Ronal de la Cruz Parejas

**Efeitos de nanopartículas, Al_2O_3 -NiO, TiO_2 e
(Mg,Ni)O, sobre a viscosidade de um óleo
pesado durante a aquatermólise**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Francisco José Moura

Rio de Janeiro

Junho de 2014

Ronal de la Cruz Parejas

**Efeitos de nanopartículas, Al_2O_3 -NiO, TiO_2 e
(Mg,Ni)O, sobre a viscosidade de um óleo
pesado durante a aquatermólise**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Francisco José Moura

Orientador

Departamento de Materiais e Metalurgia - PUC-Rio

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Materiais e Metalurgia - PUC-Rio

Alessandro Oliveira de Barros

Baker Hughes

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 06 de Junho de 2014

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Ronal de la Cruz Parejas

Graduou-se em Engenharia Química pela UNCP (Universidade Nacional do Centro do Peru) em 2005 e tem experiência na indústria metalúrgica.

Ficha Catalográfica

Parejas, Ronal de la Cruz

Efeitos de nanopartículas, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, TiO_2 e $(\text{Mg,Ni})\text{O}$, sobre a viscosidade de um óleo pesado durante a aquatermólise / Ronal de la Cruz Parejas ; orientador: Francisco José de Moura. – 2014.

133 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2014.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Aquatermólise. 3. Óleo pesado. 4. Viscosidade. 5. Nanopartículas. I. Moura, Francisco José. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

A toda minha família.

A Deus, por todas as oportunidades que foram colocadas na minha vida.

Agradecimentos

À Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro pela oportunidade de estudar a pós-graduação em uma instituição com excelente qualidade de ensino e pelos recursos fornecidos durante o período de pesquisa.

Ao meu orientador Professor Francisco José Moura pela orientação, dedicação, motivação, amizade, confiança e oportunidade da realização desta dissertação.

Aos demais professores de pós-graduação do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Ao Dr. Roberto Paulo Mendes de Souza do departamento de Engenharia Mecânica PUC-Rio por me facilitar acesso do laboratório de Reologia, seu grupo de trabalho Priscilla Ribeiro Varges e Alexandra A. Aliche do laboratório de Reologia PUC-Rio, e, especialmente a Caroline Dias Grossi pela paciência.

Ao Dr. Arthur Scofield e Wellington Guedes do Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LABMAM) - PUC-Rio pelas análises por Cromatografia de gases e horas de conversa.

À Dr. Maria Isabel Pais da Silva do departamento da Química PUC-Rio pelas análises de BET e NMR.

Ao Alex Rodrigues de Andrade, Alessandro Oliveira de Barros e Alexandra Freitas da Baker Hughes (Centro de Tecnologia e Pesquisa Rio) por terem me ajudado na caracterização do óleo e guiado na dissertação.

Ao professor Mauricio Torem e Dr. Antonio Gutierres Merma por ter gentilmente possibilitado a realização da técnica de potencial Zeta para caracterização dos nanofluidos.

À empresa Baker Hughes pelo interesse e apoio no desenvolvimento desta pesquisa, ministrando a amostra de óleo cru, especialmente pela bolsa concedida durante o ultimo ano, além de me facilitar os equipamentos.

Às agências CNPq e CAPES e à PUC-Rio, pelo financiamento e recursos concedidos.

Ao mestre Ronald Mejia Sanchez e ao Dr. Alexandre Vargas Grillo pelas amostras de nanomateriais utilizadas na pesquisa.

À meus amigos Paul, Douglas, Ludy, Pamela, Leslie, Karen e Maria Isabel por terem me acompanhado neste período e compartilhar nossas experiências

Sinto-me grato ao todos meus familiares por seu amor especialmente meus pais pelo apoio e paciência durante os tempos difíceis. Ao meu sobrinho Zalift cujo sorriso me traz alegrias e esperanças.

Resumo

Parejas, Ronal de la Cruz; Moura, Francisco José. **Efeitos de nanopartículas, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, TiO_2 e $(\text{Mg,Ni})\text{O}$, sobre a viscosidade de um óleo pesado durante a aquatermólise.** Rio de Janeiro, 2014. 133p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A demanda global por energia irá aumentar em até 50% nos próximos 20 anos e o petróleo permanecerá sendo a principal fonte de fornecimento de energia. Entre os diferentes tipos de óleos brutos de petróleo, as atenções têm-se concentrado na recuperação de óleos pesados e extrapesados, porque os recursos convencionais de petróleos leves e médios estão globalmente se reduzindo. Os óleos pesados e extrapesados constituem 70 % das reservas mundiais, mas devido a sua viscosidade elevada e composição complexa geram problemas. Portanto, a sua recuperação representa um desafio para a indústria do petróleo. Os métodos convencionais só podem ser recuperados cerca 30% do óleo do reservatório e a recuperação avançada de óleo (*EOR*) que permite obter valores superiores. O método mais utilizado é a injeção de vapor cujo mecanismo principal é o aquecimento do petróleo. Este trabalho apresenta um estudo da influência da presença de nanopartículas no processo de injeção de vapor (aquatermólise), que pode gerar um efeito catalítico promovendo uma melhora no craqueamento incipiente e a consequente diminuição da viscosidade. Um óleo pesado, com viscosidade de 4730 cP a 25°C, foi utilizado em escala de bancada para avaliar os efeitos do tempo, da temperatura, do tipo e concentração de nanopartículas ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, TiO_2 e $(\text{Mg,Ni})\text{O}$) sobre a viscosidade e composição do óleo cru. Os resultados mostraram que a presença de TiO_2 e vapor de água podem melhorar a qualidade do petróleo, pela redução das frações pesadas, e diminuir a sua viscosidade em até 13,4%. A técnica foi favorecida com o aumento de temperatura e tempo de aquatermólise.

Palavras-chave

Aquatermólise; óleo pesado; viscosidade; nanopartículas

Abstract

Parejas, Ronal de la Cruz; Moura, Francisco José (Advisor). **Effects of nanoparticles, Al_2O_3 -NiO, TiO_2 e (Mg,Ni)O, on viscosity of heavy oil during aquathermolysis.** Rio de Janeiro, 2014. 133p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The global demand in energy will increase by 50% over the next 20 years and oil will remain the main source of energy. Among the different types of crude oils, attention has been focused on the recovery of heavy and extra heavy oils, because the conventional resources as light and medium oils are globally decreasing. Heavy and extra heavy oils constitute 70% of world reserves, but lead to problems due to their high viscosity and complex composition. Therefore, the recovery of these oils represents a challenge for the oil industry. Conventional methods recover about 30% of oil in the reservoir and enhanced oil recovery (EOR) allows to get higher values. The most used method is the injection of steam whose main mechanism of this process is the heating of oil. Consequently there is a reduction of viscosity followed by an incipient cracking, phenomenon affected by the presence of steam water, which needs further studies. This work presents a study of the influence of nanoparticles in the steam injection (aquathermolysis), which can generate a catalytic effect; it enhances the incipient cracking and decreases the viscosity. A heavy oil with viscosity of 4730 cP at 25 °C was used in bench scale to evaluate the effects of time, temperature, type and concentration of nanoparticles (Al_2O_3 -NiO, TiO_2 and (Mg,Ni)O) on viscosity and composition of the crude oil. The results showed that the presence of TiO_2 nanoparticles with steam water may improve the oil quality, by reducing the heavy fractions, and reducing its viscosity up to 13.4%.The technique was improved with increasing either temperature or time of aquathermolysis.

Keywords

Aquathermolysis; heavy oil; viscosity; nanoparticles.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Objetivos	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Petróleo	20
2.1.1. A origem do Petróleo	20
2.1.2. Migração do petróleo	22
2.2. Constituintes e composições do petróleo	24
2.2.1. Hidrocarbonetos	26
2.2.2. Não hidrocarbonetos	28
2.3. Óleo pesado	31
2.4. Asfaltenos	33
2.4.1. Agregação e precipitação de asfaltenos	35
2.4.2. Extração de Asfaltenos	37
2.4.3. Caracterização do Petróleo	39
2.4.3.1. Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	40
2.4.3.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	41
2.5. Futuro da Energia e Reservas de Petróleo	42
2.6. Processos de recuperação avançada de petróleo	45
2.6.1. Métodos Químicos	47
2.6.2. Métodos Gasosos	48
2.6.3. Métodos térmicos	49
2.6.3.1. Aquatermólise catalítica	50
2.7. Estado da Arte de aquatermólise	53
2.8. Reologia	62
3. MATERIAIS E METODOLOGIA	64
3.1. Gases e reagentes	64
3.1.1. Óleo pesado bruto	65
3.2. Metodologia de obtenção e caracterização de Nanopartículas	66

3.2.1. Difração de Raios-X (DRX)	66
3.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	67
3.2.3. Determinação da superfície específica (Método BET)	67
3.2.4. Granulometria	67
3.2.5. Determinação de Ponto Isoelétrico	68
3.3. Aquatermólise com nanopartículas	68
3.3.1. Reator para a realização da aquatermólise	68
3.3.2. Procedimento experimental	70
3.4. Metodologia de caracterização dos fluídos de petróleo	73
3.4.1. Determinação do grau API	74
3.4.2. Medição de viscosidade	75
3.4.3. Método SARA	76
3.4.4. RMN de asfaltenos	77
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
4.1. Caracterização de Nanopartículas	78
4.1.1. Difração de Raios-X (DR-X)	78
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	80
4.1.3. Determinação da Superfície Específica (Método BET)	81
4.1.4. Granulometria das partículas	82
4.1.4.1. Dispersão de nanopartículas em ultrassom	83
4.1.4.2. Potencial ZETA	84
4.2. Estudo da viscosidade nos óleo produzido	85
4.2.1. Efeito das nanopartículas em ausência de vapor de água	85
4.2.1.1. Mistura óleo cru e nanopartículas	85
4.2.1.2. Mistura óleo cru e nanopartículas sob aquecimento	86
4.2.2. Efeito da aquatermólise sem a presença de nanopartículas	88
4.2.2.1. Efeito da presença do desemulsificante	88
4.2.2.2. Percentagem de água na aquatermólise	89
4.2.3. Efeito da aquatermólise com a presença de nanopartículas	91
4.2.3.1. Tipo de nanopartícula	91
4.2.3.2. Efeito da concentração de nanopartículas	92
4.2.3.3. Efeito da temperatura da aquatermólise	94

4.2.3.4. Efeito do tempo da aquatermólise	97
4.3. Comportamento reológico	99
4.3.1. Comportamento reológico do óleo cru	99
4.3.1.1. Comportamento reológico do óleo cru após a aquatermólise	101
4.3.1.2. Comportamento em fluxo transiente	102
4.4. Efeito da aquatermólise sobre a composição do óleo cru	103
4.4.1. Avaliação do teor de enxofre após da aquatermólise	103
4.4.2. Avaliação de hidrocarbonetos saturados e aromáticos	105
4.5. Estudo dos asfaltenos	109
4.5.1. Avaliação dos asfaltenos por FTIR	110
4.5.2. Avaliação ^1H RMN de asfaltenos	111
 5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	 114
5.1. Conclusões	114
5.2. Recomendações para trabalhos futuros	116
 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 117
 APÊNDICE	 130
Tabela A23 - Resumo de estado da arte sobre melhoria <i>in-situ</i> de óleo pesado	 130

Lista de figuras

Figura 1 - Esquema da redistribuição de hidrogênio entre o querogênio e o betume durante a geração de petróleo (DONALDSON <i>et al.</i> , 1985)	21
Figura 2 - Transformação termoquímica da matéria orgânica e a geração de petróleo. CH: carboidratos, AA: amino ácidos, FA: ácidos fúlvicos, HA: ácido húmico, L: lipídios, HC: hidrocarbonetos (LIBES, 2009).	22
Figura 3 - Corte geológico apresenta o cenário de migração de petróleo (THOMAS, 2001)	23
Figura 4 - Estrutura típica de um reservatório de petróleo (LIMA, 2008)	24
Figura 5 - Constituintes do petróleo (modificado de SPEIGHT, 2007 e THOMAS, 2001)	26
Figura 6 - Estruturas químicas de alguns compostos hidrocarbonetos saturados	27
Figura 7 - Estruturas químicas de alguns compostos hidrocarbonetos (a) insaturados e (b) aromáticos.	28
Figura 8 - Estrutura de alguns compostos sulfurados presentes no petróleo, SPEIGHT (2007)	29
Figura 9 - Estrutura de alguns compostos nitrogenados presentes no petróleo, SPEIGHT (2007)	29
Figura 10 - Distribuição das reservas mundiais de óleo (ALBOUDWAREJ <i>et al.</i> , 2006)	31
Figura 11 - Classificação de óleo pesado (SANIERE <i>et al.</i> , 2004)	32
Figura 12 - Estruturas de asfaltenos: a) de óleo cru da Venezuela, b) de Atabasca (MERDRIGNAC & ESPINAT, 2007)	34
Figura 13 - Modelos de estruturas de asfaltenos: a) tipo continental e b) tipo arquipélago (MERDRIGNAC & ESPINAT, 2007)	35
Figura 14 - Fluxograma para quantificar extrair asfaltenos, NASSAR <i>et al.</i> (2010)	39
Figura 15 - Espectro de FTIR de Asfalteno (CHAO <i>et al.</i> , 2012b)	41
Figura 16 - Distribuição dos recursos mundiais de energia (EIA, 2013)	42

Figura 17 - Histórico e previsão da evolução da matriz energética mundial por tipo de combustível, 1990-2040 (EIA, 2013)	43
Figura 18 - Produção de petróleo em 2008 por EOR dos países contribuintes (THOMAS, 2008)	46
Figura 19 - Métodos de recuperação avançada, EOR, de petróleo (GURGEL et al., 2008)	47
Figura 20 - Estrutura interna e externa do reator autoclave	69
Figura 21 - Módulo de controle (a) Esquema funcional, (b) Modelo 4280.	70
Figura 22 - Fotografia do sistema utilizado para aquatermólise	70
Figura 23 - Fluxograma dos procedimentos para análise físico-química do óleo	74
Figura 24 - Fotografia do Reômetro Haake Mars II – Lab. Reologia da PUC-Rio	75
Figura 25 - Difratoograma de nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ (MEJIA, 2014)	78
Figura 26 - Difratoograma das nanopartículas de $(\text{Mg,Ni})\text{O}$ (MEJIA, 2014)	79
Figura 27 - Difratoograma do nanopartículas de dióxido de titânio (GRILLO, 2013)	80
Figura 28 - Imagens em MET de aglomerado de TiO_2 sintetizada a 25°C , a) e b) campo claro, c) campo escuro centrado com os correspondentes padrões de difração indicando o vetor difrator utilizado (circulo branco) e d) alta resolução mostrando padrões de interferência correspondentes a planos atômicos (GRILLO, 2013).	81
Figura 29 - Distribuição de tamanhos de diâmetro das nanopartículas aglomeradas	82
Figura 30 - Fotografia dos nanoflúidos após a dispersão por ultrassom (relação em massa de água/nanopartículas é 100:1)	84
Figura 31 - Efeito na viscosidade pela adição de nanopartículas	86
Figura 32 - Efeito comparativo da viscosidade do óleo cru, óleo cru com nanopartículas a 230°C por 12 h	87
Figura 33 - Efeito da presença de desemulsificante no processo de aquatermólise	89
Figura 34 - Efeito de quantidade de água na aquatermólise por 12 h a 230°C	90

Figura 35 - Efeitos do tipo de nanopartículas sobre a viscosidade do óleo cru com 0,30% nanopartículas (230°C e 12 h)	92
Figura 36 - Efeito da concentração de catalisador sobre a redução de viscosidade usando nanopartículas após processo a 230 °C e 12 h	93
Figura 37 - Efeito da temperatura sobre a redução de viscosidade usando 0,3% em massa de nanopartículas, 12 h de processo	95
Figura 38 - Efeito do tempo sobre a viscosidade usando 0,30% nanopartículas na aquatermólise a 250°C	98
Figura 39 - Comportamento do óleo cru em termos viscosidade em função da taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas do óleo cru	100
Figura 40 - Perfil de tensão de cisalhamento a diferentes temperaturas no óleo inicial	101
Figura 41 - Perfil de tensão de cisalhamento a 25 °C nos óleos produzidos após a aquatermólise, 250 °C e 12 h	102
Figura 42 - Comportamento da viscosidade dos fluídos ao longo do tempo	103
Figura 43 - Efeito da viscosidade sobre a porcentagem de enxofre no óleo produzido usando nanopartículas: (a) 250 °C, (b) e (c) 230 °C por 12 horas	104
Figura 44 - GC-MS de hidrocarbonetos saturados de: a) óleo cru, b) óleo cru após da aquatermólise com nanopartículas de Al ₂ O ₃ -NiO, c) TiO ₂ e d) (Mg,Ni)O	106
Figura 45 - Distribuição de n-alcanos dos fluídos obtidos após aquatermólise	107
Figura 46 - Histograma de HPAs no óleo cru	108
Figura 47 - Histograma de HPAs após a aquatermólise com TiO ₂	109
Figura 48 - Espectro de IV do asfalteno de: (a) óleo cru, após a aquatermólise com nanopartículas de (b) Al ₂ O ₃ -NiO, (c) TiO ₂ e (d) (Mg,Ni)O	110
Figura 49 - Espectro de ¹ H NMR de asfaltenos do óleo cru (a) antes, (b) após da aquatermólise com nanopartículas Al ₂ O ₃ -NiO e c) TiO ₂	112

Lista de tabelas

Tabela 1 - Composição percentual elementar do óleo cru (THOMAS, 2001)	24
Tabela 2 - Frações típicas do petróleo (THOMAS, 2001)	25
Tabela 3 - Principais propriedades de diferentes tipos de petróleo (modificado de SCHENK <i>et al.</i> , 2006 e SPEIGHT, 2007)	31
Tabela 4 - Produção de óleo pesado no Brasil em 2012 (IBP, 2012)	33
Tabela 5 - Regiões de deslocamento químico de interesse em RMN ^1H e ^{13}C (HASAN <i>et al.</i> , 1983)	42
Tabela 6 - Produção, consumo e reservas provadas de petróleo no mundo em 2012 (BP, 2013)	44
Tabela 7 - Reservas provadas de petróleo no Brasil em 2012 (ANP, 2013)	45
Tabela 8 - Gases e reagentes utilizados nas experiências	64
Tabela 9 - Características físico-químicas do óleo cru	65
Tabela 10 – Matriz de experiências da aquatermólise	73
Tabela 11 - Reprodutibilidade das medições de viscosidade em óleo padrão	76
Na Tabela 12 estão apresentados os resultados de superfície específica, tamanho do poro, volume de poro e diâmetro médio, calculado a partir da superfície específica, dos aglomerados.	81
Tabela 12 - Resultados de superfície específica, volume de poro e tamanho do poro dos aglomerados	81
Tabela 13 - Tamanho de diâmetro das partículas aglomeradas em estudo	83
Tabela 14 - Viscosidade da mistura de óleo e nanopartículas na ausência de vapor	88
Tabela 15 - Viscosidade do óleo antes e após aquatermólise por 12 h a 230 °C	91
Tabela 16 - Viscosidade do óleo após aquatermólise com 0.3% nanopartículas	92
Tabela 17 - Efeito da concentração de nanopartículas sobre a redução de viscosidade	94
Tabela 18 - Efeito temperatura sobre a redução de viscosidade do óleo pesado	96

Tabela 19 - Análise de SARA do petróleo antes e após o processo de aquatermólise com 0,30 % em massa de nanopartículas a 250 °C por 12 h	97
Tabela 20 - Efeito da temperatura sobre a redução de viscosidade do óleo cru durante o processo de aquatermólise a 250°C.	99
Tabela 21 - Relação de Pristano/C17 e Fitano/C18 no óleo cru e processado	107
Tabela 22 - Porcentagem de prótons ^1H NMR de asfaltenos	113

1 INTRODUÇÃO

A demanda global de energia irá aumentar em até 50% nos próximos 20 anos, no entanto, o petróleo permanecerá como fonte essencial de fornecimento de energia (GHANAVATI *et al.*, 2013). Entre os diferentes tipos de óleos brutos de petróleo, as atenções têm-se concentrado na recuperação de óleos pesados, porque os recursos convencionais de petróleos leves e médios foram reduzidos globalmente e, a busca por novas fontes de energia tornou-se altamente pronunciada no contexto atual (KONG & OHADI, 2010; NASSAR *et al.*, 2011c).

No Brasil vem sendo descobertos novos reservatórios de petróleo e elaborando possíveis formas de explorar petróleo onshore e offshore, enfocando a melhora da tecnologia para aumentar produtividade do petróleo (GURGEL *et al.*, 2008). O Brasil ocupa a 14^a posição no ranking mundial de países com maiores reservas comprovadas de petróleo (14,3 bilhões de barris) em 2012, após um aumento de 1,8% em relação a 2011, do quais 91% são localizados no mar (ANP, 2013).

O petróleo pesado é definido como aquele com menor que 20°API, com alta proporção atômica carbono-hidrogênio, alto teor de asfaltenos, metais pesados, enxofre e nitrogênio (LUO & GU, 2007; SPEIGHT, 2007). Embora as reservas mundiais representem 70% da quantidade total de petróleo, são economicamente difíceis de produzir devido aos seus graus API baixos, o que as atribui altas viscosidades dificultando a sua capacidade de fluir dentro de um reservatório (CHAO *et al.*, 2012a; DESOUKY *et al.*, 2013). De fato, a viscosidade elevada e composição complexa geram problemas como: (a) pouca mobilidade através do reservatório, o que afeta o índice de produtividade de poços, (b) dificuldade de transporte para as refinarias e os seus elevados custos e (c) baixo rendimento no processo de refino (GHANNAM *et al.*, 2012; NARES *et al.*, 2007).

A recuperação avançada de óleo (do inglês *Enhanced Oil Recovery*, EOR) refere-se à recuperação através da injeção de fluídos e/ou energia no reservatório

para melhorar a sua recuperação e pode ser aplicado em qualquer fase de recuperação de óleo, incluindo a recuperação primária e secundária, visto como os métodos convencionais só podem produzir cerca 30% do óleo inicial do reservatório (BABADAGLI, 2007; ROMERO-ZERON, 2012). A recuperação primária de petróleo se refere ao volume de hidrocarbonetos produzidos pela energia natural existente no reservatório e/ou elevação artificial através de um único poço, enquanto que a recuperação suplementar ou secundária se refere ao volume produzido como um resultado da adição de energia para dentro do reservatório (TERRY, 2001). Recentemente, métodos de aquecimento elétrico/eletromagnético têm sido propostos e testados como uma alternativa, mas a ideia por trás do aumento da eficiência é o de reduzir o custo da energia usada para aquecer o reservatório, seja com vapor ou aquecimento elétrico/eletromagnético. Expressado de outra forma, a redução da viscosidade do óleo deve ser conseguido de uma forma rápida e econômica (SHOKRLU & BABADAGLI, 2010).

Aplicação da nanotecnologia na indústria de petróleo está apenas emergindo, pesquisas recentes têm mostrado o potencial de resolver vários problemas na indústria do petróleo, pois pode ser a base de qualquer tecnologia de energia no futuro. As nanopartículas têm sido especuladas como bons agentes *in-situ* para a solução de problemas em reservatórios, como é o caso de EOR (OGOLO *et al*, 2012a; MOKHATAB *et al.*, 2006).

Os nanomateriais, devido à composição, o tamanho e área superficial, possuem uma elevada capacidade de adsorção e são capazes de capturar asfaltenos contidos no petróleo, melhorando a sua mobilidade, evitando a agregação e adsorção destes na superfície da rocha (FRANCO *et al.*, 2013a; NASSAR *et al.*, 2011a). Além disso, os nanomateriais usados como catalisadores no processo de recuperação avançada com vapor de água torna-se uma boa alternativa, aumentando a catálise da “aquatermólise”¹, diminuindo os elevados custos para manter a proporção vapor-óleo (SHOKRLU & BABADAGLI, 2010), e servindo de embasamento para o desenvolvimento de novas estratégias na área de produção de óleo.

¹ Aquathermolysis estudado por Hyne e Greidanusem em 1982, é a reação entre vapor de água e óleo.

1.1. Objetivos

Esta dissertação visa estudar a diminuição da viscosidade do óleo pesado por efeito da adição de nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ (NPA), TiO_2 (NPT) e $(\text{Mg,Ni})\text{O}$ (NPM) na aquatermólise², avaliando o seu efeito sobre a viscosidade em diferentes temperaturas, concentrações e tempos de processamento. Para se conseguir este objetivo foram delineados os seguintes passos específicos:

- Caracterização de nanopartículas de $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , e $(\text{Ni,Mg})\text{O}$
- Avaliar o efeito da aquatermólise, sem e com a presença de nanopartículas sobre viscosidade do óleo.
- Avaliar a eficiência da aquatermólise no óleo pesado, otimizando temperatura, tempos de processo, concentração e tipo de nanopartículas
- Avaliar as propriedades reológicas do óleo pesado em função da temperatura
- Medições de grau API de óleo
- Estimativa da mudança da composição de resinas e asfaltenos no óleo inicial e tratado
- Estimativa da mudança no teor de enxofre no óleo após a aquatermólise
- Avaliar a mudança dos hidrocarbonetos saturados e aromáticos

² Na recuperação por vapor de água in-situ

2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Petróleo

O petróleo (também chamado óleo cru) é uma mistura complexa constituída basicamente por compostos orgânicos (geralmente hidrocarbonetos) no estado líquido, gasoso e sólido. Possuem frequentemente, quantidades significativas de nitrogênio, enxofre e oxigênio e outros elementos metálicos, tais como traços de níquel e vanádio (SPEIGHT, 2007; THOMAS, 2001).

2.1.1. A origem do Petróleo

O petróleo foi gerado a partir plantas aquáticas e animais que viveram e morreram centenas de milhões de anos atrás, cujos restos mortais misturados com a lama e areia em depósitos sedimentares que, ao longo dos milênios, foram geologicamente transformados em rocha sedimentar.

Gradualmente, a matéria orgânica em decomposição e o petróleo formado (ou um precursor relacionado), que migraram desde as camadas da fonte original para rochas mais porosas e permeáveis (SPEIGHT, 2007). O aquecimento contínuo de matéria orgânica num ambiente redutor conduz, finalmente aos produtos finais de metano e grafite, ou seja, trata-se de uma redistribuição de hidrogênio para produzir um produto com abundante quantidade hidrogênio (DONALDSON *et al.*, 1985) como se mostra na Figura 1.

Figura 1 - Esquema da redistribuição de hidrogênio entre o querogênio e o betume durante a geração de petróleo (DONALDSON *et al.*, 1985)

A interação da matéria orgânica e sedimentos em condições termoquímicas apropriadas é fundamental para o início dos processos que levam à formação do petróleo (THOMAS, 2001). Em temperaturas baixas (50 - 60°C), as rochas sedimentares e a matéria orgânica produzem um material insolúvel em solventes orgânicos de peso molecular elevado, pela ação microbiológica e reações químicas (polimerização, condensação), o qual é chamado "querogênio", denomina-se este processo como *Diagênese* (LIBES, 2009; THOMAS, 2001) como se pode observar na Figura 2.

A partir da quebra das moléculas do querogênio, o petróleo é gerado através de reações de craqueamento termocatalítico e descarboxilação, processo de *Catagênese* (LIBES, 2009; THOMAS, 2001). Em seguida, propicia-se a quebra das moléculas de hidrocarbonetos líquidos e a geração de gás leve, no processo *Metagênese*. O incremento da temperatura leva a degradação dos hidrocarbonetos, deixando como remanescente grafite, gás carbônico e algum resíduo de gás metano, no processo conhecido como *Metamorfismo* (THOMAS, 2001).

Figura 2 - Transformação termoquímica da matéria orgânica e a geração de petróleo. CH: carboidratos, AA: amino ácidos, FA: ácidos fúlvicos, HA: ácido húmico, L: lipídios, HC: hidrocarbonetos (LIBES, 2009).

2.1.2. Migração do petróleo

O petróleo não é encontrado na atualidade no mesmo local onde foi formado, a sua geração ocorre na chamada rocha geradora (rocha-mãe), a qual está constituída por material detrítico com granulometria muito fina (fração argila), tais como folhelhos ou calcilutitos, que são impermeáveis (MILANI *et al.*, 2001).

No fenômeno da migração, o petróleo é deslocado da rocha geradora para outra que é portadora de espaços porosos, denominada rocha-reservatório (MILANI *et al.*, 2001; THOMAS, 2001), onde tem sido retido (Figura 3). Esse processo de migração pode ocorrer ao longo de centenas de quilômetros (MILANI *et al.*, 2001), quando ocorre a passagem do petróleo cru da rocha geradora para a rocha-reservatório denomina-se migração primária, no caso da passagem do petróleo de um reservatório para outro se chama migração secundária, além disso, existe uma migração através das falhas.

(1) Migração primária, (2) Rocha –reservatório, (3) Migração ao longo de falhas, (4) Inconformidade geológica, (5) Migração secundária, (6) Exudações naturais

Figura 3 - Corte geológico apresenta o cenário de migração de petróleo (THOMAS, 2001)

As rochas-reservatórios devem apresentar as seguintes características: capacidade de retenção e transmissão do fluido, porosidade e permeabilidade. Essas rochas encontram-se constituídas principalmente de arenitos e calcarenitos (SPEIGHT, 2007; THOMAS, 2001), além de existir algumas rochas como folhelhos e carbonatos, porosas, porém impermeáveis, que podem constituir reservatórios quando se apresentam naturalmente fraturadas (THOMAS, 2001). A consequência de migrar o óleo em direção à superfície através dos espaços vazios nas rochas-reservatórios é o seu acúmulo por meio de uma barreira (rocha capeadora ou selante), gerando assim o reservatório (LIMA, 2008; THOMAS, 2001), como se pode observar na Figura 4.

O reservatório de petróleo é definido como um meio poroso e permeável contendo salmoura, óleo e gás que se move em direção a poços de produção sob uma pressão existente ou aplicada. O reservatório está constituído por diferentes componentes, principalmente areias bem consolidadas, arenitos, rochas calcárias e dolomíticas, contendo espaços porosos para fluidos.

Figura 4 - Estrutura típica de um reservatório de petróleo (LIMA, 2008)

2.2. Constituintes e composições do petróleo

O petróleo pode ser encontrado nos estados gasoso, líquido ou sólido, sendo denominado gás natural, óleo cru ou betume, respectivamente. O estado físico no qual o petróleo encontra-se depende das condições de pressão e temperatura a que esteja submetido, além do tamanho das moléculas que o compõem (ROSA *et al.*, 2006). Quando moléculas pequenas estão contidas numa porcentagem maior, seu estado é gasoso e no caso da mistura conter moléculas maiores seu estado é líquido, nas condições normais de temperatura e pressão (THOMAS, 2001). A Tabela 1 mostra a composição elementar de um petróleo típico, na qual se pode ver a porcentagem alta de carbono e hidrogênio que formam principalmente os hidrocarbonetos e, os outros elementos conformando as impurezas.

Tabela 1 - Composição percentual elementar do óleo cru (THOMAS, 2001)

Elemento	Massa relativa (%)
Hidrogênio	11 - 14
Carbono	83 - 87
Enxofre	0,06 - 8
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,1 a 2
Metais	Até 0.3

O fato do petróleo conter centenas de compostos químicos torna impossível separá-lo em componentes puros, mas pode ser separado em frações conforme a faixa de pontos de ebulição (Tabela 2).

Tabela 2 - Frações típicas do petróleo (THOMAS, 2001)

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual	-	$C_1 - C_2$	Gás combustível
Gás liquefeito de petróleo - GLP	Até 40	$C_3 - C_4$	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial.
Gasolina	40 – 175	$C_5 - C_{10}$	Combustível de automóveis, solvente.
Querosene	175 – 235	$C_{11} - C_{12}$	Iluminação, combustível de avião a jato.
Gasóleo leve	235 – 305	$C_{13} - C_{17}$	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305 - 400	$C_{18} - C_{25}$	Combustível, matéria-prima para lubrificantes.
Lubrificantes	400 – 510	$C_{26} - C_{38}$	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C_{38+}	Asfalto, piche, impermeabilizante.

Os diferentes hidrocarbonetos misturados fazem que o petróleo cru seja um líquido viscoso, cuja densidade é menor que a água, em geral de coloração escura, e, a composição química varia com a origem do reservatório (LIBES, 2009; LIMA, 2008; MILANI *et al.*, 2001; THOMAS, 2001).

O petróleo é constituído, principalmente, por hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos (compostos heteroatômicos) como se pode ver na Figura 5.

Figura 5 - Constituintes do petróleo (modificado de SPEIGHT, 2007 e THOMAS, 2001)

2.2.1. Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos saturados, também denominados alcanos ou parafinas, cujos átomos de carbono são unidos somente por ligações simples. Podem ser divididos em alcanos acíclico (*parafinas* C_nH_{2n+2}) de cadeia retas ou ramificadas (THOMAS, 2001; USBERCO & SALVADOR, 2002), alcanos cíclicos (*naftênicos* C_nH_{2n}) mas não confundir com o naftaleno que é um termo específico para a indústria do petróleo (SPEIGHT, 2002).

Além disso, existem as famílias de compostos mais estudadas em geoquímica orgânica são os *n*-alcanos, alguns isoprenóides (pristano e fitano), terpanóides (hopanos) e derivados de esteróides (esteranos) (GAMA, 2008; SPEIGHT, 2007). As estruturas de algumas espécies desses compostos saturados são mostrados na Figura 6.

Os hidrocarbonetos insaturados nomeados *olefinas*, dos quais os mais comuns são os alcenos com cadeia normal ou cíclica, apresentando pelo menos dupla ou tripla ligação carbono-carbono (THOMAS, 2001). Embora este grupo seja biologicamente metabolizado em grande quantidade, dificilmente são preservados na natureza, por serem instáveis e são convertidos gradualmente em

saturados ou aromatizados (no caso de componentes cíclicos) (SPORMANN & WIDDEL, 2000).

Figura 6 - Estruturas químicas de alguns compostos hidrocarbonetos saturados

Os hidrocarbonetos *aromáticos* constituídos por duplas e simples ligações alternadas formando anéis com seis átomos de carbono (pelo menos um anel benzênico), segundo GAMA (2008) e SPEIGHT (2007). Estes compostos são denominados di, tri, e poliaromáticos (HPAs), alguns compostos desse grupo são: benzeno, naftaleno, n-Decilbenzeno, Benzopireno, n-Decilnaftaleno (BRASIL *et al.*, 2011; SPEIGHT, 2002, 2007).

Figura 7 - Estruturas químicas de alguns compostos hidrocarbonetos (a) insaturados e (b) aromáticos.

2.2.2. Não hidrocarbonetos

Dentro do petróleo existem compostos que na estrutura apresentam heteroátomos de nitrogênio, oxigênio e/ou enxofre. Os quais são considerados impurezas e se mostram nas frações mais pesadas do petróleo (BRASIL *et al.*, 2011; THOMAS, 2001). De fato, SPEIGHT (2007) tem demonstrado que, como o ponto de ebulição das frações do petróleo aumenta, não só o número de componentes, mas a complexidade molecular dos constituintes também aumenta. No refino, a presença de vestígios de não hidrocarbonetos pode conferir características indesejáveis aos produtos finais, tais como a descoloração, a falta de estabilidade em armazenamento ou a redução da eficácia de aditivos orgânicos (SPEIGHT, 2007).

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante no petróleo, teor médio 0,40 – 0,65% em massa, apresentam-se na família dos sulfetos, tióis, polissulfetos, tiofenos, benzotiofenos e derivados, ou como moléculas policíclicas que contém outros heteroátomos como nitrogênio e oxigênio (BRASIL *et al.*, 2011; SOUSA, 2011; PELET *et al.*, 1986; THOMAS, 2001). Esses compostos podem ser encontrados nas frações mais pesadas, portanto, quanto maior a densidade do petróleo, maior será a quantidade de enxofre encontrada (SPEIGHT, 2007).

Figura 8 - Estrutura de alguns compostos sulfurados presentes no petróleo, SPEIGHT (2007)

Compostos nitrogenados, que contêm em média 0,17% em massa de nitrogênio, podem ser encontrados na forma básica (piridinas, quinolinas, porfirinas) e não básica como pirróis, indóis e carbazóis (BRASIL *et al.*, 2011; SPEIGHT, 2007). Esses compostos têm sido identificados como promotores da capacidade do óleo de reter água na emulsão. No refino tornam os produtos finais instáveis propiciando a formação de gomas e alterando a coloração, além de serem responsáveis pela contaminação por nitrogênio (SPEIGHT, 2007; THOMAS, 2001).

Figura 9 - Estrutura de alguns compostos nitrogenados presentes no petróleo, SPEIGHT (2007)

Os compostos oxigenados podem ocorrer no petróleo numa variedade de formas ($R-OH$, $Ar-OH$, $R-O-R'$, $R-CO_2H$, $Ar-CO_2H$, $R-CO_2R$, $Ar-CO_2R$, $R_2C=O$, bem como os derivados de furanos cíclicos, em que R e R' são grupos alquil e Ar é um grupo aromático) na natureza, os quais têm tendência de existir nas frações com ponto de ebulição mais elevado e resíduo. De outro modo, podem-se apresentar na forma ácida (ácidos carboxílicos, fenóis e cresóis) e não ácidos como os ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos (BRASIL *et al.*, 2011; SPEIGHT, 2002, 2007).

Esses compostos são responsáveis pela acidez, coloração (ácidos naftênicos), odor (fenóis), formação de gomas e corrosividade das frações do óleo (THOMAS, 2001). O principal impacto no óleo é devido à presença de ácidos naftênicos, que, além de ocasionar um baixo valor econômico, podem gerar emulsões com elevada estabilidade (HAVRE & SJÖBLOM, 2003; SJÖBLOM *et al.*, 2003) e corrosão de metais (FLEGO *et al.*, 2013). A ação destes componentes é quantificada geralmente pelo número de acidez total denominado NAT ou simplesmente TAN do inglês *total acid number* (MEREDITH *et al.*, 2000).

As resinas (composto aromático polar) e os asfaltenos são moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio (1,0 – 1,5) e presença de enxofre, nitrogênio e oxigênio. A sua estrutura básica é constituída de 3 a 10 ou mais anéis, geralmente aromáticos (SPEIGHT, 2007; THOMAS, 2001).

Os metais são encontrados em todo petróleo cru e as concentrações têm de ser reduzidas para converter o óleo para combustível de transporte. Podem ser encontrados em duas formas básicas, como compostos organometálicos (geralmente removidos na etapa de dessalgação do processamento primário do petróleo) ou sais inorgânicos (Na, Ca, Mg e Cl) presentes nas frações mais pesadas (BRASIL *et al.*, 2011; SPEIGHT, 2007).

Segundo o teor de enxofre, o petróleo pode ser classificado em *doce* ou *azedo*, quando tiver um teor superior a 0,5% em massa é denominado azedo e seu valor comercial será reduzido devido à corrosão e toxicidade do enxofre, resultando em um maior custo no refino (SPEIGHT, 2002, 2007).

No entanto, não é fácil classificar o petróleo com o uso de um único parâmetro físico, tal como a viscosidade, pois não é suficiente. Propriedades físicas como o grau API, análise elementar e composição são suficientes e lhe dão uma definição adequada (SPEIGHT, 2007). Uma classificação geral do petróleo segundo seu grau API, viscosidade e densidade é mostrada na Tabela 3, quanto maior o grau API do óleo, menor é a sua densidade relativa, o que equivale a dizer que o óleo é mais leve, portanto mais rico em voláteis (partes leves), ou seja, tem maior valor comercial (SPEIGHT, 2007; SCHENK *et al.*, 2006).

Tabela 3 - Principais propriedades de diferentes tipos de petróleo (modificado de SCHENK *et al.*, 2006 e SPEIGHT, 2007)

Tipo de óleo cru	Viscosidade (mPa s, cP)	°API (60 °F)	Densidade g/cm ³ (60 °F) ³
Extra leve	< 50	> 32	< 0,87
Leve	< 100	32 - 20	0,87 – 0,92
Pesado	100 – 10 000	10 - 20	0,92 – 1,00
Extrapesado (betume)	> 10 000	< 10	1,00

Segundo FAN *et al.* (2002) e MERDRIGNAC & ESPINAT (2007), o petróleo bruto para ser caracterizado simplesmente pode ser fracionado em quatro partes com diferentes solubilidades: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA). Segundo PIERRE *et al.* (2004) a mistura de saturados, aromáticos e resinas é denominado malteno.

2.3. Óleo pesado

É um óleo denso (baixo grau API), constituído por moléculas muito grandes e na maioria ligado ao enxofre e, muitas vezes, a outros metais (MEYER & ATTANASI, 2003), livre de gás e com uma viscosidade acima de 100 mPa.s (cP) e caracterizado quimicamente pelo seu elevado teor de asfaltenos (SHOULIANG *et al.*, 2005). Esse tipo de petróleo, frequentemente, resulta de uma oxidação bacteriana de óleos convencionais dentro da rocha-reservatório (MEYER *et al.*, 2007; SANIERE *et al.*, 2004).

Figura 10 - Distribuição das reservas mundiais de óleo (ALBOUDWAREJ *et al.*, 2006)

³ Canadian Centre of Energy, <http://www.centreforenergy.com>

A principal característica é seu elevado teor de asfaltenos, o qual faz do petróleo um fluido viscoso (SHOULIANG *et al.*, 2005), frequentemente, é resultado de uma oxidação bacteriana de óleos convencionais dentro da rocha-reservatório (MEYER *et al.*, 2007; SANIERE *et al.*, 2004).

Embora definido de diversas formas, o limite superior para o óleo pesado foi fixado em 20 °API e uma viscosidade superior de 100 cP. O óleo extrapesado é aquela porção de óleo pesado tendo um grau API inferior a 10° mas com viscosidade inferior a 10000 cP. Os betume naturais, também denominados de areias betuminosas, compartilham os atributos do óleo pesado, mas é ainda mais denso e viscoso (viscosidade superior a 10000 cP) (MEYER *et al.*, 2007; SCHENK *et al.*, 2006) e é imóvel nas condições de reservatório (SANIERE *et al.*, 2004; SPEIGHT, 2007), na Figura 11 pode ser observado uma representação gráfica destas definições.

Figura 11 - Classificação de óleo pesado (SANIERE *et al.*, 2004)

Existem altas quantidades de recursos de óleos pesados, óleos extrapesados e betumes, dos quais a Agência Internacional de Energia – IEA (do inglês *International Energy Agency*) estima 6,0 trilhões ($6 \cdot 10^{12}$) barris em total, com $2,5 \cdot 10^{12}$ barris no oeste do Canadá, $1,5 \cdot 10^{12}$ barris na Venezuela, $1,0 \cdot 10^{12}$ barris na Rússia, e $100-180 \cdot 10^9$ barris nos Estados Unidos (CLARK, B. 2007; IEA, 2005) ⁴.

⁴ Resources to Reserves - Oil and Gas Technologies for the Energy Markets of the Future, International Energy Agency, Paris (2005): 75

O Instituto Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (IBP) reportou para o Brasil em 2012 uma produção total de 2045277 boe/dia (equivalente dos barris de petróleo por dia), dos quais os 81,9 % são óleos pesados (representado entre 14° e 29° API) como se pode ver na Tabela 4.

Tabela 4 - Produção de óleo pesado no Brasil em 2012 (IBP, 2012)

Bacia Sedimentar	Estado	Grau API	Produção (boe/dia)
Santos	Espírito Santo	20,1	204.195
	Rio de Janeiro	26,7	71.730
Espírito Santo	Espírito Santo	22,7	1366.247
Potiguar	Rio Grande do Norte	14,1	1.241
Santos	São Paulo	23,6	1.353
Sergipe	Sergipe	24,8	31.281

2.4. Asfaltenos

Os asfaltenos são uma mistura de componentes de natureza aromática e de alto peso molecular, presentes em óleos de xisto, carvões e petróleos, podendo variar de 1% em massa em óleos leves até 17% em óleos pesados (RAOUF, 2012). Segundo vários pesquisadores (GROENZIN & MULLINS, 2000; GROENZIN *et al.*, 2003; MULLINS *et al.*, 2007; SPEIGHT, 2002, 2007), a definição mais aceita para asfaltenos está relacionada com a sua solubilidade e diz que os asfaltenos são insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos, tais como o n-heptano e o n-pentano e solúveis em hidrocarbonetos aromáticos como o benzeno e o tolueno.

Os asfaltenos são sólidos da cor marrom escuro que não têm definido um ponto de fusão, e quando aquecido decompõe-se deixando um resíduo carbonáceo (SPEIGHT, 2007).

As moléculas de asfaleno têm um peso molecular médio de 750 g/mol, um núcleo aromático composto de cadeias periféricas alifáticas com comprimentos que variam desde 3 - 7 átomos de carbono (MULLINS, 2010; SEDGHI *et al.*, 2013; SPEIGHT, 2002), têm uma elevada tendência para associar-se a agregados maiores (MULLINS *et al.*, 2012; PRIYANTO *et al.*, 2001).

A estrutura básica desses asfaltenos é constituída por certo número de anéis policondensados, substituídos por grupos alifáticos ou naftênicos, podendo haver entre 6 e 20 anéis (GROENZIN & MULLINS, 2000; MULLINS *et al.*, 2007). Estas estruturas se reúnem em pilhas no nível dos anéis aromáticos, formando então as partículas constituídas por de 4 a 6 estruturas (RAOUF, 2012).

Para MERDRIGNAC & ESPINAT (2007), os asfaltenos contêm moléculas com aromaticidade variável e com quantidades diferentes de heteroátomos, metais e grupos funcionais, cujas estruturas não podem ser representadas através de um só modelo de molécula como se pode observar na Figura 12.

Figura 12 - Estruturas de asfaltenos: a) de óleo cru da Venezuela, b) de Atabasca (MERDRIGNAC & ESPINAT, 2007)

Vários modelos são propostos na literatura para descrever estas estruturas, dentre os principais: continental e arquipélago, apresentam-se alguns destes modelos na Figura 13. Estrutura tipo “continental” propõem a existência de um grande núcleo aromático condensado com alguns anéis naftênicos e substituintes alquilas, e o tipo “arquipélago” baseadas em pequenas agrupações aromáticas e naftênicas, ligadas por cadeias alquilas (LIMA, 2008; MERDRIGNAC & ESPINAT, 2007).

Figura 13 - Modelos de estruturas de asfaltenos: a) tipo continental e b) tipo arquipélago (MERDRIGNAC & ESPINAT, 2007)

Os asfaltenos, como dito anteriormente, têm uma tendência para se aglomerar devido à sua polaridade, o que faz com que sejam menos hidrofóbicos do que outras frações de petróleo (MANSUR *et al.*, 2012). A sua estabilidade no petróleo pode ser interrompida pela queda de pressão no reservatório ou alterações na composição, que os conduzem a precipitar e depositar em formações subterrâneas, poços ou dutos de transporte (SEDGHI *et al.*, 2013).

2.4.1. Agregação e precipitação de asfaltenos

A organização molecular de um petróleo depende das forças de van der Waals e alguma ligação de hidrogênio (MURGICH *et al.*, 1999). As forças eletrostáticas e as transferências de cargas são escassas em presença de heteroátomos em asfaltenos e resinas (MULLINS *et al.*, 2007).

Os asfaltenos têm núcleos aromáticos polinucleares, que introduzem interações π - π e forças de van der Waals intermoleculares, além de existir heteroátomos associados aos asfaltenos que perturbam essas interações e, se relacionam com a existência de elétrons não pareados (MULLINS *et al.*, 2007; SHEU, 2002).

Entretanto, alterações nas condições como temperatura, pressão e concentração podem fazê-los apresentar problemas de deposição no oleoduto (GHANAVATI *et al.*, 2013; LUO & GU, 2007; MANSUR *et al.*, 2012; SANIERE *et al.*, 2004). A alta razão atômica de carbono/hidrogênio, alta aromaticidade e alta condensação de anéis aromáticos dos asfaltenos são fatores adicionais para gerar sua deposição (RAOUF, 2012; SEDGHI *et al.*, 2013).

Os asfaltenos são conhecidos por facilitar a estabilidade da emulsão água-em-óleo no petróleo, mas as resinas podem desestabilizá-las pela solvatação e/ou substituição na interfase óleo-água (SPIECKER *et al.*, 2003). Os asfaltenos causam bloqueios nas gargantas de poros, redução da permeabilidade e alteração da molhabilidade das rochas, o que têm efeitos negativos sobre a produção de petróleo (PERNYESZI *et al.*, 1998). No processo de refino, os asfaltenos provoca deposição de coque sobre o catalisador conduzindo à desativação do mesmo e reduzindo o rendimento (FRANCO *et al.*, 2013a; HU & GUO, 2001).

Por conseguinte, a dispersão dos asfaltenos é atribuída principalmente às resinas aromáticas (polar), cujas moléculas desempenham um papel de agentes tensoativos na estabilização de partículas coloidais de asfaltenos em óleo (RAOUF, 2012; GROENZIN *et al.*, 2003). Como as resinas têm uma polaridade intermediária entre os asfaltenos e o resto do óleo bruto, elas são susceptíveis a se adsorverem na superfície das partículas coloidais de asfalto e agir como um dispersante estérico. É por isso que as substâncias tipo resina, tais como surfactantes lipofílicos alquilo-benzeno são muitas vezes usados para inibir ou remediar incrustação de asfalto (PEREIRA *et al.*, 2007).

As resinas comparadas com asfaltenos têm um menor teor de aromáticos, mas são ricas em heteroátomos, principalmente compostos oxigenados. Quando um solvente é adicionado ao óleo, as resinas são dissolvidas no líquido, deixando as áreas ativas de partículas de asfalto, o que permitem que a agregação das mesmas e, conseqüentemente, a precipitação com certa quantidade de resina (ANDERSEN & SPEIGHT, 1999; RAOUF, 2012).

A presença de resinas evita a precipitação de asfaltenos mantendo as partículas em suspensão coloidal, reduz o tamanho de agregados por perturbar as interações π - π e ligações polares entre os asfaltenos e monômeros (SPIECKER *et al.*, 2003). Com essa premissa, a estabilidade do óleo pode ser representada por sistemas trifásicos: asfaltenos, aromáticos (incluindo resinas) e saturados, que são delicadamente equilibrados (SPEIGHT, 2007).

2.4.2. Extração de Asfaltenos

Os asfaltenos tornaram-se muito estudados por serem os responsáveis pela propriedade viscosa do petróleo. Existem diferentes metodologias para sua extração e seu rendimento depende de fatores tais como a temperatura, a pressão, a relação amostra/solvente, o desempenho dos passos de preparação (filtração, lavagem repetida dos asfaltenos precipitados com solventes), e, a secagem (RAOUF, 2012). Todas estas variáveis certamente complicam e geram diferentes asfaltenos, considerando o poder de dissolução dos n-alcenos na ordem de n-heptano, n-hexano, n-pentano (SHKALIKOV *et al.*, 2010). Para obtenção de asfaltenos alguns métodos são descritos a seguir:

CALEMMA *et al* (1995) isolaram os asfaltenos de diferentes procedências por meio de precipitação com excesso de n-heptano numa relação 1g:40ml (óleo:solvente), a mistura foi submetida a ultrassom durante 20 minutos. Os asfaltenos foram então purificados por extração de Soxlet com n-heptano durante 8 horas, secou-se a 100°C sob vácuo até um peso constante.

GROENZIN & MULLINS (2000) também precipitaram asfaltenos com n-heptano (1g:40ml). A solução resultante foi agitada por 24 horas e depois filtrada (filtro de nylon Schleicher & Schuell de porosidade 1,2 μ m). O precipitado foi lavado com n-heptano a quente até ficar incolor o solvente e o pó resultante foi seco ao ambiente. Para eliminar as resinas que pudessem ficar junto com o asfaleno precipitado, este foi dissolvido em tolueno e reprecipitado com n-heptano.

O método padronizado IP-143/01 (do Instituto de Petróleo de Londres) ou ASTM 6560-12 que consiste na precipitação com heptano, na proporção de 1g:30mL, refluxo por uma hora e repouso no escuro por 1 hora e meia. Em seguida é feita a filtração (papel filtro whatman #42), remover junto com o papel de filtro e colocar em refluxo com mais n-heptano por uma hora. Dissolver o precipitado (asfaleno) com tolueno. Finalmente, colocação do sólido obtido na estufa à 110°C por 30 minutos (LIMA, 2008; MANSUR *et al.*, 2012; QUINTERO *et al.*, 2007).

HU & GUO (2001) estudaram o efeito de precipitação dos asfaltenos em relação ao tamanho de cadeia do agente floculante (n-alcano). Usaram sete tipos de alcanos como floculante: n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano e, n-dodecano. Cujos resultados mostraram que a quantidade de asfaleno precipitado diminui à medida que o tamanho da cadeia de floculante aumenta⁵, aqueles de cadeias mais longas somente precipitaram as moléculas maiores dos asfaltenos. Além disso, o aumento da temperatura provoca uma redução na quantidade de asfaleno precipitado.

Os autores (NASSAR *et al.*, 2011a, 2011b; NASSAR, 2010) precipitaram asfaltenos com n-pentano ou n-heptano numa relação 1g:40ml, centrifugação a 5000 rpm durante 5 min, e repouso durante a noite. Os asfaltenos foram separados por filtração (papel filtro whatman # 40 ou 8 µm), várias lavagens com solvente até a cor tornar-se negro brilhante, em seguida são levados na estufa a vácuo a 25°C.

Segundo (FRANCO *et al.*, 2013a, b, c; HOSSEINPOUR *et al.*, 2013), baseados na norma ASTM D2007-11 fizeram uma variação no uso de n-heptano ao invés de pentano como agente floculante numa proporção 1g:40mL (óleo:solvente), submetendo a amostra a ultrassom por duas horas e agitação a 300 - 650 rpm por 24 h a 25°C. O precipitado foi lavado duas vezes com n-heptano numa proporção de 1g:4ml e centrifugado a 5000 rpm durante 15-30 min. Em seguida filtrado com um papel de filtro de 2,5 µm (Whatman # 42) e lavado com n-heptano duas vezes e finalmente levado a estufa a 60 °C, durante 24 h.

⁵ Baseado no estudo do parâmetro de solubilidade δ feito por (MITCHELL; SPEIGHT, 1973)

Como tem sido observado, há variações nos métodos utilizados, o que dificulta a comparação dos resultados. Para o desenvolvimento da extração e quantificação de asfaltenos desta pesquisa, foi escolhido o método descrito por NASSAR *et al.* (2010) usando n-heptano como agente floculante, o esquema do procedimento experimental pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma para quantificar extrair asfaltenos, NASSAR *et al.* (2010)

2.4.3. Caracterização do Petróleo

A caracterização química fornece informação sobre a composição e principais grupos funcionais, assim como neste trabalho como indicador de mudança nas frações do petróleo antes e após o tratamento de aquatermólise, teor de SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas Asfaltenos). De um modo geral, a otimização dos diferentes processos na indústria do petróleo pode ser gerada a partir do conhecimento da sua estrutura molecular, a fim de auxiliar no desenvolvimento de metodologias para suas melhorias e, terem mudanças nas condições operacionais (MULLINS *et al.*, 2007; SANIERE *et al.*, 2004).

2.4.3.1.

Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O infravermelho é uma técnica que contabiliza as vibrações dos átomos da molécula quando esta absorve energia. É um método simples e rápido para informação sobre a identidade ou a estrutura da substância. O espectro fornece bandas características de grupos funcionais. O espectro é um gráfico de linhas largas que mostra o percentual de irradiação de IV (% T) que passa pela amostra no comprimento de onda (λ) ou no número de onda (σ) de radiação (MULLINS *et al.*, 2007; SPEIGHT, 2002).

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A), onde a transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. SKOOG *et al.* (2006) dividem em três áreas para caracterizar:

- ❖ A região de $4000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ é a que vai fornecer informações sobre os grupamentos funcionais presentes (O-H, N-H, C=O e outros), na qual ocorrem as absorções resultantes de vibrações de estiramento. Sabendo que pela ausência de absorções de λ esperadas para determinado grupo pode-se excluir a presença da molécula correspondente.
- ❖ A região intermediária ou *fingerprint* de $1300 - 910 \text{ cm}^{-1}$, na qual as bandas se originam de modos vibracionais interferentes. A maioria das ligações simples originam bandas de absorção nestas frequências, como suas energias são próximas produzindo interações fortes entre vizinhança, portanto, dependem da estrutura da molécula completa.
- ❖ A região de $910 - 650 \text{ cm}^{-1}$ ocorrem bandas características do tipo de substituição nos anéis aromáticos. Mesmo as bandas indicativas de ligações C-halogênios, N-H de aminas e bandas referentes à insaturação.

Na Figura 15, CHAO *et al.* (2012b) apresentam um exemplo de FTIR de asfalto.

Figura 15 - Espectro de FTIR de Asfalteno (CHAO *et al.*, 2012b)

2.4.3.2.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio e carbono 13, RMN ^1H e RMN ^{13}C , respectivamente, fornece parâmetros confiáveis sobre as características dos anéis aromáticos e cadeias alifáticas (SPEIGHT, 1999). Essa técnica consiste em submeter à amostra a um campo magnético intenso e, a partir da excitação com radiofrequência específica de cada um dos núcleos que possuem propriedades magnéticas, registrar um espectro de frequências (expressas como deslocamentos químicos) contra intensidade do sinal. Entretanto, diferentes deslocamentos podem dar informação para um determinado núcleo presente na amostra e chegar à sua estrutura molecular (MACOMBER, 1998; SKOOG *et al.*, 2006).

A RMN informa sobre a estrutura molecular, a partir dos parâmetros como: teor de carbonos saturados (alifáticos e naftênicos), carbonos aromáticos, hidrogênio alifático e aromático, comprimento médio de cadeias parafínicas laterais ao anel e razão carbono/hidrogênio, na Tabela 5 se pode observar as regiões de deslocamentos químicos segundo (HASAN *et al.*, 1983).

Tabela 5 - Regiões de deslocamento químico de interesse em RMN ^1H e ^{13}C (HASAN *et al.*, 1983)

Tipo		Faixa de deslocamento (ppm)	Região de interesse	
^{13}C	Alifático	0 – 70	C_{sat}	Carbonos saturados
	Aromático	110 – 160	C_{ar}	Carbonos aromáticos
		110 – 130	$\text{C}_{\text{ar-H}} + \text{C}_{\text{ar,ar,ar}}$	Carbonos aromáticos + Carbonos em junção de três anéis
		128 – 136	$\text{C}_{\text{ar-b}}$	Carbono em junção do anel aromático (exceto $\text{C}_{\text{ar,ar,ar}}$)
		129 – 137	$\text{C}_{\text{ar-Me}}$	Carbonos aromáticos substituídos por metilas
		137 – 160	$\text{C}_{\text{ar-alk}}$	Carbonos aromáticos substituídos por alquilas (exceto metil)
^1H	Aromático	6.0 – 9.0	H_{ar}	Hidrogênios aromáticos
	Alifático	0.0 – 4.0	H_{sat}	Hidrogênios saturados
		2.0 – 4.0	H_{α}	Hidrogênios ligados a carbonos saturados a posição α em relação anel aromático
		1.0 – 2.0	H_{β}	Hidrogênios ligados a metilênicos parafínicos, naftênicos, e metilas ou hidrogênios β metilínicos
		0.5 – 1.0	H_{γ}	Hidrogênios de metilas parafínicas e metilas γ

2.5. Futuro da Energia e Reservas de Petróleo

Atualmente o petróleo é a principal fonte de energia no mundo (Figura 16), o qual depende do baixo preço dessa matéria prima para estimular e manter o crescimento econômico. No entanto, a manutenção da taxa de crescimento econômico está sujeito às incertezas de estimativa do volume das reservas e isso por sua vez, afeta o preço de petróleo (SPEIGHT, 2007).

Figura 16 - Distribuição dos recursos mundiais de energia (EIA, 2013)

O panorama nas próximas décadas também mostra um aumento do consumo mundial de energia a partir de todas as fontes de combustíveis (Figura 17).

Figura 17 - Histórico e previsão da evolução da matriz energética mundial por tipo de combustível, 1990-2040 (EIA, 2013)

Os combustíveis fósseis são esperados continuar a fornecer a maior parte da energia utilizada no mundo. Os combustíveis líquidos, em sua maioria à base de petróleo, continuarão a ser a maior fonte de energia e, portanto os preços mundiais de petróleo tenderão a aumentar. Ocorre um aumento na porcentagem de energia renovável, de 11% (2012) para 15% (2040) e a energia nuclear cresce de 4,7% a 7% (EIA, 2013).

Assim, o elevado consumo do petróleo se apresenta nos países com maior população, tais como na Ásia e Pacífico (a China é o grande consumidor seguido pela Índia, Japão e Coreia do Sul), no médio oriente (Arábia Saudita) América do Norte (Estados Unidos e Canadá), América do Sul (Brasil) e, Europa e Eurásia (Rússia e Alemanha) (BP, 2013; IEA, 2013), como se pode ver na Tabela 6.

Tabela 6 - Produção, consumo e reservas provadas de petróleo no mundo em 2012 (BP, 2013)

Continentes	Produção		Consumo		Reservas	
	10 ³ bbl/dia	% total	10 ³ bbl/dia	% total	10 ⁹ bbl	% total
América do Norte	15.557	18,1	23.040	25,7	220,2	13,2
América do Sul e Central	7.359	8,5	6.533	7,3	328,4	19,7
Europa e Eurásia	17.211	20,0	18.543	20,7	140,8	8,4
Médio Oriente	28.270	32,8	8.354	9,3	807,7	48,4
África	9.442	11,0	3.523	3,9	130,3	7,8
Ásia e pacífico	8.313	9,6	29.781	33,2	41,5	2,5
Total	86.152	100,0	89.774	100,0	1.668,9	100,0
OCDE*	19.495	22,6	45.587	50,8	238,3	14,3
Não-OCDE	66.657	77,4	44.187	49,2	1.430,7	85,7

* Organização para a Cooperação de Desenvolvimento Econômico

A IEA (2013) e BP (2013) apresentaram a quantidade das reservas provadas de petróleo no mundo (Tabela 6), as quais são maiores no oriente médio (Arábia Saudita), América do norte (Canadá e Estados Unidos) e América do sul e Central (Venezuela). Os 14,3% do total das reservas pertencem à OCDE (Organização para a Cooperação de Desenvolvimento Econômico), enquanto a maior porcentagem é da não-OCDE.

O Brasil produziu mais de 2,4% do petróleo consumido no mundo em 2012. As reservas foram incrementadas nos últimos 10 anos em até 25%. Embora o petróleo previsto para os próximos 25 anos no Brasil tenha sido suficiente para manter constante a relação volume consumido e produção, o consumo aumentou segundo a avaliação dos últimos 10 anos (Tabela 7).

Tabela 7 - Reservas provadas de petróleo no Brasil em 2012 (ANP, 2013)

Ano	Reservas provadas (bilhões barris)	Produção de petróleo (milhões barris)
2003	10,602	546,080
2004	11,243	540,717
2005	11,773	596,255
2006	12,182	628,797
2007	12,624	638,018
2008	12,801	663,275
2009	12,876	711,883
2010	14,246	749,954
2011	15,050	768,471
2012	15,314	754,409

2.6.

Processos de recuperação avançada de petróleo

A quantidade de óleo que pode ser retirada de um reservatório a custa de suas energias naturais é chamada *recuperação primária*, no entanto, quando se utiliza uma fonte externa de energia para torna-la mais eficiente chama-se *recuperação secundária* (ROSA *et al.*, 2006). Neste caso, várias técnicas são utilizadas, uma delas é a injeção de água ou de gás para manter a pressão esgotada do reservatório e prover uma maior recuperação de petróleo dos poços, cujo resultado depende tanto do mecanismo pelo qual o fluído/gás injetado desloca o óleo bruto quanto do volume alimentado de fluído/gás no reservatório (ROMERO-ZERON, 2012; SPEIGHT, 2007).

EOR (do inglês Enhanced Oil Recovery) ou simplesmente recuperação terciária, baseia-se em métodos especiais ou técnicas não convencionais que têm como objetivo a recuperação e/ou acelerar a produção em relação á produção primária e/ou secundária (ROSA *et al.*, 2006).

Esse tipo de recuperação atua em óleos que são imóveis ou quase imóveis devido a sua alta viscosidade (óleos pesados e areias betuminosas), pois pode envolver um agente externo para alterar as forças superficiais que possam ajudar a reduzir a viscosidade do óleo, melhorar os canais porosos, reduzir a tensão interfacial entre os fluídos, ou para aumentar a mobilidade do óleo que vai ser extraído (BARILLAS *et al.*, 2008).

A produção por EOR em 2008 foi 2,5 milhões barris/dia que representa próximo 3% da produção mundial total de petróleo (incluindo os líquidos, condensado e gás natural), quase todo volume de produção vem dos EUA, México, Venezuela, Canadá, Indonésia e China, como pode ser observado na Figura 18 que mostra a distribuição da produção dos países (THOMAS, 2008).

Figura 18 - Produção de petróleo em 2008 por EOR dos países contribuintes (THOMAS, 2008)

O crescimento futuro da EOR vai depender tanto da tecnologia e do preço do petróleo, quanto dos compromissos de longo prazo em capital e recursos humanos, que são essenciais para o sucesso da prática EOR (BABADAGLI, 2003). Muitos métodos têm sido usados, com variados graus de sucesso, na recuperação de óleos pesados e areias betuminosas.

Na Figura 19 se observa os diversos métodos em três categorias principais, térmico, químico e gasoso de EOR bem estabelecidos, enquanto outros ainda permanecem em desenvolvimento:

Figura 19 - Métodos de recuperação avançada, EOR, de petróleo (GURGEL et al., 2008)

2.6.1. Métodos Químicos

Pode envolver a utilização das moléculas de cadeia longa, chamada polímeros para aumentar a eficácia de *waterflood*, ou pelo uso de detergentes como surfactantes para ajudar a diminuir a tensão superficial, que frequentemente impede as gotículas de óleo de se mover através do reservatório (GURGEL *et al.*, 2008; SPEIGHT, 2007).

Inundação com soluções alcalinas ou cáusticas no reservatório, tais como produtos químicos cáusticos comuns, como o hidróxido de sódio, silicato de sódio ou carbonato de sódio. Os produtos reagem com os ácidos naturais (ácidos nafténicos) presentes no petróleo para formar surfactantes *in situ* (naftenato de sódio), que funcionam da mesma maneira como agente tensoativo sintéticos injetados para reduzir a tensão interfacial entre óleo/água e desta forma para mover quantidades adicionais de óleo para o poço produtor (ALVARADO & MANRIQUE, 2010; BARILLAS *et al.*, 2008).

Novas alternativas em reservatórios de óleo leves e médios como as inundações com alcalina-surfactante-polímero (ASP) e surfactante-polímero (SP) parecem ser processos de recuperação viável tanto em reservatórios de carbonatos e arenitos. Na ASP, os polímeros agem como um agente de controle de mobilidade, enquanto os alcalinos e os surfactantes agem sinergicamente para aumentar a tensão interfacial ultrabaixa (10^{-3} mN/m). No SP usam-se baixas concentrações de surfactante (de baixa adsorção) para diminuir a tensão interfacial entre o óleo preso e a água de injeção, sendo o principal objetivo aumentar a viscosidade e reduzir a permeabilidade da fase aquosa (ALVARADO & MANRIQUE, 2010).

2.6.2. Métodos Gasosos

Os métodos gasosos constam da injeção de um solvente pela inundação com hidrocarboneto miscível, CO₂ ou Nitrogênio ou gás de combustão, para a recuperação de óleo leve, condensados e voláteis. A inundação com nitrogênio (N₂) foi proposta para aumentar a recuperação de óleo leve em elevada profundidade e pressão, na qual o N₂ pode atingir condições miscíveis. No entanto, a injeção imiscível N₂ também é utilizada para a manutenção da pressão e ciclagem de reservatórios de condensados. Estudos foram realizados, onde o N₂ foi substituído pelo CO₂, cuja injeção é feita acima de 15% do volume de hidrocarbonetos dentro do reservatório (ROMERO-ZERON, 2012; SPEIGHT, 2007).

Os hidrocarbonetos miscíveis aumentam o volume de óleo e diminuem a sua viscosidade. A inundação de CO₂ leva a miscibilidade por extração de frações de petróleo, a qual exige menores pressões do que hidrocarbonetos por inundação miscível. Processos com nitrogênio e gases de combustão têm despesas de capital elevado (ALVARADO & MANRIQUE, 2010; TERRY, 2001).

2.6.3. Métodos térmicos

Os métodos térmicos, em geral, são destacados, especialmente, para os óleos pesados e areias betuminosas, embora sejam aplicáveis aos óleos leves em casos especiais. Os métodos não térmicos são, normalmente, utilizados para óleos leves. Alguns destes métodos têm sido testados para óleos pesados, no entanto, têm tido um sucesso limitado no campo.

Os métodos térmicos fornecem calor para o reservatório e vaporizam um pouco de óleo, entre seus principais mecanismos, incluem uma grande redução na viscosidade, que facilita o movimento do óleo para o poço produtor (ALVARADO & MANRIQUE, 2010; ROMERO-ZERON, 2012).

Combustão *in situ* começa com a injeção de ar aquecido para dentro do reservatório, gerando a ignição de uma pequena porção de óleo, como resultado desta oxidação, ocorre produção de calor e gases, dióxido de carbono e vapor de água, e, conseqüentemente, o aumento da temperatura (BARILLAS *et al.*, 2008).

O aquecimento elétrico e eletromagnético são os métodos alternativos que ainda têm aplicações marginais, devido aos altos custos envolvidos. O aumento do preço do petróleo pode, no futuro, viabilizar o uso deste método (THOMAS, 2008). A interação entre o campo elétrico e as partículas eletricamente sensíveis do meio, que podem ser íons ou molécula polares, desloca ou alinham-se de acordo com o campo, provocando aquecimento através da condução ou vibração molecular (MANICHAND *et al.*, 2003).

Na *injeção de fluídos aquecidos*, o calor é gerado na superfície, em seguida, transportado para o interior do reservatório, como por exemplo, a injeção de vapor ou água quente (ROSA *et al.*, 2006).

A *injeção de vapor* pode ser cíclica ou contínua. No processo cíclico, o vapor é aplicado para reforçar a recuperação primária de reservatórios de modo estimular a redução de viscosidade e efeitos de limpeza ao redor do poço. A injeção contínua de vapor em diferentes pontos, na qual se forma uma zona de

vapor em torno do poço, que se expande com a injeção contínua. Os mais importantes efeitos deste processo, na zona de água condensada, são: a máxima redução da saturação de óleo devido às viscosidades menores, dilatação do óleo e a alta temperatura (ROSA *et al.*, 2006; THOMAS, 2008).

Na *injeção de vapor combinada* é considerada como uma opção, seja na combinação de outros fluidos de forma simultânea ou alternada, pois no método de injeção de vapor convencional acontecem perdas de calor na superfície, gerando alto custo no processo e alto investimento em geradores de vapor (ROMERO-ZERON, 2012).

2.6.3.1. Aquatermólise catalítica

HYNE *et al.* (1982) propuseram a seguinte reação química para a aquatermólise,

Segundo CLARK & KIRK (1994) na aquatermólise o vapor de água não só pode reduzir a viscosidade, mas também reage com alguns componentes do óleo pesado e os minerais do reservatório, conduzindo assim a mudança nas propriedades e composições. Isso ocorre porque os heteroátomos S, N e O nas moléculas de óleo pesado podem interagir com outros grupos por meio de ligações de hidrogênio ou forças de Van der Waals e polimerizar formando moléculas maiores (WANG *et al.*, 2010). Por isso, eliminar as cadeias ativas é um fator chave na redução *in-situ* da viscosidade do óleo pesado (LIU & FAN, 2002).

A presença de um catalisador pode acelerar a quebra de grupos que contêm heteroátomo de enxofre gerando a hidrodessulfuração. À medida que a temperatura da água aumenta, a solubilidade de compostos orgânicos não polares aumenta, o produto iônico da água [pK_w] a 250°C é de 11, em comparação com um valor de pK_w = 14 a 20°C. Entretanto, a água em elevada temperatura torna-se tanto um ácido forte como uma base forte, por conseguinte além do aumento das taxas cinéticas, a catálise do ácido e base são melhoradas (KATRITZKY *et al.*, 1995; WANG *et al.*, 2010).

A viscosidade pode ter um retrocesso pela falta de um agente para estabilizar as cadeias ativas, de forma eficaz, através de um doador de hidrogênio. O hidrogênio ativo é também formado a partir da reação do monóxido de carbono presente nos gases e a água (LIU & FAN, 2002), como se pode observar na equação 2.

Não obstante, a quantidade de hidrogênio ativo não é suficiente para terminar com todas as cadeias ativas formadas no processo do aquatermólise do óleo cru e começam agir entre cadeias ativas, gerando um aumento no peso molecular (LIU & FAN, 2002) como se mostra na equação 4. Esse efeito negativo pode ser reduzido quando existe uma fonte eficaz de hidrogênio, levando a uma redução no peso molecular (LIU & FAN, 2002). A eficácia na geração de hidrogênio de alguns compostos segue a seguinte ordem, tetralina > H₂ > CH₄, como foi reportado por OVALLES (1995) e OVALLES *et al.* (1998, 2001).

No entanto, a aquatermólise tem vários benefícios envolvidos, tais como: (a) redução da viscosidade melhorando as propriedades do fluído, (b) dessulfurização, e (c) hidrogenação. O processo catalítico de aquatermólise gera gases, tais como: CH₄, CO₂, H₂S e H₂. Portanto, a presença do H₂S confirma a quebra das ligações C-S no tiofeno, tetrahidrotiofeno e outros compostos que contêm enxofre (BELGRAVE *et al.*, 1997; CLARK & HYNE, 1984; CLARK *et al.*, 1983; CLARK *et al.*, 1987).

As nanopartículas podem ser usadas no processo de aquatermólise para obter uma melhoria no transporte e produção, pois diferente do processamento de craqueamento convencional na refinaria, elas agem como catalisador, as quais podem ser injetadas com vapor superaquecido para o poço, e reduzindo a viscosidade do petróleo, aumentando a eficiência de sua recuperação (CHAO *et al.*, 2012b).

Assim, muitos pesquisadores têm estudado diferentes catalisadores, avaliando o seu efeito da redução da viscosidade dos óleos pesados. De um modo geral, o redutor de viscosidade de aquatermólise catalítica pode ser dividido em cinco categorias: (1) Os catalisadores solúveis em água de alta valência de metal de transição, (2) Os catalisadores solúveis em óleo de metais de transição de elevada valência, (3) catalisadores superácidos, (4) Nanocatalisadores e (5) catalisadores líquidos iônicos (CHEN *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2009; MAITY *et al.*, 2010; SHOKRLU *et al.*, 2013; WEN *et al.*, 2007).

Os efeitos catalíticos de metais de transição têm sido comprovados por meio de algumas experiências bancadas. No entanto, a aplicação de campo dessa ideia requer estudos detalhados sobre os aspectos dinâmicos do processo, transporte eficiente da solução iônica ou partículas de metal para o reservatório é uma tarefa desafiadora (NARES *et al.*, 2007; NASSAR *et al.*, 2011c).

Enquanto as nanopartículas de TiO_2 têm sido empregadas para remover os asfaltenos do óleo pesado pela adsorção (NASSAR *et al.* 2011a), o níquel é utilizado como catalisador disperso em microemulsão e foi usado junto com Mo e W para recuperar betume de Athabasca (Alberta, CA), pela diminuição da viscosidade segundo HASHEMI, *et al.* (2012, 2013).

As nanopartículas de Al_2O_3 têm sido usadas para recuperar petróleo por meio de um nanofluido contendo-as e conseguiram melhor recuperação com seu uso junto com água destilada (OGOLO *et al.*, 2012), também usado na adsorção de asfaltenos a 25 °C (NASSAR, 2010), e segundo HAN (2008) concluiu que as nanopartículas de Al_2O_3 e TiO_2 apresentam uma melhor dispersão em água para formar nanofluidos.

Por outro lado, a acidez da superfície da partícula é uma propriedade que ajuda na adsorção de asfaltenos, como foi descrito por FRANCO *et al.* (2013a) e NASSAR *et al.* (2011c) para nanopartículas de NiO e Alumina, respectivamente.

No caso da alumina, segundo SUNG *et al.* (2010) cada fase cristalina apresenta um poder catalítico, na seguinte ordem: $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \gg \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ $(\chi + \gamma)\text{-Al}_2\text{O}_3 \gg \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.7. Estado da Arte de aquatermólise

Numerosos estudos têm sido realizados para investigar os efeitos de injeção de vapor em petróleo bruto pesado, cujos mecanismos são a expansão térmica do óleo, a redução da viscosidade e geração de gases. A utilização de catalisadores para melhoramento do óleo *in situ* tem sido investigada em estudos anteriores.

O primeiro estudo, feito por CLARK *et al.* (1990), usou metais de transição (soluções iônicas Al^{3+} , VO^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) com a finalidade observar a catálise das reações de aquatermólise. O experimento consistiu do aquecimento de uma amostra de areia betuminosa na presença de uma solução iônica a 240°C durante 14 dias. Em seguida, foram analisados os gases produzidos e a viscosidade do óleo recuperado, que apresentou maior redução de viscosidade quando comparado com os valores obtidos utilizando apenas o vapor puro. No melhor caso, para as soluções de ferro a diminuição da viscosidade foi de cerca de 70%.

CLARK & KIRK (1994) estudaram os efeitos de íons metálicos em solução aquosa de sulfato de ferro (III) e cloreto de rutênio (III) nos betumes dos campos de Peace River e Cold Lake (Calgary, CA), com tratamentos térmicos entre 375 - 415 °C por um período de 5 horas, pressurizando com N_2 . As viscosidades dos óleos recuperados foram reduzidas em comparação com os valores obtidos nas experiências somente com vapor, pois a presença de água teve apenas um efeito mínimo para prevenir a formação de insolúveis (material insolúvel em diclorometano). A melhor prevenção de insolúveis foi quando usaram uma solução de ferro e o pior foi na presença de solução de rutênio. No entanto, os óleos produzidos tiveram menor teor de enxofre na ordem rutênio e ferro. Finalmente, experiências feitas com adição de hidrogênio molecular utilizando aditivo de rutênio-água reduziu a quantidade de produtos insolúveis.

OVALLES (1995) estudou o melhoramento do petróleo extrapesado de Orinoco Belt (Venezuela) utilizando o metano sem catalisador, na presença água como um aditivo. A reação foi feita num reator fechado com uma mistura de óleo

bruto, água e metano aquecida até 380°C, mantendo a pressão em 1595 psi (11 MPa) durante 4 horas. A viscosidade do produto foi reduzida de 500 a 1,99 Pa.s, medidas a 30°C, conversão da fração pesada foi de 60% (resíduos após destilação a 540°C) e o enxofre foi reduzido em 11,3% com respeito ao óleo original. Quando realizaram experiências com nitrogênio em vez de metano, para manter a mesma pressão, o aumento da viscosidade foi de 2,60 Pa.s, a conversão da fração pesada foi de 54% e redução de enxofre 8,3%. Esses resultados indicam que o metano é uma fonte de hidrogênio, mecanismo de radicais livres que envolvem a incorporação de metano através da produção de radicais metila.

Novamente, OVALLES *et al.* (1998) investigaram a redução da viscosidade do óleo extrapesado usando metano, como fonte de hidrogênio, na presença de um catalisador de molibdênio $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ e na ausência de água, num reator a 1595 Psi (11 MPa) e 410°C, durante 1 hora. A reação gerou um aumento de 7°API do produto, reduziu em 16% o teor de enxofre e a conversão de 55% da fração pesada (resíduo após destilação a 500°C). Propuseram que o CH_4 é ativado pelo catalisador MoS_2 gerando espécies CH_x e $\text{H}_{(4-x)}$ na sua superfície.

VALLEJOS *et al.* (1999) realizaram experiências com areias de petróleo de Hamaca, Venezuela (10% w de óleo cru), água e tetralina misturados numa proporção em peso 10:1:1, num reator com pressão final de 1600 psi (pressão inicial de 900 psi com CH_4), a 280°C, durante 24 horas. Nestas condições, conseguiram reduzir a viscosidade de 6100 para 1100 (medidas a 60°C), aumentar em 6% da quantidade de frações leves (componentes destilados a 350°C), efeito obtido pela presença dos minerais (dolomita, calcita, argila e quartzo). Quando aumentaram a proporção de tetralina para 30 %, o produto apresentou uma diminuição de 82 % na viscosidade.

OVALLES *et al.*, (2001a, 2001b) realizaram experiências em batelada com óleo extrapesado e tetralina na mesma proporção e condições do que VALLEJOS *et al.* (1999). Os resultados mostraram uma redução na viscosidade de 6100 para 2100 cP a 60°C e uma diminuição de 8% no teor de asfalto. Outros blocos de experimentos foram feitos numa faixa de temperaturas de 280-315°C, durante 24-32 horas, encontraram-se os melhores resultados para os

valores maiores de tempo e temperatura, com aumento em 5,5°API, conversão de asfaltenos de 19%. As simulações numéricas do poço foram realizadas utilizando um modelo de reação envolvendo quatro pseudo-componentes (frações leve, média, pesada e asfaltenos), para um período de produção de 70 dias, o óleo acumulado apresentou um grau API de 11,8°.

FAN *et al.* (2001) estudaram os efeitos sinérgicos de mineral e de vapor nas mudanças da composição de óleos pesado, na qual o mineral apresentou um efeito catalítico na aquatermólise dos óleos pesados. Portanto, testes usando 10% em massa de água e 10% de mineral por 24 horas a 240 °C, o óleo produzido aumentou a quantidade dos hidrocarbonetos saturados em 25,8% e aromáticos em 17,5%, diminuíram os teores de resinas em 22,4% e asfaltenos em 10,1%. Observaram também que o peso molecular do óleo e dos asfaltenos foram diminuídos em mais de 27% e 16%, respectivamente. Foi observado um aumento na produção de gases (H₂, CH₄, C₂, C₃-C₇, CO₂ e H₂S).

FAN et al. (2002) realizaram experiências de aquatermólise num autoclave a 240 °C por período de 24 - 72 h, utilizando óleos pesados de Liaohe (China). Os resultados mostraram uma redução na viscosidade em 28 - 42 % e mudaram a quantidade dos componentes SARA como no estudo anterior de FAN et al. 2001. O acumulado dos hidrocarbonetos menores de 25 carbonos (<C₂₅) teve um aumento de 13,3–20.9% para 38,8–53,9 % devido a quebra de uma grande molécula em menores.

LIU & FAN (2002) estudaram os efeitos da presença de doador de hidrogênio (tetralina) na aquatermólise. Quando os experimentos foram realizados sem a presença de tetralina, a viscosidade e o peso molecular do óleo processado regrediram após 5-20 dias. Isso acontece devido ao fato que as cadeias ativas, formadas pela ruptura das ligações C-S e C-O durante a aquatermólise, poderiam voltar a se polimerizar para formar moléculas maiores. No entanto, se for utilizado 0,8% em massa de tetralina, a 300°C por 24 h, pode-se diminuir a viscosidade em até 86,7% e esta não regride, pondo fim às cadeias ativas produzidas.

ZHONG *et al.* (2003) conduziram experimentos de aquatermólise usando petróleo extrapesado, água, tetralina e catalisador de Fe(II), a 160 - 260°C, 1450-3625 psi, durante 24-240 horas. Os resultados mostraram uma diminuição no teor de enxofre, peso molecular de asfaltenos e resinas. Porém foi observado um aumento de hidrocarbonetos aromáticos e saturados e relação H/C no óleo produzido. Foram estudados os processos de aquatermólise com e sem doador de hidrogênio, com a tetralina a viscosidade do óleo diminuiu em 40% na ausência de catalisadores, enquanto que combinação de catalisador e tetralina a reduz em 90%, sugerindo um efeito sinérgico de doador de hidrogênio e catalisador sobre a aquatermólise de óleo pesado. O uso somente do catalisador reduz a viscosidade do óleo em 60%, o qual obteve maior diminuição que com os outros metais em solução (Co^{2+} , Mo^{2+} , Ni^{2+} e Al^{3+}). Testes de aquatermólise no campo Liaohe (China) realizado por 14 dias em petróleo extrapesado mostraram uma melhora na recuperação e um aumento na produção de cada poço em 828 toneladas e reduziu a viscosidade até 80%.

JIANG *et al.* (2005) fizeram experimentos de aquatermólise com catalisadores em laboratório com petróleos pesados dos campos Liaohe e Shengli (China), além dos catalisadores usados por ZHONG *et al.* (2003), eles usaram FeS_x , NiCuS_x e NiFeS_x , apresentando melhores resultados para o Molibdênio e espécies que contêm ferro, mas para estudo dos outros parâmetros só fizeram com solução Fe(II). Também observaram uma redução significativa da viscosidade, do teor de enxofre, asfaltenos e resinas e um aumento dos componentes leves de 48,3% a 66,8% na fração do $\text{C}_7\text{-C}_{14}$. Eles propuseram um mecanismo para a aquatermólise, em que o catalisador pode conduzir a ruptura de alguns dos componentes do óleo. OH^* (ativado) gerado a partir da água e de doadores de hidrogênio pode conectar-se com os fragmentos ou radicais livres, levando a uma redução de tamanho de moléculas do óleo pesado. Eles também relataram que os testes de campo apresentam um aumento na produção de óleo em 11000 toneladas e na relação óleo produzido/vapor injetado de 0,082 para 0,413 no poço # 9 do campo Liaohe.

NARES *et al.* (2007) utilizaram vários catalisadores, suportados em alumina ($\text{MoCoP/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MoWNiCo/Al}_2\text{O}_3$) e não suportados ($\text{Mo}(\text{acac})_2$ e

$\text{Fe}(\text{acac})_3$), misturados com óleo pesado em um reator a 350°C sob pressão de 1566 psi (10.8 MPa) com hidrogênio, durante 4 horas. A relação em massa óleo/catalisador (suportado) foi 10:1 e óleo/catalisador (não suportado) foi 1,2:10 (g/ppm). O catalisador de ferro mostrou um maior aumento do grau API do óleo, mas exibiram alta formação de coque provavelmente devido à presença de FeS_2 ou $\text{FeS}_{1.14}$. O óleo recuperado sofreu aumento do grau API, passando de $12,5^\circ$ para $21-26^\circ\text{API}$, a viscosidade cinemática diminuiu de 18130 cSt ($0,0181 \text{ m}^2/\text{s}$) para 10 cSt a 25°C , o teor de asfalteno foi reduzido de 26% para 7% em peso, o enxofre removido variou de 30 - 60 %, e a fração leve foi aumentada de 20% para 30% em peso. O uso de catalisadores suportados leva a dessulfuração máxima e um aumento de grau API entre $21-23,5^\circ$ e o uso de outros catalisadores, como a mistura de 1:1 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2\text{-Fe(III)(acac)}_3$, apresentou menor quantidade de coque devido às propriedades de hidrogenação mais elevada do MoS_2 .

LI *et al.* (2007) usaram nanocatalisador de níquel preparado a partir do metilciclohexano, água, surfatante AEO9, n-octanol, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e LiBH_4 pelo processo microemulsão. O nanocatalisador de forma esferoidal com tamanho de 6,3 nm, não se dissolve na água ou óleo. As experiências foram realizadas com óleo extrapesado de 139,8 Pa.s (medidos a 50°C), água e nanocatalisador na proporção de 10:1:5 (g:ml:g) num reator pressurizado com nitrogênio a 928 psi (6,4 MPa) a 280°C , durante 24 horas. Os resultados mostraram uma diminuição na viscosidade do óleo (sem nanocatalisador de 94,9% e com catalisador de 98,2%), na quantidade de resinas (15,33%), asfaltenos (15,83%) e enxofre (49%).

WEN *et al.* (2007) estudaram a aquatermólise com petróleo pesado de Liaohe (China) usando como catalisador o oleato de molibdênio (preparada em ácido oleico e MoO_3 para obter 24,9% em peso de Mo na fase orgânica). As experiências de laboratório mostraram que a redução da viscosidade do óleo foi 90% após a reação a 240°C durante 24 horas com 0,5% em peso de solução de catalisador. Testes no campo de Liaohe que aplicou tecnologia aquatermólise em operação *puff-and-huff* foram realizados nos blocos de campo Qi-40 e Qi-108, conseguindo após 5 dias de produção, uma redução da viscosidade em 78.2%, o hidrogênio foi significativamente aumentado, o teor de heteroátomos (S, N e O) diminuído e a taxa por ciclo de produção melhorou.

OVALLES & RODRÍGUEZ (2008) estudaram processo de aquatermólise usando o metano como doador de hidrogênio e mineral, em condições de injeção de vapor cíclicas, baseado nos estudos de OVALLES *et al.* (2001). Experiências realizadas a 280-315°C, pressão de 11.032 kPa durante 24-64 horas. A simulação numérica em condições de injeção de vapor cíclica no período 70 dias de produção mostrou que o grau API acumulado foi de 11,8 °API (aumentou em 2,8°API do original), comparado com 12°API do óleo produzido a partir da experiência física. A redução da conversão de tetralina foi de 0,8% e 3% para simulação física e numérica, respectivamente, fenômeno atribuído à segregação gravitacional do vapor em condições de reservatório.

MOHAMMAD & MAMORA (2008) conduziram experimentos para verificar a viabilidade de melhoramento *in-situ* de óleo pesado, usando tetralina e um catalisador organometálico, $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Três casos foram estudados: Injeção de vapor puro, injeção de vapor com tetralina e injeção de vapor com tetralina e catalisador. O catalisador foi dissolvido em tetralina a uma concentração de 750 ppm. Foram realizados dois tipos de corridas com aditivos de vapor: aditivos pré-misturado com areia e tetralina. O óleo do campo Jobo (Venezuela) utilizado tinha um grau API de 12,4° e viscosidade de 7800 cP a 30°C. Observaram maior aumento de grau API quando o petróleo pesado é tratado com vapor puro, e a menor com 15% em peso tetralina. No entanto, quando a tetralina e o catalisador são usados, o aumento do grau API do óleo produzido é proeminente.

CHEN *et al.* (2008) sintetizaram um quelato anfifílico metálico-sulfônico aromático de ferro. As experiências de laboratório foram conduzidas a 140-200°C e 435 psi (3 MPa), o produto mostrou uma redução na viscosidade de 90,66 % a 200 °C e 14,66 % de conversão de frações pesadas para leves. Os testes de campo foram realizados nos poços G61012 e G6606 do campo petrolífero Henan (China). A produção aumentou em 188,7 t em 14 dias após aplicação de tecnologia aquatermólise, a razão de óleo produzido/vapor injetado aumentou em 0,26, a viscosidade diminuiu em 79,66% para G61012. Para o poço G6606 a produção foi 283,4 t, razão de óleo produzido/vapor injetado aumentou em 0,28 e a viscosidade diminuiu em 82,25%.

YI *et al.* (2009) estudaram a aquatermólise catalítica da resina e asfalto, separadas a partir do petróleo pesado Liaohe, usando catalisadores solúveis em água, NiSO_4 e FeSO_4 , e solúveis em óleo, naftenatos de níquel (NN) e de ferro (NF). A sequência da taxa de conversão foi: sem catalisador < NiSO_4 < FeSO_4 < NN < NF. Os catalisadores solúveis em óleo apresentaram melhor capacidade catalítica do que as solúveis em água. Na presença de catalisadores as quantidades de H_2 e CO aumentaram significativamente, enquanto a quantidade de H_2S diminuiu no gás produzido. Verificou-se que a resina e asfalto foram parcialmente agregadas após aquatermólise, o peso molecular da resina e asfalto aumentou depois da reação sem catalisador, cujas conversões foram 8,1% - 22,9% e 3,8% - 14,9%, respectivamente. No entanto, os catalisadores podem inibir essa tendência.

SONG *et al.* (2009) estudaram aquatermólise com petróleos convencionais dos campos Kenneyak e Bozhong (China) a 240-350 °C por 24 - 72 horas. As viscosidades iniciais destes petróleos (de 0,083 Pa.s a 40°C para Kenneyak e de 3,76 a 50°C para Bozhong) foram reduzidas em 13,2% e 57,4% respectivamente. Essa mudança da viscosidade é muito rápida, após de 12 e 24 horas de reação para os campos de Kenneyak e Bozhong, respectivamente. O teor nas frações leves aumentou em 11,26 %, diminuindo os asfaltenos de 2,57% para 1,88 % e o teor de enxofre em 3,3 %.

CHEN *et al.* (2009) usaram aquatermólise de óleo extrapesado com 0.3% em massa de nano kegging- $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, a 200-280°C por 24 horas e pressurizado com gás N_2 . Os resultados mostraram 92,3% de redução na viscosidade, conversão de teor pesados para leves de 9,25-11,69%, diminuição da intensidade de picos na região espectral do C_{15} - C_{20} , diminuição o teor de enxofre nos asfaltenos em 54,4 %. As moléculas grandes de resinas e asfaltenos foram pirolisadas em outras moléculas menores devido à evidente redução do teor de oxigênio nas frações pesadas, o qual poderia atuar como uma espécie de solvente para o óleo. Todas suas alterações não foram regredidas indicando que o catalisador de tipo sal de ácido heteropoli tem um grande potencial para novas aplicações.

CHEN *et al.* (2010) pesquisaram a aquatermólise do óleo pesado de DF2005 (China) na presença de catalisador Gemini. As condições das experiências foram: temperatura de 170°C, 0.1 % em massa de catalisador, relação óleo-água (7:3), acidez do sistema pH é 9 e tempo de reação 24 horas. Os resultados demonstraram que o novo catalisador conduziu a uma redução da viscosidade de 90% a 170°C, conversão de 10% de frações pesadas para leves, e, a porcentagem de resina e asfalteno no óleo diminuiu em 3,4% e 6,6%, respectivamente. A redução da viscosidade obtida pelo catalisador Gemini é maior do que outros catalisadores que possuem Fe^{3+} como o centro ativo, tal como o naftenato de ferro, FeCl_3 ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

WANG *et al.* (2010) pesquisaram o mecanismo de aquatermólise no óleo pesado para íons catalíticos: Fe^{3+} e Mo^{6+} . O catalisador de ferro foi mais eficaz em comparação ao molibdênio, observaram diminuição do teor de resinas em 15,7% e dos asfaltenos em 6.3%, enquanto os hidrocarbonetos saturados e aromáticos aumentaram em 15% e 17%, respectivamente. Eles também propuseram sete tipos de reações: pirólise, despolimerização, hidrogenação, isomerização, abertura do anel, oxigenação-alcoolização-esterificação e de reconstrução.

WU *et al.* (2010a, 2010b) estudaram aquatermólise a 200 °C durante 24 horas de óleo extrapesado de Shengli (China) durante estimulação com vapor, usando solução anfifílica quelato molibdênio-sulfônico aromático de ferro como catalisador. Os resultados com 0,35% em peso de catalisador mostraram que houve redução na viscosidade em 97,15%, evitando as reações de polimerização posteriores. No caso de usar 0,5 % do catalisador sulfônico aromático de níquel nas mesmas condições, conseguiram reduzir a viscosidade em 96,26%, o peso molecular do óleo em 26,17 %, e o teor de hidrocarbonetos maiores de C_{25} diminui de 50,6 % para 9,8 %.

CHAO *et al.* (2012a) examinaram aquatermólise de óleo extrapesado (181 Pa.s a 70 °C) de Sengli (China), as experiências foram feitas com catalisador éster-alquil sulfonato de cobre. As condições de 0,3% em peso de catalisador a 240°C por 24 h, pressurizado com nitrogênio a 3 MPa, na qual a viscosidade foi reduzida em 90,72% e a conversão de frações pesada a leves foi de 10,12%.

Enquanto, as quantidades de hidrocarbonetos saturados e aromáticos aumentaram foram de 3,55% e 6,56% em massa, respectivamente. Também ressalta a alteração do peso molecular de asfaltenos de 8841 para 1875 g/mol e o número total de anéis de 83 a 21.

CHAO *et al.* (2012b) utilizaram óleo extrapesado (178 Pa.s a 80°C) do campo Shengli (China) com catalisador sulfônico aromático de cobre. Os resultados mostraram que usando 0,2% em peso do catalisador, 25% de água a 280°C durante 24 horas, a viscosidade do óleo pode ser diminuída em 95,5% com 13,72% de conversão de frações pesada para leves, enquanto o teor de hidrocarbonetos saturados e aromáticos aumenta em 4,47% e 9,25%, respectivamente. Além de diminuir o número de anéis nos asfaltenos de 146 a 66 após da reação, também diminuiu o peso molecular de 17250 a 10668 g/mol.

WU *et al.* (2010a, 2010b) estudaram no óleo pesado do Egito (28,6 mPa.s a 70 °C), usando como catalisador sulfonato dodecilbenzeno de Ferro (SF) e Níquel (SN). Os autores afirmam que as condições ótimas são: a temperatura para o SF foi de 250 °C e para o SN de 300 °C, a concentração de catalisador foi de 0,25 % em peso, 20-40 % água e 24 horas de tempo de reação. Os resultados mostraram uma redução da viscosidade de 79% para o SF e 73% para o SN.

LI *et al.* (2013) estudaram a aquatermólise de óleo extrapesado (180 Pa.s medido a 50°C) da China com catalisadores aromáticos de Cu^{2+} e Fe^{3+} , os quais foram preparados com ácido p-toluenossulfônico e óxidos. As experiências foram realizadas com uma proporção óleo:água de 7:3 em massa e $5 \cdot 10^{-4}$ mol de catalisador, na temperatura de 200°C por 24 horas e pressurizados por nitrogênio a 3 MPa. Os óleos após o processo sem catalisador apresentaram uma redução na viscosidade de 33,56 %, mas na presença de catalisador de Cu^{2+} ou Fe^{3+} atingiram 86,05% e 94,94%, respectivamente. O catalisador Cu^{2+} apresentou maior mudança no teor de aromáticos (aumento de 8,03%) e asfaltenos (diminuiu em 7,60%) enquanto o catalisador Fe^{3+} apresentou maior aumento no teor de saturados (3,36%) e as resinas diminuíram em 2,37 %.

2.8. Reologia

A reologia é o estudo da deformação e do fluxo da matéria sob a influência de uma tensão aplicada, a qual pode ser, por exemplo, uma tensão de cisalhamento ou esforço extensional. Aspectos teóricos da reologia estão relacionados com comportamento de fluxo/deformação do material e da sua estrutura interna (por exemplo, a orientação e alongamento de moléculas de polímero), e de escoamento/deformação de materiais que não podem ser descritas pela mecânica de fluídos clássicos ou elasticidade. Isto também é muitas vezes chamada mecânica de fluídos não newtonianos, no caso de fluídos (RAO, 1999).

O gradiente de velocidade na direção perpendicular ao fluxo é chamada a taxa de cisalhamento (por vezes chamado o gradiente de velocidade ou taxa de deformação, $\dot{\gamma}$) e a força por unidade de área produzida pelo fluxo é chamado a tensão de cisalhamento, τ (BARNES, 2000).

Segundo SCHRAMM (1996) diversos modelos reológicos têm sido usados para descrever o comportamento dos fluídos, basicamente para os não newtonianos. Esses modelos têm sido obtidos de maneira empírica por uma apropriada tensão τ como função da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$.

Quando for um fluído newtoniano, a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento são proporcionais e um parâmetro de μ que caracteriza o fluído, o qual é representada pela equação 5:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (5)$$

Onde μ é a viscosidade do fluído newtoniano que é independente de $\dot{\gamma}$.

Os fluídos que necessitam de uma tensão inicial para começar seu escoamento seguem o modelo de Bingham (fluído plástico), que apresenta uma tensão de escoamento, τ_o , e viscosidade plástica Bingham, μ_p ,

$$\tau = \tau_o + \mu_p \dot{\gamma} \quad (6)$$

Os fluídos dilatantes são aqueles que apresentam aumento na viscosidade aparente com a tensão de cisalhamento. No caso de suspensões, à medida que se aumenta a tensão de cisalhamento, o liquido intersticial que lubrifica a fricção entre as partículas é capaz de preencher os espaços vazios, devido a um aumento de volume que frequentemente acompanha o fenômeno.

Então ocorre o contato direto entre as partículas sólidas, e consequentemente, o aumento da viscosidade. Estes fluídos podem ser representado pelo modelo Ostwald-de Waele ou modelo Power law:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (7)$$

O termo K é um índice de consistência do fluído, n é a inclinação da curva logarítmica.

3 MATERIAIS E METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais adotados para executar o estudo da influência das variáveis de processo (tipo e quantidade de nanopartícula, temperatura e tempo de reação) sobre a diminuição de viscosidade no óleo em estudo.

Determinação da viscosidade, grau API, quantificar as frações SARA do óleo que mudaram seus valores, análise por FTIR e ^1H RMN dos asfaltenos presentes no óleo antes e depois da aquatermólise com nanopartículas,

3.1. Gases e reagentes

A fim de obter as nanopartículas, usadas no processo de aquatermólise e caracterização do petróleo pesado usaram-se gases que são listados na Tabela 8.

Tabela 1 - Gases e reagentes utilizados nas experiências

Nome	Formula	Massa Molar, g/mol	Pureza, %	Marca	Lote
Argônio	Ar	39,95	99,99	AGA	A134986A-9
Nitrogênio	N ₂	28,01	99,99	Air Liquide	238
n-heptano	C ₇ H ₁₆	100,21	99,95	Synth	175894
Tolueno	C ₇ H ₈	92,14	99,8	Cinetica	20920
Acetoan	C ₃ H ₆ O	791,00	99,5	Vetec	1207261
Octanol	C ₈ H ₁₈ O	130,23		Baker Hughes	
Papel filtro #42	-	-	-	J Prolab	0414

3.1.1.

Óleo pesado bruto

O óleo bruto utilizado nos experimentos de aquatermólise foi doado pelo CENPES através Baker Hughes, aqui designado pelo nome de OPB cujas principais características são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 2 - Características físico-químicas do óleo cru

Propriedade	Unidade	Valor
Água	w%	1,2
Viscosidade, 25 °C	Pa.s	4,739
	Pa.s	1,109
	Pa.s	0,235
Gravidade específica	°API	14,7
Enxofre total	w%	0,93
SARA		
Saturados	w%	29,3
Aromáticos	w%	37,2
Resinas	w%	28,7
Asfaltenos	w%	4,5
Insolúveis	w%	0,3
Teor de metal		
Ni	ppm	29

O óleo estudado possui uma viscosidade de 4,74 Pa.s medida a 25 °C, grau API de 14,7°, teor de asfaltenos de 4,5% em massa e teor de água de 1,2% em massa). A relação em massa entre resinas e asfaltenos é 6,38, a qual mostra uma estabilidade do aglomerado asfaltenos-resinas no óleo em estudo. Além disso, esse óleo possui um teor baixo de material insolúvel, 0,3 % em massa.

3.2.

Metodologia de obtenção e caracterização de Nanopartículas

As nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ e $(\text{Mg,Ni})\text{O}$ foram obtidas pelo método de sol-gel, a partir dos nitratos em solução com relação em massa de 1/9 para Ni/Al ou Ni/Mg, respectivamente (MEJIA, 2014).

Enquanto, as nanopartículas de TiO_2 obtidas pela reação na fase vapor entre o Cloreto de Titânio (NH_4Cl) e amônia à temperatura de 25°C (GRILLO, 2013).

3.2.1.

Difração de Raios-X (DRX)

Com o objetivo de se identificar a composição das nanopartículas a serem usadas nas experiências e obter o seus tamanhos dos cristais a partir da largura medida das suas curvas de difração, as Difrações de Raios-X foram realizadas em um difratômetro da marca BRUKER e modelo D8-Discovery do Departamento de Engenharia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (DEMa/PUC-Rio). A radiação angular foi de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) originado pela tensão de 40 kV, uma intensidade de corrente de 40 mA e raio do goniômetro de 420 mm. Tempo de exposição de 0,6 s com passo de 0,02 e configuração da geometria de Bragg-Brentano.

O diâmetro dos cristalitos das diferentes espécies pode ser obtido a partir dos picos principais, utilizando-se a formula de Scherrer (equação 8) para a ampliação da largura do pico em função do tamanho das partículas.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Assim λ é o comprimento de onda, k é a constante da maquina (0,916), β é a largura à meia altura do pico (em rad), θ é a posição do pico (AKBAR *et al.*, 2010; CULLITY & STOCK, 2001).

3.2.2.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O estudo morfológico e o tamanho médio das nanopartículas foram realizados por meio de microscopia eletrônica de transmissão.

A amostra foi dispersa em uma solução de álcool isopropílico por meio de ultrassom durante 20 minutos, em seguida, depositada sobre uma grade de cobre coberta com grafite. Além disso, para poder observar a distribuição do tamanho de partículas, foram obtidas imagens em diferentes regiões da amostra.

3.2.3.

Determinação da superfície específica (Método BET)

A superfície específica das nanopartículas são propriedades fundamentais da catálise e adsorção, as quais foram obtidas pelo método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller e conhecido pelo nome de BET.

Este procedimento utiliza dados referentes à adsorção do gás nitrogênio e a equação de Neimark do processo de adsorção,

$$A_s = 4,353 V_{mon} \quad (2)$$

Cuja constante $4,353 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ da equação de Neimark, V_{mon} é a área que corresponde à cobertura do adsorvente pela monocamada (nitrogênio).

A quantidade de gás absorvido por um sólido é proporcional à massa da amostra, a qual depende das condições de temperatura, pressão e tipo de gás. Nas medições, o nitrogênio gasoso foi utilizado a 77 K, para as amostras previamente desgasificadas a 200°C por 3 h, realizado num equipamento ASAP 2010 da marca Micromeritics.

3.2.4.

Granulometria

O tamanho médio e a distribuição de tamanhos das partículas sintetizadas foram medidos por espalhamento de luz de laser em um equipamento da marca CILAS, modelo 1064 da ACIL Weber.

Este equipamento usa dois lasers a fim de cobrir a ampla gama de tamanhos de partículas, o segundo laser é colocado num ângulo de 45° para garantir melhor confiança nas medições. Uma quantidade de aproximadamente 70 mg de amostra foi dispersa em 0,5 L água deionizada por meio de ultrassom.

3.2.5.

Determinação de Ponto Isoelétrico

Os pontos isoelétricos das nanopartículas utilizadas neste trabalho foram determinados através das medições do potencial de carga zero, o qual é obtido quando existe um balanço entre a concentração de íons ou aditivo na superfície e a carga superficial do sólido. Sabendo que a diferença de potencial entre o plano de cisalhamento e solução, *bulk*, é denominado potencial zeta, medidos no equipamento da marca Zeta Meter 4.0.

Foram preparados soluções de nanopartículas dispersas com um eletrólito a partir de Cloreto de Potássio (10^{-1} e 10^{-3} M) a 25 °C, ajustados o pH entre 3 e 12 com soluções de KOH e HCl a 0,01 M.

3.3.

Aquatermólise com nanopartículas

As reações de aquatermólise catalítica foram realizadas em um reator tipo autoclave de aço inoxidável 316 da Parr Instrumental Inc. equipado com sistemas de agitação e aquecimento. As medições de viscosidade foram realizadas no reômetro programável Haake Mars II.

3.3.1.

Reator para a realização da aquatermólise

O sistema consta quatro partes: (1) Reator autoclave, (2) Modulo de controle de temperatura, (3) sistema de aquecimento, (4) sistema de agitação. O sistema de pressurização e resfriamento usando gases, respectivamente, argônio e nitrogênio. O reator autoclave modelo 4560 possui uma capacidade de 600 ml, pode suportar pressão de 3000 psi e temperatura até 350°C.

O reator também dispõe de um manômetro, válvula de ingresso de gás para pressurizar, válvula de liberação de gás, disco de ruptura de segurança e agitador magnético. A estrutura interna do reator apresenta um tubo em U para resfriamento, tubo de imersão conectado à válvula para amostragem de líquido, termopar (Figura 20).

Figura 1 - Estrutura interna e externa do reator autoclave

Para manter o reator totalmente selado, o sistema de fechamento é constituído de um o-ring de politetrafluoretileno e duas abraçadeiras (Split ring) com seis parafusos de segurança. O controlador do reator modelo 4280, também do Parr Instrumental Inc., oferece controle da velocidade do motor, controle de temperatura, tacômetro, alarme de alta temperatura e transdutor de pressão. O esquema de funcionalidade é mostrado na Figura 21.

O sistema de agitação é constituído de um motor de fabricado pelo Bodine Electric Company, cuja potencia é de 1/12 HP, podendo alcançar até 2500 RPM e se pode ver na Figura 22.

Figura 2 - Modulo de controle (a) Esquema funcional, (b) Modelo 4280.

Figura 3 - Fotografia do sistema utilizado para aquatermólise

3.3.2. Procedimento experimental

Foram utilizados dois métodos nos experimentos para o estudo da diminuição da viscosidade do óleo pesado. No primeiro, foi avaliado o efeito da presença somente das nanopartículas pela mistura destas com o óleo sob aquecimento a 50 - 60 °C com agitação contínua. No segundo, utilizando o

processo de aquatermólise, com e sem a presença de nanopartículas; os experimentos foram conduzidos em reator autoclave, em temperaturas entre 200 – 250°C sob pressão de 8 bars por períodos de 12 a 24 horas. Uma série de experiências foi realizada utilizando o seguinte procedimento:

- ☐ Limpar completamente a autoclave com álcool isopropílico.
- ☐ Pesar 100g $\pm$ 0,1 g do petróleo pesado e coloca-lo dentro do vaso autoclave.
- ☐ Pesar água destilada numa proporção em massa de 7:3 com relação ao petróleo, contendo quantidades determinadas das nanopartículas.
- ☐ Submeter no ultrassom com banho-maria por um período de 10 minutos para dispersar as nanopartículas em água destilada, gerando um nanofluído.
- ☐ Misturar o petróleo bruto com o nanofluído e agitá-la dentro do reator autoclave por um período de 20 minutos.
- ☐ Adicionar preventor de emulsão a uma razão de 0,25% do volume total (óleo e nanofluído).
- ☐ Montagem do reator autoclave usando o seguinte procedimento:
 - Lubrificação das roscas externas do corpo com Jet Lube SS-30 recomendado pelo fabricante.
 - Colocar a parte superior sobre o vaso e em seguida ajustar os parafusos das abraçadeiras. Coloque o anel de segurança ao redor das abraçadeiras e fixar o reator autoclave no suporte.
 - Encaixar o eixo do agitador magnético e certificar-se que o motor está alinhado com o eixo do agitador.
- ☐ Pressurizar o reator utilizando argônio a 8 bars (116 psi ou 0,8 MPa), em seguida, fechar a válvula de entrada de argônio e fechar a balão de argônio.
- ☐ Instalar o aquecedor externo sobre o vaso do reator. Programar a autoclave na primeira vez a 60°C e iniciar a agitação quando atingir a temperatura. Programar pela segunda vez a 100°C, que se consegue alcançar em aproximadamente 5 minutos, após este tempo aumentar mais 50°C para evitar reações abruptas, continuar até aquecer o sistema a temperatura requerida e mantê-la por um determinado período de tempo (12 horas).

- ☐ Após atingir o tempo determinado, desligar o aquecedor externo e resfriar por meio de gás nitrogênio até 25°C para condensar todos os gases presentes.
- ☐ Despressurizar até conseguir retirar os gases do interior do reator.
- ☐ Precipitar o enxofre gasoso através de uma solução de nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, que age como coletor formando sulfeto de cobre como precipitado. Uma alternativa qualitativa é colocar na saída dos gases papel de acetato de chumbo para detectar a presença do sulfeto de hidrogênio, o qual se torna de cor marrom.
- ☐ Aquecer o sistema a 60°C e agitar o conteúdo do reator por um período de 20 minutos. Desmontar o reator autoclave e retirar a amostra em tubos Falcon.
- ☐ Colocar os tubos Falcon num banho-maria para aquecê-los a 60 - 70°C e centrifugá-los por um período de duas horas, alternando cada 10 minutos entre o centrifugado e aquecimento no banho-maria para manter a temperatura da amostra.
- ☐ A partir de uma pequena quantidade de amostra, fazer a medição da viscosidade na temperatura de 25, 40 e 60 °C.

Com o objetivo de entender melhor o efeito da temperatura, tempo de processamento, quantidade de água, concentração de nanopartículas sobre a redução da viscosidade. Uma matriz com os parâmetros das experiências está mostrada na Tabela 10.

Tabela 3 – Matriz de experiências da aquatermólise

Experimento #	Temp. °C	Relação óleo/água	Concentração nanopartícula %	Tempo	Tipo de nanopartícula
1	230	1:0	-	12	-
2	230	7:3	-	12	-
3	230	2:1	-	12	-
4	230	1:0	0,3	12	NPA
5	230	7:3	0,3	12	NPA
6	230	1:0	0,3	12	NPT
7	230	7:3	0,3	12	NPT
8	230	1:0	0,3	12	NPM
9	230	7:3	0,3	12	NPM
10	230	7:3	0,1	12	NPA
11	230	7:3	0,1	12	NPT
12	230	7:3	0,1	12	NPM
13	250	7:3	0,3	12	NPA
14	250	7:3	0,3	12	NPT
15	250	7:3	0,3	12	NPM
16	250	7:3	0,3	6	NPA
17	250	7:3	0,3	6	NPT

NPA: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, NPT: TiO_2 e NPM: $(\text{Mg,Ni})\text{O}$

3.4.

Metodologia de caracterização dos fluídos de petróleo

A caracterização do óleo bruto foi conduzida por meio da Cromatografia de gases acoplada ao espectrômetro de massa (GC-MS) para o caso dos saturados e aromáticos, o teor de enxofre por Espectroscopia de Massa por Ionização Acoplada por Plasma (ICP-MS), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para determinar a mudança dos núcleos de hidrogênios nos asfaltenos, e finalmente para observar a mudança de grupos funcionais pelo Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

A Figura 23 apresenta um fluxograma mostrando a sequência de análises físico-químicas realizadas no óleo cru e após os experimentos de aquatermólise, assim como, FTIR e RMN para análise de resinas e asfaltenos.

Figura 4 - Fluxograma dos procedimentos para análise físico-química do óleo

Para separar os asfaltenos presente no óleo pesado se realiza por meio da precipitação com n-alcanos em excesso, descrito na seção 2.4.2 segundo método da ASTM 3279 e 2007 (Figura 14).

3.4.1. Determinação do grau API

A densidade é uma propriedade importante na indústria do petróleo, definido como a massa do fluido por unidade de volume a 60°F (~15,56°C), enquanto a densidade relativa pode ser expressa como uma relação entre as massas específica do fluido e da água, ambas a 60°F (SPEIGHT, 2002). A partir desta densidade pode-se calcular °API da amostra pela equação 10.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{D60}} - 131,5 \quad (3)$$

Onde D60 é a densidade relativa do óleo a 60°F. A medição da densidade é feita com picnômetro de vidro de 10 mL na temperatura de 60°F, no Laboratório de Caracterização de Fluido da PUC-Rio.

3.4.2. Medição de viscosidade

As medições reológicas foram feitas usando o reômetro ThermoScientific Haake Mars II (Figura 24) do laboratório de reologia da PUC-Rio, equipado com um sensor de geometria de placa paralela de diâmetro de 60 mm, possuindo um “gap” maior do que os sistemas tipo cone e copo, emprega-se uma abertura “gap” de 1 mm. O Haake Mars possui um sistema de controle da temperatura mediante um banho de água para seu aquecimento ou arrefecimento.

Um óleo de viscosidade conhecida (OP1000: 2844 mPa.s a 25°C) foi usado para conferir a reprodutibilidade das medições experimentais do reômetro, sendo satisfatório, com um erro estimativo próximo de 3-5%. As medidas da viscosidade vão ser determinadas numa faixa de temperaturas de 25 até 60°C.

Figura 5 - Fotografia do Reômetro Haake Mars II – Lab. Reologia da PUC-Rio

Testes da exatidão foram feitos no reômetro Haake Mars II com óleo padrão (OP1000) e sua análise estatística se pode observar na Tabela 11.

Tabela 4 - Reprodutibilidade das medições de viscosidade em óleo padrão

Teste	Viscosidade, mPa.s		
	25 °C	40 °C	60 °C
Rep 1	2849	962	287
Rep 2	2839	948	281
Rep 3	2850	956	285
Rep 4	2853	951	282
Rep 5	2844	949	286
Rep 6	2852	953	285
Média	2847,8	953,2	284,3
<i>Desvio padrão</i>	5,3	5,2	2,3

3.4.3. Método SARA

Com a finalidade de quantificar as quatro frações do óleo cru e os produzidos após submeter ao processo de aquatermólise, conseguiram-se quantificar os hidrocarbonetos saturados e aromáticos com ajuda da cromatografia de gases acoplada ao espectrômetro de massa (GC-MS).

A quantificação de asfaltenos se realiza através da sua extração com n-heptano, relação de óleo/solvente de 1g:40ml segundo FRANCO *et al.* (2013a, b) e baseado na norma padronizada ASTM 2007, se mostra o detalhe no item 2.4.2.

A porcentagem das resinas é quantificada pela equação 11, na qual se subtrai os componentes (hidrocarbonetos saturados e aromáticos e as resinas) do total da amostra.

$$\% \text{ Resinas} = 100 - \% \text{ Asfaltenos} + \% \text{ Saturados} + \% \text{ Aromáticos} \quad (4)$$

3.4.4. RMN de asfaltenos

A quantificação dos tipos de hidrogênios que possuem os asfaltenos será realizada num espectrômetro Varian Mercury-200 (200 MHz), com 1, 2-diclorobenzeno como solvente.

CALEMMA *et al.* (1995) reportaram uma media de 7 anéis no asfaleno por RMN. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e carbono 13 (RMN ^{13}C), em particular, fornece parâmetros moleculares confiáveis sobre as características dos anéis aromáticos e as cadeias alifáticas das estruturas asfaltênicas (SPEIGHT, 2002). O uso combinado da RMN de ^1H e ^{13}C fornece importantes informações sobre os parâmetros moleculares médios de frações de petróleo como: porcentagens de carbonos aromáticos, carbonos alifáticos, carbonos aromáticos policíclicos, comprimento das cadeias parafínicas ligadas a anéis aromáticos, metilas ligadas a anéis aromáticos, carbonos naftênicos e hidrogênios α , β , γ e a anel aromático (CALEMMA *et al.*, 1995; CHEN *et al.*, 2009; MURGICH *et al.*, 2002; SPEIGHT, 2002).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização de Nanopartículas

Neste item serão apresentados os resultados das caracterizações das partículas nanoestruturadas utilizadas, como catalizador, no processo de aquatermólise, elaboradas pelos próprios autores e algumas complementares realizadas para este trabalho, como BET e potencial Zeta.

4.1.1. Difração de Raios-X (DR-X)

Na Figura 25 está apresentado o difratograma com ângulo de varredura 2θ na faixa de $10 - 100^\circ$ para o material sintetizado (linhas em azul). A amostra foi preparada a partir da relação de 1:9 em massa de Ni:Al (equivalente a 6,9:93,1 em relação a NiO/Al₂O₃) e sintetizada a 600°C por duas horas.

Figura 1 - Difratograma de nanopartículas de Al₂O₃-NiO (MEJIA, 2014)

O difratograma mostra os picos de intensidade maiores em torno de $37,3^\circ$, $43,4^\circ$ e $63,8^\circ$ no ângulo 2θ devido à reflexão (de raios-X) a partir dos planos cristalinos (200), (111) e (220), respectivamente, característico do NiO de estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), com um tamanho médio do cristalito de 9 nm e parâmetro de rede de $4,174 \text{ \AA}$ ($a=b=c$).

Na Figura 26 está apresentado o difratograma das nanopartículas de (Mg,Ni)O.

Figura 2 - Difratograma das nanopartículas de (Mg,Ni)O (MEJIA, 2014)

Observa-se que ambos os metais estão presentes na mesma fase cúbica de face centrada (CFC), cujos picos nos ângulos em $37,3^\circ$, $43,4^\circ$, $63,8^\circ$, $76,2^\circ$ e $80,2^\circ$ são característicos dos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente. O óxido formado possui tamanho de cristalito de 10,1 nm e o valor do parâmetro de rede é $4,21 \text{ \AA}$ ($a= b=c$).

Na Figura 27 está mostrado o difratograma das nanopartículas de TiO_2 . Os picos maiores intensidades estão localizados em $25,33^\circ$, $38,60^\circ$ e $48,08^\circ$ são característicos dos planos cristalinos (101), (112) e (200) da fase anatásio tetragonal, com tamanho médio de cristalito igual a 14 nm.

Figura 3 - Difratoograma do nanopartículas de dióxido de titânio (GRILLO, 2013)

Portanto, os compostos a serem usados como catalisadores no processo de aquatermólise apresentaram um tamanho de cristalito de 9, 10,1 e 14 nm que corresponde a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, $(\text{Mg,Ni})\text{O}$ e TiO_2 , respectivamente. A estrutura cristalina para NiO e $(\text{Mg,Ni})\text{O}$ é CFC e o TiO_2 é tetragonal (anatásio).

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Com o objetivo de observar a morfologia e tamanhos de partículas de TiO_2 , essas amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), cujas imagens estão apresentados na Figura 28.

As imagens em campo claro (Figura 28a e 28b) mostram aglomerados de TiO_2 de cerca de 100 nm até aproximadamente 1 μm . As micrografias no campo escuro (Figura 28c) permite observar as nanopartículas individualizadas e mostram que trata-se de um material policristalino. Na Figura 28d observam-se as linhas de interferência com espaçamento de 0,35 nm, correspondente aos planos atômicos (101) pertencentes ao anatásio.

Figura 4 - Imagens em MET de aglomerado de TiO_2 sintetizada a 25°C , a) e b) campo claro, c) campo escuro centrado com os correspondentes padrões de difração indicando o vetor difrator utilizado (circulo branco) e d) alta resolução mostrando padrões de interferência correspondentes a planos atômicos (GRILLO, 2013).

4.1.3.

Determinação da Superfície Específica (Método BET)

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados de superfície específica, tamanho do poro, volume de poro e diâmetro médio, calculado a partir da superfície específica, dos aglomerados.

A superfície específica dos aglomerados de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ é maior quando comparado com os outros compostos.

Tabela 1 - Resultados de superfície específica, volume de poro e tamanho do poro dos aglomerados

Aglomerado de nanopartícula	S_{BET} (m^2/g)	Tamanho do Poro ($\text{\AA}$)	Volume de Poro (cm^3/g)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$	116,59	34,86	0,072
(Mg,Ni)O	103,14	88,20	0,406
TiO_2	20,98	121,68	0,065

No entanto, aglomerados de TiO_2 apresentam menor área específica e um maior tamanho de poro, portanto, pode-se afirmar que a estrutura do anatásio está formada por vários cristalitos.

Enquanto, as nanopartículas de $(\text{Mg},\text{Ni})\text{O}$ possuem um maior volume de poro por grama de aglomerado, indicando baixa densidade.

4.1.4. Granulometria das partículas

Com o objetivo de avaliar o tamanho médio e distribuição de tamanhos das partículas aglomeradas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, TiO_2 e $(\text{Mg},\text{Ni})\text{O}$, foi realizada as medições no equipamento CILAS, cujos resultados estão apresentados na Figura 29.

Figura 5 - Distribuição de tamanhos de diâmetro das nanopartículas aglomeradas

A distribuição das partículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ e $(\text{Mg},\text{Ni})\text{O}$ obedecem à curva gaussiana, apresentando maior diâmetro nas partículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ que variam entre 30 e 70 μm , os diâmetros de partículas do $(\text{Mg},\text{Ni})\text{O}$ ficam em torno de 10 e 30 μm .

As partículas de TiO_2 foram à exceção, cuja distribuição é representada por uma curva binomial e foi o menor diâmetro médio, cujos resultados se mostram na Tabela 13.

Tabela 2 - Tamanho de diâmetro das partículas aglomeradas em estudo

Tipo	Tamanho de diâmetro de partículas aglomeradas (μm)			
	d(0.1) - 10%	d(0.5) - 50%	d(0.9) - 90%	Média
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$	7,19	32,58	61,52	34,51 ($\pm 0,018$)
(Mg,Ni)O	6,36	12,27	22,42	14,23 ($\pm 0,033$)
TiO_2	0,25	0,78	2,28	1,12 ($\pm 0,015$)

Observando-se os dados da Tabela 13, é possível afirmar que as partículas de TiO_2 apresentam uma menor tendência de se aglomerar quando comparadas com os outros óxidos em estudo. Este comportamento pode ser devido ao pH neutro que apresenta após a dispersão, pois em valores baixos de pH se podem formar aglomerados maiores, que foi discutido por MOHAMMADI *et al.* (2011).

4.1.4.1.

Dispersão de nanopartículas em ultrassom

Sabe-se que no processo de aquatermólise com nanopartículas é importante a obtenção de uma boa dispersão, de forma a se conseguir uma ótima mistura com o óleo cru.

Na Figura 30, observa-se a fotografia dos três nanoflúidos gerados a partir da água e nanopartículas em uma relação em massa de 100:1, submetidos por 20 minutos no ultrassom conforme foi mencionado no item 3.3.2.

O resultado da medição de pH do nanofluido de (Mg,Ni)O apresentou um valor de 10,1, o qual mostra um comportamento básico, que foi mencionado por NASSAR *et al.* (2011a), atribuído à maior presença de MgO.

O pH para o nanofluido de TiO_2 foi 6,9 e segundo NASSAR *et al.* (2011a) é qualificado como partículas com superfície ácida.

Figura 6 - Fotografia dos nanofluidos após a dispersão por ultrassom (relação em massa de água/nanopartículas é 100:1)

Finalmente para Al₂O₃-NiO apresentou um pH de 5,8 e pode-se considerar como uma nanopartícula de superfície ácida como foi descrito por NASSAR *et al.* (2011c) e FRANCO *et al.* (2013a), por apresentar uma maior quantidade de alumina na composição.

4.1.4.2. Potencial ZETA

Na prática para saber a fase cristalina da alumina predominante nas nanopartículas de Al₂O₃-NiO, foi determinar o seu ponto isoelétrico.

Assim, para as nanopartículas de Al₂O₃-NiO apresentou de ponto isoelétrico em 6,7 de pH, esse valor obtido pode ser atribuído aos pontos isoelétricos para a fase α -Al₂O₃, que fica na faixa de pH entre 6,4 – 6,7 e para γ -Al₂O₃ é 7,4 – 8,6, como descrito por PARKS (1965). Portanto, essas nanopartículas possuem a fase predominante de α -Al₂O₃.

No caso das nanopartículas de (Mg,Ni)O, o ponto isoelétrico foi 11,2, conferindo sua atividade catalítica em soluções básicas como foi discutido no item anterior.

O ponto isoelétrico das nanopartículas de TiO₂ dispersas em solução de KCl foi 4,7 e conferindo com o valor reportado por PARKS (1965).

4.2. Estudo da viscosidade nos óleo produzido

Neste item serão abordadas as influências da adição de nanopartículas sobre a mudança da viscosidade, realizados com e sem do aquecimento. Avaliando da porcentagem de água, concentração de nanopartículas, temperatura e tempo no processo de aquatermólise. As nanopartículas a serem usadas foram a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ (NPA), TiO_2 (NPT), $(\text{Mg,Ni})\text{O}$ (NPM).

A viscosidade dos óleos após tratamento será realizada num reômetro Haake Mars II com geometria disco paralelo, *gap* 1 mm, faixa de $1\text{-}100\text{ s}^{-1}$ da taxa de cisalhamento, sendo 25 pontos de 30 segundos cada.

4.2.1. Efeito das nanopartículas em ausência de vapor de água

4.2.1.1. Mistura óleo cru e nanopartículas

A viscosidade do petróleo cru foi $4,74\text{ Pa.s}$ (a 25°C), demonstrando que é um óleo pesado. Com objetivo de estudar a mudança da viscosidade do óleo, realizou-se uma mistura de óleo cru (OPB) e nanopartículas à temperatura de 50°C , de forma a obter informações sobre a interação óleo-nanopartículas.

Como resultado dessa adição de nanopartículas no óleo cru se observa uma mudança na viscosidade, mas com a tendência acima do valor inicial, devido ao aumento de sólidos em suspensão no fluído. Segundo a equação de Einstein (EINSTEIN, 1906) que relaciona a viscosidade de uma suspensão líquida diluída que não interagem esferas sólidas uniformes (μ) e a viscosidade do meio de dispersão (μ_0):

$$\mu = \mu_0 (1 + 2,5 \Phi) \quad (1)$$

onde Φ é a fração do volume das esferas de sólidos na suspensão.

Com a presença de nanopartículas existe uma tendência de formar agregados de asfaltenos como foi discutido por MOHAMMADI *et al.*, 2011, portanto, elevar a viscosidade do óleo vai depender do volume ocupado pelas nanopartículas, devido às suas diferentes densidades. Os resultados de viscosidades a 25°C podem ser observados na Figura 31.

Figura 7 - Efeito na viscosidade pela adição de nanopartículas

A experiência realizada com as partículas de $(\text{Mg,Ni})\text{O}$ apresenta um maior aumento na viscosidade no óleo, 5,376 Pa.s, que representa um aumento de 13,4% com relação ao óleo cru. Esse resultado é atribuído à baixa densidade desse tipo de partículas, pois ocupam um volume maior do que aqueles materiais bem mais pesados. Assim, para as partículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ e TiO_2 apresentaram um aumento da viscosidade em 9,8% e 5,3%, respectivamente.

4.2.1.2.

Mistura óleo cru e nanopartículas sob aquecimento

A fim de avaliar o efeito da temperatura sobre a viscosidade do óleo cru, sem e com nanopartículas na ausência de vapor de água, mas submetido à pressão de 8 bars por 12 horas a 230°C no reator. Os resultados comparativos destes experimentos estão apresentados na Figura 32.

Figura 8 - Efeito comparativo da viscosidade do óleo cru, óleo cru com nanopartículas a 230 °C por 12 h

Nota-se que, na ausência de vapor de água, a viscosidade do óleo cru foi aumentada após o processo descrito acima, devido à polimerização das cadeias ativas e à ausência de um doador de hidrogênio que também foi mencionado por LIU & FAN (2002).

Os fluídos gerados a partir da mistura com nanopartículas e aquecimento ainda continuam possuindo uma viscosidade maior do que o óleo cru, isso pode ser atribuído às nanopartículas, por adsorverem os asfaltenos, liberando as resinas para formar aglomerados de nanopartículas-asfaltenos. Esse efeito também foi apreciado nos trabalhos de SHOKRLU & BABADAGLI (2010) e HASCAKIR (2008).

A percentagem de redução da viscosidade (%RV) para as amostras após os experimentos será calculada usando a equação 13 (CHEN *et al.*, 2010). Na qual μ_i e μ_f são a viscosidade do óleo cru antes e após da reação.

$$\%RV = \frac{\mu_i - \mu_f}{\mu_i} \times 100 \quad (2)$$

No entanto, observaram-se na Figura 35 que as viscosidades dos fluídos possuem valores acima do óleo cru, então as percentagens de redução da viscosidade terão valores negativos, os quais estão apresentados na Tabela 14, com seus respectivos desvios padrões (DP).

Tabela 3 - Viscosidade da mistura de óleo e nanopartículas na ausência de vapor

Amostra	Viscosidade, Pa.s		% RV
	25 °C	Desvio padrão	25 °C
Óleo cru	4,739	3,3%	-
Sem aditivo	4,891	3,5%	3,2 ^(a)
NPA	4,927	3,7%	4,0 ^(a)
NPT	5,748	3,4%	17,3 ^(a)
NPM	5,561	4,7%	21,3 ^(a)

^(a) representa um aumento na viscosidade do óleo

Como foi observado graficamente para as nanopartículas de (Mg,Ni)O, sua viscosidade aumentou em 21,3% acima do valor do óleo bruto, devido a baixa densidade das nanopartículas.

4.2.2.

Efeito da aquatermólise sem a presença de nanopartículas

Uma serie de experiências foram realizadas na presença de vapor de água, visando estudar o efeito da quantidade de água sobre de mudança na viscosidade do óleo cru.

4.2.2.1.

Efeito da presença do desemulsificante

É importante destacar o efeito negativo da emulsão sobre a viscosidade do óleo após o processamento. Sabendo que a viscosidade vai aumentar quando se formar emulsão água-óleo e sua elevada estabilidade pela presença de ácidos naftênicos (vide item 4.4.2), portanto, utilizou-se um desemulsificante para diminuir a tensão superficial.

Os resultados da influência do desmulsificante para o processo de aquatermólise usando uma relação óleo:água de 7:3 por 12 horas a 230°C estão apresentados na Figura 33.

Figura 9 - Efeito da presença de desmulsificante no processo de aquatermólise

O desmulsificante reduz a tensão superficial da área fronteira entre água e óleo, desestabilizando a emulsão que tinha se formado. Caso a água não seja totalmente removida, a viscosidade do óleo irá aumentar.

4.2.2.2.

Percentagem de água na aquatermólise

Os óleos após o processo de aquatermólise a 230°C, durante 12 horas, sem uso de nanopartículas (experiências 2 e 3), realizados com proporções de óleo:água em 1:0, 7:3 e 2:1 em massa e 0,25% do volume total do teste de desmulsificante, cujos resultados estão apresentados na Figura 34.

As viscosidades do óleo cru apresentaram uma diminuição na presença de vapor de água, obtendo o melhor valor quando se usou uma relação óleo:água de 7:3, gerando uma microemulsão (óleo-água) estável, enquanto que com o aumento do teor de água ocorre o oposto. Este comportamento se deve a formação de uma microemulsão que se torna mais susceptível a separar-se em duas fases, diminuindo assim a sua estabilidade, como foi observado por DESOUKY *et al.* (2013).

Figura 10 - Efeito de quantidade de água na aquatermólise por 12 h a 230°C

No entanto, após de 10 dias as viscosidades do óleo cru, após os experimentos de aquatermólise, retornaram a valores acima do inicial, isto acontece devido à presença de cadeias ativas que voltam a se polimerizar. Na Tabela 15 pode ser observado o aumento da viscosidade após de 10 dias para as experiências realizadas.

Tabela 4 - Viscosidade do óleo antes e após aquatermólise por 12 h a 230 °C

Relação de óleo:água	Viscosidade, Pa.s a 25 °C	
	0 dia	10 dias
Óleo cru	4,739	4,739
7:3	4,567	4,944
2:1	4,661	5,110

4.2.3.

Efeito da aquatermólise com a presença de nanopartículas

Foram usados nanoflúídos (mistura nanopartículas e água) para considerar os efeitos sinérgicos do íon hidrônio (H^+) gerados a partir do vapor de água, e avalia-los em diferentes períodos de tempo, tipo e quantidade de nanopartículas. A proporção em massa de óleo:água para todos as experiências desta seção foi de 7:3 e 0,25% em volume de desemulsificante.

4.2.3.1.

Tipo de nanopartícula

Para estudar o efeito da presença de diferentes tipos nanopartículas sobre a viscosidade do óleo cru no processo de aquatermólise com 0,30% em massa de nanopartículas foram submetidas no reator, a 230°C por 12h, como descritos no item 3.3.2.

As viscosidades sofreram uma redução de 11,4 % e 7,0% quando foram usadas as nanopartículas de TiO_2 e $Al_2O_3.NiO$, respectivamente, cujos resultados podem ser observados na Figura 35.

Entretanto, na Tabela 16 são apresentados os resultados das experiências com nanopartículas e seus desvios padrões. As amostras de óleo após aquatermólise com as nanopartículas de $(Mg,Ni)O$ apresentou o efeito contrario das outras nanopartículas, aumentando a viscosidade em 9,8%, apesar da presença da água.

Figura 11 - Efeitos do tipo de nanopartículas sobre a viscosidade do óleo cru com 0,30% nanopartículas (230°C e 12 h)

Tabela 5 - Viscosidade do óleo após aquatermólise com 0.3% nanopartículas

Amostra	Viscosidade, Pa.s		RV, %
	25 °C	Desvio Padrão	
Óleo cru	4,739	3,3%	-
Sem partículas	4,567	1,8%	3,6
NPA	4,408	5,7%	7,0
NPT	4,197	1,6%	11,4
NPM	5,203	5,3%	9,8 ^(a)

^(a) representa um aumento na viscosidade do óleo

4.2.3.2.

Efeito da concentração de nanopartículas

Para o estudo do efeito de concentração de nanopartículas sobre a viscosidade do óleo, fizeram-se experiências com 0,1% e 0,3% em massa para cada tipo de nanopartícula, cujo resultado pode observado na Figura 36.

Figura 12 - Efeito da concentração de catalisador sobre a redução de viscosidade usando nanopartículas após processo a 230 °C e 12 h

Os resultados mostram que existe uma tendência de diminuição da viscosidade com o aumento da concentração das nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ e TiO_2 de 0,1% para 0,3% em massa. A consideração principal para usar quantidade de nanopartículas é o custo de sua obtenção, seguida pela tendência aumentar da viscosidade do óleo segundo Equação 12 (EINSTEIN, 1906) definido no item 4.2.1.1.

A maior redução na viscosidade do óleo cru foi obtida para a concentração de 0,3% em massa de nanopartículas. No entanto, a porcentagem da redução na viscosidade é próxima para NPA e NPT nas experiências realizadas com 0,1%, não sendo expressiva essa diminuição de viscosidade a baixas concentrações de partículas, devido a pouca influência catalítica exercida sobre o óleo.

Nota-se que para a concentração de 0,3% em massa de TiO_2 , a redução de viscosidade apresenta uma diferença de 8% em comparação ao valor obtido com 0,1%. Esta maior redução pode ser devido à melhor dispersão do nanofluido, gerando uma mistura mais homogênea entre o óleo e as nanopartículas, como também foi mencionado por HAN (2008).

Todos os testes nesta seção foram realizados à temperatura de 230 °C e tempo de processamento de 12 horas, cujos valores da viscosidade e sua respectiva redução usando diferente proporção de nanopartículas estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 6 - Efeito da concentração de nanopartículas sobre a redução de viscosidade

Amostra	% Nanopartículas	Viscosidade a 25 °C, Pa.s	RV, %
OBP	-	4,739	-
Sem aditivo	-	4,567	3,6
NPA	0,1	4,466	5,8
	0,3	4,408	7,0
NPT	0,1	4,578	3,4
	0,3	4,197	11,4
NPM	0,1	5,410	14,2 ^(a)
	0,3	5,203	9,8 ^(a)

^(a) representa um aumento na viscosidade do óleo

O pior resultado observado foi para a nanopartícula (Mg,Ni)O, apresentando sempre aumento da viscosidade com relação ao óleo cru. Pode ser devido ao fato que estas nanopartículas possuem uma baixa acidez e seu ponto isoelétrico está em pH de 11,2, o que sugere que sua atividade catalítica fica limitada em soluções básicas.

4.2.3.3.

Efeito da temperatura da aquatermólise

Conforme ao item anterior os melhores resultados foram observados com uma concentração de 0,3% em massa de nanopartículas, que agem como catalisadores. Na sequência será avaliado o efeito da temperatura de aquatermólise sobre a viscosidade do óleo cru. Na Figura 37 podem ser observadas as mudanças na viscosidade do óleo cru após os experimentos de aquatermólise.

Figura 13 - Efeito da temperatura sobre a redução de viscosidade usando 0,3% em massa de nanopartículas, 12 h de processo

Sabe-se que em temperaturas elevadas, aumenta a probabilidade de colisão do fluido e as moléculas de asfaltenos e resinas se tornam livres, portanto, as nanopartículas em estudo podem reagir melhor com essas frações do petróleo. Nesta temperatura, a energia de ativação é suficiente para disparar as reações de craqueamento incipiente como foi reportado por CHAO *et al.* (2012b).

Pode ser observado na Figura 37, que as nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ e TiO_2 apresentam os melhores resultados, com reduções na viscosidade de 12,9% e 13,4%, respectivamente, apresentando maior diminuição quando se usou nanopartículas de TiO_2 . Portanto, podemos concluir que a temperatura é outra variável relevante na redução de viscosidade por aquatermólise na presença de um catalisador, também é mencionado por FAN *et al.* (2004) e DESOUKY *et al.* (2013).

Entretanto, no caso das nanopartículas de $(\text{Mg,Ni})\text{O}$ não se obteve uma redução na viscosidade em comparação com aquela do óleo cru.

Através das medições de grau API (descritos no item 3.4.1) se realizou avaliação das amostras após da aquatermólise a 230°C e 250°C com nanopartículas de TiO₂, os valores foram 14,95° e 15,16°, respectivamente.

No caso do uso das nanopartículas de Al₂O₃-NiO que reduziram a viscosidade do óleo cru, seus graus API foram de 14,90° e 15,51° na temperatura de 230 °C e 250 °C, respectivamente. Essa diminuição de viscosidade pode ser atribuída a elevada acidez da superfície da nanopartícula (composta por óxidos de alumínio e níquel), conseguindo-se uma maior adsorção como foi reportado por NASSAR *et al.* (2011c) e FRANCO *et al.* (2013a).

Tabela 7 - Efeito temperatura sobre a redução de viscosidade do óleo pesado

Amostra	Temperatura °C	Viscosidade, Pa.s		RV, %
		25 °C	Desvio padrão	
OBP		4,739	3,3%	0
NPA	230	4,408	5,73%	7,0
	250	4,128	3,80%	12,9
NPT	230	4,197	1,63%	11,4
	250	4,105	4,60%	13,4
NPM	230	5,203	5,27%	9,8 ^(a)
	250	4,826	1,70%	1,8 ^(a)

^(a) representa um aumento na viscosidade do óleo

Quando usadas as nanopartículas de (Mg,Ni)O, o resultado foi oposto, houve um aumento da viscosidade e apresentaram graus API de 14,31° e 14,19° após o processo de aquatermólise a 230 °C e 250 °C, respectivamente.

Outro fator que pode ter influenciado na mudança da viscosidade é a pressão final do reator, cujas mudanças podem ser atribuídas à formação de espécies gases durante a aquatermólise. Os valores dessas pressões finais foram 32 bars, 30 bars e 28,6 bars, para os experimentos realizados com TiO₂, Al₂O₃-NiO e (Mg,Ni)O, respectivamente, comparados com a pressão inicial de 8 bars.

Como esperado, os teores das quatro principais frações do óleo cru tiveram uma mudança após da aquatermólise com nanopartículas. Estas mudanças podem ser atribuídas à quebra de cadeias maiores gerando cadeias menores, cujos resultados em percentagem estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 8 - Análise de SARA do petróleo antes e após o processo de aquatermólise com 0,30 % em massa de nanopartículas a 250 °C por 12 h

Amostra	Teor % em massa			
	Resinas	Asfaltenos	Saturados	Aromáticos
Óleo cru	28,7	4,5	29,3	37,2
Óleo após aquatermólise com NPA	28,36	3,81	29,93	37,90
Óleo após aquatermólise com NPT	28,87	3,41	29,59	38,13
Óleo após aquatermólise com NPM	29,68	4,42	28,82	37,08

Podem-se observar nos resultados obtidos para as nanopartículas de (Mg,Ni)O, que o teor de hidrocarbonetos saturados e aromáticos diminuíram ligeiramente, e a proporção de asfaltenos/resinas foi reduzida de 0,156 para 0,118. Portanto, as resinas irão procurar cadeias ativas para aglomerar-se, a partir das ligações de hidrogênio e heteroátomos, também mencionados por CHEN (2009).

4.2.3.4. Efeito do tempo da aquatermólise

Foram realizadas experiências com tempos de 6 e 12 horas para avaliar esta variável da aquatermólise a 250°C. Como foi discutido no item anterior, só as nanopartículas de Al₂O₃-NiO e TiO₂ contribuíram para a redução da viscosidade do óleo. Portanto, essas duas nanopartículas foram utilizadas como catalisadores na avaliação do efeito do tempo sobre viscosidade no processo de aquatermólise e os resultados estão apresentados na Figura 38.

Figura 14 - Efeito do tempo sobre a viscosidade usando 0,30% nanopartículas na aquatermólise a 250°C

Observa-se que a redução na viscosidade após 6 horas é mais significativa do que entre 6 e 12 horas de processo de aquatermólise. Após esse período de 6 horas os asfaltenos cobrem as nanopartículas, diminuindo a sua capacidade catalítica.

Portanto, no processo de aquatermólise com nanopartículas nota-se uma diminuição na viscosidade, mostrando um percentual maior para o TiO_2 . Então, pode se concluir que o tempo de aquatermólise tem influência sobre as propriedades físicas do óleo. Os resultados de redução da viscosidade percentual apresentados na Tabela 20.

O tempo pode ser favorável no uso da aquatermólise, pois se consideramos que na recuperação de óleo cru pelo método de injeção de vapor os períodos são longos, a sua eficiência irá aumentar com o uso de nanopartículas.

Tabela 9 - Efeito da temperatura sobre a redução de viscosidade do óleo cru durante o processo de aquatermólise a 250°C.

Amostra	Tempo	Viscosidade, Pa.s		RV, %
		25 °C	Desvio padrão	
NPA	6	4,229	4,50 %	10,8
	12	4,128	3,80 %	12,9
NPT	6	4,217	5,34 %	11,0
	12	4,105	4,60 %	13,4

4.3. Comportamento reológico

A fim de entender o comportamento do óleo cru, os valores de taxa de cisalhamento ou deformação ($\dot{\gamma}$) e tensão de cisalhamento (τ) foram medidos. Assim como a viscosidade (μ) ao longo do tempo para uma taxa de cisalhamento constante.

4.3.1. Comportamento reológico do óleo cru

No reômetro pode-se fazer a medição por meio de várias geometrias, no nosso caso que é um óleo pesado (fluido viscoso) e temos a limitação de quantidade de amostra, foi usada a geometria de discos paralelos. Nesta geometria o espaço entre os discos (*gap*), pode ser ajustado para melhor acomodar o fluido a ser analisado.

Na Figura 39 se pode observar que a viscosidade aparente do óleo cru diminui consideravelmente com o aumento da temperatura. Este comportamento do óleo cru também foi observado por GHANNAM, *et al.* (2012). Com o aumento da temperatura, diminui a probabilidade de aglomeração dos componentes do óleo pesado, asfaltenos e resinas, consequentemente afetando as ligações entre as partículas sólidas de asfaltenos e reduzindo a viscosidade do óleo.

Figura 15 - Comportamento do óleo cru em termos viscosidade em função da taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas do óleo cru

Nota-se também que os valores da viscosidade na faixa de $1 - 1000 \text{ s}^{-1}$ são variáveis, portanto, consideraram-se os valores mais próximos, ou seja, na faixa de taxa de cisalhamento entre 0 e 100 s^{-1} , na qual a viscosidade apresenta um desvio padrão (5%).

Para um melhor entendimento do óleo cru, construiu-se um gráfico de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, na faixa de $0-100 \text{ s}^{-1}$, como pode ser observado na Figura 40. Sabe-se que para fluído newtoniano, a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento, como foi discutido no item 2.8 (equação 5). Portanto, podemos concluir que o óleo apresenta comportamento Newtoniano e que a sua tensão de cisalhamento se torna menos sensível a taxa de cisalhamento com o aumento da temperatura, como esperado.

Figura 16 - Perfil de tensão de cisalhamento a diferentes temperaturas no óleo inicial

4.3.1.1.

Comportamento reológico do óleo cru após a aquatermólise

O comportamento dos fluídos após o tratamento de aquatermólise com e sem a presença de nanopartículas é estudado em termos da tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento (Figura 41). Observa-se um comportamento newtoniano para todas as amostras ensaiadas (leituras realizadas a 25°C).

A adição de nanopartículas de TiO_2 no processo de aquatermólise (Aqt) é uma alternativa potencial para a diminuição da viscosidade, apresentando o menor valor de tensão para qualquer taxa de cisalhamento quando comparada com as outras curvas de tensões. A presença das nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ provoca uma redução na tensão no fluído obtido, enquanto, óleo produzido usando $(\text{Mg,Ni})\text{O}$ mantém sempre valores das tensões acima do óleo cru.

Figura 17 - Perfil de tensão de cisalhamento a 25 °C nos óleos produzidos após a aquatermólise, 250 °C e 12 h

4.3.1.2.

Comportamento em fluxo transiente

Com objetivo de avaliar o comportamento da viscosidade ao longo do tempo, mantendo uma taxa de cisalhamento constante ($1,0 \text{ s}^{-1}$), foram realizados esses testes para o óleo cru antes e após a aquatermólise com nanopartículas de TiO_2 e Al_2O_3 -NiO.

Na Figura 42 estão apresentados os resultados da viscosidade do óleo cru a 25°C por um período de 3600 segundos, utilizando leitura de 1 ponto por segundo. Observa-se que os valores de viscosidade tanto para o óleo cru como para os óleos após o processo de aquatermólise com nanopartículas foram constantes ao longo do tempo, comportamento típico de um fluido newtoniano.

Figura 18 - Comportamento da viscosidade dos fluídos ao longo do tempo

4.4.

Efeito da aquatermólise sobre a composição do óleo cru

Nesta seção estão apresentados os resultados da avaliação sobre a mudança do teor de enxofre, hidrocarbonetos saturados e aromáticos durante o processo de aquatermólise.

4.4.1.

Avaliação do teor de enxofre após da aquatermólise

O mecanismo da remoção de enxofre também foi estudado por (SAYYADNEJAD, 2008), para formar como produto da dessulfurização, uma molécula do sulfeto e outra de água. A forma geral dessa reação é apresentada na equação 14, na qual M é um metal com estado de valência +2.

Após o processo de aquatermólise, com e sem a presença de nanopartículas, são produzidos óleos com diferentes teores de enxofre (Figura 43). A geração de ácido sulfídrico é uma das principais preocupações, especialmente nas emissões para o meio ambiente.

Figura 19 - Efeito da viscosidade sobre a porcentagem de enxofre no óleo produzido usando nanopartículas: (a) 250 °C, (b) e (c) 230 °C por 12 horas

A geração de H₂S foram discutidas por BELGRAVE *et al.* (1997) e FAN (2003), pelo craqueamento do óleo em temperaturas elevadas. O que pode ser observado quando se aquece óleo sem aditivo a 230°C por 12 horas, mas esse efeito pode ser inibido levemente pela presença de vapor de água.

Os resultados mostraram que os menores teores de enxofre nos óleos após aquatermólise foram observados para as nanopartículas de TiO₂ e (Mg,Ni)O. Este resultado pode ser atribuído a conversão do enxofre total em outros componentes. Então se diz que essas nanopartículas geraram maior quantidade de poluentes gasosos de enxofre durante a aquatermólise, o que no campo de produção podem gerar corrosão nos ductos e poluição.

Por outro lado, as nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ inibiram a produção destes gases contendo enxofre, além de agirem de forma eficaz na redução da viscosidade do óleo cru.

4.4.2.

Avaliação de hidrocarbonetos saturados e aromáticos

Como foi discutido no item 4.2.3.3, as percentagens de hidrocarbonetos saturados apresentaram um leve aumento após o processo aquatermólise, pode-se atribuir esse efeito à quebra de compostos mais pesado gerando outros mais leves. Por meio da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas GC-MS, conseguiu-se detectar os compostos alifáticos contendo até 40 carbonos (Figura 44) e outros compostos não identificados nessa fração denominados misturas complexas não resolvidas.

No espectro do óleo cru, sem tratamento, na Figura 44a pode ser observados maiores quantidades de hidrocarbonetos nas frações entre 12-20 carbonos, seguidos pela fração entre 28 e 40 carbonos e menores quantidades na fração de $\text{C}_{20} - \text{C}_{27}$.

Outros componentes isoprénoides como pristano e fitano estão presentes no óleo pesado, cuja relação de pristano/fitano é 1,74, o que indica que o óleo tem origem do tipo petrogênica.

Nas Figuras 44b-44d estão apresentados os espectros de GC-MS após o processo de aquatermólise com $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, TiO_2 e $(\text{Mg,Ni})\text{O}$ a 250°C por 12 horas. Pode ser observado que aconteceu um leve aumento de hidrocarbonetos com 12, 15 e 19 átomos de carbonos, indicando quebras de moléculas de pesos moleculares maiores para serem transformadas em moléculas menores, após a aquatermólise com as nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ e TiO_2 .

Na Tabela 21 estão apresentadas as proporções de pristano/ C_{17} e fitano/ C_{18} , a qual é utilizada para caracterizar o grau de degradação do petróleo, isso porque os n-alcenos de cadeias normais são facilmente biodegradados por microorganismos, portanto baixos valores (< 2) sugerem a presença de óleo degradado (COLOMBO *et al.*, 1989).

Figura 20 - GC-MS de hidrocarbonetos saturados de: a) óleo cru, b) óleo cru após da aquatermólise com nanopartículas de Al₂O₃-NiO, c) TiO₂ e d) (Mg,Ni)O

Além disso, nota-se que para o processo de aquatermólise sem nanopartículas nas condições de 250°C por 12 horas, os valores da relação Pristano/C₁₇ e Fitano/C₁₈ foram 17,9 e 15,6, respectivamente. Mostrando a tendência de formar maior quantidade desses componentes durante o processo, devido à existência de cadeias livres de alcanos para reagir entre elas e gerar pristano e fitano.

Tabela 10 - Relação de Pristano/C₁₇ e Fitano/C₁₈ no óleo cru e processado

Componente	Óleo Cru	Com água	Com Al ₂ O ₃ -NiO	Com TiO ₂	Com (Mg,Ni)O
Pristano/C ₁₇	7,2	17,9	10,4	8,1	13,6
Fitano/C ₁₈	7,9	15,6	12,6	12,3	13,6

Para uma melhor visualização da mudança nos hidrocarbonetos saturados se construiu um gráfico contendo de 12-40 átomos de carbono, antes e depois da aquatermólise, com e sem a presença de nanopartículas, a 250°C por 12 horas, como pode ser observado na Figura 45.

Figura 21 - Distribuição de n-alcanos dos fluídos obtidos após aquatermólise

Considerando como n-alcenos os hidrocarbonetos com 12 a 40 átomos de carbonos, os quais apresentam aumento nos óleos obtidos após a aquatermólise com nanopartículas. Isto é mais evidente para hidrocarbonetos com 12, 15, 19 e 29 átomos de carbono, sendo que a maior quantidade observada foi quando se usou as nanopartículas de TiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$.

Com a finalidade de se verificar os tipos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no óleo cru, foram realizadas análises por meio de GC/MS, apresentado na Figura 46.

Por outro lado, também existe a presença em maiores quantidades de fluorenos $\text{C}_1\text{-C}_3$, fenantreno $\text{C}_1\text{-C}_4$, e, uma pequena porção de dibenzotiofeno.

Figura 22 - Histograma de HPAs no óleo cru

Na qual o naftaleno é denotado por N, C1N (C1 naftaleno), Ace (Acenafteno), Aceft (Acenaftileno), Flu (Fluoreno), C1Flu (C1 fluorenos), DBT (Dibenzotiofeno), C1DBT (C1 dibenzotiofenos), Fen (Fenantreno), C1Fen (C1 fenantrenos), Ant (Antraceno), Ft (Fluoranteno), Pi (Pireno), C1Pi (C1 pirenos), BaA (Benzo(a)antraceno), Cri (Criseno), C1Cri (C1 crisenos), BbFt (Benzo(b)fluoranteno), BkFt (benzo(k)fluoranteno), BaPi (Benzo(a)pireno), Per (Perileno), I-Pi (Indeno(1,2,3-cd)pireno), DbahA (Dibenzo(a,h)antraceno), BghiPe (Benzo(ghi)perileno).

Foi observado um aumento nos 16 HPAs após o experimento como pode ser observado na Figura 47, na presença de nanopartículas TiO_2 .

Figura 23 - Histograma de HPAs após a aquatermólise com TiO_2

Para os componentes que são facilmente sofrem alquilação, tais como os dibenzotiofenos (DBT), fluorenos (Flu) e fenantrenos (Fen), observaram-se uma diminuição nas suas quantidades como deveria ser esperado. Portanto, a diminuição em quantidade desses componentes pode seguir uma sequência $C0 < C1 < C2 < C3$ das suas famílias de compostos, devido ao aumento do grau de alquilação (BARAKAT *et al.*, 2001).

Os resultados mostram que existem grandes quantidades de Naftalenos C_2 - C_4 , portanto, quando se gera uma emulsão água-óleo após o processo de aquatermólise, esses compostos podem fazê-la mais estável como foi discutido no item 2.2.2, o que concorda como relatado por HAVRE & SJÖBLOM (2003).

4.5. Estudo dos asfaltenos

Após a extração dos asfaltenos seguindo o método descrito por NASSAR *et al.*, 2010 baseado na norma americana ASTM D2007-11, usando n-heptano como solvente na separação de maltenos e asfaltenos como foi descrito no item 2.4.2.

4.5.1. Avaliação dos asfaltenos por FTIR

Na Figura 48 está apresentado o espectro de infravermelho do asfalto extraído do óleo cru e após o tratamento de aquatermólise com nanopartículas.

Figura 24 - Espectro de IV do asfalto de: (a) óleo cru, após a aquatermólise com nanopartículas de (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, (c) TiO_2 e (d) $(\text{Mg,Ni})\text{O}$

No espectro, ressaltam os picos a 2921 cm^{-1} e 2361 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento da ligação C–H em hidrocarbonetos saturados (CHENG, 2009), ganhou intensidade após a aquatermólise. Isto também mostra que o conteúdo de compostos saturados aumentou como resultado da hidrogenação de componentes insaturados e de pirólise dos n-alcanos de cadeia longa. Isto também se verifica pelas alterações em outras bandas de IV (infravermelho).

Ressalta-se também um pico mais intenso em $740,6\text{ cm}^{-1}$, mostrando a intensificação da vibração oscilante no plano, enquanto a banda de $972,0\text{ cm}^{-1}$ é devido à vibração excessiva de C–H do grupo propila, indicando aumento dos grupos metileno e a existência de grupo propila resultante da hidrogenação de ligações C=C.

Os resultados dos espectros de TFIR dos asfaltenos dos óleos após a reação com $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ e $(\text{Mg,Ni})\text{O}$ são mostrados nas figuras 50b e 50d, respectivamente. Podem-se observar ligações para O–H nas regiões ($3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$), C–H alifático em ($3100\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$) e ($1500\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$), e ligações aromáticas C–H ($1700 - 1600\text{ cm}^{-1}$ e $3050 - 3010\text{ cm}^{-1}$) como também foram identificadas e descritas por CALEMMMA *et al* (1995).

O espectro usando as nanopartículas de $(\text{Mg,Ni})\text{O}$ indica a presença de um pico largo do radical –OH na faixa $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, o que concorda com MOHAMMADI *et al.* (2011), indicando a possibilidade da formação da ligação Ti–OH. A intensidade de absorbância dos grupos funcionais alifáticos e aromáticos na amostra com TiO_2 é diferente das outras amostras, sendo mais fracos para o caso dos picos alifáticos, entretanto para os picos aromáticos são mais fortes. Portanto, sugere uma maior presença de compostos aromáticos ou poliaromáticos.

4.5.2. Avaliação ^1H RMN de asfaltenos

Após a extração dos asfaltenos dos óleos antes e depois do processo de aquatermólise com nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ e TiO_2 a 250°C e 12 horas, realizou-se a avaliação dos espectros de RMN de hidrogênio, os quais foram estimados através de integração das faixas correspondentes a cada tipo de carbono (Tabela 5, item 2.4.3.2).

Os resultados de RMN de ^1H (Figura 49a) para o óleo cru mostraram diferenças de deslocamentos químicos nos núcleos de cada fração que fazem parte do sistema alifático de acordo com a sua posição relativa ao núcleo aromático. A quantidade dos hidrogênios aromáticos no petróleo aumentou após o processo de aquatermólise, esse efeito pode ser explicado pela presença do solvente, como pode ser observado na Figura 49 na posição δ 0,0 ppm e hidrogênios aromáticos na faixa de 7-8 ppm.

Figura 25 - Espectro de ^1H NMR de asfaltenos do óleo cru (a) antes, (b) após da aquatermólise com nanopartículas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ e c) TiO_2

Mas sabe-se que as amostras são asfaltenos e possuem cadeias alifáticas ligadas a polinúcleos aromáticos, portanto, sugere-se que outros polinúcleos menores foram gerados a partir das cadeias alifáticas, o que mostra a maior presença de aromáticos e diminuição do teor de hidrogênios β e γ , comparado com o óleo cru.

Tabela 11 - Porcentagem de prótons ^1H NMR de asfaltenos

Grupo de componentes	% H_γ	% H_β	% H_α	% H_{sat}	% H_{ar}
	0,5-1	1-2	2-4	0-4	6-9
Asfalteno do óleo cru	16,70	59,04	9,59	85,33	14,67
Asfalteno após a aquatermólise com $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$	8,58	27,43	26,29	62,30	37,70
Asfalteno após a aquatermólise com TiO_2	10,46	43,00	19,27	72,73	27,27

No óleo após a aquatermólise com TiO_2 a porcentagem de hidrogênio aromático aumentou e uma déficit de hidrogênio β e α . Também se pode assumir que a relação atômica de C/H diminuiu devido ao aumento de hidrogênios aromáticos.

5

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1.

Conclusões

Este estudo envolvendo o estudo dos efeitos da presença de nanopartículas sobre a viscosidade de um óleo pesado durante a aquatermólise avaliaram-se o efeito da temperatura, concentrações de nanopartículas e tempo de processamento.

Resumidamente, os resultados obtidos e discutidos no presente trabalho, podem ser assim descritos:

- As nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ e $(\text{Mg,Ni})\text{O}$ apresentam a estrutura cristalina de CFC com um tamanho médio do cristalito de 9 e 10,1 nm, respectivamente. Enquanto o TiO_2 possui estrutura tetragonal do anatásio com 14 nm no tamanho médio do cristalito. Após a dispersão por ultrassom e medição por espalhamento de laser os aglomerados das nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, $(\text{Mg,Ni})\text{O}$ e TiO_2 exibiram o diâmetro médio próximos de 34, 14 e 1 μm , respectivamente. No entanto, o pH dos nanoflúidos foram 5,8, 10,1 e 6,9, respectivamente.
- As amostras de óleo cru e após a aquatermólise exibem um comportamento newtoniano e a sua viscosidade diminui significativamente com o aumento de temperatura na faixa entre 25 e 65°C. Assim mesmo as suas viscosidades foram constantes ao longo do tempo.
- A adição de nanopartículas no óleo cru, sem a presença do vapor e de aquecimento, gerou um aumento na sua viscosidade, na ordem de TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ e (Mg,Ni) . Também apresentaram aumento quando foram submetidos a temperatura sem e com nanopartículas, na ausência de vapor de água.

- Após aquatermólise a 230°C por 12 horas, o óleo cru apresentou uma diminuição da viscosidade, obtendo-se melhor resultado quando se usou uma relação óleo:água de 7:3, conseguindo reduzir 3,6% do seu valor inicial.
- Em todos os experimentos foi observado que após um período 10 dias ocorre um aumento da viscosidade, devido à polimerização das cadeias ativas no óleo, que não foram estabilizadas, necessitando assim de um doador adicional de hidrogênio.
- Na aquatermólise com a presença de 0,3% de nanopartículas, apresentou uma melhor redução da viscosidade, sendo de 12,9% e 13,4%, para as nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ e TiO_2 , respectivamente.
- O aumento da temperatura de 230 para 250 °C do processo de aquatermólise causa uma maior diminuição da viscosidade do óleo cru, de 12,9% e 13,4% para as nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ e TiO_2 , respectivamente. Mas o uso de nanopartículas de $(\text{Mg,Ni})\text{O}$ gerou o efeito contrario sobre viscosidade.
- A redução na viscosidade após 6 horas de processo de aquatermólise é mais significativa do que entre 6 e 12 horas. Após esse período de 6 horas os asfaltenos cobrem as nanopartículas, diminuindo a sua capacidade catalítica. O tempo é um fator interessante, pelo fato que os períodos na recuperação por injeção de vapor de água, em campo, serem longos.
- Os resultados mostram que os menores teores de enxofre nos óleos após aquatermólise foram observados para as nanopartículas de TiO_2 e $(\text{Mg,Ni})\text{O}$. Este resultado pode ser atribuído à conversão do enxofre total em outros componentes, possivelmente o H_2S , que no campo de produção pode gerar corrosão nos ductos e poluição.
- Os resultados da análise do SARA mostraram um leve aumento na quantidade dos hidrocarbonetos saturados e aromáticos e uma diminuição

na percentagem de asfaleno no óleo. Enquanto, os asfalenos por FTIR mostraram a presença de ligações O-H e C-H nos alifáticos, e também presença C-H dos aromáticos.

- A quantidade de hidrogênios aromáticos nos asfalenos aumentou após aquatermólise usando nanopartículas de TiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, portanto, a relação atômica de C/H diminuiu, como esperado.
- As reduções das viscosidades após aquatermólise com presença das nanopartículas de TiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ são maiores, possivelmente devido as suas melhores dispersões em água e acidez de Lewis.

5.2. Recomendações para trabalhos futuros

Este trabalho abre algumas possibilidades de aplicações e temas futuros de estudo.

- Estudar os efeitos da aquatermólise com nanopartículas de $(\text{Mg.Ni})\text{O}$ em soluções básicas.
- Estudar os efeitos do uso da técnica de aquatermólise na presença das mesmas nanopartículas sobre o comportamento reológico e composição das frações de óleos extrapesados, muito mais viscosos.
- Estudar os efeitos da adição de nanopartículas na presença de um doador de hidrogênio adicional ao do vapor de água.
- Estudar os efeitos da presença de nanopartículas sobre a viscosidade de óleos pesados e extrapesados, utilizando outras fontes de energias, na ausência de vapor água, tais como: aquecimento por micro-ondas, campo elétrico ou magnético.
- Estudar os efeitos da injeção de vapor sobre a viscosidade na presença de nanopartículas por simulação numérica.
- Sugere-se fazer o calculo de sítios ácidos das nanopartículas para uma melhor compreensão do mecanismo catalítico na aquatermólise.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDRABO, A. E.; HUSEIN, M. M. Method for Converting Demetallization Products into Dispersed Metal Oxide Nanoparticles in Heavy Oil. **Energy & Fuels**, v. 26 (2), p. 810–815, 2012.

ACEVEDO, S.; CASTRO, A.; NEGRIN, J.; FERNÁNDEZ, A.; ESCOBAR, G.; PISCITELLI, V. Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure. **Energy & Fuels**, v. 21 (4), p. 2165–2175, 2007.

AKBAR, S. et al. Synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles by new Sol-Gel method and their structural and magnetic characterizations. **Condensed Matter**, v. 480, p. 1–19, 2010.

ALBOUDWAREJ, H.; FELIX, J.; TAYLOR, S. Highlighting Heavy Oil. **Oilfield Review Schlumberger**, v. 18 (2), p. 34–53, 2006.

ALSAHHAF, T. A.; FAHIM, M. A.; ELKILANI, A. S. Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants. **Fluid Phase Equilibria**, v. 194-197, p. 1045–1057, 2002.

ALVARADO, V.; MANRIQUE, E. **Enhanced Oil Recovery: Field Planning and Development Strategies**. Massachusetts, USA: Gulf Professional Publishing, 2010. 192p. ISBN 978-1-85617-855-6.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. 2013. 236p. Rio de Janeiro: ANP. Relatório Técnico.

BABADAGLI, T. Evaluation of EOR methods for heavy-oil recovery in naturally fractured reservoirs. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 37(1-2), p. 25–37, 2003.

BABADAGLI, T. Development of mature oil fields – A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 57 (3-4), p. 221–246, 2007.

BARILLAS, J. L. M.; DUTRA, T. V.; MATA, W. Improved Oil Recovery Process for Heavy Oil: A Review. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 2 (1), p. 45–54, 2008.

BARNES, H. A. **A Handbook of elementary Rheology**. 1.ed. Lincoln, USA: Cambrian Printers, 2000. 204p. ISBN 978-0-95380-320-0.

BELGRAVE, D. M.; MOORE, R. G.; URSENBACH, M. G. Comprehensive Kinetic Models for the Aquathermolysis of Heavy Oils. **The Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 3 (7), p. 38–44, 1997.

BP. **BP Statistical Review of World Energy**. Jun 2013. 44p. London: Relatório Técnico – BP. Disponível em: <<http://www.bp.com/>>. Acesso em: 17 jul. 2013.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. **Processamento de Petróleo e Gás**: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica e meio ambiente. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 288p. ISBN 978-8-52161-996-3.

CALEMMA, V. IWANSKI, P.; NALI, M.; SCOTTI, R.; MONTANARI, L. Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. **Energy & Fuels**, v. 9 (2), p. 225–230, 1995.

CARAUTA, A. N. M.; SEIDL, P. R.; CHRISMAN, E. C. A. N.; CORREIA, J. C. G.; MENECHINI, P. DE O.; SILVA, D. M.; TEIXEIRA, M. A. G. Modeling Solvent Effects on Asphaltene Dimers. **Energy & Fuels**, v. 19 (4), p. 1245–1251, 2005.

CHAO, K.; CHEN, Y.; LIU, H.; ZHANG, X.; LI, J. Laboratory Experiments and Field Test of a Difunctional Catalyst for Catalytic Aquathermolysis of Heavy Oil. **Energy & Fuels**, v. 26 (2), p. 1152–1159, 2012a.

CHAO, K.; CHEN, Y.; LI, J.; ZHANG, X.; DONG, B. Upgrading and visbreaking of super heavy oil by catalytic aquathermolysis with aromatic sulfonic copper. **Fuel Processing Technology**, v. 104, p. 174–180, 2012b.

CHEN, Y.; WANG, Y.; WU, C.; XIA, F. Laboratory Experiments and Field Tests of an Amphiphilic Metallic Chelate for Catalytic Aquathermolysis of Heavy Oil. **Energy & Fuels**, v. 22 (16), p. 1502–1508, 2008.

CHEN, Y. WANG, Y.; LU, J.; WU, C. The viscosity reduction of nano-keggin- $K_3PMo_{12}O_{40}$ in catalytic aquathermolysis of heavy oil. **Fuel**, v. 88 (8), p. 1426–1434, 2009.

CHEN, Y.; YANG, C.; WANG, Y. Gemini catalyst for catalytic aquathermolysis of heavy oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89 (2), p. 159–165, 2010.

CLARK, B. **Heavy Oil**. 2007. 51p. v. 22. Washington, USA: Trabalho Acadêmico – The National Petroleum Council. 18 jul. 2007. Disponível em: <<http://www.npc.org/>>. Acesso em: 21 abr. 2013.

CLARK, D.; HYNE, J. B. Chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands: 3. Reaction of thiophene and tetrahydrothiophene with vanadyl and nickel salts. **Fuel**, v. 63 (12), p. 1649–1654, 1984.

CLARK, D. P.; HYNE, J. B.; TYRER, J. D. Chemistry of organosulphur compound occurring in heavy oil sands: 1. High temperature hydrolysis and thermolysis of tetrahydrothiophene in relation to steam stimulation processes. **Fuel**, v. 62 (8), p. 959–962, 1983.

CLARK, P. D.; DOWLING, N. I.; LESAGE, K. L.; HYNE, J. B. Chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands: 5. Reaction of thiophene and tetrahydrothiophene with aqueous Group VIIIB metal species at high temperature. **Fuel**, v. 66 (12), p. 1699–1702, 1987.

CLARK, P. D.; KIRK, M. J. Studies on the Upgrading of Bituminous Oils with Water and Transition Metal Catalysts. **Energy & Fuels**, v. 8 (2), p. 380–387, 1994.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3.ed. Massachusetts, USA: Addison-Wesley Publishing Inc, 2001. 664p. ISBN 978-0-20161-091-8.

DESOUKY, S.; AL SABAGH, A.; BETIHA, M.; BADAWI, A.; GHANEM, A.; KHALIL, S. Catalytic Aquathermolysis of Egyptian Heavy Crude Oil. **International Journal of Chemical, Materials Science and Engineering**, v. 7 (8), p. 887–892, 2013.

DONALDSON, E. C.; CHILINGARIAN, G. V.; YEN, T. F. **Enhanced Oil Recovery**, I Fundamentals and Analyses. New York: Elsevier Science Publishing Company Inc., 1985. 357p. ISBN 0-444-42206-4.

EIA. **International Energy Outlook 2013**. Jul 2013. 312p. Washintong: U.S. Energy Information Administration. Disponível em: <www.eia.gov/>. Acesso em: 26 ago. 2013.

FAN, H.; LIU, Y.; ZHANG, L.; ZHAO, X. The study on composition changes of heavy oils during steam stimulation processes. **Fuel**, v. 81 (13), p. 1733–1738. 2002.

FAN, H. The Effects of Reservoir Minerals on the Composition Changes of Heavy Oil During Steam Stimulation. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 42 (3), p. 11–14, 2003.

FAN, H.; ZHANG, Y.; LIN, Y. The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils. **Fuel**, v. 83 (14-15), p. 2035–2039, 2004.

FAN, H.; LIU, Y.; ZHONG, L. Studies on the Synergetic Effects of Mineral and Steam on the Composition Changes of Heavy Oils. **Energy & Fuels**, v. 15 (6), p. 1475–1479, 2001.

FAN, T.; WANG, J.; BUCKLEY, J. S. **Evaluating Crude Oils by SARA Analysis**. In: Improved Oil Recovery Symposium. **Anais...**Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers, 2002.

FLEGO, C.; GALASSO, L.; MONTANARI, L.; GENNARO, M. E. Evolution of Naphthenic Acids during the Corrosion Process. **Energy & Fuels**, v. 28 (3), p. 1701–1708, 2014.

FRANCO, C.; PATIÑO, E.; BENJUMEA, P.; RUIZ, M. A.; CORTES, F. B. Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina. **Fuel**, v. 105, p. 408–414, 2013a.

FRANCO, C.; MONTOYA, T.; NASSAR, N. N.; PEREIRA-ALMAO, P.; CORTES, F. B. Adsorption and Subsequent Oxidation of Colombian Asphaltenes onto Nickel and/or Palladium Oxide Supported on Fumed Silica Nanoparticles. **Energy & Fuels**, v. 27 (12), p. 7336–7347, 2013b.

FRANCO, C.; NASSAR, N. N.; RUIZ, M. A.; PEREIRA-ALMAO, P.; CORTES, F. B. Nanoparticles for Inhibition of Asphaltenes Damage: Adsorption Study and Displacement Test on Porous Media. **Energy & Fuels**, v. 27 (6), p. 2899–2907, 2013c.

GAMA, R. **Caracterização geoquímica de óleos biodegradados dos campos de Marlim Sul e Roncador, na bacia de Campos**, 2008. 183p. Dissertação de Mestrado - Engenharia Civil – COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro.

GHANAVATI, M.; SHOJAEI, M.; RAMAZANI, A. Effects of Asphaltene Content and Temperature on Viscosity of Iranian Heavy Crude Oil: Experimental and Modeling Study. **Energy & Fuels**, v. 27 (12), p. 7217–7232, 2013.

GHANNAM, M. T.; HASAN, S. W.; ABU-JDAYIL, B.; ESMAIL, N. Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 81, p. 122–128, 2012.

GRILLO, A. V. **Estudo do Sistema Reacional $TiCl_4(g)$ - $NH_3(g)$ em Reator de Fluxo Cruzado em Baixas Temperaturas: Efeito das Variáveis de Processo e a Caracterização dos Produto**, 2013. 115p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia dos Materiais – DEMa, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C.; ESER, S.; MATHEWS, J.; YANG, M.; JONES, D. Molecular Size of Asphaltene Solubility Fractions. **Energy & Fuels**, v. 17 (2), p. 498–503, 2003.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. **Energy & Fuels**, v. 14 (3), p. 677–684, 2000.

GURGEL, A.; MOURA, M. C. P. A.; DANTAS, T. N. C.; NETO, E. L. B.; NETO, A. A. D. A Review on Chemical Flooding Methods Applied in Enhanced Oil Recovery. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 2 (2), p. 83–95, 2008.

HAN, Z. **Nanofluids with Enhanced Thermal Transport Properties**, 2008. 183p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Maryland, Maryland.

HASAN, M.; ALI, M.; BUKHARI, A. Structural characterization of Saudi Arabian heavy crude oil by n.m.r. spectroscopy. **Fuel**, v. 62 (5), p. 518–523, 1983.

HASCAKIR, B. **Experimental and Numerical Modeling of Heavy-Oil Recovery by Electrical Heating**. In: International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium. **Anais...**Calgary, Alberta: Society of Petroleum Engineers, 2008.

HASCAKIR, B.; BABADAGLI, T.; AKIN, S. **Experimental and Numerical Modeling of Heavy-Oil Recovery by Electrical Heating**. In: International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium. **Anais...**Calgary, Alberta: Society of Petroleum Engineers, 2008.

HAVRE, T. E.; SJÖBLOM, J. Emulsion stabilization by means of combined surfactant multilayer (D- phase) and asphaltene particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 228 (1-3), p. 131–142, 2003.

HOSSEINPOUR, N.; KHODADADI, A. A.; BAHRAMIAN, A.; MORTAZAVI, Y. Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology. **Langmuir**, v. 29 (46), p. 14135–46, 2013.

HU, Y.; GUO, T. Effect of temperature and molecular weight of n-alkane precipitants on asphaltene precipitation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 192 (1-2), p. 13–25, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS – IBP. **Informações e estatísticas da indústria**. Rio de Janeiro, maio: IBP. 2012. Disponível em: <www.ibp.org.br/>. Acesso em: 23 ago. 2013.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA. **Non-Conventional Oil Resources: Heavy Oil, Bitumen, Oil Sands, Oil Shales**. In: Resources to Reserves - Oil And Gas Technologies for the Energy Markets of the Future. Paris, França: IEA, 2005. 75p.

____. **Oil Market Report**. Paris, França: IEA. 09 ago. 2013. 61p. Relatório Técnico.

JIANG, S.; LIU, X.; LIU, Y.; ZHONG, L. **In Situ Upgrading Heavy Oil by Aquathermolytic Treatment Under Steam Injection Conditions**. In: International Symposium on Oilfield Chemistry. **Anais...**The Woodlands, Texas: Society of Petroleum Engineers, 2005.

JING, P.; LI, Q.; HAN, M.; SUN, D.; JIA, L.; FANG, W. Visbreaking of heavy petroleum oil catalyzed by SO_4^{2-} / ZrO_2 solid super-acid doped with Ni^{2+} or Sn^{2+} . **Frontiers of Chemical Engineering in China**, v. 2 (2), p. 186–190, 2008.

KATRITZKY, A. R.; ALLIN, S. M.; SISKIN, M. **Aquathermolysis: Reactions of Organic Compounds with Superheated Water**. University of Florida, USA, n. 247. p. 399–406, 1995.

KONG, X.; OHADI, M. M. **Applications of Micro and Nano Technologies in the Oil and Gas Industry - An Overview of the Recent Progress**. In: Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference. **Anais...** Abu Dhabi: Society of Petroleum Engineers, 2010.

LI, J.; CHEN, Y.; LIU, H.; WANG, P.; LIU, F. Influences on the Aquathermolysis of Heavy Oil Catalyzed by Two Different Catalytic Ions: Cu^{2+} and Fe^{3+} . **Energy & Fuels**, v. 27 (5), p. 2555–2562, 2013.

LI, W.; ZHU, J.; QI, J. Application of nano-nickel catalyst in the viscosity reduction of Liaohe extra-heavy oil by aqua-thermolysis. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 35 (2), p. 176–180, 2007.

LIBES, S. M. **Introduction to Marine Biogeochemistry**. 2.ed. California, USA: Academic Press, 2009. 909p. ISBN 978-0-12088-530-5.

LIMA, V. S. **Avaliação da influencia da temperatura de corte sobre frações Asfáltênicas**, 2008. 139p. Tese de Doutorado - Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95 (3), p. 735–758, 1995.

LIU, Y.; FAN, H. The Effect of Hydrogen Donor Additive on the Viscosity of Heavy Oil during Steam Stimulation. **Energy & Fuels**, v. 16 (4), p. 842–846, 2002.

LUO, P.; GU, Y. Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures. **Fuel**, v. 86 (7-8), p. 1069–1078, 2007.

MACOMBER, R. S. **A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy**. 1. ed. Nova Iorque, USA: John Wiley & Sons, Inc, 1998. 378p. ISBN 978-0-47115-736-6

MAITY, S. K.; ANCHEYTA, J.; MARROQUÍN, G. Catalytic Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils: A Review. **Energy & Fuels**, v. 24 (5), p. 2809–2816, 2010.

MANICHAND, R. N.; MATA, W.; MATA, A. L. M. L. **Recuperação avançada de petróleo através do aquecimento eletromagnético associado com a injeção de água: Estudos de casos**. In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, 2003.

MANSUR, C. R. E.; MELO, A. R.; LUCAS, E. F. Determination of Asphaltene Particle Size: In fluence of Flocculant, Additive, and Temperature. **Energy & Fuels**, v. 26 (8), p. 4988–4994, 2012.

MEJIA, R. B. M. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Óxidos e Níquel Metálico para uso como Catalisador de Nanotubos de Carbon**, 2014. 125p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia dos Materiais – DEMa, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MERDRIGNAC, I.; ESPINAT, D. Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the State of the Art. **Oil & Gas Science and Technology – Rev IFP**, v. 62 (1), p. 7–32, 2007.

MEREDITH, W.; KELLAND, S.; JONES, D. M. Influence of biodegradation on crude oil acidity and carboxylic acid composition. **Organic Geochemistry**, v. 31 (11), p. 1059–1073, 2000.

MEYER, R. F.; ATTANASI, E. D. **Heavy Oil and Natural Bitumen - Strategic Petroleum Resources**. Ago 2003. 6p. Virginia: U.S. Geological Survey. 2003.

MEYER, R. F.; ATTANASI, E. D.; FREEMAN, P. A. **Heavy Oil and Natural Bitumen Resources in Geological Basins of the World**. 2007. 36p. Virginnia: U.S. Geological Survey. 2007.

MILANI, E. J.; BRANDÃO, J. A. S. L.; ZALÁN, P. V.; GAMBOA, L. A. P. Petróleo na margem continental brasileira: Geologia, exploração, resultados e perspectivas. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 18 (3), p. 351–396, 2001.

MITCHELL, D. L.; SPEIGHT, J. G. The solubility of asphaltenes hydrocarbon solvents. **Fuel**, v. 52 (598), p. 149–152, 1973.

MOHAMMAD, A. A.; MAMORA, D. D. **In Situ Upgrading of Heavy Oil Under Steam Injection with Tetralin and Catalyst**. In: International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium. **Anais...**Calgary, Alberta: Society of Petroleum Engineers, 2008.

MOKHATAB, S.; FRESKY, M. A.; ISLAM, M. R. Applications of Nanotechnology in Oil and Gas E & P. **Journal of Petroleum Technology**, v. 58 (4), p. 48–51, 2006.

MOHAMMADI, M.; AKBARI, M.; FAKHROUEIAN, Z.; BAHRAMIAN, A.; AZIN, R.; ARYA, S. Inhibition of Asphaltene Precipitation by TiO₂, SiO₂, and and ZrO₂ Nanofluids. **Energy & Fuels**, v. 25 (7), p. 3150–3156, 2011.

MOHRIAK, W. U.; MELLO, M. R.; DEWEY, J. F.; MAXWELL, J. R. Petroleum geology of the Campos Basin, offshore Brazil. **The Geological Society of London**, v. 50 (1), p. 119–141, 1990.

MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. G. **Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**. Nova Iorque, USA: Springer Science Business Media, 2007. 21 v. 669p. ISBN 978-0387-31734-2.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. **Energy & Fuels**, v. 24 (4), p. 2179–2207, 2010.

MULLINS, O. C.; SABBAH, H.; POMERANTZ, A. E.; ANDREWS, A. B.; RUIZ-MORALES, Y.; MOSTOW, F.; ZARE, R. N. Advances in Asphaltene Science and the Yen – Mullins Model. **Energy & Fuels**, v. 26 (7), p. 3986–4003, 2012.

MURGICH, J.; MERINO-GARCIA, D.; ANDERSEN, S. I.; RIO, J. M.; GALEANA, C. L. Molecular Mechanics and Microcalorimetric Investigations of the Effects of Molecular Water on the Aggregation of Asphaltenes in Solutions. **Langmuir**, v. 18 (23), p. 9080–9086, 2002.

MURGICH, J.; ABANERO, J. A.; STRAUSZ, O. P. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand. **Energy & Fuels**, v. 13 (2), p. 278–286, 1999.

NABHANI, N.; EMAMI, M. **The Potencial Impact Of Nanomaterials In Oil Drilling Industry**. In: 4th International Conference on Nanomaterials - Research & Application, NANOCON. **Anais...**Brno, República Checa: Society of Petroleum Engineers, 2012.

NARES, H. R.; HERNÁNDEZ, P. S.; GARNICA, M. A. R.; REYES, M. C. C.; VALENCIA, L. N. **Heavy-Crude-Oil Upgrading With Transition Metals**. In: Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. **Anais...**Buenos Aires, Argentina: Society of Petroleum Engineers, 2007.

NASSAR, N. N. Asphaltene Adsorption onto Alumina Nanoparticles: Kinetics and Thermodynamic Studies. **Energy & Fuels**, v. 24 (8), p. 4116–4122, 2010.

NASSAR, N. N.; HASSAN, A.; PEREIRA-ALMAO, P. Metal Oxide Nanoparticles for Asphaltene Adsorption and Oxidation. **Energy & Fuels**, v. 25 (3), p. 1017–1023, 2011a.

_____. Application of Nanotechnology for Heavy Oil Upgrading: Catalytic Steam Gasification/Cracking of Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 25 (4), p. 1566–1570, 2011b.

_____. Effect of the Particle Size on Asphaltene Adsorption and Catalytic Oxidation onto Alumina Particles. **Energy & Fuels**, v. 25 (9), p. 3961–3965, 2011c.

OGOLO, N. C.; OLAFUYI, O. A.; ONYEKONWU, M. **Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles**. In: Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition. **Anais...**Arábia Saudita: Society of Petroleum Engineers, 2012a.

_____. **Effect of Nanoparticles on Migrating Fines in Formations**. In: International Oilfield Nanotechnology Conference. **Anais...**Noordwijk, Holanda: Society of Petroleum Engineers, 2012b.

OVALLES, C. Upgrading of extra-heavy crude oil by direct use of methane in the presence of water: Deutrium-labelled experiments and mechanistic considerations. **Fuel**, v. 74 (8), p. 1162–1168, 1995.

OVALLES, C.; FILGUEIRAS, E.; MORALES, A.; ROJAS, I.; JESUS, J. C.; BERRIOS, I. Use of a Dispersed Molybdenum Catalyst and Mechanistic Studies for Upgrading Extra-Heavy Crude Oil Using Methane as Source of Hydrogen. **Energy & Fuels**, v. 12 (2), p. 379–385, 1998.

OVALLES, C.; MARTINIS, J.; PEREZ-PEREZ, A.; COTTE, E.; CASTELLANOS, L.; RODRÍGUEZ, H. **Physical and Numerical Simulation of an Extra-Heavy Crude Oil Downhole Upgrading Process Using Hydrogen Donors Under Cyclic Steam Injection Conditions**. In: Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. **Anais...**Buenos Aires, Argentina: Society of Petroleum Engineers, 2001a.

OVALLES, C.; VALLEJOS, C.; VÁSQUEZ, T.; MARTINIS, J.; PEREZ-PEREZ, A.; COTTE, E.; RODRÍGUEZ, H. **Extra-Heavy Crude Oil Downhole Upgrading Process using Hydrogen Donors under Steam Injection Conditions**. International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium. **Anais...**Caracas, Venezuela: Society of Petroleum Engineers, 2001b.

OVALLES, C.; RODRÍGUEZ, H. Extra Heavy Crude Oil Downhole Upgrading Using Hydrogen Donors Under Cyclic Steam Injection Conditions: Physical and Numerical Simulation Studies. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 47 (1), p. 43–51, 2008.

PASSOS, C. N.; ARAÚJO, M. A.; BRASIL, N. I.; CAMARGO, R. P. C. **Processos de Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro: UNESA. 2001. 172p.

PELET, R.; BEHAR, F.; MONIN, J. C. Resins and asphaltenes in the generation and migration of petroleum. **Organic Geochemistry**, v. 10 (1-3), p. 481–498, 1986.

PEREIRA, J. C.; LO, I.; SALAS, R.; SILVA, F.; FERNA, C.; URBINA, C.; LO, J. C. Resins: The Molecules Responsible for the Stability/Instability Phenomena of Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 21 (3), p. 1317–1321, 2007.

PERNYESZI, T.; PATZK, A.; BERKESI, O.; DÉKÁMY, I. Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 137, p. 373–384, 1998.

PIERRE, C.; BARRÉ, L.; PINA, A.; MOAN, M. Composition and Heavy Oil Rheology. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 59 (5), p. 489–501, 2004.

PRIYANTO, S.; MANSOORI, G. A.; SUWONO, A. Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent. **Chemical Engineering Science**, v. 56 (24), p. 6933–6939, 2001.

QUINTERO, L. C. N.; SEIDL, P. R.; TASIC, L.; LEAL, K. Z.; MENEZES, S. M. C.; NUNES, E. C. A. **Caracterização de subfrações de asfaltenos de resíduos de vácuo obtidas usando misturas Heptano – Tolueno (Heptol)**. In: 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. **Anais...**Campinas, SP: ABPG, 2007.

RAO, M. A. **Rheology of Fluid and Semisolid Foods Principles and Applications**. 2.ed. Nova Iorque, USA: Aspen Publishers, Inc, 1999. 447p. ISBN 978-0-387-70929-1.

RAOUF, M. E. A. **Crude Oil Emulsions – Composition Stability And Characterization**. 1.ed. Rijeka, Croácia: InTech, 2012. 230p. ISBN 978-953-51-0220-5.

ROMERO-ZERON, L. **Introduction to Enhanced Oil Recovery (EOR) Processes and Bioremediation of Oil-Contaminated Sites**. 1.ed. Rijeka, Croácia: InTech, 2012. 318p. ISBN 978-953-51-0629-6.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. DE S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. 1º ed. Rio de Janeiro: Interciência Ltda., 2006. 808p. ISBN 85-719-3135-6.

RUCKENSTEIN, E.; HU, Y. H. Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts. **Applied Catalysis**, v. 183 (1), p. 85–92, 1999.

SANIERE, A.; HÉNAUT, I.; ARGILLIER, J. F. Pipeline Transportation of Heavy Oils, a Strategic, Economic and Technological Challenge. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 59 (5), p. 455–466, 2004.

SAYYADNEJAD, M. A.; GHAFARIAN, H. R.; SAEIDI, M. Removal of hydrogen sulfide by zinc oxide nanoparticles in drilling fluid. **International Journal of Environmental Science & Technology**, v. 5 (4), p. 565–569, 2008.

SCHENK, C. J.; POLLASTRO, R. M.; HILL, R. J. **Natural Bitumen Resources of the United States**. *U.S. Geological Survey*, nov. 2006. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/fs/2006/3133>> Acesso em: 07 jun. 2013.

SEDGHI, M.; GOUAL, L.; WELCH, W.; KUBELKA, J. Effect of Asphaltene Structure on Association and Aggregation Using Molecular Dynamics. **The Journal of Physical Chemistry. B**, v. 117 (18), p. 5765–5776, 2013.

SEO, C. W.; JUNG, K. D.; LEE, K. Y.; YOO, K. S. Influence of Structure Type of Al₂O₃ on Dehydration of Methanol for Dimethyl Ether Synthesis. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47 (17), p. 6573–6578, 2008.

SHAH, R. D. **Application of Nanoparticle Saturated Injectant Gases for EOR of Heavy Oils**. In: Annual Technical Conference and Exhibition. **Anais...Nova Orleães, Luisiana: Society of Petroleum Engineers**, 2009

SHEU, E. Y. Petroleum Asphaltene s Properties, Characterization, and Issues. **Energy & Fuels**, v. 16 (1), p. 74–82, 2002.

SHKALIKOV, N. V.; VASIL'EV, S. G.; SKIRDA, V. D. Peculiarities of Asphaltene Precipitation in n-Alkane-Oil Systems. **Colloid Journal**, v. 72 (1), p. 133–140, 2010.

SHOKRLU, Y. H.; MAHAM, Y.; TAN, X.; BABADAGLI, T.; GRAY, M. Enhancement of the efficiency of in situ combustion technique for heavy-oil recovery by application of nickel ions. **Fuel**, v. 105, p. 397–407, 2013.

SHOKRLU, Y. H.; BABADAGLI, T. **Effects of Nano Sized Metals on Viscosity Reduction of Heavy Oil/Bitumen During Thermal Applications**. In: Canadian Unconventional Resources & International Petroleum Conference. **Anais...Calgary, Alberta: Society of Petroleum Engineers**, 2010

SHOKRLU, Y. H.; BABADAGLI, T. **Transportation and Interaction of Nano and Micro Size Metal Particles Injected to Improve Thermal Recovery of Heavy-Oil**. In: Annual Technical Conference and Exhibition. **Anais...Denver, Colorado: Society of Petroleum Engineers**, 2011.

SHOULIANG, Z.; YITANG, Z.; SHUHONG, W.; SHANGQI, L.; XIULUAN, L.; SONGLIN, L. **Status of Heavy-Oil Development in China**. In: International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium. **Anais...Calgary, Alberta: Society of Petroleum Engineers**, 2005.

SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; HARALD, I.; BRANDAL, Ø.; ERIK, T. E.; SÆTHER, Ø.; KALLEVIK, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions: Recent characterization techniques and high pressure performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100-102, p. 399–473, 2003.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of Instrumental Analysis**. 6 ed. USA: Cengage Learning, 2006. 1056p. ISBN 978-0-49501-201-6.

SONG, G.; ZHOU, T.; CHENG, L.; WANG, Y.; TIAN, G.; PI, J.; ZHANG, Z. Aquathermolysis of conventional heavy oil with superheated steam. **Petroleum Science**, v. 6 (3), p. 289–293, 2009.

SPEIGHT, J. G. Upgrading Heavy Oils and Residua: The Nature of the Problem. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 19, p. 515–527, 1984.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. 1 ed. Nova Jérσία, USA: John Wiley & Sons, 2002. 454p. ISBN 978-0-471-20346-9.

_____. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4 ed. Florida, USA: Taylor & Francis, 2007. 984p. ISBN 978-0-84939-067-8.

SPEIGHT, J. G.; MOSCHOPEDIS, S. E. On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes. In: **Chemistry of Asphaltenes**. Alberta, Canada: American Chemical Society, 1982. p. 1–15.

SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; KILPATRICK, P. K. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 220 (1-3), p. 9–27, 2003.

SPORMANN, ALFRED M.; WIDDEL, FRIEDRICH. Metabolism of alkylbenzenes, alkanes, and other hydrocarbons in anaerobic bacteria, **Biodegradation**, v. 11 (2-3), p. 85–105, 2000.

TAKAHASHI, T.; HIGASHI, H.; KAI, T. Development of a new hydrodemetallization catalyst for deep desulfurization of atmospheric residue and the effect of reaction temperature on catalyst deactivation. **Catalysis Today**, v. 104 (1), p. 76–85, 2005.

TERRY, R. E. **Enhanced Oil Recovery**. In: Encyclopedia of Physical Science and Technology. 3° ed., v. 18, Robert A. Meyers, Academic Press. p. 503–518, 2001.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência: PETROBRAS. 2001. 271p. ISBN 85-7193-099-5.

THOMAS, S. Enhanced Oil Recovery – An Overview. **Oil & Gas Science and Technology – Rev IFP**, v. 63 (1), p. 9–19, 2008.

TWIGG, M. V; RICHARDSON, J. T. Effects of alumina incorporation in coprecipitated NiO–Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 190(1-2), p. 61–72, 2000.

USBERCO, J.; SALVADOR, E. **Química**. 5. ed. São Paulo, Brasil: Editora Saraiva, 2002. 672p. ISBN 85-02-04027-8.

VALLEJOS, C.; VÁSQUEZ, T.; OVALLES, C. **Process for the Downhole Upgrading of Extra Heavy Crude Oil**. Caracas, Venezuela. Intevep, SA. US 5891829A, 6 Abr 1999.

WANG, Y.; CHEN, Y.; HE, J.; LI, P.; YANG, C. Mechanism of Catalytic Aquathermolysis: Influences on Heavy Oil by Two Types of Efficient Catalytic Ions: Fe³⁺ and Mo⁶⁺. **Energy & Fuels**, v. 24 (3), p. 1502–1510, 2010.

WEN, S.; ZHAO, Y.; LIU, Y.; HU, S.; INST, D. P. **A Study on Catalytic Aquathermolysis of Heavy Crude Oil During Steam Stimulation**. In: International Symposium on Oilfield Chemistry. **Anais...**Houston, Texas: Society of Petroleum Engineers, 2007.

WU, C.; LEI, G.; YAO, C.; JIA, X. **In Situ Upgrading Extra-heavy Oil by Catalytic Aquathermolysis Treatment Using a New Catalyst based an Amphiphilic Molybdenum Chelate**. In: International Oil and Gas Conference and Exhibition. **Anais...**Pequim, China: Society of Petroleum Engineers, 2010a.

WU, C.; LEI, G.; YAO, C.; SUN, K.; GAI, P.; CAO, Y. Mechanism for Reducing the Viscosity of Extra-Heavy Oil by Aquathermolysis with an Amphiphilic Catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 38 (6), p. 684–690, 2010b.

YI, Y.; LI, S.; DING, F.; YU, H. Change of Asphaltene and Resin Properties after Catalytic aquathermolysis. **Petroleum Science**, v. 6 (2), p. 194–200, 2009.

YUSOFF, N. H. N.; GHAZALI, M. J.; ISA, M. C.; DAUD, A. R.; MUCHTAR, A. Effects of powder size and metallic bonding layer on corrosion behaviour of plasma-sprayed Al_2O_3 -13% TiO_2 coated mild steel in fresh tropical seawater. **Ceramics International**, v. 39 (3), p. 2527–2533, 2013.

ZHANG, Z.; ZHOU, Y.; ZHANG, S.; XU, C Hydrodesulfurization of Resid Fluid Catalytic Cracking Diesel Oil over TiO_2 - SiO_2 Supported Catalysts. **Energy & Fuels**, v. 20 (6), p. 2293–2298, 2006.

ZHONG, L. G.; LIU, Y. J.; FAN, H.; JIANG, S. J. **Liaohe Extra-Heavy Crude Oil Underground Aquathermolytic Treatments Using Catalyst and Hydrogen Donors under Steam Injection Conditions**. In: International Improved Oil Recovery. **Anais...**Kuala Lumpur, Malásia: Society of Petroleum Engineers, 2003.

APÊNDICE

Tabela A23 - Resumo de estado da arte sobre melhoria *in-situ* de óleo pesado

Autor	Origem do óleo	Método	Temperatura do experimento	Tempo de reação	Pressão (MPa)	Catalisador	Reservatório de areia	Hidrogênio doador	Viscosidade original (cP)	Redução da Viscosidade
Clark <i>et al.</i> (1990)	Orinoco Belt	reactor	240	14 dias		espécies aquosas de íons metálicos, sulfato ferro (II) ou (III)	sand core		91 – 500 (90°C)	43-57 %
Clark & Kirk (1994)	Cold Lake e Peace River	autoclave	375-415	4 h		sulfato de ferro (III) e cloreto de rutênio (II)		H ₂	2545 2140 (39°C)	99.2 % 98.6 %
Ovalles <i>et al.</i> (1995)	Orinoco Belt Hamaca	reactor	380	4 h		-		metano	500 000 (30°C)	99 %
Ovalles <i>et al.</i> (1998)	Hamaca	reactor	410	1 h	11	MoO2(acac)2		metano	500 000 (30°C)	
Vallejos <i>et al.</i> (1999)	Orinoco Belt	reactor	280	24 h	6.2	Mistura mineral		Metano e tetralina	6100 (60°C)	82 %
Ovalles <i>et al.</i> (2003)	Orinoco Belt (Hamaca)	autoclave	280 - 315	<24h	6.2	-	formação natural	tetralina e metano	6100 (60°C)	75%
Fan <i>et al.</i> (2001)	Liaohé oilfield	autoclave	240	24 h		-	reservatório de minerais	-	88500 (50°C)	23.4-25.6 %

Tabela A23 - Resumo de estado da arte sobre melhoria *in-situ* de óleo pesado

Autor	Origem do óleo	Método	Temperatura do experimento	Tempo de reação	Pressão (MPa)	Catalisador	Reservatório de areia	Hidrogênio doador	Viscosidade original (cP)	Redução da Viscosidade
Fan <i>et al.</i> (2001)	Liaohe oilfield	autoclave	240	24 h		Sulfato de vanádio e níquel	reservatório de minerais	-	88500 (50°C)	84.2-86.3 %
Liu e Fan (2002)	Liaohe oilfield	autoclave	160-300	24h		Sulfato de vanádio e níquel		0-1 % tetralina	88500 (50°C)	86.7 %
Fan <i>et al.</i> (2002)	Liaohe oilfield	autoclave	240	24-72 h		Mineral			88500 – 124000 (80°C)	28-42 %
Zhong <i>et al.</i> (2003)	Liaohe oilfield e no campo	autoclave	160 - 260	24-72 h		Fe (II) catalisador		Tetralina e hidrogênio melhorado	220 000 (80°C)	90% 80%
Jiang <i>et al.</i> (2005)	Liaohe Oilfield Shengli Oilfield	reator	160 - 260	24-240 h		espécies metálicas, Fe(II)		Tetralina e hidrogênio melhorado	220 000 (80°C)	>90%
Nares <i>et al.</i> (2007)	KU-H óleo pesado do Golfo México	reator	350	4 h		MoCoP/Al ₂ O ₃ e MoWNiCo/Al ₂ O ₃ Mo(acac) ₂ e Fe(acac) ₃		H ₂	18 130 (25°C)	99%
Li <i>et al.</i> (2007)	Liaohe Oilfield	reator	280	24 h	6.4	Nano [LiBH ₄];[Ni]		Meti-ciclohexano	139 800 (50°C)	98.2 %
Wen <i>et al.</i> (2007)	Liaohe Oilfield	Autoclave e teste no campo	240	24 h		oleato de Molibdenio			12 400 (50°C)	90% 78.2%
Ovalles e Rodriguez (2008)	Liaohe oilfield	reator e teste no campo	280 – 315	70 dias de produção				tetralina e metano	1 810 (80°C)	10%-90%
Mohammad e Mamora (2008)	Jobo óleo pesado	inundação por vapor experimental	373	5 h		Fe(acac) ₃		tetralina	7 800 (30°C)	>90%

Tabela A23 - Resumo de estado da arte sobre melhoria *in-situ* de óleo pesado

Autor	Origem do óleo	Método	Temperatura do experimento	Tempo de reação	Pressão (MPa)	Catalisador	Reservatório de areia	Hidrogênio doador	Viscosidade original (cP)	Redução da Viscosidade
Chen <i>et al.</i> (2008)	Henan Oilfield	autoclave e teste no campo	140-200	24 h 14 d		amphiphilic metallic chelate-aromatic sulfonic iron			28 867 11 555/53 579 (50°C)	91% 80-82%
Yi <i>et al.</i> (2009)	Res. e asf. separados de Liaohe Oilfield	autoclave	280	48 h		NiSO ₄ , FeSO ₄ , NiN, FeN		ciclohexano		
Song <i>et al.</i> (2009)	Kenneyak e Bozhong Oilfield	Autoclave	240-350	24-72 h	1-4	-			0.083 (40°C) 3.76 (50°C)	13.2% 57.4%
Chen <i>et al.</i> (2009)	G540 e Zhen411	Autoclave	200-280	24 h	3.0	nano kegging-K ₃ PMo ₁₂ O ₄₀			812 000 780 000 (50°C)	90% 92.3%
Chen <i>et al.</i> (2010)	Óleo pesado	autoclave	130-170	24 h	3.0	Surfactante gemini-Fe			80 000 (50°C)	90%
Wang <i>et al.</i> (2010)	DF32005 óleo extrapesado	autoclave	200	24 h	3.0	Fe3+ e Mo6+			91 000 (50°C)	96 e 99.3%
Wu <i>et al.</i> (2010a)	óleo extrapesado Shengli	autoclave	200	24h	3.0	Sulfônico aromático de níquel			61 500 (50°C)	96.26 %
Wu <i>et al.</i> (2010b)	óleo extrapesado Shengli	autoclave	200	24 h		Quelato Molibdênio sulfônico aromático de ferro			524 500 (50°C)	97.15%
Mateshov (2010)	óleo pesado golfo Mexico	combustão in-situ	450-635	12 h		Fe(acac) ₃	areia	decalina	771 (50°C)	71%
Chao <i>et al.</i> (2012a)	Óleo extrapesado Shengli Oilfield	autoclave	200-240	6-72 h	3.0	Éster-álquil sulfonato de cobre			181 000 (70 °C)	90.72%

Tabela A23 - Resumo de estado da arte sobre melhoria *in-situ* de óleo pesado

Autor	Origem do óleo	Método	Temperatura do experimento	Tempo de reação	Pressão (MPa)	Catalisador	Reservatório de areia	Hidrogênio doador	Viscosidade original (cP)	Redução da Viscosidade
Chao <i>et al.</i> (2012b)	Óleo extrapesado Shengli Oilfield	autoclave	200-280	6-72h	3.0	Sulfônico aromático de cobre			178 000 108 000 (80 °C)	95.5% 94.7%
Xu <i>et al.</i> (2012)	Óleo extrapesado Shengli oilfield	5 poços no campo	325-348	1 dia - 14 dias	13.3 - 19.8	-			9 657 – 19 600 (50°C)	79.8% 62%
Desouky <i>et al.</i> (2013)	Óleo pesado	autoclave	150-300	12-48 h		Sulfonato dodecilbenzeno de Ferro e níquel			28.6 (70°C)	79%
Li <i>et al.</i> (2013)	6 tipos óleo extrapesado Shengli oilfield	autoclave	150-300	12-48 h	3.0	$\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S})_2$ $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S})_3$			22 -180 (50°C)	94.94% 94.66%

Acac: Acetil acetanato, decalina: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, NiN: Naftenato de níquel, FeN: Naftenato de ferro