^4$	$2,91 * 10^4$	0,5
OBT-5	262,126-291,172	$\ln k^* = -15391 * \frac{1}{T} + 22,774$ $R^2 = 0,6573$	$1,28 * 10^5$	$7,78 * 10^9$	1
OBT-6	291,172-316,216	$\ln k^* = -11738 * \frac{1}{T} + 14,212$ $R^2 = 0,9705$	$9,76 * 10^4$	$1,49 * 10^6$	0,01

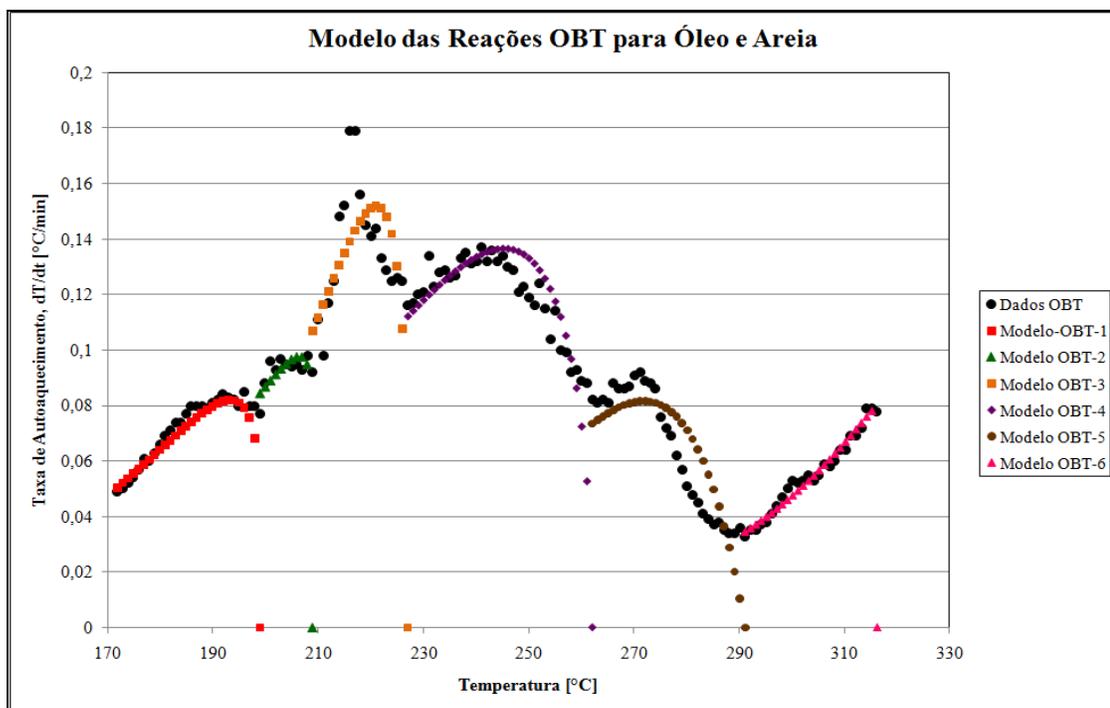


Figura 4- 17: Modelo das reações OBT para óleo e areia.

A Figura 4-17 apresenta os modelos obtidos com a separação da reação OBT em seis submodelos. Como se pode observar, os parâmetros cinéticos calculados para os seis submodelos são valores que estão de acordo com o esperado, já levando em consideração incremento na área superficial de contato: a energia de ativação diminui e a constante pré-exponencial A aumenta. O aumento de A não se observa na Tabela devido ao fato do ajuste do modelo não ser perfeito e A depender muito da qualidade de ajuste.

Os resultados obtidos a partir da análise com o software ARCCal-*plus* são apresentados na Tabela 4-9 e os modelos de ajuste podem ser observados nas Figuras 4-18 a 4-23.

Tabela 4- 9: Modelos para as reações OBT pelo ARCCal-*plus*.

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OBT-1	187,09-198,937	$6,43 \cdot 10^4$	$1,62 \cdot 10^4$	0,17
OBT-2	198,937-208,958	$6,79 \cdot 10^4$	$7,42 \cdot 10^5$	0,09
OBT-3	208,958-227,025	$1,23 \cdot 10^5$	$2,32 \cdot 10^{11}$	0,36
OBT-4	208,958-262,126	$2,01 \cdot 10^4$	1,10	0,21
OBT-5	262,126-291,172	-	-	-
OBT-6	291,172-316,216	$9,76 \cdot 10^4$	$4,41 \cdot 10^6$	0,01

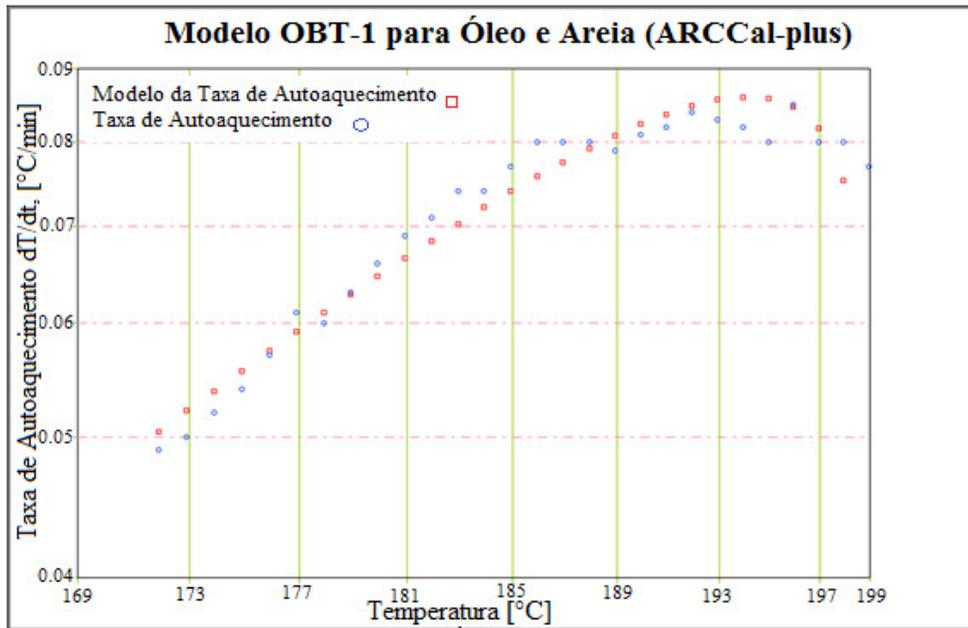


Figura 4- 18:Modelo OBT-1 para óleo e areia por ARCCal-plus.

No modelo OBT-1 apresentado na Figura 4-18 se pode observar um bom ajuste dos dados experimentais com o modelo calculado para esta primeira reação de baixa temperatura. A ocorrência da OBT-1 provoca um aumento de 11 °C na temperatura do sistema.

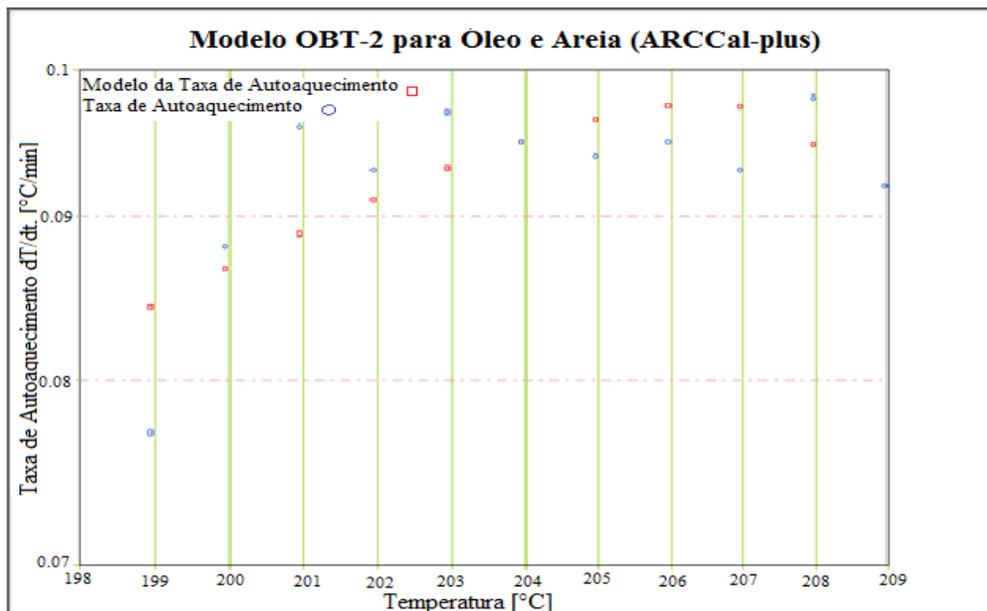


Figura 4- 19: Modelo OBT-2 para óleo e areia pelo ARCCal-plus.

Na Figura 4-19 se pode observar o ajuste do modelo da OBT-2. Neste intervalo de temperatura os dados estão mais dispersos, o que torna mais difícil achar uma tendência para calcular o modelo. Ainda assim, os parâmetros cinéticos calculados neste intervalo são coerentes.

A temperatura aumenta 11°C com a ocorrência desta reação, igualmente ao que ocorre com a OBT-1.

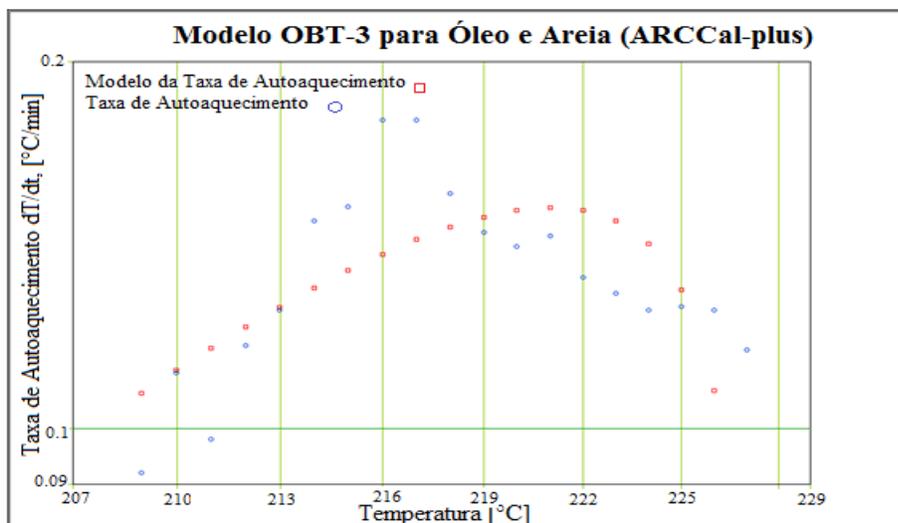


Figura 4- 20:Modelo OBT-3 para óleo e areia pelo ARCCal-plus.

A Figura 4-20 apresenta o ajuste do modelo OBT-3. Embora o modelo não se ajuste perfeitamente aos dados experimentais, foi a melhor aproximação encontrada pelo software para este intervalo de reação.

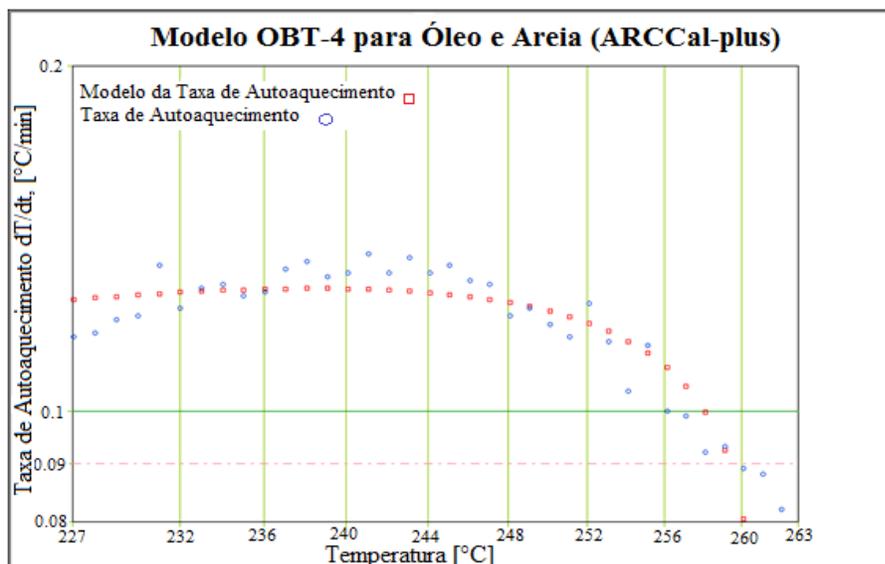


Figura 4- 21:Modelo OBT-4 para óleo e areia pelo ARCCal-plus.

Na Figura 4-21 pode-se observar um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo calculado pelo software, mas os valores dos parâmetros cinéticos não estão próximos aos valores observados na literatura e aos calculados anteriormente pela planilha. Isto é devido ao fato que o

programa sempre procura o melhor ajuste aos dados experimentais sem analisar se os valores das constantes cinéticas são coerentes ou não.

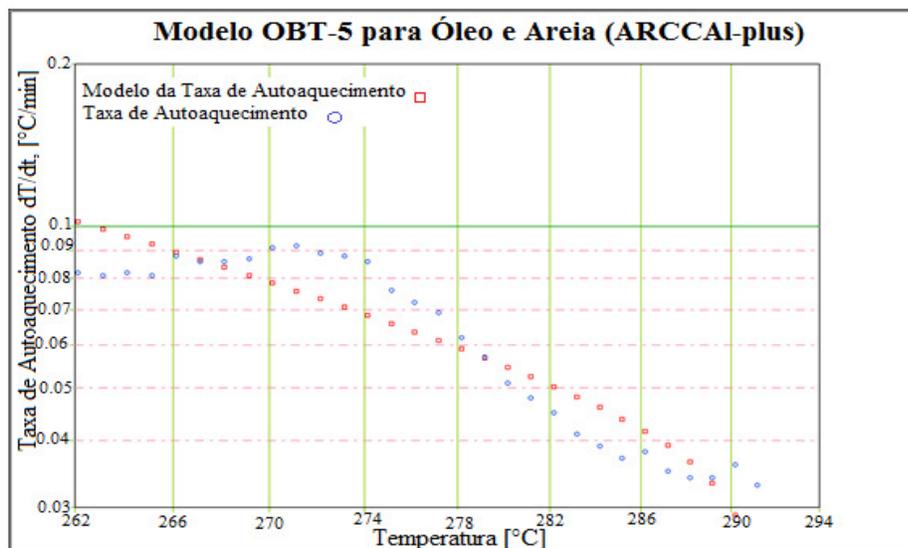


Figura 4- 22:Modelo OBT-5 para óleo e areia pelo ARCCal-plus.

A Figura 4-22 apresenta o modelo OBT-5, que se ajusta razoavelmente aos dados, mas as constantes obtidas deste modelo indicam que a reação analisada é uma reação endotérmica. Resultado incoerente, já que o calorímetro só trabalha com reações exotérmicas. Por isso os valores das constantes cinéticas para esta reação não foram registrados na Tabela 4-9.

O intervalo da OBT-6 é parte da zona de transição, mas foi considerado como parte das reações de baixa temperatura pelas baixas taxas de autoaquecimento, que são características das reações OBT. Na Figura 4-23 pode-se observar o ajuste obtido com o modelo para as OBT-6.

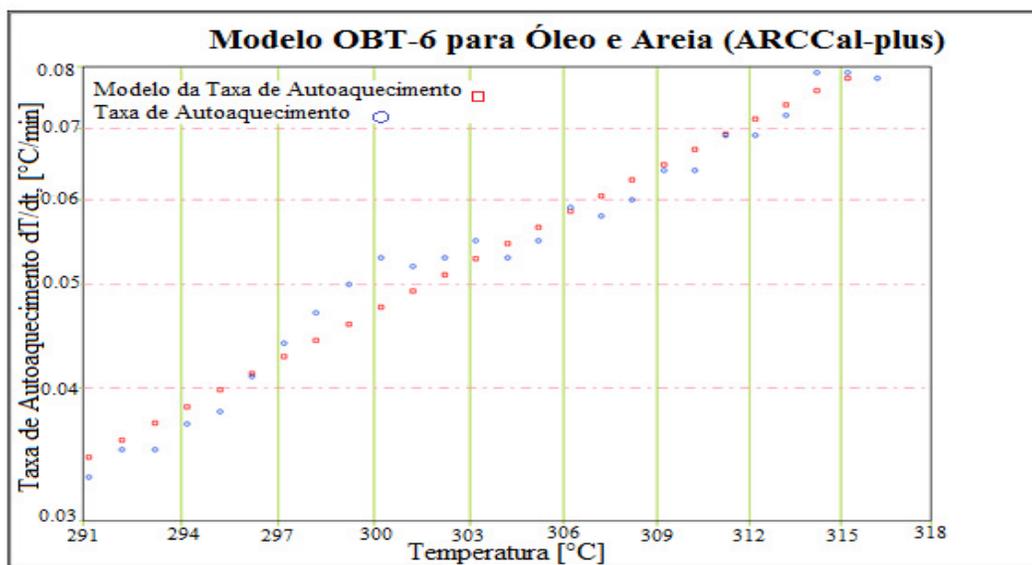


Figura 4- 23:Modelo OBT-6 para óleo e areia pelo ARCCal-plus.

4.3.1.2 OMT de Óleo e Areia

Na Tabela 4-10 são apresentados os modelos obtidos para as reações OMT e seus parâmetros cinéticos.

Tabela 4- 10: Modelos para as reações OMT.

Reações	Faixa de Temp.	Eq.da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC ₀ ⁿ⁻¹ ,[1/s]	n
OMT-1	318,275-368,977	$\ln k^* = -33212 * \frac{1}{T} + 52,704$ $R^2 = 0,5264$	$2,76 * 10^5$	$7,75 * 10^{22}$	0,85
OMT-2	375,959-419,291	$\ln k^* = -15912 * \frac{1}{T} + 22,192$ $R^2 = 0,9402$	$1,32 * 10^5$	$4,34 * 10^9$	0,5

O modelo OMT-1, como se pode observar não é o melhor ajustado para os dados experimentais, mas se tentou achar uma tendência aproximada ao comportamento neste intervalo. Como as reações OMT são as reações de formação de combustível, existem muitos processos envolvidos neste tipo de reações como desidrogenação, craqueamento e condensação, e a dispersão dos dados nesta etapa é compreensível.

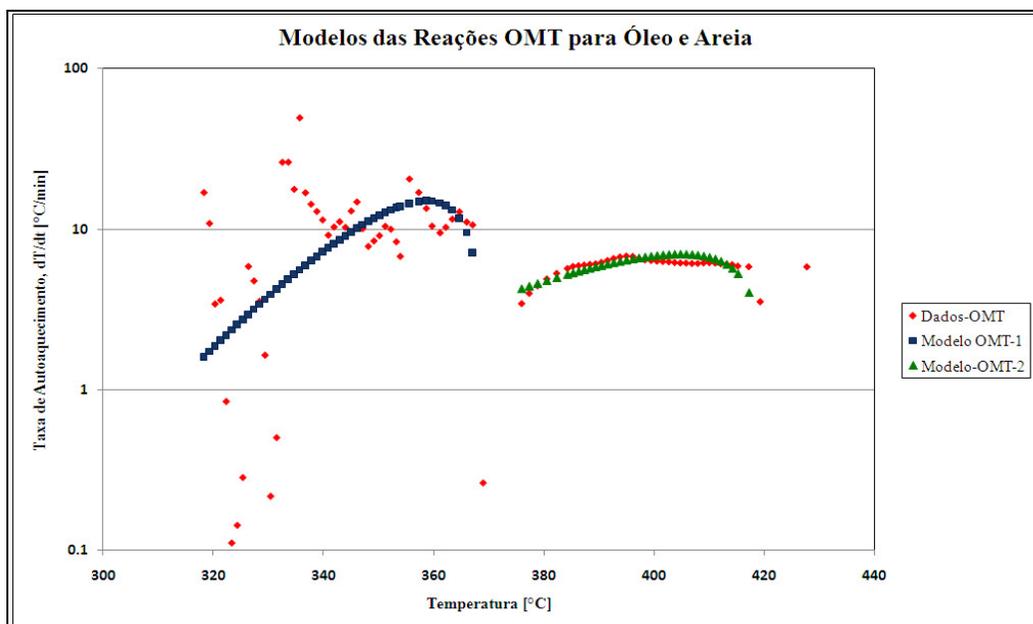


Figura 4- 24: Modelo das reações OMT para óleo e areia.

Os resultados obtidos a partir da análise com o software ARCCal-*plus* são apresentados na Tabela 4-11 e os modelos de ajuste podem ser observados nas Figuras 4-25 e 4-26.

Tabela 4- 11: Modelos para as reações OMT pelo ARCCal-*plus*.

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OMT-1	318,275-368,977	$2,76 \cdot 10^5$	$9,13 \cdot 10^{22}$	0,85
OMT-2	375,959-419,291	$8,5 \cdot 10^4$	$1,69 \cdot 10^6$	0,28

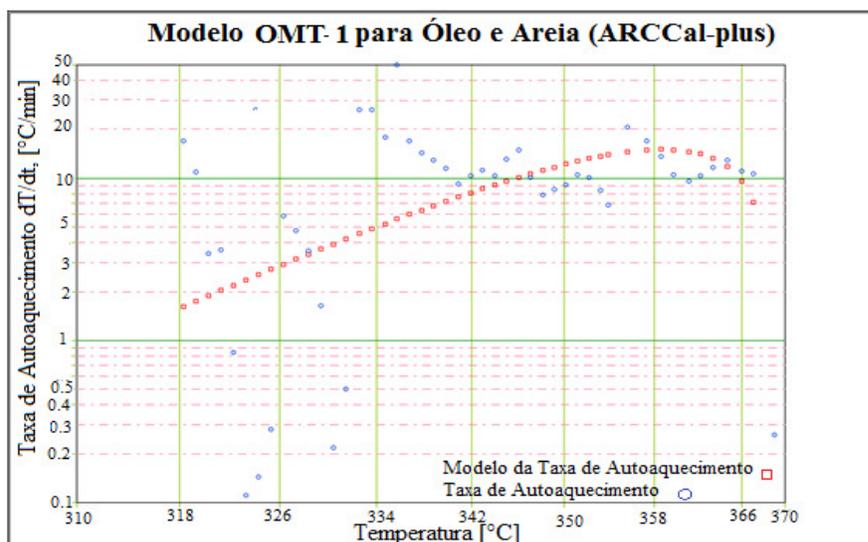


Figura 4- 25: Modelo OMT-1 para óleo e areia pelo ARCCal-*plus*.

A figura 4-25 mostra o ajuste do modelo para a reação OMT-1 para óleo e areia calculado por o software ARCCal-plus. Pode-se observar muita dispersão dos dados experimentais neste intervalo de temperatura, razão pela qual foi difícil ajustar um modelo.

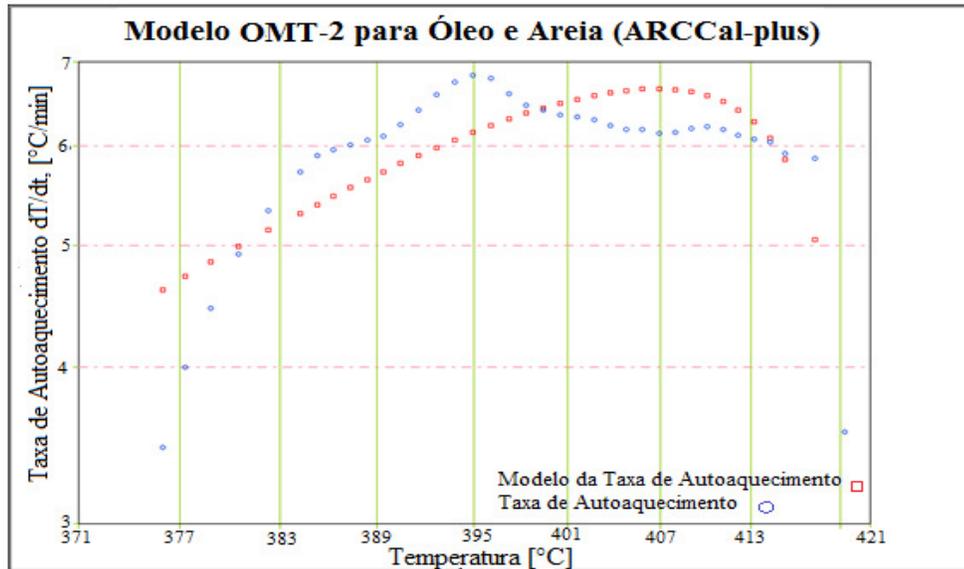


Figura 4- 26:Modelo OMT-2 para óleo e areia pelo ARCCal-plus.

A Figura 4-26 apresenta o modelo da OMT-2 para óleo e areia obtido com o software ARCCal-plus, que comparado com o modelo obtido com a planilha de Excel, não é tão representativo do comportamento desta reação, porque seus parâmetros cinéticos não se aproximam dos valores obtidos anteriormente.

4.3.1.3 OAT de Óleo e Areia

A presença das reações OAT no teste com óleo e areia foi determinada na faixa de 419°C até 550°C . Considerou-se adequado que estas reações podem ser divididas em dois submodelos. No caso do intervalo de temperatura da OAT-1 poder-se-ia observar 5 submodelos presentes porém cada submodelo provocaria um incremento de temperatura não maior que 10°C , o que não é muito significativo para este tipo de reação. Por esta razão optou-se por analisar com um só modelo representando toda essas pequenas reações. Ao considerar um só modelo para as OAT haveria o risco de redundar em constantes cinéticas fora dos valores esperados, mas não isso não aconteceu. Os valores calculados são coerentes, apesar da dispersão dos dados.

Para o submodelo OAT-2 a tendência da reação não foi difícil de ser identificada e os dados experimentais foram fáceis de se ajustar ao modelo. Só existe uma pequena dispersão dos dados ao final do teste, mas eles não afetaram o cálculo dos parâmetros cinéticos.

Os resultados obtidos usando a planilha do Excel são apresentados na Tabela 4-12 e os ajustes dos submodelos podem ser observados na Figura 4-27.

Tabela 4- 12: Modelos para as reações OAT.

Reações	Faixa de Temp.	Eq. da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC_0^{n-1} , [1/s]	n
OAT-1	419,291-483,381	$\ln k^* = -11648 * \frac{1}{T} + 14,359$ $R^2 = 0,847$	$9,68 * 10^4$	$1,72 * 10^6$	0,5
OAT-2	485,757-547,383	$\ln k^* = -8632,6 * \frac{1}{T} + 8,775$ $R^2 = 0,9276$	$7,18 * 10^4$	$6,47 * 10^3$	0,09

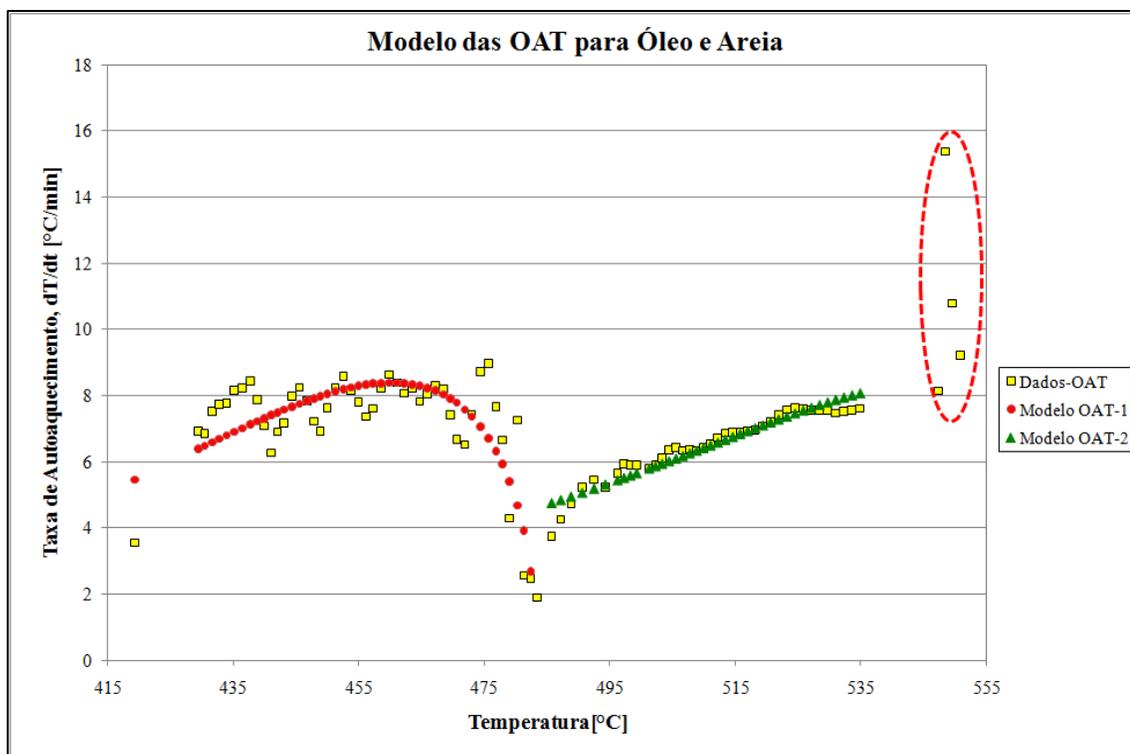


Figura 4- 27: Modelo das reações OAT para óleo e areia.

Os resultados obtidos a partir da análise com o software ARCCal-*plus* são apresentados na Tabela 4-13 e os ajustes dos modelos podem ser observados nas Figuras 4-28 e 4-29.

Tabela 4- 13: Modelos para as reações OAT pelo ARCCal-*plus*.

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OAT-1	419,291-483,381	$9,90 \cdot 10^4$	$4,29 \cdot 10^6$	0,51
OAT-2	485,757-547,383	$8,34 \cdot 10^4$	$1,41 \cdot 10^5$	0,09

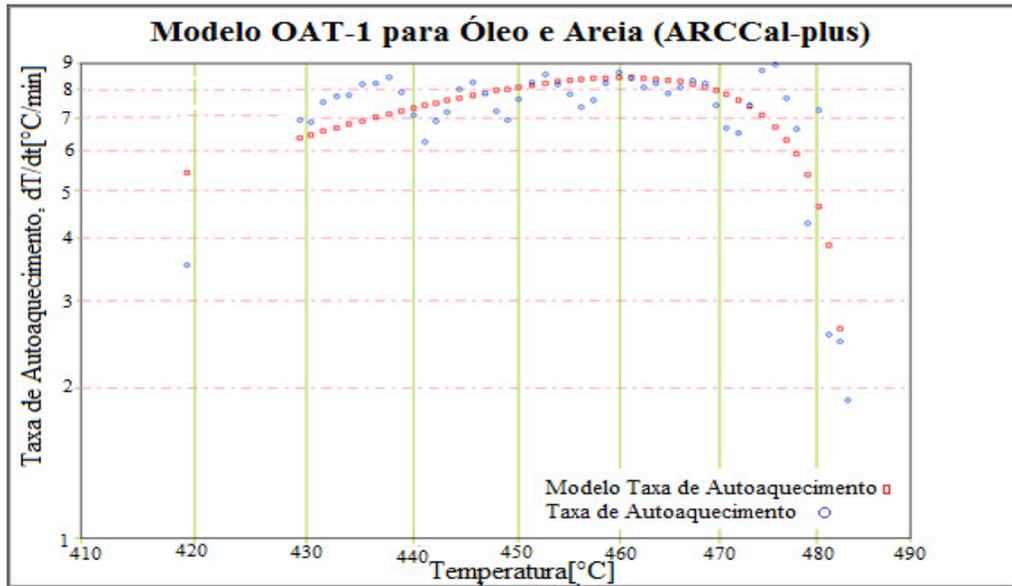


Figura 4- 28: Modelo OAT-1 para óleo e areia pelo ARCCal-*plus*.

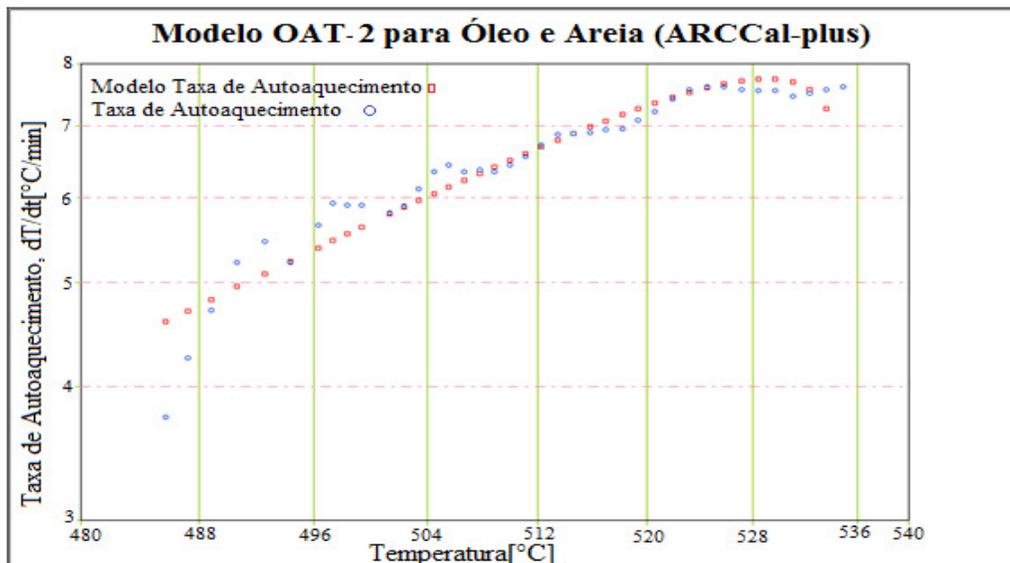


Figura 4- 29: Modelo OAT-2 para óleo e areia pelo ARCCal-*plus*.

Para as análises dos dados, tanto da planilha de Excel como do software, foi eliminado dos dados um ponto da curva de autoaquecimento no intervalo das reações OAT. Eliminando-se esse dado o modelo para as OAT-1 melhorou no ajuste dos dados experimentais. Também se eliminaram os quatro últimos pontos no intervalo da OAT-2 com o propósito de se obter um melhor modelo de ajuste.

4.4 Análise dos Resultados do Teste com Óleo RPO e Argila (Teste-3)

A Figura 4-30 apresenta os resultados obtidos para a combustão do óleo na presença de argila, na proporção de 1/3 em massa de óleo/argila. Como se verá dos resultados, a argila atua como catalisador, acelerando a reação e diminuindo o tempo de teste. A temperatura de autoignição neste teste é de 170°C, que é próxima à temperatura obtida com a mistura óleo/areia na mesma proporção.

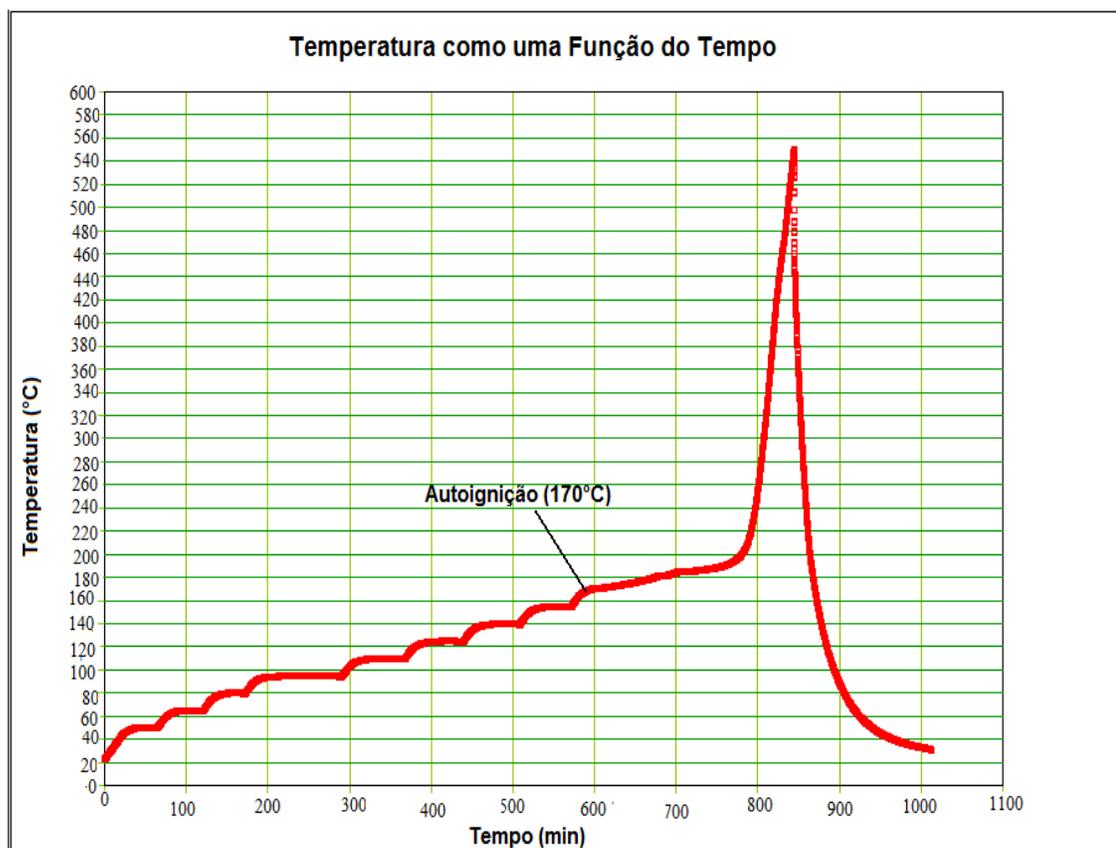


Figura 4- 30: Temperatura em função do tempo para o óleo e argila em 20 bar.

Pode-se observar na Figura 4-31 que a taxa de reação das reações OBT estão compreendidas entre 0,05 e 7 °C/min. Comparando-se estes valores com os observados nos testes anteriores pode-se concluir que a presença de argila acelera as OBT. O mesmo não acontece com as reações de média e alta temperatura, dado que suas taxas são muito próximas aos valores anteriormente vistos. Este fato é devido à menor distribuição granulométrica da argila em comparação com a areia, o que proporciona uma maior superfície de contato facilitando a interação do óleo e o ar.

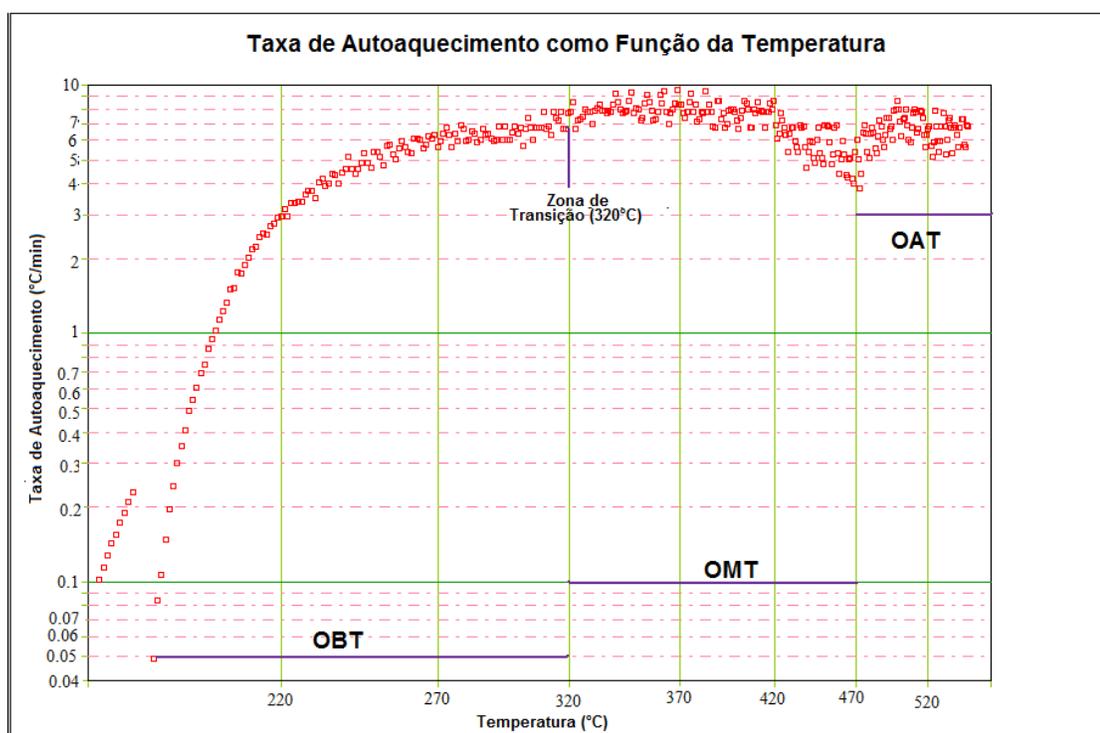


Figura 4- 31: Taxa de autoaquecimento em função da temperatura para o óleo e areia.

4.4.1 Parâmetros Cinéticos

O comportamento das reações do óleo na presença de argila foi de melhor desempenho que no caso de somente óleo, provavelmente devido ao incremento da área superficial de contato. Obtiveram-se maiores taxas de reação, o que acelerou a formação de produtos e a oxidação dos mesmos, permitindo a manutenção da frente de queima. O tempo de teste foi menor em relação aos outros testes anteriores.

4.4.1.1 OBT de Óleo e Argila

A identificação dos intervalos de temperatura das reações características no teste de óleo e argila foi mais complicada do que nos anteriores testes, devido ao fato de que a curva apresentaria só uma tendência do ponto de vista macro. Mas os parâmetros cinéticos obtidos com uma só reação não foram coerentes com os equivalentes encontrados na literatura ou apresentaram um ajuste ruim do modelo aos dados experimentais. Então depois de uma análise detalhada foram identificados 3 modelos para as reações OBT.

Os resultados obtidos desta análise são apresentados na Tabela 4-14. Na Figura 4-32 são apresentados os ajustes dos modelos aos dados cinéticos para esta reação.

Tabela 4- 14: Modelos para as reações OBT pelo Excel para óleo e argila.

Reações	Faixa de Temp.	Eq. da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC_0^{n-1} , [1/s]	n
OBT-1	172,563-180,593	$\ln k^* = -21680 * \frac{1}{T} + 44,28$ $R^2 = 0,9993$	$1,80 * 10^5$	$1,70 * 10^{19}$	0,02
OBT-2	185,794-216,968	$\ln k^* = -37060 * \frac{1}{T} + 74,98$ $R^2 = 0,9813$	$3,08 * 10^5$	$3,66 * 10^{32}$	0,59
OBT-3	216,968-274,78	$\ln k^* = -4676,1 * \frac{1}{T} + 6,5697$ $R^2 = 0,9605$	$3,89 * 10^4$	713,1558	0,07

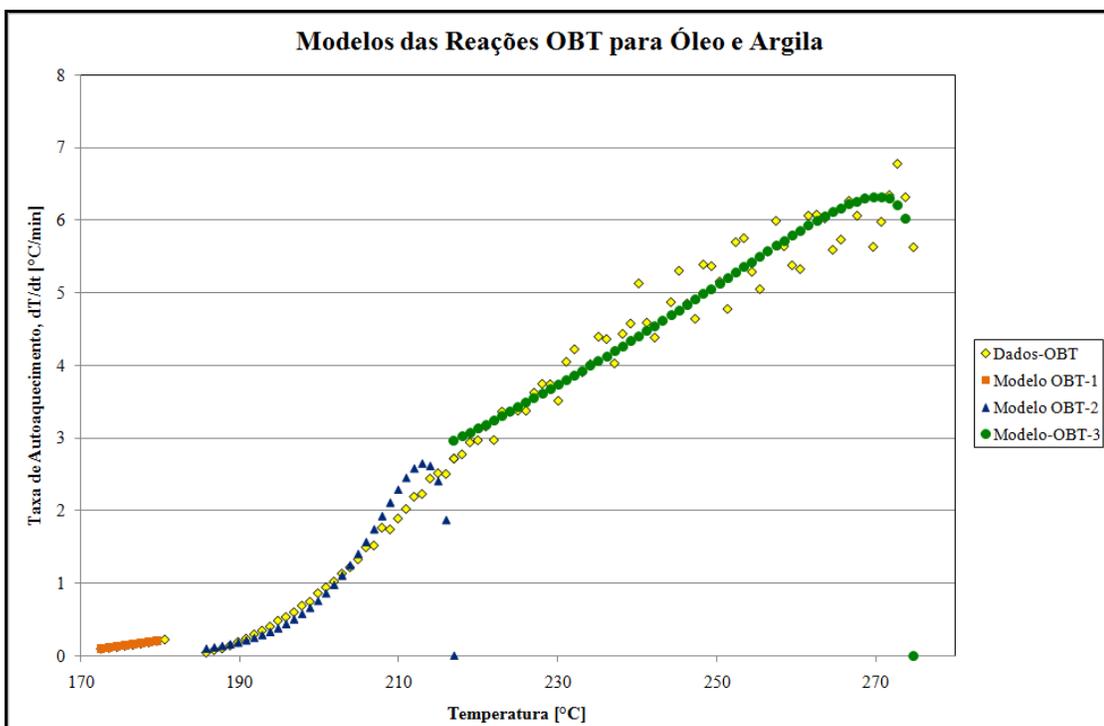


Figura 4- 32: Modelos para as reações OBT pelo Excel para óleo e argila

Na Figura 4-32, pode-se observar que a OBT-1 cobre um pequeno intervalo de temperatura, mas que foi considerado parte das OBT porque nesta faixa de temperatura encontra-se o ponto de autoignição.

Na Tabela 4-14 se pode observar que os dados se ajustaram bem aos modelos, mas o valor da constante pré-exponencial para OBT-3 é muito baixo em relação ao valor esperado. A presença de argila na reação incrementa a taxa de reação significa que haverá menos tempo entre colisões, então a frequência das colisões aumentara e também o numero de colisões efetivas, o que aumenta o valor da constante A. Isto não é registrado devido à dispersão dos dados que desvia o valor de A.

Os resultados obtidos com o programa ARCCal-plus são apresentados na Tabela 4-15 e os ajustes dos modelos podem ser observados nas Figuras 4-33 a 4-35.

Tabela 4- 15: Modelos para as reações OBT pelo ARCCal-plus para óleo e argila.

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OBT-1	172,563-180,593	$1,80 \cdot 10^5$	$4,99 \cdot 10^{19}$	0,02
OBT-2	185,794-216,968	$3,08 \cdot 10^5$	$5,75 \cdot 10^{32}$	0,59
OBT-3	216,968-274,78	$3,89 \cdot 10^4$	1982,75	0,07

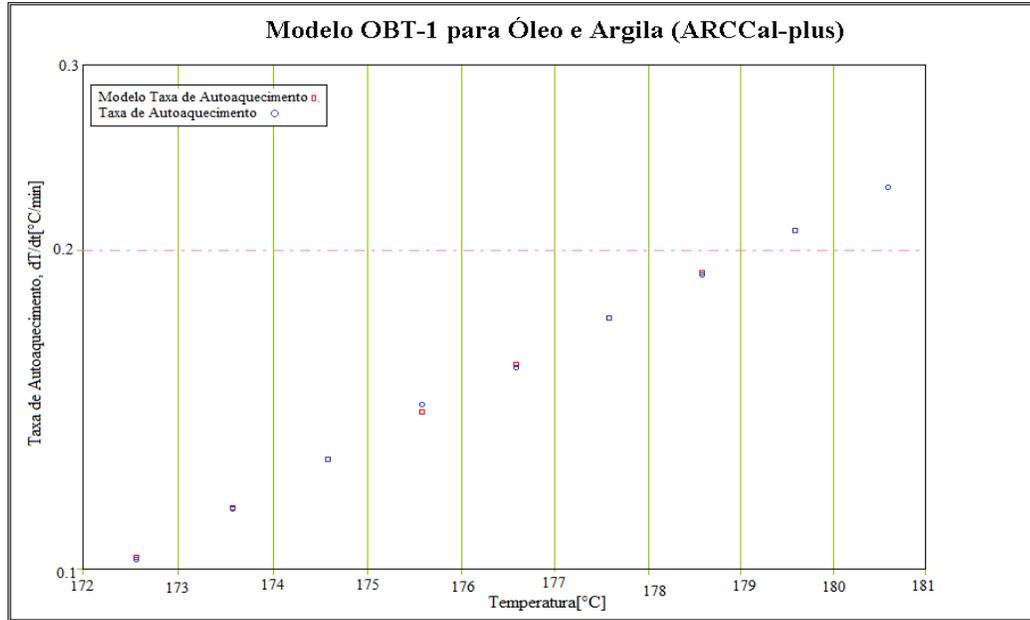


Figura 4- 33: Modelos para as reação OBT-1 pelo ARCCal-plus para óleo e argila.

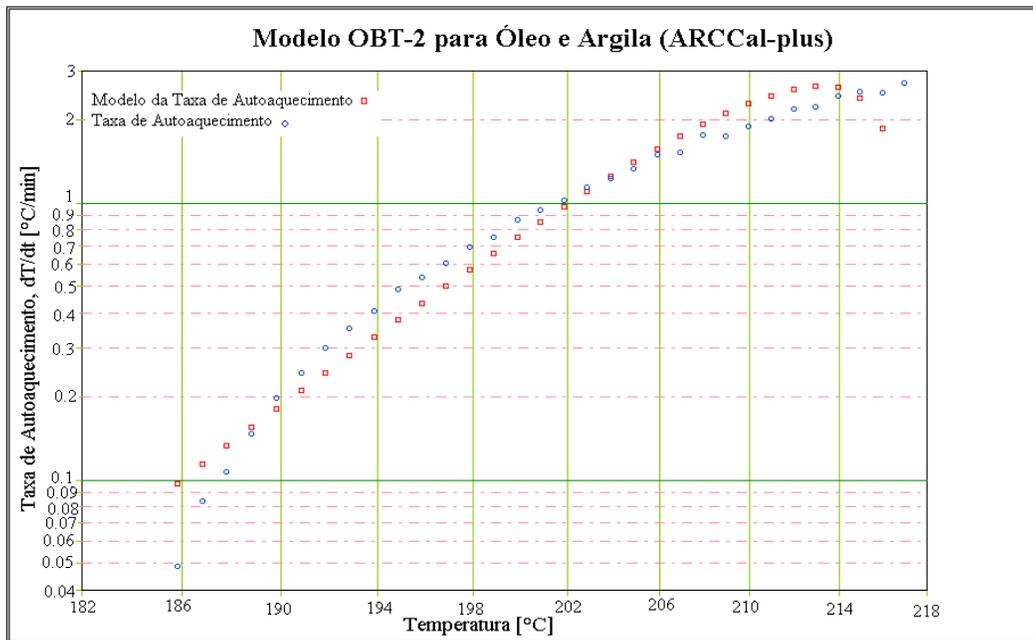


Figura 4- 34: Modelo para as reação OBT-2 pelo ARCCal-plus para óleo e argila.

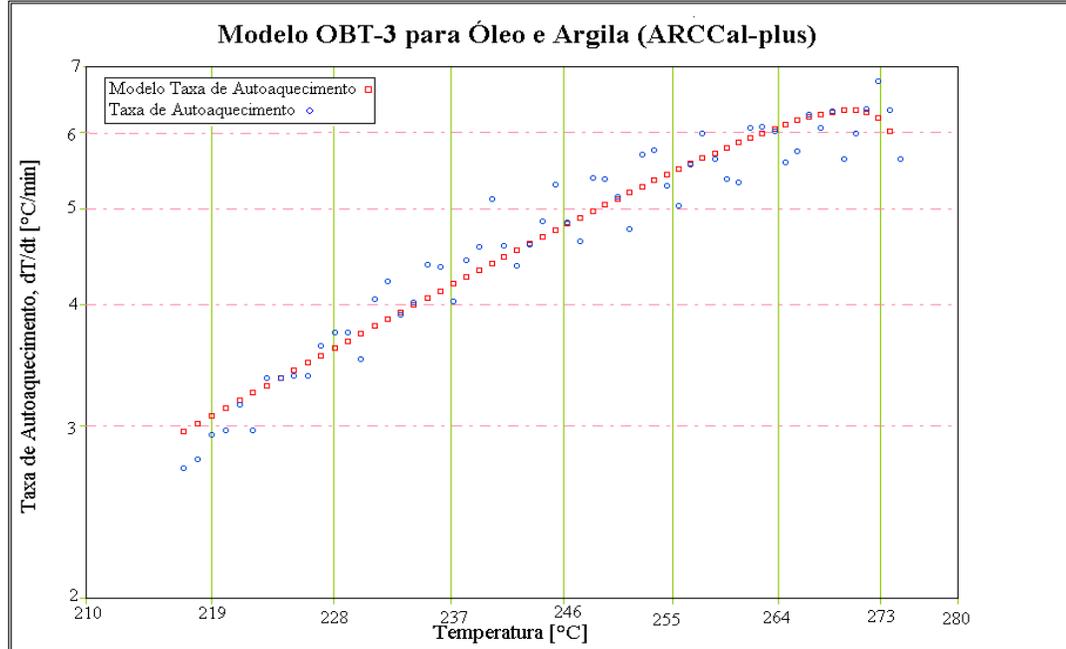


Figura 4- 35: Modelo para as reação OBT-3 pelo ARCCal-plus para óleo e argila.

Comparando os modelos da OBT-2 e OBT-3, pode-se observar que no caso da OBT-2 não existe muita dispersão dos dados experimentais em relação ao modelo e as constantes cinéticas estão dentro da faixa esperada, dado que para somente com óleo se tem uma constante pré-exponencial da ordem 10^{13} e com a presença de argila este valor incrementa para 10^{32} . Mas no caso da OBT-3 se observa uma grande dispersão dos dados em relação ao modelo, o que afeta o valor do fator exponencial, reproduzindo um valor mais baixo do que se esperava.

4.4.1.2 OMT de Óleo e Argila

Aplicando os critérios anteriormente descritos para a análise das reações, identificaram-se as reações OMT no intervalo de temperatura de 274 a 438 °C. Para a análise desta reação, a mesma foi dividida em dois submodelos.

Os resultados obtidos desta análise na planilha de Excel são apresentados na Tabela 4-16 e a Figura 4-36 mostra o modelo ajustado aos dados cinéticos para esta reação.

Tabela 4- 16: Modelos para as reações OMT Excel para óleo e argila.

Reações	Faixa de Temp.	Eq. da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC_0^{n-1} , [1/s]	n
OMT-1	274,78-387,809	$\ln k^* = -4955,5 * \frac{1}{T} + 5,9006$ $R^2 = 0,8038$	$4,12 * 10^4$	$3,65 * 10^2$	0,4
OMT-2	387,809-438,862	$\ln k^* = -10418 * \frac{1}{T} + 13,707$ $R^2 = 0,7491$	$8,66 * 10^4$	$8,97 * 10^5$	0,5

Para o caso das reações OMT se observa uma grande dispersão dos dados em relação ao modelo calculado, como disposto na Figura 4-36. Esta dispersão faz com que se obtenha um valor do fator pré exponencial abaixo do esperado, da mesma forma observada anteriormente nas OBT-3. Mas o valor da energia de ativação diminui em relação ao teste com somente óleo, como era de se esperar, devido à presença de argila.

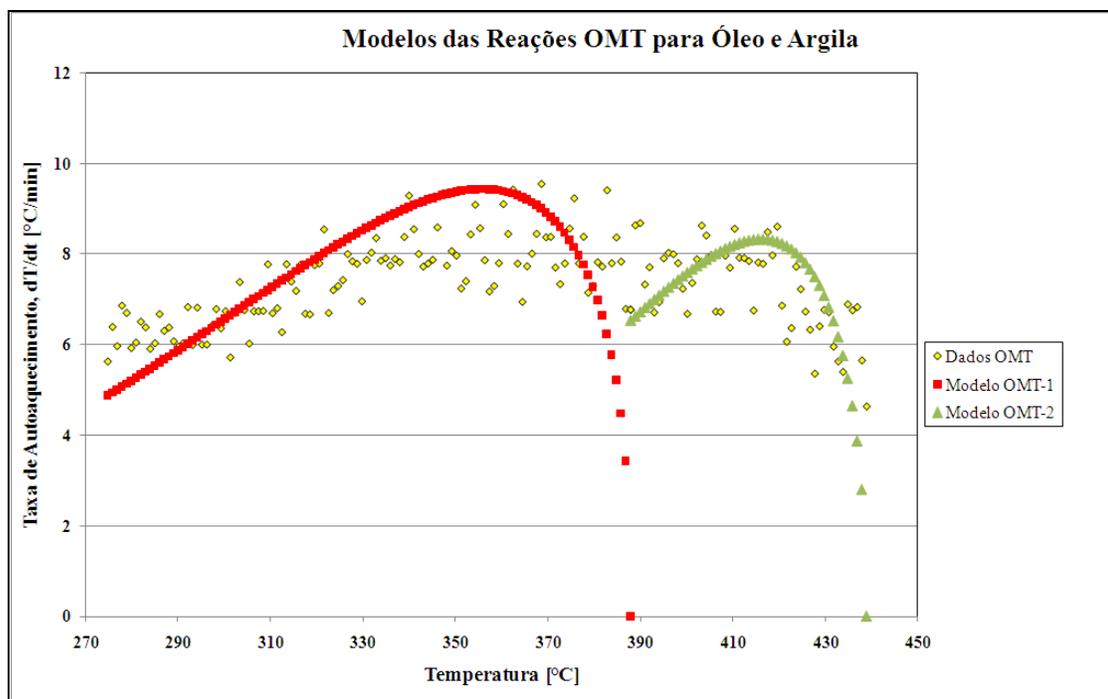


Figura 4- 36: Modelos para as reações OMT pelo Excel para óleo e argila.

Os resultados obtidos com o programa ARCCal-*plus* são apresentados na Tabela 4-17 e os ajustes dos modelos podem ser observados nas Figuras 4-37 e 4-38.

Tabela 4- 17: Modelos para as reações OMT pelo ARCCal-*plus* para óleo e argila.

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OMT-1	274,78-387,809	$1,42 \cdot 10^4$	3,312	0,07
OMT-2	387,809-438,862	$-4,01 \cdot 10^3$	0,2075	0,07

Devido à dispersão dos dados, os modelos calculados com o software não se ajustaram bem, o que se reflete nas constantes cinéticas. Para as OMT-1 pode-se considerar que o valor da energia ativação se aproxime do valor correto, mas o fator pré exponencial encontrado é distante do valor que se esperava. Para o caso da OMT-2, a tendência escolhida pelo programa para representar um modelo no intervalo de temperatura não representa uma reação exotérmica.

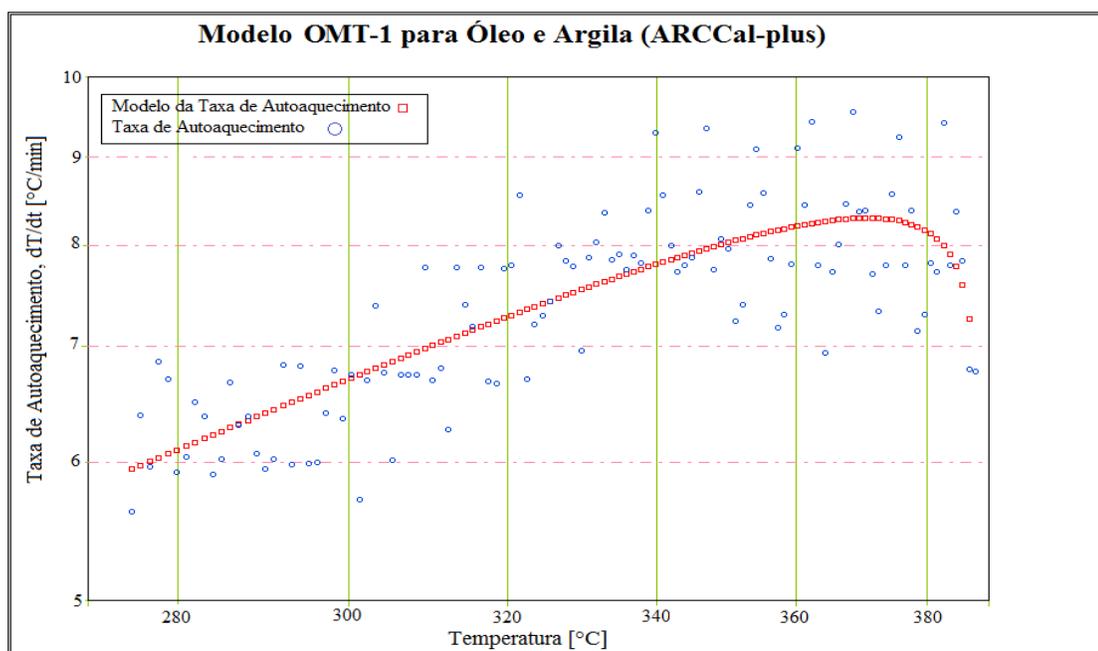


Figura 4- 37: Modelo para as reação OMT-1 pelo ARCCal-*plus* para óleo e argila.

Na Figura 4-37, se pode observar o modelo da reação OMT-1. O modelo segue razoavelmente a tendência dos dados experimentais, mas a dispersão dos mesmos não permite achar um modelo mais preciso do comportamento desta reação.

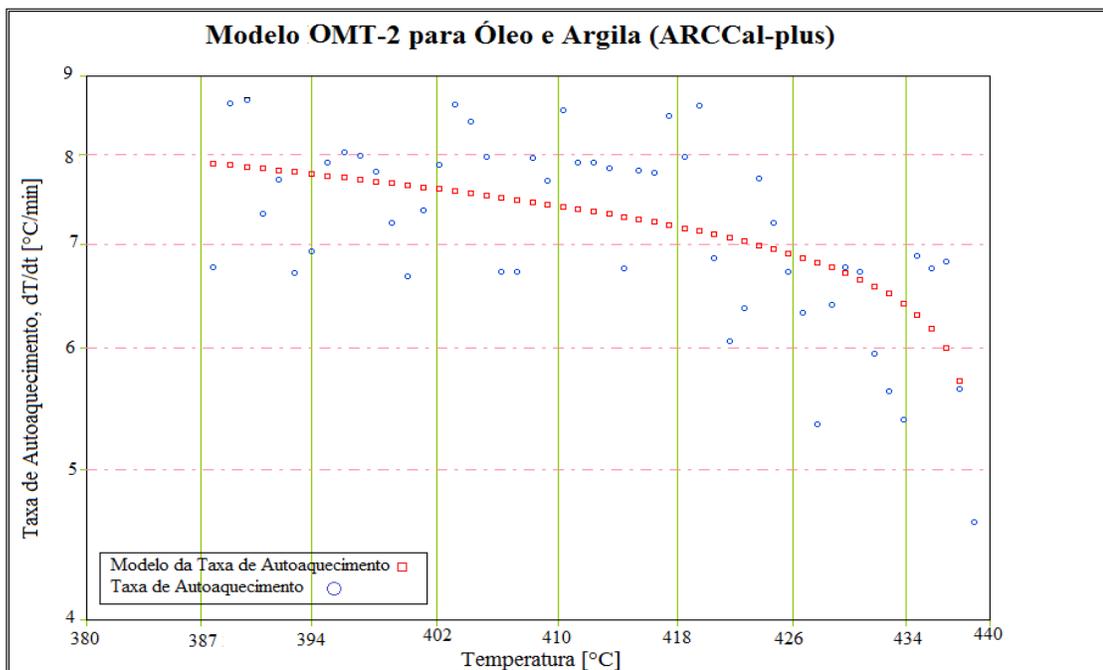


Figura 4- 38: Modelo para as reação OMT-2 pelo ARCCal-plus para óleo e argila.

A Figura 40-38 mostra o modelo da reação OMT-2. O modelo não se ajusta à maioria dos pontos e não se tem uma aproximação correta do comportamento da cinética desta reação.

4.4.1.3 OAT de Óleo e Argila

As reações OAT foram identificadas no intervalo de temperatura de 438 °C a 550°C. Para a análise destas reações foram identificados dois submodelos, que ajudaram a ter uma melhor aproximação dos parâmetros cinéticos.

Os resultados obtidos desta análise, feita na planilha de Excel, são apresentados na Tabela 4-18 e a Figura 4-39 apresenta os ajustes dos modelos aos dados cinéticos.

Tabela 4- 18: Modelos para as reações OAT pelo Excel para óleo e argila.

Reações	Faixa de Temp.	Eq. da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC_0^{n-1} , [1/s]	n
OAT-1	438,862-472,311	$\ln k^* = -20995 * \frac{1}{T} + 27,678$ $R^2 = 0,8017$	$1,74 * 10^5$	$1,05 * 10^{12}$	0,5
OAT-2	472,311-523,262	$\ln k^* = -21851 * \frac{1}{T} + 26,891$ $R^2 = 0,8804$	$1,81 * 10^5$	$4,77 * 10^{11}$	0,6
OAT-3	523,262-550,759	$\ln k^* = -20008 * \frac{1}{T} + 23,529$ $R^2 = 0,733$	$1,66 * 10^5$	$1,65 * 10^{10}$	0,3

Os modelos estimados para as OAT não se ajustam perfeitamente aos dados experimentais, mas a dispersão que se observa em cada intervalo de temperatura segue uma tendência. Os modelos calculados para estas reações procuram uma tendência que represente a maioria dos pontos, e estimar um valor aproximado dos parâmetros cinéticos.

Apesar da dispersão dos dados, o modelo encontrado para cada intervalo de temperatura reproduz com uma boa aproximação os parâmetros cinéticos destas reações, dado que as constantes pré exponenciais não apresentam valores tão baixos, e também se pode observar que os parâmetros para todos os modelos são quase da mesma ordem de grandeza.

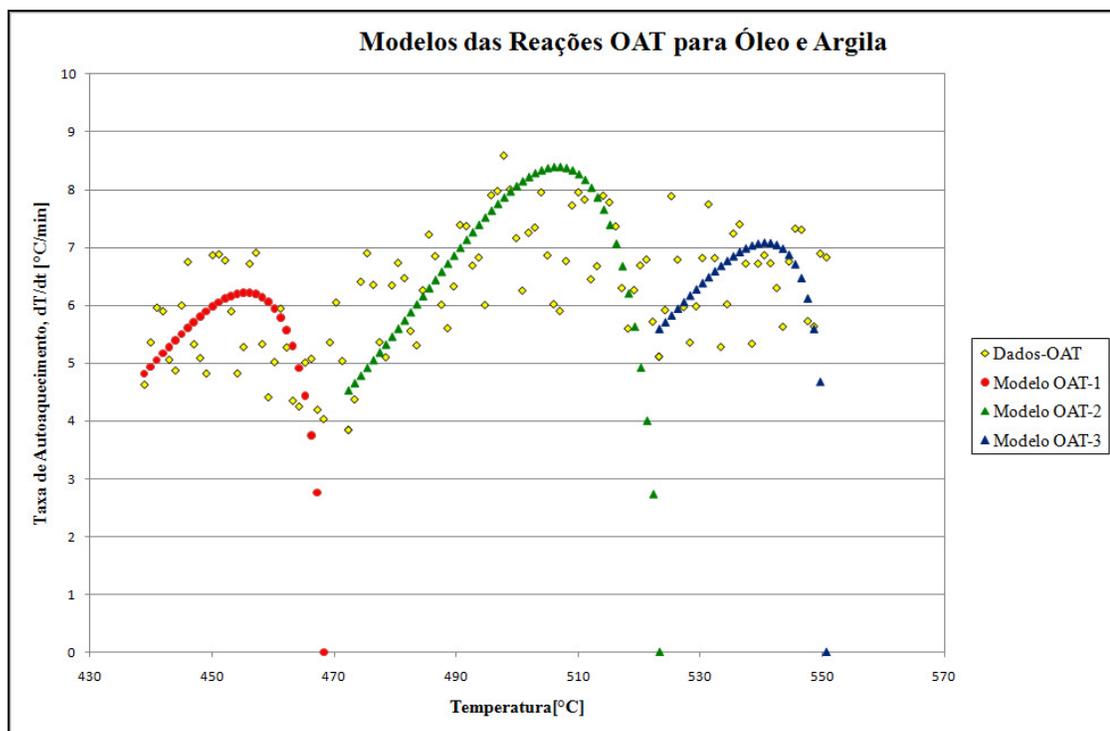


Figura 4- 39: Modelos para as reações OAT pelo Excel para óleo e argila.

Os resultados obtidos com o programa ARCCal-*plus* são apresentados na Tabela 4-19 e os modelos podem ser observados nas Figuras 4-40 a 4-42.

Tabela 4- 19: Modelos para as reações OAT pelo ARCCal-*plus* para óleo e argila.

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OAT-1	438,862-472,311	$-1,7 \cdot 10^4$	0,0274	0,01
OAT-2	472,311-523,262	$6,71 \cdot 10^4$	$1,35 \cdot 10^4$	0,17
OAT-3	523,262-550,759	$2,57 \cdot 10^4$	31,77	0,03

Os parâmetros cinéticos obtidos para os modelos das reações OAT usando o software ARCCal-*plus* não se aproximam dos valores obtidos anteriormente com a planilha do Excel. Isto se deve ao fato do software procurar o modelo melhor ajustado aos dados, sem se importar se os valores dos parâmetros cinéticos são coerentes para a reação que está sendo utilizada. Enquanto na planilha Excel se procura ter cuidado com dois pontos: que o modelo seja representativo dos dados experimentais e que os parâmetros cinéticos sejam próximos aos valores esperados para esse tipo de reação.

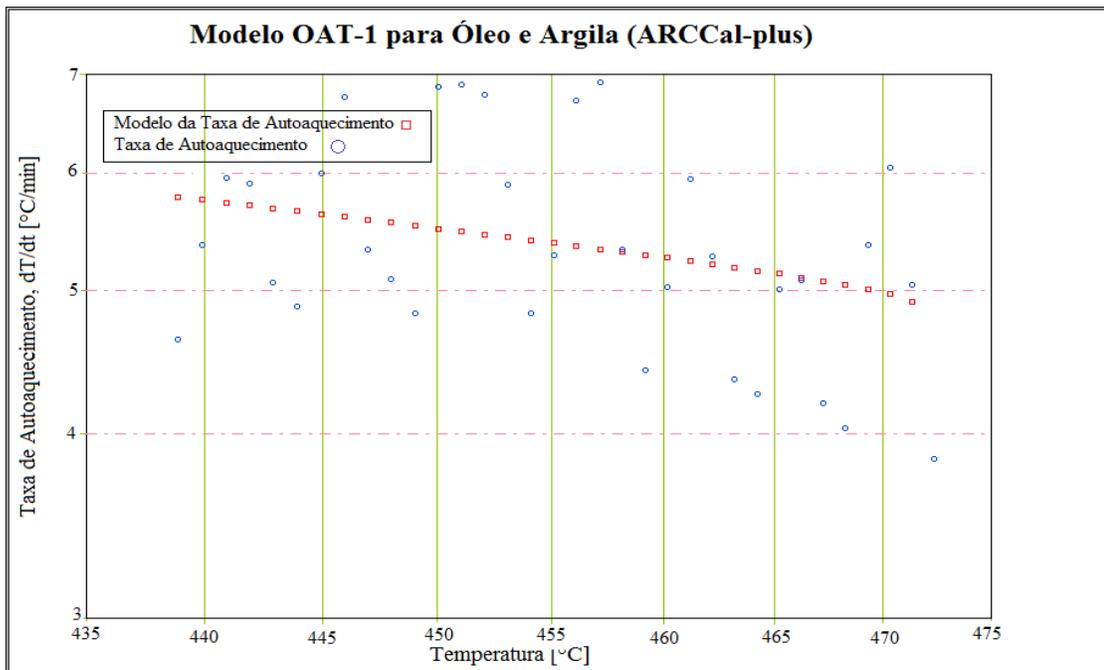


Figura 4- 40: Modelo para as reação OAT-1 pelo ARCCal-plus para óleo e argila.

A Figura 4-40 dispõe o modelo OAT-1, que mostra uma tendência contrária à descrição de uma reação exotérmica.

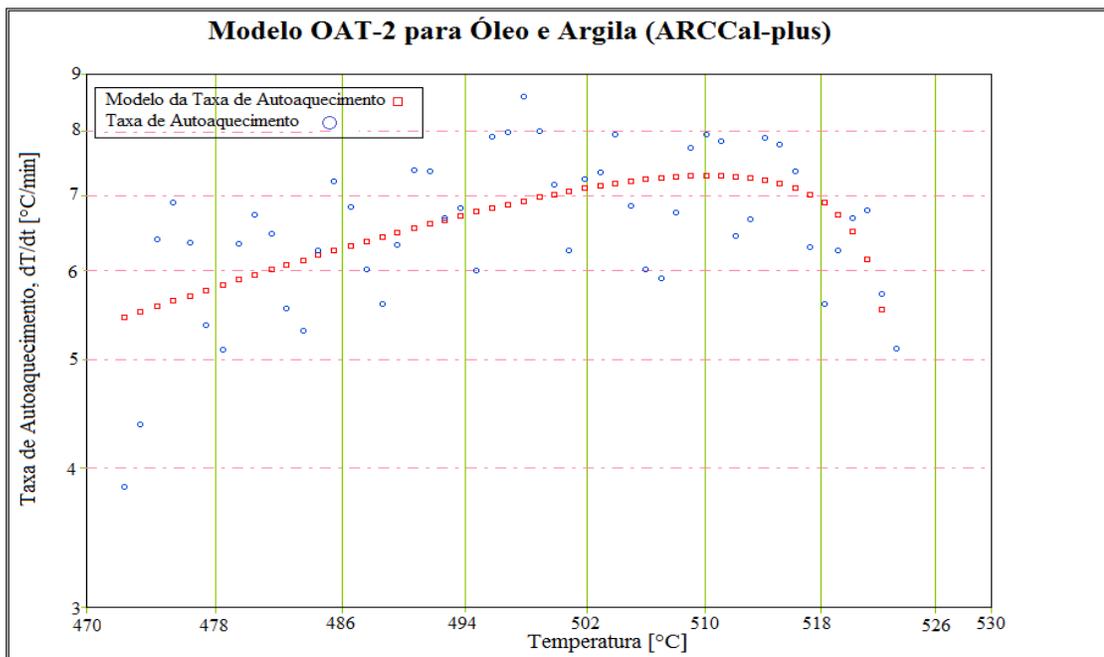


Figura 4- 41: Modelo para as reação OAT-2 pelo ARCCal-plus para óleo e argila.

A Figura 4-41 mostra o modelo para a reação OAT-2, que comparada com o outro modelo descreve melhor o comportamento desta reação. Também apresenta dispersão em relação ao modelo, o que faz com que a constante pré-exponencial calculada seja menor do que o valor esperado.

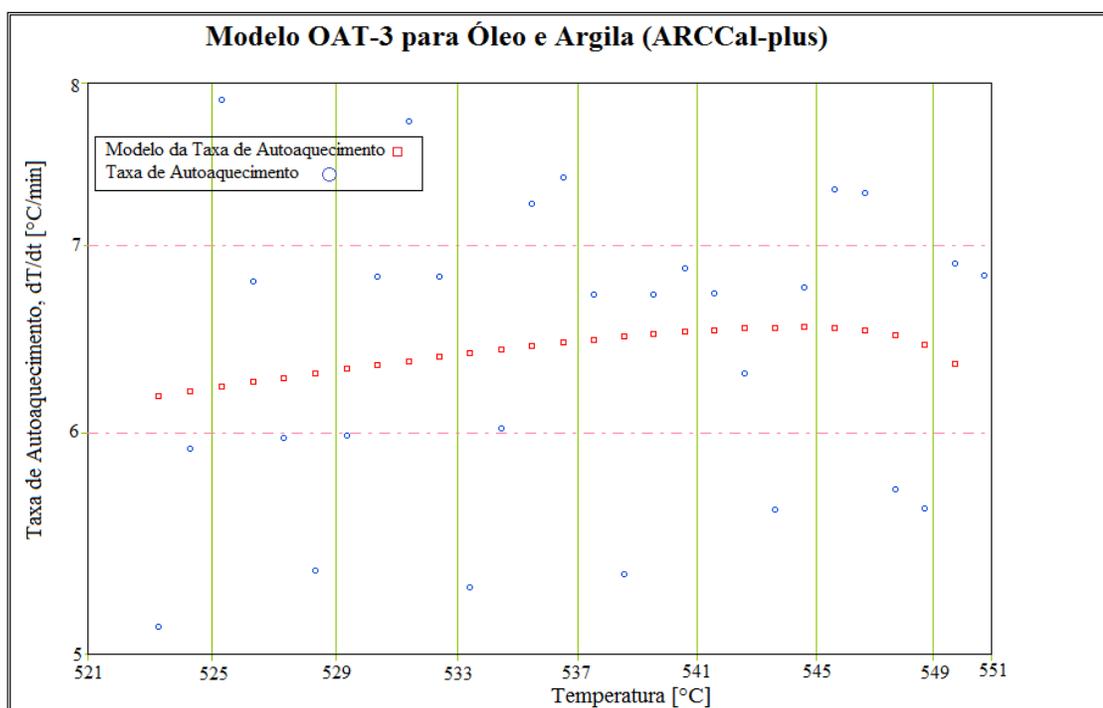


Figura 4- 42: Modelo para as reação OAT-3 pelo ARCCal-plus para óleo e argila.

A Figura 4-42 apresenta o modelo OAT-3, com uma maior dispersão dos dados em relação ao modelo, razão pela qual o fator pré exponencial resulta num valor muito baixo em relação ao esperado.

4.5 Análise dos Resultados do Teste com Óleo RPO e Areia (90%) e Argila (10%) (Teste-4)

A Figura 4-43 apresenta os resultados obtidos para a combustão do óleo numa mistura de areia e argila, a mesma que tem um conteúdo mássico de 90% de areia e 10% argila. Manteve-se a relação mássica na proporção de 1/3 em massa de óleo por massa de areia e argila. Vale informar que as quantidades misturadas foram de 2 g de óleo, 0,6 g de argila e 5,4 g de areia.

A temperatura de autoignição observada foi de 170°C, que é próxima à temperatura obtida com a mistura óleo/areia e óleo/argila na mesma proporção. Além disso, podem-se observar na curva as mudanças nas taxas, que estão representadas pelas variações na inclinação da curva. Para observar melhor estas mudanças foram desenhados trechos de retas de diferentes cores sobre a curva. Cada trecho de reta, sobre a curva da temperatura em função do tempo, representa o ciclo de uma reação.

Na Figura 4-43, se pode observar também que à medida que a temperatura aumenta o tempo do ciclo diminui, o que indica um incremento nas taxas de reação. Também se pode observar que a duração deste teste é próxima à do Teste-2 (óleo e areia).

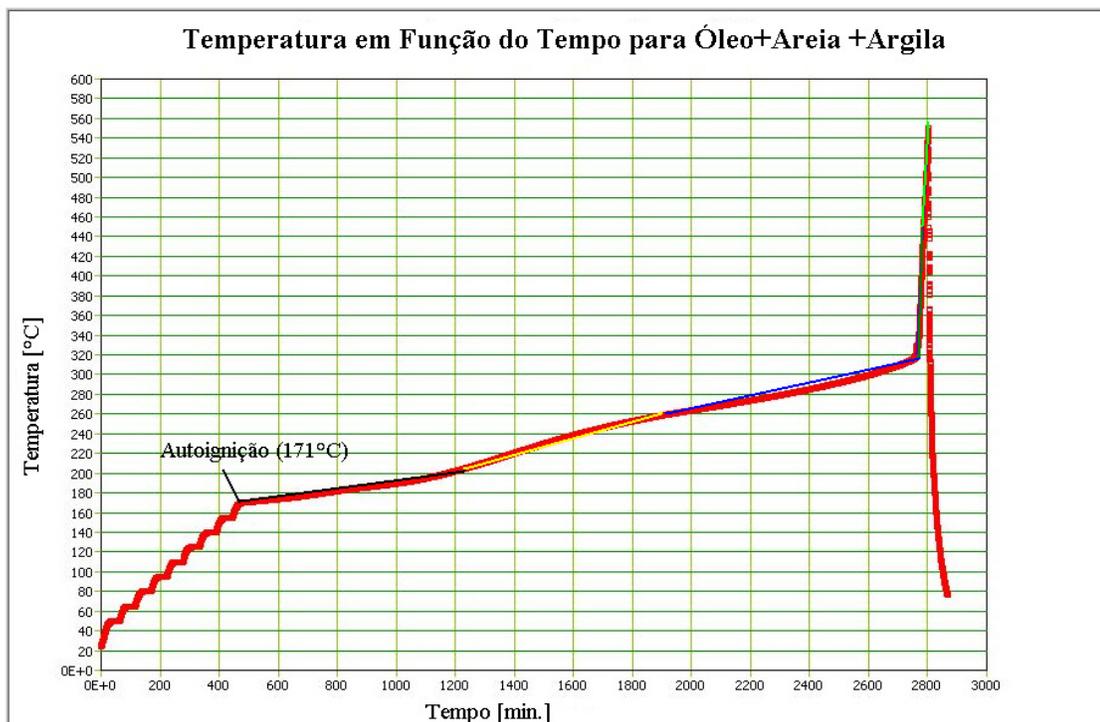


Figura 4- 43: Temperatura em função do Tempo para o óleo, areia (90%) e argila (10%) em 20 bar.

A Figura 4-44 apresenta as taxas de autoaquecimento em função da temperatura para o teste de óleo e areia e argila. Pode-se observar um comportamento muito similar ao do teste com areia e óleo. Na temperatura de 320 °C se pode ver uma zona de transição, que representa a mudança de regime de reação.

Alem disso, podemos observar na Figura 4-44 os diferentes intervalos das reações de oxidação presentes. As OBT têm um intervalo de 170 a 350°C, as OMT estão presentes no intervalo de 315 a 468 ° C e por último as reações OAT. Também se pode observar que a presença de argila e areia faz com que as reações exotérmicas se mantenham, ou seja, não precisem de energia adicional para manter a frente de queima.

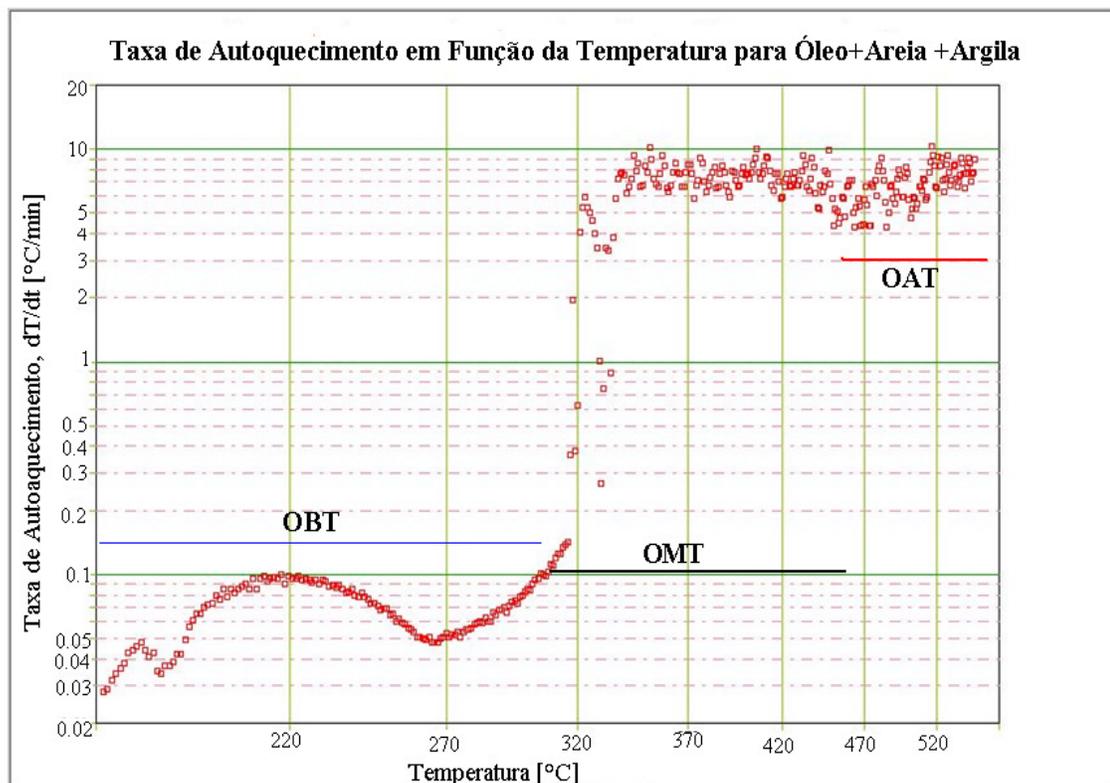


Figura 4- 44: Taxa de autoaquecimento em função da temperatura para o óleo, areia (90%) e argila (10%) em 20 bar.

4.5.1 Parâmetros Cinéticos

O comportamento das reações do óleo em presença de argila e areia foi similar ao comportamento que se obteve no caso de óleo e areia. Mas, se comparamos as taxas de reação, vemos que as primeiras taxas são menores do que as observadas no caso do Teste-2. Quanto às reações de media e alta temperatura, os dados obtidos no Teste-4 se mostram mais dispersos do que no Teste-2, o que dificultou a identificação das reações e o ajuste a um modelo para o calculo de suas constantes cinéticas. Fora isso, a frente de queima foi bem mantida, semelhantemente aos testes com argila e óleo.

4.5.1.1 OBT de Óleo, Areia e Argila

O intervalo de temperatura definido para as reações de oxidação de baixa temperatura é de 171 a 316 °C. Nesta faixa de temperatura, se identificam 3 submodelos. Encontrar as tendências das OBT não foi difícil, como se pode observar na Figura 4-44. Os dados mostram claramente a presença de 3 diferentes reações do mesmo tipo.

Na Tabela 4-20 se podem observar os resultados obtidos com a planilha do Excel e na Figura 4-45 se podem observar os modelos de ajuste aos dados experimentais.

Tabela 4- 20: Modelos para as reações OBT pelo Excel para óleo+areia +argila.

Reações	Faixa de Temp.	Eq. da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC ₀ ⁿ⁻¹ , [1/s]	n
OBT -1	171,657-185,686	$\ln k^* = -20817 \cdot \frac{1}{T} + 40,574$ $R^2 = 0,9917$	$1,73 \cdot 10^5$	$4,18 \cdot 10^{17}$	0,42
OBT-2	185,686-265,859	$\ln k^* = -6019,2 \cdot \frac{1}{T} + 5,7761$ $R^2 = 0,8684$	$5,0 \cdot 10^5$	322,499	0,7
OBT -3	265,859-306,937	$\ln k^* = -5574,3 \cdot \frac{1}{T} + 3,5522$ $R^2 = 0,9502$	$4,63 \cdot 10^4$	34,890	0

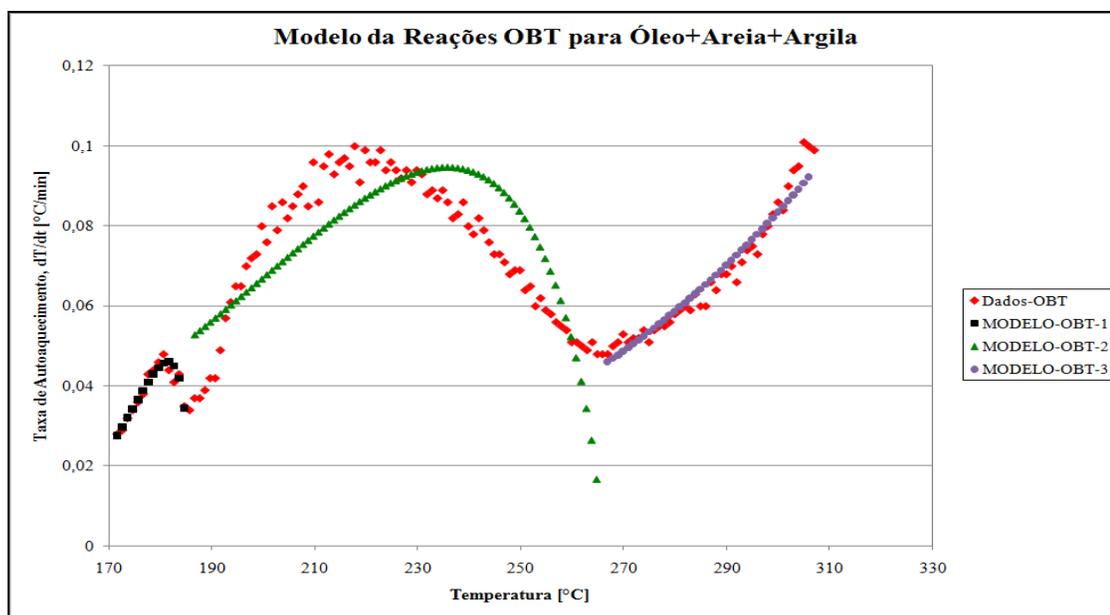


Figura 4- 45: Modelos para as reações OBT pelo Excel para óleo +areia + argila.

Como se pode observar o ajuste do OBT-1 é perfeito, dado que o modelo representa muito bem os dados experimentais e também as constantes cinéticas tem valores coerentes com o relatado na literatura. No caso da OBT-3 o modelo é bem ajustado aos dados experimentais, mas o valor do fator pré exponencial está fora da faixa de valores esperados, devido à dispersão dos dados.

No caso da OBT-2, se observa que o modelo não se ajusta bem ao comportamento das reações nessa faixa de temperatura. Nesta faixa de temperatura, a tendência da curva mostra uma inclinação oposta à dos modelos matemáticos comumente utilizados para a análise dos dados. O fato de que a reação OBT-2 não se ajuste bem a um só modelo não é devido à dispersão dos dados, senão à presença de muitas pequenas reações concorrentes. Neste caso, a presença destas reações influenciou fortemente a tendência do modelo. Para avaliar essa hipótese, analisou-se a OBT-2 por partes. Para dividir a OBT-2 em submodelos, buscou-se representara curva de temperatura em função do tempo através de segmentos de retas. As mudanças na inclinação destes segmentos de retas indicam o fim de um submodelo e o começo de outro. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4-21. Na Figura 4-46 se pode observar a qualidade do ajuste dos modelos aos dados experimentais.

Tabela 4- 21: Submodelos da OBT-2 para óleo +argila +areia

Reações	Faixa de Temp.	Eq. da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC ₀ ⁿ⁻¹ , [1/s]	n
OBT -2-1	185,686-204,731	$\ln k^* = -17834 * \frac{1}{T} + 32,5$ $R^2 = 0,9865$	$1,48 * 10^5$	$1,302 * 10^{14}$	0,2
OBT -2-2	204,731-218,759	$\ln k^* = -11095 * \frac{1}{T} + 18,044$ $R^2 = 0,9192$	$9,22 * 10^4$	$6,86 * 10^7$	0,2
OBT -2-3	218,759-236,817	$\ln k^* = -5452,2 * \frac{1}{T} + 5,7966$ $R^2 = 0,8232$	$4,53 * 10^4$	$3,29 * 10^2$	0,2
OBT -2-4	236,817-252,84	$\ln k^* = -7491,1 * \frac{1}{T} + 9,364$ $R^2 = 0,7253$	$6,23 * 10^4$	$1,17 * 10^4$	0,3
OBT -2-5	252,84-265,859	$\ln k^* = -9845,8 * \frac{1}{T} + 13,272$ $R^2 = 0,7013$	$8,19 * 10^4$	$5,81 * 10^5$	0,3

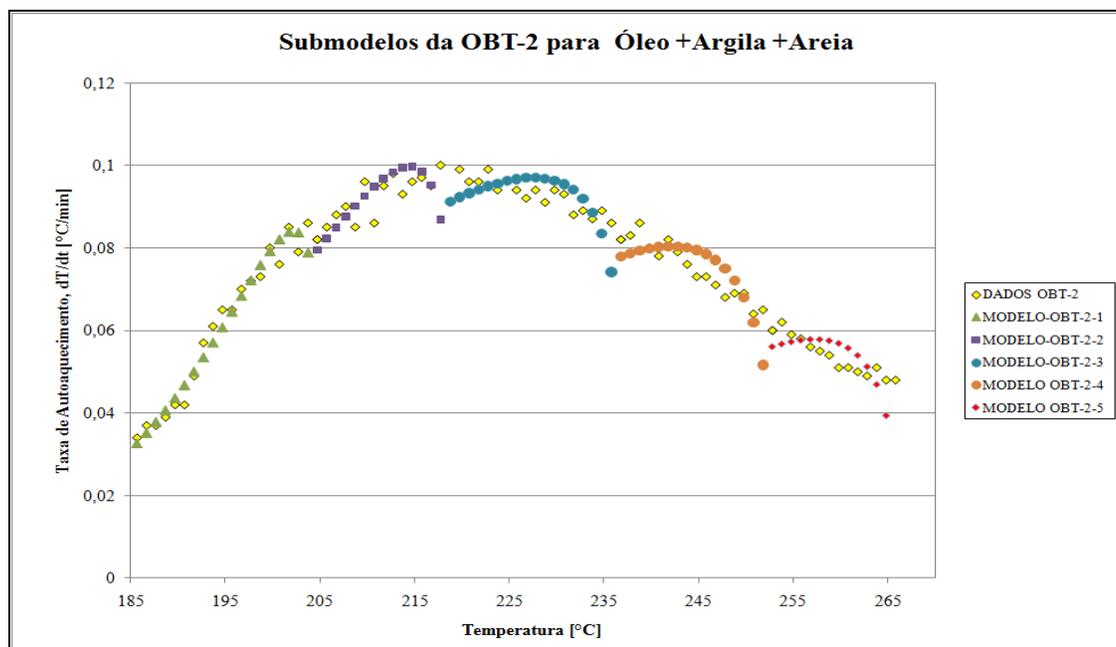


Figura 4- 46: Submodelos da OBT-2 para óleo +argila +areia

Obtiveram-se 5 submodelos da divisão da OBT-2. Os resultados de seus parâmetros cinéticos encontram-se na faixa dos valores esperados para este tipo de reação. Os primeiros dois submodelos se ajustam bastante bem aos dados experimentais e os outros três não estão tão bem ajustados, mas podem ser considerados uma boa aproximação dos dados experimentais. Comparando os resultados obtidos com um só modelo e com o fracionamento da reação OBT-2 se conclui por melhores resultados com o fracionamento, mas pode ser que para simulação numérica da combustão *in situ*, muitos submodelos reacionais podem dificultar a simulação do processo.

A seguir são apresentados os resultados obtidos com o programa ARCCal-*plus* para os três modelos de OBT obtidos na análise inicial dos dados experimentais para as reações de baixa temperatura. Estes resultados podem se observados na Tabela 4-22 e os modelos de ajuste para estas reações encontram-se nas Figuras 4-47 a 4-49.

Tabela 4- 22: Modelos para as reações OBT pelo ARCCal-*plus* para óleo +areia+ argila

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OBT -1	171,657-185,686	$1,73 \cdot 10^5$	$7,91 \cdot 10^{17}$	0,42
OBT-2	185,686-265,859	$3,30 \cdot 10^4$	7,435	0,45
OBT -3	265,859-306,937	$4,58 \cdot 10^4$	90,45	0

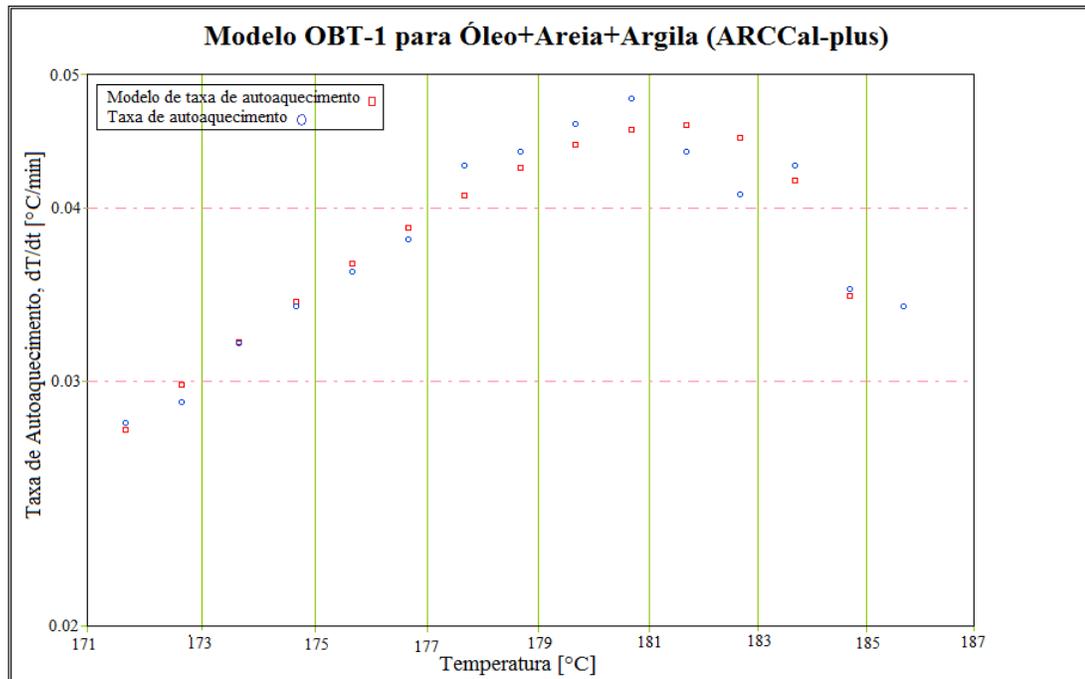


Figura 4- 47: Modelo para as reação OBT-1 pelo ARCCal-plus para óleo+areia+argila.

A Figura 4-47 mostra o ajuste do modelo OBT-1 aos dados experimentais. Neste caso, a tendência da curva esta bem identificada, o que facilita o calculo dos parâmetros cinéticos.

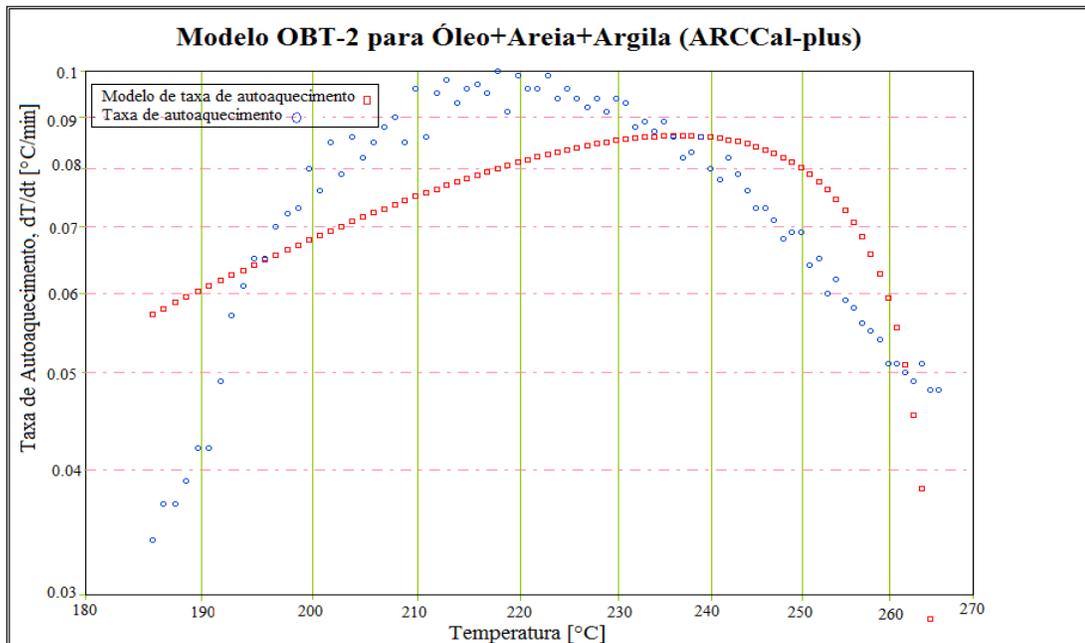


Figura 4- 48: Modelo para as reação OBT-2 pelo ARCCal-plus para óleo+areia+argila.

Na Figura 4-48 se encontra o modelo para OBT-2. O modelo calculado não se ajusta bem aos dados experimentais, isto devido ao fato da curva OBT-2 ser dificilmente ajustável a um só modelo de cálculo. Aplicou-se a mesma subdivisão feita anteriormente à OBT-2 na planilha de Excel, mas os resultados obtidos com o programa ARCCal-*plus* não foram os esperados.

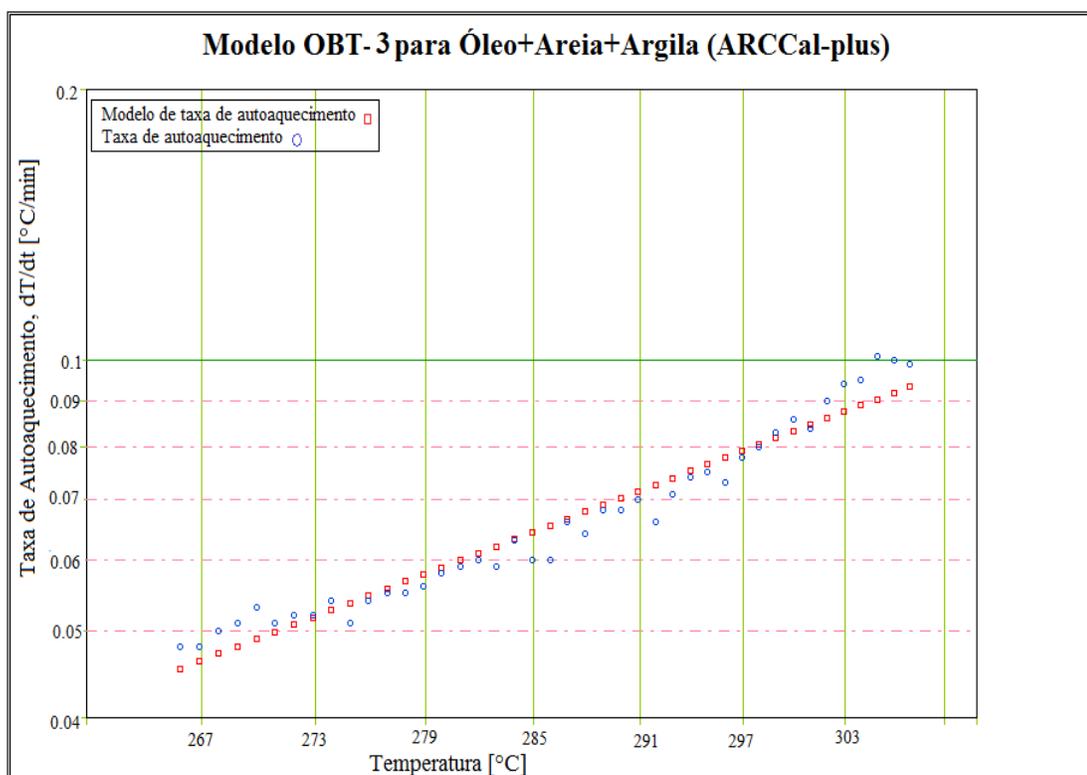


Figura 4- 49: Modelo para as reação OBT-3 pelo ARCCal-*plus* para óleo+areia+argila

A Figura 4-49 apresenta o modelo OBT-3, que se ajusta bem aos dados experimentais. Porém, o valor obtido para a constante pré exponencial se apresenta muito baixo, em relação ao observado na literatura. Isto devido a existir uma pequena dispersão dos dados.

4.5.1.2 OMT de Óleo, Areia e Argila

Para as reações de média temperatura na amostra de óleo+areia+argila, foram estabelecidos 5 modelos de cálculo, os quais estão ao longo do intervalo de temperatura de 306 a 450°C.

Na Tabela 4-23 se podem observar os resultados obtidos com a planilha de Excel e na Figura 4-50 se podem observar os modelos de ajuste aos dados experimentais.

Tabela 4- 23: Modelos para as reações OMT pelo Excel para óleo+areia +argila.

Reações	Faixa de Temp.	Eq. da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC_0^{n-1} , [1/s]	n
OMT -1	306,937-330,157	$\ln k^* = -121202 * \frac{1}{T} + 202,5$ $R^2 = 0,9158$	$1,01 * 10^6$	$8,80 * 10^{87}$	1,19
OMT -2	336,207-391,324	$\ln k^* = -9908,9 * \frac{1}{T} + 14,041$ $R^2 = 0,7716$	$8,24 * 10^4$	$1,25 * 10^6$	0,5
OMT -3	391,324-418,81	$\ln k^* = -7662,4 * \frac{1}{T} + 10,166$ $R^2 = 0,617$	$6,37 * 10^4$	$2,60 * 10^4$	0,15
OMT -4	418,81-440,259	$\ln k^* = -12972 * \frac{1}{T} + 17,513$ $R^2 = 0,7137$	$1,078 * 10^5$	$4,03 * 10^7$	0,15
OMT -5	440,259-450,421	$\ln k^* = -83381 * \frac{1}{T} + 116,17$ $R^2 = 0,9636$	$6,93 * 10^5$	$2,83 * 10^{50}$	0,57

Na Tabela 4-23 são apresentados os resultados obtidos a partir dos modelos identificados ao longo da curva OMT. Na OMT-1 se observa um fator exponencial da ordem da 10^{87} , este valor corresponde à zona transição que marca a mudança das OBT para as OMT. Nesta faixa de temperatura devem ocorrer quebras de ligações e apresenta com taxas de aquecimento altas. Nos testes anteriores os dados desta zona eram muito dispersos e não podiam ser ajustados a um modelo. Agora esta zona apresenta uma tendência que pode ser ajustada ou aproximada por um modelo. Este mesmo fenômeno acontece na OMT-5, onde também se tem um fator pré exponencial elevado, que neste caso mostra o fim das OMT e o começo das OAT.

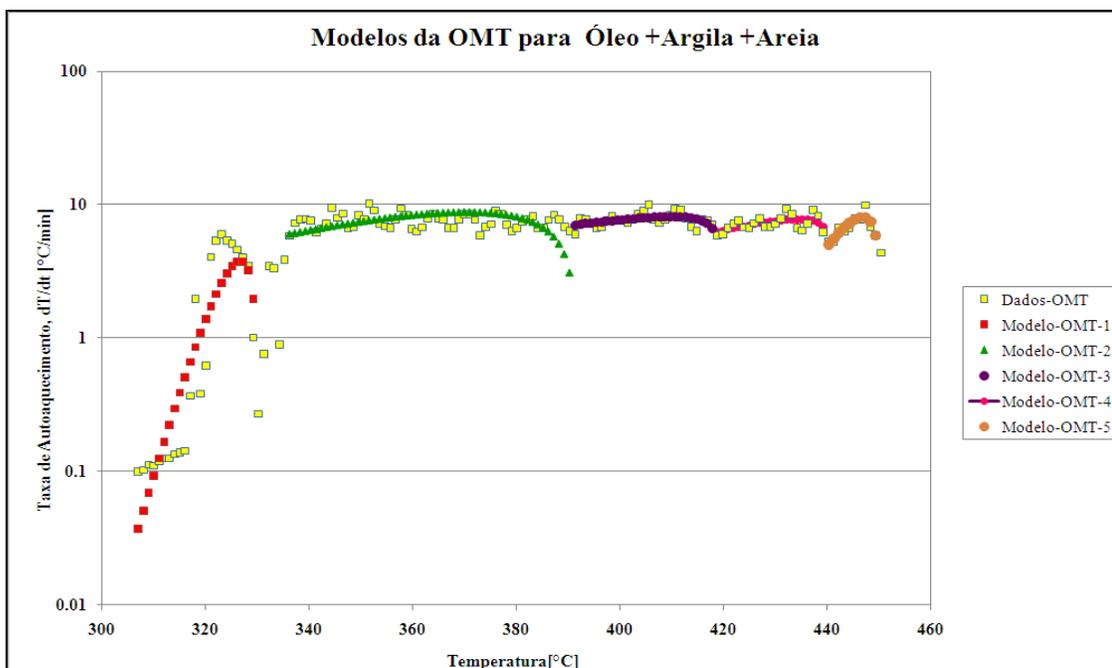


Figura 4- 50: Modelos para as reações OMT Excel para óleo + areia + argila.

A Figura 4-50 apresenta os modelos OMT calculados para o intervalo de temperatura 306 a 450 °C por médio da planilha de Excel.

A seguir apresentamos os resultados obtidos com o programa ARCCal-*plus* para os 5 modelos de OMT obtidos na análise dos dados experimentais para as reações de média temperatura. Estes resultados podem ser observados na Tabela 4-24 e os modelos correspondentes de ajuste estão nas Figuras 4-51 a 4-49.

Tabela 4- 24: Modelos para as reações OMT pelo ARCCal-*plus* para óleo + areia+ argila

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OMT -1	306,937-330,157	$1,008 \cdot 10^6$	$7,13 \cdot 10^{87}$	1,19
OMT-2	330,157-391,324	$8,49 \cdot 10^4$	$3,13 \cdot 10^6$	0,33
OMT-3	391,324-418,810	$6,56 \cdot 10^4$	$9,33 \cdot 10^4$	0,15
OMT-4	418,810-440,259	$1,078 \cdot 10^5$	$1,028 \cdot 10^8$	0,15
OMT-5	440,259-450,421	$6,93 \cdot 10^5$	$4,55 \cdot 10^{50}$	0,57

A Figura 4-51 apresenta o modelo de ajuste para a OMT-1. O ajuste pode ser considerado como uma boa aproximação do comportamento da reação nessa faixa de temperatura.

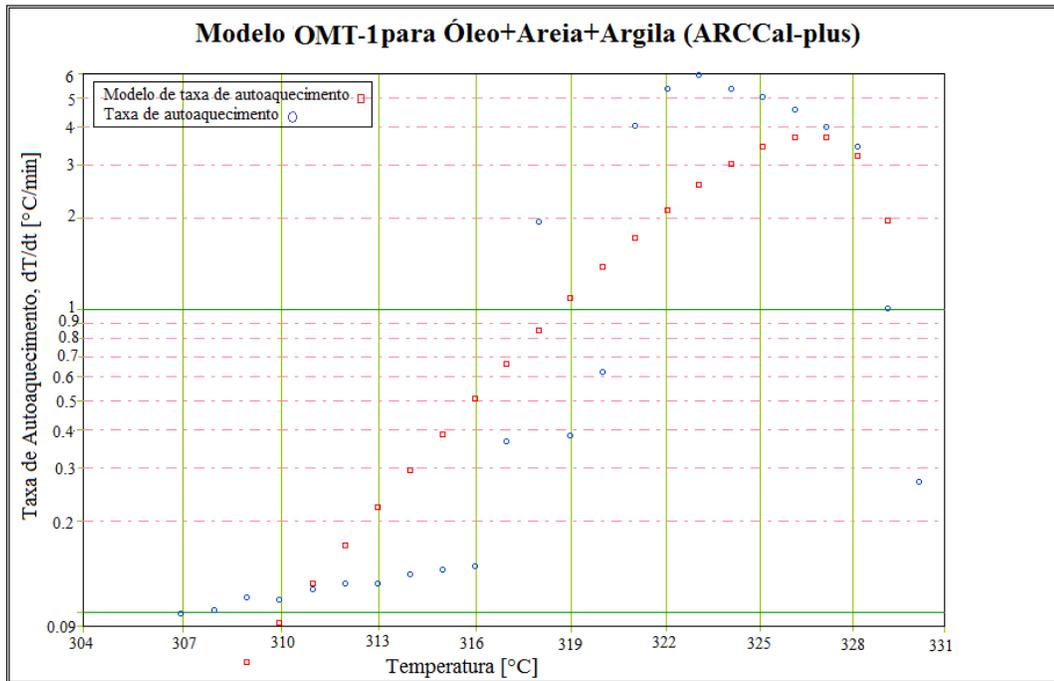


Figura 4- 51: Modelo para as reação OMT-1 pelo ARCCal-plus para óleo+areia+argila

Na Figura 4-52 se pode observar o modelo de ajuste para a OMT-2. Neste intervalo existem aproximadamente 9 pequenos submodelos de reações, mas se optou por simplificar seu comportamento num só modelo. Dado que estes submodelos correspondem a intervalos de temperatura pequenos e a fracionamento deste modelo complicaria a análise.

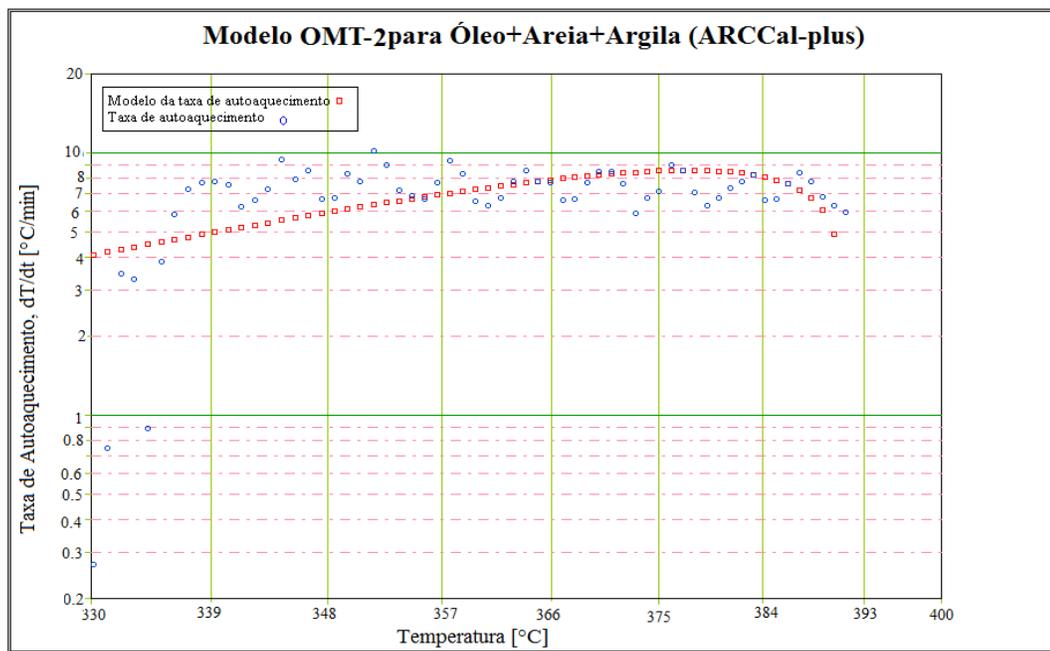


Figura 4- 52: Modelo para as reação OMT-2 pelo ARCCal-plus para óleo+areia+argila.

A Figura 4-53 dispõe o modelo OMT-3, que semelhantemente ao caso anterior teve o comportamento das reações simplificado para um só. Este modelo pode ser considerado como o comportamento médio de todas as reações que estão nessa faixa de temperatura.

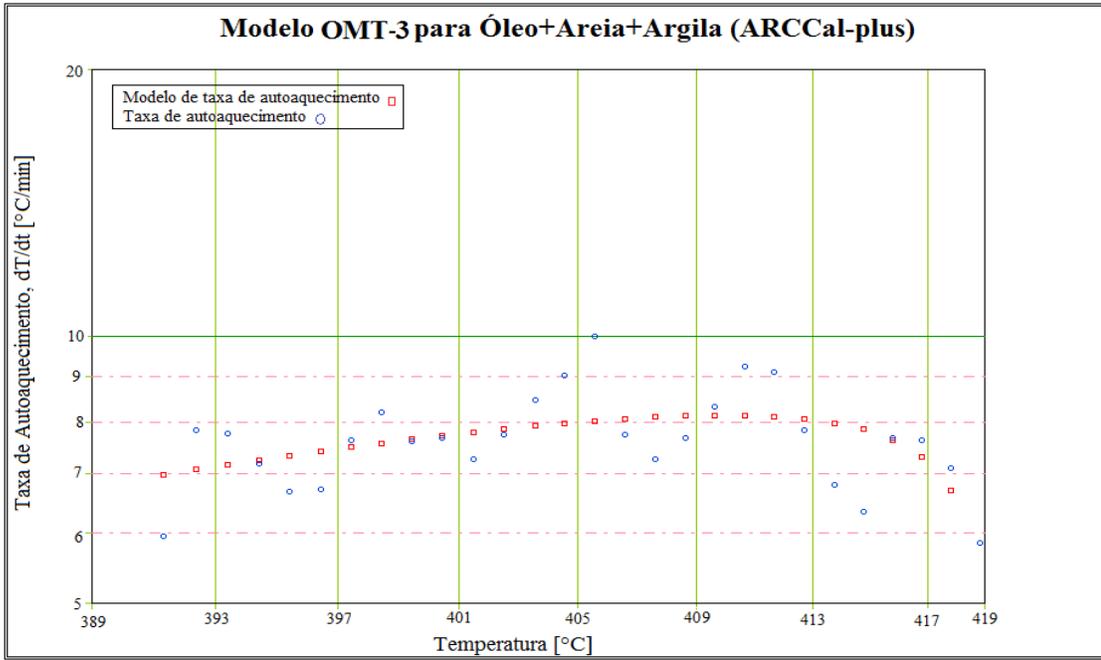


Figura 4- 53: Modelo para as reação OMT-3 pelo ARCCal-plus para óleo+areia+argila.

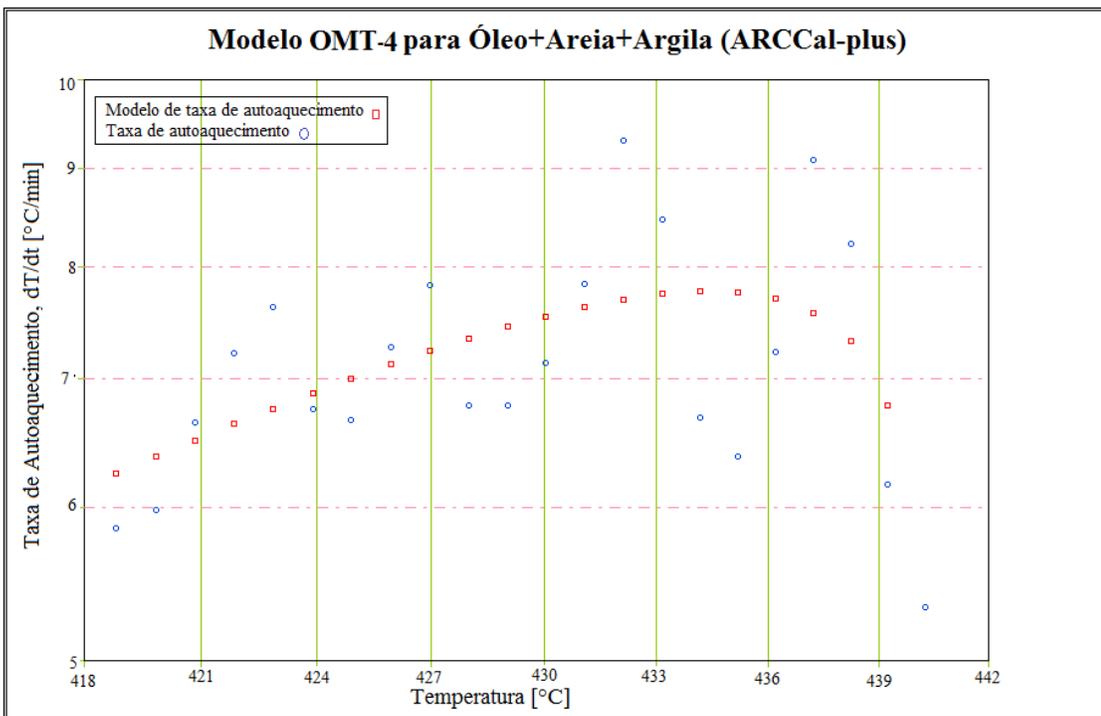


Figura 4- 54: Modelo para as reação OMT-4 pelo ARCCal-plus para óleo+areia+argila.

Na Figura 4-54 se pode observar o modelo de ajuste OMT-4. Os dados experimentais neste intervalo de temperatura estão mais dispersos que nos outros casos.

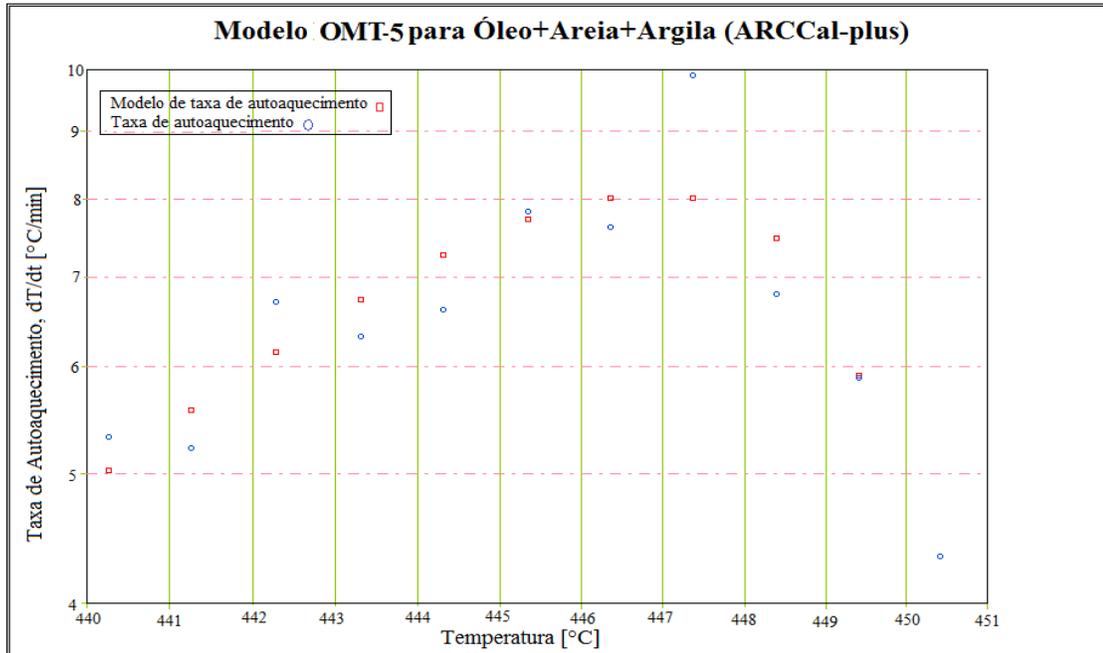


Figura 4- 55: Modelo para as reação OMT-5 pelo ARCCal-*plus* para óleo+areia+argila.

Na Figura 4-55 se pode observar uma boa concordância dos dados experimentais, que permite considerar o modelo OMT-5 como uma boa aproximação do comportamento da taxa de autoaquecimento neste intervalo de temperatura.

4.5.1.3 OAT de Óleo, Areia e Argila

Para as reações de alta temperatura na amostra de óleo+areia+argila foram estabelecidos 4 modelos ao longo do intervalo de temperatura de 450°C a 550°C.

A Tabela 4-25 resume os resultados obtidos com a planilha de Excel e a Figura 4-56 dispõe os ajustes dos modelos aos dados experimentais.

Tabela 4- 25: Modelos para as reações OAT pelo Excel para óleo+areia +argila.

Reações	Faixa de Temp.	Eq. da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC_0^{n-1} , [1/s]	n
OAT -1	450,421-463,621	$\ln k^* = -40253 \cdot \frac{1}{T} + 54,51$ $R^2 = 0,8739$	$3,35 \cdot 10^5$	$4,71 \cdot 10^{23}$	0,25
OAT -2	463,621-485,018	$\ln k^* = -23234 \cdot \frac{1}{T} + 29,955$ $R^2 = 0,7178$	$1,93 \cdot 10^5$	$1,02 \cdot 10^{13}$	0,14
OAT -3	485,018-501,336	$\ln k^* = -34341 \cdot \frac{1}{T} + 44,27$ $R^2 = 0,8303$	$2,86 \cdot 10^5$	$1,46 \cdot 10^{19}$	0,25
OAT -4	501,336-549,225	$\ln k^* = -8022,1 \cdot \frac{1}{T} + 8,2534$ $R^2 = 0,6223$	$6,67 \cdot 10^4$	$3,84 \cdot 10^3$	0,11

De todos os modelos calculados para as reações de alta temperatura, o modelo OAT -4 é o que tem o valor do fator pré exponencial menor, se comparado aos parâmetros equivalente obtidos para os outros modelos das reações OAT. Isto é devido à dispersão dos dados no intervalo da OAT-4, que é maior do que os observados nos outros intervalos.

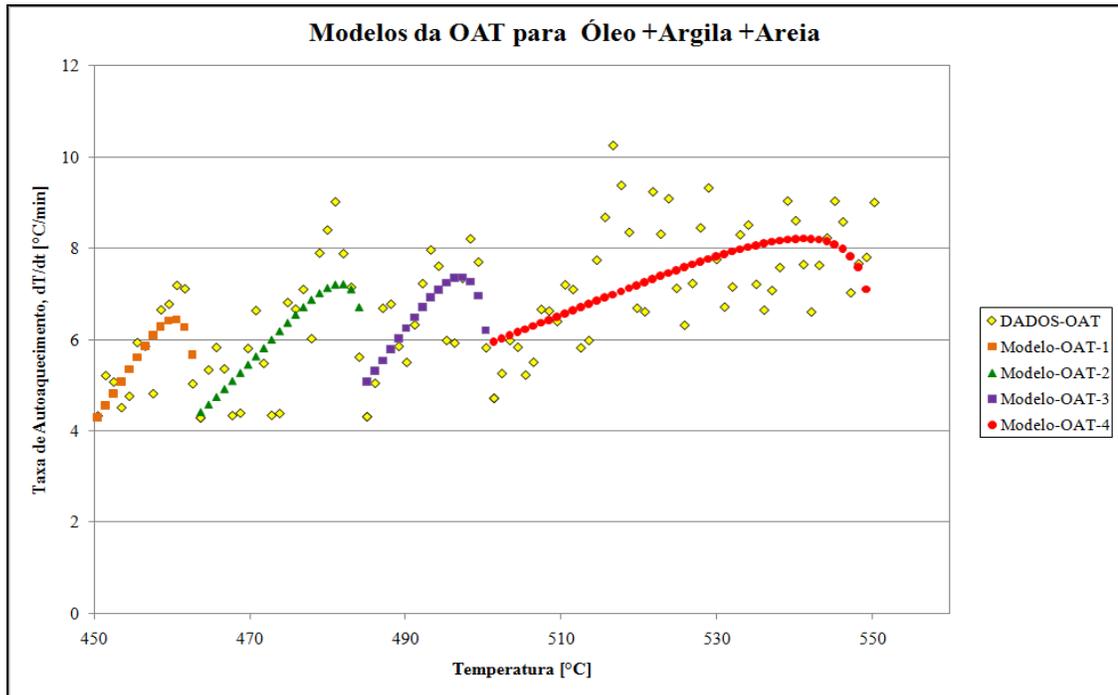


Figura 4- 56: Modelos para as reações OAT pelo Excel para óleo +areia + argila.

A Figura 4-56 apresenta os ajustes dos modelos para as reações OAT. Como já mencionado, o intervalo da OAT-4 mostra a maior dispersão dos dados e o modelo calculado não se ajusta muito bem ao comportamento nesta faixa de temperatura.

A seguir são apresentados os resultados obtidos com o programa ARCCal-*plus* para os 4 modelos de OAT obtidos na análise dos dados experimentais para as reações de alta temperatura. Os resultados podem ser observados na Tabela 4-26 e os ajustes dos modelos nas Figuras 4-57 a 4-60.

Tabela 4- 26: Modelos para as reações OAT pelo ARCCal-*plus* para óleo +areia+ argila.

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OAT -1	450,421-463,621	$3,35 \cdot 10^5$	$1,076 \cdot 10^{24}$	0,25
OAT -2	463,621-485,018	$1,93 \cdot 10^5$	$2,63 \cdot 10^{13}$	0,14
OAT -3	485,018-501,336	$2,86 \cdot 10^5$	$3,33 \cdot 10^{19}$	0,25
OAT -4	501,336-549,225	$6,67 \cdot 10^4$	$1,02 \cdot 10^4$	0,11

Os parâmetros obtidos com o programa ARCCal-*plus* são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos anteriormente com a planilha Excel. Também se pode observar que o ajuste do modelo OAT-4, apesar de não ser perfeito, pode ser considerado como uma média do comportamento de todas as reações presentes nesse intervalo, dado que existe muita dispersão dos dados experimentais.

A Figura 4-57 apresenta o modelo de ajuste OAT-1, onde se observa que o a curva de ajuste passa pelo meio dos dados experimentais.

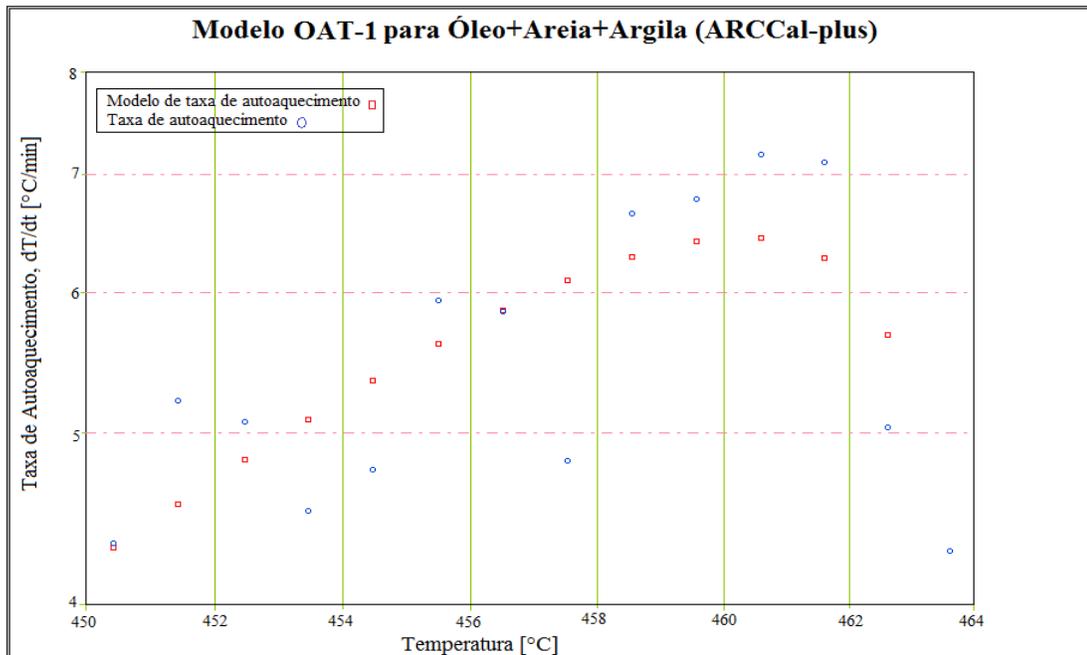


Figura 4- 57: Modelo para as reação OAT-1 ARCCal-plus para óleo+areia+argila.

A Figura 4-58 mostra o modelo de ajuste para o intervalo de temperatura do modelo OAT-2, onde se pode observar que como no caso da OAT-1 o modelo de ajuste passa por meio dos dados experimentais, com inclinação média.

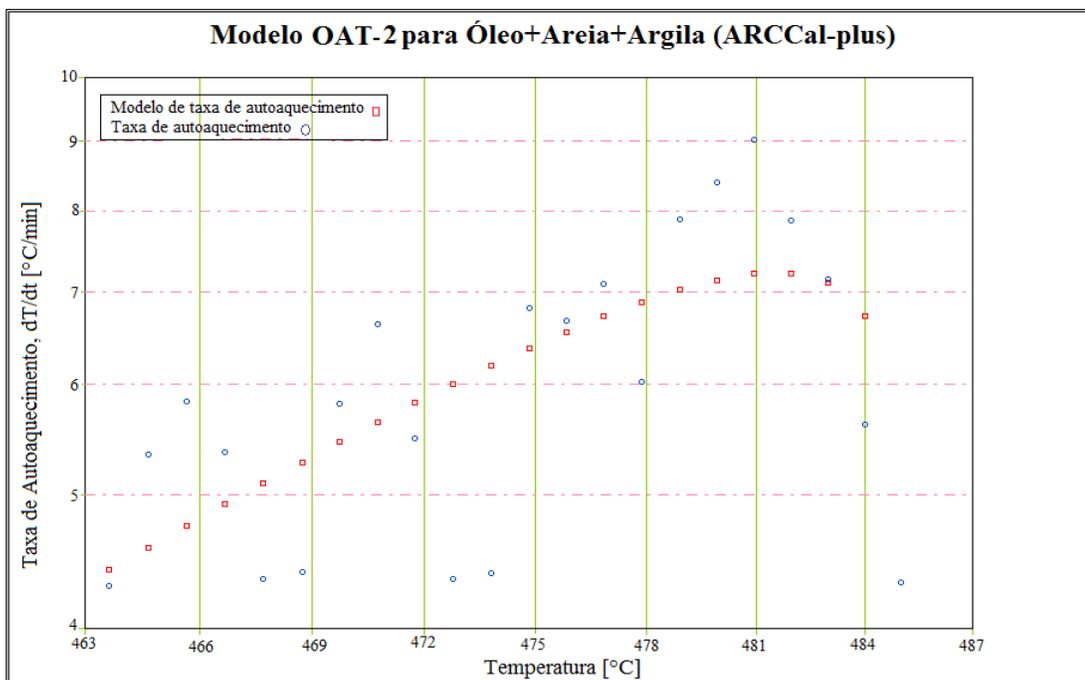


Figura 4- 58: Modelo para as reação OAT-2 pelo ARCCal-plus para óleo+areia+argila.

Nas Figuras 4-59 e 4-60 se apresentam os modelos de ajuste da OAT-3 e OAT-4 respectivamente.

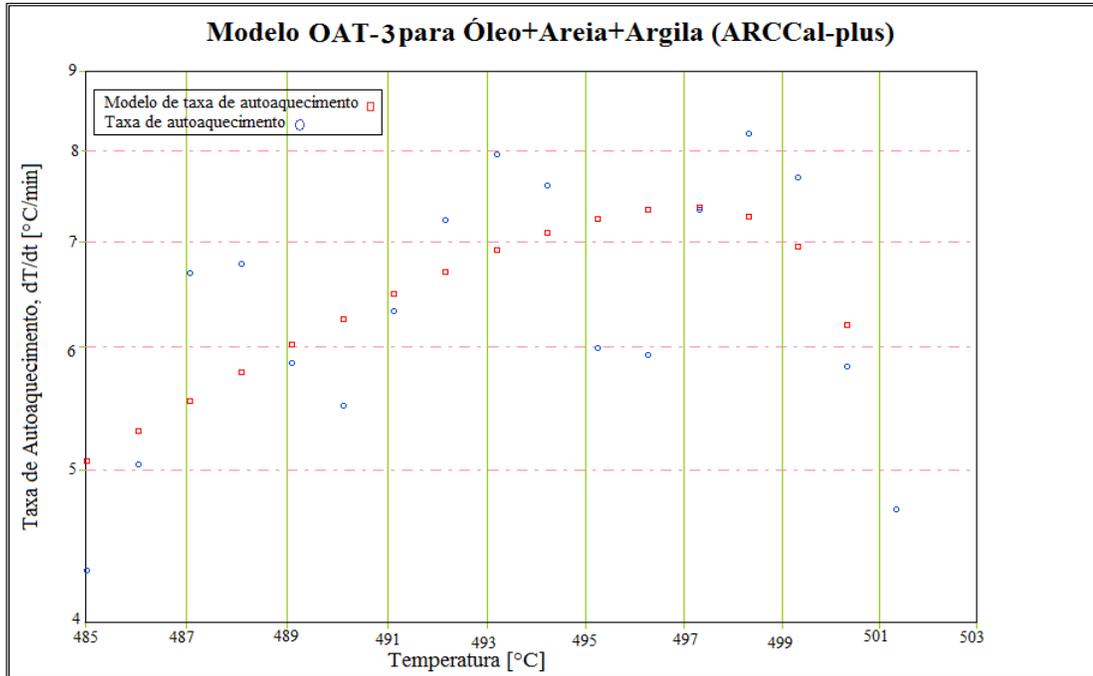


Figura 4- 59: Modelo para as reação OAT-3 pelo ARCCal-plus para óleo+areia+argila.

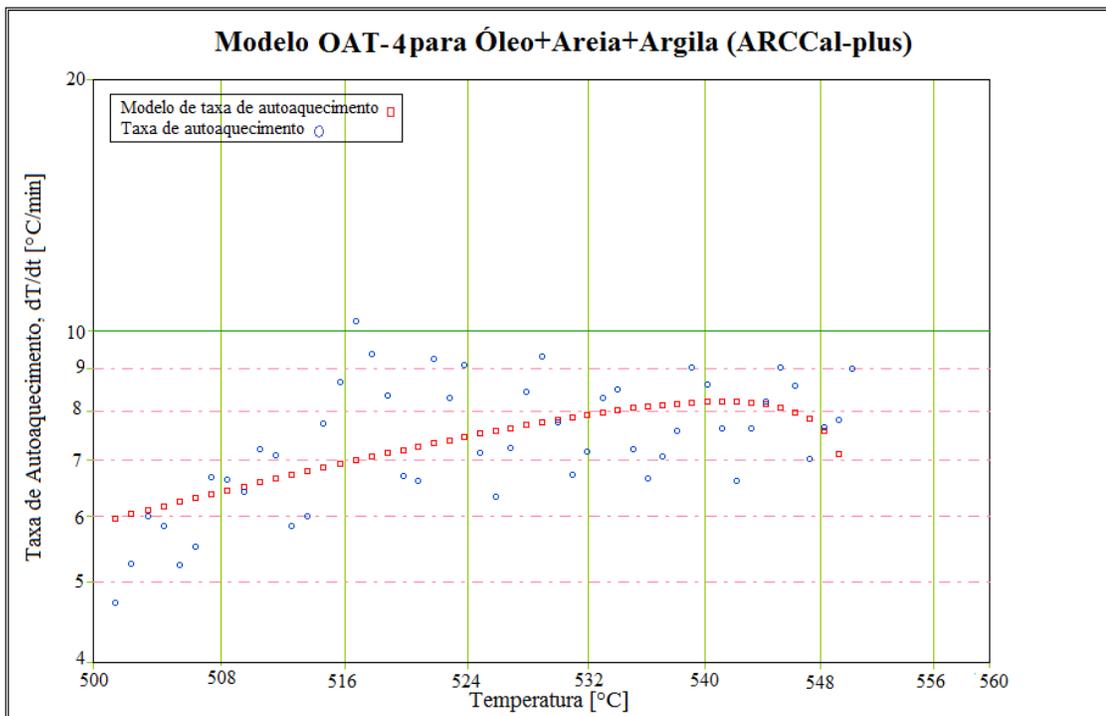


Figura 4- 60: Modelo para as reação OAT-4 pelo ARCCal-plus para óleo+areia+argila.

4.6 Análise dos Resultados do Teste com Asfaltenos e Argila (Teste-5)

A Figura 4-61 apresenta os resultados obtidos para a combustão dos asfaltenos que são a fração mais pesada do óleo. O teste foi realizado como uma mistura de asfalto e argila na proporção mássica de 1:3. Vale informar que as quantidades envolvidas na mistura foram de 2 g de asfalto e de 6 g de argila. Nesta Figura 4-61 se podem observar 5 passos iniciais uniformes de HWS. Mas, o sexto e o sétimo passos são muito longos, com o sétimo passo durando aproximadamente 600 minutos. Isto provavelmente se deve à presença de instabilidades no sistema, que evitam que o sistema se mantenha isotérmico nesses passos de temperatura.

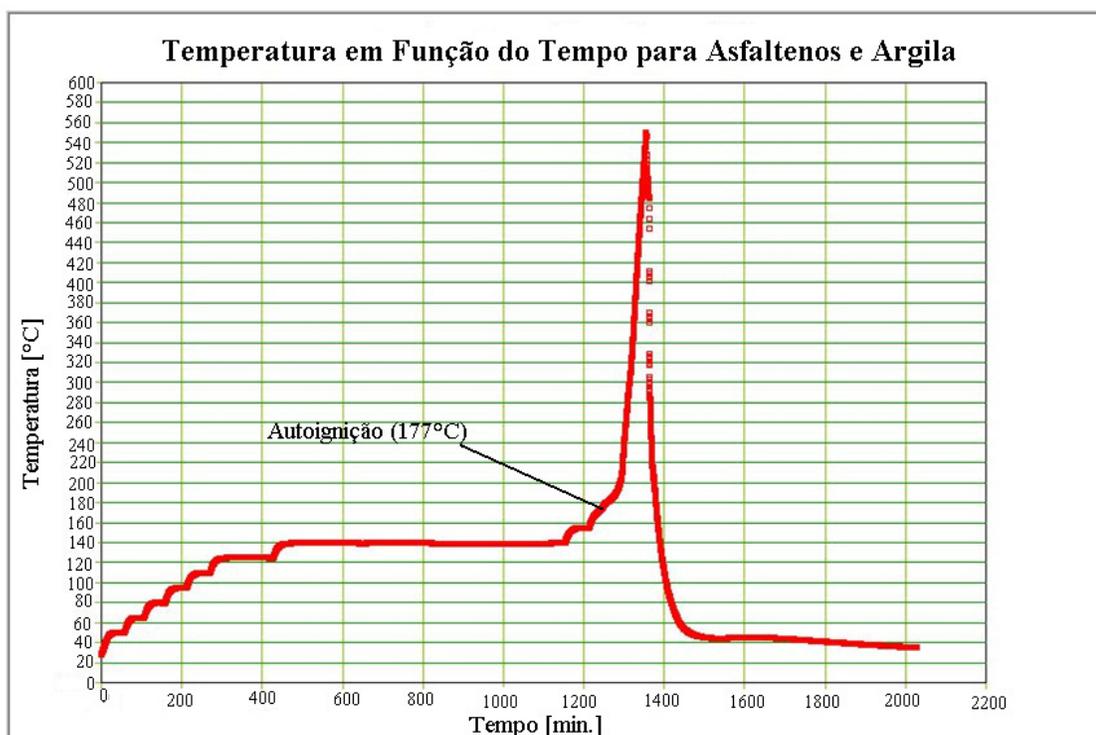


Figura 4- 61: Temperatura em função do tempo para asfaltenos (25%) e argila (75%) em 20 bar.

Também se pode observar que a temperatura de 177°C representa o ponto de autoignição, valor um pouco maior do que aquele obtido no teste com a mistura óleo/argila. Uma vez iniciado o modo exotérmico, este não termina até que a temperatura alcance 550 °C, que é a temperatura máxima fixada para o teste. A reação dos asfaltenos com argila é muito rápida, uma vez que o teste só demora 150 min. para chegar à temperatura final. Pela inclinação da curva no intervalo de 177 a 550 °C, se pode concluir que as taxas de autoaquecimento são muito altas.

A Figura 4-62 apresenta as taxas de autoaquecimento em função da temperatura para o teste de asfaltos e argila. Na temperatura de 320 °C se pode observar uma zona de transição, que representa a mudança de regime de reação. Também na Figura podem-se observar os diferentes intervalos das reações de oxidação presentes. As OBT têm um intervalo de 177 a 300°C, as OMT estão presentes no intervalo de 300 a 481 ° C e por último as reações OAT. Também se pode observar que a partir dos 220 °C existe mais dispersão dos dados, mas podem ser agrupados em modelos devido à tendência que seguem.

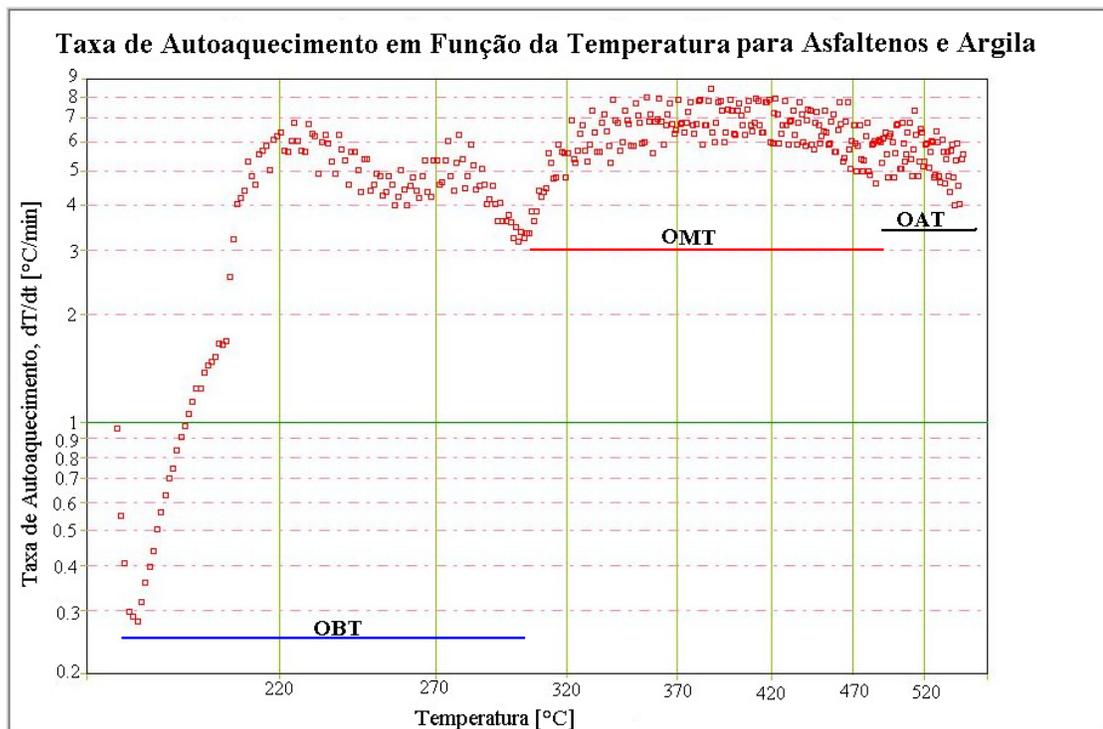


Figura 4- 62: Taxa de autoaquecimento em função da temperatura para asfaltos (25%) e argila (75%) em 20 bar

4.6.1 Parâmetros Cinéticos

Comparando as curvas da taxa de autoaquecimento do teste de óleo com argila e o teste de asfalto com argila se pode observar que, ao se ter um só tipo de amostra, a identificação dos diferentes tipos de reações de oxidação é mais simples, do que ter uma mistura complexa como é o óleo. Isto não quer dizer que os asfaltos sejam uma substância simples, mas sua análise não será tão complexa como no caso do óleo. Assim, a quantidade de modelos de ajuste diminuiu para o caso dos asfaltos.

4.6.1.1 OBT para Asfaltenos e Argila

As reações de baixa temperatura estão presentes no intervalo de temperatura de 182 a 300 °C. Eliminaram-se os pontos de 177 ate 181 °C porque ao apresentar um intervalo tão pequeno de temperatura que o modelo ajuste calculado a partir destes dados não seria muito representativo para ser incluído. Encontrar as tendências das OBT não foi difícil, como se pode observar na Figura 4-62, se pode observar a presença de 3 modelos para as reações de baixa temperatura.

Na Tabela 4-27 se podem observar os resultados obtidos com a planilha do Excel e na Figura 4-63 se podem observar os modelos de ajuste aos dados experimentais.

Tabela 4- 27: Modelos para as reações OBT pelo Excel para asfaltenos e argila.

Reações	Faixa de Temp.	Eq. da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	$AC_0^{n-1}, [1/s]$	n
OBT -1	182,067-204,168	$\ln k^* = -27886 * \frac{1}{T} + 56,84$ $R^2 = 0,7518$	$1,96 * 10^5$	$4,08 * 10^{20}$	0,21
OBT-2	208,202-255,953	$\ln k^* = -6204,5 * \frac{1}{T} + 10,542$ $R^2 = 0,8169$	$5,16 * 10^4$	$3,79 * 10^4$	0,46
OBT -3	255,953-300,534	$\ln k^* = -7857,5 * \frac{1}{T} + 12,449$ $R^2 = 0,8406$	$6,53 * 10^4$	$2,55 * 10^5$	0,5

Como se pode observar a OBT-1 na Figura 4-63, o ajuste do modelo aos dados experimentais é muito bom e também os valores dos parâmetros estão dentro da ordem de grandeza que se esperava para este tipo de reação. Mas os ajustes da OBT-2 e OBT-3, devido à dispersão dos dados, só seguem a tendência média dos dados experimentais. Também observamos que os valores da constante pré exponencial são altamente afetados pela qualidade de ajuste dos modelo aos dados do teste, é assim que, devido a esse efeito da dispersão dos dados, não se obtiveram valores da ordem de grandeza que se observa na OBT-1.

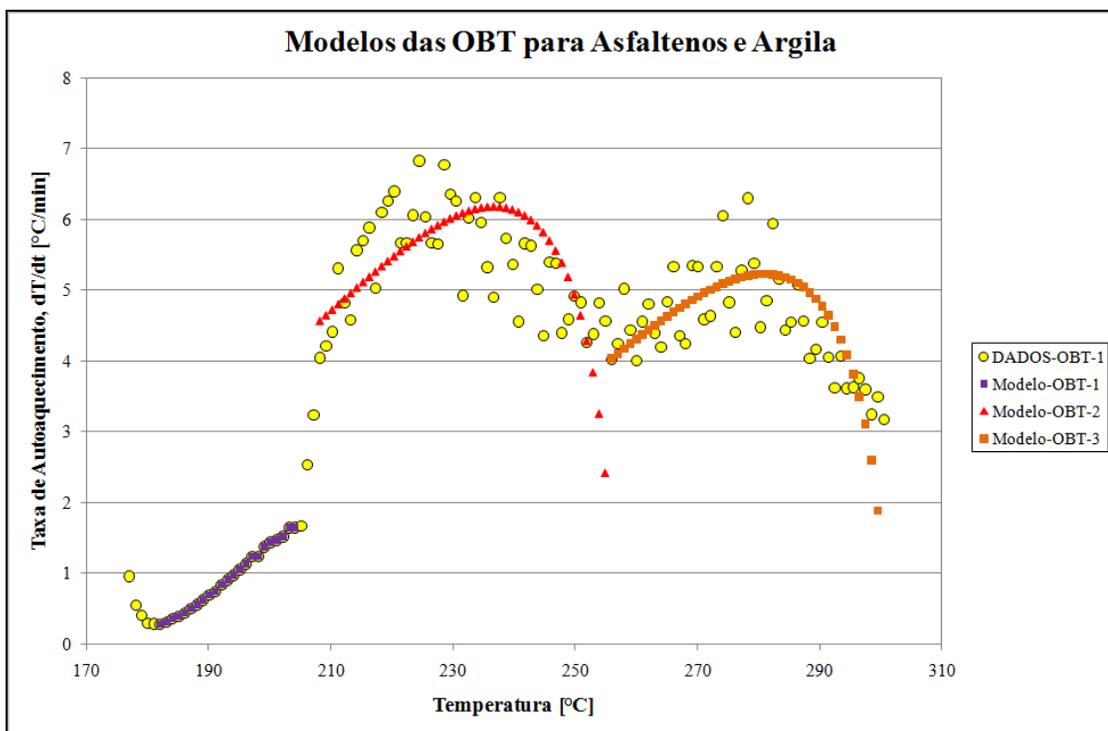


Figura 4- 63: Modelos para as reações OBT pelo Excel para asfaltenos e argila

Também, para poder obter um melhor modelo de ajuste na análise da OBT-2, não foram considerados os pontos de 204 a 207 °C. .

A seguir são apresentados os resultados obtidos com o programa ARCCal-*plus* para os 3 modelos da OBT, obtidos da análise dos dados experimentais para as reações de baixa temperatura. Os mesmos podem ser observados na Tabela 4-28 e os ajustes dos modelos nas Figuras 4-64 a 4-66.

Tabela 4- 28: Modelos para as reações OBT pelo ARCCal-*plus* para asfaltenos e argila.

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OBT-1	182,067-204,168	$1,96 \cdot 10^3$	$3,81 \cdot 10^{20}$	0,21
OBT-2	204,168-255,953	$5,21 \cdot 10^4$	$3,30 \cdot 10^4$	0,35
OBT-3	255,953-300,534	$2,22 \cdot 10^4$	14,8	0,22

Para a análise da OBT-2 por meio do ARCCal-*plus* não foi desconsiderado nenhum ponto experimental. Como se pode observar, os valores dos parâmetros cinéticos têm quase a mesma

ordem de grandeza dos obtidos com a planilha de Excel. Mas, para o caso da OBT-3, se obtiveram melhores resultados com a planilha de Excel do que com o programa ARCCal-*plus*.

Na Figura 4-64 se pode observar o modelo calculado com o programa ARCCal-*plus* para o teste de asfaltenos e argila. O ajuste do modelo aos dados experimentais é muito bom.

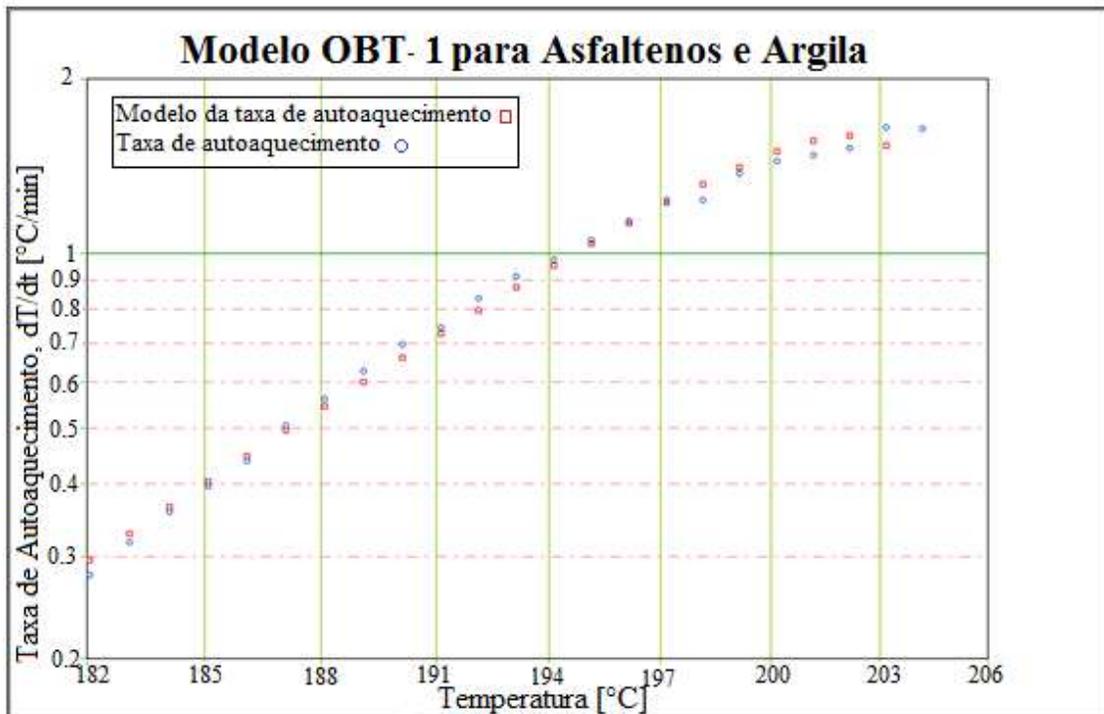


Figura 4- 64: Modelo para as reação OBT-1 pelo ARCCal-*plus* para asfaltenos e argila.

A Figura 4-65 apresenta o ajuste do modelo OBT-2 aos dados experimentais. Observou-se que não é um ajuste tão bom como na primeira OBT. Provavelmente fracionando este modelo em mais partes melhoraria a análise, como aconteceu com a OBT-2 no teste de óleo+argila+areia, mas isso complicaria a simulação posterior destes dados.

A Figura 4-66 apresenta o ajuste do modelo OBT-3. Devido à dispersão de seus dados a constante pré exponencial não tem a ordem de grandeza esperada para este tipo de reação. Mas o modelo pode ser considerado uma boa representação da tendência da maioria dos dados experimentais.

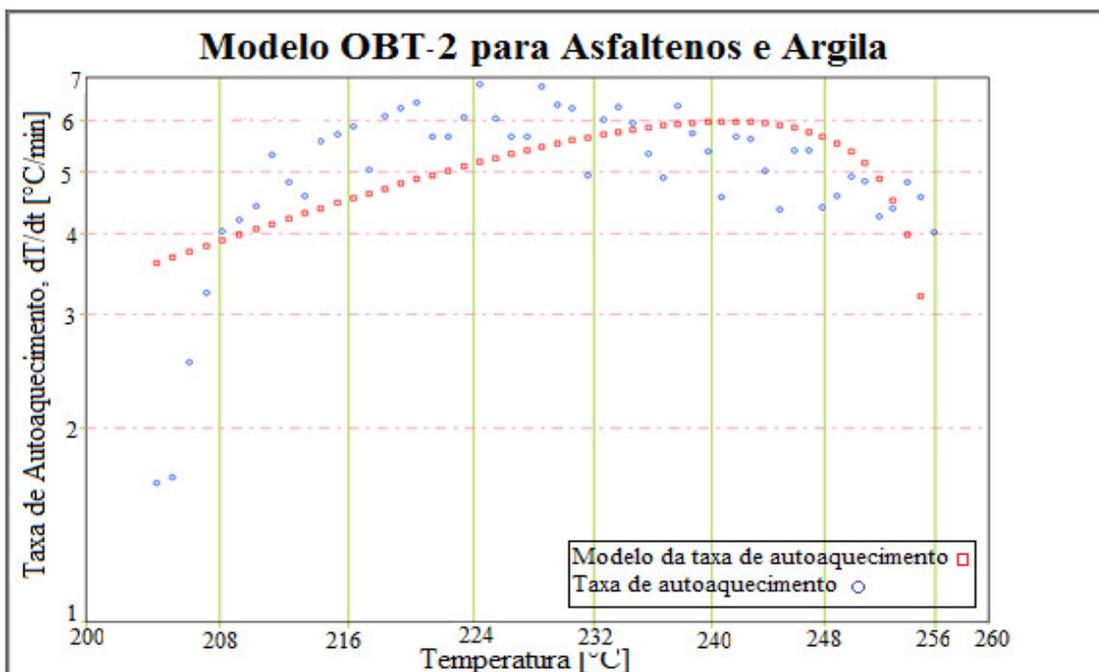


Figura 4- 65: Modelo para as reação OBT-2 pelo ARCCal-plus para asfaltenos e argila.

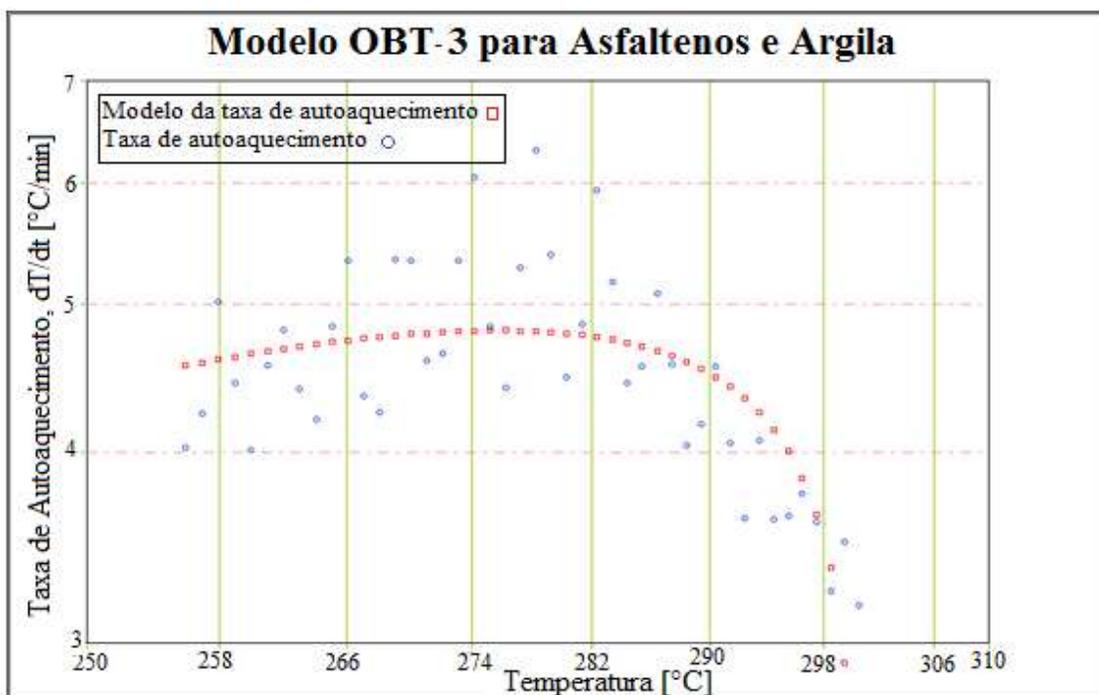


Figura 4- 66: Modelo para as reação OBT-3 pelo ARCCal-plus para asfaltenos e argila.

4.6.1.2 OMT para Asfaltenos e Argila

As reações de média temperatura estão presentes no intervalo de temperatura de 300 a 481 °C. Encontrar as tendências das OMT foi difícil. Como se pode observar na Figura 4-62, há uma grande dispersão dos dados experimentais. Também olhando de forma macro percebe-se que só existe um modelo neste intervalo de temperatura. Mas, fazendo-se uma análise mais rigorosa, se observa que na temperatura de 319 °C existe uma queda da taxa de aquecimento, para logo a seguir aumentar de novo. Portanto, são identificados 2 modelos de análise para os dados experimentais das OMT.

Na Tabela 4-29 se podem observar os resultados obtidos com a planilha do Excel e na Figura 4-67 se podem observar os ajustes dos modelos aos dados experimentais.

Tabela 4- 29: Modelos para as reações OMT pelo Excel para asfaltenos e argila.

Reações	Faixa de Temp.	Eq. da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	$AC_0^{n-1}, [1/s]$	n
OMT -1	300,534-319,712	$\ln k^* = -12798 \cdot \frac{1}{T} + 20,48$ $R^2 = 0,9183$	$1,064 \cdot 10^5$	$7,84 \cdot 10^8$	0,02
OMT -2	319,712-481,452	$\ln k^* = -2328,6 \cdot \frac{1}{T} + 0,5679$ $R^2 = 0,7499$	$1,94 \cdot 10^4$	1,76	0,3

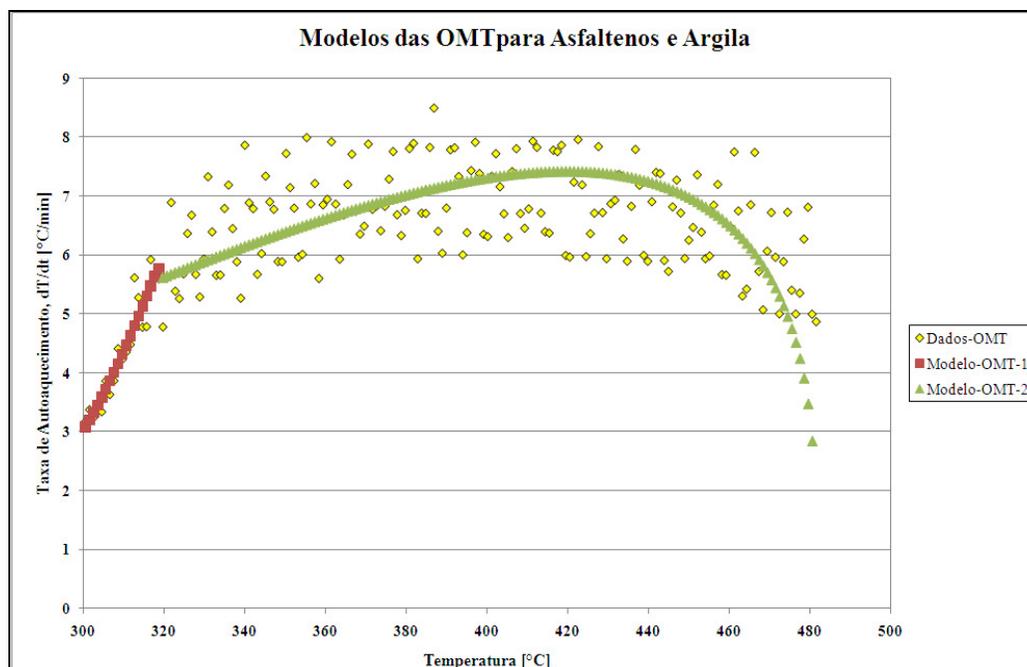


Figura 4- 67: Modelos para as reações OMT pelo Excel para asfaltenos e argila.

Como se pode observar na Tabela 4-29 e na Figura 4-67 o ajuste da OMT-1 é melhor do que o da OMT-2, dada a maior dispersão dos dados no intervalo do segundo modelo. A constante pré exponencial para o modelo OMT-2 é muito baixa e neste caso não pode ser feito o fracionamento para mais modelos. Porque os dados só mostram uma tendência e não apresentam nenhuma diminuição significativa em suas taxas, que possa indicar uma mudança no comportamento da reação.

A seguir são apresentados os resultados obtidos com o programa ARCCal-*plus* para os 2 modelos da OMT, obtidos na análise dos dados experimentais para as reações de média temperatura, que podem ser observados na Tabela 4-30 e os ajustes dos modelos nas Figuras 4-68 e 4-69.

Tabela 4- 30: Modelos para as reações OMT pelo ARCCal-*plus* para asfaltenos e argila.

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OMT -1	300,534-319,712	$1,064 \cdot 10^5$	$7,18 \cdot 10^8$	0,02
OMT-2	319,712-481,452	$6,30 \cdot 10^3$	$1,28 \cdot 10^{-1}$	0,1

Os resultados obtidos com o programa ARCCal-*plus* para o modelo OMT-2 são menores do que os calculados na planilha Excel.

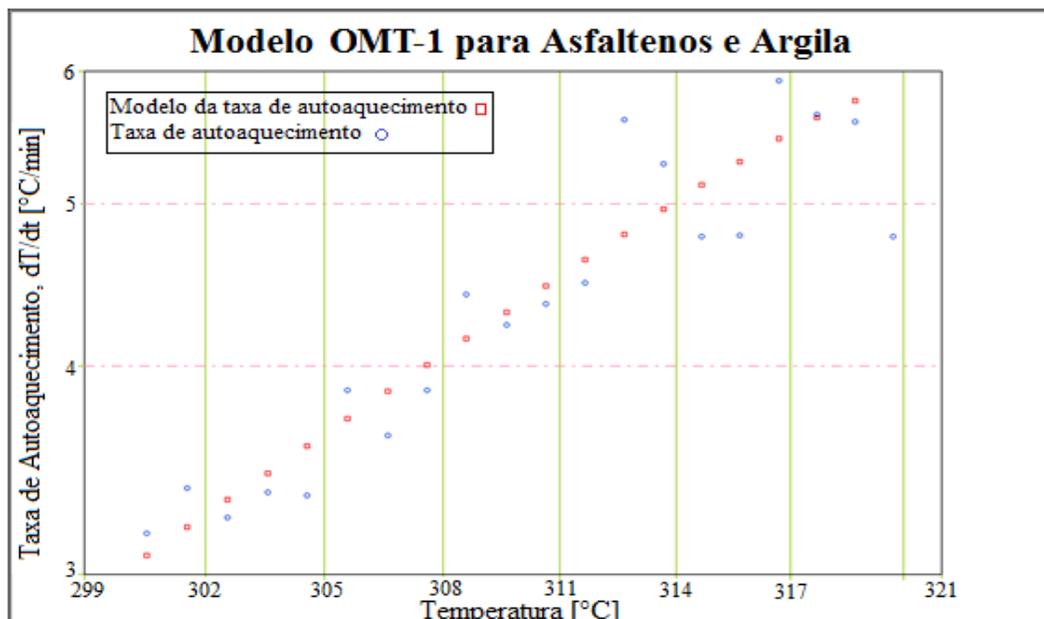


Figura 4- 68: Modelo para as reação OMT-1 pelo ARCCal-*plus* para asfaltenos e argila.

Na Figura 4-68 se apresenta o modelo de ajuste para o modelo OMT-1. Como se pode observar, o modelo se ajusta bastante bem aos dados experimentais, apesar de ter alguns pontos dispersos.

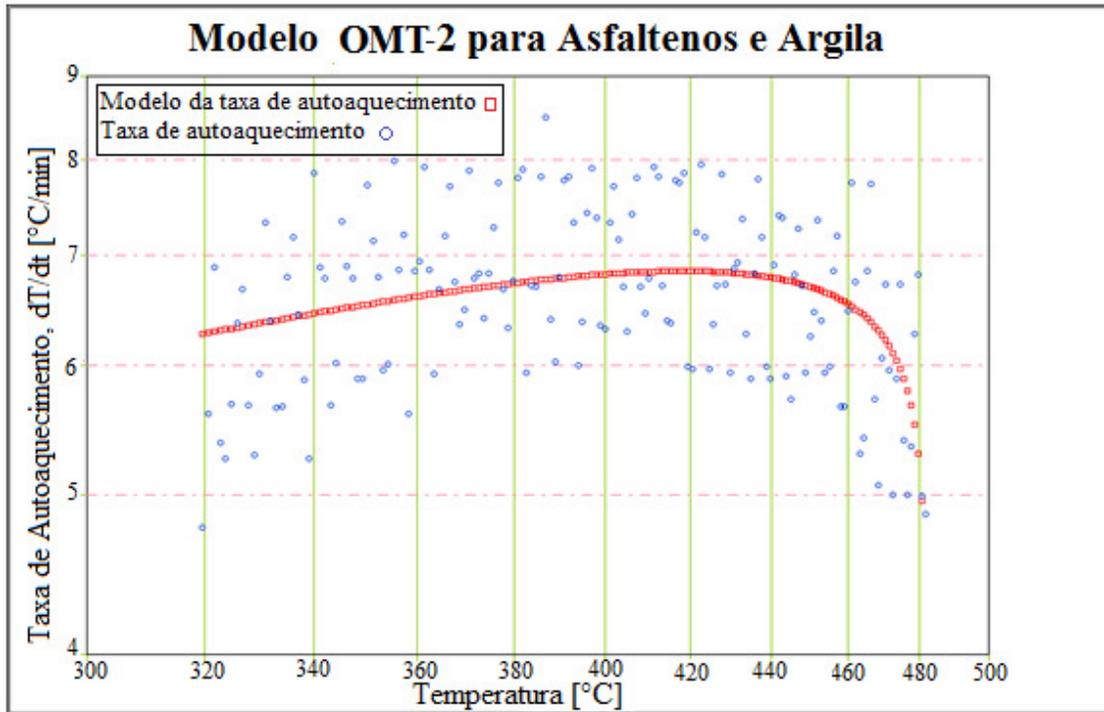


Figura 4- 69: Modelo para as reação OMT-2 pelo ARCCal-plus para asfaltenos e argila.

A Figura 4-69 mostra o modelo OMT-2. Como já foi comentado anteriormente, os dados nesta faixa de temperatura estão muito dispersos e o modelo matemático de cálculo é afetado por este fenômeno, razão pela qual não é possível achar o valor correto das constantes cinéticas. Para melhorar o ajuste poderíamos eliminar os pontos mais dispersos e assim simplificar a análise.

4.6.1.3 OAT para Asfaltenos e Argila

As reações de alta temperatura estão presentes no intervalo de temperatura de 481 a 550°C. Semelhantemente ao intervalo de temperatura das OMT, nesta ultima faixa existe muita dispersão dos dados. Para a análise se identificou um só modelo, que segue a tendência da maioria dos dados experimentais.

Na Tabela 4-31 se podem observar os resultados obtidos com a planilha do Excel e na Figura 4-70 se podem observar os ajustes dos modelos aos dados experimentais.

Tabela 4- 31: Modelos para as reações OAT pelo Excel para asfaltenos e argila.

Reações	Faixa de Temp.	Eq. da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC ₀ ⁿ⁻¹ , [1/s]	n
OAT	481,452-549,552	$\ln k^* = -8776,8 \cdot \frac{1}{T} + 9,0174$ $R^2 = 0,7081$	$7,30 \cdot 10^4$	$8,25 \cdot 10^3$	0,4

O modelo para as reações OAT não se ajusta perfeitamente aos dados experimentais, como se pode observar na Figura 4-70. Mas segue a tendência da maioria dos pontos, assim, o valor das constantes cinéticas pode ser considerado como uma boa aproximação. Em especial os valores da ordem de reação e a energia de ativação são da grandeza esperada para este tipo de reação.

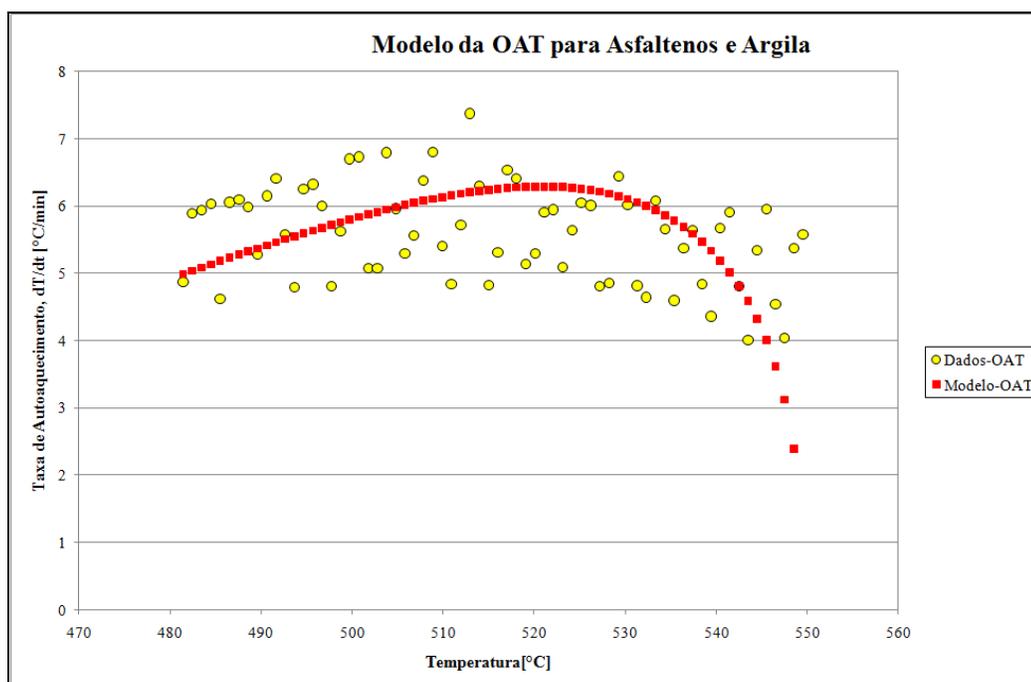


Figura 4- 70: Modelos para as reações OAT pelo Excel para asfaltenos e argila.

Os resultados obtidos com o programa ARCCal-plus para o modelo da OAT são apresentados na Tabela 4-32 e o ajuste do modelo na Figura 4-71.

Tabela 4- 32: Modelo para a reação OAT pelo ARCCal-plus para asfaltenos e argila.

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OAT-1	481,452-549,552	961,225	$9,18 \cdot 10^{-2}$	0,06

Comparando os resultados obtidos com o programa ARCCal-plus com os da planilha Excel se pode dizer que o modelo da planilha está melhor ajustado ao comportamento dos dados experimentais. Os valores dos parâmetros cinéticos calculados com o ARCCal-plus são muito menores do que os obtidos com o Excel.

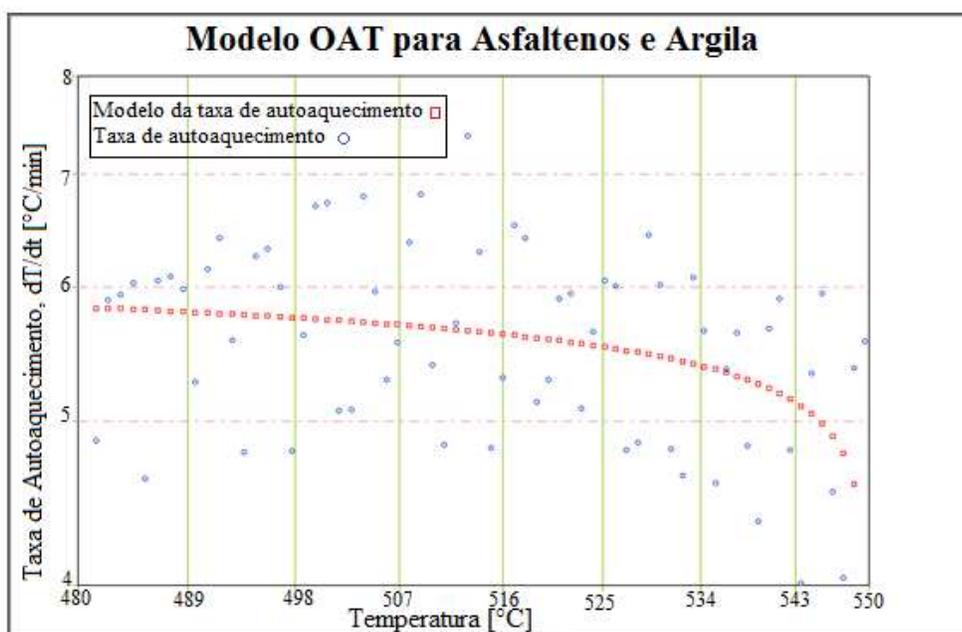


Figura 4- 71: Modelo para a reação OAT pelo ARCCal-plus para asfaltenos e argila.

Na Figura 4-71 se apresenta o modelo de ajuste da OAT obtido com o programa ARCCal-plus.

4.7 Análise dos Resultados do Teste com Maltenos e Argila (Teste-6)

A Figura 4-72 apresenta os resultados obtidos para a combustão dos maltenos que é a mistura de saturados, aromáticos e resinas. O teste foi realizado como uma mistura de maltenos e argila na proporção mássica de 1:3. Vale informar que as quantidades envolvidas na mistura foram de 2 g de malteno e de 6 g de argila. Na curva se podem observar 8 passos uniformes de HSW. Mas, o nono passo não é completado porque se detecta o início das reações exotérmicas numa temperatura de 171 °C, ponto conhecido como de temperatura de autoignição.

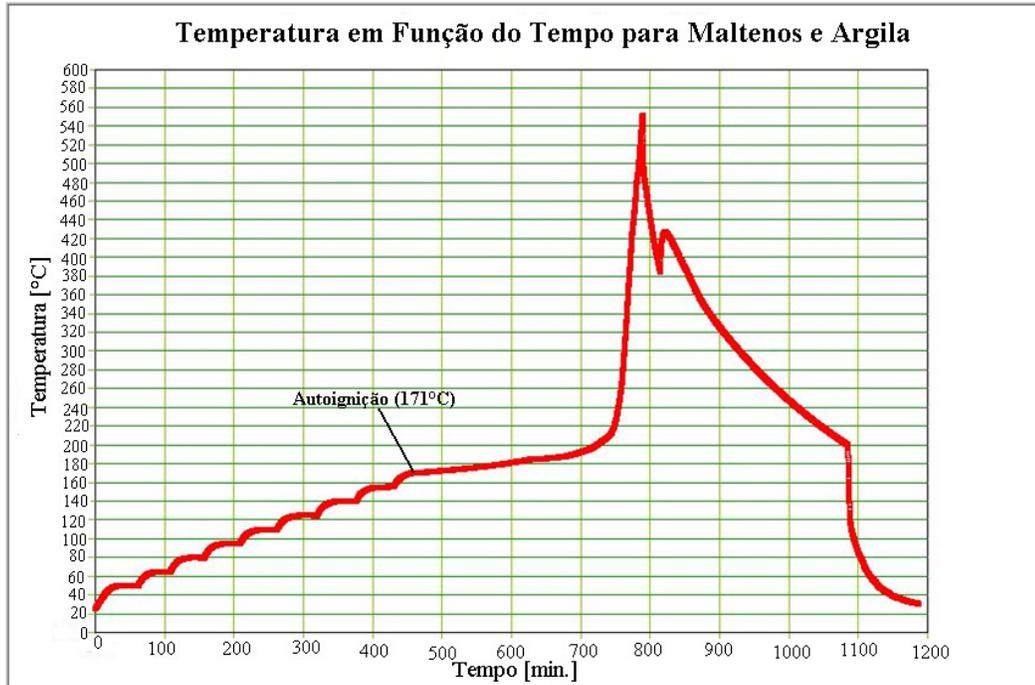


Figura 4- 72: Temperatura em função do tempo para maltenos (25%) e argila (75%) em 20 bar.

Uma vez iniciado o modo exotérmico, este não termina até que a temperatura alcance 550 °C, que é a temperatura máxima fixada para o teste. O modo exotérmico para esta amostra dura aproximadamente 300 min., que se comparamos com os asfaltenos representa o dobro de tempo. A curva exotérmica dos maltenos começa com taxas menores, dada a leve inclinação presente na Figura 4-72. Este comportamento vai dos 171 até 240 °C, depois disso se observa uma mudança na inclinação, o que indica a mudança nas taxas de autoaquecimento.

A Figura 4-73 apresenta as taxas de autoaquecimento em função da temperatura para o teste de maltenos e argila. Na temperatura de 300 °C se pode observar uma zona de transição, que representa a mudança de regime de reação. Também na mesma figura podem-se observar os diferentes intervalos das reações de oxidação presentes. As OBT têm um intervalo de 171 a 303°C, as OMT estão presentes no intervalo de 303 a 418 ° C e por último as reações OAT.

Também se pode observar que de 420 até 470°C existe uma zona de transição, que indica a mudança para as reações de alta temperatura. Esta zona só foi vista de maneira tão clara neste

teste. Neste intervalo de temperatura também se podem observar as maiores taxas de autoaquecimento de toda a curva exotérmica.

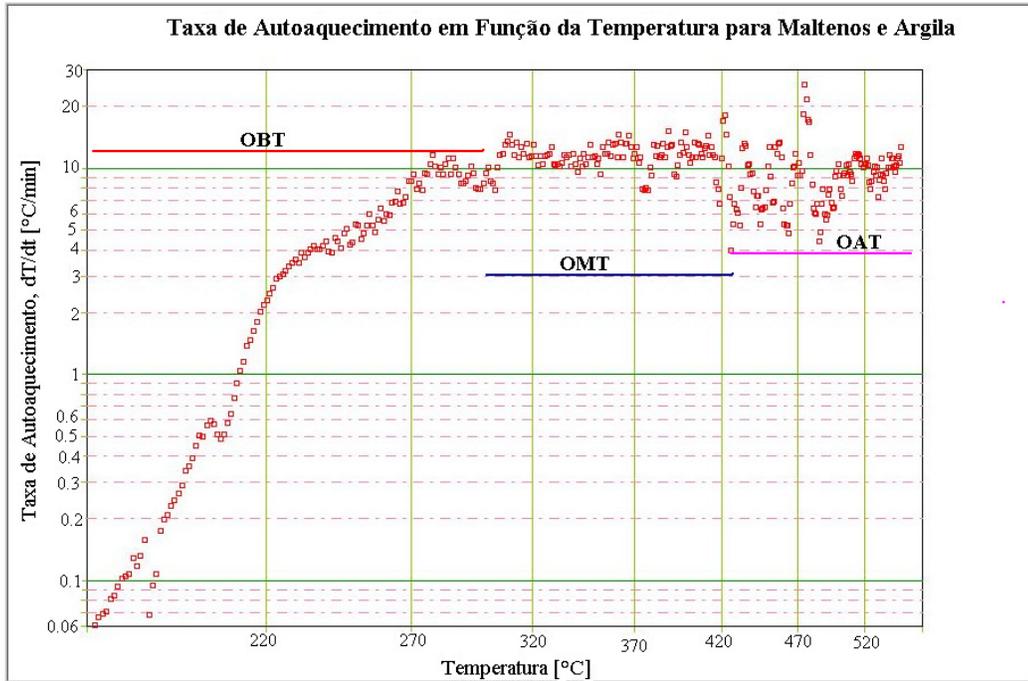


Figura 4- 73: Taxa de autoaquecimento em função da temperatura para maltenos (25%) e argila (75%) em 20 bar

4.7.1 Parâmetros Cinéticos

Comparando as curvas de taxa de autoaquecimento dos testes feitos com óleo e argila, e asfalto e argila, o teste com maltenos apresenta dados menos dispersos e tendências claras das diferentes reações, o que facilitou a identificação dos modelos de ajuste e o cálculo dos parâmetros cinéticos.

4.7.1.1 OBT para Maltenos e Argila

O intervalo identificado para as reações de baixa temperatura é de 171 a 303 °C. Nesta faixa de temperatura, se identificam 3 submodelos. Encontrar as tendências das OBT não foi difícil, como se pode observar na Figura 4-73. Os dados mostram claramente a presença de 3 diferentes reações do mesmo tipo.

Na Tabela 4-33 se podem observar os resultados obtidos com a planilha do Excel e na Figura 4-74 se podem observar os ajustes dos modelos aos dados experimentais.

Tabela 4- 33: Modelos para as reações OBT pelo Excel para maltenos e argila.

Reações	Faixa de Temp.	Eq. da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC_0^{n-1} , [1/s]	n
OBT -1	171,921-206,301	$\ln k^* = -15178 \cdot \frac{1}{T} + 27,635$ $R^2 = 0,9165$	$1,26 \cdot 10^5$	$1,004 \cdot 10^{12}$	0
OBT-2	206,301-241,593	$\ln k^* = -24998 \cdot \frac{1}{T} + 48,033$ $R^2 = 0,984$	$2,078 \cdot 10^5$	$7,25 \cdot 10^{20}$	0,51
OBT -3	241,593-303,789	$\ln k^* = -7581,2 \cdot \frac{1}{T} + 12,011$ $R^2 = 0,9417$	$6,303 \cdot 10^4$	$1,70 \cdot 10^5$	0,25

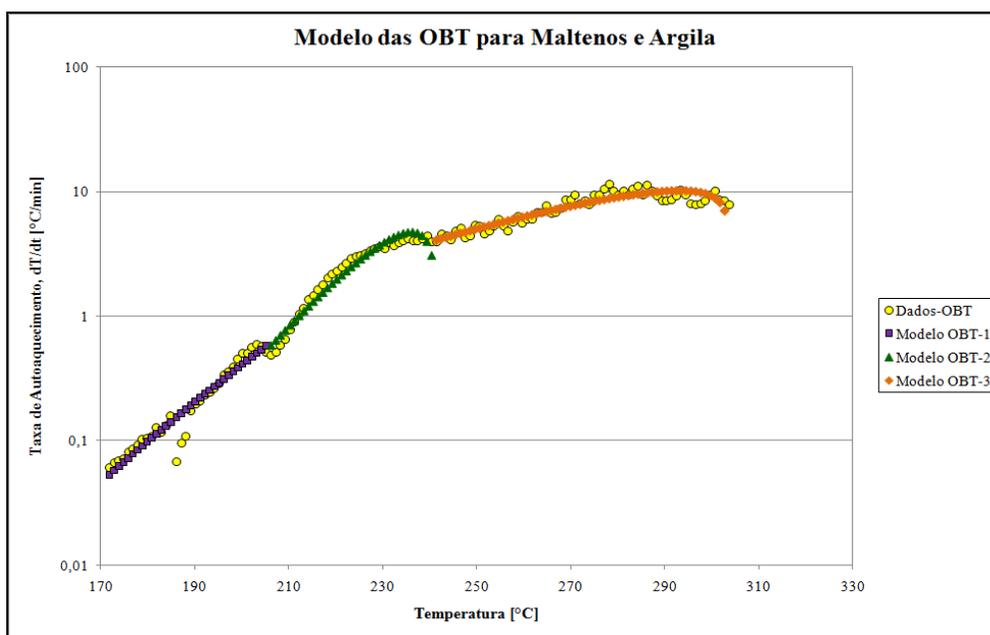


Figura 4- 74: Modelos para as reações OBT pelo Excel para maltenos e argila.

Como se pode observar na Tabela 4-33 e a Figura 4-74, o ajuste dos modelos aos dados experimentais é muito bom. Vale informar também que as constantes cinéticas possuem valores coerentes com o tipo de reação. Só existe um valor baixo do fator exponencial para o modelo OBT-3, já que neste intervalo de temperatura se observam varias reações pequenas que ocorrem

uma após a outra. Tal fenômeno pode ser perceptível na Figura 4-74, mas para simplificar a análise se juntaram essas reações num modelo só, o que ajuda na análise.

A seguir são apresentados os resultados obtidos com o programa ARCCal-*plus* para os 3 modelos da OBТ obtidos na análise dos dados experimentais para as reações de baixa temperatura, que podem ser observados na Tabela 4-34 e os ajustes dos modelos nas Figuras 4-75 e 4-77.

Tabela 4- 34: Modelo para a reação OBТ pelo ARCCal-*plus* para maltenos e argila.

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OBТ -1	171,921-206,301	$1,26 \cdot 10^5$	$2,86 \cdot 10^{12}$	0
OBТ-2	206,301-241,593	$2,078 \cdot 10^5$	$1,21 \cdot 10^{21}$	0,51
OBТ -3	241,593-303,789	$6,303 \cdot 10^4$	$3,61 \cdot 10^5$	0,25

Os resultados obtidos com o programa ARCCal-*plus* são da mesma ordem de grandeza dos calculados na planilha de Excel.

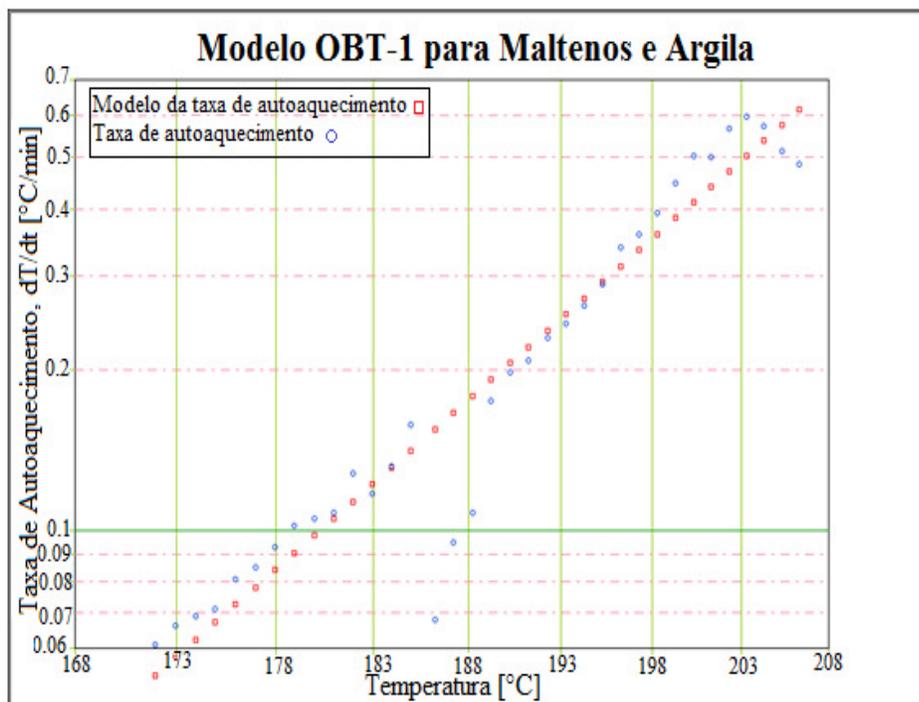


Figura 4- 75: Modelo para a reação OBТ-1 pelo ARCCal-*plus* para maltenos e argila.

Na Figura 4-75 se pode observar o ajuste do modelo OBТ-1 aos dados experimentais.

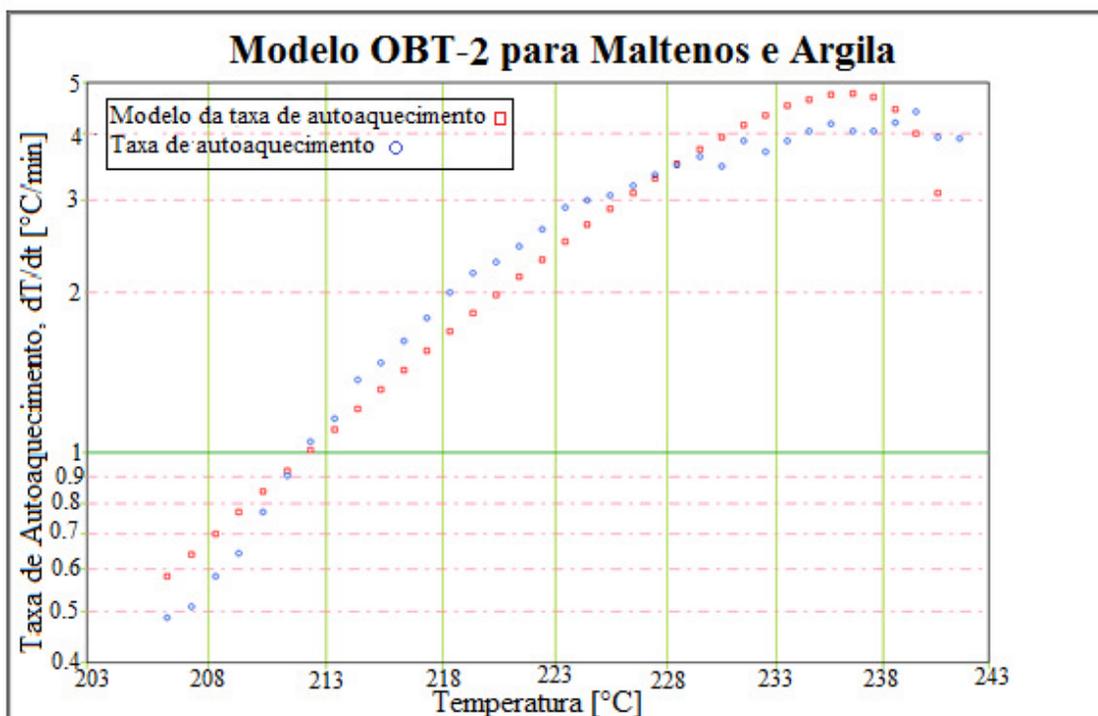


Figura 4- 76: Modelo para a reação OBT-2 pelo ARCCal-*plus* para maltenos e argila.

A Figura 4-76 mostra o ajuste obtido para a OBT-2. Se pode observar que a curva está bastante próxima aos dados experimentais.

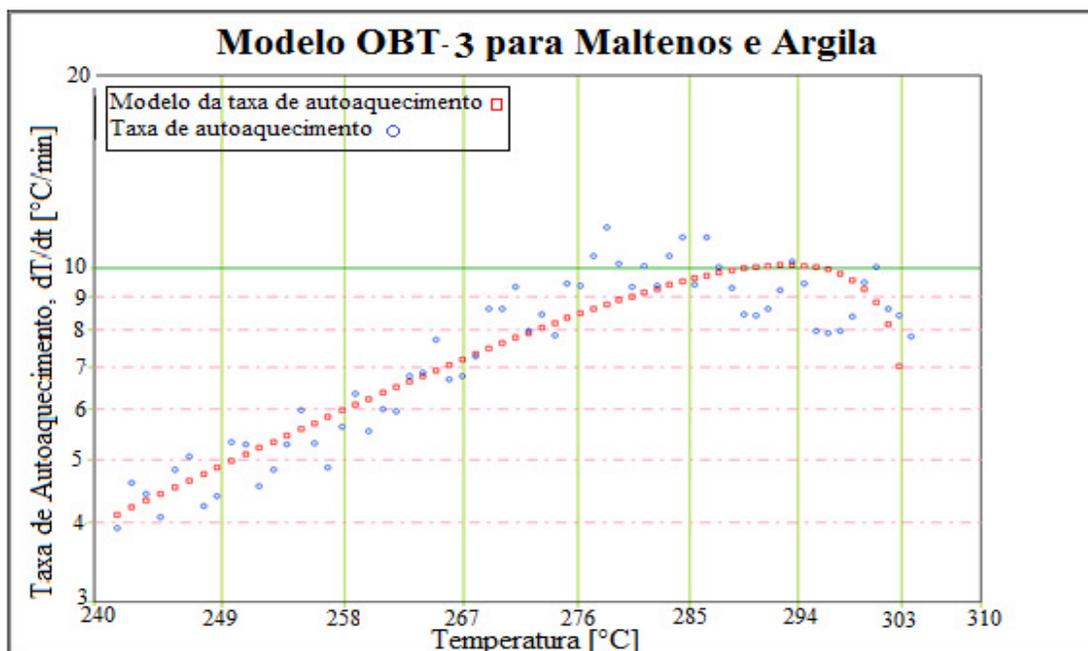


Figura 4- 77: Modelo para a reação OBT-3 pelo ARCCal-*plus* para maltenos e argila.

A Figura 4-77 apresenta o ajuste do modelo OBT-3 aos dados experimentais. Pode-se observar que neste intervalo de temperatura existe mais dispersão dos dados, se comparado com os modelos anteriores.

4.7.1.2 OMT para Maltenos e Argila

O intervalo identificado para as reações de media temperatura é de 303 a 418 °C. Nesta faixa de temperatura, se identificam 3 submodelos. Encontrar as tendências das OMT foi difícil. Como se pode observar na Figura 4-73, nesta faixa de temperatura existe mais dispersão dos dados que na anterior. Portanto se decidiu identificar uma tendência que envolva a maior quantidade de dados experimentais.

Na Tabela 4-35 se podem observar os resultados obtidos com a planilha do Excel e na Figura 4-78 se podem observar os ajustes dos modelos aos dados experimentais.

Tabela 4- 35: Modelos para as reações OMT pelo Excel para maltenos e argila.

Reações	Faixa de Temp.	Eq. da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC_0^{n-1} , [1/s]	n
OMT -1	303,789-333,867	$\ln k^* = -5459,2 * \frac{1}{T} + 8,456$ $R^2 = 0,5918$	$4,539 * 10^4$	$4,703 * 10^3$	0,2
OMT -2	333,867-377,293	$\ln k^* = -6577,1 * \frac{1}{T} + 9,3838$ $R^2 = 0,8253$	$5,47 * 10^4$	$1,19 * 10^4$	0,27
OMT -3	377,293-418,554	$\ln k^* = -7137 * \frac{1}{T} + 9,5919$ $R^2 = 0,6904$	$5,93 * 10^4$	$1,465 * 10^4$	0,23

Os resultados obtidos a partir dos modelos matemáticos são pequenos em relação aos valores esperados para este tipo de reação. Mas os valores de energia de ativação e ordem de reação não estão muito fora da grandeza esperada, entanto os valores do fator pré exponencial são muito pequenos em relação aos valores da literatura. O calculo do fator exponencial no modelo matemático de calculo esta condicionado à qualidade do ajuste e também afetado pela dispersão dos dados.

Mesmo assim os valores obtidos para os modelos da OMT podem ser considerados uma boa aproximação do comportamento real das reações de oxidação nessa faixa de temperatura. Na Figura 4-78 apresentamos os modelos de ajuste para as reações OMT, como se pode observar os modelos tem uma tendência media do comportamento dos dados experimentais.

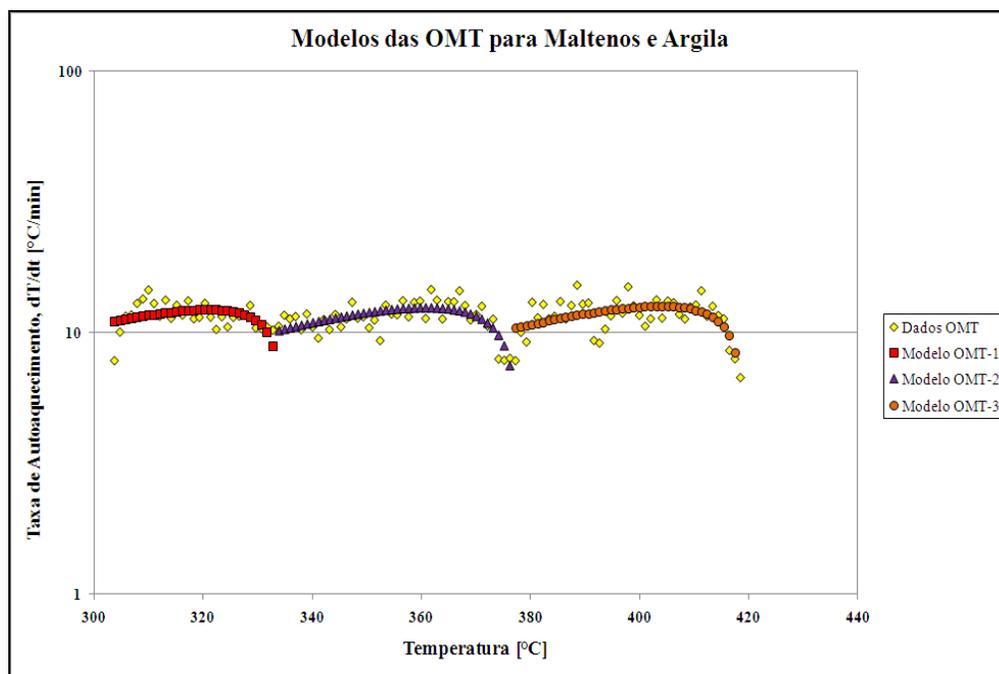


Figura 4- 78: Modelos para as reações OMT pelo Excel para maltenos e argila.

Os resultados obtidos com o programa ARCCal-*plus* para os 3 modelos da OMT, obtidos da análise dos dados experimentais para as reações de media temperatura, podem ser observados na Tabela 4-36 e os ajustes dos modelos nas Figuras 4-79 e 4-81.

Tabela 4- 36: Modelo para a reação OMT pelo ARCCal-*plus* para maltenos e argila.

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	Fator Pseudo F. [1/s]	n
OMT-1	303,789-333,867	$2,50 \cdot 10^4$	$1,73 \cdot 10^2$	0,12
OMT-2	333,867-377,293	$5,47 \cdot 10^4$	$2,56 \cdot 10^4$	0,27
OMT-3	377,293-418,554	$5,93 \cdot 10^4$	$3,28 \cdot 10^4$	0,23

Os resultados obtidos com o programa ARCCal-*plus* são da mesma ordem de grandeza dos calculados na planilha de Excel.

Na Figura 4-79 se apresenta o modelo de ajuste OMT-1. O intervalo de temperatura se estende desde 303 até 334 °C aproximadamente. Observa-se que na faixa de 304 a 312°C existem dados muito dispersos em relação ao modelo.

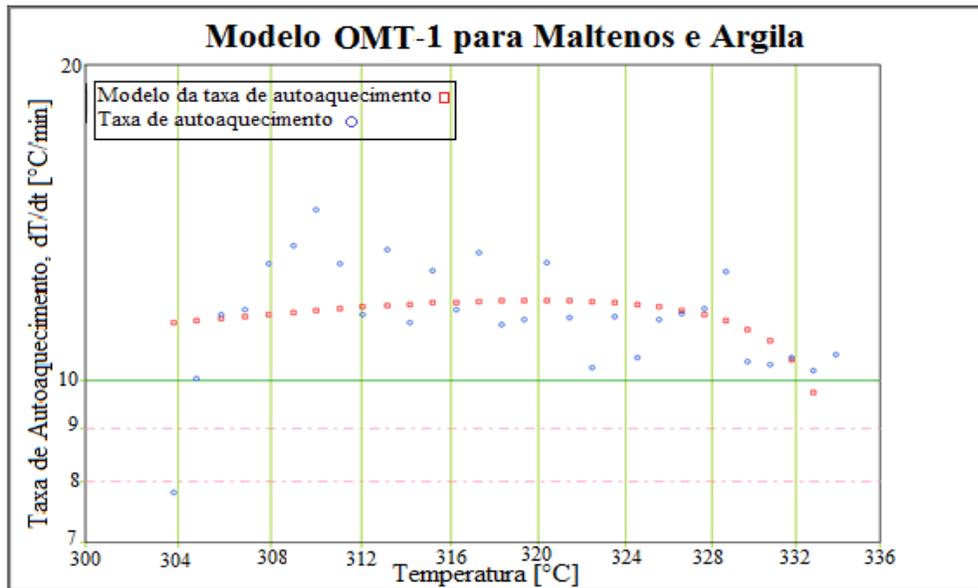


Figura 4- 79: Modelo para a reação OMT-1 pelo ARCCal-plus para maltenos e argila.

A Figura 4-80 apresenta o modelo de ajuste da OMT-2. Observa-se que o modelo passa pelo meio dos dados experimentais e segue a tendência que domina nesse intervalo de temperatura.

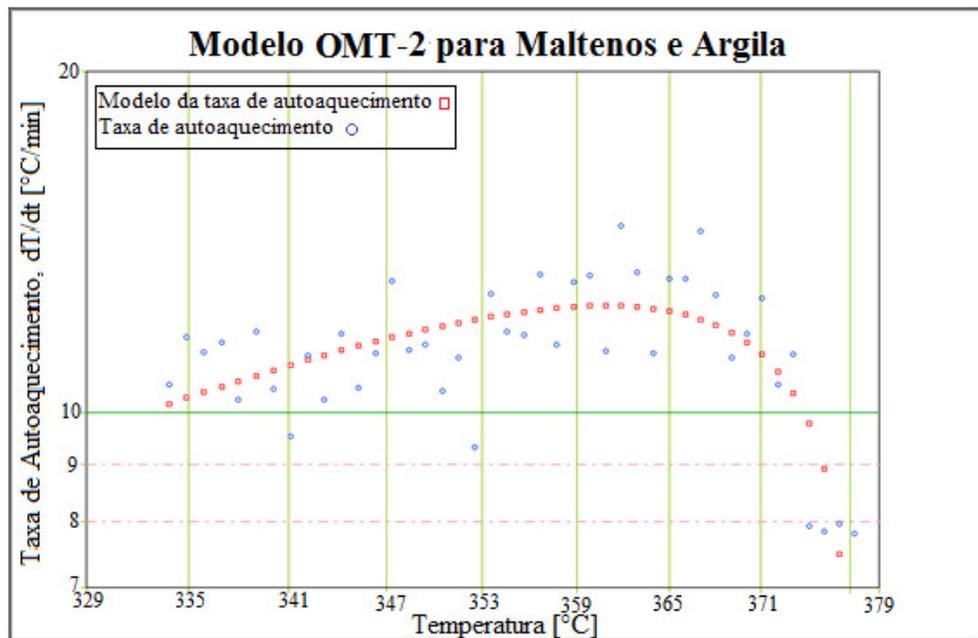


Figura 4- 80: Modelo para a reação OMT-2 pelo ARCCal-plus para maltenos e argila.

Por último, na Figura 4-81 se pode observar o modelo da OMT-3. O modelo segue quase perfeitamente a tendência que domina os dados experimentais excetuando-se alguns pontos, que estão fora da inclinação.

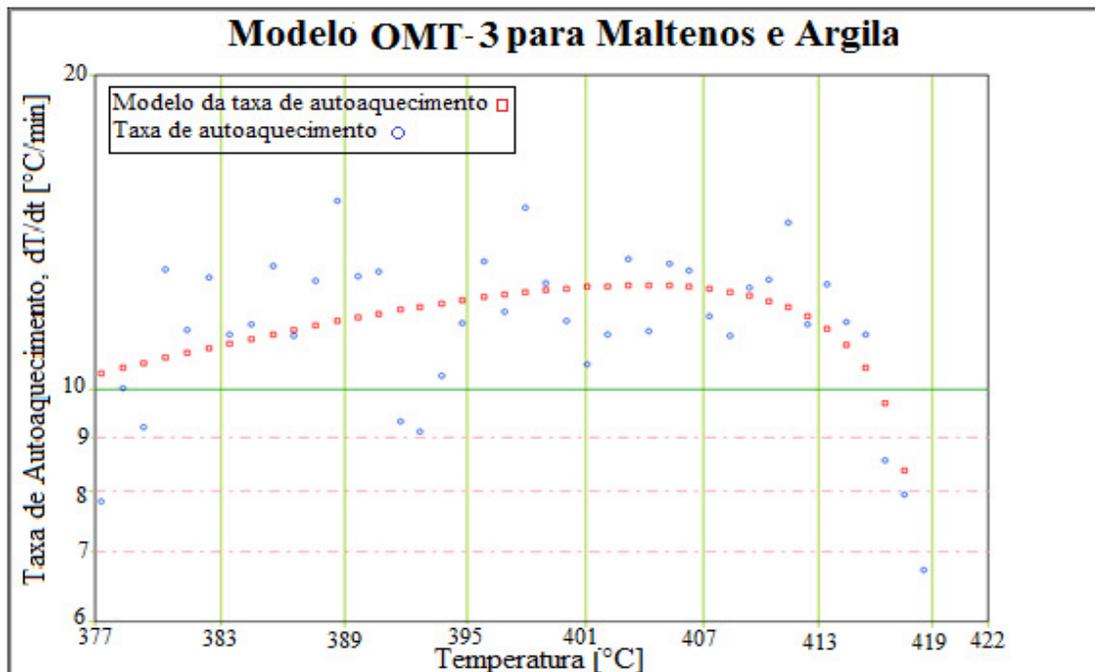


Figura 4- 81: Modelo para a reação OMT-3 pelo ARCCal-*plus* para maltenos e argila.

4.7.1.3 OAT para Maltenos e Argila

O intervalo identificado para as reações de alta temperatura vai de 418 a 550°C. Nesta faixa de temperatura, se identificam 7 submodelos. Encontrar as tendências das OAT foi muito difícil, como se pode observar na Figura 4-73, em especial no intervalo da zona de transição, que vai de 418 a 470 °C aproximadamente. Para poder modelar o comportamento destas reações, onde acontecem uma grande quantidade de mudanças nas taxas de autoaquecimento, devido à quebra de ligações e outros fenômenos envolvidos nesta faixa de temperatura, teve-se que analisar modelos em faixas de temperatura pequenas (os dois primeiros modelos).

Na Tabela 4-37 se podem observar os resultados obtidos com a planilha do Excel e na Figura 4-82 se podem observar os modelos de ajuste aos dados experimentais.

Tabela 4- 37: Modelos para as reações OAT pelo Excel para maltenos e argila.

Reações	Faixa de Temp.	Eq. da Pseudo Taxa de reação	E [J/mol]	AC_0^{n-1} , [1/s]	n
OAT -1	418,554-425,72	$\ln k^* = -258429 * \frac{1}{T} + 373,74$ $R^2 = 0,9763$	$2,15 * 10^6$	$2,057 * 10^{162}$	1,8
OAT -2	425,72-430,781	$\ln k^* = -195925 * \frac{1}{T} + 280,15$ $R^2 = 0,9916$	$1,63 * 10^6$	$4,652 * 10^{121}$	0,78
OAT -3	430,781-444,153	$\ln k^* = -68229 * \frac{1}{T} + 96,388$ $R^2 = 0,8046$	$5,67 * 10^5$	$7,26 * 10^{41}$	0,85
OAT -4	444,153-463,587	$\ln k^* = -96480 * \frac{1}{T} + 133,19$ $R^2 = 0,9548$	$8,02 * 10^5$	$6,98 * 10^{57}$	1,5
OAT -5	463,587-485,205	$\ln k^* = -66654 * \frac{1}{T} + 89,34$ $R^2 = 0,8443$	$5,54 * 10^5$	$6,31 * 10^{38}$	0,98
OAT -6	485,205-531,474	$\ln k^* = -16402 * \frac{1}{T} + 19,563$ $R^2 = 0,8708$	$1,36 * 10^5$	$3,13 * 10^8$	0,24
OAT -7	531,474-550,45	$\ln k^* = -14932 * \frac{1}{T} + 17,721$ $R^2 = 0,6406$	$1,24 * 10^5$	$4,97 * 10^7$	0,06

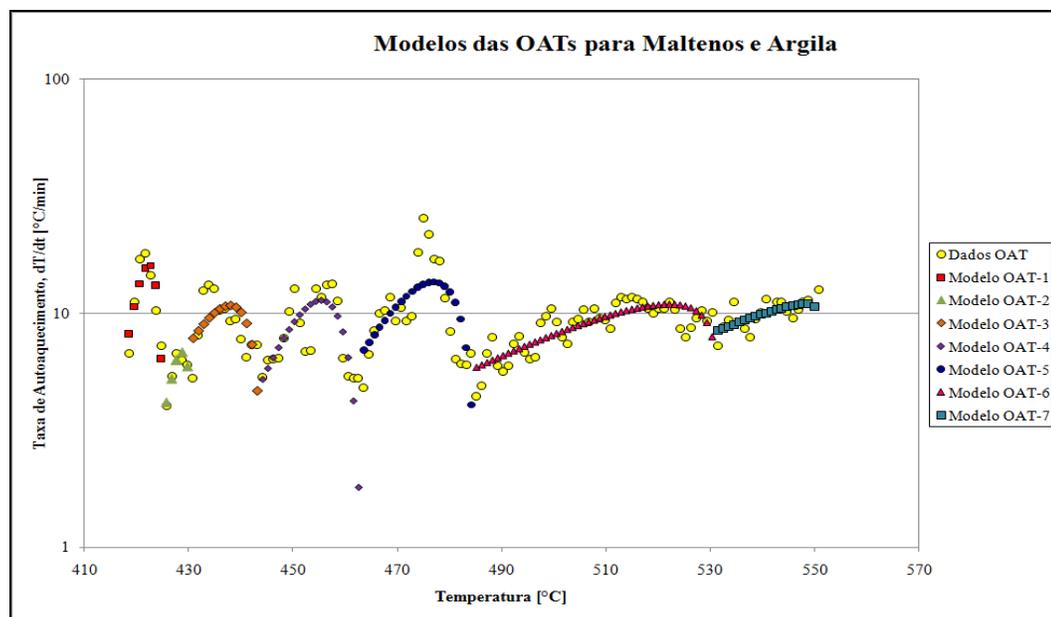


Figura 4- 82: Modelos para as reações OAT pelo Excel para maltenos e argila.

A ordem de grandeza dos resultados obtidos para as reações de alta temperatura no teste de maltenos e argila, é coerente. Dado a maior taxa de autoaquecimento em altas temperaturas, se esperaram valores altos do fator exponencial, o que pode ser observado na Tabela 4-37. Os modelos se ajustam bem ao comportamento das reações presentes neste intervalo de temperatura, razão pela qual não se tem valores incoerentes dos parâmetros cinéticos para esta faixa de temperatura.

Os resultados obtidos com o programa ARCCal-*plus* para os 7 modelos da OAT, obtidos na análise dos dados experimentais para as reações de alta temperatura, podem ser observados na Tabela 4-38 e os ajustes dos modelos nas Figuras 4-83 e 4-81.

Tabela 4- 38: Modelo para a reação OAT pelo ARCCal-*plus* para maltenos e argila.

Reações	Faixa de Temp.	E [J/mol]	AC ₀ ⁿ⁻¹ , [1/s]	n
OAT -1	418,554-425,72	2,15*10 ⁶	8,93*10 ¹⁶¹	1,8
OAT -2	425,72-430,781	1,63*10 ⁶	5,83*10 ¹²¹	0,78
OAT -3	430,781-444,153	2,49*10 ⁵	3,89*10 ¹⁸	0,43
OAT -4	444,153-463,587	4,89*10 ⁵	1,43*10 ³⁵	0,83
OAT -5	463,587-485,205	5,54*10 ⁵	6,44*10 ³⁸	0,98
OAT -6	485,205-531,474	1,36*10 ⁵	6,95*10 ⁸	0,24
OAT -7	531,474-550,45	1,24*10 ⁵	1,33*10 ⁸	0,06

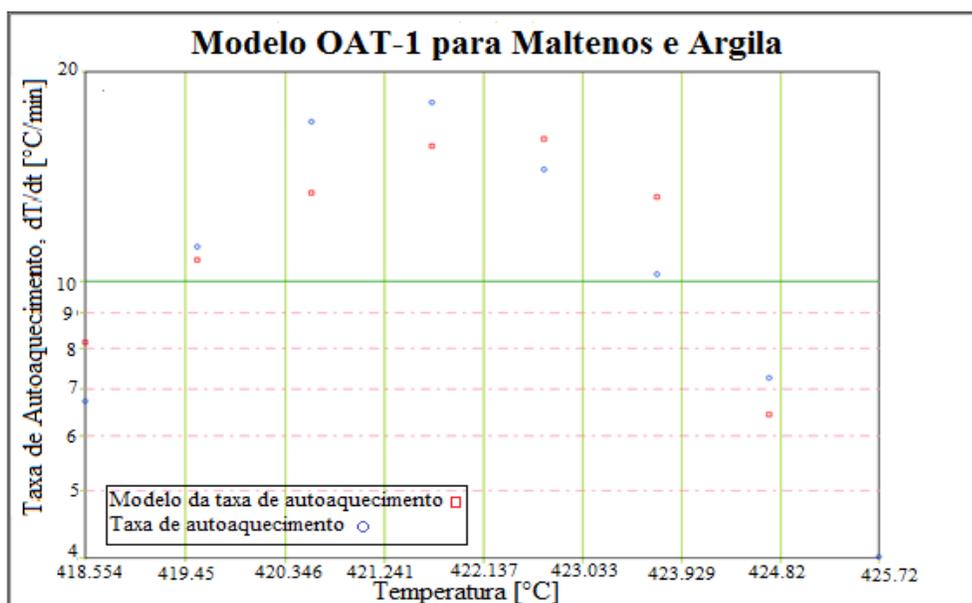


Figura 4- 83: Modelo para a reação OAT-1 pelo ARCCal-*plus* para maltenos e argila.

Os modelos de ajuste OAT-1 e OAT-2 são para os menores intervalos de temperatura que se utilizaram para o cálculo dos parâmetros cinéticos. Além disso, estes modelos apresentam constantes de ordem de grandeza maior, comparando-se com os outros modelos, e também tem os melhores ajustes de todas as OATs calculadas.

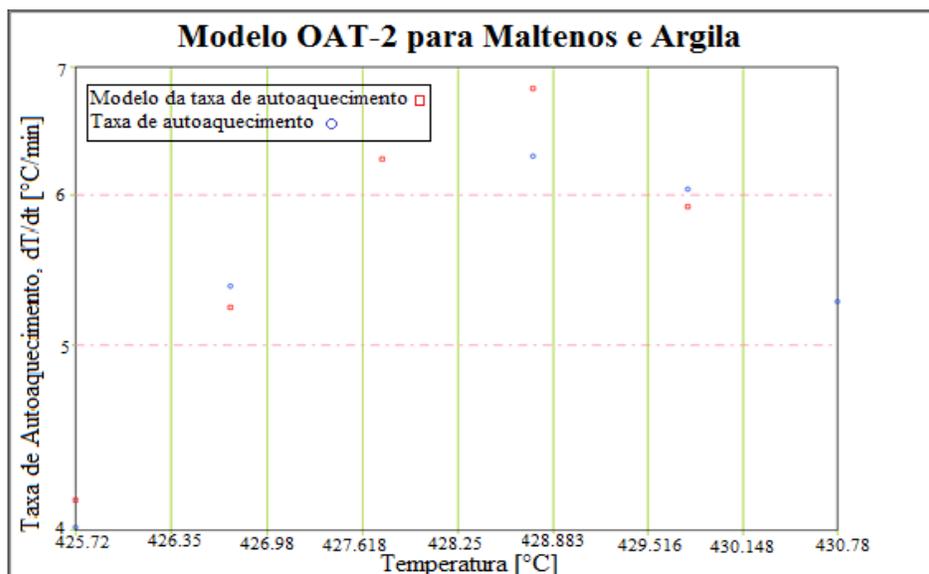


Figura 4- 84: Modelo para a reação OAT-2 pelo ARCCal-*plus* para maltenos e argila.

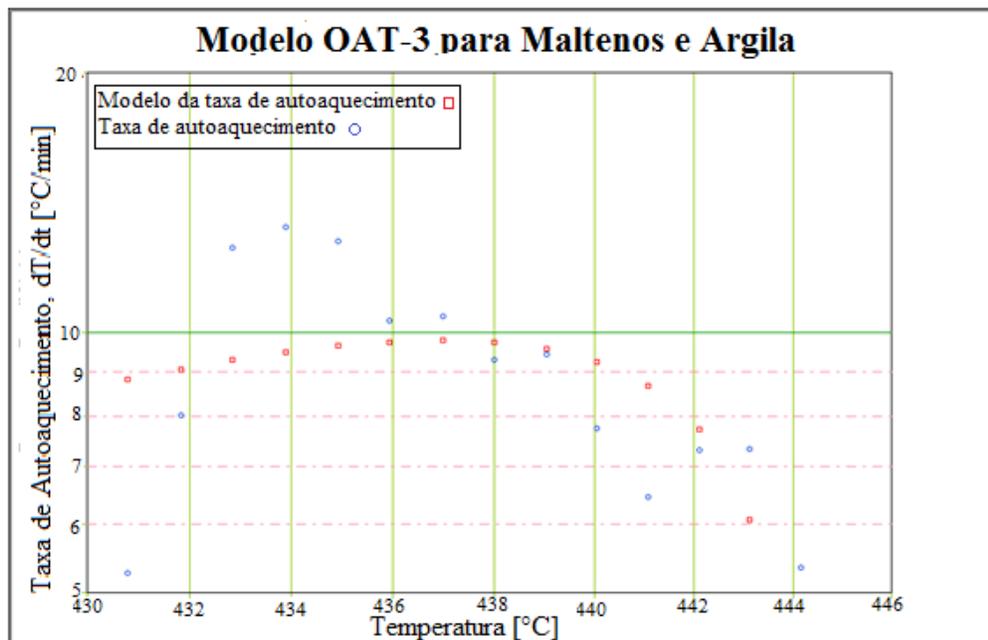


Figura 4- 85: Modelo para a reação OAT-3 pelo ARCCal-*plus* para maltenos e argila.

A Figura 4-85 apresenta o modelo da OAT-3. Observa-se no intervalo de 432-434°C um crescimento das taxas de autoaquecimento que não são bem representadas pelo modelo matemático. A OAT-4 apresenta uma maior dispersão do que OAT-3 e o modelo de ajuste tenta representar um comportamento aproximado dessa reação nessa faixa de temperatura.

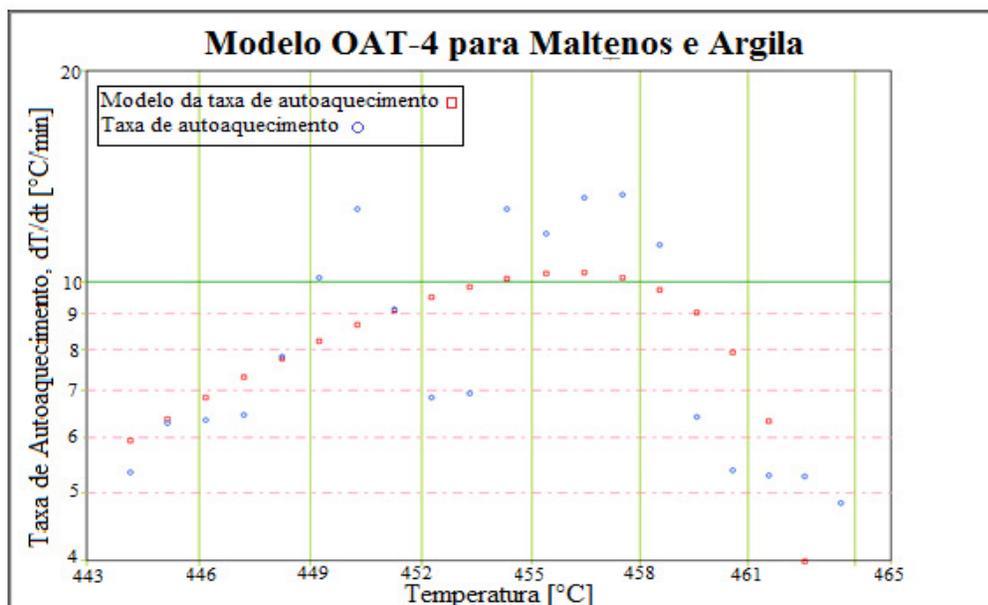


Figura 4- 86: Modelo para a reação OAT-4 pelo ARCCal-*plus* para maltenos e argila.

Na Figura 4-87, se pode observar o ajuste do modelo para a OAT-5.

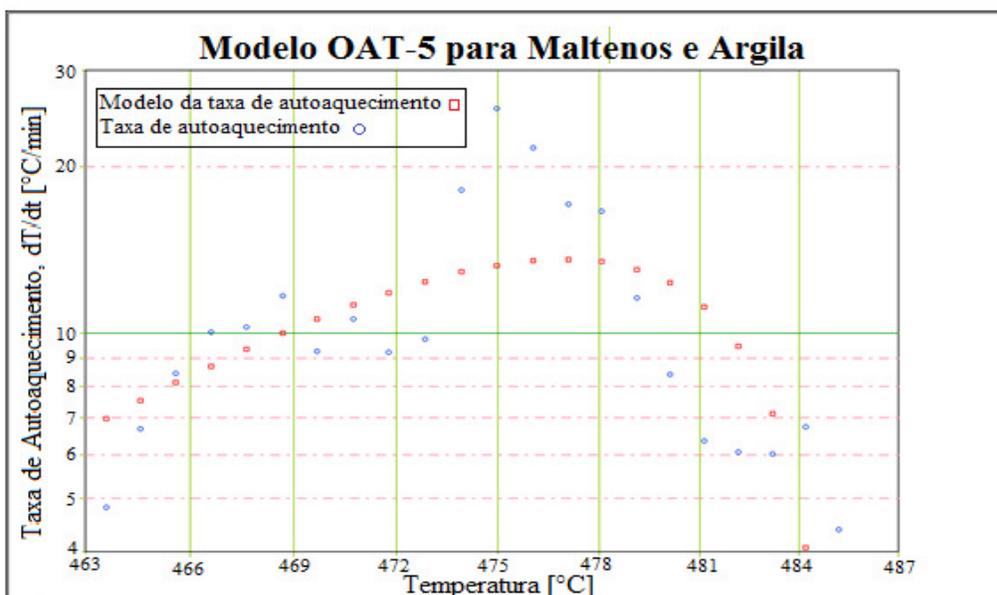


Figura 4- 87: Modelo para a reação OAT-5 pelo ARCCal-*plus* para maltenos e argila.

A Figura 4-88 apresenta o modelo da OAT-6, num modelo aproximado de um conjunto de reações pequenas. Estas pequenas reações poderiam ser avaliadas uma por uma, mas complicaria demais o modelo reacional nesta faixa de temperatura.

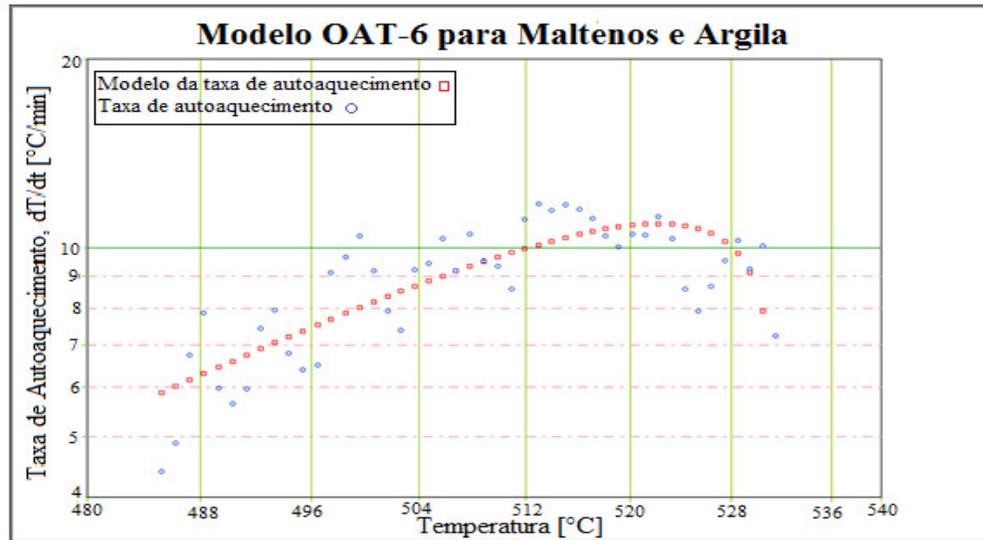


Figura 4- 88: Modelo para a reação OAT-6 pelo ARCCal-plus para maltenos e argila.

Por último, na Figura 4-89 se pode observar o modelo da OAT-7. Este modelo também poderia substituído por 3 submodelos, em faixas pequenas de temperatura, e assim se teriam melhores parâmetros cinéticos, como se pode observar nos dois primeiros modelos das OAT.

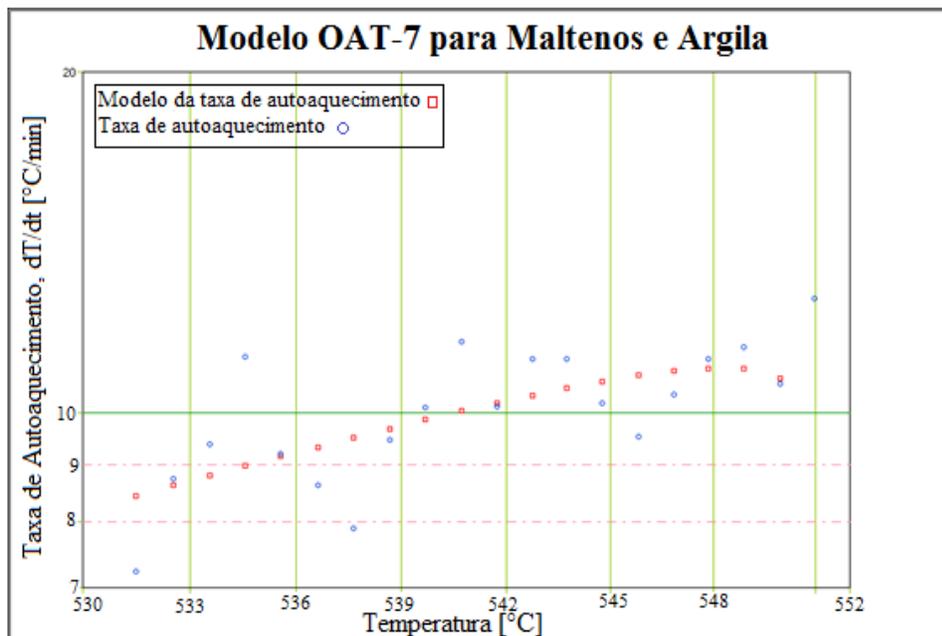


Figura 4- 89: Modelo para a reação OAT-7 pelo ARCCal-plus para maltenos e argila.

4.8 Comparação das Curvas Exotérmicas dos Testes

A Figura 4-90 apresenta uma comparação da taxa de autoaquecimento para o óleo, óleo/areia e óleo/areia/argila. Mostra-se claramente que a zona de transição é a mesma, em 320°C. O efeito da superfície de contato faz com que as reações OBT na presença de areia e areia/argila ocorram com valores maiores de taxa de autoaquecimento. No entanto, as reações de média e alta temperatura não são tão afetadas pela presença da areia ou da argila.

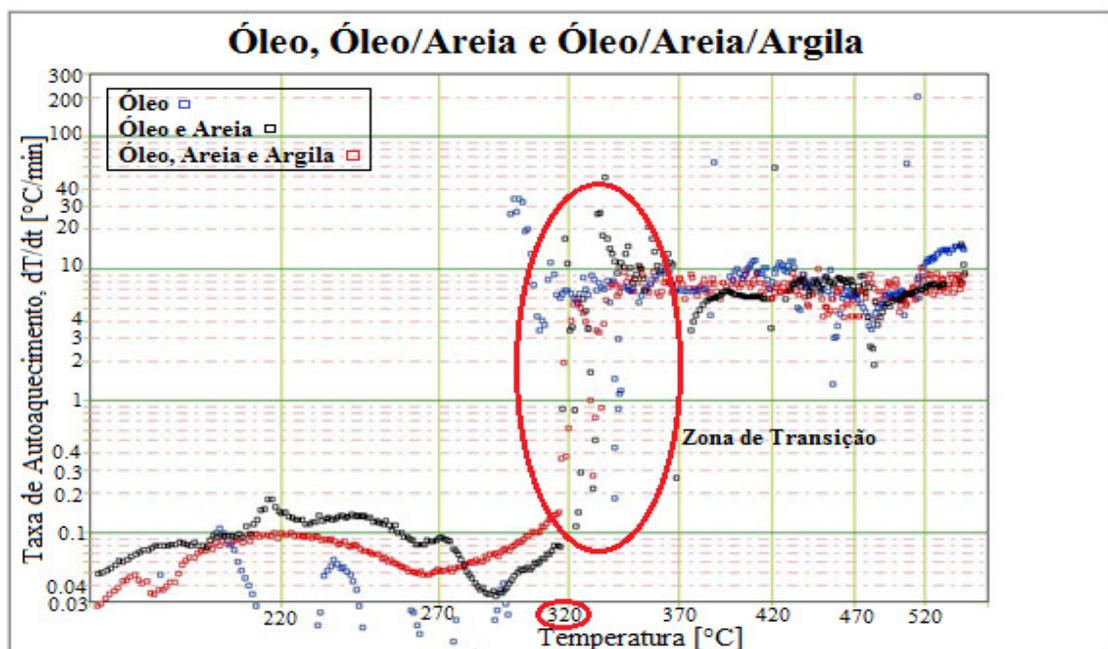


Figura 4- 90: Comparação das taxas de autoaquecimento do óleo, óleo/areia e óleo/areia/argila.

Observa-se que as reações OBT no óleo são interrompidas devido à falta de energia necessária para sustentar a ocorrência das reações, o qual não acontece com as OBT no caso da areia e areia/argila. Além disso, o teste só com areia possui taxas de autoaquecimento maiores do que o teste com areia/argila, mas isso só nas OBT. Quando as OBT estão na parte final, se pode observar que o teste de óleo/areia/argila começa a ter taxas mais elevadas do que o teste com areia. Esta diferença é devido à presença de argila, que atua como catalisador, provocando o incremento das taxas de autoaquecimento. O efeito da argila afeta só ao final das OBT, dada sua pequena proporção em relação à quantidade de areia presente.

A Figura 4-91 apresenta uma comparação da taxa de autoaquecimento para o óleo, óleo/areia e óleo/argila. Mostra-se claramente que a zona de transição é a mesma, em 320°C. O

efeito da superfície de contato maior, devido à granulometria muito fina da argila faz com que as taxas de autoaquecimento sejam muito maiores daquelas com a areia. Isto ajuda a acelerar as reações OBT, que são as reações com taxas de reação menores e que demoram mais tempo no processo.

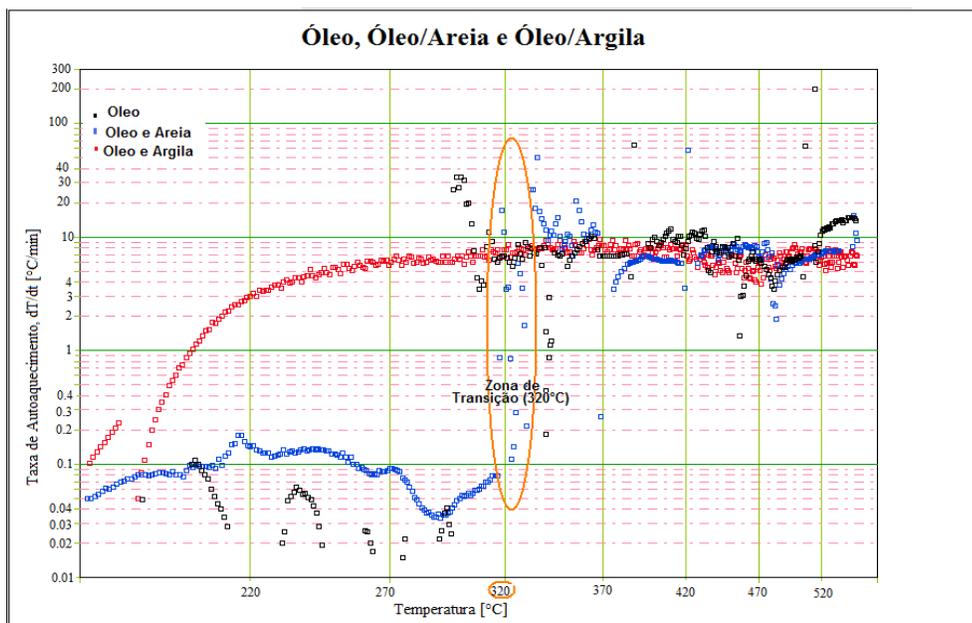


Figura 4- 91: Comparação das taxas de autoaquecimento do óleo, óleo/areia e óleo /argila.

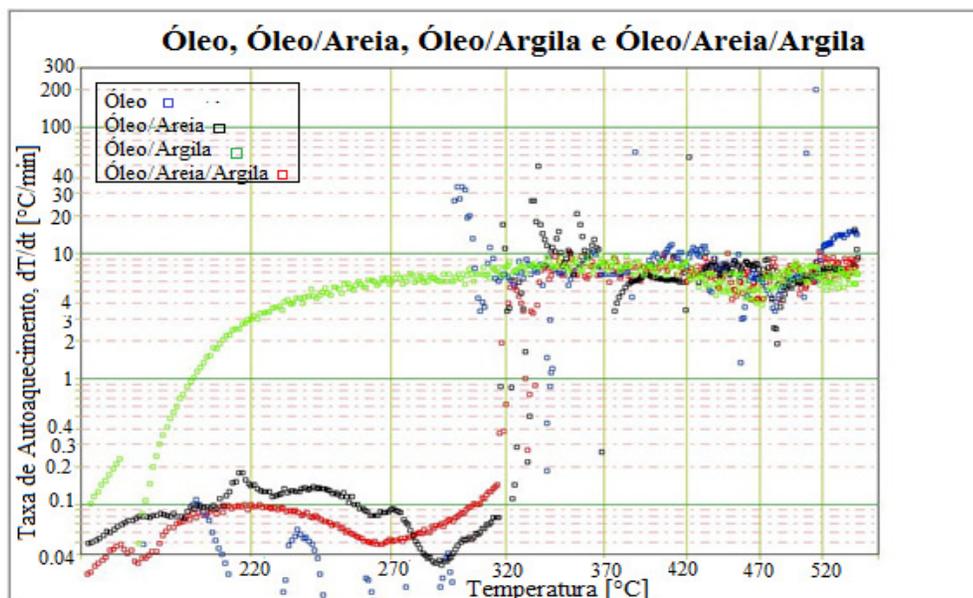


Figura 4- 92: Comparação das taxas de autoaquecimento do óleo, óleo/areia, óleo /argila e óleo/areia/argila.

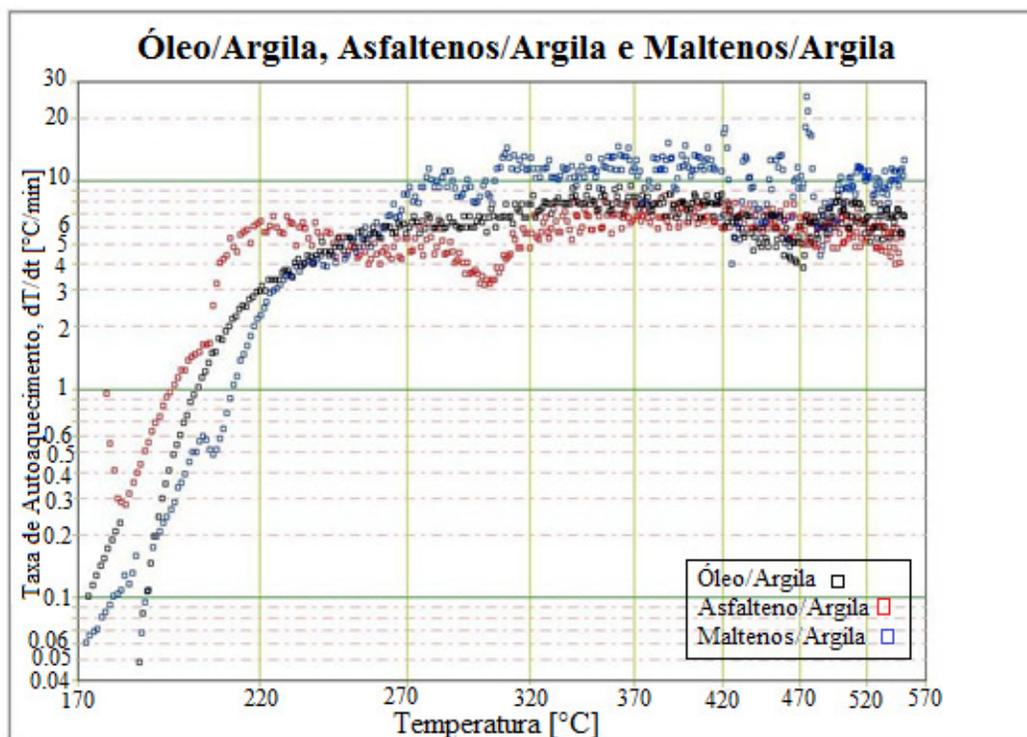


Figura 4- 93: Comparação das taxas de autoaquecimento do óleo/argila, asfalteno/argila e maltenos/argila.

Na Figura 4-93 apresenta-se a comparação das taxas de autoaquecimento do óleo, asfaltenos e maltenos em argila. Os três testes têm aproximadamente a mesma temperatura de autoignição, em torno aos 170°C. Desde o início da reação até aproximadamente 250°C, os asfaltenos apresentam as maiores taxas de autoaquecimento, seguidos do óleo e por ultimo os maltenos. Na temperatura de 250°C, ocorre uma mudança: os maltenos liberam mais energia, quer dizer, suas taxas de reação aumentam, seguidos pelo óleo e pelos asfaltenos, quase juntos.

Na curva dos maltenos, se pode observar duas zonas de transição bem definidas: uma que marca o fim das OBT e o início das OMT, e a outra que marca o fim da OMT e o início das OAT. Mas na curva das taxas de autoaquecimento dos outros testes não aparecem tão claramente estas duas zonas.

4.9 Resultados

Na Tabela 4-39 se apresentam os resultados obtidos para o óleo RPO. Pereira (2008) estudou o mesmo óleo com teste TG e observou valores para OBT de $E=103(\text{KJ/mol})$, $A=10^8$ e $n=1$, e para as OAT $E=278(\text{KJ/mol})$, $A=10^{18}$ e $n=1$ [3]. Comparando com nossos resultados, se vêm valores quase próximos na ordem de grandeza, com a diferença que se geraram mais modelos de análise.

Tabela 4- 39: Resultados dos parâmetros cinéticos para o óleo.

TESTE	MET. DE ANALISE	TIPO DE REAÇÃO	INTERVALO DE TEMP.	PARAMETROS CINETICOS		
				n	E(J/mol)	AC_0^{n-1}
OLEO	EXCEL	OBT-1	187.09-212. 528	0,79	1,37E+05	1,64E+13
	ARC	OBT-1	187.09-212. 529	0,79	1,40E+05	2,07E+13
	EXCEL	OBT-2	230.536-244.559	0,84	3,40E+05	2,12E+33
	ARC	OBT-2	230.536-244.560	0,84	3,11E+05	5,83E+29
	EXCEL	OBT-3	260.492-295.677	1	2,45E+05	3,85E+20
	ARC	OBT-3	260.492-295.677	0	3,70E+04	6,71E+00
	EXCEL	OMT-1	296.725-309.017	1,15	7,54E+04	3,20E+07
	ARC	OMT -1	296.725-309.018	1,15	7,70E+04	2,72E+07
	EXCEL	OMT -2	310.147-348.281	0,5	1,15E+05	1,83E+09
	ARC	OMT -2	310.147-348.282	-	-	-
	EXCEL	OMT-3	349.357-368.1	0,26	1,96E+05	2,08E+16
	ARC	OMT-3	349.357-368.2	0,26	2,00E+05	4,69E+16
	EXCEL	OMT-4	369.257-383.406	0,2	1,23E+05	7,16E+09
	ARC	OMT-4	369.257-383.407	0	8,57E+03	7,12E+00
	EXCEL	OMT-5	384.607-456.257	1	1,77E+05	6,47E+12
	ARC	OMT-5	384.607-456.258	0,03	1,59E+04	2,89E-02
	EXCEL	OAT-1	457.354-480.234	0,62	3,74E+05	9,19E+25
	ARC	OAT-1	457.354-480.235	0,62	3,74E+05	1,40E+26
	EXCEL	OAT-2	481.426-506.116	0,5	3,23E+05	3,48E+21
	ARC	OAT-2	481.426-506.117	-	-	-
EXCEL	OAT-3	514.645-550.263	0,2	1,76E+05	4,84E+10	
ARC	OAT-3	514.645-550.263	0,2	1,76E+05	2,51E+10	

A Tabela 4-40 mostra os parâmetros obtidos para o teste de óleo e areia. Para este mesmo óleo, em teste TG, se observaram valores para OBT de $E=87(\text{KJ/mol})$, $A=10^7$ e $n=1$, e para as OAT $E=302(\text{KJ/mol})$, $A=10^{20}$ e $n=1$ [3]. Comparando esses com os obtidos neste trabalho,

devido à maior dispersão dos dados experimentais, o valor do fator pré-exponencial é menor, mas a energia de ativação é da mesma ordem de grandeza.

Tabela 4- 40: Resultados dos parâmetros cinéticos para o óleo e areia.

TESTE	MET. DE ANALISE	TIPO DE REAÇÃO	INTERVALO DE TEMP.	PARAMETROS CINETICOS		
				n	E(J/mol)	AC ₀ ⁿ⁻¹
AREIA+OLEO	EXCEL	OBT-1	187.09-198.937	0,17	6,42E+04	6,51E+04
	ARC	OBT-1	187.09-198.937	0,17	6,43E+04	1,62E+04
	EXCEL	OBT-2	198.937-208.958	0,09	6,79E+04	2,73E+04
	ARC	OBT-2	198.937-208.958	0,09	6,79E+04	7,42E+05
	EXCEL	OBT-3	208.958-227.025	0,36	1,23E+05	1,15E+11
	ARC	OBT-3	208.958-227.025	0,36	1,23E+05	2,32E+11
	EXCEL	OBT-4	227.025-262.126	0,5	6,66E+04	2,91E+04
	ARC	OBT-4	227.025-262.127	0,21	2,01E+04	1,1
	EXCEL	OBT-5	262.126-291.172	1	1,28E+05	7,78E+09
	ARC	OBT-5	262.126-291.172	-	-	-
	EXCEL	OBT-6	291.172-316.216	0,01	9,76E+04	1,49E+06
	ARC	OBT-6	291.172-316.216	0,01	9,76E+04	4,41E+06
	EXCEL	OMT-1	318,275-368,977	0,85	2,76E+05	7,75E+22
	ARC	OMT-1	318,275-368,977	0,85	2,76E+05	9,13E+22
	EXCEL	OMT-2	375,959-419,291	0,5	1,32E+05	4,39E+09
	ARC	OMT-2	375,959-419,292	0,28	8,50E+04	1,69E+06
	EXCEL	OAT-1	419,291-483,381	0,5	9,68E+04	1,72E+06
	ARC	OAT-1	419,291-483,382	0,51	9,90E+04	4,29E+06
	EXCEL	OAT-2	485,757-547,383	0,09	7,18E+04	6,47E+03
	ARC	OAT-2	485,757-547,383	0,09	8,34E+04	1,41E+05

Na Tabela 4-41 se apresentam os resultados obtidos para o teste de argila e óleo. Vossoghi (1983) [39] estudou o efeito da argila num óleo de 19°API utilizando o método TG e obteve uma energia de ativação para o primeiro pico de 28,5 (MJ/kmol) e ordem de reação 2,2, para o segundo pico obteve 172,4 (MJ/kmol) e 1,7 e finalmente o terceiro 191,6 (MJ/kmol) e 1,2. Não pode ser comparado com o óleo analisado neste trabalho, mas dá uma referencia dos valores esperados para este tipo de teste.

Tabela 4- 41: Resultados dos parâmetros cinéticos para o óleo e argila.

TESTE	MET. DE ANALISE	TIPO DE REAÇÃO	INTERVALO DE TEMP.	PARAMETROS CINETICOS		
				n	E(J/mol)	AC ₀ ⁿ⁻¹
ARGILA+OLEO	EXCEL	OBT-1	172,563-180,593	0,02	1,80E+05	1,70E+19
	ARC	OBT-1	172,563-180,593	0,02	1,80E+05	4,99E+19
	EXCEL	OBT-2	185,794-216,968	0,59	3,08E+05	3,66E+32
	ARC	OBT-2	185,794-216,968	0,59	3,08E+05	5,75E+32
	EXCEL	OBT-3	216,968-274,78	0,07	3,89E+04	713,156
	ARC	OBT-3	216,968-274,78	0,07	3,89E+04	1982,75
	EXCEL	OMT-1	274,78-387,809	0,4	4,12E+04	3,65E+02
	ARC	OMT-1	274,78-387,809	0,07	1,42E+04	3,312
	EXCEL	OMT-2	387,809-438,862	0,5	8,66E+04	8,97E+05
	ARC	OMT-2	387,809-438,862	0,07	-4,01E+03	0,2075
	EXCEL	OAT-1	438,862-472,311	0,5	1,74E+05	1,05E+12
	ARC	OAT-1	438,862-472,312	0,01	-176,8	0,0274
	EXCEL	OAT-2	472,311-523,262	0,6	1,81E+05	4,77E+11
	ARC	OAT-2	472,311-523,263	0,17	6,71E+04	1,35E+04
	EXCEL	OAT-3	523,262-550,759	0,3	1,66E+05	1,65E+10
	ARC	OAT-3	523,262-550,760	0,03	2,57E+04	31,77

A Tabela 4-42 apresenta os resultados obtidos para o teste de óleo, argila (10%) e areia (90%).

Tabela 4- 42: Resultados dos parâmetros cinéticos para o óleo, areia e argila.

TESTE	MET. DE ANALISE	TIPO DE REAÇÃO	INTERVALO DE TEMP.	PARAMETROS CINETICOS		
				n	E(J/mol)	AC ₀ ⁿ⁻¹
AREIA+ARGILA+OLEO	EXCEL	OBT-1	171,657-185,686	0,42	1,73E+05	4,17E+17
	ARC	OBT-1	171,657-185,687	0,42	1,73E+05	7,91E+17
	EXCEL	OBT-2	185,686-265,859	0,7	5,00E+05	3,22E+02
	ARC	OBT-2	185,686-265,860	0,45	3,30E+04	7,44E+00
	EXCEL	OBT-3	265,859-306,937	0	4,63E+04	34,89
	ARC	OBT-3	265,859-306,938	0	4,58E+04	90,45
	EXCEL	OMT-1	306,937-330,157	1,19	1,01E+06	8,80E+87
	ARC	OMT-1	306,937-330,158	1,19	1,01E+06	7,13E+87
	EXCEL	OMT-2	336,207-391,324	0,5	8,24E+04	1,25E+06
	ARC	OMT-2	330,157-391,325	0,33	8,49E+04	3,13E+06
	EXCEL	OMT-3	391,324-418,810	0,15	6,37E+04	2,60E+04
	ARC	OMT-3	391,324-418,810	0,15	6,56E+04	9,33E+04

TESTE	MET. DE ANALISE	TIPO DE REAÇÃO	INTERVALO DE TEMP.	PARAMETROS CINETICOS		
				n	E(J/mol)	AC ₀ ⁿ⁻¹
	EXCEL	OMT-4	418,810-440,259	0,15	1,08E+05	4,03E+07
	ARC	OMT-4	418,810-440,259	0,15	1,08E+05	1,03E+08
	EXCEL	OMT-5	440,259-450,421	0,57	6,93E+05	2,83E+50
	ARC	OMT-5	440,259-450,421	0,57	6,93E+05	4,55E+05
	EXCEL	OAT-1	450,421-463,621	0,25	3,35E+05	4,71E+23
	ARC	OAT-1	450,421-463,621	0,25	3,35E+05	1,08E+24
	EXCEL	OAT-2	463,621-485,018	0,14	1,93E+05	1,02E+13
	ARC	OAT-2	463,621-485,018	0,14	1,93E+05	2,63E+13
	EXCEL	OAT-3	485,018-501,336	0,25	2,86E+05	1,46E+19
	ARC	OAT-3	485,018-501,336	0,25	2,86E+05	3,33E+19
	EXCEL	OAT-4	501,336-549,225	0,11	6,67E+04	3,84E+03
	ARC	OAT-4	501,336-549,225	0,11	6,67E+04	1,03E+04

A Tabela 4-43 apresenta os resultados obtidos para o teste de asfaltenos e argila.

Tabela 4- 43:Resultados dos parâmetros cinéticos para asfaltenos e argila.

TESTE	MET. DE ANALISE	TIPO DE REAÇÃO	INTERVALO DE TEMP.	PARAMETROS CINETICOS		
				n	E(J/mol)	AC ₀ ⁿ⁻¹
ASFALTENOS E ARGILA	EXCEL	OBT-1	182,067-204,168	0,21	1,96E+05	4,08E+20
	ARC	OBT-1	182,067-204,168	0,21	1,96E+05	3,81E+20
	EXCEL	OBT-2	208,202-255,953	0,46	5,16E+04	3,79E+04
	ARC	OBT-2	204,168-255,953	0,35	5,21E+04	3,30E+04
	EXCEL	OBT-3	255,953-300,534	0,5	6,53E+04	2,55E+05
	ARC	OBT-3	255,953-300,534	0,22	2,22E+04	14,8
	EXCEL	OMT-1	300,534-319,712	0,02	1,06E+05	7,84E+08
	ARC	OMT-1	300,534-319,712	0,02	1,06E+05	7,18E+08
	EXCEL	OMT-2	319,712-481,452	0,3	1,94E+04	1,76
	ARC	OMT-2	319,712-481,452	0,1	6,30E+03	1,28E-01
	EXCEL	OAT	481,452-549,552	0,4	7,30E+04	8,25E+03
	ARC	OAT	481,452-549,552	0,06	961,225	9,18E-02

A Tabela 4-44 apresenta os resultados obtidos para o teste de maltenos e argila.

Tabela 4- 44: Resultados dos parâmetros cinéticos para maltenos e argila.

TESTE	MET. DE ANALISE	TIPO DE REAÇÃO	INTERVALO DE TEMP.	PARAMETROS CINETICOS		
				n	E(J/mol)	AC ₀ ⁿ⁻¹
MALTENOS E ARGILA	EXCEL	OBT-1	171,921-206,301	0	1,26E+05	1,00E+12
	ARC	OBT-1	171,921-206,301	0	1,26E+05	2,86E+12
	EXCEL	OBT-2	206,301-241,593	0,51	2,08E+05	7,25E+20
	ARC	OBT-2	206,301-241,593	0,51	2,08E+05	1,21E+21
	EXCEL	OBT-3	241,593-303,789	0,25	6,30E+04	1,70E+05
	ARC	OBT-3	241,593-303,789	0,25	6,30E+04	3,61E+05
	EXCEL	OMT-1	303,789-333,867	0,2	4,54E+04	4,70E+03
	ARC	OMT-1	303,789-333,867	0,12	2,50E+04	1,73E+02
	EXCEL	OMT-2	333,867-377,293	0,27	5,47E+04	1,19E+04
	ARC	OMT-2	333,867-377,293	0,27	5,47E+04	2,56E+04
	EXCEL	OMT-3	377,293-418,554	0,23	5,93E+04	1,47E+04
	ARC	OMT-3	377,293-418,554	0,23	5,93E+04	3,28E+04
	EXCEL	OAT-1	418,554-425,72	1,8	2,15E+06	2,06E+162
	ARC	OAT-1	418,554-425,72	1,8	2,15E+06	8,93E+161
	EXCEL	OAT-2	425,72-430,781	0,78	1,63E+06	4,65E+121
	ARC	OAT-2	425,72-430,781	0,78	1,63E+06	5,83E+121
	EXCEL	OAT-3	430,781-444,153	0,85	5,67E+05	7,26E+41
	ARC	OAT-3	430,781-444,153	0,43	2,49E+05	3,89E+18
	EXCEL	OAT-4	444,153-463,587	1,5	8,02E+05	6,98E+57
	ARC	OAT-4	444,153-463,587	0,83	4,89E+05	1,43E+35
	EXCEL	OAT-5	463,587-485,205	0,98	5,54E+05	6,31E+38
	ARC	OAT-5	463,587-485,205	0,98	5,54E+05	6,44E+38
	EXCEL	OAT-6	485,205-531,474	0,24	1,36E+05	3,13E+08
	ARC	OAT-6	485,205-531,474	0,24	1,36E+05	6,95E+08
	EXCEL	OAT-7	531,474-550,45	0,06	1,24E+05	4,97E+07
	ARC	OAT-7	531,474-550,45	0,06	1,24E+05	1,33E+08

4.10 Resíduos dos Testes

Ao final da combustão, uma parcela significativa de resíduo foi sempre observada. Este resíduo varia de acordo com substâncias que foram misturadas.

Para o teste de óleo se observou um resíduo sólido insolúvel em tolueno. Por esta característica, é seguro tratar-se de coque, que precisaria chegar a temperaturas mais altas para poder queimar. Neste teste, a quantidade de resíduo foi de 14,48%.

O teste de óleo com areia teve um resíduo de 15,52% em massa. Neste caso a areia saiu de cor preta brilhante, o que indica a possível presença de coque bem misturado com areia.

No teste de argila e óleo foi difícil determinar a quantidade de resíduo presente ao final do teste. Devido ao fato de que se injetou ar no sistema, o que provocou que parte da amostra fosse expelida para as tubulações. Mas se estimou o resíduo pelo método descrito no anexo A-3. Por tal método se estimou um resíduo de 20% em massa. A cor da argila depois do teste resultou preta.

Para o teste de óleo, areia e argila teve-se um resíduo do 20,1%. Enquanto para o teste de asfaltenos e argila se teve um resíduo de 17,62%.

Por ultimo, para o teste de maltenos, aconteceu de ser também expelida pequena parte da amostra. Para quantificar o resíduo, aplicou-se o mesmo método de calculo descrito anteriormente para o teste de argila e óleo A quantidade de resíduo aproximado foi de 21%. A cor deste resíduo foi cinza.

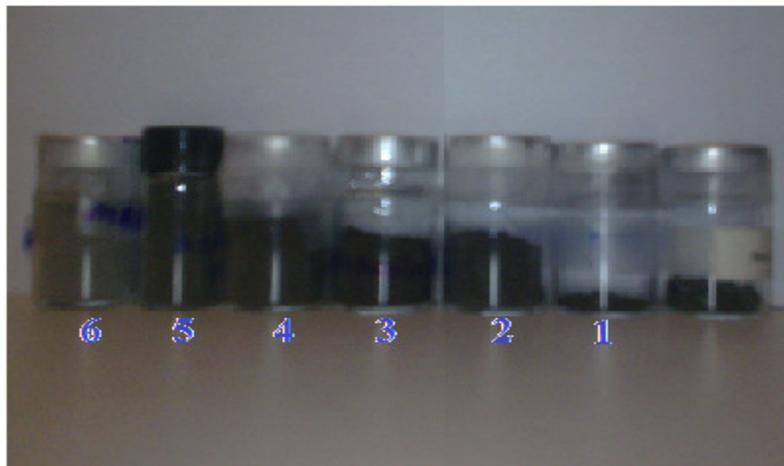


Figura 4- 94: (1) Resíduo do óleo, (2) resíduo de óleo e areia, (3) resíduo de óleo, areia e argila, (4) resíduo óleo e argila, (5) resíduo asfaltenos e argila e (6) resíduo maltenos e argila.

Capítulo 5

Conclusões e Recomendações

- Aplicou-se a técnica de calorimetria de taxa acelerada com sucesso no estudo cinético do comportamento das reações de combustão.
- Identificaram-se os intervalos de temperatura para as reações de oxidação de baixa, media e alta temperatura, para o óleo RPO.
- Em todos os testes, o comportamento das OMT e OAT é similar, mas o contrario acontece com as reações OBT, que possuem um comportamento diferente, dependendo das mudanças nos testes.
- A identificação de um único intervalo de temperatura para cada tipo de reação é impossibilitada devido ao fato de que o óleo é uma substância complexa, com reações simultâneas.
- Observou-se o aumento das taxas de aquecimento na presença de argila, devido ao incremento da superfície de contato entre os reagentes, que também reduz o tempo de teste.
- As reações OBT são as reações com menor taxa de aquecimento em todos os testes observados.
- A temperatura em que a amostra começa a liberar energia suficiente para sustentar o avanço das demais reações é de 320°C para os diferentes testes.
- Calcularam-se os parâmetros cinéticos para todos os testes que foram feitos num sistema aberto com fluxo. Onde, a energia de ativação para a maioria das reações é da ordem de grandeza de 10^5 [J/mol], e a ordem da reação entre 0 e 1.
- Os valores dos parâmetros cinéticos são muito dependentes da qualidade de ajuste do modelo, e do modelo matemático utilizado para calcular os mesmos.
- Pode-se concluir que o efeito do incremento da área superficial afeta principalmente o comportamento das reações OBT, quanto maior a área superficial, maiores serão as taxas das reações de baixa temperatura.
- A fração dos asfaltenos libera mais calor do que os maltenos e do que mesmo o óleo.

- A temperatura de autoignição para os testes de óleo/areia/argila, asfaltenos/argila e maltenos/argila está em torno de 170 a 180°C.
- Para melhorar os resultados dos modelos matemáticos se poderiam filtrar os pontos muitos dispersos, para melhorar o ajuste.
- Realizar mais ensaios para obter o intervalo de confiança dos parâmetros obtidos por este método calorimétrico.
- Tentar realizar os testes por partes para poder medir a massa quando termina um tipo de reação, para assim poder fazer a correção do valor do fator exponencial.

Referencias Bibliográficas

- [1] Improved Heavy Oil Research Project, Center for Petroleum and Geosystems Engineering of the University of Texas at Austin, Website: Disponível em:<<http://www.cpge.utexas.edu/ihor/>> . Acesso em: 15 Nov. 2010
- [2] Green, D.W. , Willhite ,G.P., “Enhanced Oil Recovery”, SPE Textbook Series Vol.6, Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers 1998,p.545.
- [3] Pereira, A., “Estudo Termoanalítico e Cinético da Combustão de Óleo Pesado”, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências,, Universidade Estadual de Campinas, 2010, p.154.
- [4] Sarathi, P., “In-Situ Combustion Handbook Principles and Practices,” United States Department of Energy, National Petroleum Technology Office, Report DOE/PC/91008-0374, OSTI ID 3175, Janeiro, 1999, p.424. Disponível em:<http://www.netl.doe.gov/kmd/cds/disk27/DOE-PC-91008-0374-OSTI_ID-3175-.pdf> . Acesso em: 20 Fev. 2009.
- [5] Brigham, W.E., Castanier, L., “Chapter 16 (Reservoir Engineering Section) In Situ Combustion”, p.57. Disponível em: < <http://www.netl.doe.gov/kmd/cds/disk27/CH%2016-insitucombustion.pdf> > . Acesso: 4 Outubro. 2010.
- [6] Fassih, M. R., Brigham, W. E., Ramey Jr., H. J.,”Reaction Kinetics of In Situ Combustion: Part 1-Observations”, Soc. Pet. Eng. J., Vol. 24, N°4, p.408-416, Agosto, 1984.
- [7] Burger, J. G. E., Sahuquet B. C., “Chemical Aspects of In Situ Combustion- Heat of Combustion and Kinetics”, Soc. Pet. Eng. J., SPEJ, Vol. 12, No.5, p.410-422, Outubro, 1972.
- [8] Li, K. E., Zhang L., ”Exceptional Enhanced Geothermal System from Oil and Gas Reservoirs”, Thirty-Third Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, January 28-30, 2008.
- [9] Kök, M. V.,” Effect of Pressure and Particle Size on the Thermal Cracking of Light Crude Oils in Sandstone Matrix”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 97 , No. 2, p.403–407, Abril, 2009.

- [10] Gündoğar, S. A., “Thermal Characterization and Kinetics of Crude Oils by TGA and DSC Methods”, Dissertação de mestrado, Departamento de engenharia de petróleo e gas natural, Universidad técnica de medio oriente, Ankara, Turquía, fevereiro 2010.
- [11] Razzaghi, S., Kharrat, R., Rashtchian, D, Vossoughi, S., Saraji ,S,” Investigation of Auto Ignition Condition under Different Parameters”, Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering, Vol. 27, No.2, 2008.
- [12] Yannimaras, D.V., Tiffin, D.L., “Screening of oils in situ combustion at reservoir conditions via accelerating rate calorimetry”, SPE reservoir Engineering, , Vol. 10, No. 1, p. 36-39, February 1995.
- [13] Greaves, M., Bentaher, A. H., “Exothermicity characteristics of wolf lake heavy oil, Athabasca tar sand and clair medium heavy oil”. Journal of Canadian Petroleum Technology, Vol. 46, No. 9, p. 16-19, September 2007.
- [14] 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.
- [15] Yannimaras, D.V., Sufi, A.H., Fassihi, M.R., “The Case for Air Injection Into Deep Light Oil Reservoirs.”,Sixth European Symposium on IOR, Stavanger, Norway, May 21-23, 1991, p 55-64.
- [16] Greaves, M., Osindero , A. e Rathbone, R. R. ,“Influence of Reservoir Rock and Fluids on Crude Oil Oxidation Using an Accelerating Rate Calorimeter”, Trans IChemE, Vol 78, Part A, July 2000, p. 715-720
- [17] Dhiraj Dembla, B. E., “Simulating enhanced oil recovery (EOR) by high pressure air injection (HPAI) in west Texas light oil reservoir”, Dissertação de Mestrado, Faculty of the Graduate School of the University of Texas at Austin, May 2004, p. 135.
- [18] Price D., Razzaghi S., Kharrat R. e Rashtchian D., Vossoughi S., “Studies of Iranian Heavy Oils Pertinent to Reservoir Conditions for Their Auto-ignition to Initiate Fire Flooding”, Chem. Eng. Comm., 196, 2009 , p. 643–657.
- [19] Smith, J. M., “Ingeniería de la Cinética Química”, 3^oEd. México, McGraw Hill, 1991.
- [20] House, J. E., (2007). “Principles of Chemical Kinetics”, 2nd Ed.,: Elsevier Science, Agosto 2007.
- [21] Ogden, J. R., Staff of REA(Research and Education Association), “REA’s Handbook of Chemical Engineering”, Research & Education Association, 1999, Capitulo 6.

- [22] Upadhyay, S. K., “Chemical Kinetics and Reaction Dynamics”, Springer, 2006, Capitulo 2,4 e 5.
- [23] Tyagy, P., “Chemical kinetics”, Discovery Publishing House (India), 2006. ISBN 81-8356-159-4
- [24] Connors, K.A., “Chemical Kinetics, The Study of Reaction Rates in Solution”, VHC Publishers Inc .,1990. ISBN 3-527-28037-5. Capitulo 5.
- [25] Dr. Les Battles, Professor of Chemistry, Division Chair of Mathematics and Science of the Arkansas State University,Courses Notes: Disponível em:< <http://msweb.asub.edu/battles/Chem%20II/chapter%2013/Ken%20with%20problems.pdf> > Acesso em: 3 Maio 2011.
- [26] Warnatz J., Maas· U. E., Dibble R.W., “Combustion, Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation”, 4th ed., Springer Berlin,2006. Capitulo 6. ISBN-10 3-540-25992-9
- [27] Gallagher, P.K., ”Volume 1: Principles and Practice”, Editor Michael E. Brown, Elsevier, 1998. ISBN: 0-44-82085-X
- [28] Haines, P.J., “Principles of thermal Analysis and Calorimetry”, The Royal Society of Chemistry , 2002. ISBN: 0-85404-619-0.
- [29] Stoessel, F., “Thermal Safety of Chemical Processes”, WILEY-VCH, 2008. ISBN: 978-3-527-31712-7
- [30] Thermal Hazard Technology, ”Technical Information Sheet N°20”, , England. Disponível em: < <http://www.thermalhazardtechnology.com/downloads> >. Acesso em: 23 Março 2009.
- [31] Townsend, D. I., Tou, J. C., “Thermal Hazard Evaluation by an Acceleration Rate Calorimeter”, Thermochimica. Acta, Vol.37, 1980, p 1-30.
- [32] Butler, R.M, “Thermal Recovery of Oil and Bitumen”, Prentice Hall, 1991, p.546.
- [33] Gonçalves, L. B., “Estudo Experimental da Combustão Molhada na Recuperação de Óleo Pesado”, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 2010, p.154.
- [34] Série Tecnologia Mineral, Interação entre Cimentos Asfálticos e seus Constituintes com Agregados Minerais na Formação do Asfalto. Disponível em:< http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_stm/stm-84.pdf >. Acesso em: 4 Maio 2011.

- [35] Disponível em:
<https://www.vwrsp.com/literature/products/pdf/02066_Buchi_Rotavapor_R210_R215.pdf>.
Acesso em: 3 Maio 2011.
- [36] Lambert P. G., “Application of the ARC in industry: A review”, Chemical Reactions Hazards, Institution of chemical Engineers, London, 1990.
- [37] Thermal Hazard Technology: Disponível em:<
http://www.thermalhazardtechnology.com/uploaded_images/files/ES_ARC_Brochure.pdf>.
Acesso em: 5 Dezembro 2010
- [38] The Accelerating Rate Calorimeter Operations Manual (esARC), Thermal hazard Technology, Version 1.06, August 2008
- [39] Vossoughi S., Willhite G., El Shoubary Y., “Study of the Clay effect on crude oil combustion”, Journal Thermal Analysis, Vol. 27, 1983, p 17-36.

ANEXO A

ANEXO A-1

ANÁLISE RPO-171110

Massa do óleo: 2,21 [g]

Densidade de Óleo: 0,9849 [g/ml]

Densidade de Óleo: 984,9[g/l]

Volume de Óleo: 2,244 [ml]

Volume Total da Tubulação: 9,287[ml]

Volume Bomba Vazia: 6[ml]

Volume total de Vazio: $9,287+6-2,244=13,043$ [ml]

Peso molecular: 328 [g/mol]

Massa de Bomba vazia [g]:29,16

Massa da bomba+óleo (g): 31,37[g]

Massa da bomba+resíduo (g):29,48

Massa de Resíduo (g): 0,32

Porcentagem de Resíduo [%]: 14,48

Nota: Os resultados complementares necessários para o software *ARCCal-plus* são os que estão com fonte itálico.

ANEXO A-2

ANÁLISE RPO+AREIA

Massa do óleo: 2,19 [g]

Densidade de Óleo: 0,9849 [g/ml]

Densidade de Óleo: 984,9[g/l]

Volume de Óleo: 2,224 [ml]

Volume Total da Tubulação: 9,287[ml]

Volume Bomba Vazia: 6[ml]

Massa de areia: 6,02[g]

Densidade da areia: 2,43 [g/ml]

Volume da areia: 2,477 [ml]

Volume total de Vazio: $9,287+6-2,224-2,477=10,586[ml]$

Peso molecular: 328 [g/mol]

Massa de Bomba vacia[g]:29,08

Massa da bomba+Areia (g): 35,10[g]

Massa da bomba+Areia+óleo(g):37,29

Massa da bomba+Areia+Resíduo(g):35,44

Massa de Resíduo (g): $35,44-35,10=0,34$

Porcentagem de Resíduo [%]: 15,525

Nota: Os resultados complementares necessários para o software ARCCal-*plus* são os que estão com fonte itálico.

ANEXO A-3

ANÁLISE RPO+ARGILA

Massa do óleo: 1,81 [g]

Densidade de Óleo: 0,9849 [g/ml]

Densidade de Óleo: 984,9[g/l]

Volume de Óleo: 1,838 [ml]

Volume Total da Tubulação: 9,287[ml]

Volume Bomba Vazia: 6[ml]

Massa de argila: 5,99[g]

Densidade da argila: 1,4 [g/ml]

Volume da areia: 4,279 [ml]

Volume total de Vazio: 9,287+6-1,838-4,279=9,17[ml]

Peso molecular: 328 [g/mol]

Massa de Bomba vazia [g]:28,99

Massa da bomba+Argila(g): 34,98[g]

Massa da bomba+Argila+óleo(g):36,79

Massa da bomba+Argila+Resíduo(g):34,43

Massa de Resíduo (g):34,43-34,98=-0,55

Massa de Resíduo +argila: 34,43-28,99=5,44 (g)

Nota: Os resultados complementares necessários para o software *ARCCal-plus* são os que estão com letra itálico.

***Nota: no momento da injeção de ar no sistema, a mesma não foi feita com o cuidado suficiente e se expeliu amostra na tubulação, resultando numa menor massa no momento de pesar o resíduo da queima de óleo com argila. Para remediar este erro se realizou um calculo aproximado do resíduo aplicando o seguinte procedimento de cálculo.

Cálculo aproximado do resíduo

Primeiro se mediu a densidade da argila a seco, com ajuda de uma proveta e uma balança, o resultado foi:

$$\rho_{\text{argila}} = 0,849 \text{ [g / mol]}$$

Depois se fizeram das medidas de volume e massa do resíduo (argila+resíduo do óleo), e se obtiveram os seguintes resultados:

Resíduo		Argila		Resíduo		
Volume [ml]	Massa [g]	Volume [ml]	Massa [g]	$\Delta m(g)$	%massa	Proporção
		1	0.849			23/77
4.2	3.73	4.2	3.5658	0.1642	4.402145	5.7170711
5.9	5.32	5.9	5.0091	0.3109	5.843985	7.5895909
				Media	5.123065	6.653331
				Massa	0.278695	0.3619412
				Res(%)	15.3975	19.996752

Porcentagem de Resíduo [%]: 20

ANEXO A-4

ANÁLISE RPO+ARGILA (10%)+AREIA (90%)

Massa de Bomba vazia [g]:29,02

Massa da bomba+Argila [g]:29,62

Massa da bomba+Argila+Sand(g):35,03

Massa da bomba+Argila+Sand(g)+óleo (g):37,12

Massa da bomba+Argila+Sand+Resíduo(g):35,45

Massa de Resíduo (g):35,45-35,03=0,42 (g)

Porcentagem de resíduo:

$$\text{Resíduo (\%)} = \frac{0,42}{(37,12 - 35,03)} * 100 = 20,1\%$$

Massa do óleo: 2,09 [g]

Densidade de Óleo: 0,9849 [g/ml]

Densidade de Óleo: 984,9[g/l]

Volume de Óleo: 2,122[ml]

Volume Total da Tubulação: 9,287[ml]

Volume Bomba Vazia: 6[ml]

Massa de argila: 0,6[g]

Densidade da argila: 1,4 [g/ml]

Volume da areia: 0,84 [ml]

Massa de Sand: 5,41g]

Densidade da argila: 2,43[g/ml]

Volume da areia: 2,226 [ml]

Volume total de Vazio: 9,287+6-2,122-0,84-2,226=10,099[ml]

Peso molecular: 328 [g/mol]

Nota: Os resultados complementares necessários para o software ARCCal-plus são os que estão com fonte itálico.

ANEXO A-5

ANALISE de ASFALTENOS

Massa de Bomba vazia [g]:29,00

Massa da bomba + Asfaltenos: 30,93 [g]

Massa de asfaltenos: 1,93 [g]

Densidade dos asfaltenos: 1,2 [g/ml] (se obteve esse valor da literatura)

Massa da bomba+Argila+asfalteno (g):36,97

Massa da bomba+Argila:35,04 [g]

Massa da bomba+Argila +Resíduo(g):35,38

Massa de Resíduo (g):35,38-35,04=0,34 (g)

Porcentagem de resíduo:

$$\text{Resíduo (\%)} = \frac{0,34}{1,93} * 100 = 17,62\%$$

Massa do óleo: 1,93[g]

Densidade de asfalteno: 1,20[g/ml] (valor obtido da literatura)

Densidade de asfalteno: 1200[g/l]

Volume de asfalteno: 1,608[ml]

Volume Total da Tubulação: 9,287[ml]

Volume Bomba Vazia: 6[ml]

Massa de argila: 6,04[g]

Densidade da argila: 1,4 [g/ml]

Volume da argila: 4,31[ml]

Volume total de Vazio: 9,287+6-1,608-4,31=9,369[ml]

Peso molecular:1312 g/mol (valor estimado como 4 vezes o peso molecular do óleo)

ANEXO A-6

ANALISE MALTENOS

Massa de Bomba vazia [g]:22,78

Massa da bomba+Argila: 28,78 [g]

Massa argila [g]:6,00

Massa malteno:2 [g]

Massa bomba+ argila+maltene [g]: 30,78

Realiza-se a medida aproximada dos maltenos com ajuda de seringa. Primeiro se pesa a seringa vazia, posteriormente enche-se-a com 2ml de amostra de maltenos e por ultimo pesa-se-a, o resultado da densidade é obtido foi de

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1,87[g]}{2[ml]} = 0,935 \left[\frac{g}{ml} \right]$$

Densidade dos maltenos: 0,935 [g/ml]

Massa da bomba+Argila +Resíduo(g):28,40 g

Cálculo aproximado do resíduo

Primeiro se mede a densidade da argila a seco, com ajuda de uma proveta e uma balança, o resultado foi:

$$\rho_{\text{argila}} = 0,849 \text{ [g / mol]}$$

Depois se fizeram das medidas de volume e massa do resíduo (argila+resíduo do oleo), e se obtiveram os seguintes resultados:

Resíduo		Argila		Resíduo		
Volume[ml]	Massa [g]	Volume[ml]	Massa [g]	$\Delta m(g)$	%massa	Proporção
6,1	5,49	6,1	5,1789	0,3111	5,666667	7,5555556
				média	5,666667	7,5555556
				Massa	0,308267	0,4246222
				Res(%)	17,03131	21,231111

Resíduo(%) = 21

Massa do malteno: 2[g]

Densidade de malteno: 0,935[g/ml]

Densidade de malteno: 935[g/l]

Volume de malteno: 2,139 [ml]

Volume Total da Tubulação: 9,287[ml]

Volume Bomba Vazia: 6[ml]

Massa de argila: 6,0[g]

Densidade da argila: 1,4 [g/ml]

Volume da argila: 4,29[ml]

Volume total de Vazio: $9,287+6-2,139-4,29=8,858$ [ml]

Peso molecular: 328g/mol
