

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**CINÉTICA DE CRAQUEAMENTO DE
HIDROCARBONETOS (C₈) UTILIZANDO
MICROPIRÓLISE EM TUBO DE VIDRO SELADO –
APLICAÇÃO EM MODELAGEM GEOQUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

Regina Binotto

Santa Maria, RS, Brasil, 2010

PPGQ/UFSM, RS BINOTTO, Regina

Doutor

2010

**CINÉTICA DE CRAQUEAMENTO DE HIDROCARBONETOS
(C₈) UTILIZANDO MICROPIRÓLISE EM TUBO DE VIDRO
SELADO – APLICAÇÃO EM MODELAGEM GEOQUÍMICA**

por

Regina Binotto

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do Grau de **Doutor em Química**

Orientadora: Profa. Dra. Denise Bohrer

Santa Maria, RS, Brasil
2010

B614c Binotto, Regina

Cinética de craqueamento de hidrocarbonetos (C₈) utilizando micropirólise em tubo de vidro selado - aplicação em modelagem geoquímica / por Regina Binotto. – 2011.

283 f. ; il. ; 30 cm

Orientador: Denise Bohrer

Coorientador: Paulo Cícero do Nascimento

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2011

1. Química 2. Cinética 3. Craqueamento de hidrocarbonetos 4. Modelagem
I. Bohrer, Denise II. Nascimento, Paulo Cícero III. Título.

CDU 543.272.7

Ficha catalográfica elaborada por Cláudia Terezinha Branco Gallotti – CRB 10/1109
Biblioteca Central UFSM

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado

**CINÉTICA DE CRAQUEAMENTO DE HIDROCARBONETOS (C₈)
UTILIZANDO MICROPIRÓLISE EM TUBO DE VIDRO SELADO –
APLICAÇÃO EM MODELAGEM GEOQUÍMICA**

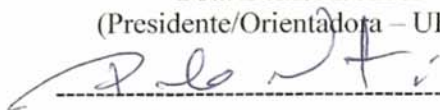
elaborada por
Regina Binotto

como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química

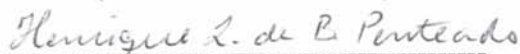
Comissão Examinadora



Dra. Denise Bohrer
(Presidente/Orientadora – UFSM)



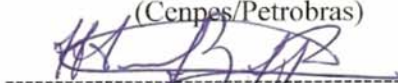
Dr. Paulo Cícero do Nascimento
(Co-orientador – UFSM)



Dr. Henrique Luiz de Barros Penteado
(Petrobras)



Dr. Eugenio Vaz dos Santos Neto
(Cenpes/Petrobras)



Dr. Marcelo Barcellos da Rosa
(UFSM)

Santa Maria, 07 de Dezembro de 2010.

Dedico carinhosamente aos meus
pais, Ide Dall' Agnol e Nadir Binotto.
E ao Lorenzo, com quem divido
todos os momentos...

AGRADECIMENTOS

À Profa. Denise Bohrer, que me orientou desde a iniciação científica (faz tempo!), e para mim sempre foi uma referência profissional e pessoal, agradeço pela confiança, pelo apoio nos vários momentos (principalmente nas mudanças de tema da tese). Agradeço também a amizade e sua imensa generosidade.

Ao Prof. Paulo Nascimento, pela co-orientação, apoio e amizade.

À minha grande amiga e “guru”, Rosane Alves Fontes, da qual o incentivo, o auxílio e as ricas sugestões foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Henrique de Barros Penteado, pela orientação desde a definição deste tema, por toda a ajuda e por participar da Banca Examinadora.

À Bruna de Jesus Labanca e Rafaella Ferreira do Nascimento, pela imensa ajuda prestada em seus respectivos períodos de estágio.

Aos colegas do Lab 705, Jefferson Diogo Baltar, Ligia Jeremias Lemos de Aquino e Maria de Fátima Barbosa de Almeida, pela colaboração e pelas risadas.

À colega Dra. Mônica Teixeira da Silva, pelas discussões dos mecanismos de reação.

À colega Dra. Sandra Jorge, pelas valiosas análises no MSSV-GC-MS.

Às amigas Taíssa Rêgo Menezes, Luciene Soares Jesuíno e Juliana Iemini, pelo apoio e pelos esmaltes.

Ao Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa e ao Dr. Eugenio Vaz dos Santos Neto, por terem aceitado o convite de participar da Banca Examinadora.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade de realização desta tese.

A todos os colegas da Gerência de Geoquímica e do PPGQ da Universidade Federal de Santa Maria, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

À Petrobras pelo incentivo para a realização desta tese.

Finalmente, a Deus, pela saúde e força para seguir em frente.

*“Cada pessoa deve trabalhar para o seu
aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo,
participar da responsabilidade coletiva
por toda a humanidade.”*

Marie Curie

RESUMO

CINÉTICA DE CRAQUEAMENTO DE HIDROCARBONETOS (C₈) UTILIZANDO MICROPIRÓLISE EM TUBO DE VIDRO SELADO – APLICAÇÃO EM MODELAGEM GEOQUÍMICA

Autora: Regina Binotto

Orientadora: Prof. Dra. Denise Bohrer

Universidade Federal de Santa Maria/RS

Um dos problemas fundamentais em modelagem de sistemas petrolíferos relacionado à Exploração de Petróleo é estimar os limites de tempo e extensão da geração de petróleo em bacias sedimentares. O objetivo deste trabalho é medir os parâmetros cinéticos de craqueamento das frações mais leves do óleo (C₈) para gás, visando identificar as condições geológicas extremas para sua preservação. Para isso foi desenvolvido um método utilizando a micropirólise em tubo de vidro selado, MSSV (*micro-scale sealed vessel*) acoplada à cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (MSSV-GC-FID) para avaliar a degradação térmica do *n*-octano, 2,3,4-trimetil pentano, etil-ciclohexano e *o*-xileno, substâncias puras que sabidamente estão presentes no petróleo, a fim de calcular os parâmetros cinéticos (E_a, energia de ativação e A₀, fator de frequência) da degradação térmica destes compostos através da equação de Arrhenius. Foram utilizadas faixas de temperatura de 470 a 530°C e tempos de até 7 horas de pirólise. Os resultados mostraram que é possível utilizar esta técnica para o acompanhamento do decréscimo das substâncias pirolisadas, calcular os parâmetros cinéticos e extrapolá-los para as condições geológicas. Os parâmetros cinéticos foram obtidos por dois modos distintos, Arrhenius e Geokin. As condições geológicas de tempo e temperatura nas quais, segundo os cálculos realizados utilizando-se o modelo de Arrhenius, se espera que ocorra o craqueamento da fração leve de petróleo (C₈) foram: Início do craqueamento (10%) = **107 Ma e 126°C** e final do craqueamento (100%) = **183 Ma e 202°C**.

ABSTRACT

KINETICS OF HYDROCARBON CRACKING (C₈) USING MSSV - APPLICATION IN GEOCHEMICAL MODELING

Author: Regina Binotto

Adviser: Prof. Dra. Denise Bohrer

Federal University of Santa Maria

One of the most fundamental problems in petroleum systems modeling, related to Oil Exploration, is to determine the limits of space and time of hydrocarbon generation in sedimentary basins. The aim of this study is to measure the kinetic parameters for cracking of lighter fractions of oil to gas, to identify the extreme geological conditions for its preservation. In order to achieve this it was developed a method using micro-pyrolysis MSSV (micro-scale sealed vessel) coupled with gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID-MSSV) to assess the thermal degradation of *n*-octane, 2,3,4-trimethyl pentane, cyclohexane and *o*-xylene, pure substances that are known to be present in the oil, in order to calculate the kinetic parameters (E_a , the activation energy and frequency factor) of thermal degradation of these compounds through the Arrhenius equation. The temperature ranges used was 470 to 530 ° C and times up to 7 hours of pyrolysis. The results showed that this technique can be used to monitor the decrease of substances pyrolyzed, calculate the kinetic parameters and extrapolate to geological conditions. The kinetic parameters were obtained by two different ways, and Arrhenius Geokin. The geological conditions of temperature and time in which, according to calculations performed using the Arrhenius model, is expected to occur cracking of light fraction oil (C₈) were: Initial cracking (10%) = 107 my / 126°C and final cracking (100%) = 183 my / 202°C.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagramas Van Krevelen (razões atômicas H/C <i>versus</i> O/C), (a) Diferença composicional entre os grupos de macerais do querogênio, e (b) Tipos de querogênio, I, II e III. Modificado de [Tissot & Welte, 1984].....	31
Figura 2 – Esquema geral para geração de hidrocarbonetos em função da profundidade e da temperatura. As escalas de temperatura e profundidade assumem um gradiente geotérmico de 40°C por km. Modificado de [Tissot & Welte, 1984].....	32
Figura 3 – Registro de uma análise de rocha no equipamento Rock Eval.	36
Figura 4 – (a) Esquema geral de reação para uma molécula de betume hipotética; (b) Molécula no estado de transição, que pode reagir com moléculas de hidrogênio disponíveis para a formação da molécula de betume original (a). Em condições de craqueamento térmico, os radicais livres da molécula (b) formam os hidrocarbonetos de baixa massa molecular (c). Em condições de <i>cross linking</i> formam-se moléculas cíclicas e insolúveis (d) entre os radicais livres e as moléculas de carbono adjacentes. Modificado de [Lewan, 1997].....	42
Figura 5 – Sistema de autoclave para pirólise em tubo de ouro selado. Modificado de [Landais & Monthieux, 1988].....	43
Figura 6 – Tubos MSSV e sistema de quebra para liberação e análise dos produtos gerados.	44
Figura 7 – Comparação do rendimento de C ₆₊ de um sistema aberto e um fechado à taxa de aquecimento de 5 K/min.....	48
Figura 8 – Esboço de uma reação de ordem zero: Variação da concentração do reagente A com o tempo t.	55
Figura 9 – Reação de primeira ordem – (a) representação do decaimento exponencial da concentração e (b) representação logarítmica da concentração do reagente A com o tempo t.....	56
Figura 10 – Esboço de uma reação de segunda ordem: (a) variação da concentração do reagente A com o tempo e (b) variação do inverso da concentração com o tempo.	57
Figura 11 – Níveis de energia associados ao avanço de uma reação, mostrando a energia de ativação (E _a) como barreira energética que separa produtos de reagentes.	59
Figura 12 – Mecanismo de formação de três isômeros principais do C ₉ por reações de adição seguidas de reações de transferência de hidrogênio. Modificado de [Dominé, 1989].	64
Figura 13 – Perfil cromatográfico da fração leve de um petróleo, com a identificação das <i>n</i> -parafinas, do padrão interno (2,4,4-trimetil pentano) e dos compostos selecionados.	71

Figura 14 – Detalhe do perfil cromatográfico de um petróleo na faixa do $n\text{-C}_7$ até $n\text{-C}_8$, com as estruturas químicas dos compostos investigados neste estudo.....	71
Figura 15 – Detalhe do perfil cromatográfico de um petróleo na faixa do $n\text{-C}_8$ até $n\text{-C}_9$, com as estruturas químicas dos compostos investigados neste estudo.....	72
Figura 16 – Sequência de preenchimento dos tubos MSSV.....	75
Figura 17 – Forno com controlador de temperatura utilizado para a pirólise.	76
Figura 18 – Representação esquemática do acessório acoplado ao cromatógrafo para análise de amostras utilizando MSSV.	78
Figura 19 – Cromatograma mostrando os tempos de retenção de cada composto padrão, na concentração de 5% v/v, e sua separação na coluna HP-5MS.	84
Figura 20 – Curva analítica da cromatografia gasosa para o n -octano.....	85
Figura 21 – Cromatogramas do n -octano pirolisado na temperatura de 480°C em diferentes tempos. m = massa em μg e Conv. = conversão em porcentagem.....	86
Figura 22 – n -octano pirolisado na temperatura de 480°C por 3,5h. (a) Cromatograma do MSSV-GC-FID; (b) Cromatograma total de íons, MSSV-GC-MS.	88
Figura 23 – Espectro de massas do n -octano presente na amostra (pico próximo de 10 min) comparado com um espectro padrão.	89
Figura 24 – Espectro de massas do pico correspondente ao metano da amostra comparado com o espectro padrão de metano. Presença de N_2 do ar (massa 28).....	90
Figura 25 – Detalhe dos cromatogramas do n -octano pirolisado a 480°C por 3,5 h. (a) Cromatograma do MSSV-GC-FID; (b) Cromatograma total de íons, MSSV-GC-MS.	91
Figura 26 – Espectro de massas do composto com tempo de retenção 7,2 min comparado ao espectro padrão do benzeno.....	92
Figura 27 – Espectro de massas do composto com tempo de retenção 8,9 min comparado ao espectro padrão do tolueno.	93
Figura 28 – Principais famílias de reações que ocorrem na pirólise de hidrocarbonetos, modificado de [Savage, 2000]......	94
Figura 29 – Curva analítica da cromatografia gasosa para o 2-metil-heptano.	95
Figura 30 – Cromatogramas do 2-metil-heptano pirolisado na temperatura de 480°C em diferentes tempos. m = massa (μg) e Conv. = conversão em porcentagem.	96
Figura 31 – 2-metil heptano pirolisado na temperatura de 480°C por 3,5h. (a) Cromatograma do MSSV-GC-FID; (b) Cromatograma total de íons, MSSV-GC-MS.	98
Figura 32 – Espectro de massas do composto com tempo de retenção 9,2 min (a), comparado aos espectros padrão do tolueno (b) e do 2-metil-heptano (c).....	99

Figura 33 – Cromatograma mostrando os tempos de retenção de cada padrão, na concentração de 5% v/v, e sua separação na coluna HP-5MS.	101
Figura 34 – Cromatograma mostrando a separação dos compostos 2,3,4-trimetil pentano e tolueno.	102
Figura 35 – 2,3,4-trimetil pentano pirolisado na temperatura de 480°C por 3,5h. (a) Cromatograma do MSSV-GC-FID; (b) Cromatograma total de íons, MSSV-GC-MS.	103
Figura 36 – Espectro de massas do composto com tempo de retenção 8,6 min comparado ao espectro padrão do 2,3,4-trimetil pentano.	104
Figura 37 – Curva analítica da cromatografia gasosa para o 2,3,4-trimetil pentano.	105
Figura 38 – Cromatogramas do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado na temperatura de 480°C em diferentes tempos. m = massa (µg) e Conv. = conversão em porcentagem.	106
Figura 39 – Curva analítica da cromatografia gasosa para o <i>etil</i> -ciclohexano.	107
Figura 40 – Cromatogramas do <i>etil</i> -ciclohexano pirolisado na temperatura de 475°C em diferentes tempos. m = massa (µg) e Conv. = conversão em porcentagem.	108
Figura 41 – <i>etil</i> -ciclohexano pirolisado na temperatura de 480°C por 3,5h. (a) Cromatograma do MSSV-GC-FID; (b) Cromatograma total de íons, MSSV-GC-MS.	110
Figura 42 – Espectro de massas do composto com tempo de retenção 11,1 min comparado ao espectro padrão do <i>etil</i> -ciclohexano.	111
Figura 43 – Cromatogramas obtidos no sistema MSSV-GC-FID do <i>m</i> -xileno antes e após pirólise na temperatura de 480°C por 3,5h.	112
Figura 44 – <i>m</i> -xileno pirolisado na temperatura de 480°C por 3,5h. (a) Cromatograma do MSSV-GC-FID; (b) Cromatograma total de íons, MSSV-GC-MS.	113
Figura 45 – Espectros de massas do composto com tempo de retenção 13,1 min comparado aos espectros padrão do <i>m</i> -xileno e do <i>p</i> -xileno.	114
Figura 46 – Cromatograma obtido analisando-se a mistura <i>m</i> - e <i>p</i> -xileno diluídos em <i>n</i> -heptano, no sistema MSSV-GC-FID.	115
Figura 47 – Cromatograma obtido analisando-se a mistura <i>o</i> -, <i>m</i> - e <i>p</i> -xileno diluídos em <i>n</i> -heptano, no sistema MSSV-GC-FID.	116
Figura 48 – Curva analítica da cromatografia gasosa para o <i>o</i> -xileno	117
Figura 49 – Cromatogramas do <i>o</i> -xileno pirolisado na temperatura de 520°C em diferentes tempos. m = massa (µg) e Conv. = conversão em porcentagem.	118
Figura 50 – Cromatograma obtido pelo método Carburane [®] de uma amostra de <i>n</i> -octano pirolisado a 480°C por 2h.	120

Figura 51 – Sistema de vácuo para selagem da ampola de vidro em banho de N ₂ líquido.	121
Figura 52 – Ampola de vidro com 500 µL de <i>n</i> -octano após a pirólise a 470°C por 1 h.....	122
Figura 53 – Cromatograma total dos produtos de pirólise do <i>n</i> -C ₈ a 470°C por 1h em ampola de vidro.....	123
Figura 54 – Cromatograma da faixa de <i>n</i> -C ₅ a <i>n</i> -C ₆ dos produtos de pirólise do <i>n</i> -C ₈ a 470°C por 1h em ampola de vidro.....	123
Figura 55 – Cromatograma da faixa de <i>n</i> -C ₆ a <i>n</i> -C ₇ dos produtos de pirólise do <i>n</i> -C ₈ a 470°C por 1h em ampola de vidro.....	124
Figura 56 – Cromatograma da faixa de <i>n</i> -C ₇ a <i>n</i> -C ₈ dos produtos de pirólise do <i>n</i> -C ₈ a 470°C por 1h em ampola de vidro.....	124
Figura 57 – Cromatograma da faixa de <i>n</i> -C ₈ a <i>n</i> -C ₉ dos produtos de pirólise do <i>n</i> -C ₈ a 470°C por 1h em ampola de vidro.....	125
Figura 58 – Cromatograma da faixa de <i>n</i> -C ₉ a <i>n</i> -C ₁₀ dos produtos de pirólise do <i>n</i> -C ₈ a 470°C por 1h em ampola de vidro.....	125
Figura 59 – Cromatogramas obtidos no MSSV-GC-FID para o <i>n</i> -octano pirolisado a 470°C por 1h, na ampola (azul) e no tubo MSSV (vermelho).	126
Figura 60 – Comparação da conversão (em %) dos compostos pirolisados a 490°C individualmente e na mistura.....	128
Figura 61 – Variação da área total do cromatograma com o tempo de pirólise para o <i>n</i> -octano. (± 10 %, n=3).....	130
Figura 62: Intermediários de reações a partir de hidrocarbonetos.....	130
Figura 63 - Porcentagem de metano, benzeno e tolueno, gerados nas pirólises dos compostos a 490°C, no tempo de 3 horas.	138
Figura 64 – Decaimento de primeira ordem ln(1-conversão) <i>versus</i> tempo para a degradação térmica do <i>n</i> -octano, nas temperaturas estudadas, mostrando o desvio padrão, a equação de cada reta e o coeficiente de determinação, r ²	143
Figura 65 - Diagrama de Arrhenius, lnk (s ⁻¹) vs 1/R.T para a degradação térmica do <i>n</i> -octano. R = 0,001987 kcal · K ⁻¹ · mol ⁻¹ e T = Temperatura em K.	144
Figura 66 – Distribuição de energias de ativação para o craqueamento do <i>n</i> -octano. LogA = 14,125 (1,33 x 10 ¹⁴ s ⁻¹)......	145
Figura 67 - Ajuste do modelo aos dados experimentais para o <i>n</i> -octano. Linha azul = modelo e pontos = dados de entrada.....	146

Figura 68 – Comparação entre a extrapolação para a condição geológica de tempo e temperatura feita com a equação de Arrhenius e utilizando o <i>software</i> Geokin, para o <i>n</i> -octano. Taxa de aquecimento de 1°C/Ma.....	147
Figura 69 – Decaimento de primeira ordem $\ln(1\text{-conversão})$ <i>versus</i> tempo para a degradação térmica do 2,3,4-trimetil pentano, nas temperaturas estudadas, mostrando as barras de erro, a equação de cada reta e o coeficiente de determinação, r^2	153
Figura 70 – Diagrama de Arrhenius $\ln k$ <i>versus</i> $1/RT$ para a degradação térmica do 2,3,4-trimetil pentano.....	154
Figura 71 – Distribuição de energias de ativação para a degradação térmica do 2,3,4-trimetil pentano. $\text{Log}A = 15,591 (3,90 \times 10^{15} \text{ s}^{-1})$	155
Figura 72 - Ajuste do modelo aos dados experimentais para o 2,3,4-trimetil pentano.	156
Figura 73 – Comparação entre a extrapolação para a condição geológica de tempo e temperatura feita com a equação de Arrhenius e utilizando o <i>software</i> Geokin, para o 2,3,4-trimetil pentano. Taxa de aquecimento de 1°C/Ma.....	157
Figura 74 – Gráficos de primeira ordem $\ln(1\text{-conversão})$ <i>versus</i> tempo para a degradação térmica do <i>etil</i> -ciclohexano, nas temperaturas estudadas, mostrando as barras de erro, a equação de cada reta e o coeficiente de determinação, r^2	162
Figura 75 – Diagrama de Arrhenius $\ln k$ <i>vs</i> $1/RT$ para a degradação térmica do <i>etil</i> -ciclohexano.....	163
Figura 76 - Distribuição das energias de ativação para o craqueamento do <i>etil</i> -ciclohexano.	164
Figura 77 - Ajuste do modelo aos dados experimentais para o <i>etil</i> -ciclohexano.	164
Figura 78 – Comparação entre a extrapolação para a condição geológica de tempo e temperatura, feita com a equação de Arrhenius e utilizando o <i>software</i> Geokin, para o <i>etil</i> -ciclohexano. Taxa de aquecimento de 1°C/Ma.....	165
Figura 79 - Gráficos de primeira ordem $\ln(1\text{-conversão})$ <i>versus</i> tempo para a degradação térmica do <i>o</i> -xileno, nas temperaturas estudadas, mostrando a equação da reta e o coeficiente de determinação, r^2	168
Figura 80 – Diagrama de Arrhenius $\ln k$ <i>vs</i> $1/RT$ para a degradação térmica do <i>o</i> -xileno. ...	169
Figura 81 – Distribuição das energias de ativação para a egradação térmica do <i>o</i> -xileno. $\text{Log}A = 12,387 (A=2,44 \times 10^{12} \text{ s}^{-1})$	170
Figura 82 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para o <i>o</i> -xileno.....	171

Figura 83 - Comparação entre a extrapolação para a condição geológica de tempo e temperatura, feita com a equação de Arrhenius e utilizando o <i>software</i> Geokin, para o <i>o</i> -xileno. Taxa de aquecimento de 1°C/Ma.	172
Figura 84 – Tempo de meia-vida, em segundos, dos quatro compostos estudados para as temperaturas de 480 e 490°C.....	176
Figura 85 – Extrapolação do craqueamento para as condições geológicas de tempo e temperatura para os quatro compostos estudados, utilizando os parâmetros cinéticos obtidos com os diagramas de Arrhenius. Taxa de aquecimento de 1°C/Ma.....	178
Figura 86: Perfil cromatográfico (GC-FID) de petróleos com diferentes graus de evolução térmica.....	179
Figura 87 – Extrapolação para a temperatura geológica do composto <i>n</i> -C ₁₆ , utilizando dados da literatura.....	180
Figura 88 – Extrapolação para a temperatura geológica de vários compostos da literatura. .	181
Figura 89 – Extrapolação para as condições geológicas para os quatro compostos estudados.	182
Figura 90 – Comparação dos diagramas de Arrhenius obtidos para a degradação do DDB (dodecil benzeno), 9-MPh (9-metil fenantreno) e <i>n</i> -C ₂₅ . [Behar <i>et al.</i> , 2002]	183

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos resultados obtidos na pirólise Rock Eval	37
Tabela 2 – Métodos de calibração para análise quantitativa	51
Tabela 3 – Classificação das reações segundo o tempo de meia-vida, [Wright, 2004].....	58
Tabela 4 – Parâmetros de Arrhenius (energias de ativação e fatores de frequência) de alguns hidrocarbonetos utilizando diferentes métodos.	68
Tabela 5 – Concentração dos compostos selecionados na fração leve de petróleo, em relação ao óleo total	72
Tabela 6 – Reagentes utilizados	73
Tabela 7 – Temperaturas e tempos de pirólise selecionados para craqueamento dos compostos investigados neste estudo	77
Tabela 8 – Programação de temperatura do forno do MSSV-GC-FID.	80
Tabela 9 – Programação de temperatura do forno do MSSV-GC-MS.....	81
Tabela 10 – Quantidade relativa dos compostos gerados na pirólise. Condições: 490°C/3h.	129
Tabela 11 – Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do <i>n</i> -octano após pirólise a 475°C	141
Tabela 12 – Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do <i>n</i> -octano após pirólise a 480°C	142
Tabela 13 – Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do <i>n</i> -octano após pirólise a 490°C	142
Tabela 14 – Constante cinética (<i>k</i>) de 1ª ordem para o <i>n</i> -octano e suas respectivas temperaturas	144
Tabela 15: Distribuição das energias de ativação para a degradação térmica do <i>n</i> -octano....	145
Tabela 16 – Tempo e taxa de transformação do <i>n</i> -octano para uma taxa de aquecimento de 1°C/Min	148
Tabela 17 - Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do <i>2,3,4-trimetil pentano</i> após pirólise a 470°C	150
Tabela 18- Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do <i>2,3,4-trimetil pentano</i> após pirólise a 475°C	151
Tabela 19 – Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do <i>2,3,4-trimetil pentano</i> após pirólise a 480°C	151

Tabela 20 – Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do <i>2,3,4-trimetil pentano</i> após pirólise a 490°C	152
Tabela 21 – Constante cinética (<i>k</i>) para o <i>2,3,4-trimetil pentano</i> e suas respectivas temperaturas	153
Tabela 22: Distribuição das energias de ativação para a degradação térmica do <i>2,4,4-trimetil pentano</i>	154
Tabela 23 – Tempo e taxa de transformação do <i>2,3,4-trimetil pentano</i> para uma taxa de aquecimento de 1°C/Ma, utilizando dados do plot de Arrhenius e do Geokin	158
Tabela 24 – Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do <i>etil-ciclohexano</i> após pirólise a 470°C	159
Tabela 25 - Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do <i>etil-ciclohexano</i> após pirólise a 475°C	160
Tabela 26 - Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do <i>etil-ciclohexano</i> após pirólise a 480°C	160
Tabela 27 - Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do <i>etil-ciclohexano</i> após pirólise a 490°C	161
Tabela 28 – Constante da velocidade (<i>k</i>) para o <i>etil-ciclohexano</i> e suas respectivas temperaturas	162
Tabela 29: Distribuição das energias de ativação para a degradação térmica do <i>etil-ciclohexano</i>	163
Tabela 30 - Tempo e taxa de transformação do <i>etil-ciclohexano</i> para uma taxa de aquecimento de 1°C/Ma, utilizando dados do plot de Arrhenius e do Geokin	166
Tabela 31 - Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do <i>o-xileno</i> após pirólise a 490°C	167
Tabela 32 - Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do <i>o-xileno</i> após pirólise a 520°C	167
Tabela 33 - Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do <i>o-xileno</i> após pirólise a 530°C	168
Tabela 34 – Constante da velocidade (<i>k</i>) para o <i>o-xileno</i> e suas respectivas temperaturas ...	169
Tabela 35: Distribuição das energias de ativação para a degradação térmica do <i>o-xileno</i>	170
Tabela 36 - Tempo e taxa de transformação do <i>o-xileno</i> para uma taxa de aquecimento de 1°C/Ma, utilizando dados do <i>plot</i> de Arrhenius e do Geokin	173
Tabela 37 – Tempos de meia-vida (10 ³ segundos) para os compostos de estudo	175

Tabela 38: Campos de estabilidade calculados através da extrapolação para as condições geológicas.....	183
--	-----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

MSSV – *micro scale sealed vessel*, microtubo de vidro selado.

GC – Cromatografia Gasosa

FID – Detector por ionização em chama

MS – Espectrometria de massas

HC – Hidrocarbonetos

COT – Carbono orgânico total

Py – Pirólise

E_a – Energia de ativação

A_0 = Fator de frequência / Fator pré-exponencial

R – Constante dos gases perfeitos (0,001987 kcal/K.mol)

k – Constante de velocidade de reação

Grau API – Escala do *American Petroleum Institut* para medir densidade realtiva de líquidos

$^{\circ}\text{API} = (141,5 \div \text{densidade da amostra à temperatura de } 60^{\circ}\text{F}) - 131,5$

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	26
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1 GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO	27
3.1.1 <i>Tipos de Matéria Orgânica</i>	28
3.1.2 <i>Classificação do querogênio</i>	30
3.1.3 <i>Estágios de Evolução da Matéria Orgânica</i>	32
3.2 MATUREZAÇÃO ARTIFICIAL	34
3.2.1 <i>Sistemas Abertos</i>	35
3.2.1.1 <i>Pirólise Rock Eval</i>	35
3.2.2 <i>Sistemas Fechados</i>	40
3.3. <i>PIRÓLISE MSSV (MICRO SCALE SEALED VESSEL)</i>	45
3.4 ANÁLISE QUANTITATIVA.....	50
3.5 CINÉTICA QUÍMICA.....	54
3.5.1 <i>Parâmetros de Arrhenius</i>	59
3.5.2 <i>Cinética aplicada a modelos geoquímicos de geração e craqueamento do petróleo</i>	62
4. EXPERIMENTAL	70
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
4.1.1 <i>Escolha dos compostos de estudo</i>	70
4.1.2 <i>Acondicionamento das amostras</i>	74
4.1.3 <i>Pirólise</i>	76
4.1.4 <i>Acoplamento MSSV-GC-FID / MSSV-GC-MS</i>	78
4.1.5 <i>Escolha do solvente para soluções-padrão visando à calibração externa</i>	79
4.1.6 <i>Método Cromatográfico</i>	80
4.1.7 <i>Espectrometria de Massas</i>	81
4.1.8 <i>Software Geokin®</i>	82
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
5.1 PIRÓLISE E QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS INVESTIGADOS	83
5.1.1 <i>Curvas de Calibração para Quantificação dos Compostos por Cromatografia Gasosa</i>	83
5.1.2 <i>n-octano</i>	85
5.1.3 <i>2-metil heptano</i>	95
5.1.4 <i>2,3,4-trimetil pentano</i>	101
5.1.5 <i>etil-ciclohexano</i>	107
5.1.6 <i>m-xileno</i>	112
5.1.7 <i>o-xileno</i>	117

5.1.7 Tentativa de identificação dos compostos gerados durante a pirólise utilizando o método CARBURANE®	120
5.6 INFLUÊNCIA DA MISTURA NA TAXA DE TRANSFORMAÇÃO DOS QUATRO COMPOSTOS	127
5.7 AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS GERADOS NA PIRÓLISE DOS COMPOSTOS ESTUDADOS.....	129
5.2 CINÉTICA	140
5.2.1 Cinética de degradação no n-octano.....	141
5.2.2 Cinética de degradação do 2,3,4-trimetil pentano	150
5.2.3 Cinética de degradação do etil-ciclohexano	159
5.2.4 Cinética de degradação do o-xileno.....	167
5.3 TEMPO DE MEIA-VIDA PARA REAÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM	175
5.4 EXTRAPOLAÇÃO PARA AS CONDIÇÕES GEOLÓGICAS	177
6. CONCLUSÕES	184
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	186
ANEXO I.....	199
ANEXO II	219
ANEXO III.....	245
ANEXO IV	271
ANEXO V.....	283

1 INTRODUÇÃO

Um dos problemas fundamentais em modelagem de sistemas petrolíferos relacionado à Exploração de Petróleo é estimar os limites de tempo e extensão da geração de petróleo em bacias sedimentares. É bem conhecido que o petróleo é gerado a partir da degradação térmica de matéria orgânica sedimentar macromolecular sob soterramento [Philippi, 1965; Welte *et al.*, 1997]. A grande quantidade de reações químicas envolvidas é desconhecida em detalhes, mas essas reações são reconhecidas como sendo praticamente irreversíveis [Tissot & Welte, 1984]. Os componentes orgânicos das rochas sedimentares soterradas estão geralmente muito longe do equilíbrio termodinâmico. Consequentemente, a formação de óleo e gás na natureza é controlada pela cinética das reações químicas, em particular pela cinética não isoterma por causa das mudanças de temperatura como uma função do tempo sob condições geológicas.

Historicamente, a ideia de descrever a maturação da matéria orgânica em termos de cinética química foi desenvolvida na década de 1960 considerando a grande similaridade entre a pirólise de carvão e a carbonização natural [Welte *et al.*, 1997]. Conceitos comparáveis para a formação de petróleo a partir de querogênio foram elaborados posteriormente, nas décadas de 1970 e 1980, e derivados principalmente de uma interpretação cinética dos dados geoquímicos a partir do aumento da maturidade de rochas geradoras [Tissot & Welte, 1984]. Atualmente, todas as tentativas de estabelecer modelos cinéticos para geração de petróleo são essencialmente baseadas nas seguintes premissas:

- A geração de petróleo é resultado de um grande número de reações químicas transformando o querogênio em produtos líquidos e gasosos de baixo peso molecular e em resíduos de elevado grau de condensação.

- Estas reações são governadas pelas leis básicas da cinética química, embora elas tenham sido originalmente desenvolvidas para reações relativamente simples e bem definidas, em fase gasosa e em soluções diluídas.

- A pirólise é realizada em laboratório em temperaturas substancialmente maiores do que aquelas que ocorrem geralmente em condições geológicas, por isso não reproduz, mas, em certa medida, simula o processo de formação de petróleo e fornece parâmetros cinéticos que podem ser incorporados na história geotermal para cálculo do *timing* e da intensidade da geração de petróleo em bacias sedimentares [Welte *et al.*, 1997].

A pressão exerce uma forte influência nas propriedades dos resíduos sólidos, como, por exemplo, na reflectância da vitrinita [Carr & Williamson, 1990; Dieckmann *et al.*, 2000], mas no que se refere à geração de petróleo a partir do querogênio, a temperatura é geralmente considerada como o agente mais importante [Philippi, 1965; Burnham & Singleton, 1983; Michels *et al.*, 1995; Behar & Vandenbroucke, 1996]. Hill & Lewan estudaram o efeito da pressão na geração de petróleo e concluíram que o efeito mais pronunciado da pressão foi na decomposição do betume em óleo. Houve um decréscimo na geração de óleo com o aumento da pressão, provavelmente resultante do domínio das reações de *cross-linking* sobre as reações de craqueamento durante a decomposição térmica do betume para óleo. Uma implicação deste efeito é que em algumas partes de uma bacia sedimentar as condições de tempo-temperatura-pressão podem resultar em geração de óleo ocorrendo em maiores profundidades e tempos mais longos do que aqueles tipicamente preditos por modelos cinéticos [Hill & Lewan, 2007].

Justamente pelo fato da temperatura desempenhar o papel mais importante na geração de petróleo, a pirólise é utilizada em laboratório rotineiramente para simular esse processo. Assume-se que as reações que ocorrem na natureza são praticamente as mesmas que aquelas produzidas na pirólise, apesar da diferença na taxa de aquecimento ser de no mínimo dez ordens de grandeza [Welte *et al.*, 1997].

Os petróleos apresentam um aumento progressivo na razão gás-óleo, densidade API e conteúdo de hidrocarbonetos com o aumento da maturidade térmica [Welte *et al.*, 1997]. A temperatura atual das ocorrências mais profundas de óleo pode variar de 90 a 200°C, dependendo da área e da história geológica em questão, e está relacionada à história do fluxo térmico, ao tipo e estabilidade do óleo, aos fenômenos de migração ou uma combinação destes fatores. Os petróleos são comumente decompostos em gás e pirobetume *via* reações de transferência de hidrogênio, e esta conversão ocorre em sistemas de reações de primeira ordem [Tissot & Welte, 1984; Welte *et al.*, 1997].

Modelos cinéticos de degradação de óleo são comumente utilizados juntamente com modelos de geração de petróleo para ajudar a prever a ocorrência de óleo *versus* gás no tempo e no espaço [Ungerer & Pelet, 1987].

Para a indústria do petróleo, a importância de se obter modelos cinéticos de degradação de óleo confiáveis reside, principalmente, nas diversas implicações econômicas associadas à utilização destes modelos. Estas implicações podem ser sucintamente descritas como segue:

- a Exploração do Petróleo avança para reservatórios cada vez mais profundos, portanto submetidos a temperaturas mais elevadas;

- a viabilidade econômica das acumulações de petróleo descobertas depende não só de seu volume, mas também do tipo de fluido (óleo e/ou gás) e das características permoporosas do reservatório;

- a previsão do tipo de fluido petrolífero em um alvo exploratório pode ser feita por simulações numéricas (modelagem) de sistemas petrolíferos;

- a previsão das condições limites de temperatura para estabilidade de óleo (fase líquida) em alvos exploratórios depende da aquisição de parâmetros cinéticos confiáveis de craqueamento de óleo para gás;

- uma vez adquiridos os parâmetros cinéticos experimentais de craqueamento secundário (óleo para gás), eles podem ser usados para extrapolações em condições geológicas;

- essas extrapolações permitem estimar as condições limites de temperatura (extremos de preservação) ou “piso” da ocorrência de óleo (petróleo na fase líquida).

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é medir os parâmetros cinéticos de craqueamento de compostos presentes nas frações mais leves do óleo para gás, visando identificar as condições geológicas extremas para sua preservação. Para atingir este objetivo, o trabalho foi dividido em etapas, detalhadas a seguir:

1) Desenvolver uma metodologia utilizando a micropirólise em tubo de vidro selado, MSSV (da sigla em inglês *micro-scale sealed vessel*) acoplada à cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (MSSV-GC-FID) para avaliar a degradação térmica de algumas substâncias puras que sabidamente estão presentes no petróleo. Foram selecionadas substâncias representantes de cada classe, todas com oito átomos de carbono: um alcano de cadeia normal (*n*-octano), um alcano ramificado (2-metil-heptano, substituído posteriormente pelo 2,3,4-trimetil pentano), um cíclico (etil-ciclohexano) e um composto aromático (*m*-xileno, substituído posteriormente pelo *o*-xileno). Estes compostos fazem parte da fração mais leve do petróleo em fase líquida e, conseqüentemente, a mais estável e menos suscetível ao craqueamento para gás;

2) Quantificar o decréscimo, em massa, das substâncias pirolisadas, sob condições controladas de tempo e temperatura, utilizando calibração externa;

3) Calcular os parâmetros cinéticos (E_a , energia de ativação e A_0 , fator de frequência) da degradação térmica destes compostos através da equação de Arrhenius;

4) Avaliar qualitativamente os produtos de pirólise através da técnica de MSSV-GC-MS (tubos de vidro selados, acoplado à cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas por impacto de elétrons);

5) Utilizar o programa Geokin[®] para efetuar o cálculo da energia de ativação e fator de frequência, a fim de comparar com os resultados obtidos pelo método de Arrhenius;

6) Extrapolar os parâmetros cinéticos adquiridos para condições geológicas de tempo e temperatura, com o objetivo de investigar os limites da preservação do petróleo em fase líquida em reservatórios.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Geoquímica do Petróleo

Séculos de especulações e experimentações acerca da origem do petróleo resultaram em numerosas hipóteses e teorias. As teorias que pretendem explicar a origem do petróleo podem ser classificadas em inorgânicas e orgânicas.

As teorias inorgânicas atribuem ao petróleo uma origem sem intervenção de organismos vivos de qualquer espécie, sendo um produto da ação da água em carbetos inorgânicos, tais como carbeto de ferro e de alumínio, que estão presentes em abundância na crosta terrestre [Tissot & Welte, 1984].

Já as teorias orgânicas atribuem aos organismos vivos um papel fundamental na produção da matéria prima (matéria orgânica) que, sob a ação do tempo e da temperatura será transformada em petróleo. Atualmente, os geólogos e geoquímicos, em sua maioria, advogam uma origem orgânica para o petróleo. A base da teoria orgânica moderna é o conceito de rocha geradora. Uma rocha geradora é uma rocha sedimentar rica em matéria orgânica que é convertida por processos bacterianos e químicos, durante o soterramento, num polímero complexo, o querogênio. Este processo é acompanhado de remoção de água e compactação dos sedimentos. O querogênio, por sua vez, é convertido em petróleo por craqueamento térmico a maiores profundidades e temperaturas relativamente elevadas. Uma forte razão para aceitar a teoria orgânica está no fato de serem encontradas no petróleo substâncias provenientes de organismos vivos, denominadas fósseis geoquímicos ou biomarcadores, que são moléculas que faziam parte da composição química de plantas ou animais, que sofreram pouca ou nenhuma alteração ao longo da história do soterramento [Tissot & Welte, 1984].

3.1.1 Tipos de Matéria Orgânica

Para que ocorra a formação do querogênio e, conseqüentemente, de petróleo, é necessário que haja preservação da matéria orgânica junto aos sedimentos. As condições favoráveis para deposição dos sedimentos ricos em matéria orgânica são encontradas nas plataformas continentais, em áreas de águas calmas, tais como lagoas, estuários e bacias profundas de circulação restrita onde é possível se estabelecer a estratificação da coluna d'água e o aparecimento de uma zona anóxica [Tissot & Welte, 1984; White, 1998].

A matéria orgânica remanescente nas rochas sedimentares é depositada em ambientes aquáticos e é composta principalmente por particulados do fitoplâncton. A preservação desse material depende do fluxo de matéria orgânica no sedimento, da taxa de acumulação de sedimento, do tamanho da partícula, da profundidade da coluna de água e da disponibilidade de oxigênio. Somente com todas essas condições favoráveis há preservação adequada da matéria orgânica que, com o soterramento sedimentar, formará o querogênio [Senftle *et al.*, 1993; Magoon & Dow, 1994; White, 1998].

O querogênio é definido como matéria orgânica sedimentar que é insolúvel em água, álcalis, ácidos não oxidantes e solventes orgânicos. Geralmente é acompanhado de uma pequena fração de matéria orgânica solúvel em solventes orgânicos, chamada de betume [Teichmüller. & Durand, 1983; Whelan & Thompson-Rizer, 1993].

Um exame microscópico do querogênio revela que ele consiste de restos de plantas, material amorfo e raramente restos de animais. Os constituintes identificáveis microscopicamente são chamados **macerais**. Eles podem ser divididos em quatro grupos, a saber: **Inertinita**, **Vitrinita**, **Exinita** e **Liptinita**. Esses grupos diferem tanto na sua composição quanto na sua origem [Teichmüller. & Durand, 1983; Senftle *et al.*, 1993; Magoon & Dow, 1994; Tyson, 1995; White, 1998; Taylor *et al.*, 1998].

O grupo da **inertinita** consiste dos remanescentes formados pela oxidação rápida sob condições aeróbicas. Pode incluir remanescentes carbonificados de tecidos lenhosos, fungos, esporos, cutículas, resinas ou algas. A inertinita possui baixas razões atômicas de

hidrogênio/carbono (H/C) e oxigênio/carbono (O/C) e, como seu nome sugere, é relativamente inerte.

O grupo da **vitritina** é composto basicamente por tecidos lenhosos preservados. É o produto da carbonificação de substâncias húmicas e da lignina de vegetais superiores.

Um importante parâmetro para avaliar a maturação da matéria orgânica é a **Reflectância da Vitritina (Ro)**, que é determinada comparando-se a fração de luz incidente refletida por uma superfície polida deste maceral com um padrão calibrado, utilizando um microscópio de luz refletida. Mede-se a reflectância em vitritinas, pois estas apresentam respostas proporcionais à maturação, enquanto em outros tipos de macerais da matéria orgânica (exinita ou inertinita), a resposta da reflectância não apresenta esta proporcionalidade. A alteração química que ocasiona a variação da reflectância é irreversível, pois sua reflectância é a consequência da maior temperatura experimentada durante sua existência.

Os valores de Ro vão de 0,2%, em matéria orgânica de sedimentos recentes, a 4% ou mais, em querogênios senis. No estágio de geração de óleo, ou também chamada “janela de óleo”, a Ro é tipicamente na faixa de 0,6 a 1,3%. Portanto, para os valores abaixo de 0,6% e acima de 1,3% ocorrem as zonas imatura e senil, respectivamente.

A **exinita** inclui material rico em lipídeos derivado da cutícula de folhas, esporos, pólen, algas, plantas cerosas, resinas, gorduras e óleos.

O quarto grupo, a **liptinita**, é, em muitos aspectos, similar à exinita, mas enquanto a exinita tem forma reconhecível, as liptinitas são corpos amorfos. Liptinitas são derivados de algas e geralmente têm razão H/C maior que as exinitas.

Esses quatro grupos de macerais reagem diferentemente ao aquecimento: a vitritina produz um resíduo de carbono fundido, inertinitas não apresentam mudanças visíveis e as exinitas e liptinitas transformam-se em gás e carvão [Senftle *et al.*, 1993; Magoon & Dow, 1994; White, 1998].

3.1.2 Classificação do querogênio

O querogênio é geralmente classificado em três grupos, baseado nas razões atômicas de H/C e O/C [Tissot & Welte, 1984; Behar & Vandenbroucke, 1987; Magoon & Dow, 1994].

Tipo I: querogênio com alta razão H/C ($\geq 1,5$) e baixa razão O/C ($< 0,1$). É rico em lipídeos, especialmente cadeias alifáticas longas e tem alto potencial gerador de petróleo. A matéria orgânica é derivada principalmente de algas e bactérias.

Tipo II: é o tipo de querogênio mais comum, possui razões H/C e O/C intermediárias, $\sim 1,25$ e $< 0,2$, respectivamente. Deriva principalmente de plâncton e bactérias depositados em ambientes marinhos (vegetais superiores também podem contribuir). Devido à sua origem marinha, geralmente é rico em enxofre. O conteúdo de lipídeos e o potencial gerador são ligeiramente inferiores aos do querogênio do Tipo I.

Tipo III: possui baixa razão H/C ($< 1,0$) e alta razão O/C ($< 0,3$). É rico em aromáticos e pobre em estruturas alifáticas. É formado principalmente de vegetais terrestres superiores. Seu potencial gerador de óleo é baixo, mas pode ser uma fonte de gás (particularmente metano).

Como pode ser observado na **Figura 1**, o querogênio Tipo I é relacionado aos macerais do grupo da liptinita, o Tipo II ao da exinita e o Tipo III ao grupo da vitrinita.

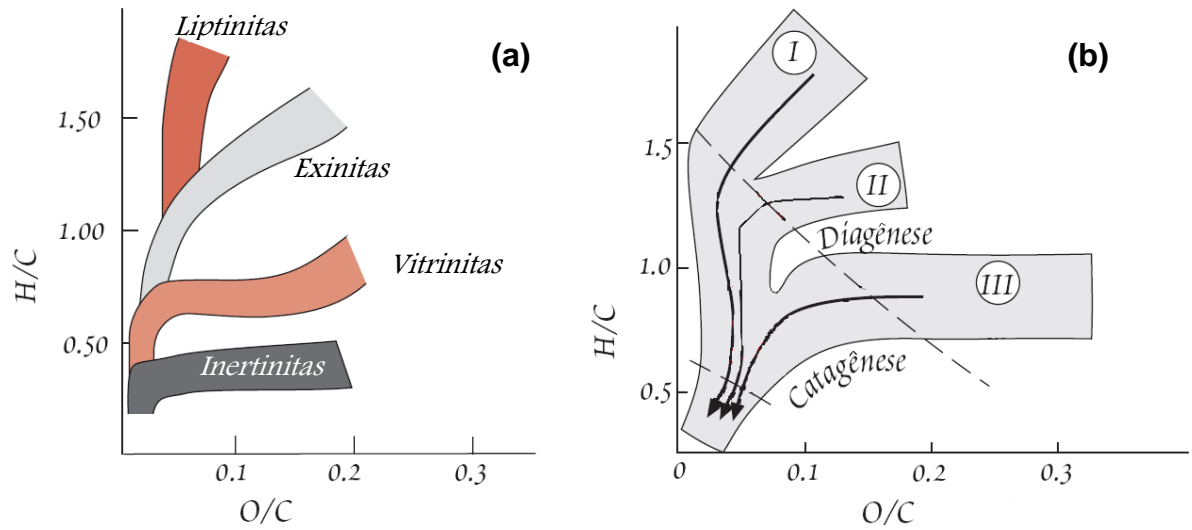


Figura 1 – Diagramas Van Krevelen (razões atômicas H/C versus O/C), (a) Diferença composicional entre os grupos de macerais do querogênio, e (b) Tipos de querogênio, I, II e III. Modificado de [Tissot & Welte, 1984].

3.1.3 Estágios de Evolução da Matéria Orgânica

As transformações físico-químicas da matéria orgânica durante a história geológica das bacias sedimentares não podem ser consideradas como um processo isolado. Elas são controladas pelos mesmos fatores principais que também determinam as variações de composição da fase inorgânica sólida e da água intersticial dos sedimentos: atividade biológica nos primeiros estágios, depois temperatura e pressão. Além disso, podem ocorrer interações orgânicas-inorgânicas nos diferentes estágios da evolução dos sedimentos [White, 1998].

Um esquema geral da evolução da matéria orgânica a partir do tempo de deposição, expresso pela profundidade, é mostrado na **Figura 2**.

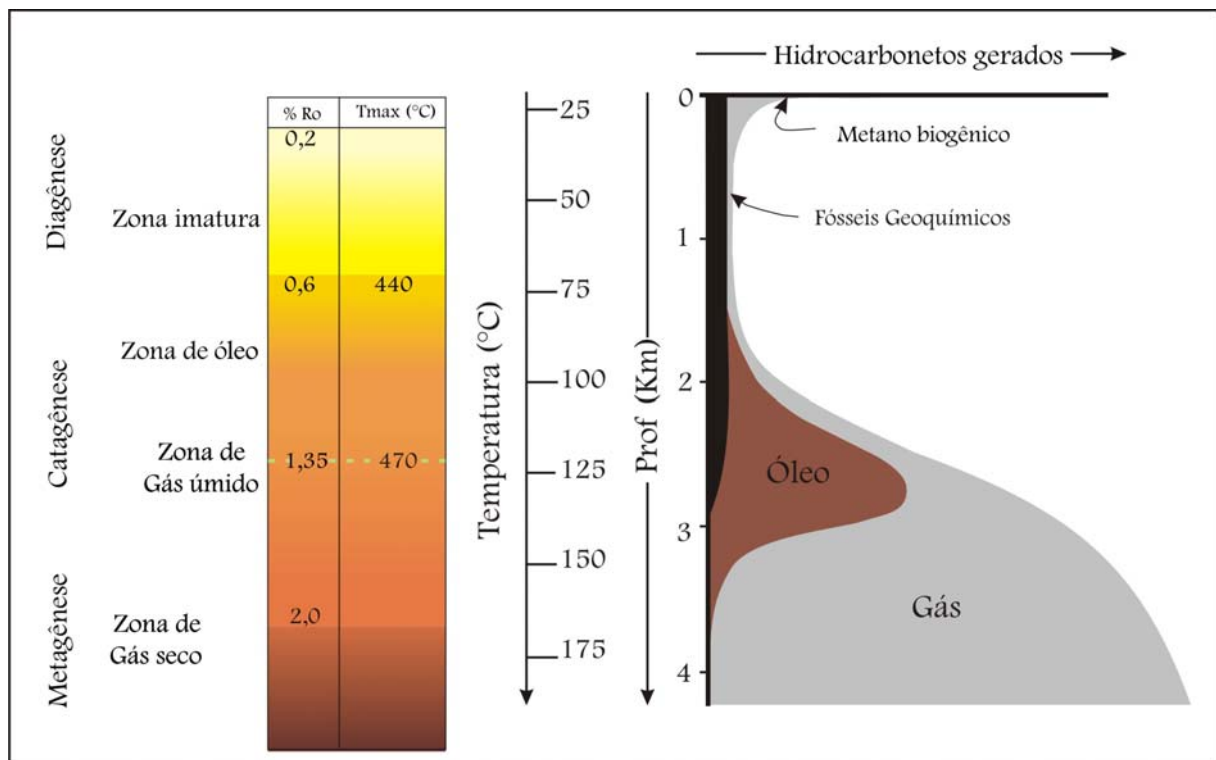


Figura 2 – Esquema geral para geração de hidrocarbonetos em função da profundidade e da temperatura. As escalas de temperatura e profundidade assumem um gradiente geotérmico de 40°C por km. Modificado de [Tissot & Welte, 1984].

Os três estágios principais da maturação térmica da matéria orgânica nos sedimentos são **Diagênese**, **Catagênese** e **Metagênese**, detalhados a seguir [Tissot & Welte, 1984; Magoon & Dow, 1994].

1. A **Diagênese** orgânica ocorre em um intervalo de profundidade da ordem de centenas a alguns milhares de metros. No intervalo diagenético, o aumento da temperatura e da pressão é pequeno e as transformações da matéria orgânica sedimentar ocorrem sob condições brandas.

A diagênese se inicia nos sedimentos recém depositados onde a atividade microbiana é o principal agente de transformação. Rearranjos químicos como policondensação e insolubilização ocorrem nestas pequenas profundidades. No final da diagênese, a matéria orgânica consiste principalmente de querogênio. O hidrocarboneto mais importante gerado durante a diagênese é o metano biogênico.

2. A deposição consecutiva de sedimentos resulta em soterramento das camadas anteriores, a profundidades que podem alcançar vários quilômetros, em bacias sedimentares. Isto acarreta um aumento considerável da temperatura e da pressão. A tectônica também pode contribuir para este acréscimo. Para este estágio da evolução térmica da matéria orgânica dá-se o nome de **Catagênese**. A temperatura varia de 50 a 150°C e a pressão pode variar de 300 a 1500 bar. Neste estágio ocorre a degradação térmica do querogênio, que é responsável pela geração da maioria dos hidrocarbonetos, isto é, óleo e gás.

3. A **Metagênese** é o último estágio de evolução térmica da matéria orgânica. Este estágio só é alcançado em grandes profundidades. As temperaturas ficam acima de 150-175°C e a pressão também chega a valores mais elevados. Além disso, as rochas podem ser mais eficientemente influenciadas por fontes térmicas como, por exemplo, magma e hidrotermalismo. Os produtos formados a partir da matéria orgânica são metano e, finalmente, grafite.

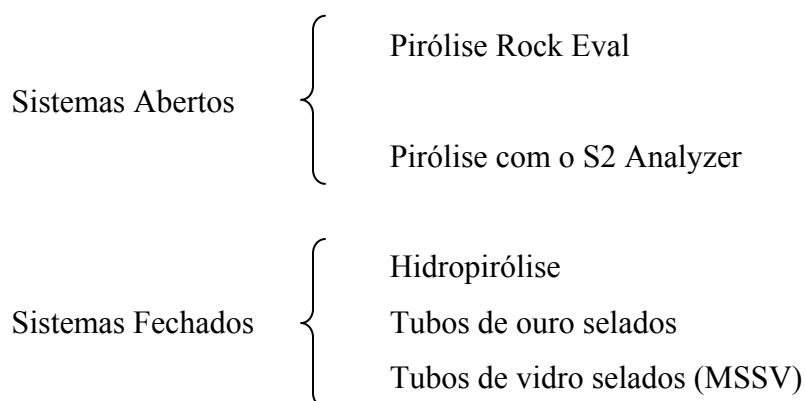
3.2 Maturação Artificial

O processo de maturação de matéria orgânica tem sido exaustivamente estudado na área de exploração de petróleo. O principal objetivo é definir os diferentes mecanismos envolvidos durante a transformação da matéria orgânica sob condições de gradientes geotérmicos. Sendo assim, a maturação artificial de matéria orgânica é de fundamental relevância para Geoquímica Orgânica, porque pode fornecer informações úteis para estudos de modelagem de geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos.

A pirólise pode ser definida como a decomposição da matéria orgânica por aquecimento na ausência de oxigênio. Ela simula, em laboratório, o processo de geração de petróleo que ocorre na natureza e tem por finalidade estudar geoquimicamente a origem do petróleo, pois fornece informações sobre a qualidade da matéria orgânica e seu comportamento cinético [Espitalié *et al.*, 1986].

Já existem vários processos descritos na literatura para maturação artificial de rochas com elevado potencial gerador para posterior análise geoquímica dos subprodutos gerados [Espitalié *et al.*, 1987, Behar *et al.*, 1997, Cramer *et al.*, 1998, Behar *et al.*, 2002].

A pirólise pode ser realizada de diferentes maneiras, de acordo com o objetivo. A seguir são detalhados os principais tipos, divididos em dois grandes grupos: Sistemas Abertos e Sistemas Fechados.



3.2.1 Sistemas Abertos

A principal característica dos sistemas abertos de pirólise é que os produtos vão sendo removidos do contato com os reagentes na medida em que são gerados. O aquecimento da amostra é realizado sempre na presença de um fluxo de gás inerte, que carrega os produtos até o detector ou a um sistema de coleta dos mesmos.

3.2.1.1 Pirólise Rock Eval

Na pirólise Rock Eval [Espitalié *et al.*, 1977; Espitalié *et al.*, 1985; Espitalié *et al.*, 1986; Peters, 1986; Cramer *et al.*, 1998; Behar *et al.*, 2002], a amostra é colocada em um cadinho e aquecida progressivamente até 650°C, em atmosfera inerte, utilizando uma programação especial de temperatura. Durante a análise, os hidrocarbonetos livres ou adsorvidos, presentes na rocha, são volatilizados em uma temperatura moderada, 300 °C. A quantidade de hidrocarbonetos é medida com um detector de ionização em chama (*FID – flame ionization detector*) e identificada como um pico denominado S1. A seguir, o querogênio presente na amostra é pirolisado até 650°C a 25°C/min, gerando petróleo (identificado como pico S2), CO₂ e água. O CO₂ gerado até 400°C é identificado utilizando um detector de infravermelho, como pico S3. Um programa de temperatura adequado permite uma boa separação dos picos S1 e S2 no detector FID. Porém, a medida do S3 é limitada a uma janela de temperatura conveniente (até 400°C) a fim de incluir o principal estágio de geração de CO₂ a partir do querogênio e evitar outras fontes de CO₂, tais como decomposição de carbonatos, particularmente da siderita, que é o carbonato mais lábil. Um quarto parâmetro é a temperatura T_{max} correspondente ao máximo de geração de petróleo durante a pirólise. Este valor é utilizado para avaliação do estágio de maturação da matéria orgânica. Na **Figura 3** é mostrado o ciclo de análise e o registro correspondente.

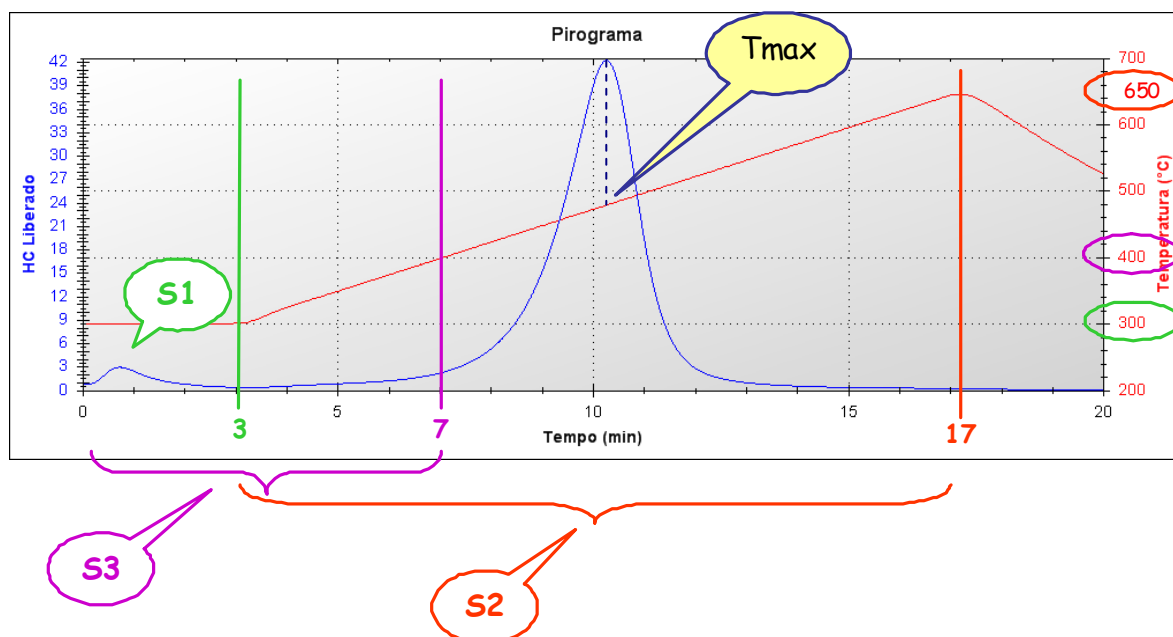


Figura 3 – Registro de uma análise de rocha no equipamento Rock Eval.

S1 = hidrocarbonetos livres, tempo 3 minutos e temperatura de 300°C; (mg HC/g rocha).

S2 = potencial gerador, tempo de 3 a 17 min e temperatura de 300 a 650 °C. Taxa de aquecimento 25 °C/min; (mg HC/g rocha)

S3 = teor de CO₂, tempo 7 minutos e temperatura de 300 a 400 °C. Taxa de aquecimento 25 °C/min; (mg CO₂/g rocha). Não ilustrado na Figura;

Tmax = temperatura em °C determinada no pico de geração.

Na **Tabela 1** estão listados os resultados obtidos no Rock Eval e uma breve explicação do que eles representam.

Tabela 1 – Resumo dos resultados obtidos na pirólise Rock Eval

Pico	Significado	Observação
S1 mg HC's / g rocha	Hidrocarbonetos livres ou adsorvidos presentes na amostra antes da análise	Pode ser chamado de fase residual de hidrocarbonetos. Quando o S1 é grande relativamente ao S2, deve-se suspeitar de fontes alternativas de HC's, tais como migração ou contaminação.
S2 mg HC's / g rocha	Concentração em m/m de petróleo formado durante a pirólise da amostra	Utilizado para estimar o potencial gerador, original ou residual, de petróleo da amostra.
S3 mg CO ₂ / g rocha	Teor de CO ₂ produzido durante a quebra térmica do querogênio	Mais importante em querogênios do tipo III.

De posse desses valores e do teor de carbono orgânico total (COT), são calculados vários índices importantes nas interpretações geológicas. Os principais índices calculados são:

IH – Índice de Hidrogênio, mg HC/g COT (indica tipo de matéria orgânica)

$$IH = \frac{S_2}{COT} 100 \quad (1)$$

IO – Índice de Oxigênio, mg CO₂/g COT (indica tipo de matéria orgânica)

$$IO = \frac{S_3}{COT} 100 \quad (2)$$

IP – Índice de Produção (indica maturação, razão de transformação, migração de petróleo ou contaminação)

$$IP = \frac{S_1}{(S_1 + S_2)} \quad (3)$$

Tradicionalmente, o valor de S2 medido pelo Rock Eval é utilizado pelos geoquímicos para estimar o potencial de geração de petróleo de uma rocha geradora.

3.2.1.2 Pirólise composicional (Py-GC, Py-GC-MS, S2 Analyzer)

Existem dois tipos principais de pirolisadores utilizados com a finalidade de determinar a composição dos produtos nela gerados [Larter & Horsfield, 1993]:

- Pirolisadores com filamento, resistiva ou indutivamente aquecidos, com pirólise isotérmica de sub-miligramas de amostra, em temperaturas de 600 a 800 °C por alguns segundos. A quantificação é feita utilizando um padrão interno de base polimérica.

- Fornos pirolisadores com capacidade para grandes quantidades de amostra, isotérmicos ou, mais comumente, sob condições programadas de temperatura cobrindo uma faixa de 300 a 800 °C, com taxas de aquecimento geralmente similares às usadas no equipamento Rock Eval (cerca de 25°C/min). A quantificação é facilitada devido à massa de amostra (mg), que pode ser facilmente pesada. Podem ser utilizados para quantificação tanto o método do padrão externo como o interno.

Os resultados de ambos os sistemas podem ser qualitativa e quantitativamente comparáveis.

A pirólise-GC (Py-GC) é uma técnica muito utilizada quando se deseja prever a composição, e não somente a quantidade, do óleo gerado através do aquecimento de uma rocha geradora. Outras aplicações são: no estudo de craqueamento secundário de petróleos e na utilização dos asfaltenos do petróleo, quando não é possível se obter amostras representativas de rochas geradoras [Lewan, 1993, Philp, 1993, Larter & Horsfield, 1993].

A pirólise acoplada à cromatografia gasosa com detector por espectrometria de massas (Py-GC-MS) é uma técnica adequada para identificação de um grande número de componentes no querogênio pirolisado, incluindo os hidrocarbonetos leves gasosos, gases inorgânicos, HCs alquil-aromáticos e alifáticos, fenóis, ácidos e outros compostos heterocíclicos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio (compostos NSO).

Dependendo da aromaticidade dos querogênios (em função do tipo da rocha geradora e do nível de maturação), as proporções desses diferentes componentes nos pirolisados mudam sistematicamente. Para querogênios altamente aromáticos (querogênios ricos em

vitritina e inertinita), os pirolisados serão relativamente ricos em compostos aromáticos, tais como fenóis e hidrocarbonetos alquil-aromáticos. Já para querogênios ricos em hidrogênio e carbono alifático (querogênios ricos em liptinita), os produtos pirolisados são relativamente ricos em hidrocarbonetos alifáticos.

Outra maneira de analisar os produtos provenientes de uma pirólise é utilizando o equipamento *S2 Analyzer*. Este equipamento é composto de um mini-forno cilíndrico revestido de ouro, que é um material inerte e com alta resistência térmica, no qual são inseridos cerca de 20 mg de amostra de querogênio isolado. A pirólise é realizada de 200°C até a temperatura desejada, com uma taxa de aquecimento de 15°C/min e com um fluxo constante de argônio de 11 mL/min. Além de manter a atmosfera inerte, este fluxo permite que os produtos gerados sejam enviados a um frasco coletor, que é mantido constantemente refrigerado com nitrogênio líquido para a condensação dos pirolisados. Estes produtos gerados são então analisados (com as técnicas que se deseja) a fim de determinar sua composição [Behar *et al.*, 1991; Coutinho, 2008].

3.2.2 Sistemas Fechados

Nos sistemas fechados, como o próprio nome sugere, não há a remoção dos produtos durante o processo de pirólise. Portanto, os produtos permanecem em contato com os reagentes até o final do processo.

3.2.2.1 Hidropirólise (Autoclaves)

Experimentos hidrotérmicos envolvem o aquecimento de amostras na presença de água, independentemente da forma em que ela ocorre, vapor, líquida ou fase fluida (fluido supercrítico).

A hidropirólise é um tipo de experimento hidrotérmico no qual as amostras são aquecidas em contato com água no estado líquido, e não em contato com vapor de água ou fluido supercrítico. A exclusão dessas outras fases aquosas da definição de hidropirólise é baseada na ausência dessas fases sob condições normais de diagênese e suas diferentes reatividades químicas quando comparadas à água no estado líquido. Esse experimento é realizado em condições específicas de massa de amostra, massa de água adicionada, volume do reator e temperatura de reação, para garantir a fase líquida da água durante o aquecimento [Lewan, 1983; Lewan, 1993; Lewan, 1997; Rondón, 2007].

Esta técnica hidrotérmica permite a simulação em laboratório dos processos geológicos de geração e expulsão de óleo e gás a partir da matéria orgânica dispersa em amostras de rochas geradoras, querogênio concentrado, carvões e asfaltenos, possibilitando uma maior compreensão dos fatores que afetam esses processos geológicos através de produtos obtidos na escala não geológica.

Se forem empregadas condições adequadas de tempo e temperatura, será gerado e expelido da rocha um óleo fluido similar em composição ao petróleo natural. O óleo expelido

se acumula na superfície da água, onde pode ser quantitativamente coletado no final do experimento.

Através da simulação da geração de petróleo por hidropirólise, podem ser definidos quatro estágios: (1) geração pré-óleo, (2) geração de óleo incipiente, (3) geração de óleo primário e (4) geração pós-óleo. Geração pré-óleo representa um estágio termicamente imaturo no qual a matéria orgânica ocorre predominantemente como um querogênio sólido insolúvel disperso na matriz de rocha. A geração de óleo incipiente inicia quando a temperatura alcança valores suficientes para iniciar a decomposição do querogênio em betume solúvel, que é enriquecido em hidrocarbonetos de alto peso molecular e em compostos heteroatômicos. Com um acréscimo ainda maior da temperatura, inicia-se a geração de óleo primário, com a decomposição parcial do betume em óleo líquido, o qual é enriquecido em hidrocarbonetos saturados. O aumento do volume gerado resulta na expulsão do óleo da rocha impregnada por betume. A geração pós-óleo tem início quando a geração de óleo cessa. Como a temperatura continua a crescer, o betume gera gás e condensa como um pirobetume insolúvel [Lewan, 1993].

Embora o papel específico da água ainda precise ser elucidado, a presença de água parece ser um fator importante na simulação da geração de petróleo em laboratório. [Lewan, 1997, Lewan & Ruble, 2002] estudaram a influência da água em diferentes experimentos de hidropirólise de rochas geradoras. Eles observaram diferenças significativas nos produtos gerados em temperaturas acima de 330°C na presença e na ausência de água no estado líquido. Essas diferenças podem ser explicadas pela água ser uma fonte exógena de hidrogênio, a qual reduz a taxa de decomposição térmica, promove o craqueamento térmico e inibe as reações de ligação cruzada (*cross linking*) (**Figura 4**).

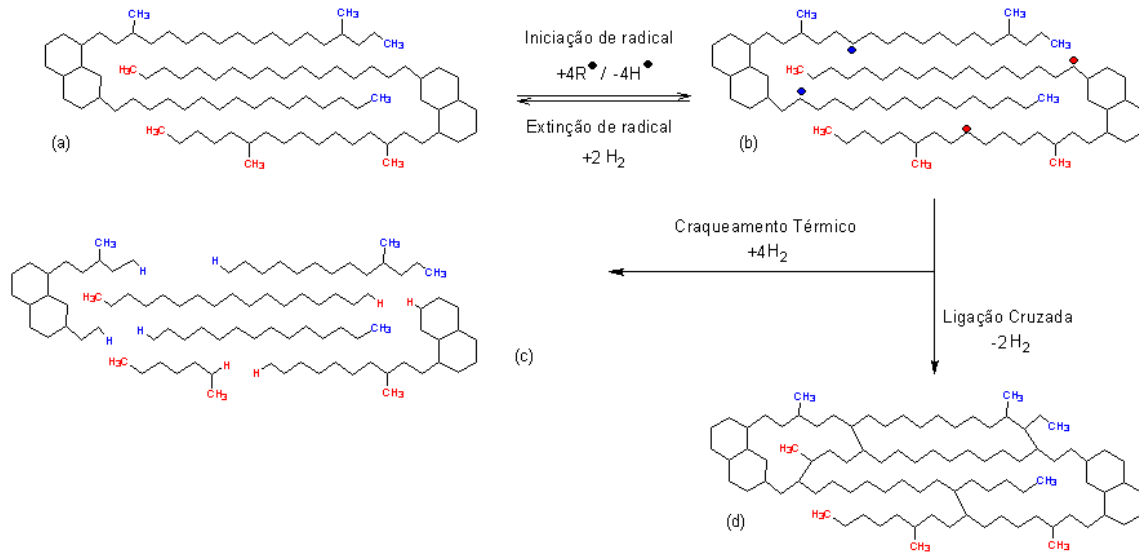


Figura 4 – (a) Esquema geral de reação para uma molécula de betume hipotética; (b) Molécula no estado de transição, que pode reagir com moléculas de hidrogênio disponíveis para a formação da molécula de betume original (a). Em condições de craqueamento térmico, os radicais livres da molécula (b) formam os hidrocarbonetos de baixa massa molecular (c). Em condições de *cross linking* formam-se moléculas cíclicas e insolúveis (d) entre os radicais livres e as moléculas de carbono adjacentes. Modificado de [Lewan, 1997].

A ação da água como fonte de hidrogênio também é essencial na geração e expulsão de um óleo enriquecido em hidrocarbonetos saturados, similar ao petróleo cru natural. Isto foi demonstrado comparando-se experimentos com e sem água e, para verificar se o papel da água se restringe a um meio líquido por onde o óleo expulso é transferido, a água foi substituída por uma liga líquida de gálio-índio (Ga-In). Esta liga foi escolhida por ter as características mais próximas da água, como ponto de fusão menor que a temperatura ambiente, baixa solubilidade dos hidrocarbonetos, densidade igual ou maior do que 1,0 g/cm³ e temperatura supercrítica maior do que 330°C. Não foi verificada a presença de óleo expulso neste experimento com Ga-In, o mesmo que ocorreu na pirólise anidra. O betume gerado parece não sofrer influência da presença de água, uma vez que os rendimentos obtidos foram praticamente os mesmos nos três casos, com e sem água e na presença da liga Ga-In.

3.2.2.2 Tubos de Ouro Selados

Monthioux e colaboradores e Landais & Monthioux observaram que experimentos de maturação artificial, utilizando uma série de amostras de carvão do Delta Mahakam (Indonésia), em sistemas altamente confinados, fornecem resultados satisfatórios para simulação da evolução natural [Monthioux *et al.*, 1985, Landais & Monthioux, 1988]. Sistemas confinados favorecem a manutenção da pressão provocada pela liberação de produtos, e diminuição de volume morto. Nestes trabalhos, eles utilizaram uma autoclave onde foi colocado um tubo de ouro selado, de 50 mm de comprimento e 6 mm de diâmetro (**Figura 5**), contendo aproximadamente 150 mg de amostra pulverizada.

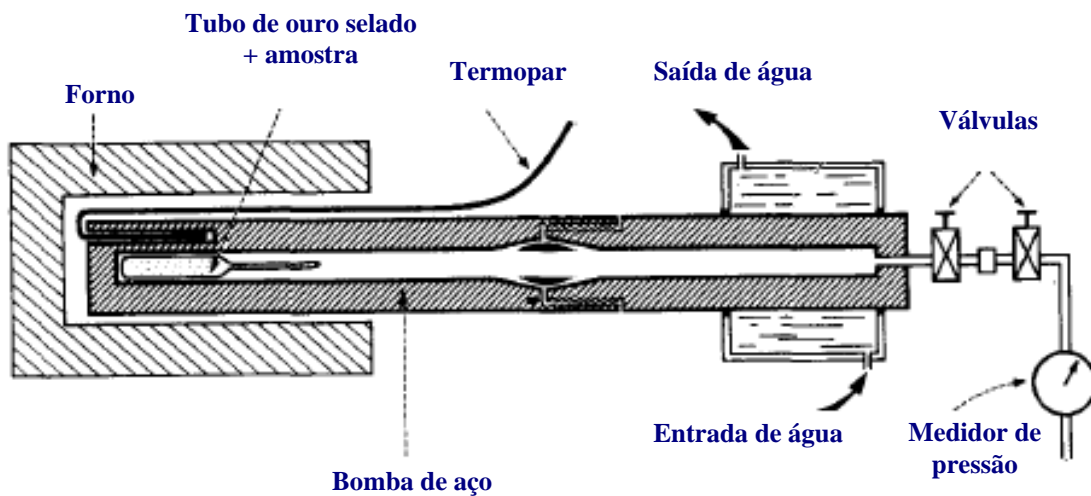


Figura 5 – Sistema de autoclave para pirólise em tubo de ouro selado. Modificado de [Landais & Monthioux, 1988].

As pressões de trabalho variaram entre 0,5 - 4 kbar, isto é, equivalente ou maior que pressões encontradas na natureza. A grande vantagem da utilização do tubo de ouro está associada à sua maleabilidade, que garante uma distribuição apropriada de calor e pressão, muito aproximada das condições da autoclave.

3.2.2.3 Tubos de Vidro Selados (MSSV- *Micro Scale Sealed Vessel*)

A técnica de pirólise em micro-escala utilizando tubo MSSV já vem sendo estudada desde o final dos anos 80 e é uma técnica de pirólise branda, quando comparada às demais, uma vez que minimiza a formação de compostos secundários provenientes de processos de oxidação [Horsfield *et al.*, 1989].

Na técnica de pirólise MSSV, tubos de vidro são utilizados como reator. Os tubos possuem volume interno de 30 - 40 μL , são selados em uma das extremidades e possuem um dobramento de cerca de 20° para permitir que sejam quebrados com maior facilidade (**Figura 6**). Após empacotamento com material de interesse, esses tubos são selados e aquecidos em forno apropriado para realizar a pirólise em meio fechado. O material pirolisado pode ser analisado diretamente em equipamentos com câmara de termovaporização denominada Pirólise-GC[®], que podem ter interface com diferentes detectores como: espectrômetro de massas, ionização em chama ou até mesmo combustão-espectrômetro de massas (C-MS).

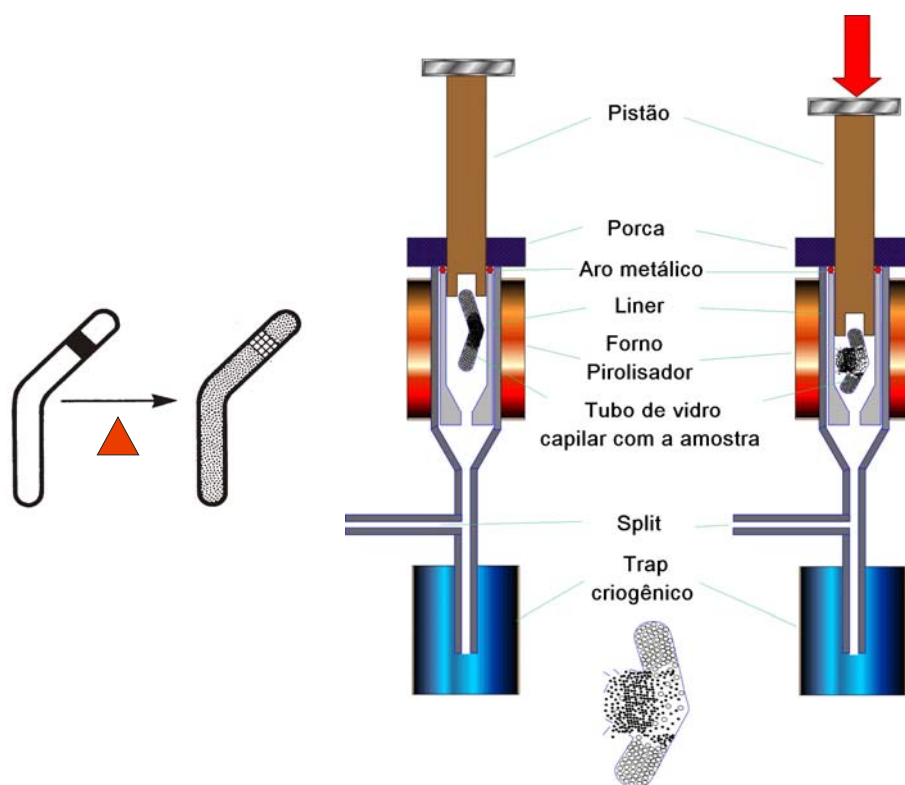


Figura 6 – Tubos MSSV e sistema de quebra para liberação e análise dos produtos gerados.

(Cedido por Hall Analytical Laboratories Ltd.)

3.3. Pirólise MSSV (*Micro Scale Sealed Vessel*)

A técnica de simulação da maturação em micro-escala utilizando um tubo de vidro selado, MSSV (da sigla em inglês *micro-scale sealed vessel*) foi desenvolvida em 1989 por Horsfield e colaboradores [Horsfield *et al.*, 1989]. Originalmente, a metodologia analítica e as condições experimentais foram desenvolvidas especificamente para querogênios isolados, carvões e asfaltenos. Ela é similar à hidropirólise e à pirólise em meio fechado, onde os produtos gerados são semelhantes ao petróleo. A técnica deve ser vista como mais uma possibilidade, não visando substituir os outros métodos de simulação, e consiste de dois passos sequenciais, a simulação da maturação e a cromatografia gasosa. Os detalhes estão descritos no item 3.2.2.3.

Ao longo dos anos, a utilização da pirólise MSSV foi sendo ampliada. [Horsfield, 1990] utilizou-a para avaliar o tipo de querogênio conforme a qualidade, heterogeneidade composicional e labilidade térmica da matéria orgânica.

A pirólise MSSV foi utilizada para avaliar a decomposição de querogênios (folhelho Posidonia, Tipo II, proveniente da Alemanha e o folhelho norte-americano Green River, Tipo I) em compostos voláteis. O folhelho Posidonia teve uma conversão entre 10 e 90%, enquanto o folhelho Green River somente converteu-se de 3 a 60%, quando submetidos às mesmas condições de tempo e temperatura de pirólise. Estes resultados foram consistentes com os da literatura que, utilizando um sistema de pirólise em meio aberto, mostram que os querogênios com predomínio de matéria orgânica Tipo II são mais lábeis que os do Tipo I [Horsfield & Dueppenbecker, 1991].

Também foi utilizada para calcular a cinética de geração de petróleo e comparar com a cinética obtida na pirólise em meio aberto. A amostra utilizada foi o folhelho Posidonia. Para o meio fechado, foi utilizado o querogênio isolado, enquanto para o meio aberto foi usada a rocha previamente extraída. As amostras foram aquecidas na faixa de temperatura de 20 a 650°C em três diferentes taxas de aquecimento: 0,1, 0,7 e 5,0 °C/min. A análise da cinética de geração de petróleo nos sistemas fechado e aberto resultou em fatores pré-exponenciais (A) idênticos e uma distribuição de energias de ativação (Ea) similar. Enquanto a pirólise em meio aberto pode superestimar o potencial genético das rochas geradoras, as faixas de temperatura

preditas de formação de óleo e gás, sob condições geológicas de aquecimento, não são afetadas pela natureza do método, fechado ou aberto, usado na calibração do modelo cinético [Schenk & Horsfield, 1993].

Mycke e colaboradores utilizaram a pirólise MSSV para estudar a composição isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) de hidrocarbonetos individuais gerados a partir de compostos orgânicos de alto peso molecular. Foram estudados quatro tipos de materiais: óleos e seus respectivos asfaltenos precipitados; sedimentos pré-extraídos (querogênios Tipo II); carvões pré-extraídos (querogênios Tipo III); e material húmico dissolvido proveniente de rios. Foi encontrada uma relação entre a composição isotópica do CO_2 liberado no MSSV e os *n*-alcanos produzidos a partir de asfaltenos, que tem potencial para diferenciação entre ambientes deposicionais de rochas geradoras clásticas e carbonáticas e o seu óleo correspondente. A composição isotópica do CO_2 *versus* a do CH_4 permite a classificação dos tipos de querogênio a partir de materiais gerados por degradação térmica [Mycke *et al.*, 1994].

Dieckmann e colaboradores utilizaram o MSSV para calcular a cinética de geração de produtos a partir da pirólise de querogênio para prever a taxa e o *timing* de geração de petróleo da Formação Duvernay em bacias sedimentares (Canadá). Com esta técnica, é possível prever a composição do petróleo, não apenas a quantidade gerada. O objetivo do trabalho foi prever a composição do petróleo e comparar os mecanismos naturais com os do laboratório, utilizando modelos de reações paralelas simples. Foi observado que, para qualquer taxa de aquecimento, a aromaticidade inicia alta nas baixas temperaturas, decrescendo durante a geração de *n*-alcanos e então aumentando novamente quando os *n*-alcanos são craqueados a gás nas altas temperaturas. As mudanças naturais na composição com a maturação são comparáveis às mudanças nos pirolisados, nos quais a aromaticidade primeiro decresce e depois aumenta [Dieckmann *et al.*, 2000].

Waterman e colaboradores utilizaram o MSSV para realizar uma dessorção térmica de material particulado do ar para quantificação de HPA's. O método consiste no acoplamento MSSV-TD-GC-MS. Com esta técnica, é possível quantificar os HPA's utilizando uma pequena quantidade de amostra (1,0 a 5,0 mg), com a vantagem de não utilizar solventes para extração, nem utilizar procedimentos de *clean up*, reduzindo significativamente o tempo de análise. Os sistemas de dessorção aberto e fechado foram comparados e observou-se que se deve ter cuidado na utilização de sistemas fechados, pois pode ocorrer decomposição térmica

de alguns componentes. A técnica mostrou-se linear e com boa reprodutibilidade para uma série de 10 *n*-alcanos e 10 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos [Waterman *et al.*, 2001].

Outra aplicação do MSSV foi no estudo da geração de gás em bacias sedimentares do Mar do Norte Norueguês [Erdmann & Horsfield, 2006]. A geração de gás em bacias sedimentares profundas é geralmente associada ao craqueamento primário de pequenos grupos alquil provenientes do querogênio maturo ou do craqueamento secundário do petróleo. Este trabalho mostrou que reações de recombinação têm um papel importante no controle e na velocidade da geração de gás em rochas geradoras que contêm misturas de matéria orgânica terrígena e marinha. Estas reações ocorrem em níveis brandos de maturação, resultando na formação de um betume termicamente estável, que é a principal fonte de metano em maturidades elevadas. Para esse estudo, foi utilizado o MSSV não isotérmico, comparado com a pirólise em meio aberto (Py-GC), também não isotérmica. Na **Figura 7**, pode-se observar que na temperatura do máximo de geração de C₆₊, os produtos formados na pirólise MSSV começam a ser craqueados (craqueamento secundário), enquanto na pirólise em meio aberto isto não é observado.

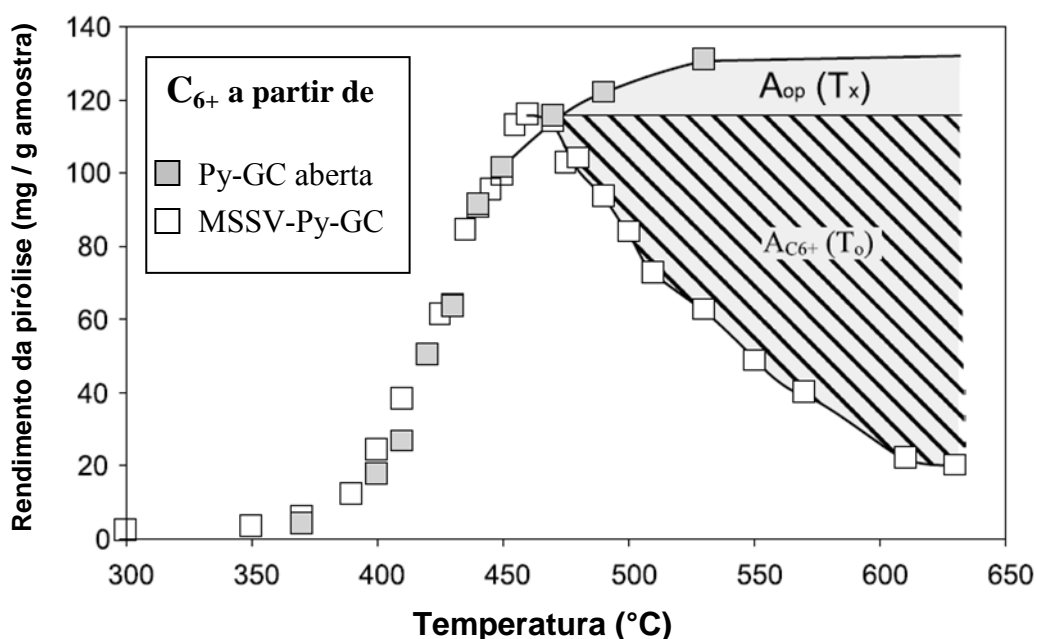


Figura 7 – Comparação do rendimento de C_{6+} de um sistema aberto e um fechado à taxa de aquecimento de 5 K/min.

O início do craqueamento secundário de C_{6+} indicado pelo máximo acumulado (dados de MSSV a 460°C) ocorre antes do fim da geração primária. Entretanto, o rendimento de gás secundário será subestimado se for baseado no craqueamento da quantidade de C_{6+} no máximo acumulado $A_{C6+}(T_0)$ (linhas diagonais). Aqui a quantidade de óleo a ser craqueada a gás foi estimada usando a diferença nas curvas de rendimento da pirólise em meio aberto e fechado (área cinza total). Modificado de [Erdmann & Horsfield, 2006].

Mais recentemente, Berwick e colaboradores utilizaram o MSSV para caracterização de matéria orgânica aquática natural. A ênfase foi na determinação de compostos orgânicos contendo nitrogênio, tais como pirróis, piridinas, pirazinas, indóis e carbazóis. A pirólise em meio fechado foi seguida de GC-MS para identificação destes compostos. O objetivo foi correlacionar fontes biológicas específicas com compostos nitrogenados produzidos pela pirólise MSSV (250 a 350°C) de uma série de amostras de matéria orgânica natural. Os resultados foram comparados com uma pirólise flash (~ 550°C por 10 s). O MSSV provou ser uma técnica efetiva para liberar compostos nitrogenados de biomacromoléculas imaturas presentes em matéria orgânica natural aquática. Foi identificado um número maior de compostos nitrogenados originados da pirólise MSSV do que na pirólise *flash* para a mesma amostra [Berwick *et al.*, 2007].

Greenwood e colaboradores detectaram o biomarcador hopano a partir da pirólise MSSV (MSSV-GC-MS) de matéria orgânica dissolvida proveniente de sistemas aquáticos naturais colonizados por populações bacterianas. A pirólise MSSV (300°C por 72h) foi utilizada para transformar parcialmente as estruturas macromoleculares altamente funcionalizadas presentes na matéria orgânica dissolvida. Foram detectados muitos produtos hidrocarbonetos, incluindo alguns potenciais biomarcadores. A utilização dessa ferramenta é útil no estabelecimento das estruturas geradas e suas respectivas origens [Greenwood *et al.*, 2006].

Em 2008, Mahlstedt e colaboradores estudaram a geração de gás a partir de querogênios concentrados de Tipos I e II, utilizando pirólise MSSV comparada à pirólise em meio aberto [Mahlstedt *et al.*, 2008].

Lehne e colaboradores utilizaram o MSSV para verificar as mudanças na composição de gases gerados durante a simulação da maturação de uma rocha geradora com matéria orgânica de Tipo II rica em enxofre e de asfaltenos do óleo correspondente. Foi verificado que os hidrocarbonetos gerados a partir da rocha com matéria orgânica de Tipo II-S possuem aromaticidade e teor de enxofre orgânico muito maiores que aqueles gerados a partir dos asfaltenos. O início da geração de hidrocarbonetos e de gás ocorre em uma temperatura menor na pirólise da rocha do que dos asfaltenos, devido à menor labilidade térmica das ligações no asfaleno e ao efeito catalítico dos minerais presentes na rocha. A composição do gás gerado a partir da rocha e dos asfaltenos é muito diferente, o proveniente dos asfaltenos sendo, em geral, mais seco do que aquele gerado a partir da rocha [Lehne *et al.*, 2009].

Em 2010 Berwick e colaboradores compararam a pirólise MSSV com a pirólise que utiliza hidrogênio e um catalisador à base de molibdênio para caracterizar matéria orgânica recente e sedimentar. Ambas as técnicas foram acopladas ao espectrômetro de massas para determinação dos compostos gerados. Foram observadas pequenas, mas importantes diferenças. Por exemplo, as informações acerca dos biomarcadores geradas na pirólise com hidrogênio foram mais detalhadas devido à maior preservação da integridade estrutural. Por outro lado, a pirólise MSSV tem a vantagem de utilizar uma quantidade muito menor de amostra e possibilita a análise dos produtos gasosos [Berwick *et al.*, 2010].

3.4 Análise Quantitativa

A cromatografia gasosa é uma ferramenta poderosa e versátil para separar espécies químicas semelhantes. É uma técnica com poder de resolução excelente, podem ser conseguidos baixos limites de detecção e alta seletividade. Além disso, ela pode ser empregada tanto para identificação qualitativa quanto para determinação quantitativa das espécies separadas.

Para a análise quantitativa, após a obtenção do cromatograma, faz-se a integração dos sinais, que tem por finalidade transformar a intensidade do sinal emitido (pico cromatográfico) pelo detector em uma medida relacionada com a quantidade da substância analisada na amostra. Os sinais provenientes do detector são digitalizados e armazenados, permitindo obter-se tempos de retenção, áreas e alturas dos picos.

Para fins quantitativos, as medidas obtidas na integração são relacionadas com a concentração de uma dada substância na amostra, através de vários métodos. Alguns exemplos estão detalhados na

Tabela 2 [Lanças, 2004; Collins *et al.*, 2006; Baccan *et al.*, 2007].

Tabela 2 – Métodos de calibração para análise quantitativa

Método	Características	
Normalização	$\% A = \frac{100 (\text{área } A)}{(\text{área total})}$	Requer que todas as substâncias presentes na amostra sejam eluídas e que a resposta no detector seja idêntica
Fator de resposta	$f_A = \frac{\% A \text{ conhecida}}{\% A \text{ observada}}$	Quando o detector não responde de maneira similar para todas as substâncias presentes na amostra
Calibração Externa	Curva Analítica. Compara a área da substância a ser quantificada com as áreas obtidas dessa mesma substância em soluções-padrão de concentrações conhecidas. Calcula a concentração utilizando o gráfico ou a equação da curva resultante.	
Padronização interna*	Gráfico relacionando a razão de áreas (área da substância/área do padrão interno que tem concentração constante) com a concentração da substância. O padrão interno é adicionado nos padrões e nas amostras.	
Extrapolção linear por adição de analito	Gráfico relacionando as quantidades da substância adicionada à amostra (analito) com as respectivas áreas obtidas. A extrapolção da reta (eixo x) define a concentração da substância na amostra analisada.	

*Na maioria dos trabalhos de Geoquímica Orgânica aplicados ao petróleo, utiliza-se padrão interno para a quantificação dos compostos de interesse. As amostras são quase sempre petróleo ou suas frações, que são misturas muito complexas, sendo quantificado um grande número de compostos, dos quais geralmente não se dispõe de padrão. Por isso, o cálculo das concentrações de todos os compostos é realizado diretamente com a área do padrão interno utilizado, assumindo-se o mesmo fator de resposta do composto que serve como padrão. Isto tanto para o uso de detector FID, quanto para espectrômetros de massa.

Exceto o método de normalização, todos os outros requerem a disponibilidade de compostos puros para a construção dos gráficos.

Os parâmetros analíticos normalmente encontrados para validação de métodos de separação são: seletividade; linearidade; precisão; exatidão; limite de detecção; limite de quantificação e robustez. Estes termos são conhecidos como parâmetros de desempenho analítico, características de desempenho e, algumas vezes, como figuras analíticas de mérito [Ribani *et al.*, 2004; Lanças, 2004].

Seletividade

A seletividade de um método instrumental de separação é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra complexa. A seletividade garante que o pico de resposta seja exclusivamente do composto de interesse. Se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão seriamente comprometidas.

Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação. A correlação entre o sinal medido (área ou altura do pico) e a massa ou concentração da espécie a ser quantificada deve ser determinada empiricamente, a partir de sinais medidos para massas ou concentrações conhecidas dessa espécie. Essa relação matemática pode ser expressa como uma equação de reta chamada de curva analítica. Embora somente dois pontos definam uma reta, na prática as linhas devem ser definidas por no mínimo cinco pontos que não incluam o ponto zero na curva, devido aos possíveis erros associados.

Precisão

A precisão é a expressão da concordância entre vários resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra.

Exatidão

A exatidão expressa a concordância entre o valor encontrado e o valor aceito como verdadeiro ou aceito como referência.

Limite de Detecção

O limite de detecção corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser detectada, porém, não necessariamente quantificada como um valor exato, utilizando um determinado procedimento experimental.

Limite de quantificação

O limite de quantificação corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e com uma fidelidade determinada.

Robustez

A robustez é uma medida da capacidade de um método não sofrer alterações em decorrência de pequenas variações, deliberadamente introduzidas nos parâmetros do método.

Para a realização deste trabalho, ou seja, a quantificação dos compostos puros após o procedimento de pirólise foi utilizada uma calibração externa. Neste tipo de calibração, preparam-se soluções da substância a ser quantificada em diversas concentrações; obtém-se o cromatograma correspondente a cada uma delas e, em um gráfico, relacionam-se as áreas obtidas nos picos cromatográficos com as quantidades de substâncias nas diversas concentrações das soluções. Utilizando este gráfico ou a equação da curva resultante, pode-se calcular a quantidade desta substância na amostra pirolisada a partir da área do pico cromatográfico da substância obtida no cromatograma resultante de uma análise posterior.

3.5 Cinética Química

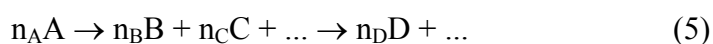
Os conceitos, teoria e princípios discutidos neste item são baseados nos trabalhos de referência de [Welte *et al.*, 1997; Wright, 1999; Atkins, 2001; Netz & Ortega, 2002; Kotz & Treichel, 2002; Wright, 2004; Souza, 2005]

Reações químicas são processos que envolvem a transformação de moléculas pela clivagem e rearranjo das ligações químicas. A evolução das teorias de ligações químicas resultou no estabelecimento da cinética química como um ramo da físico-química no que se refere à investigação das velocidades e mecanismos das reações químicas individuais.

As reações químicas são comumente representadas em termos de equações estequiométricas, como por exemplo:



onde os coeficientes estequiométricos n_i denotam o número de moléculas do constituinte i participante nesta reação particular. No contexto da geração de petróleo, geralmente são consideradas reações de decomposição do tipo



onde se denomina, respectivamente, precursor, etapas intermediárias e produtos.

Reações químicas representadas desta forma geralmente envolvem um grande número de etapas intermediárias, denominadas reações elementares. Estas reações elementares podem conduzir à formação de compostos intermediários instáveis de vida curta, os quais não aparecem na formulação da reação global. Cada uma destas reações elementares pode afetar a cinética da reação global. Deste modo, em uma série consecutiva de reações elementares, a velocidade da reação global é determinada pela etapa mais lenta da reação, enquanto que em uma série de reações paralelas, a reação elementar mais rápida é que determina a velocidade. A estimativa do mecanismo das reações químicas e o estabelecimento de suas correspondentes leis de velocidade são os objetivos principais da cinética química.

Leis de Velocidade ou Leis Cinéticas

A velocidade de uma reação, medida como a variação da concentração com o tempo, depende de uma série de fatores, tais como natureza dos reagentes, concentração, pressão, temperatura, estado de agregação, etc. A cinética busca, entre outros aspectos, estudar sistematicamente estes fatores para aumentar a compreensão sobre como os processos ocorrem.

Considerando a reação genérica $aA + bB \longrightarrow cC + dD$, a velocidade da reação depende da concentração dos reagentes:

$$v = k[A]^x [B]^y \quad (6)$$

onde k é a chamada constante de velocidade de reação e os índices x e y estão relacionados à forma com a qual a velocidade depende das concentrações, sendo chamados de ordens parciais de reação. A soma de x e y é a ordem global da reação. A ordem de reação é estabelecida a partir de dados experimentais e não pode meramente ser deduzida da equação química.

Reações de Ordem Zero

Uma lei cinética de ordem zero indica que a velocidade é uma constante, independente das concentrações dos reagentes. A concentração deve decrescer linearmente com o tempo, como mostrado na **Figura 8**.

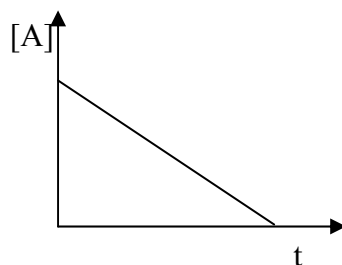


Figura 8 – Esboço de uma reação de ordem zero: Variação da concentração do reagente A com o tempo t.

Sendo a diminuição de $[A]$ uma função linear do tempo, a concentração de A, para um determinado momento t , é dada pela equação $[A] = [A]_0 - kt$, onde k é igual ao coeficiente angular (inclinação) e a concentração inicial $[A]_0$ é o coeficiente linear (interseção com o eixo das ordenadas) da reta. O valor de k representa a velocidade de reação e $[A]_0$ a concentração inicial de reagente no tempo zero.

Em um processo com cinética de ordem zero, o tempo de meia vida, $t_{1/2}$, é diretamente proporcional à concentração inicial

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{[A]_0}{2} \quad (7)$$

Reações de Primeira ordem

Quando a lei cinética é de primeira ordem, a velocidade depende da concentração do reagente. Por isso, a concentração varia de modo exponencial com o tempo (**Figura 9 (a)**) e a representação gráfica do logaritmo da concentração contra o tempo resulta em uma reta (**Figura 9 (b)**).

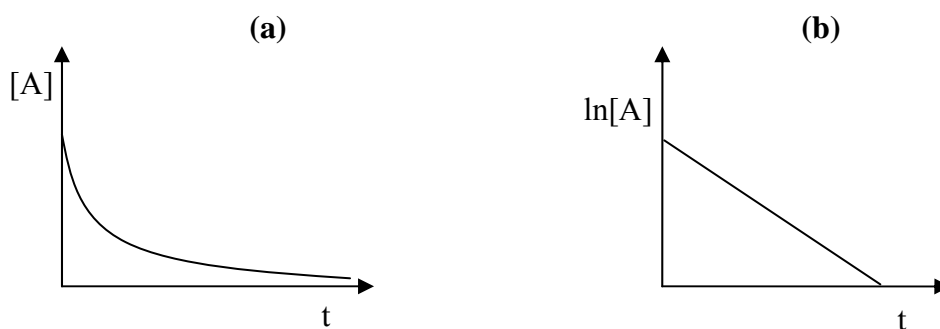


Figura 9 – Reação de primeira ordem – (a) representação do decaimento exponencial da concentração e (b) representação logarítmica da concentração do reagente A com o tempo t.

Quando eventos de uma reação de primeira ordem são logaritmados, a relação entre concentração do reagente e tempo é dada pela equação

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (8)$$

onde a constante da equação da reta corresponde à expressão logarítmica da concentração no tempo zero ($\ln[A]_0$) e o coeficiente angular à constante de velocidade de reação k .

No caso de um processo de primeira ordem, o tempo de meia-vida não depende da concentração inicial de reagente, mas somente do valor de k , sendo, portanto, constante durante a transformação.

$$\text{Como } v = k[A]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \longrightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (9)$$

Reações de Segunda ordem

Uma lei cinética de segunda ordem implica uma dependência da velocidade com o quadrado da concentração do reagente, de modo que um gráfico do inverso da concentração *versus* o tempo resultará uma linha reta (**Figura 10**).

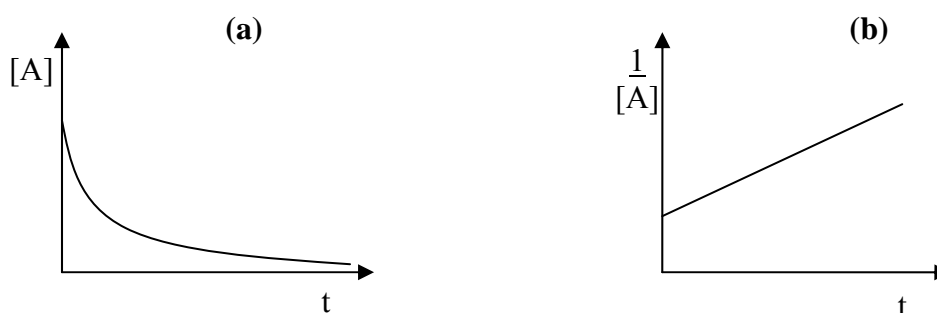


Figura 10 – Esboço de uma reação de segunda ordem: (a) variação da concentração do reagente A com o tempo e (b) variação do inverso da concentração com o tempo.

Classificação das velocidades de reação

Uma reação pode ser classificada como rápida se se completa em 1 segundo ou menos [Wright, 2004]. Uma classificação simplificada das velocidades de reação pode ser feita com

base nos valores de meia-vida (**Tabela 3**). A influência da concentração na meia-vida reflete o modo como a reação depende da concentração. Deve-se tomar cuidado ao utilizar esta classificação, pois somente as reações de primeira ordem possuem a meia-vida independente da concentração.

Tabela 3 – Classificação das reações segundo o tempo de meia-vida, [Wright, 2004]

<i>Tipo de reação</i>	<i>Tempo decorrido para conclusão aparente</i>	<i>Meia-vida</i>
Muito rápida	Microsegundos ou menos	10^{-12} a 10^{-6} segundos
Rápida	Segundos	10^{-6} a 1 segundo
Moderada	Minutos ou horas	1 a 10^3 segundos
Lenta	Semanas	10^3 a 10^6 segundos
Muito lenta	Semanas ou anos	$> 10^6$ segundos

Fonte: [Wright, 2004].

Nas reações de geração e destruição de petróleo, normalmente assume-se que o craqueamento segue uma cinética de primeira ordem, o que pode ser descrito adequadamente como a soma de um pequeno conjunto de reações de primeira ordem que ocorrem em paralelo [Waples, 2000]. Os gráficos de Arrhenius derivados de experimentos cinéticos isotérmicos, realizados em laboratório em condições de alta temperatura, são geralmente consistentes com a ideia de cinéticas simples, de primeira ordem com uma única energia de ativação [Burnham *et al.*, 1997, 1998; Mckinney *et al.*, 1998]. Outros pesquisadores, entretanto, têm contestado esta premissa.

Alguns autores acreditam que o craqueamento segue uma cinética de “meia ordem” em temperaturas geológicas, e que a ordem da reação aumenta com a temperatura [Dominé & Enguehard, 1992; Dominé *et al.*, 1998]. Outros ainda [Horsfield *et al.*, 1992; Schenk *et al.*, 1997] utilizaram a distribuição cinética e as reações paralelas de primeira ordem para os seus dados obtidos a partir de pirólise não isothermal. A resolução destas dúvidas aprimorará muito tanto o entendimento dos processos químicos que controlam a destruição do óleo como a habilidade de modelar esta destruição nas condições geológicas [Waples, 2000].

3.5.1 Parâmetros de Arrhenius

A lei da ação das massas determina a interrelação entre a taxa da reação e a concentração dos reagentes. A constante de proporcionalidade, ou constante de velocidade cinética (k) é uma característica do processo químico, que é independente da concentração dos reagentes, mas depende, naturalmente, das condições, principalmente da temperatura. Na maioria dos casos, antes de iniciar a reação, os reagentes são ativados, ou seja, têm um ganho de energia. Isto está relacionado ao fato de que cada partícula (molécula, radical, íon) é uma estrutura mais ou menos estável. Os seus rearranjos requerem um enfraquecimento de certas ligações, o que envolve consumo de energia. Esta energia, necessária para a transformação química dos reagentes, é chamada de energia de ativação (E_a). A constante de velocidade pode ser representada pela Lei de Arrhenius:

$$k = A e^{(-E_a/RT)} \quad (10)$$

A energia de ativação pode ser interpretada como uma barreira energética separando reagentes de produtos, como mostrado na **Figura 11**.

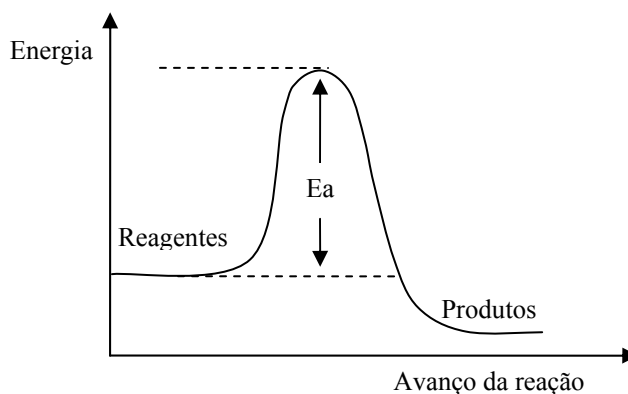


Figura 11 – Níveis de energia associados ao avanço de uma reação, mostrando a energia de ativação (E_a) como barreira energética que separa produtos de reagentes.

A energia de ativação pode ser estimada quando se conhece a constante de velocidade de reação em pelo menos duas temperaturas. Também pode ser estimada por meio de um

gráfico do logaritmo natural da constante de velocidade *versus* o inverso da temperatura em Kelvin. Foi determinado experimentalmente para muitas reações que o gráfico de $\ln k$ *versus* $1/T$ resulta em uma linha reta. Este comportamento é normalmente expresso matematicamente pela introdução de dois parâmetros, um representando a intersecção com o eixo das ordenadas e o outro a inclinação da linha reta. Aplicando-se o logaritmo neperiano nos dois lados da Equação de Arrhenius, temos

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (11)$$

O parâmetro A , que é dado pela intersecção da linha em $1/T = 0$, é chamado de fator pré-exponencial ou fator de frequência, que é a medida da probabilidade de uma colisão eficaz entre as moléculas. O fator de frequência se torna menor quando o tamanho das moléculas do reagente aumenta, em consequência do efeito estérico. O parâmetro E_a , que é obtido a partir da inclinação da reta ($- E_a/R$), é chamado de energia de ativação. Juntas, as duas grandezas são chamadas parâmetros de Arrhenius.

O fato de que E_a é dado pela inclinação da reta de $\ln k$ *versus* $1/T$ significa que quanto maior a energia de ativação, a constante de velocidade é mais fortemente dependente da temperatura. Uma energia de ativação elevada significa que a constante de velocidade depende fortemente da temperatura, ou seja, a reação requer maior energia e é mais difícil de ocorrer que uma reação com menor E_a . Se uma reação tem energia de ativação zero, sua velocidade é independente da temperatura. Em alguns casos, a energia de ativação é negativa, o que indica que a velocidade decresce com o aumento da temperatura. Devemos ver que tal comportamento é um sinal de que a reação possui um mecanismo complexo.

Molecularidade das Etapas Elementares

As reações ocorrem pelas colisões entre as moléculas, e as etapas elementares se classificam pelo número de moléculas reagentes (ou de íons, ou átomos, ou radicais livres) que entram em contato no evento. Este número é a **molecularidade** da etapa elementar. A ordem de uma reação pode ser um número fracionário, mas a molecularidade de uma etapa é sempre um número inteiro e positivo. Quando apenas uma molécula é o reagente de uma etapa, a reação é um processo **unimolecular**. Um processo elementar **bimolecular** envolve duas moléculas. Podem ser moléculas idênticas ($A + A \rightarrow$ produtos) ou diferentes ($A + B \rightarrow$ produtos). Uma etapa elementar que envolve três moléculas é **trimolecular**. Esta etapa pode

envolver três moléculas do mesmo tipo ($3 A \rightarrow \text{produtos}$) ou de diferentes tipos ($2 A + B \rightarrow \text{produtos}$ ou $A + B + C \rightarrow \text{produtos}$). A colisão simultânea de três moléculas não é muito provável, a menos que uma das moléculas esteja em concentração muito elevada, como por exemplo, a molécula de um solvente. A probabilidade da combinação simultânea de quatro ou mais moléculas, com energia cinética suficiente e com orientação apropriada, é tão pequena que não se imaginam reações elementares com molecularidade maior do que três.

A molecularidade e a ordem de reação de uma etapa coincidem. Uma etapa elementar unimolecular é de primeira ordem, outra bimolecular é de segunda ordem e uma etapa elementar trimolecular é de terceira ordem. A relação entre molecularidade e ordem, porém, **não** é verdadeira no caso da reação global. Quando se descobre, experimentalmente, que uma reação é de primeira ordem, não se pode dizer que ocorra numa única etapa elementar unimolecular. Do mesmo modo, uma equação de velocidade de segunda ordem não implica que a reação ocorra numa única etapa elementar bimolecular. A maior parte das reações ocorre por uma série de reações elementares.

Como as equações de velocidade são obtidas experimentalmente, a dependência entre a velocidade e a concentração é um fato experimental. Por sua vez, os mecanismos são um produto da imaginação e da intuição, embora seja necessário um bom conhecimento da química para que eles possam ser propostos de forma adequada. O mecanismo é uma hipótese sobre a maneira de ocorrência da reação no nível submicroscópico. Vários mecanismos diferentes podem corresponder à mesma equação de velocidade experimental, e um mecanismo hipotético pode estar inteiramente errado. Entretanto, um “bom” mecanismo é uma ferramenta valiosa, pois através dele podemos ter um conhecimento mais profundo do sistema reacional.

3.5.2 Cinética aplicada a modelos geoquímicos de geração e craqueamento do petróleo

Os modelos geoquímicos são as técnicas mais eficientes para integrar dados geológicos, geofísicos e geoquímicos visando a redução do risco exploratório [Tissot *et al.*, 1987]. Alguns desses modelos baseiam-se em experimentos de maturação artificial que utilizam diversas técnicas conhecidas de pirólise [Abbott *et al.*, 1990; Reynolds *et al.*, 1995; Ritter *et al.*, 1995; Lewan & Ruble 2002; Alsaab *et al.*, 2007]. A técnica da pirólise permite o aumento artificial da maturação de uma rocha geradora, fornecendo, desta forma, informações sobre as mudanças composicionais que ocorrem no querogênio, betume e óleo gerado durante o processo de maturação.

Nesta linha de pesquisa, destacam-se os trabalhos realizados na área de geoquímica orgânica com a técnica de pirólise sobre a simulação da expulsão de hidrocarbonetos [Lewan *et al.*, 1986; Lafargue *et al.*, 1990], estimativa do papel da matriz mineral na alteração térmica da matéria orgânica [Espitalié *et al.*, 1984; Huizinga *et al.*, 1987], estudos para o melhor entendimento dos mecanismos químicos pelos quais as ligações entre as moléculas que formam o querogênio e os betumes são quebradas durante a geração do petróleo, bem como as reações relacionadas aos biomarcadores, [Hoering, 1984; Eglinton & Douglas, 1988; Koopmans *et al.*, 1998] e estudos de cinética da geração de óleos [Castelli *et al.*, 1990; Burnham *et al.*, 1995; Lewan *et al.*, 2006].

[Behar *et al.*, 1997] compararam dois sistemas de pirólise, um aberto e um fechado para maturação artificial de querogênios representativos dos principais tipos de matéria orgânica (querogênios Tipo I, II, II-S e III). Os compostos gerados foram divididos em seis classes químicas: C₁, C₂-C₅, C₆-C₁₄, C₁₅₊ saturados, C₁₅₊ aromáticos e NSO's. Em ambos os sistemas, o craqueamento primário do querogênio pode ser descrito por duas reações principais: geração de óleo juntamente com geração inicial de gás seguida pela geração tardia de gás. Os resultados mostraram que os balanços composicionais e os parâmetros cinéticos são similares quando obtidos por técnicas de pirólise diferentes em amostras Tipo I, II e II-S. No entanto, isso não ocorre quando a matéria orgânica for do Tipo III.

Estudos de maturação artificial, visando principalmente, a composição química dos produtos e o cálculo dos parâmetros cinéticos têm sido realizados por diversos autores [Braun & Burnham, 1987; Ungerer & Pelet, 1987; Monthieux, 1988; Zumberge *et al.*, 1988; Castelli *et al.*, 1990, Behar & Vandembroucke, 1996, Behar *et al.*, 1997, McKinney *et al.*, 1998, Behar *et al.*, 1999, 2002].

A pirólise de hidrocarbonetos ou misturas de hidrocarbonetos é uma ferramenta largamente utilizada para investigar o comportamento dos hidrocarbonetos em altas temperaturas e para calcular a cinética de degradação térmica destes compostos.

Nand e colaboradores [Nand *et al.*, 1980] estudaram o craqueamento térmico de uma mistura de hidrocarbonetos (etano, propano, *iso*-butano e *n*-butano) a fim de calcular a cinética de degradação térmica destes compostos. Eles utilizaram um microrreator com temperatura variando de 600 a 710°C e tempos de residência de 1 a 2 s. Os produtos obtidos foram metano, eteno, propeno e buteno. As cinéticas individuais de desaparecimento do propano e dos butanos (*n*- e *iso*- juntos) e do total de hidrocarbonetos foram avaliadas a partir dos dados experimentais. Os resultados mostraram que todas as reações foram irreversíveis e as cinéticas são de reações de primeira ordem. As energias de ativação (E_a) encontradas foram 174,97 kJ/g mol para o craqueamento dos butanos (*iso*- e *n*- juntos), 166,47 kJ/g mol para o craqueamento do propano e 198,45 kJ/g mol para o craqueamento total dos hidrocarbonetos.

Doolan & Mackie realizaram a pirólise do *n*-octano na presença de argônio e da mistura argônio-hidrogênio [Doolan & Mackie, 1983]. O *n*-octano foi pirolisado em misturas na faixa de temperatura de 1000 – 1400 K (727 – 1127 °C). Na presença do argônio puro, o decaimento do octano seguiu uma cinética de primeira ordem ($E_a = 225$ kJ/mol, $A = 7,4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$). Este valor de energia de ativação é típico de reações cujo mecanismo é radicalar. Os experimentos com 50 % de hidrogênio não se ajustaram ao modelo de decomposição de primeira ordem. Os dados se ajustaram bem ao modelo de 3/2 e segunda ordem. Os principais produtos das reações foram etileno, metano e propeno. Foram observadas todas as olefinas de C_2 a C_7 , mas somente os alcanos etano e propano foram obtidos em quantidade significativa, além do metano. Na pirólise com hidrogênio, a taxa de consumo do *n*-octano foi aumentada em aproximadamente uma ordem de magnitude sobre a pirólise com gás inerte. Houve um aumento da produção de metano e etano na pirólise com hidrogênio, atribuído ao ataque do hidrogênio aos radicais metil e etil.

Em 1989, Dominé conduziu estudos de cinética a partir da pirólise do *n*-hexano em pressões muito elevadas [Dominé, 1989]. O experimento foi realizado em um reator de ouro, fechado, com pressão constante de 210-15600 bar, na faixa de temperatura de 290-365°C, estando o hexano em condições supercríticas ($T_C = 234^\circ\text{C}$, $P_C = 29,3$ bar). Os produtos formados foram analisados e identificados por GC-MS. Os produtos da reação são alcanos leves de C_1 a C_5 , alcenos leves de C_2 a C_5 e alcanos pesados de C_8 a C_{12} . Os compostos saturados leves (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ e $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$) são produtos de reações de transferência de hidrogênio; os insaturados leves (C_2H_4 , C_3H_6 , $1\text{-C}_4\text{H}_8$ e pequenas quantidades de $1\text{-C}_5\text{H}_{10}$) são produtos de reações de decomposição. Estes compostos são produzidos por reações em cadeia, como observado na fase gasosa. A formação de produtos pesados (C_6+) se dá por reações de adição de radicais hexil em insaturados leves, seguida pela reação de transferência de hidrogênio, como mostrado na **Figura 12**.

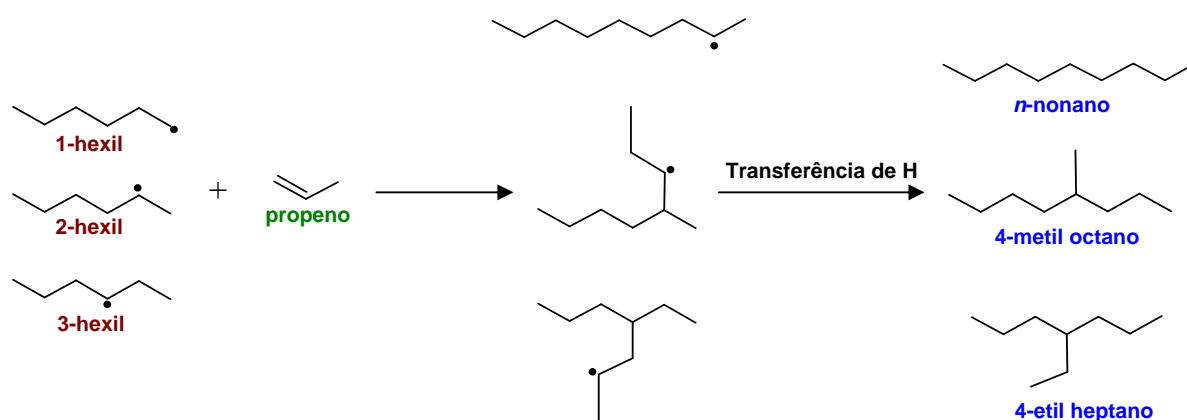


Figura 12 – Mecanismo de formação de três isômeros principais do C_9 por reações de adição seguidas de reações de transferência de hidrogênio. Modificado de [Dominé, 1989].

Com o aumento da pressão, [Dominé, 1989] observou que o rendimento dos produtos leves diminuiu, especialmente os alcenos, enquanto o rendimento dos produtos pesados aumentou. Na pressão de 210 bar, foram obtidos os seguintes parâmetros: saturados leves C_3H_8 , etc ($E_a = 69,1$ kcal/mol, $\log A = 16,8$ L.mol.s $^{-1}$); insaturados leves C_3H_6 , etc ($E_a = 58,9$ kcal/mol, $\log A = 12,6$ L.mol.s $^{-1}$); $\text{C}_8\text{-C}_{11}$ ($E_a = 103,1$ kcal/mol, $\log A = 27,8$ L.mol.s $^{-1}$).

Em 1992, Smith & Savage estudaram os mecanismos das reações envolvidas na pirólise de compostos policíclicos alquilaromáticos [Smith & Savage, 1992]. Eles realizaram

a pirólise do 1-metil-pireno e do 1-etil-pireno, nas temperaturas de 400, 425 e 450 °C, em reatores de volume constante, com tempo de residência de 300 min. Os autores concluíram que a reação dominante durante a pirólise do metil-pireno foi a hidrogenólise. Os principais produtos da pirólise do metil-pireno foram o pireno e o dimetil-pireno, enquanto a pirólise do etil-pireno gerou majoritariamente pireno e metil-pireno, com rendimentos muito superiores de pireno. A velocidade da hidrogenólise foi maior no etil-pireno do que no metil-pireno, devido à maior disponibilidade de agentes da hidrogenólise neste composto. Os parâmetros de Arrhenius foram obtidos para cada etapa das reações. Na pirólise do 1-metil-pireno foram identificadas 15 etapas (E_a variando de 4,1 a 82,9 kcal/mol). Para o 1-etil-pireno foram encontradas 23 reações (E_a variando de 2,3 a 69,6 kcal/mol).

Ainda em 1992, foi estudada a cinética da pirólise do hexano em temperaturas muito elevadas [Dominé & Enguehard, 1992]. Para calcular os parâmetros cinéticos, a pirólise do *n*-hexano foi realizada em temperaturas variando de 427 a 500°C e pressões de 210, 2000, 6000 e 15.000 bar, sendo utilizado um mecanismo simplificado, consistindo de 31 reações *via* radicais livres. A energia de ativação total da pirólise do *n*-hexano aumentou com o aumento da pressão e diminuição da temperatura. Por exemplo, a 210 bar a energia encontrada foi de 70 kcal/mol entre 77-200°C e de 60 kcal/mol a 450°C. Estes resultados mostram que, no caso do hexano, extrapolar dados obtidos em altas temperaturas para as temperaturas das bacias sedimentares, que são muito menores, utilizando uma taxa constante, pode levar a erros de várias ordens de magnitude. Os resultados obtidos com o mecanismo de radicais livres predizem que a energia de ativação não é constante, mas varia com a temperatura de uma maneira complexa. Estas variações são devido à pirólise do hexano envolver um grande número de reações, e diferentes reações controlam a taxa de pirólise total em diferentes faixas de temperatura.

Behar & Vandembroucke, em 1996, determinaram as constantes de taxa aparentes para o craqueamento térmico do *n*-C₂₅ [Behar & Vandembroucke, 1996]. Também foram investigados os efeitos da pressão sobre essas constantes e a estabilidade dos *n*-alcanos em sistemas de alta pressão e alta temperatura. A pirólise foi realizada em tubos de ouro com tempos de duração de 1 a 360 horas em condições isotérmicas (325-425°C) e várias pressões (120, 400 e 800 bar), em faixas que ocorrem em sistemas petrolíferos. Os resultados mostram que a degradação do *n*-C₂₅ segue uma cinética de primeira ordem sob condições isotérmicas a 120 bar. A principal classe química produzida com o aumento da severidade da temperatura é

a dos hidrocarbonetos saturados, na faixa de C₁₀ a C₂₂ (80%). A contribuição do gás é muito pequena, menor que 2% até 85% de conversão. Com base na linearidade do gráfico de Arrhenius, foram calculados os parâmetros cinéticos ($E = 68,2$ kcal/mol e $A = 6,1 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$). A extrapolação destes parâmetros cinéticos para condições geológicas mostra que o *n*-C₂₅ é degradado acima de 180°C para tempos de residência maiores que 10 milhões de anos. Isto significa que óleos enriquecidos em *n*-alcanos serão estáveis em reservatórios com condições de temperatura muito elevada. O efeito da pressão aumenta a taxa de degradação do *n*-C₂₅ entre 120 e 400 bar e depois diminui entre 400 e 800 bar até atingir a taxa obtida a 120 bar.

A geração de metano a partir do craqueamento de óleo foi estudada a partir do craqueamento do 9-metilfenantreno (9-MPh) [Behar *et al.*, 1999]. O 9-metilfenantreno foi selecionado como o composto aromático metilado representativo desta classe em extratos de rocha e óleos. Ele foi pirolisado em um sistema fechado em várias condições de tempo e temperatura a fim de determinar a ordem da reação para sua decomposição. De 400 a 450°C, a degradação do 9-MPh segue uma reação de primeira ordem. Os parâmetros cinéticos correspondentes são $E_a = 49,0$ kcal/mol e $A = 4,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. A principal classe química produzida com o aumento da severidade da reação é a dos fenantrenos, os dimetilfenatrenos e uma mistura de aromáticos pesados, depois, os isômeros do metilfenantreno e um resíduo insolúvel, que aparece somente em conversões acima de 21% em massa. A decomposição do 9-MPh leva à geração de uma grande variedade de outros compostos metilados. Esta produção pode explicar a alta complexidade das misturas de compostos aromáticos observadas em condições naturais em extratos de rocha e óleos e em condições laboratoriais para produtos de pirólise do querogênio. O metano é gerado a partir de ambas as reações, craqueamento primário e secundário. Sua produção pode ser representada por uma cinética de primeira ordem. A energia de ativação aparente é 54,5 kcal/mol e o fator de frequência é $1,1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Consequentemente, ambas, a transformação dos compostos metilados e a produção de metano tardio, correrão antes do craqueamento significativo dos *n*-alcanos.

Nos últimos anos a pirólise de hidrocarbonetos tem sido estudada com os mais diversos objetivos:

Estudo cinético e distribuição dos produtos da pirólise do *n*-hexadecano [Watanabe *et al.*, 2000].

Modelos cinéticos e mecanismos de pirólise de hidrocarbonetos [Savage, 2000].

Pirólise de *n*-alcanos em baixos níveis de conversão para estimar as constantes de velocidade [Watanabe *et al.*, 2001].

Estudo da estabilidade térmica dos alquil-aromáticos em sistemas naturais utilizando a cinética de decomposição térmica do dodecilbenzeno [Behar *et al.*, 2002].

Investigação da decomposição térmica do *n*-dodecano [Dahm *et al.*, 2004].

Craqueamento térmico do *n*-octadecano aplicado a estudos geológicos [Xiong *et al.*, 2004].

Estudo dos mecanismos de pirólise do 1-metilnaftaleno utilizando um reator de ouro [Leininger *et al.*, 2006].

Investigação dos processos competitivos de radicais livres durante o craqueamento térmico de poliaromáticos metilados para estimativa dos parâmetros cinéticos [Leininger *et al.*, 2007].

Efeito da estrutura dos hidrocarbonetos na composição dos produtos de pirólise [Zàmostný *et al.*, 2010].

Degradação térmica do 1,2,4-trimetilbenzeno para estudos de geração secundária de gás a partir de craqueamento de óleo [Fusetti *et al.*, 2010 a, b].

Na **Tabela 4** é mostrado um resumo contendo os principais compostos puros estudados e seus respectivos parâmetros de Arrhenius calculados por diferentes metodologias.

Tabela 4 – Parâmetros de Arrhenius (energias de ativação e fatores de frequência) de alguns hidrocarbonetos utilizando diferentes métodos.

Composto	Temp (°C)	Técnica	E _a	A	Autores
Propano	600 - 710	Microrreator pulsado com tubo empacotado com quartzo	161,61 kJ/g mol	1,04 x 10 ⁹ s ⁻¹	Nand & Sarkar, 1979
Butanos			188,15 kJ/g mol	2,24 x 10 ¹⁰ s ⁻¹	
Mistura dos HC's (etano, propano, <i>iso</i> -butano e <i>n</i> -butano)			214,24 kJ/g mol	4,78 x 10 ¹¹ s ⁻¹	
Propano	600 - 710	Microrreator pulsado com tubo vazio	166,47 kJ/g mol	5,62 x 10 ⁹ s ⁻¹	Nand et al., 1980
Butanos			174,97 kJ/g mol	4,72 x 10 ⁹ s ⁻¹	
Mistura dos HC's (etano, propano, <i>iso</i> -butano e <i>n</i> -butano)			198,45 kJ/g mol	7,00 x 10 ¹⁰ s ⁻¹	
<i>n</i> -octano	727 - 1127	Descarga elétrica	225±10 kJ/g mol	Log A = 11,87	Doolan & Mackie, 1983
<i>n</i> -hexano	290 - 365	Tubo de ouro selado	67,6 kcal/mol	1,1 x 10 ¹⁶ s ⁻¹	Dominé, 1989
Saturados leves C ₃ H ₈			69,1 kcal/mol	Log A=16,8	
Insaturados leves C ₃ H ₆			58,9 kcal/mol	Log A=12,6	
C ₈ -C ₁₁			103,1 kcal/mol	Log A=27,8	
<i>n</i> -nonano	650-750	Reator em fluxo	63 kcal/g-mol	1,0 x 10 ¹⁴ s ⁻¹ (fluxo 0,13 mol/h) 2,01 x 10 ¹⁴ s ⁻¹ (fluxo 1,3 mol/h)	Kunzru <i>et al.</i> , 1972
<i>n</i> -hexano	427-500	Microrreator de aço inoxidável	70 kcal/mol (77-200°C) 60 kcal/mol (450°C)		Dominé & Enguehard, 1992

Tabela 4 – Continuação

Composto	Temp (°C)	Técnica	Ea (kJ/g mol)	A	Autores
<i>n</i> -hexadecano	330-370	Tubos de vidro	59,6 kcal/mol	$3,16 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$	Ford, 1986
<i>n</i> -hexadecano	380-450	Reator tubular em fluxo	62,2 kcal/mol	$3,98 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$	Khorasheh & Gray, 1993
<i>n</i> -hexadecano	310-360	MSSV	51,81 kcal/mol (óleo do Mar do Norte)	$2,7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$	Burnham <i>et al.</i> , 1997
			63,59 kcal/mol (óleo parafínico)	$4,1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$	
			63,57 kcal/mol (óleo alto teor de enxofre)	$4,7 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$	
<i>n</i> -hexadecano	400-450	Reator de aço inoxidável	196 kJ/mol (0,07 mol/L <i>n</i> -C ₁₆) 263 kJ/mol (0,22 mol/L <i>n</i> -C ₁₆)		Watanabe <i>et al.</i> , 2000
<i>n</i> -hexadecano	300-370	Tubo de ouro selado	74 kcal/mol	$3 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$	Jackson <i>et al.</i> , 1995
<i>n</i> -hexadecano	700-780	Reator tubular de aço inoxidável (em fluxo)	162 kJ/mol	$3,5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	Barteková & Bajus, 1997
<i>n</i> -C ₂₅	325-425	Tubo de ouro selado	68,2 kcal/mol	$6,1 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$	Behar & Vandenbroucke, 1996
1-metil-pireno	400-450	Microrreator de aço inoxidável	4,1 – 82,9 kcal/mol	$\text{Log } a=8 - 16 \text{ s}^{-1}$	Smith & Savage, 1992
1-etil-pireno			2,3 – 69,6 kcal/mol		
9-metil-fenantreno	400-450	Tubo de ouro selado	49,0 kcal/mol	$4,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$	Behar <i>et al.</i> , 1999
Dodecilbenzeno	325-425	Tubo de ouro selado	53,3 kcal/mol	$1,3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	Behar <i>et al.</i> , 2002
1-metilnaftaleno	380-450	Tubo de ouro selado	47,4 kcal/mol	$10^{9,9} \text{ s}^{-1}$	Leininger <i>et al.</i> , 2006

4. EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e Métodos

4.1.1 Escolha dos compostos de estudo

A fim de limitar o universo de compostos para este trabalho, definiu-se um total de 4 compostos representantes de todas as classes químicas presentes na fração leve do petróleo: um alcano de cadeia normal (*n*-octano), um alcano ramificado (2-metil heptano, substituído pelo 2,3,4-trimetil pentano), um cíclico ou naftênico (etil-ciclohexano) e um composto aromático (*m*-xileno, substituído pelo *o*-xileno). Adiante será explicado o motivo pelo qual dois compostos foram substituídos. Também foi definido que todos teriam o mesmo número de átomos de carbono, oito. Este número de átomos foi escolhido, pois representa uma fração leve do petróleo, e porque a pirólise de um composto muito maior geraria produtos ainda mais complexos, dificultando, ou até mesmo impossibilitando, a observação do decaimento da concentração do composto de interesse com o avanço da pirólise.

Na **Figura 13** é mostrado um perfil cromatográfico obtido da fração leve de um petróleo (*n*-C₅ a *n*-C₁₅), mostrando a presença dos compostos selecionados para este estudo.

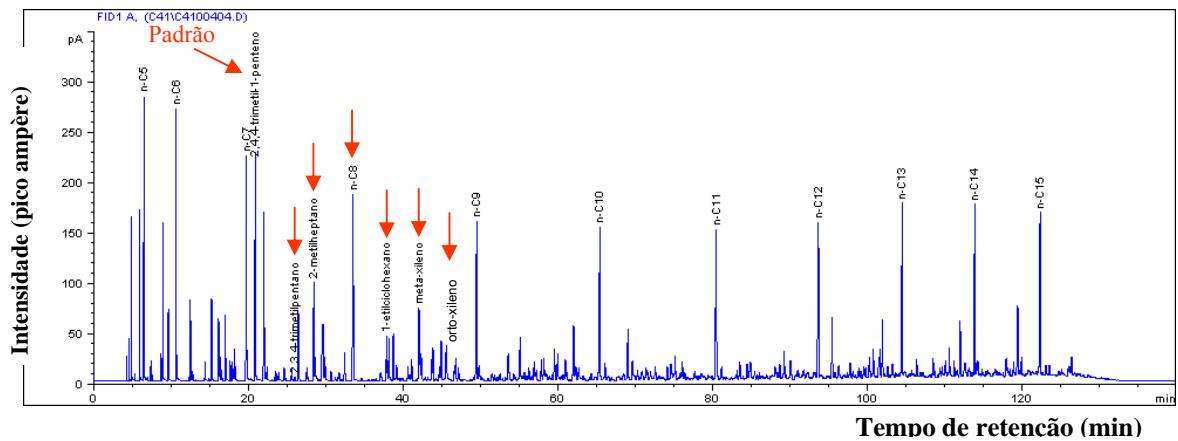


Figura 13 – Perfil cromatográfico da fração leve de um petróleo, com a identificação das *n*-parafinas, do padrão interno (2,4,4-trimetil pentano) e dos compostos selecionados.

Nas Figuras 14 e 15 este perfil cromatográfico é mostrado em detalhes, sinalizando os compostos escolhidos.

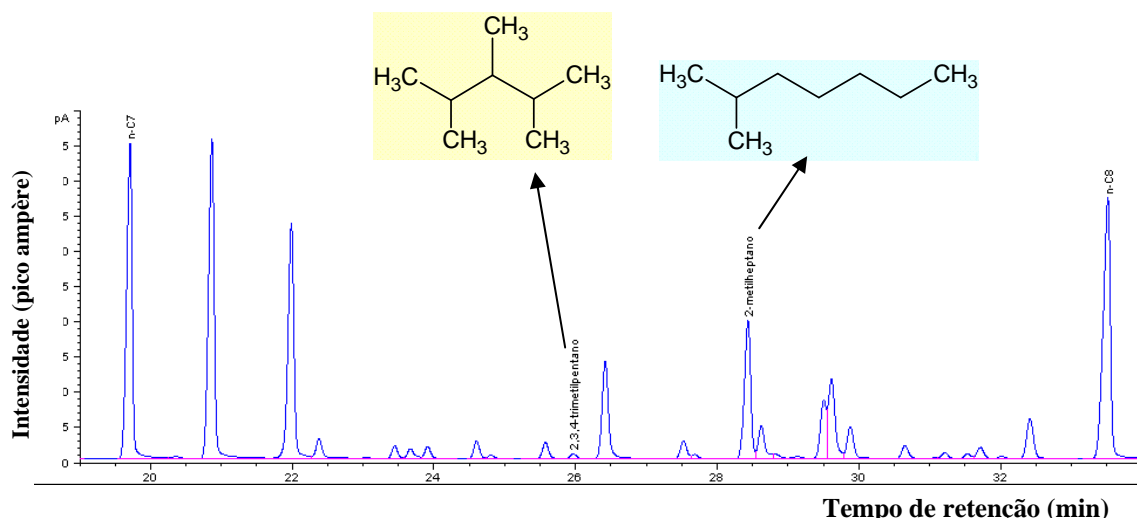


Figura 14 – Detalhe do perfil cromatográfico de um petróleo na faixa do *n*-C₇ até *n*-C₈, com as estruturas químicas dos compostos investigados neste estudo.

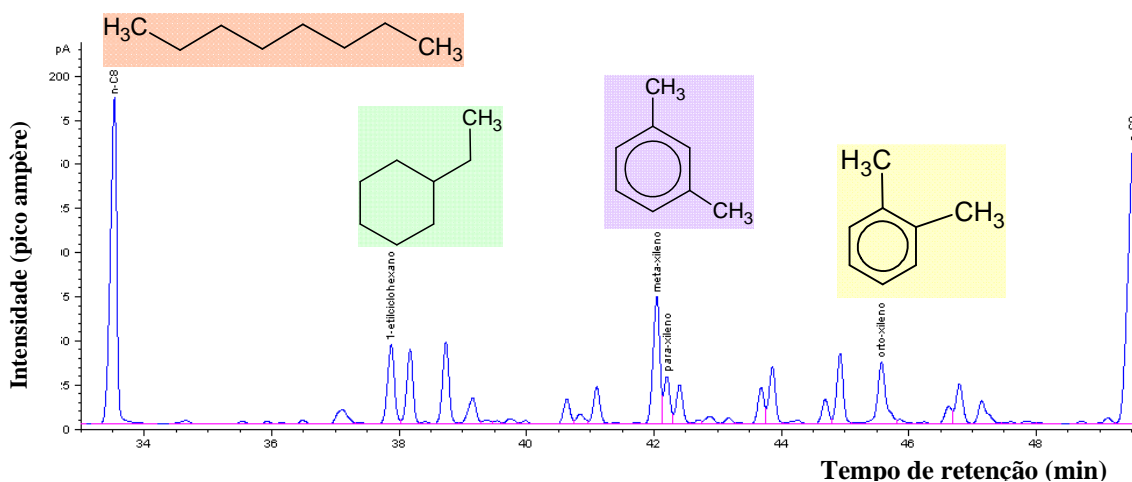


Figura 15 – Detalhe do perfil cromatográfico de um petróleo na faixa do $n\text{-C}_8$ até $n\text{-C}_9$, com as estruturas químicas dos compostos investigados neste estudo.

Na **Tabela 5** são mostradas as concentrações destes compostos nesta fração leve de petróleo analisada, em relação ao óleo total. A quantificação foi realizada através da introdução de um padrão na amostra, um composto que sabidamente não se encontra no óleo (2,4,4,-trimetil 1-penteno). As concentrações de todos os compostos foram calculadas a partir da área deste padrão.

Tabela 5 – Concentração dos compostos selecionados na fração leve de petróleo, em relação ao óleo total

<i>Composto</i>	<i>Massa (mg)</i>	<i>% Massa</i>
2,3,4-trimetil pentano	0,07	0,02
2-metil-heptano	2,09	0,65
<i>n</i>-octano	4,46	1,39
etil-ciclohexano	1,16	0,36
<i>m</i>-xileno	1,73	0,54
<i>o</i>-xileno	1,00	0,31

Todos os reagentes utilizados, assim como algumas de suas propriedades, estão reunidos na **Tabela 6**.

Tabela 6 – Reagentes utilizados

Nome	Marca	Pureza, %	Ponto de Ebulição, °C	Densidade, g/cm ³
2-metil-heptano	Sigma-Aldrich	99	116	0,698
2,3,4-trimetil pentano	Sigma-Aldrich	≥ 97,0	112-114	0,720
<i>n</i>-octano	Sigma-Aldrich	99 +	126	0,703
etil-ciclohexano	Sigma-Aldrich/Fluka	≥ 99	130-132	0,788
<i>m</i>-xileno	Sigma-Aldrich/Fluka	≥ 99,5	138-139	0,864
<i>o</i>-xileno	Sigma-Aldrich	97	143-145	0,879
<i>n</i>-heptano	Tedia	96,9	98	0,684

4.1.2 Acondicionamento das amostras

Tanto os padrões quanto as amostras de compostos puros foram inseridas no tubo MSSV da mesma maneira, baseado no procedimento proposto por [Horsfield *et al.*, 1989]. Uma pequena porção de lã de vidro foi introduzida no tubo de vidro. Com o auxílio de uma seringa de injeção cromatográfica, foram adicionados sobre a lã de vidro 0,1 μL da solução padrão ou do composto puro. Em seguida, o espaço vazio restante foi preenchido com pó de quartzo. É necessário preencher esse espaço com um material inerte para garantir que não haja ar dentro do tubo e, portanto, oxigênio que, se estiver presente durante o aquecimento causará a combustão da amostra, ao invés da desejada pirólise. Mais uma pequena porção de lã de vidro é adicionada antes de selar o tubo com o auxílio de uma chama de butano. Na **Figura 16** está representado esquematicamente o acondicionamento das amostras acima descrito.

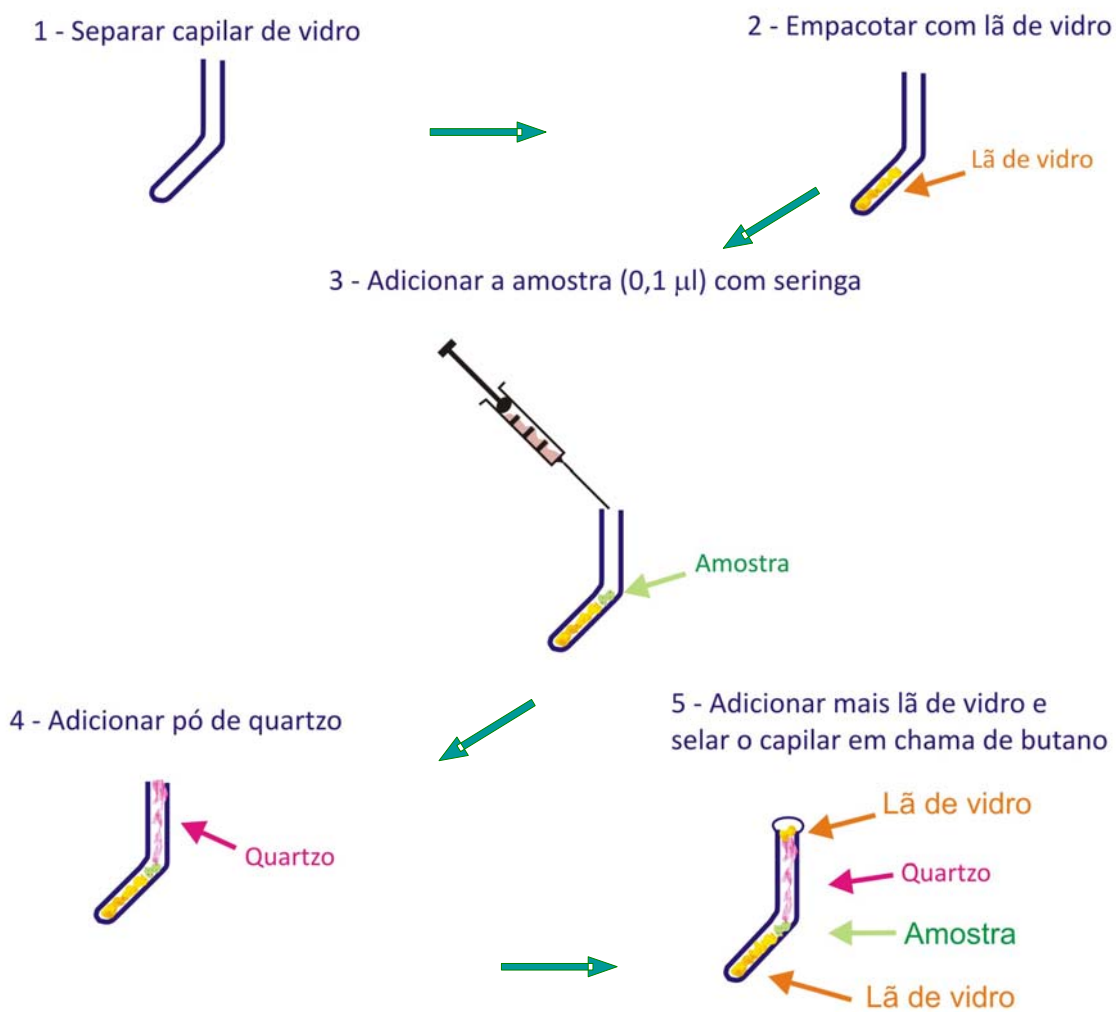


Figura 16 – Sequência de preenchimento dos tubos MSSV.

Todos os materiais utilizados foram previamente descontaminados, a fim de garantir a ausência de qualquer material orgânico. Cada material passou pelo seguinte procedimento de descontaminação:

Tubos de vidro: estufa a 300°C por 20 min

Lã de vidro: estufa a 300°C por 30 min

Pó de quartzo: estufa a 600°C por 30 min

Após a descontaminação, o manuseio dos materiais foi realizado sempre com luvas.

4.1.3 Pirólise

Uma vez que a amostra esteja devidamente acondicionada nos tubos de vidro e os mesmos estejam selados, é realizado o procedimento de pirólise, que consiste no aquecimento destes tubos em um forno específico, mostrado na **Figura 17**, onde é possível controlar a temperatura. Os tubos MSSV não são colocados diretamente dentro do forno para realizar o aquecimento, utiliza-se um tubo de quartzo como suporte.



Figura 17 – Forno com controlador de temperatura utilizado para a pirólise.

Inicialmente, foram escolhidas 4 temperaturas (455, 460, 465 e 470°C) com séries de tempos diminuindo com o aumento da temperatura. Essa escolha foi baseada em estudos de cinética do *n*-hexano e cálculos de craqueamento utilizando esta cinética [Dominé, 1991]. Este planejamento foi abandonado, pois verificou-se que o craqueamento dos compostos selecionados não estava ocorrendo nas intensidades esperadas, ou era muito brando. Portanto, novas temperaturas e tempos de pirólise foram definidos, como mostrados na **Tabela 7**.

Tabela 7 – Temperaturas e tempos de pirólise selecionados para craqueamento dos compostos investigados neste estudo

	Temperatura (°C)			
	470	475	480	490
	0	0	0	0
	0,5	0,5	0,5	0,5
	1,0	1,0	1,0	1,0
	1,5	1,5	1,5	1,0
	2,0	2,0	2,0	2,0
Tempo (h)	3,0	3,0	3,0	2,5
	3,5	3,5	3,5	3,0
	4,0	4,0	4,0	3,5
	5,0	5,0	5,0	4,0
	5,5	5,5	5,5	4,5
	6,5	6,5	6,5	5,0
	7,0	7,0	7,0	-

4.1.4 Acoplamento MSSV-GC-FID / MSSV-GC-MS

Para a utilização da técnica MSSV, faz-se necessária a adaptação de um acessório ao cromatógrafo. Trata-se de uma câmara de vaporização, na qual o tubo de vidro contendo a amostra será quebrado, liberando os compostos presentes na mesma. Esta câmara é composta de um *liner* metálico, onde o tubo de vidro é inserido, e um pistão usado para romper esse tubo. Durante esse procedimento, a câmara permanece aquecida a 300°C e com um fluxo constante de hélio. Este fluxo carrega a amostra até um *trap* recheado com uma fase estacionária e resfriado a -190°C em um banho de nitrogênio líquido. Para a injeção da amostra na coluna cromatográfica, o banho de nitrogênio é removido e o *trap* é aquecido para liberação da amostra. Uma representação esquemática desse acessório é mostrada na **Figura 18**.

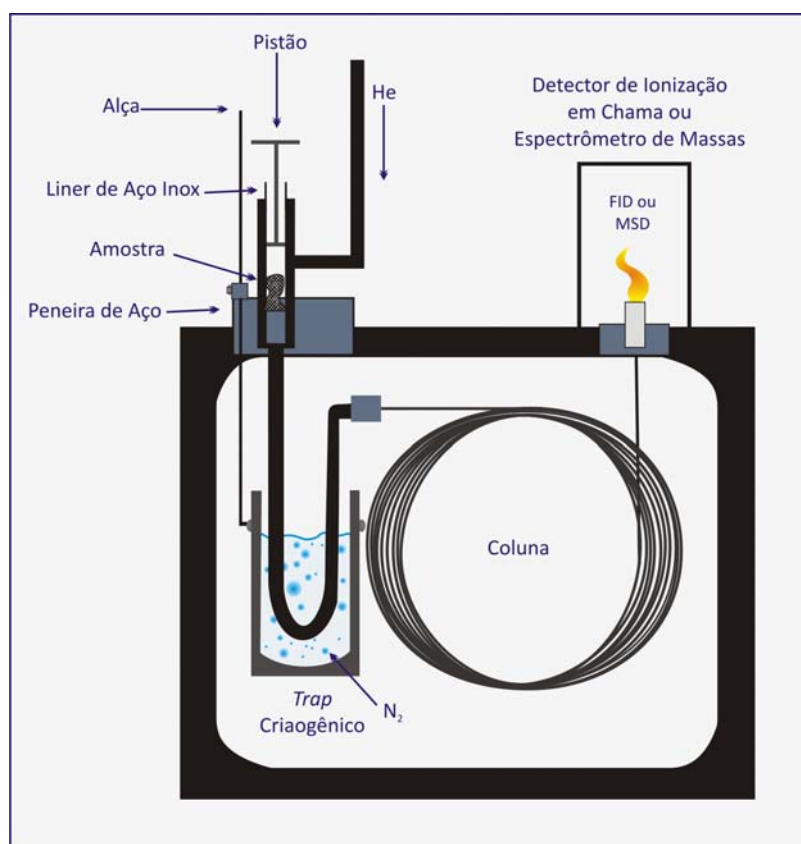


Figura 18 – Representação esquemática do acessório acoplado ao cromatógrafo para análise de amostras utilizando MSSV.

4.1.5 Escolha do solvente para soluções-padrão visando à calibração externa

Como o objetivo é quantificar o composto restante após a pirólise, optou-se pela realização de uma calibração externa. Foram preparadas várias soluções da substância a ser quantificada em diversas concentrações. Para isso foram testados alguns solventes de alta pureza disponíveis, como o diclorometano (CH_2Cl_2), que não se mostrou adequado pois impossibilitava o fechamento do tubo na chama de butano, talvez pelo seu ponto de ebulição ser muito baixo (40°C). O segundo solvente testado foi o *n*-hexano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), com ponto de ebulição de 69°C , que também mostrou-se inadequado pois, quando o tubo de vidro contendo o padrão diluído com *n*-hexano era introduzido na câmara de vaporização, o tubo rompia-se antes mesmo do sistema ser fechado. Foi testado então o *n*-heptano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), cujo ponto de ebulição é de 98°C , que não apresentou problemas, sendo possível preparar soluções-padrão de todos os compostos (*n*-octano, 2-metil-pentano (substituído pelo 2,3,4-trimetil pentano), etil-ciclohexano e *m*-xileno (substituído pelo *o*-xileno)) nas seguintes concentrações: 1; 1,5; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0 e 100% v/v para confecção das curvas de calibração.

4.1.6 Método Cromatográfico

Primeiramente, a intenção era de utilizar uma coluna específica para separação de petróleo e seus produtos leves (HP-PONA, 50m x 0,2mm x 0,5 μ m, 100% dimetilpolisiloxano), Agilent Technologies, [Matisová et al., 1993; Durand & Joubert, 1996], mas não foi observada reprodutibilidade dos tempos de retenção dos compostos, pois o sistema MSSV não fornece pressões suficientemente elevadas para utilizar uma coluna com este comprimento (50 metros).

Passou-se a utilizar, então, a coluna HP-5MS (30m x 0,25mm x 0,25 μ m, 5% fenil dimetilpolisiloxano), Agilent Technologies. Com este comprimento muito menor e um diâmetro interno ligeiramente maior, não houve problemas com a pressão do sistema. Além disso, o tempo de análise foi reduzido significativamente. O gás de arraste usado foi o hélio, numa vazão de 35 mL/min.

Foram testados vários tempos de estabilização e criogenia. Após a introdução da amostra na câmara de vaporização é necessário um tempo para estabilização do fluxo de gás de arraste e da temperatura da câmara. Este tempo otimizado foi de 6 minutos. Após a quebra do tubo, ou seja, depois da liberação da amostra para o *trap*, foi utilizado um tempo de 5 minutos de criogenia (*trap* em banho de N₂ líquido). As condições otimizadas (utilizando cromatógrafo modelo 6890A- Agilent Technologies) são mostradas na **Tabela 8**. A temperatura do detector FID foi mantida em 250°C.

Tabela 8 – Programação de temperatura do forno do MSSV-GC-FID.

<i>Rampa do forno</i>	<i>°C/min</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Tempo em isoterma (min)</i>	<i>Tempo de análise (min)</i>
Inicial		35	5	5
Rampa 1	8,00	75	0	10,00
Rampa 2	12	160	0	17,08
Após a análise		35	0	17,08

4.1.7 Espectrometria de Massas

A fim de identificar os principais compostos gerados, e certificar-se da presença do composto puro após a pirólise, foi realizada a análise dos produtos no sistema MSSV com detector de massas (MSSV-GC-MS), utilizando cromatógrafo modelo 6890 e detector de massas modelo 6975, ambos da marca Agilent Technologies.

Para a análise no sistema MSSV-GC-MS, utilizou-se uma coluna DB-5MS (polímero fenil arileno, equivalente a 5% fenil metilpolisiloxano), com as dimensões 30 m x 0,32 mm x 0,5 μm (Agilent Technologies). O gás de arraste utilizado foi o hélio, com fluxo de 2,0 mL/min. O tempo de criogenia foi o mesmo usado no sistema FID, 5 minutos. As condições do forno do cromatógrafo estão descritas na **Tabela 9**. A temperatura da linha de transferência GC-MS foi de 280°C.

Tabela 9 – Programação de temperatura do forno do MSSV-GC-MS.

<i>Rampa do forno</i>	<i>°C/min</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Tempo em isoterma (min)</i>	<i>Tempo de análise (min)</i>
Inicial		40	5	5
Rampa 1	1,1	114	0	72,27
Rampa 2	1,7	213	0	130,50
Após a análise		40	0	130,50

Os fragmentos de massas foram monitorados na faixa de 10 a 200 m/z, com uma velocidade de aquisição de 3,71 varreduras/s, com o espectrômetro de massas operando no modo varredura linear (*full scan*). O modo de ionização foi por impacto de elétrons com energia de 70 eV. A temperatura da fonte iônica foi mantida em 230°C.

4.1.8 Software Geokin[®]

O Geokin[®] Classic é um *software* comercial desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo. Esta ferramenta foi concebida inicialmente para cálculos de cinética utilizando os resultados obtidos na pirólise em meio aberto (Rock Eval).

Este programa foi desenvolvido baseado em estudos de Ungerer e colaboradores, que propuseram que as reações elementares para a formação do petróleo poderiam ser representadas por energias de ativação (E_a) discretas entre 40 e 80 kcal/mol e um fator pré-exponencial (A) fixo para todas as pseudo-reações, por razões práticas de resolução do sistema de equações [Ungerer *et al.*, 1986]. Os valores de A e a distribuição das energias de ativação (valores e potenciais parciais de cada E_a) são otimizados através de inversões utilizando-se o método dos mínimos quadrados, com o qual são obtidos ajustes às curvas de produção do pico S2 (resultado obtido na pirólise Rock Eval), medidas a diferentes taxas de aquecimento. Os melhores ajustes ocorrem quando a correspondente função de erro (soma das diferenças quadradas) atinge um mínimo absoluto. A confiabilidade dos parâmetros obtidos é aumentada quando são realizados vários experimentos de pirólise Rock Eval, com taxas de aquecimento diferentes, embora mantidas constantes em cada experimento [Coutinho, 2008].

O Geokin permite também que sejam ajustados aos dados experimentais modelos cinéticos com distribuição gaussiana de energias de ativação, compreendendo de uma a três curvas, com ajuste independente ou conjunto de fatores de frequência e potenciais parciais para cada curva. Modelos cinéticos também podem ser ajustados a dados de séries naturais geológicas ou de experimentos laboratoriais pontuais, desde que sejam conhecidas (ou estimadas, no caso geológico) as histórias de tempo x temperatura e as variações da taxa de transformação medida por redução do reagente ou formação dos produtos. É neste último caso que se situa a aplicação do Geokin no contexto deste trabalho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Pirólise e Quantificação dos Compostos Investigados

5.1.1 Curvas de Calibração para Quantificação dos Compostos por Cromatografia Gasosa

As soluções de cada composto selecionado, diluídos em *n*-heptano, foram analisadas para verificação dos respectivos tempos de retenção e adequação do método cromatográfico.

Na **Figura 19** é mostrado um exemplo de cromatograma obtido da mistura dos quatro compostos: 2-metil heptano, *n*-octano, *etil*-ciclohexano e *m*-xileno.

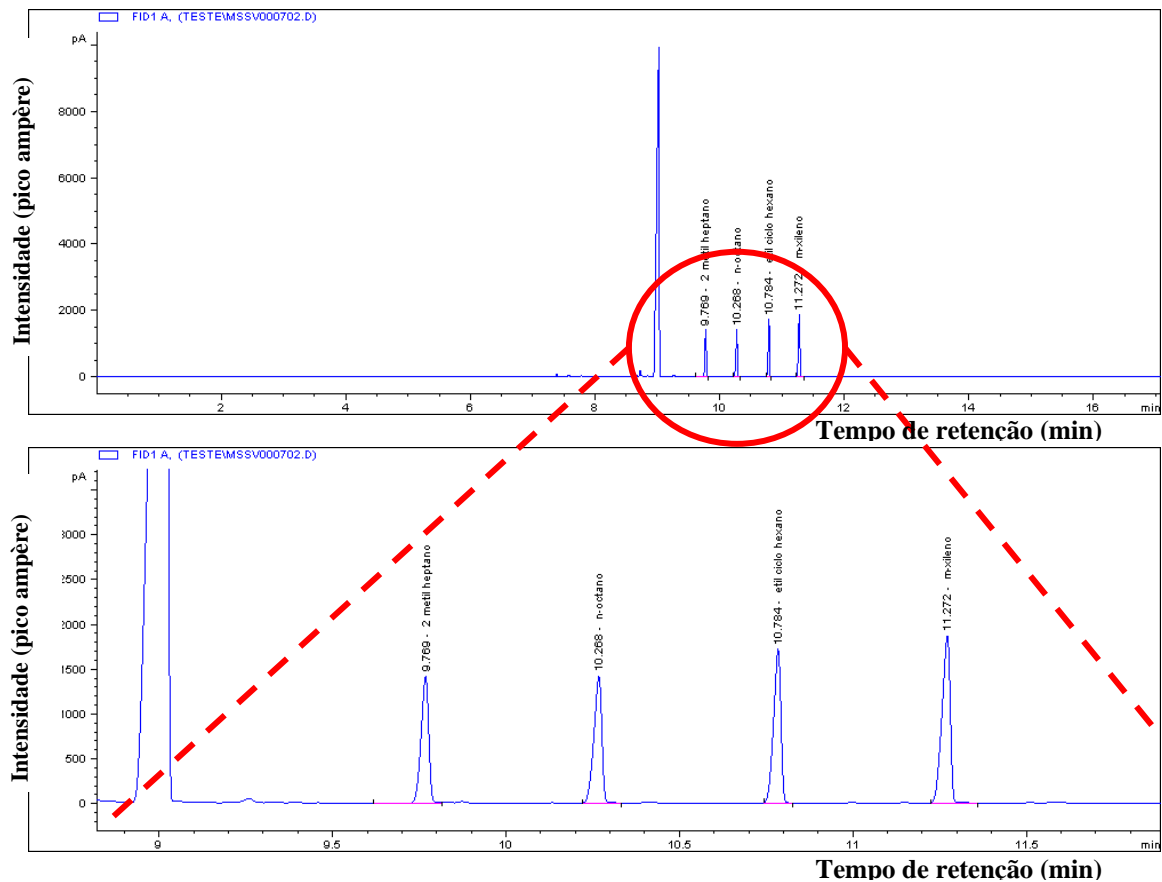


Figura 19 – Cromatograma mostrando os tempos de retenção de cada composto padrão, na concentração de 5% v/v, e sua separação na coluna HP-5MS.

Para cada composto padrão, foi confeccionada uma curva de calibração do sinal cromatográfico em função da concentração da solução, com sete pontos, com a concentração variando de 1 a 100%. A seguir, serão mostrados os resultados obtidos para cada composto.

5.1.2 *n*-octano

As concentrações das soluções utilizadas para a confecção da curva analítica do *n*-octano foram: 1%; 1,5%; 2%; 5%; 10%; 25% e 100% em volume, que correspondem às massas de 0,70; 1,05; 1,41; 2,81; 3,52; 7,03; 17,58 e 70,30 µg, respectivamente. Todas as concentrações foram analisadas em triplicata e o desvio padrão relativo não excedeu 10%. Na figura a seguir é mostrada a curva obtida, bem como seu coeficiente de correlação.

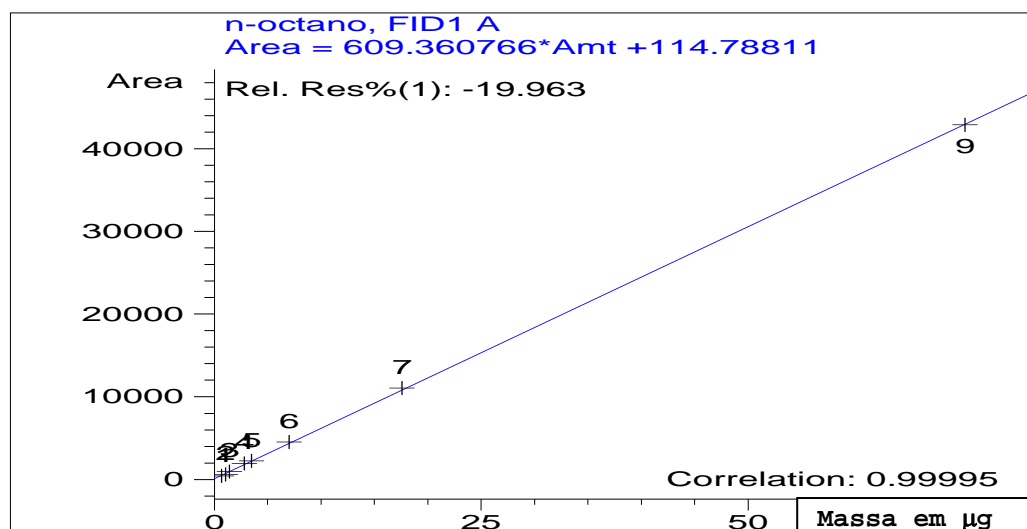


Figura 20 – Curva analítica da cromatografia gasosa para o *n*-octano.

A partir disso, foi dado início ao procedimento de pirólise. O composto *n*-octano puro foi pirolisado conforme as isotermas e tempos da **Tabela 7** e analisado, a fim de verificar os compostos gerados pela sua degradação térmica, assim como quantificar o composto remanescente. Na **Figura 21**, são mostrados alguns exemplos de cromatogramas que ilustram a diminuição da quantidade de composto original com o aumento do tempo de pirólise e, conseqüentemente, o aumento da geração de produtos, na temperatura de 480°C. Os cromatogramas relativos aos demais tempos a 480°C e às outras temperaturas e tempos utilizados encontram-se no Anexo I. A massa inicial teórica de *n*-octano corresponde a 70,30 µg. Porém, para calcular a conversão utilizou-se a média de 10 análises do composto puro. O valor calculado a partir da curva de calibração foi de 67,47 µg, com desvio padrão relativo inferior a 10%.

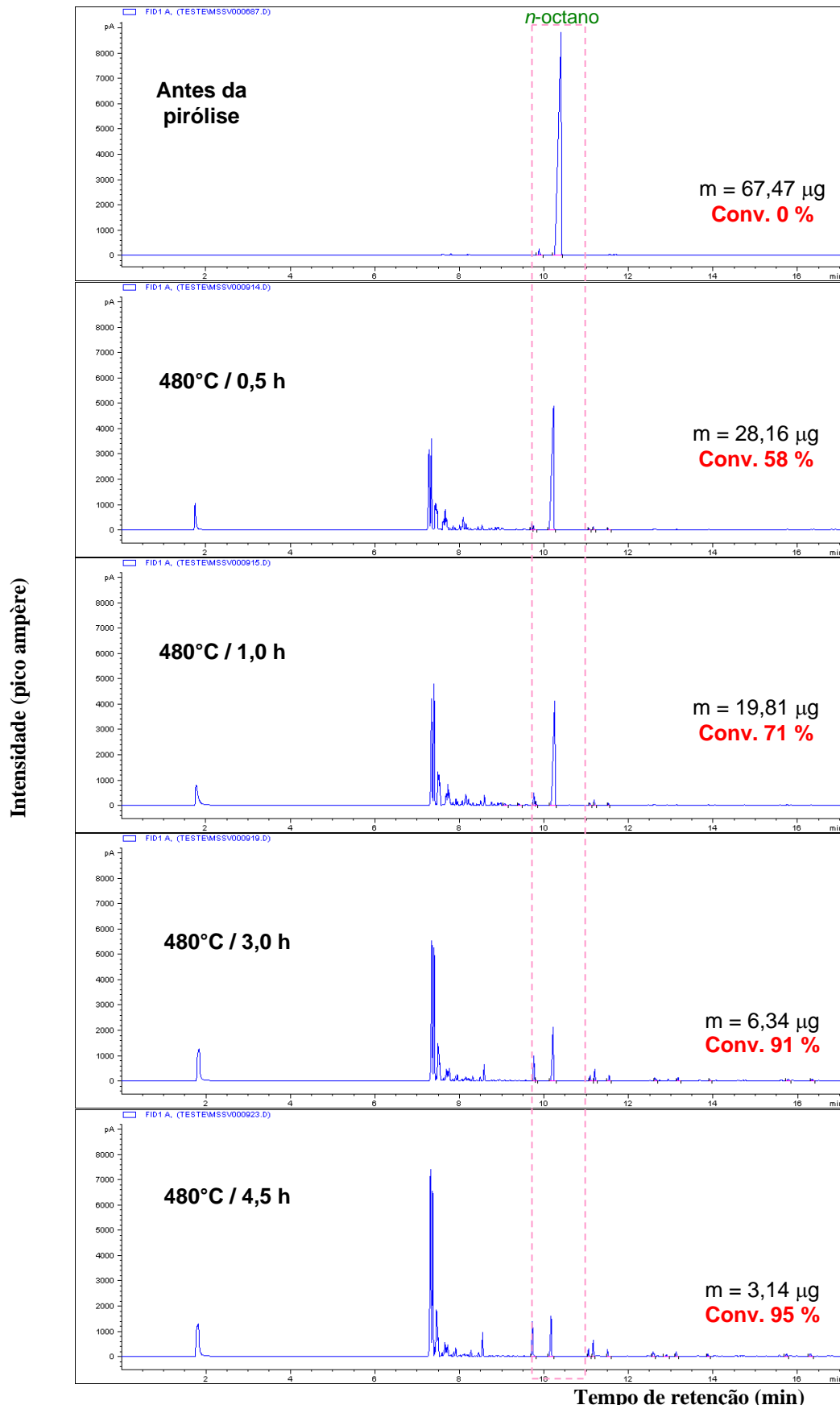


Figura 21 – Cromatogramas do *n*-octano pirolisado na temperatura de 480°C em diferentes tempos. m = massa em μg e Conv. = conversão em porcentagem.

Analisando-se os cromatogramas da **Figura 21**, observa-se a diminuição área do pico correspondente ao composto puro com o aumento do tempo de pirólise, bem como o aumento dos demais picos, correspondentes aos produtos da pirólise do *n*-octano.

Os compostos gerados parecem ser sempre os mesmos, variando apenas sua concentração. O primeiro pico (próximo de 2 minutos), mais alargado, corresponde ao metano, que não fica retido no *trap* durante o período de criogenia, pois a temperatura alcançada pelo banho de N₂ líquido (-190°C) não é suficientemente baixa.

As massas mostradas na figura correspondem à massa inicial do composto (calculada a partir da média de 10 resultados de análise do composto antes da pirólise) e às massas do composto remanescentes após a pirólise. A quantificação foi realizada utilizando-se a curva de calibração mostrada na **Figura 21**. A conversão porcentual foi calculada em relação à massa inicial de cada composto, usando a fórmula

$$\text{Conversão} = \frac{C_o - C_{rem}}{C_o} \cdot 100 \quad (12)$$

onde

C_o = quantidade original do composto

C_{rem} = quantidade remanescente do composto após a pirólise

Como pode ser observado nos cromatogramas da **Figura 21**, vários produtos são formados além do metano. A fim de identificá-los foi realizada a análise no MSSV-GC-MS. Na **Figura 22**, encontram-se os cromatogramas obtidos pelo MSSV-GC-FID comparados com os do MSSV-GC-MS, relativos à pirólise do composto *n*-octano.

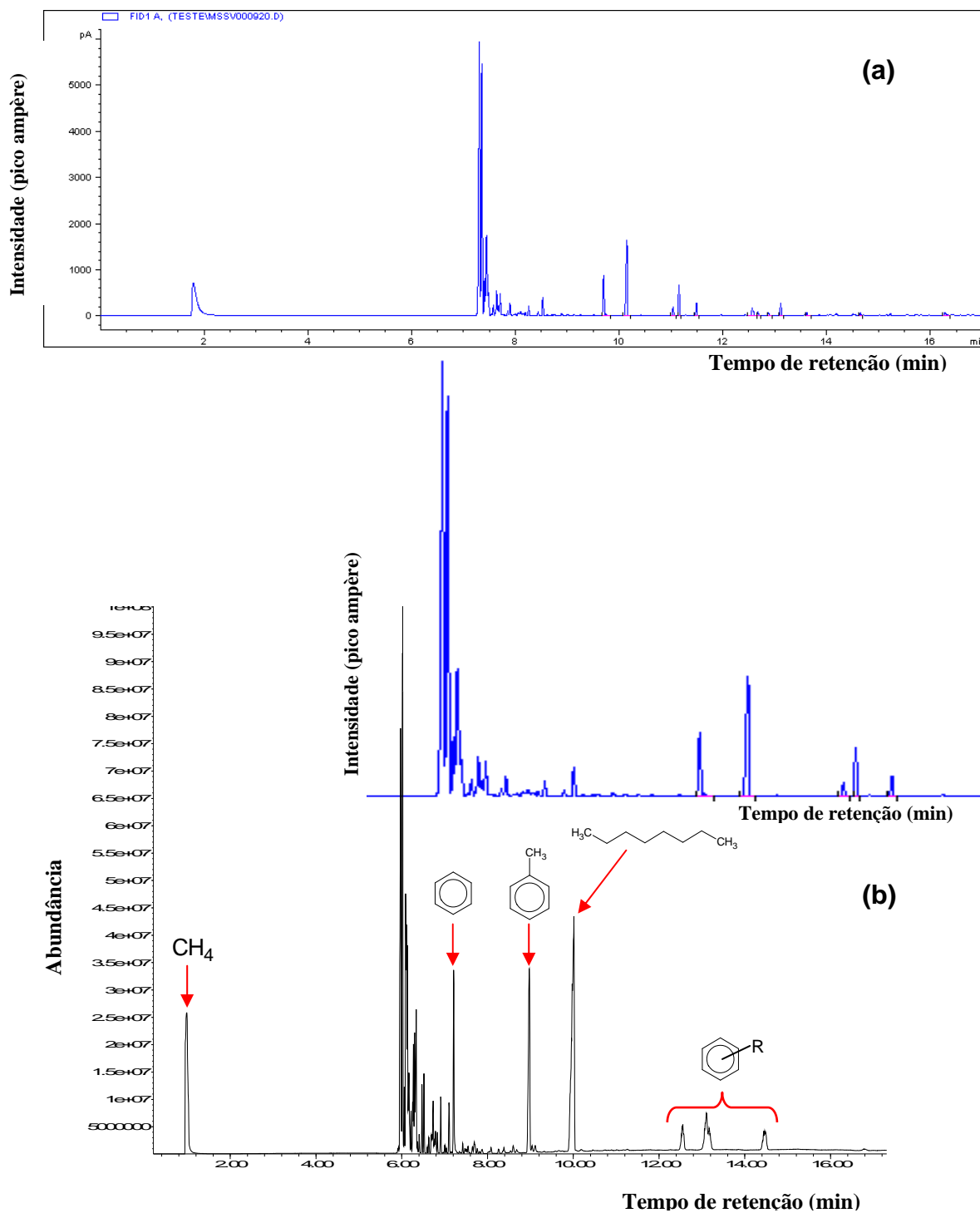


Figura 22 – *n*-octano pirolisado na temperatura de 480°C por 3,5h. (a) Cromatograma do MSSV-GC-FID; (b) Cromatograma total de íons, MSSV-GC-MS.

Comparando-se os cromatogramas mostrados na **Figura 22**, nota-se que os compostos tiveram o mesmo comportamento de separação, devido às semelhanças das colunas utilizadas

(HP-5MS e DB-5MS), ou seja, aqueles compostos que não foram separados no primeiro método, também não o foram no segundo.

Através do espectro de massas, foi confirmada a presença do *n*-octano (pico próximo de 10 min), como mostrado na **Figura 23**.

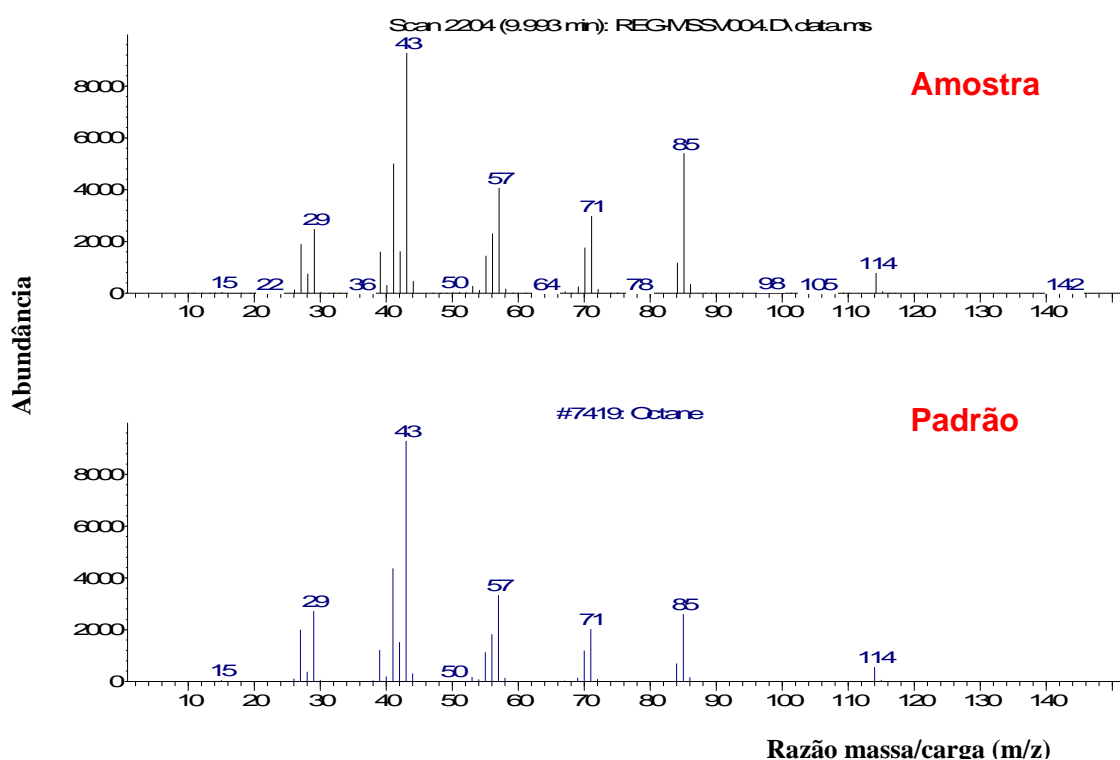


Figura 23 – Espectro de massas do *n*-octano presente na amostra (pico próximo de 10 min) comparado com um espectro padrão.

Também se confirmou que o primeiro pico é relativo ao metano, muito embora no espectro de massas observe-se a presença de N_2 (fragmento de massa 28) proveniente do ar, uma vez que o sistema não é completamente vedado (**Figura 24**).

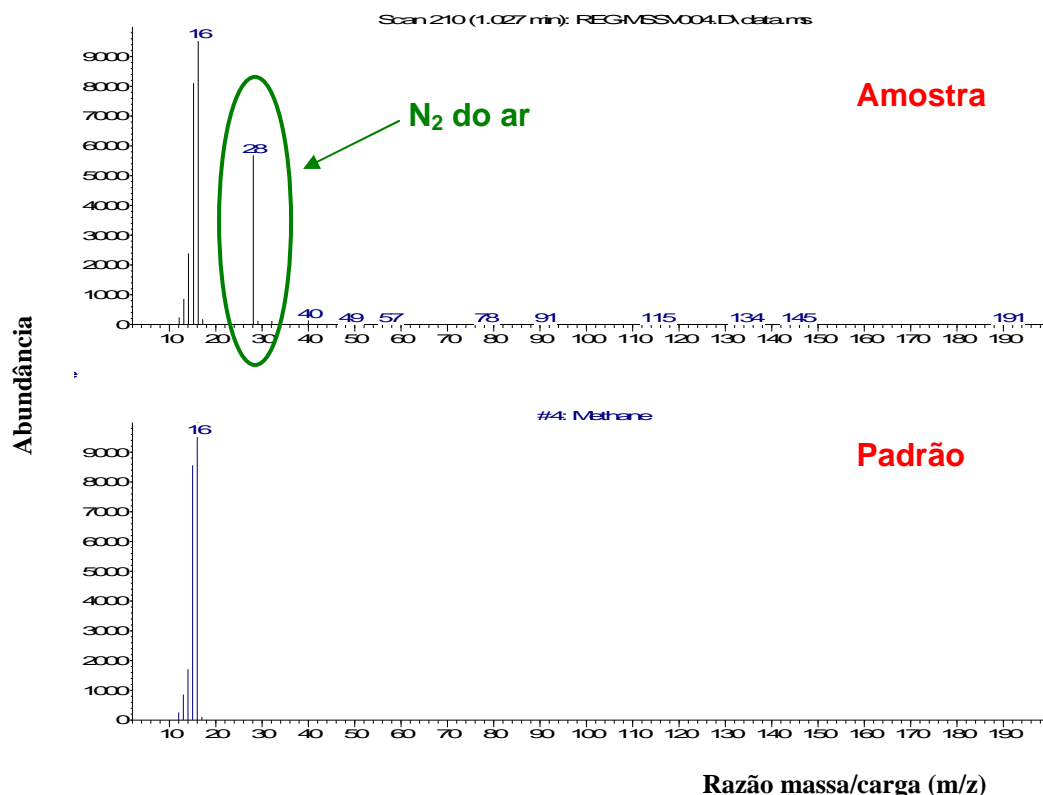


Figura 24 – Espectro de massas do pico correspondente ao metano da amostra comparado com o espectro padrão de metano. Presença de N₂ do ar (massa 28).

Observa-se que houve a formação de um grande número de hidrocarbonetos que eluíram antes do *n*-octano, (picos entre 5,8 e 7,0 min), mostrados em detalhe na **Figura 25**. Muito provavelmente são formados vários isômeros, o que impossibilita a separação destes compostos com o tipo de coluna utilizado. Tomando o espectro de massas ao longo dos picos, observa-se a presença de mais de um composto em cada pico, ou seja, houve co-eluição destes compostos. Esta co-eluição permite apenas dizer que estes picos são referentes a misturas de vários alcanos e cicloalcanos.

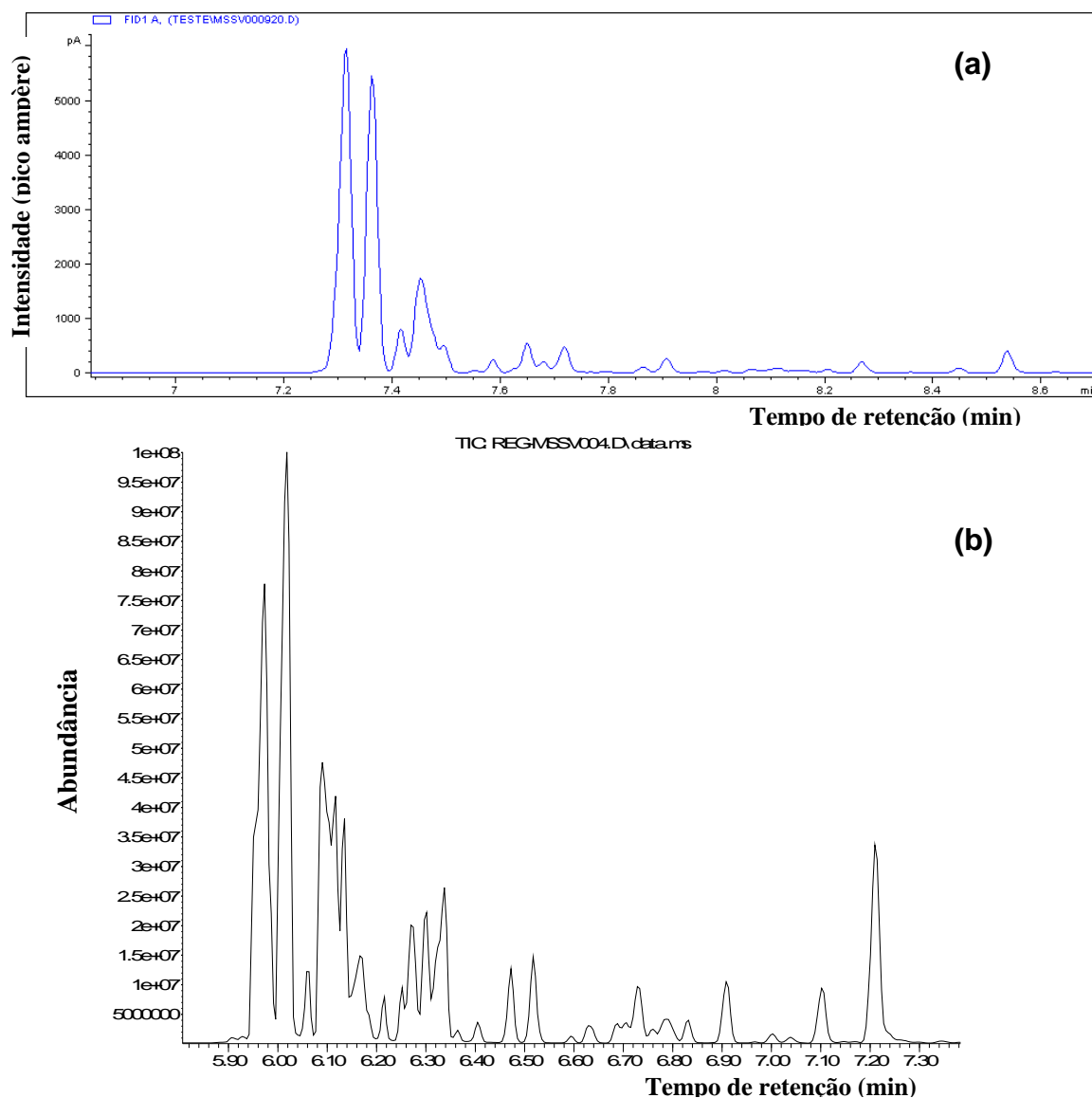


Figura 25 – Detalhe dos cromatogramas do *n*-octano pirolisado a 480°C por 3,5 h. (a) Cromatograma do MSSV-GC-FID; (b) Cromatograma total de íons, MSSV-GC-MS.

Em 7,2 min (cromatograma **b** da **Figura 25**), observa-se um pico bem definido que, pelo espectro de massas, foi possível verificar não se tratar de mistura, e sim de um único hidrocarboneto, o benzeno, como mostrado na **Figura 26**, no espectro de massas.

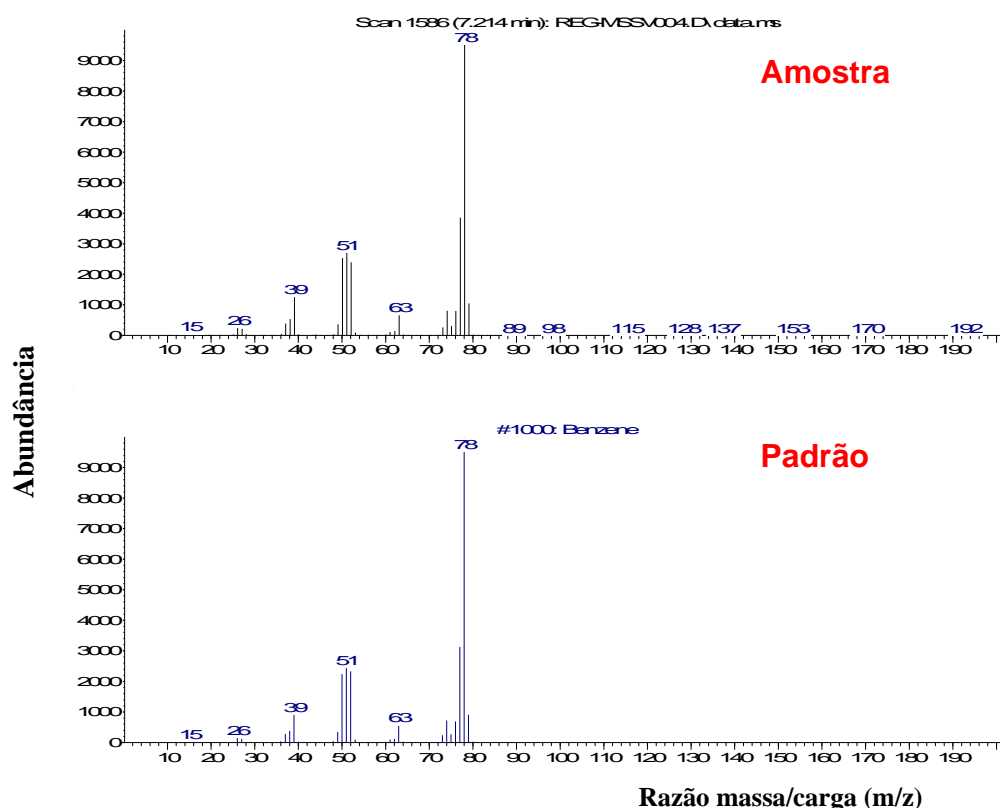


Figura 26 – Espectro de massas do composto com tempo de retenção 7,2 min comparado ao espectro padrão do benzeno.

O próximo pico bem definido no cromatograma foi o de tempo próximo a 9 min. Também pelo espectro de massas, verificou-se que se trata de um único composto, o tolueno, conforme mostrado na **Figura 27**.

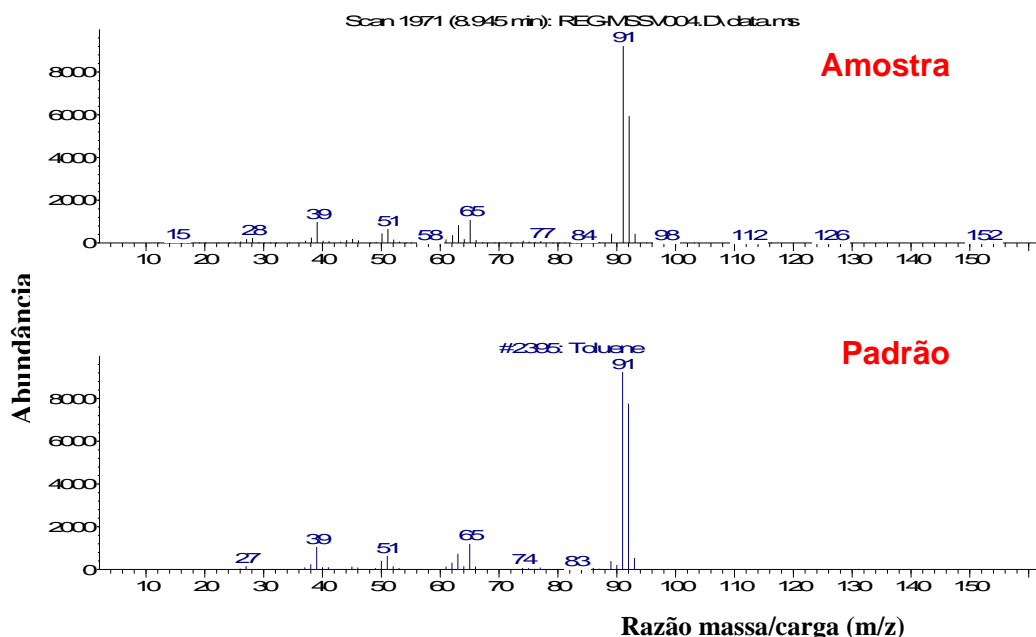


Figura 27 – Espectro de massas do composto com tempo de retenção 8,9 min comparado ao espectro padrão do tolueno.

Os últimos três picos de menor intensidade, entre 12,5 e 14,5 min, correspondem a alquil-benzenos, conforme caracterizado pela presença dos fragmentos m/z 106 e 91 em seus espectros de massas.

Muitos trabalhos na literatura científica relatam as reações que ocorrem quando da pirólise de um composto puro [Dominé, 1991; Behar *et al.*, 1999; Dominé & Enguehard, 1992; Behar *et al.*, 2002; Zàmostný *et al.*, 2010, etc]. É consenso que na pirólise de um composto puro, as reações de transferência de hidrogênio controlam a cinética das reações em cadeia em condições de laboratório (baixa pressão, alta temperatura), enquanto as reações de decomposição controlam a cinética de reações em cadeia sob condições geológicas (alta pressão, baixa temperatura).

Os mecanismos de pirólise de hidrocarbonetos geralmente abrangem um grupo de reações reversíveis *via* radical-livre, que são delineadas a partir de um pequeno número de famílias de reações. Estas famílias de reações são mostradas na **Figura 28** [Savage, 2000].

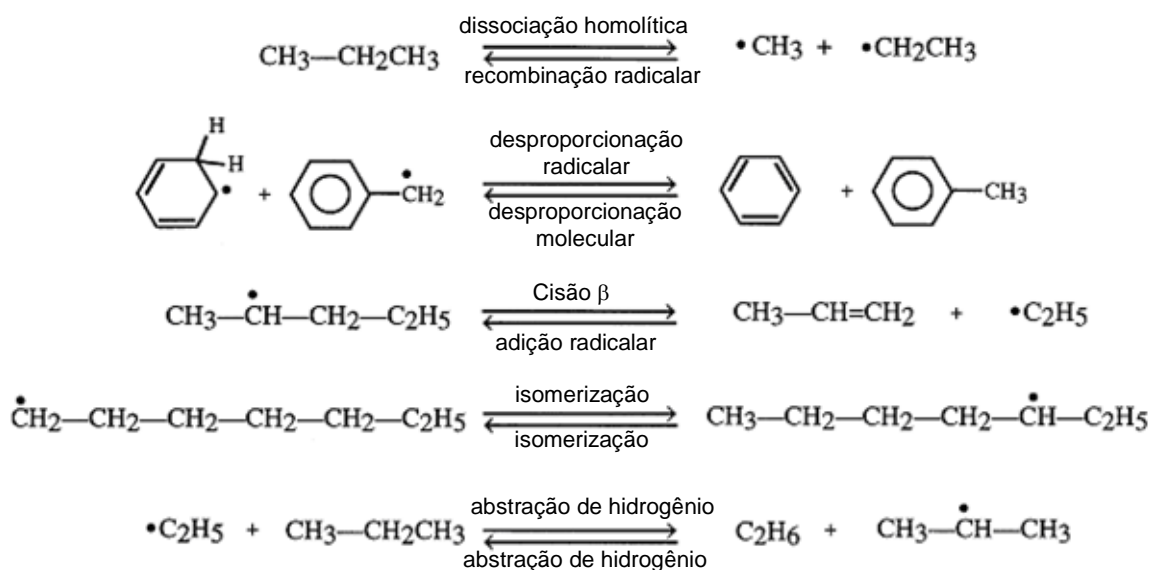


Figura 28 – Principais famílias de reações que ocorrem na pirólise de hidrocarbonetos, modificado de [Savage, 2000].

Na Figura **Figura 28**, é mostrada apenas um tipo de reação de isomerização (troca 1,5-H), mas outros rearranjos, tais como troca 1,2-arila, também podem ocorrer. As famílias de reações mostradas fornecem oportunidades tanto para quebra como para formação de ligações químicas. Conseqüentemente, a química de aquecimento de hidrocarbonetos pode envolver a degradação de grandes moléculas em moléculas menores, mas também pode envolver a produção de moléculas mais pesadas [Savage, 2000].

Isto explica, por exemplo, a formação de alquil-benzenos a partir da pirólise do *n*-octano.

5.1.3 2-metil heptano

As concentrações das soluções utilizadas para a confecção da curva analítica do 2-metil-heptano foram as mesmas do *n*-octano e correspondem às seguintes massas: 0,70; 1,05; 1,40; 2,79; 3,49; 6,98; 17,45 e 69,80 µg. Na figura a seguir é mostrada a curva obtida, bem como seu coeficiente de correlação.

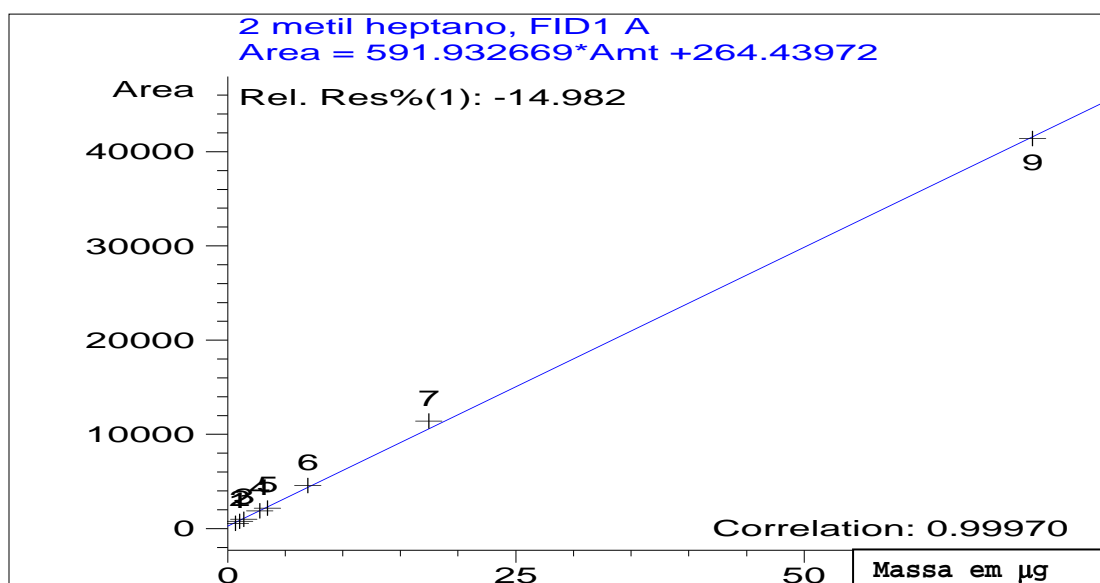


Figura 29 – Curva analítica da cromatografia gasosa para o 2-metil-heptano.

O composto 2-metil heptano puro foi analisado 10 vezes e quantificado a partir da curva de calibração. O valor encontrado foi de 69,22 µg, com desvio padrão relativo menor do que 10%. Após o procedimento de pirólise, o composto remanescente foi quantificado, assim como foi verificada a geração de outros compostos pela sua degradação térmica. Na **Figura 30** são mostrados alguns cromatogramas que ilustram a diminuição da quantidade de composto original com o aumento do tempo de pirólise numa mesma temperatura.

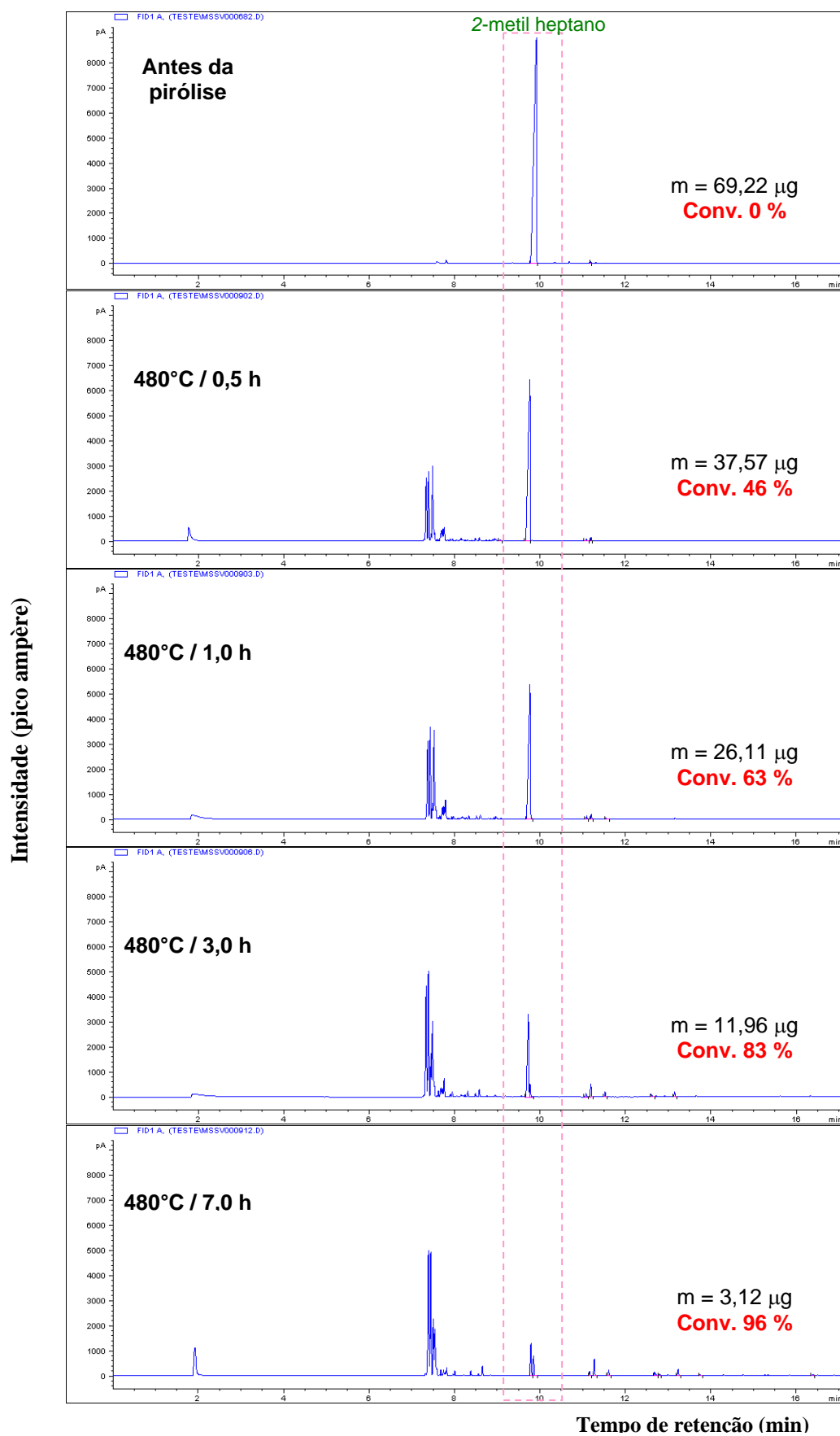


Figura 30 – Cromatogramas do 2-metil-heptano pirolisado na temperatura de 480°C em diferentes tempos. m = massa (μg) e Conv. = conversão em porcentagem.

Analisando-se os cromatogramas da **Figura 30**, observa-se a diminuição do tamanho do pico correspondente ao composto puro com o aumento do tempo de pirólise, bem como o aumento dos demais picos, correspondentes aos produtos da pirólise destes compostos.

As massas mostradas na **Figura 30** correspondem à massa inicial do composto (calculada a partir da média de 10 resultados de análise do composto antes da pirólise) e às massas do composto remanescentes após a pirólise. A quantificação foi realizada utilizando-se a curva de calibração mostrada na **Figura 29**. A conversão (em %) foi calculada em relação à massa inicial de cada composto.

Na **Figura 31** encontram-se os cromatogramas obtidos pelo MSSV-GC-FID comparados com os obtidos pelo MSSV-GC-MS, relativos à pirólise do composto 2-metilheptano.

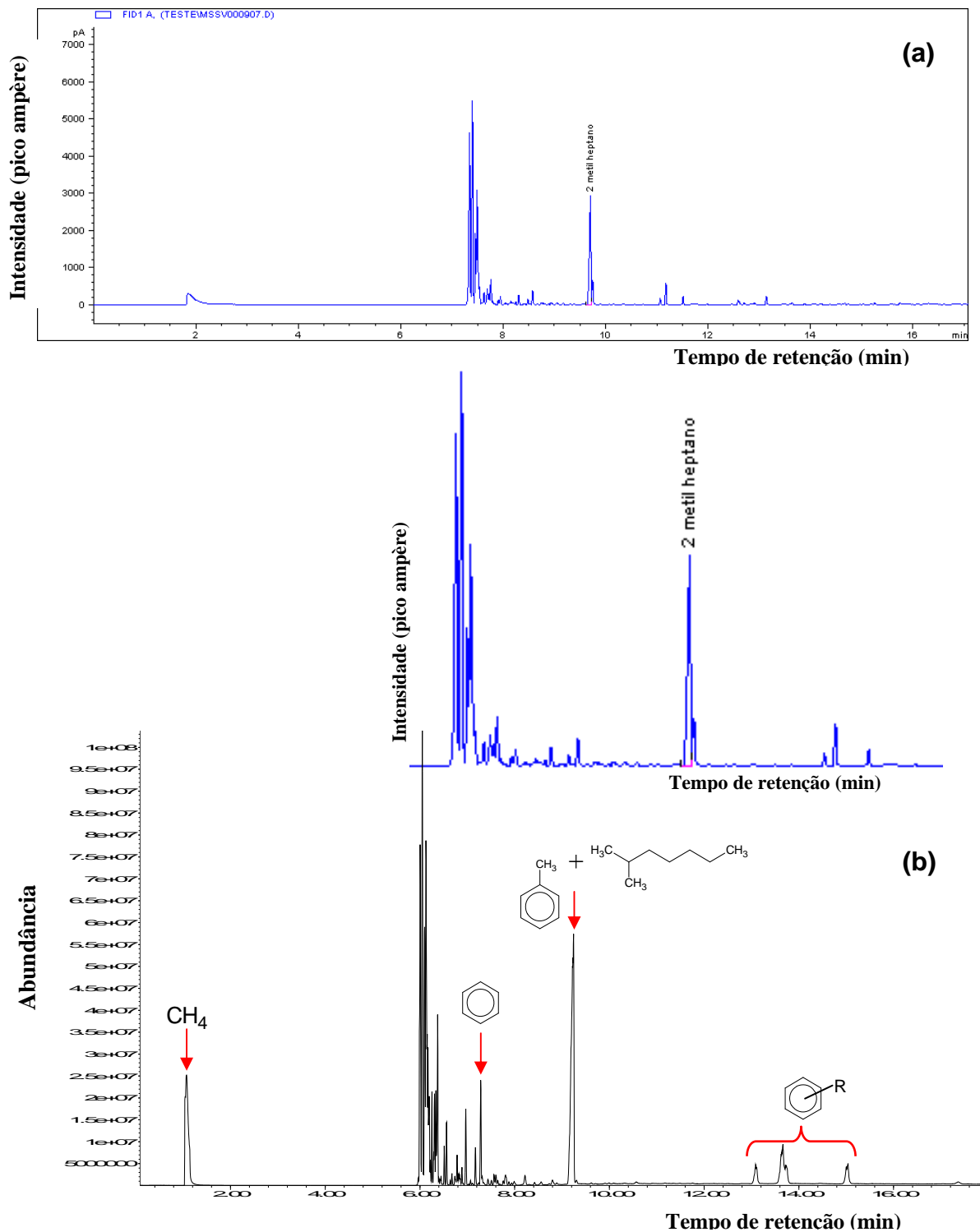


Figura 31 – 2-metil heptano pirolisado na temperatura de 480°C por 3,5h. (a) Cromatograma do MSSV-GC-FID; (b) Cromatograma total de íons, MSSV-GC-MS.

Analisando-se apenas o cromatograma obtido pelo MSSV-GC-FID (Figura 31 (a)), aparentemente foi possível quantificar o 2-metil heptano após a pirólise. Verifica-se a

presença dele remanescente e dos produtos gerados. Na análise feita no MSSV-GC-MS, como as condições foram semelhantes, o cromatograma apresenta o mesmo perfil. Porém, quando foi tomado o espectro de massas do pico correspondente ao 2-metil-heptano, verificou-se que não se tratava de um único composto, mas uma mistura. Tomando-se o espectro ao longo do pico, é possível identificar a presença do 2-metil heptano e do tolueno, coeluinto. No espectro de massas, mostrado na **Figura 32**, observa-se que existem fragmentos de ambos os compostos.

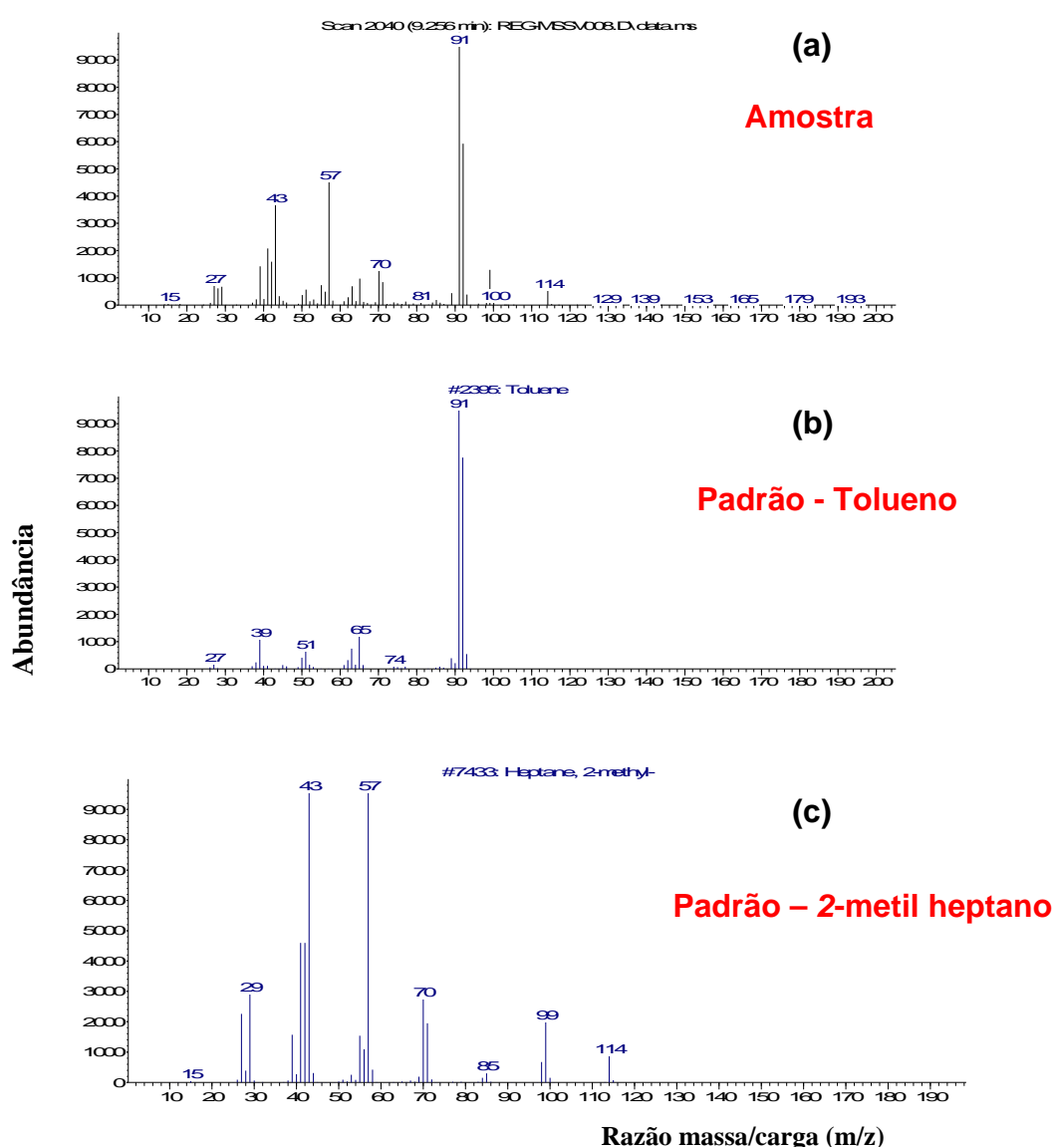


Figura 32 – Espectro de massas do composto com tempo de retenção 9,2 min (a), comparado aos espectros padrão do tolueno (b) e do 2-metil-heptano (c).

Como não foi possível separar esses dois compostos no MSSV-GC-MS, conclui-se que eles também não estão sendo separados no MSSV-GC-FID, uma vez que só se observa um pico no cromatograma. Isto significa dizer que aquela quantificação do composto 2-metil heptano, com as massas e a conversão calculadas mostradas na **Figura 30**, não estão corretas, uma vez que um produto formado (tolueno) apresentou o mesmo tempo de retenção do composto puro, nestas condições cromatográficas, resultando num único pico, sendo que sua área corresponde à soma do 2-metil heptano remanescente com o tolueno formado.

A fim de separar esses compostos foram realizadas algumas modificações na metodologia, como variação da taxa de aquecimento e do fluxo de gás, porém sem sucesso, muito provavelmente devido à falta de capacidade de separação da coluna.

Para substituir o 2-metil heptano como representante dos compostos isoprenoides neste estudo, foram testados outros compostos hidrocarbonetos ramificados, com oito átomos de carbono, que também estão presentes no petróleo, o 4-metil heptano e o 2,3,4-trimetil pentano. O primeiro teve o mesmo comportamento que o 2-metil heptano, ou seja, não foi possível sua separação do tolueno produzido na pirólise, inviabilizando sua quantificação. Já o 2,3,4-trimetil pentano apresentou tempo de retenção diferente, tanto dos demais compostos puros, quanto do tolueno formado, como pode ser visto nas figuras a seguir.

5.1.4 2,3,4-trimetil pentano

Na **Figura 33** é mostrado o novo cromatograma da mistura dos quatro compostos, agora com o composto 2,3,4-trimetil pentano substituindo o 2-metil heptano como o representante dos compostos ramificados. Como pode ser observado, houve uma boa separação dos compostos, não havendo necessidade de modificação do método cromatográfico.

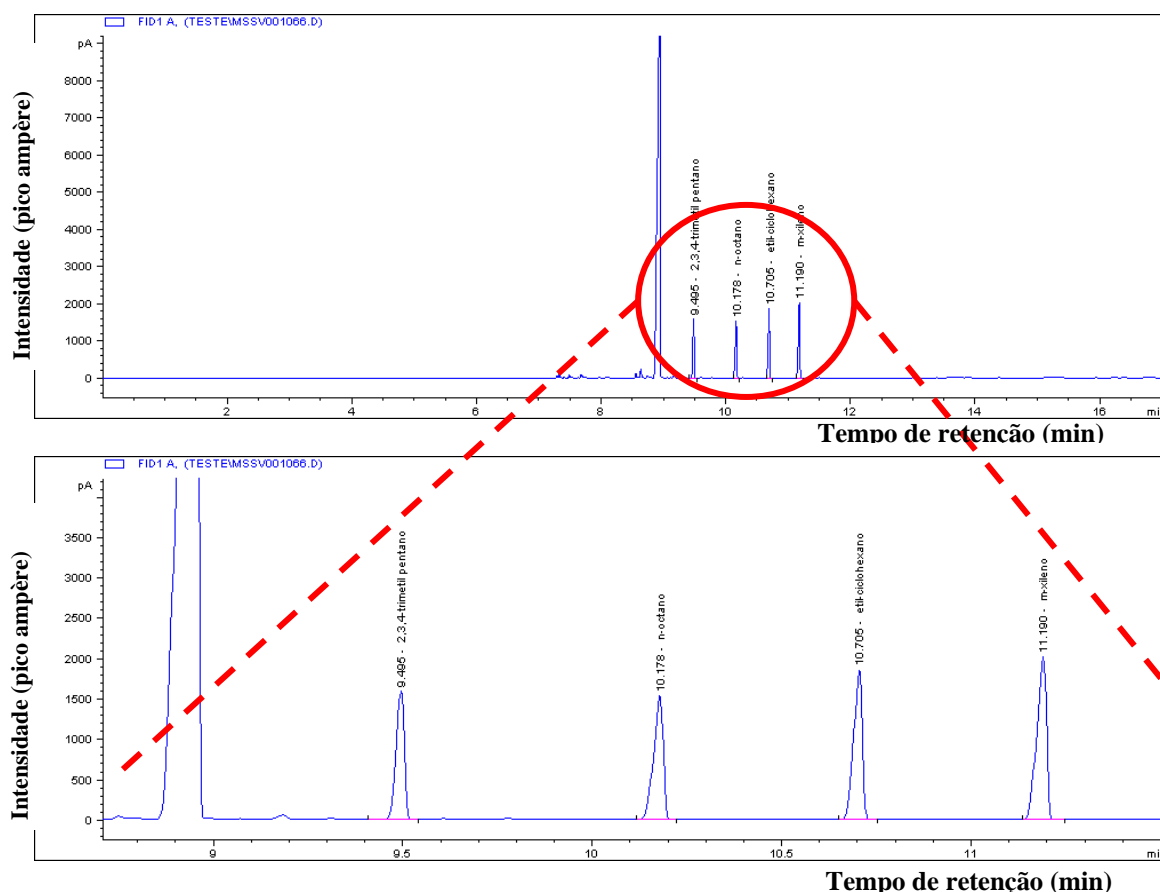


Figura 33 – Cromatograma mostrando os tempos de retenção de cada padrão, na concentração de 5% v/v, e sua separação na coluna HP-5MS.

O cromatograma da **Figura 34** ilustra a boa separação do novo composto 2,3,4-trimetil pentano e do tolueno (produzido na pirólise).

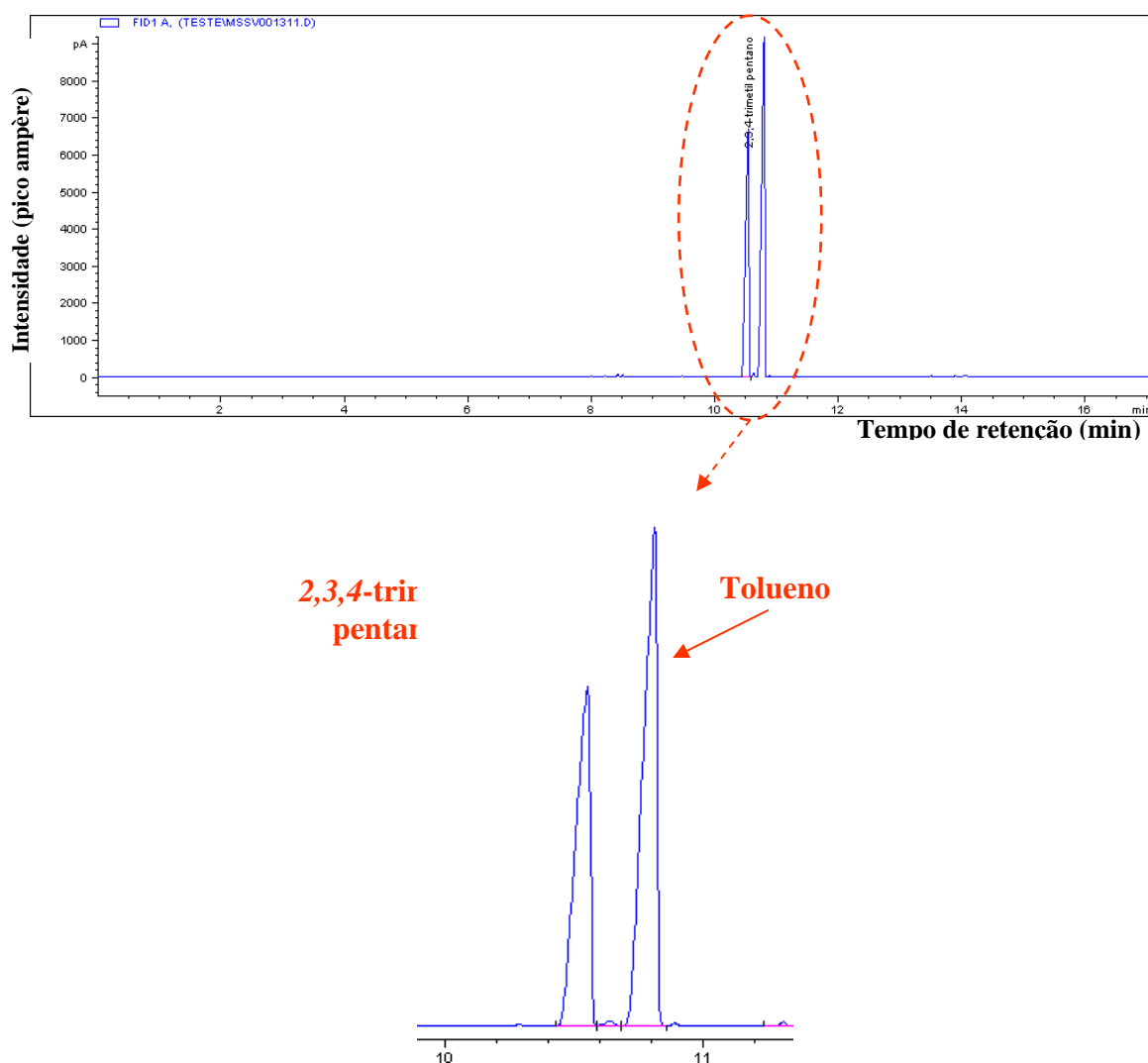


Figura 34 – Cromatograma mostrando a separação dos compostos 2,3,4-trimetil pentano e tolueno.

A fim de garantir que este composto poderia ser usado em substituição ao 2-metil heptano, antes de prosseguir com a calibração, foi realizada a análise por espectrometria de massas. Na **Figura 35** são mostrados o cromatograma obtido pelo MSSV-GC-FID comparado com o do MSSV-GC-MS, correspondente ao 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 480°C por 3,5h. Observa-se que o tolueno possui um tempo de retenção ligeiramente maior que o 2,3,4-trimetil pentano.

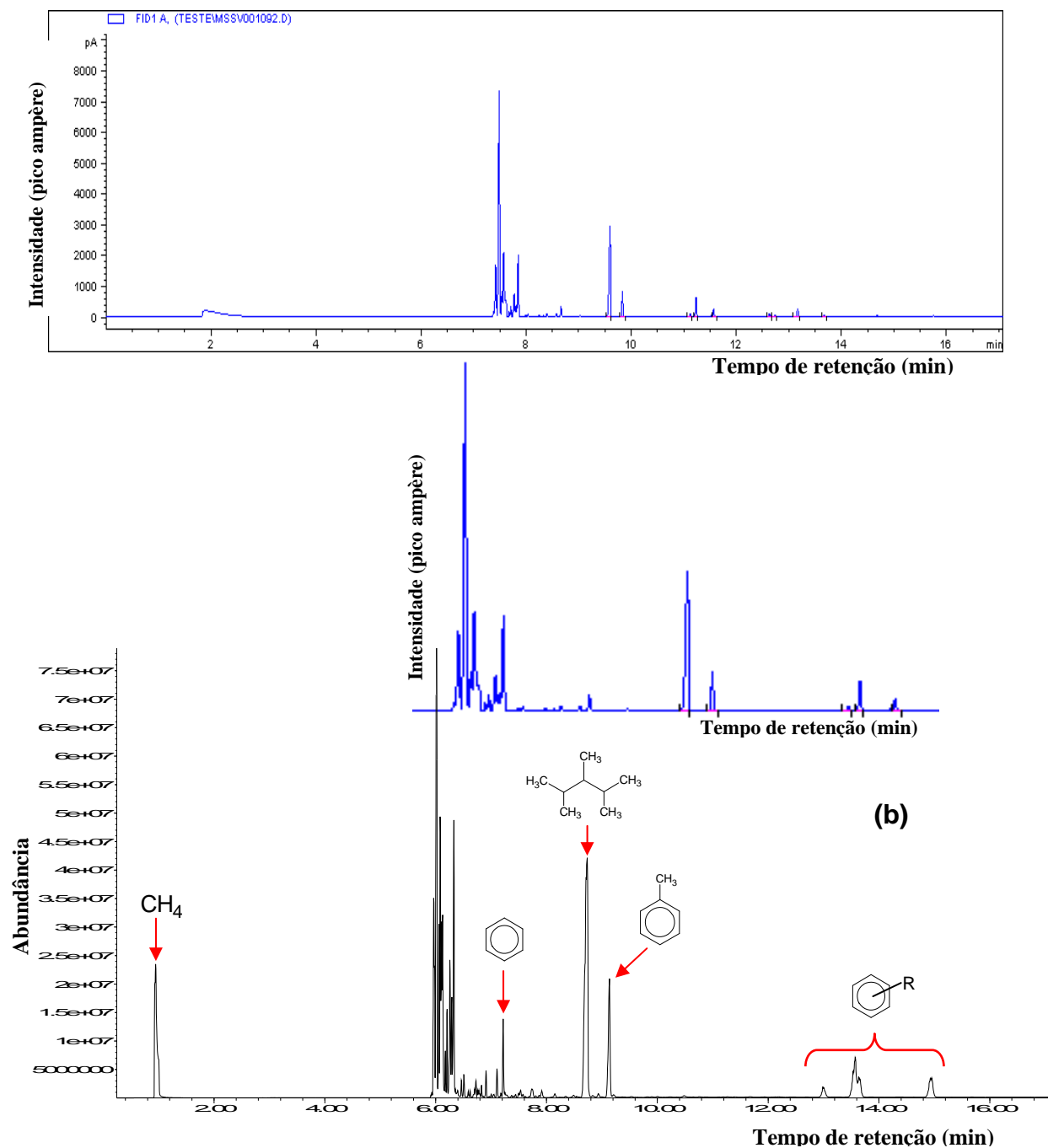


Figura 35 – 2,3,4-trimetil pentano pirolisado na temperatura de 480°C por 3,5h. (a) Cromatograma do MSSV-GC-FID; (b) Cromatograma total de íons, MSSV-GC-MS.

Mais uma vez, os produtos formados são semelhantes aos formados pelo *n*-octano. O espectro de massas confirma que não há coeluição dos compostos no pico do 2,3,4-trimetil pentano, como mostrado na **Figura 36**.

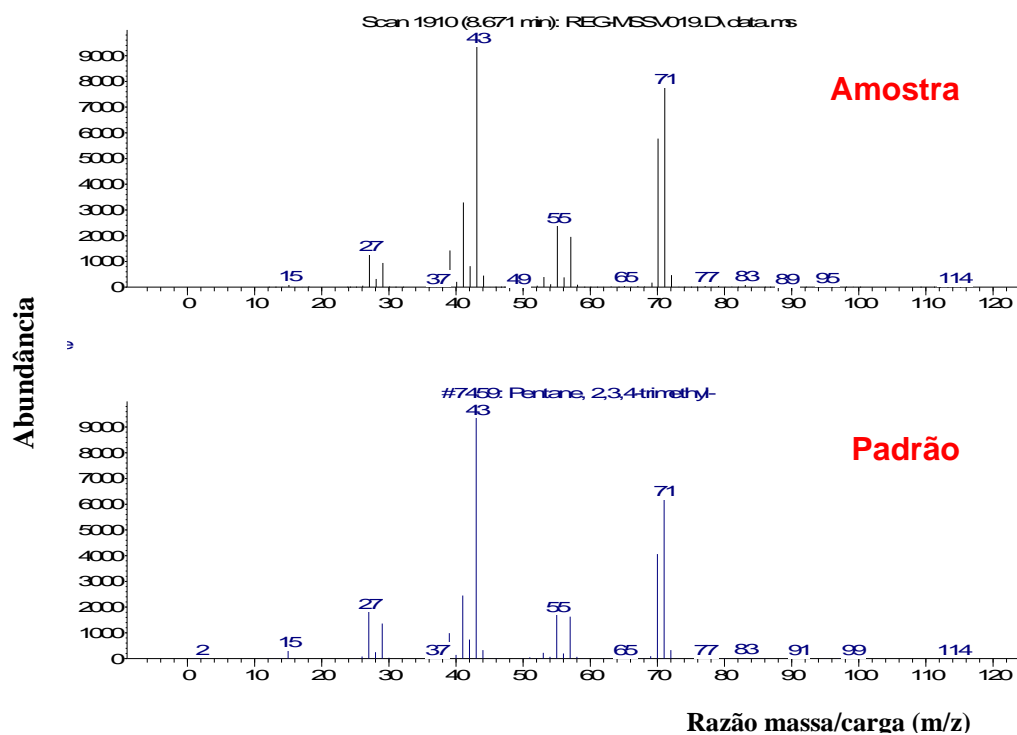


Figura 36 – Espectro de massas do composto com tempo de retenção 8,6 min comparado ao espectro padrão do 2,3,4-trimetil pentano.

Com base nestes resultados, foi então construída uma curva analítica para o 2,3,4-trimetil pentano, com as mesmas concentrações utilizadas anteriormente. As massas correspondentes a cada ponto na curva analítica são: 0,72; 1,08; 1,44; 2,88; 3,60; 7,20; 18,00; 72,00 µg. A curva é mostrada na **Figura 37**.

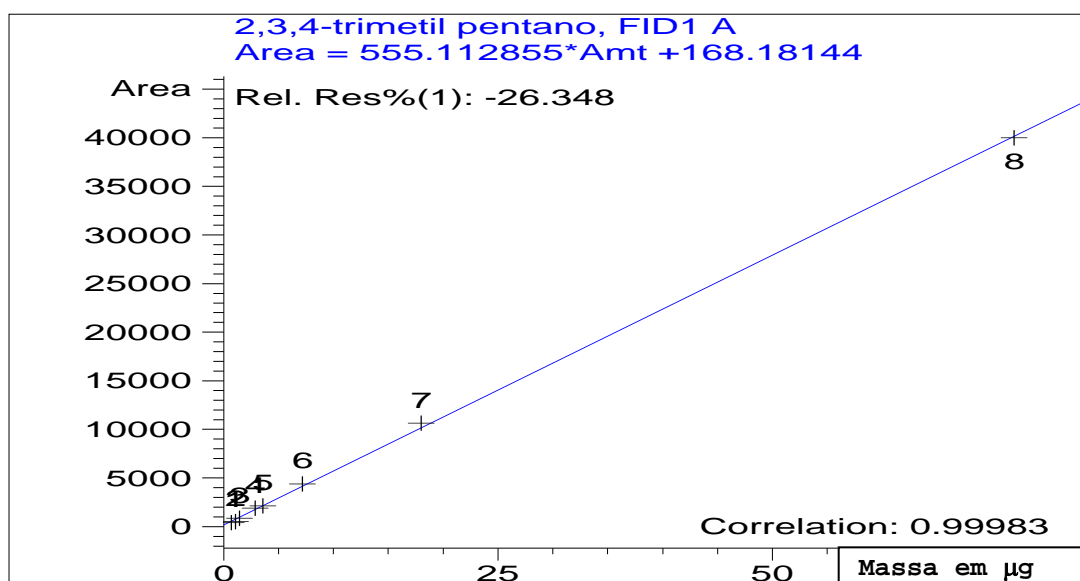


Figura 37 – Curva analítica da cromatografia gasosa para o 2,3,4-trimetil pentano.

A partir disso, foi realizada a pirólise e quantificação do 2,3,4-trimetil pentano após a pirólise. Na **Figura 38**, são mostrados alguns cromatogramas que ilustram a diminuição da quantidade de composto original com o aumento do tempo de pirólise e o aumento da geração de produtos, numa mesma temperatura, do mesmo modo que ocorreu com o *n*-octano. Também são mostradas a massa final do composto e a conversão em porcentagem. A massa inicial (74,56 µg) corresponde à massa calculada a partir da média de 10 resultados de análise do composto antes da pirólise, utilizando a curva de calibração. O desvio padrão relativo foi inferior a 10%. Os cromatogramas relativos aos outros tempos e temperaturas estudados estão reunidos no Anexo II.

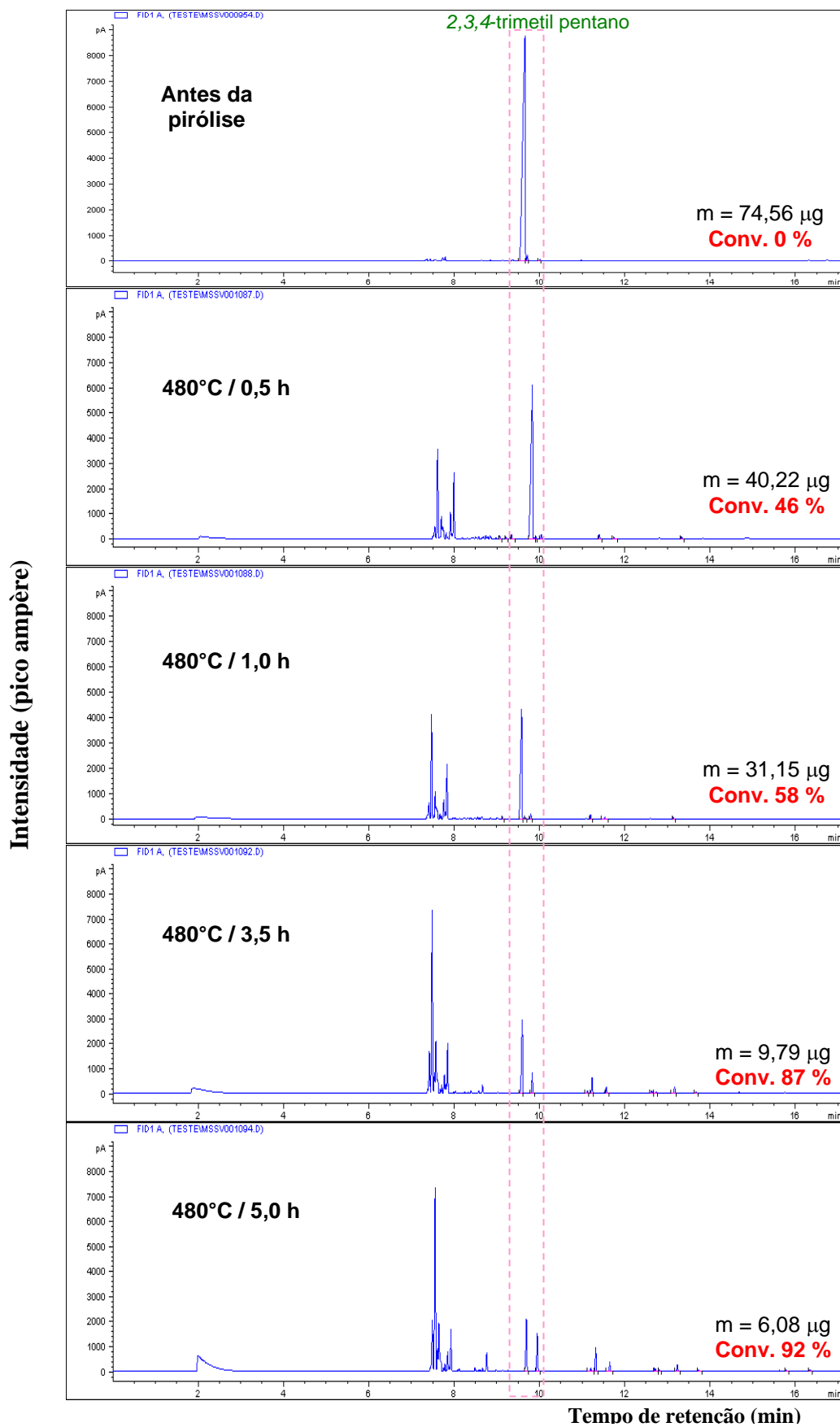


Figura 38 – Cromatogramas do 2,3,4-trimetil pentano pirolizado na temperatura de 480°C em diferentes tempos. m = massa (μg) e Conv. = conversão em porcentagem.

5.1.5 *etil*-ciclohexano

O mesmo procedimento foi seguido para o *etil*-ciclohexano. As massas do composto relativas a cada ponto da curva correspondem a 0,79; 1,18; 1,58; 3,15; 3,94; 7,88; 19,7 e 78,80 μg . Todos os pontos foram injetados em triplicata e o desvio padrão relativo foi inferior a 10%. A seguir a curva analítica obtida para este composto.

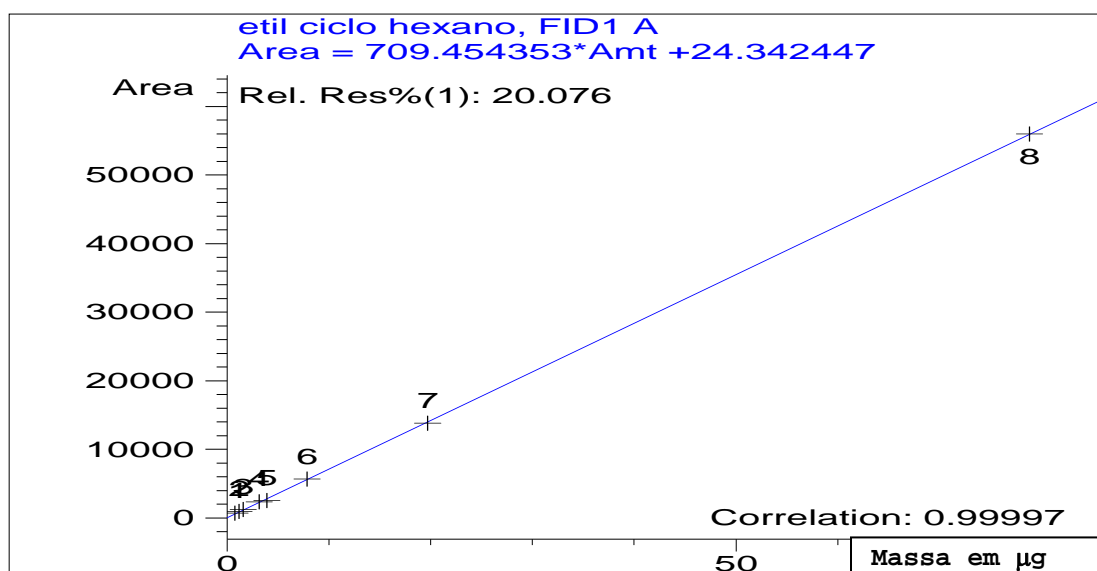


Figura 39 – Curva analítica da cromatografia gasosa para o *etil*-ciclohexano.

Na **Figura 40**, encontram-se alguns exemplos dos cromatogramas relativos aos produtos da pirólise do *etil*-ciclohexano. A massa inicial do composto (81,81 μg) foi calculada a partir da curva de calibração para uma média de 10 replicatas. O desvio padrão relativo foi menor do que 10%.

No Anexo III estão reunidos todos os cromatogramas obtidos pela análise dos produtos de pirólise do *etil*-ciclohexano em diferentes tempos e temperaturas.

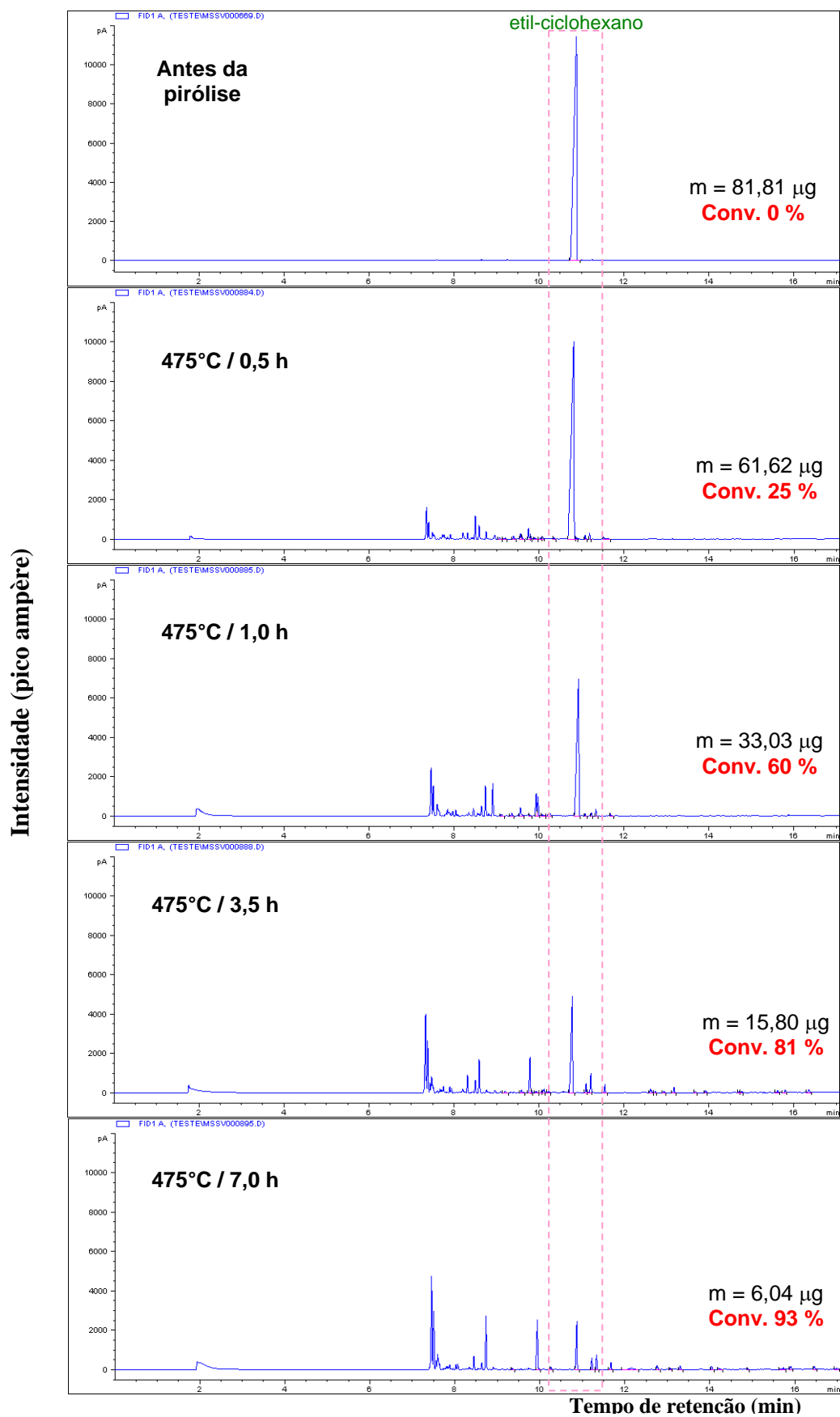


Figura 40 – Cromatogramas do etil-ciclohexano pirolisado na temperatura de 475°C em diferentes tempos. m = massa (μg) e Conv. = conversão em porcentagem.

Do mesmo modo que ocorreu para o *n*-octano e o 2,3,4-trimetil pentano, os principais produtos gerados, e que foram passíveis de identificação, uma vez que não houve co-eluição, foram o metano, o benzeno, o tolueno e alguns alquil-benzenos.

A comparação entre os cromatogramas obtidos no MSSV-GC-FID e no MSSV-GC-MS encontra-se na **Figura 41**.

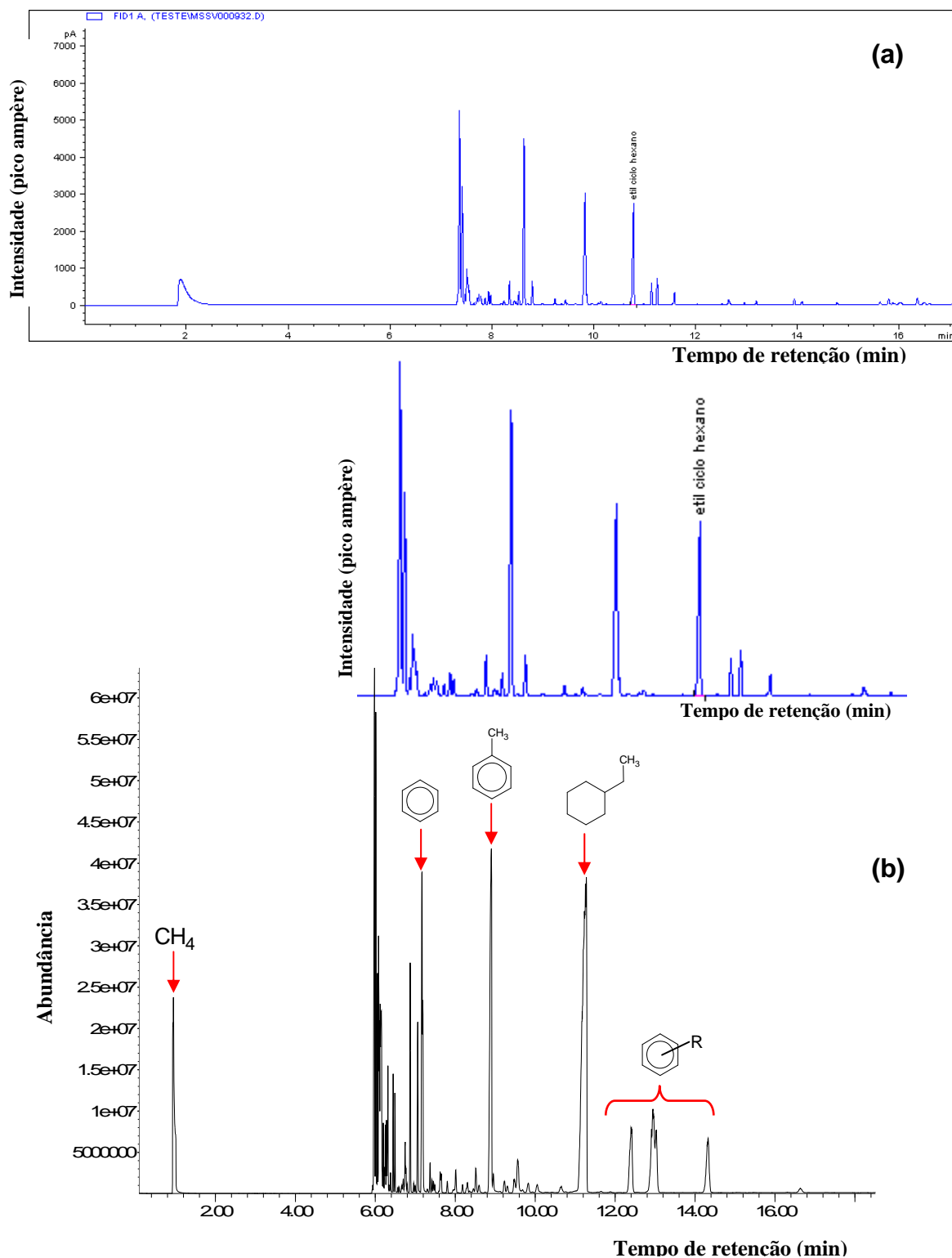


Figura 41 – *etil*-ciclohexano pirolisado na temperatura de 480°C por 3,5h. (a) Cromatograma do MSSV-GC-FID; (b) Cromatograma total de íons, MSSV-GC-MS.

O pico correspondente ao composto de partida, *etil-ciclohexano*, com tempo de retenção de 11,1 min, na **Figura 41b**, foi confirmado pelo espectro de massas, mostrado na **Figura 42**.

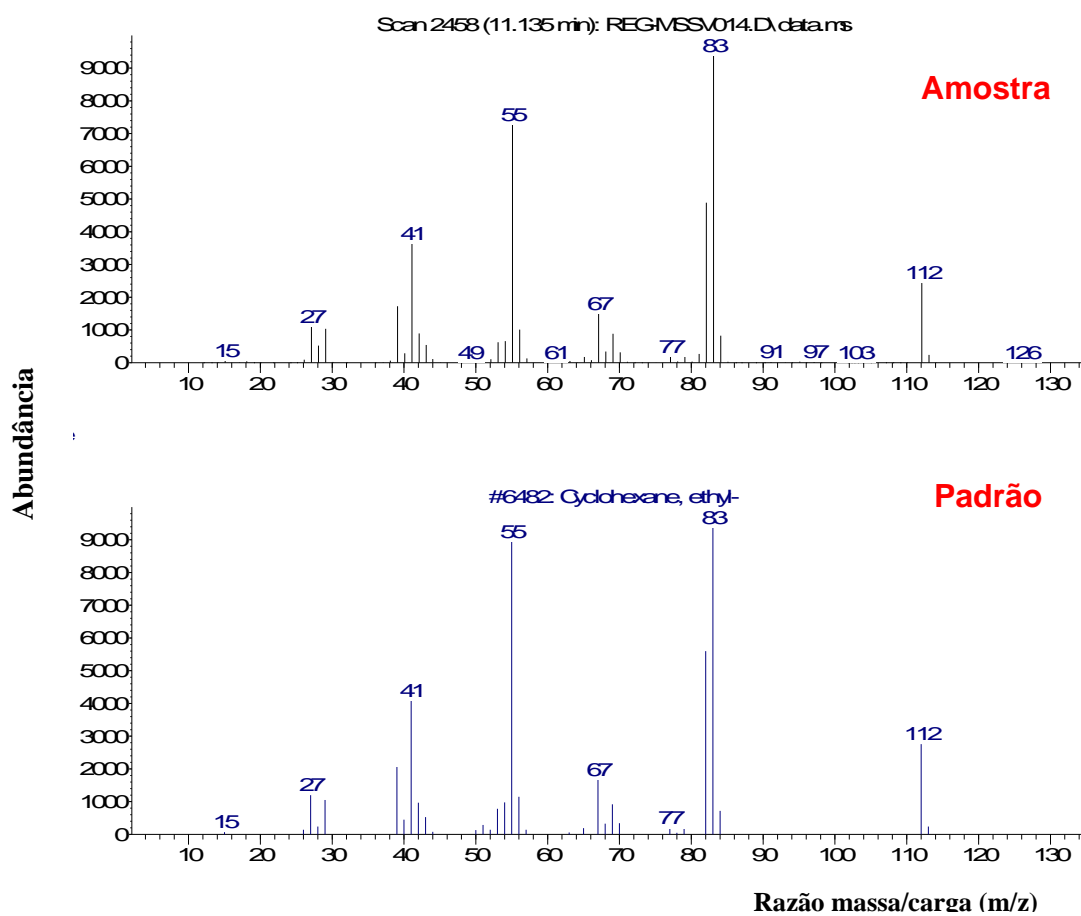


Figura 42 – Espectro de massas do composto com tempo de retenção 11,1 min comparado ao espectro padrão do *etil-ciclohexano*.

5.1.6 *m*-xileno

Após a pirólise do *m*-xileno, não foi observado um decréscimo em sua concentração com o aumento do tempo e da temperatura, conforme foi observado para os outros compostos, ocorrendo em alguns casos o alargamento do pico, mesmo com a formação de alguns produtos, como é mostrado na **Figura 43**.

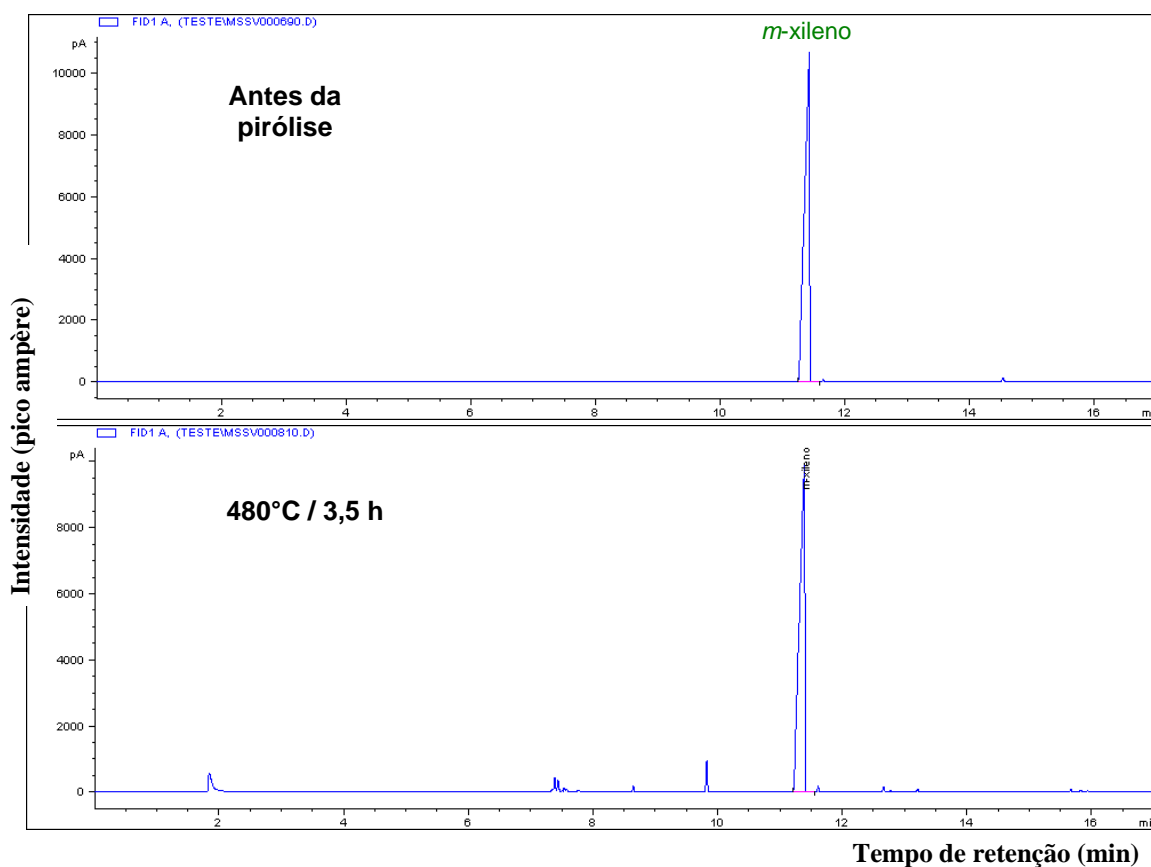


Figura 43 – Cromatogramas obtidos no sistema MSSV-GC-FID do *m*-xileno antes e após pirólise na temperatura de 480°C por 3,5h.

Na **Figura 44** é mostrada a comparação entre os cromatogramas obtidos pelo MSSV-GC-FID e MSSV-GC-MS do *m*-xileno pirolizado na temperatura de 480°C por 3,5h.

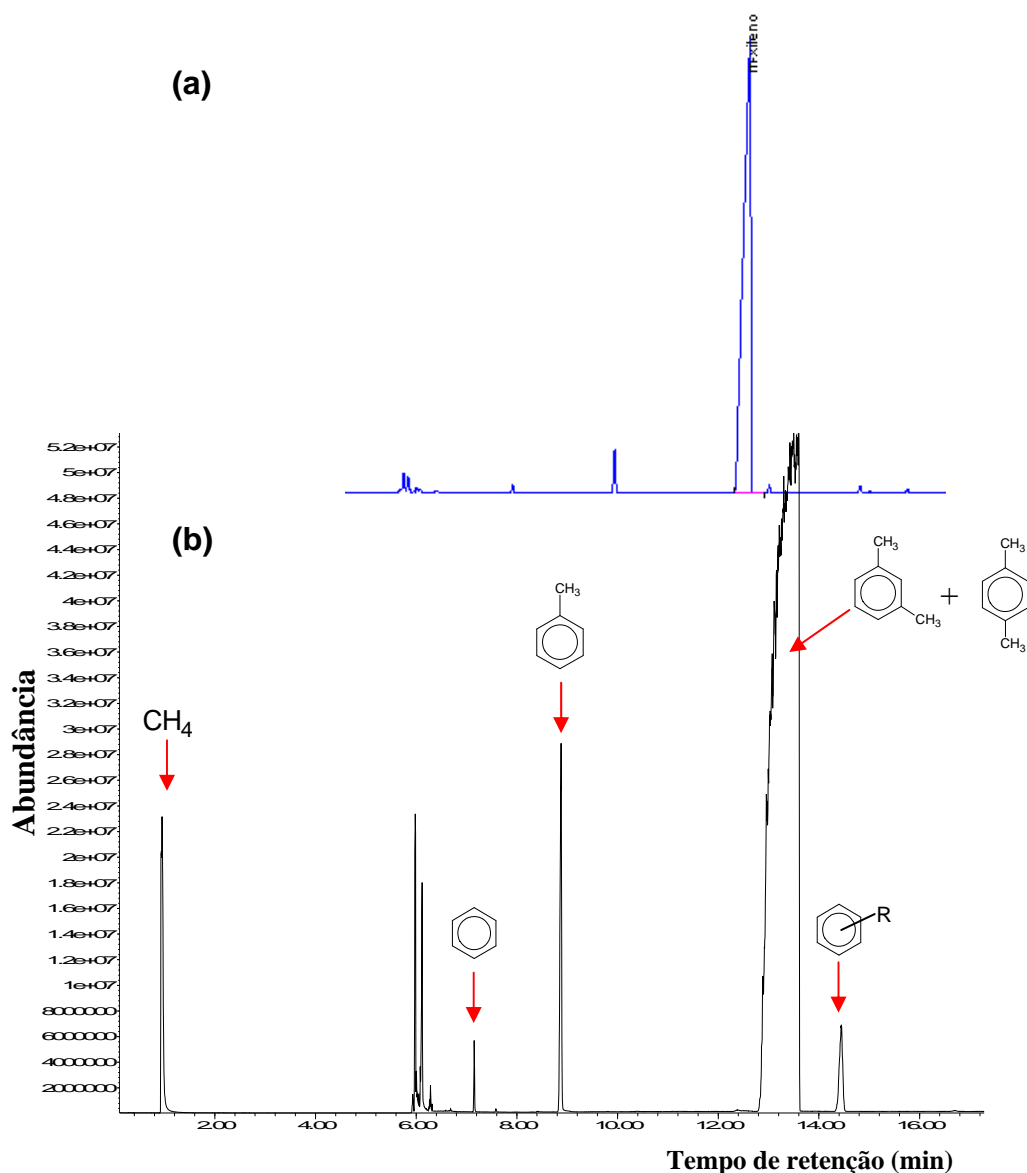


Figura 44 – *m*-xileno pirolisado na temperatura de 480°C por 3,5h. (a) Cromatograma do MSSV-GC-FID; (b) Cromatograma total de íons, MSSV-GC-MS.

Muito embora em menor quantidade, basicamente os mesmos produtos foram gerados e confirmados pelos espectros de massas. No entanto, o pico correspondente ao *m*-xileno remanescente não foi confirmado pelo espectro de massas. Através do espectro observa-se a presença também do *p*-xileno. Estes espectros estão mostrados na **Figura 45**. Como a massa dos dois compostos é a mesma e a sua estrutura é muito semelhante, logicamente os fragmentos gerados são muito parecidos, fazendo com que essa análise não seja conclusiva. De qualquer modo, o fato de não ser observado um decaimento na concentração do *m*-xileno com o aumento da temperatura e do tempo de pirólise pode ser função da geração do isômero *p*-xileno e sua coeluição, além, é claro, do fato de este ser o composto mais estável.

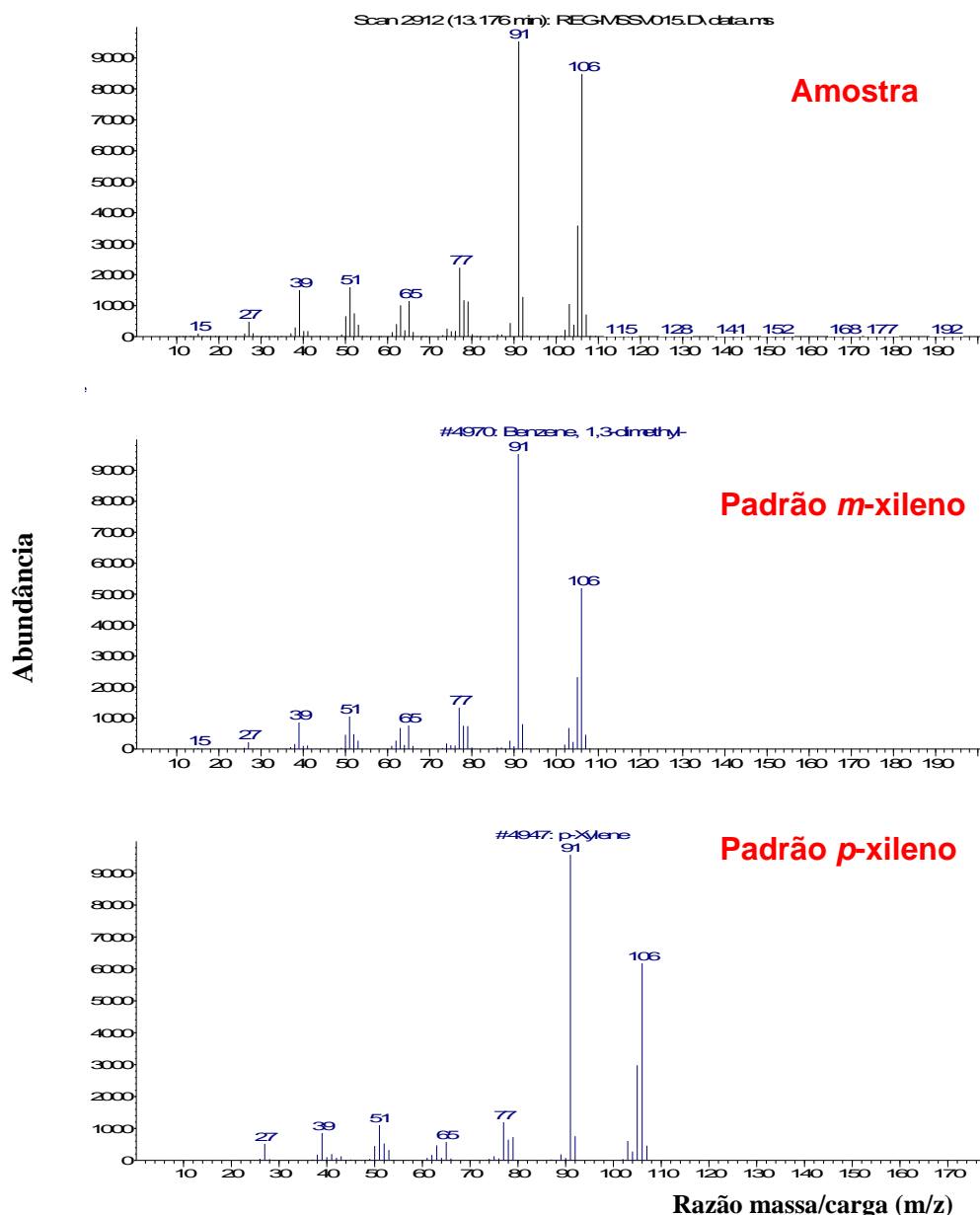


Figura 45 – Espectros de massas do composto com tempo de retenção 13,1 min comparado aos espectros padrão do *m*-xileno e do *p*-xileno.

A fim verificar essa coeluição, foi então preparada uma amostra contendo os dois compostos, *m*- e *p*-xileno para análise no sistema MSSV-GC-FID (Figura 46).

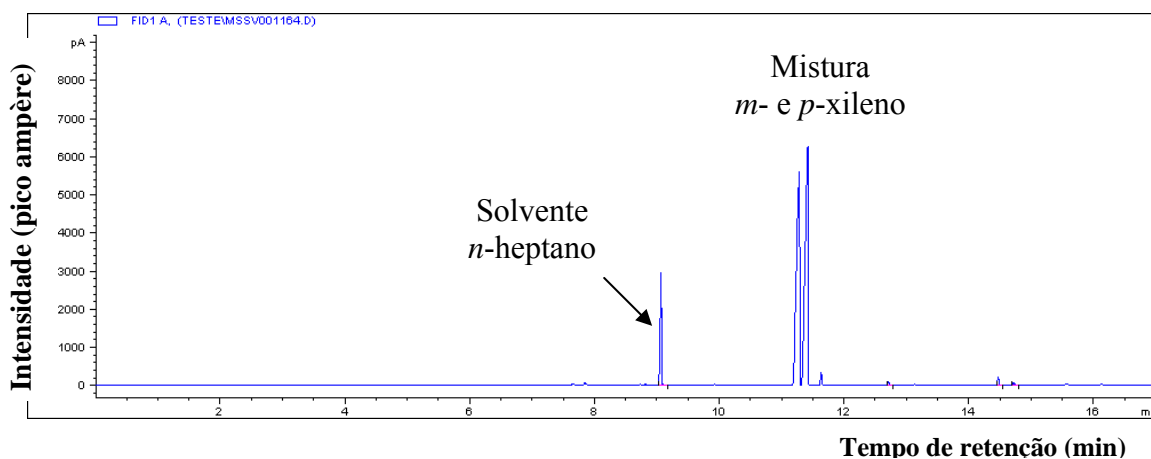


Figura 46 – Cromatograma obtido analisando-se a mistura *m*- e *p*-xileno diluídos em *n*-heptano, no sistema MSSV-GC-FID.

Como pode ser observado, não houve uma boa separação destes dois isômeros. Muito provavelmente, durante a pirólise do *m*-xileno, um dos produtos formados era o *p*-xileno que, por não ser separado adequadamente, tinha sua área somada à do *m*-xileno, impossibilitando a visualização do seu decréscimo.

Uma nova amostra foi então preparada contendo um terceiro isômero, o *o*-xileno (**Figura 47**).

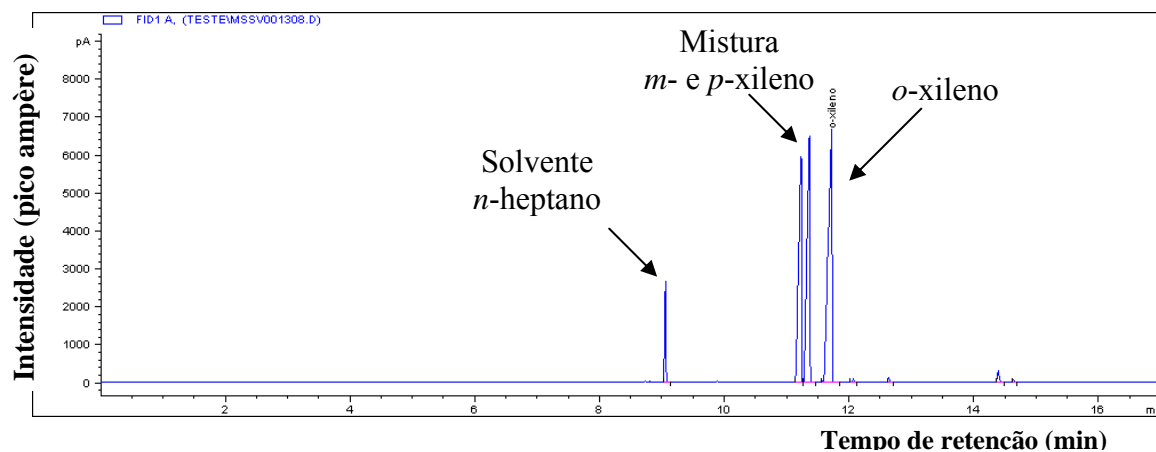


Figura 47 – Cromatograma obtido analisando-se a mistura *o*-, *m*- e *p*-xileno diluídos em *n*-heptano, no sistema MSSV-GC-FID.

O tempo de retenção do *o*-xileno foi superior aos demais. Como pode ser observado no cromatograma da **Figura 47**, o pico do *o*-xileno está bem resolvido, por isso ele foi utilizado para ser o representante dos compostos aromáticos, em substituição ao *m*-xileno.

5.1.7 *o*-xileno

A curva analítica para o *o*-xileno é mostrada na **Figura 48**. Para sua confecção foram utilizadas as mesmas concentrações que para os outros compostos. As massas correspondentes a cada ponto da curva são: 0,88; 1,32; 1,76; 3,52; 4,40; 8,79; 21,98 e 87,90 μg . Todos os pontos foram analisados em triplicata e o coeficiente de variação foi menor do que 10%.

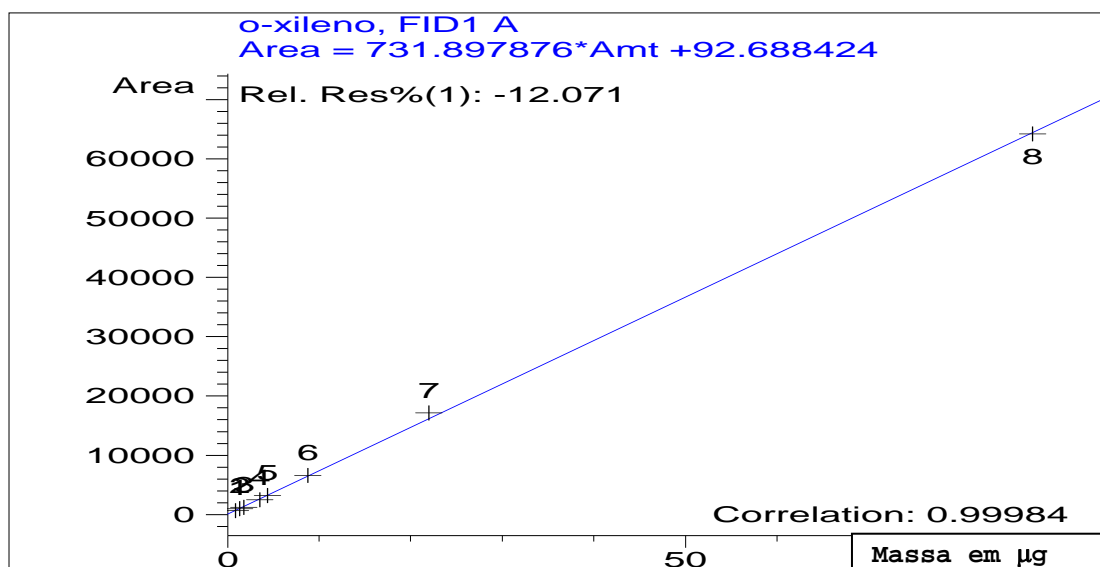


Figura 48 – Curva analítica da cromatografia gasosa para o *o*-xileno

Sabendo-se que o composto aromático é o composto mais estável termicamente, iniciou-se a pirólise pela maior temperatura planejada, 490°C. Observou-se que houve uma transformação muito inferior àquelas obtidas para os outros compostos que, até certo ponto, era de se esperar. A fim de se obter uma transformação mais significativa, as temperaturas foram elevadas para este composto. O *o*-xileno foi então pirolisado a 490°C, 520°C e 530°C, sendo que 530°C corresponde à máxima capacidade do forno de pirólise.

Os cromatogramas da **Figura 49** ilustram a diminuição do *o*-xileno com o aumento do tempo de pirólise para a temperatura de 520°C. Os demais resultados estão reunidos no Anexo IV.

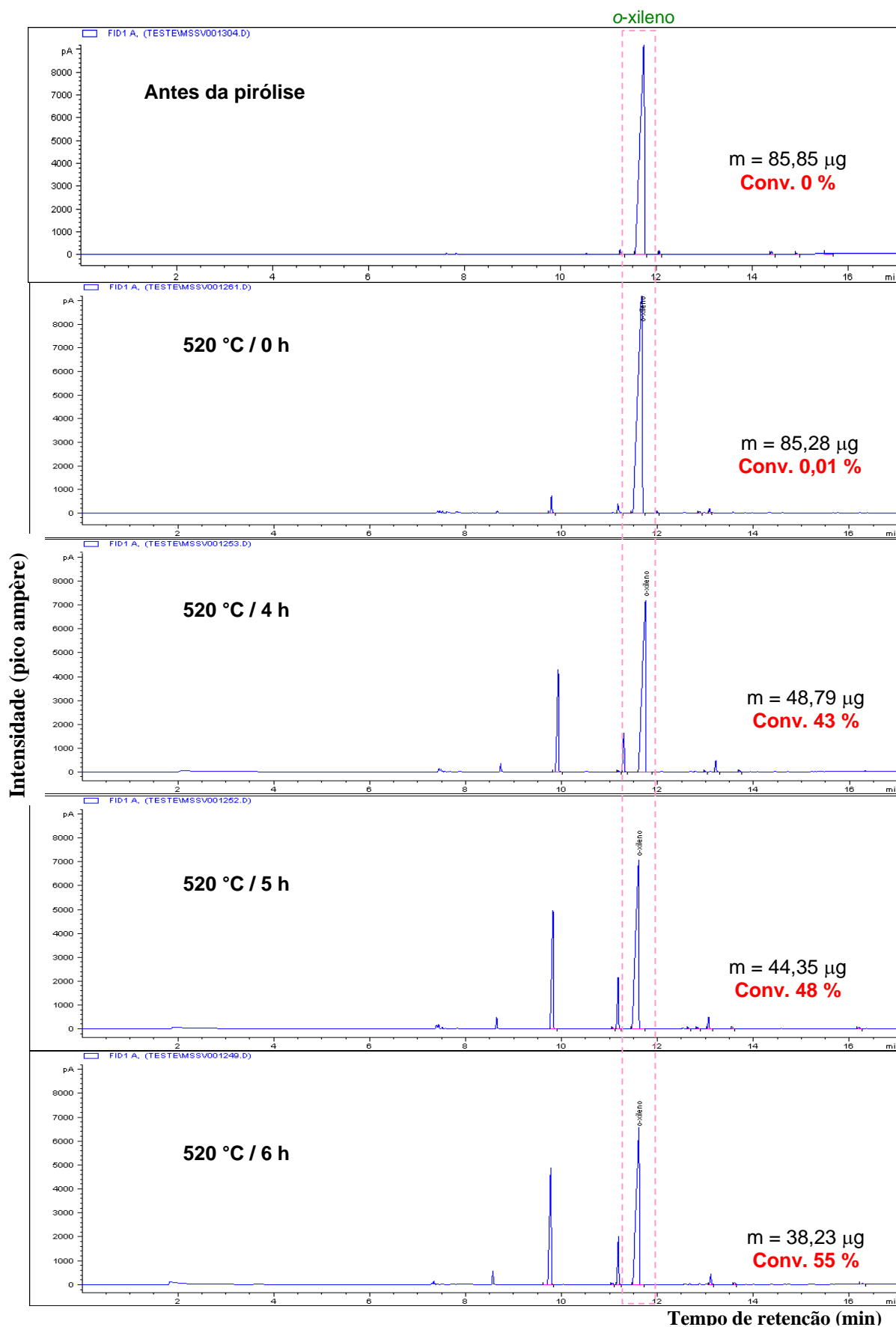


Figura 49 – Cromatogramas do *o*-xileno pirolizado na temperatura de 520°C em diferentes tempos. m = massa (μg) e Conv. = conversão em porcentagem.

Novamente, a massa inicial do composto (85,85 μg) foi calculada após analisá-lo 10 vezes utilizando a curva de calibração, com desvio padrão relativo inferior a 10%.

Observa-se que este composto é realmente o mais estável dentre os estudados (**Figura 49**). Muito embora tenha sido pirolisado em uma temperatura superior à das demais, 520°C, com 6 horas de pirólise, houve uma transformação de apenas 55% do composto.

Quando foi realizada a substituição do *m*-xileno pelo *o*-xileno como representante dos compostos aromáticos neste estudo, o laboratório de espectrometria de massas não estava mais disponível, portanto, não foi possível analisar este composto no sistema MSSV-GC-MS

Pela natureza do composto (muito semelhante ao *m*-xileno, **Figura 44**) e pelo tempo de retenção dos compostos gerados, pode-se dizer que praticamente os mesmos compostos foram gerados.

5.1.7 Tentativa de identificação dos compostos gerados durante a pirólise utilizando o método CARBURANE[®]

Esta técnica permite que seja feita uma caracterização detalhada da fração leve ($n\text{-C}_5$ a $n\text{-C}_{15}$) de amostras de óleos crus e condensados [Durand *et al.*, 1989; Durand *et al.*, 1995; Al Darouich *et al.*, 2005]. Para isto, utiliza-se o *software* Carburane, programa de processamento de dados de CG desenvolvido pelo Instituto Francês de Petróleo (IFP), que possibilita a identificação e quantificação dos hidrocarbonetos presentes na fração de interesse da amostra. Com este programa, mais de 300 compostos na região compreendida entre $n\text{-C}_5$ e $n\text{-C}_{15}$ são identificados. Para que seja feita a quantificação dos compostos, um padrão interno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, é adicionado à amostra preparada. Uma vez que a quantidade de padrão é conhecida, torna-se possível calcular a porcentagem em peso referente a cada componente presente na amostra.

Dois tubos MSSV contendo o composto $n\text{-C}_8$ pirolisado ($480^\circ\text{C}/2\text{h}$) foram quebrados em um recipiente contendo o solvente CS_2 . A mistura obtida foi injetada no cromatógrafo, utilizando o método GC-FID_Carburane[®], desenvolvido no IFP, que possibilita identificar os compostos hidrocarbonetos de $n\text{-C}_5$ até $n\text{-C}_{15}$. Na **Figura 50** é mostrado o cromatograma obtido.

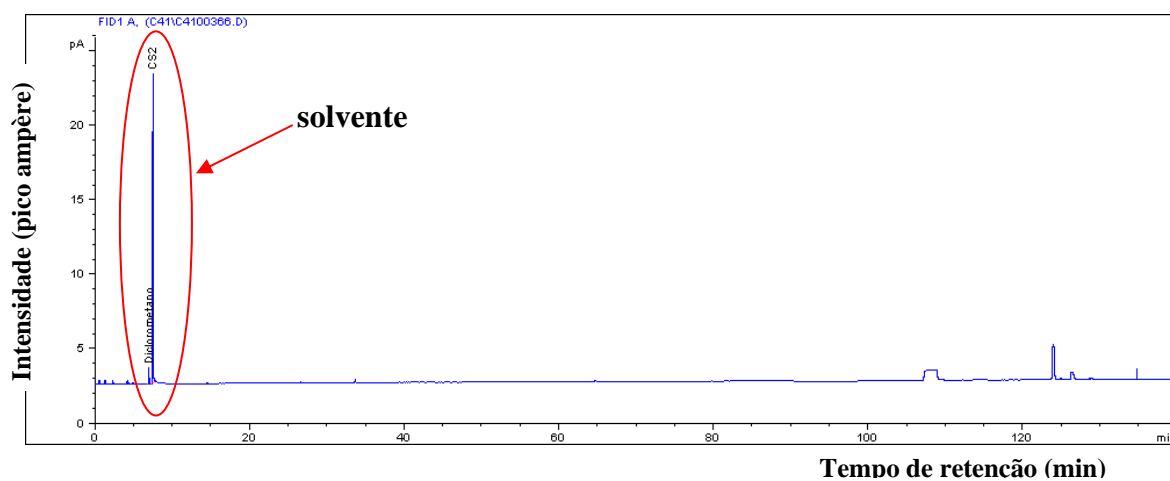


Figura 50 – Cromatograma obtido pelo método Carburane[®] de uma amostra de n -octano pirolisado a 480°C por 2h.

Como pode ser observado, não foi possível identificar nenhum composto gerado, apenas o solvente usado, CS₂ e diclorometano, utilizado na lavagem da seringa de injeção. Isto ocorreu muito provavelmente devido à quantidade de amostra ser muito pequena (o volume adicionado no tubo MSSV é de apenas 0,1 µL).

Uma segunda tentativa foi realizada, então, com volume muito maior do composto. 500 µL de *n*-octano foram introduzidos em uma ampola de vidro. Esta ampola foi submetida ao vácuo, em banho de N₂ líquido e selada nestas mesmas condições em chama de acetileno. Na **Figura 51** está mostrado o sistema.

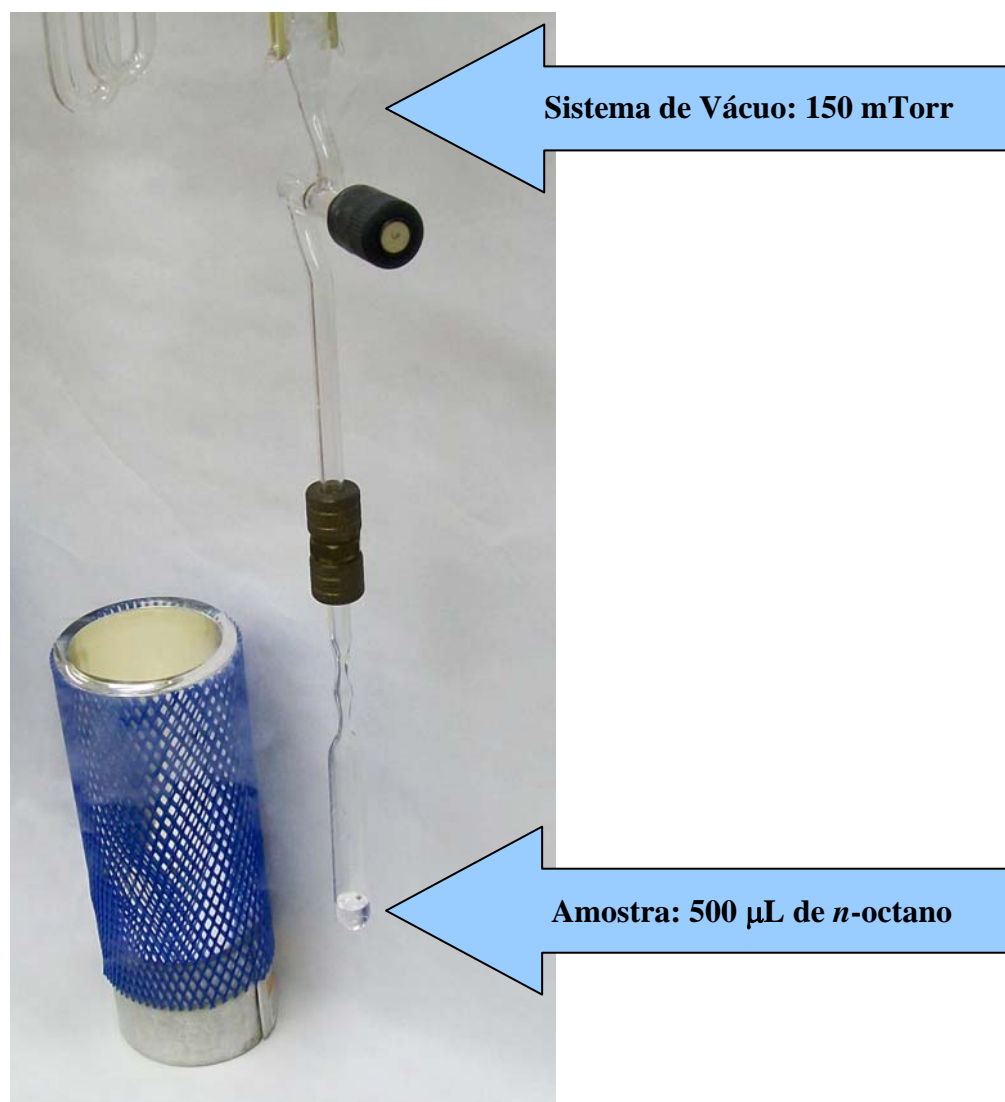


Figura 51 – Sistema de vácuo para selagem da ampola de vidro em banho de N₂ líquido.

Uma vez selada, a ampola foi submetida à pirólise em uma mufla a 470°C por 1 hora. Na **Figura 52**, é mostrada a ampola após a pirólise.



Figura 52 – Ampola de vidro com 500 µL de *n*-octano após a pirólise a 470°C por 1 h.

Com isso foi possível analisar o produto após a pirólise pelo método Carburane[®].

Nas figuras a seguir (**Figura 53** até **Figura 58**) são mostrados os resultados dessa análise, o cromatograma total e detalhes para melhor visualização dos picos.

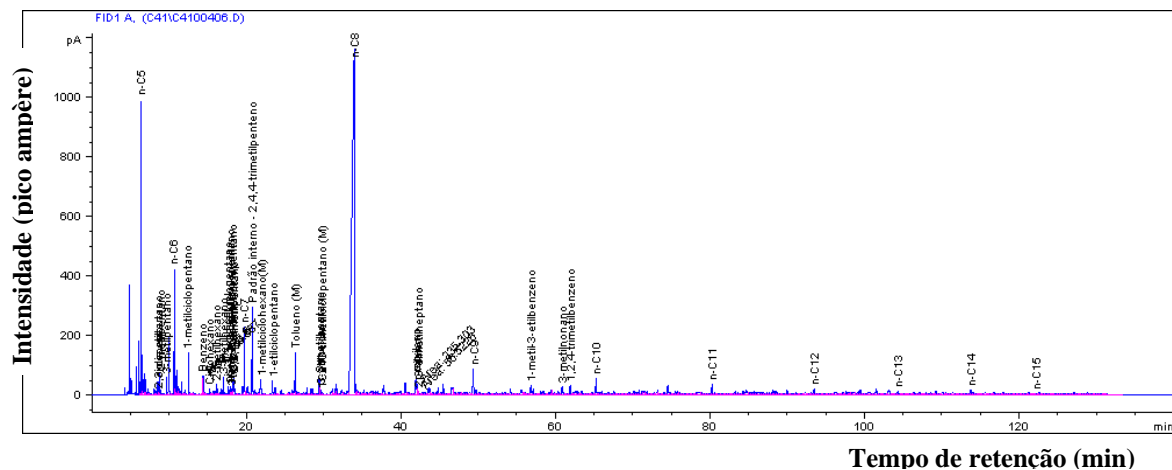


Figura 53 – Cromatograma total dos produtos de pirólise do $n\text{-C}_8$ a 470°C por 1h em ampola de vidro.

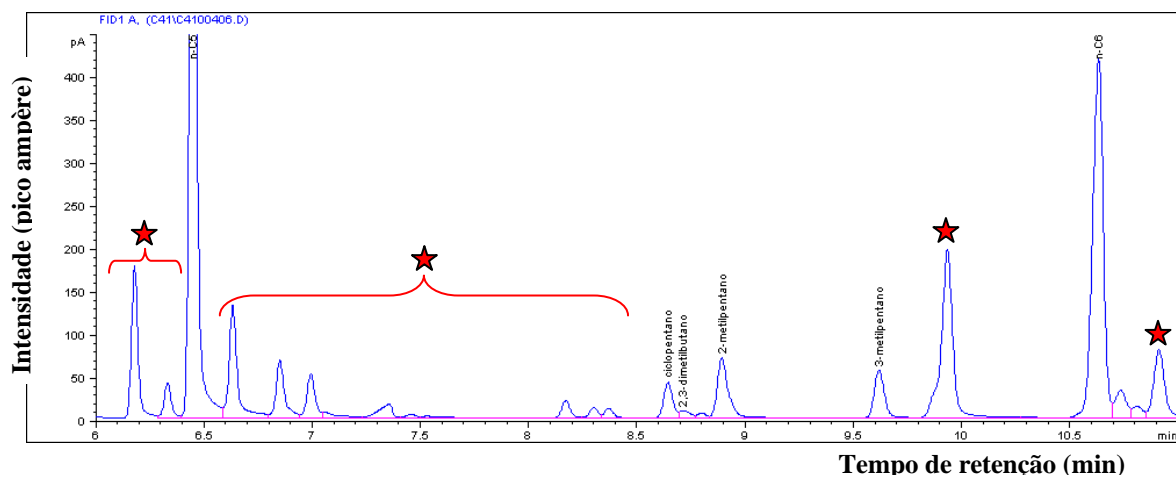


Figura 54 – Cromatograma da faixa de $n\text{-C}_5$ a $n\text{-C}_6$ dos produtos de pirólise do $n\text{-C}_8$ a 470°C por 1h em ampola de vidro.

★ Compostos não identificados. Não estão presentes no petróleo.

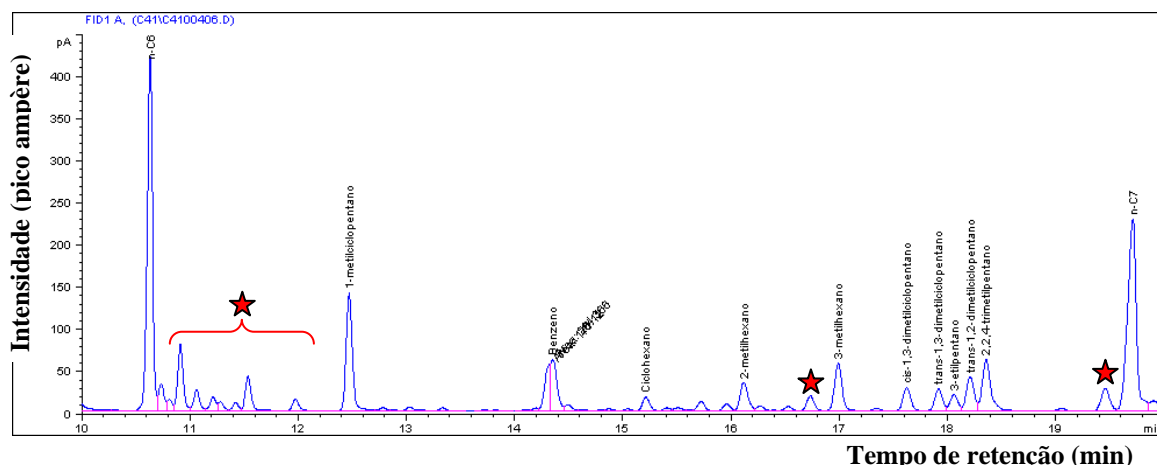


Figura 55 – Cromatograma da faixa de $n\text{-C}_6$ a $n\text{-C}_7$ dos produtos de pirólise do $n\text{-C}_8$ a 470°C por 1h em ampola de vidro.

★ Compostos não identificados. Não estão presentes no petróleo.

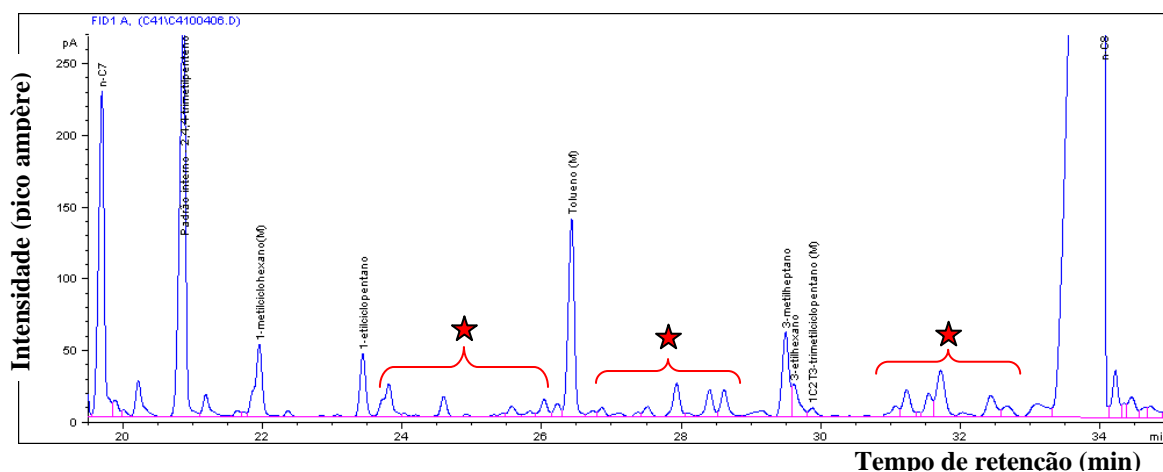


Figura 56 – Cromatograma da faixa de $n\text{-C}_7$ a $n\text{-C}_8$ dos produtos de pirólise do $n\text{-C}_8$ a 470°C por 1h em ampola de vidro.

★ Compostos não identificados. Não estão presentes no petróleo.

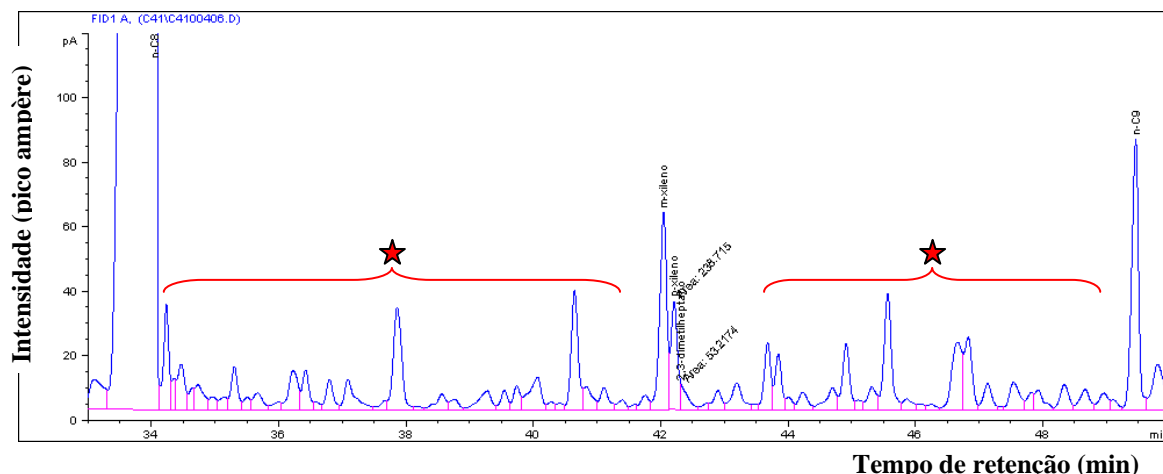


Figura 57 – Cromatograma da faixa de $n\text{-C}_8$ a $n\text{-C}_9$ dos produtos de pirólise do $n\text{-C}_8$ a 470°C por 1h em ampola de vidro.

★ Compostos não identificados. Não estão presentes no petróleo.

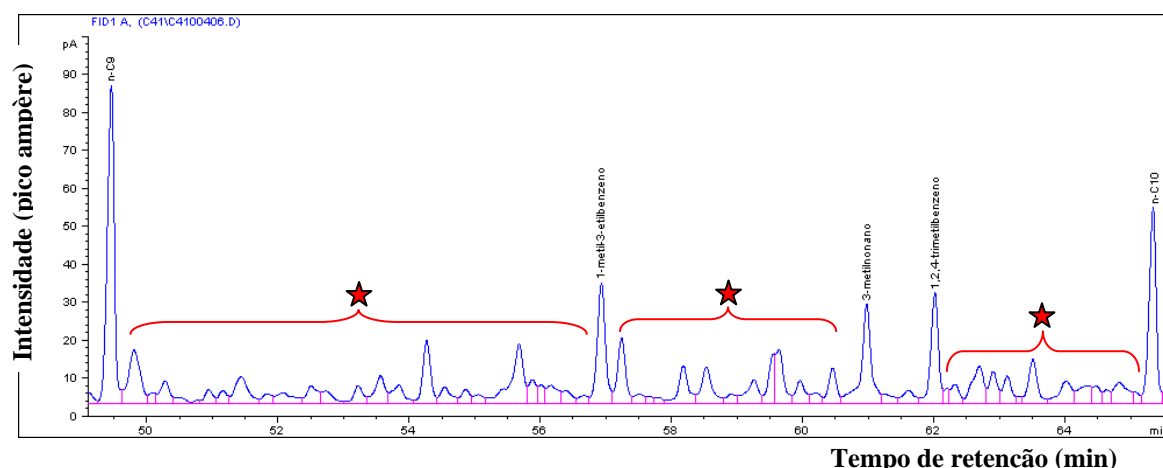


Figura 58 – Cromatograma da faixa de $n\text{-C}_9$ a $n\text{-C}_{10}$ dos produtos de pirólise do $n\text{-C}_8$ a 470°C por 1h em ampola de vidro.

★ Compostos não identificados. Não estão presentes no petróleo.

Foram gerados muitos compostos diferentes daqueles encontrados no petróleo natural. Provavelmente muitos deles são compostos insaturados, como descrito na literatura por [Doolan & Mackie, 1983], que observaram na pirólise do $n\text{-octano}$, a formação de todas as olefinas de C_2 a C_7 , sendo os majoritários o etileno e o propeno. [Khorasheh & Gray, 1993] estudaram o craqueamento térmico do $n\text{-C}_{16}$. Os produtos obtidos puderam ser classificados

em duas categorias, uma com peso molecular menor que o n -C₁₆ e a outra cujos produtos possuem peso molecular maior que o n -C₁₆. Entre os compostos mais leves estão a série completa dos n -alcanos de C₁ a C₁₄ e a série completa de olefinas de C₂ a C₁₅. [Jackson *et al.*, 1995] também estudaram o craqueamento do n -C₁₆ e observaram a formação de muitas olefinas como produtos de craqueamento.

Uma porção deste n -octano pirolisado na ampola também foi analisado no sistema MSSV-GC-FID, a fim de comparar com o n -octano pirolisado no microtubo de vidro. A comparação dos resultados obtidos pode ser vista na **Figura 59**.

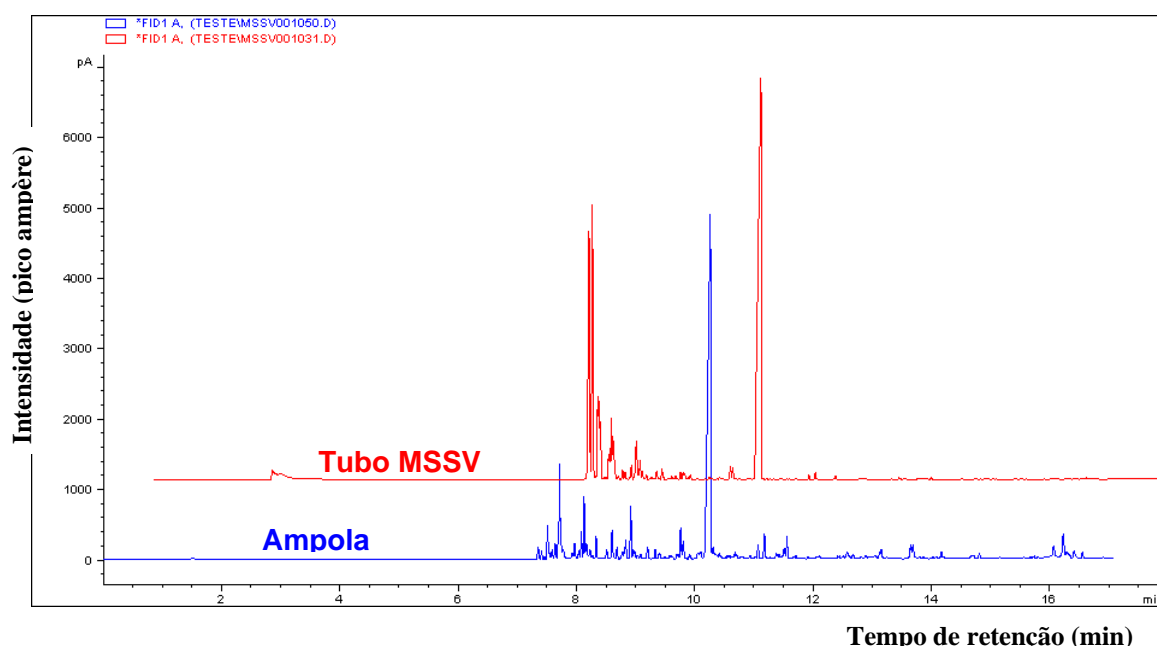


Figura 59 – Cromatogramas obtidos no MSSV-GC-FID para o n -octano pirolisado a 470°C por 1h, na ampola (azul) e no tubo MSSV (vermelho).

Os cromatogramas foram obtidos nas mesmas condições, porém o resultado do tubo MSSV corresponde aos produtos de pirólise de 0,1 μ L de n -octano puro, ao passo que a ampola foi aberta após a pirólise, havendo a liberação dos produtos gasosos e uma porção de 0,1 μ L da fração líquida pós-pirólise foi analisada. Naturalmente que haverá uma concentração dos produtos mais pesados para o caso da ampola, pela ausência dos gases, mas os perfis obtidos são semelhantes. Além disso, sabe-se que os produtos de pirólise não são exatamente os mesmos quando são utilizados métodos diferentes.

5.6 Influência da mistura na taxa de transformação dos quatro compostos

Com a finalidade de verificar a influência do meio na degradação térmica dos compostos, foi realizada a pirólise de uma mistura dos quatro compostos estudados: *n*-octano, 2,3,4-trimetil pentano, *etil*-ciclohexano e *o*-xileno, na temperatura de 490°C e em diferentes tempos. Na **Figura 60** são mostrados gráficos comparando a taxa de transformação (conversão) dos compostos pirolisados individualmente e pirolisados na presença dos demais (mistura dos quatro compostos).

Pelos resultados mostrados na **Figura 60**, observa-se que o composto ramificado (2,3,4-trimetil pentano) e o linear (*n*-octano) foram os que apresentaram maiores diferenças nas taxas de transformação. Para todos os tempos de pirólise, a conversão foi maior quando o composto estava puro do que a conversão quando ele foi pirolisado juntamente com os demais. Para o composto cíclico (*etil*-ciclohexano) praticamente não houve diferença, ele parece não sofrer efeito do meio. A conversão do composto aromático (*o*-xileno) mostrou um comportamento inverso, ou seja, o composto foi degradado em maior proporção quando na mistura do que quando pirolisado puro. Isto está de acordo com estudos de pirólise realizados com *n*-C₂₅ e 9-MPh (9-metil fenantreno) [Behar & Vandenbroucke, 1996; McKinney *et al.*, 1998; Behar *et al.*, 1999]. Nestes estudos foi observado que a degradação do *n*-C₂₅ é adiada quando este é misturado com óleo, tanto de origem marinha quanto terrestre. Já a degradação do 9-MPh parece ser acelerada. Esta diferença em termos de estabilidade térmica para esses dois compostos modelo será ainda maior quando estiverem juntos em um reservatório de óleo do que em condições de laboratório.

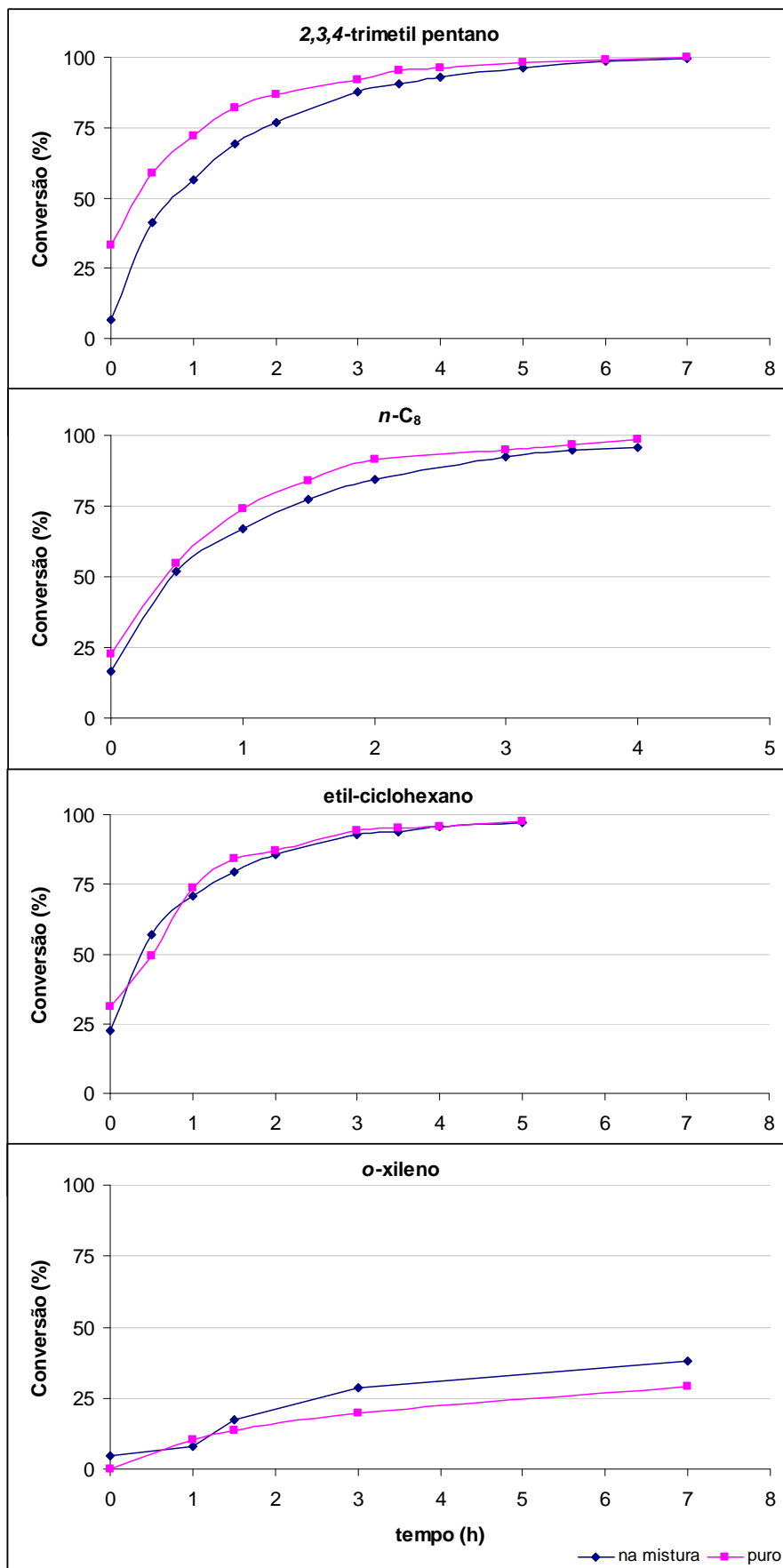


Figura 60 – Comparação da conversão (em %) dos compostos pirolisados a 490°C individualmente e na mistura.

5.7 Avaliação dos produtos gerados na pirólise dos compostos estudados

Muitos foram os produtos gerados pela pirólise dos quatro compostos estudados. Porém, foram individualmente identificados, como foi detalhado no capítulo 5.1, metano, benzeno e tolueno, além do composto remanescente em questão. Os demais são misturas, que, por esta metodologia, puderam ser identificados no máximo como classes de compostos.

Inicialmente, calculou-se o balanço material considerando a área total do cromatograma antes e após a pirólise. A área total foi a mesma, significando que todos os produtos gerados foram injetados na coluna e detectados. Sendo assim, pode-se fazer uma relação entre o aumento da área dos produtos gerados e identificados (metano, benzeno e tolueno) em função da diminuição da área composto de partida, numa dada temperatura e tempo (**Tabela 10**).

Tabela 10 – Quantidade relativa dos compostos gerados na pirólise. Condições: 490°C/3h

<i>Precursores</i>	<i>% metano</i>	<i>% benzeno</i>	<i>% tolueno</i>	<i>% precursor remanescente</i>	<i>% precursor remanescente + metano + benzeno + tolueno</i>	<i>% demais produtos gerados (não identificados)</i>
<i>n-octano</i>	16,8	2,6	4,5	5,2	29,1	70,9
<i>2,3,4-TMP</i>	14,4	1,7	4,0	7,8	27,9	72,1
<i>etil-ciclohexano</i>	17,4	11,4	11,5	6,2	46,5	53,5
<i>o-xileno</i>	1,0	4,6	2,0	84,7	92,3	7,7

A exceção foi para as maiores temperaturas e longos tempos de pirólise (480 e 490°C por 6 e 7 horas), onde a área total dos produtos de pirólise foi menor do que a área equivalente do composto sem pirolisar, conforme ilustrado na **Figura 61**.

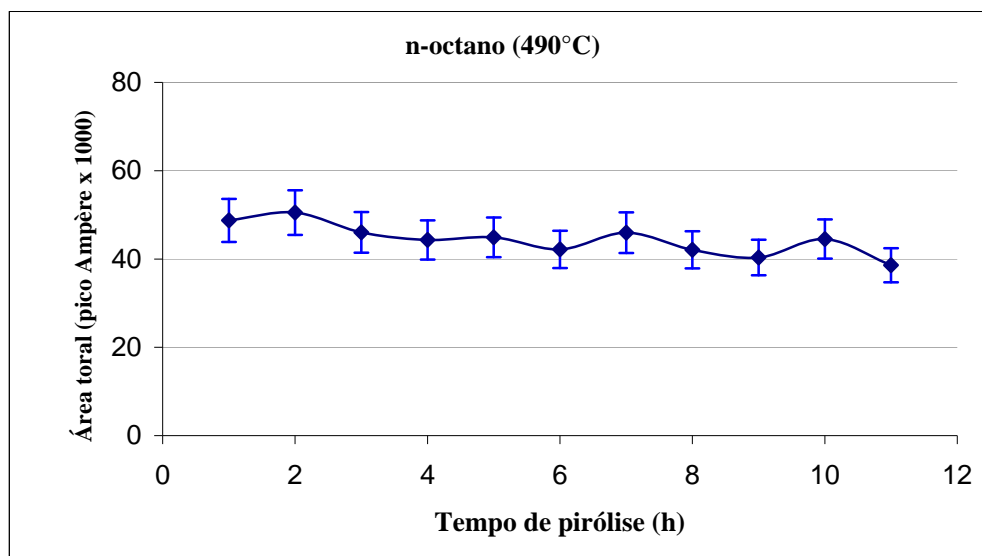


Figura 61 – Variação da área total do cromatograma com o tempo de pirólise para o *n*-octano. ($\bar{x} \pm 10\%$, $n=3$)

Isto ocorreu porque nesses casos houve a formação de um resíduo carbonoso de coloração escura (coque), que não foi volatilizado e, portanto, não foi injetado na coluna, ocasionando essa diminuição da área. A formação de coque em pirólises em meio fechado é um fenômeno conhecido e reportado na literatura [Behar & Vandenbroucke, 1996; Behar *et al.*, 1999].

Com relação aos intermediários de reação possíveis de serem formados a partir de hidrocarbonetos destacam-se aqueles ilustrados na **Figura 62**.

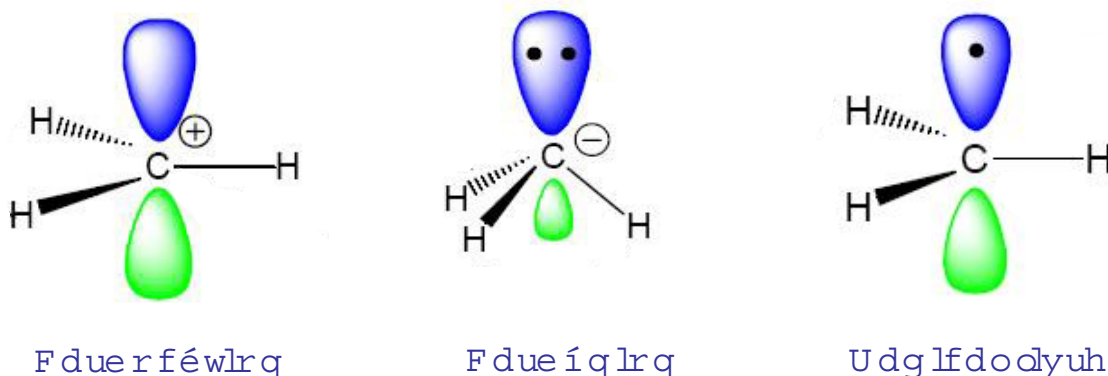
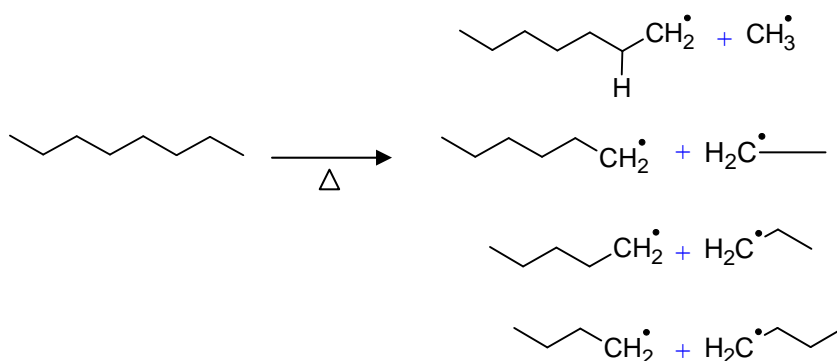


Figura 62: Intermediários de reações a partir de hidrocarbonetos

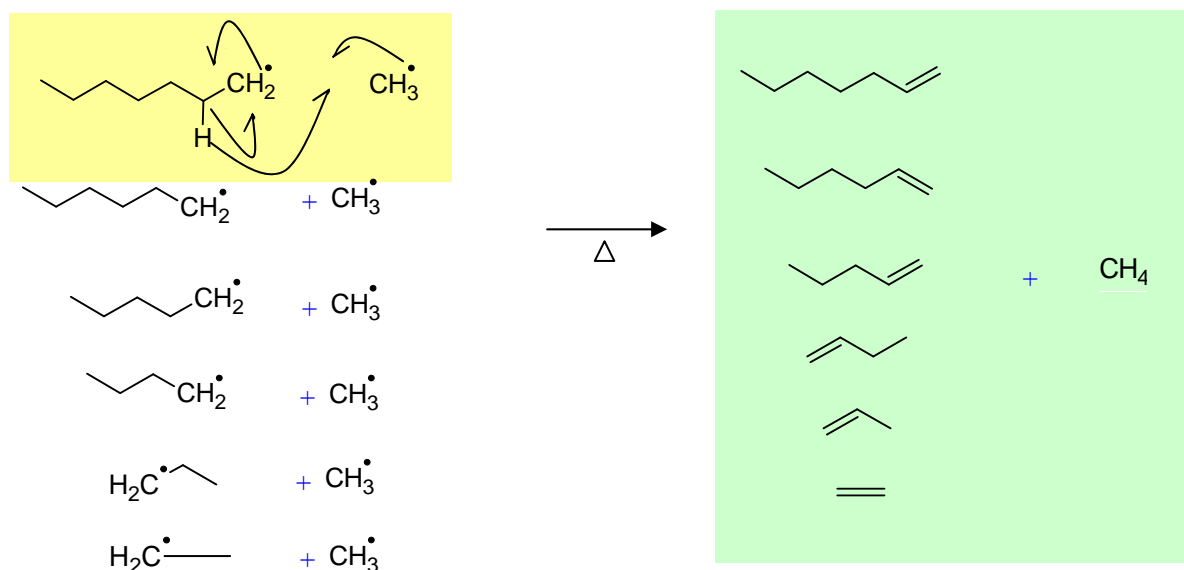
As três espécies são altamente reativas. Durante a pirólise, os principais intermediários de reação são os radicais livres. Há o favorecimento destes intermediários devido à alta energia fornecida através da temperatura. Esta alta energia promove a cisão homolítica da ligação C – C, favorecendo a formação do intermediário radicalar. Já os carbânions são espécies muito raras de ocorrer em hidrocarbonetos, pois a ligação C – H é bastante forte e não existe característica estrutural (grupos que retirem elétrons) que favoreça a acidez do átomo de hidrogênio. Como já dito, os radicais livres são muito instáveis e, uma vez iniciada uma reação de radicais, ela é muito rápida, devido ao estabelecimento de reações em cadeia [Morrison & Boyd, 1992; Solomons, 1996].

A partir dos radicais livres gerados através da quebra homolítica das ligações C – C da molécula do *n*-octano, inúmeras reações subsequentes acontecem, incluindo rearranjos dos radicais livres, transferência de hidrogênio e formação de duplas ligações. Seguem abaixo as propostas mecanísticas para formação dos produtos que puderam ser identificados ao longo deste trabalho, como: metano, tolueno e benzeno, bem como de outros produtos gerados que se encontram distribuídos nas faixas de misturas complexas de compostos cuja identificação foi inviável, como olefinas e alquil-aromáticos.

A partir da geração primária de diversos radicais livres durante a pirólise do *n*-octano (**Esquema 1**), é iniciada a transferência de hidrogênio para os inúmeros radicais metilas formados no meio. Sendo assim, são gerados metano e olefinas (**Esquema 2**).

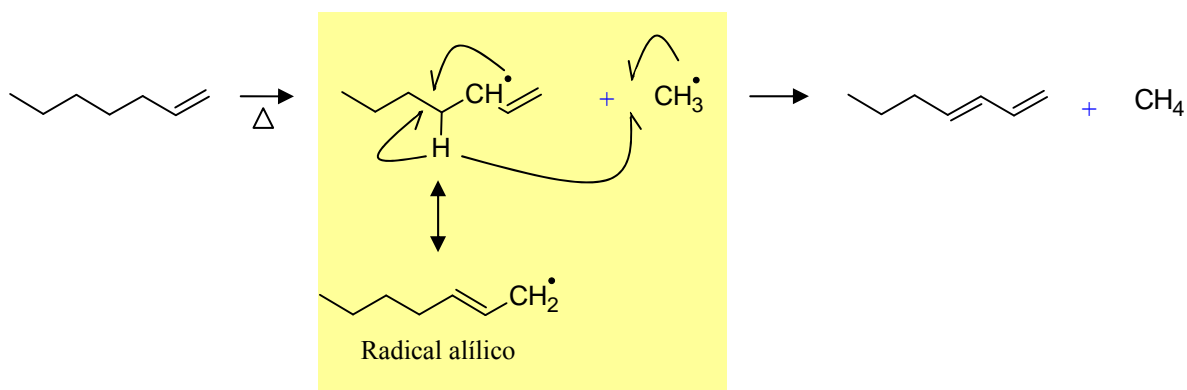


Esquema 1 - Possíveis radicais livres formados inicialmente a partir da pirólise do *n*-octano.



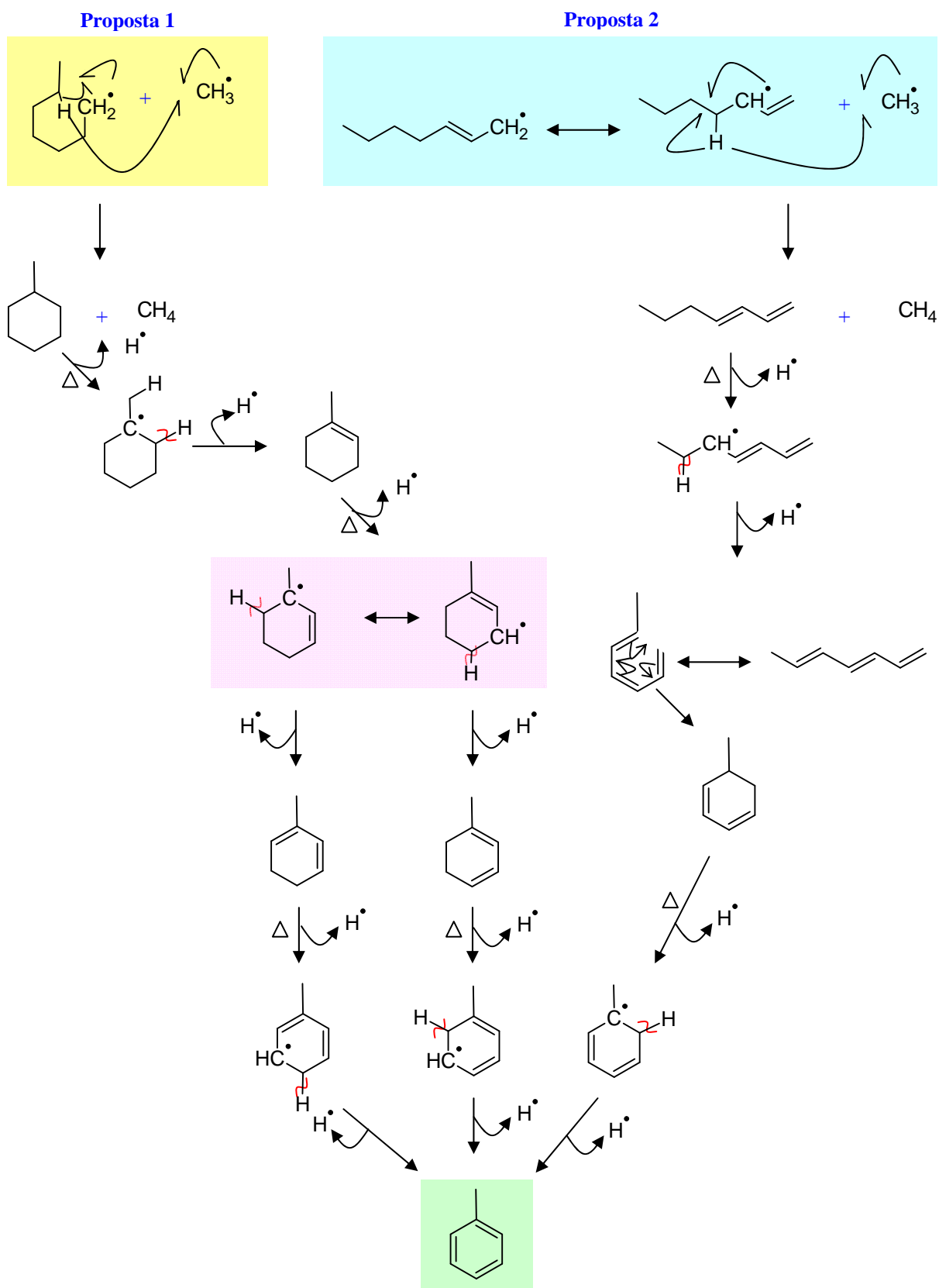
Esquema 2 - Proposta mecanística para formação de metano e olefinas a partir do *n*-octano.

As olefinas formadas no meio também são craqueadas termicamente, gerando radicais livres do tipo alílicos (**Esquema 3**), cuja transferência de hidrogênio é favorecida a fim de gerar compostos que podem ser estabilizados tanto por ressonância quanto por indução. Exemplos destes compostos são os dienos conjugados e compostos aromáticos, incluindo benzeno, tolueno e alquil-aromáticos, que apresentam altíssima estabilidade térmica, haja vista os experimentos em condições severas a partir do *o*-xileno, descritos neste trabalho.



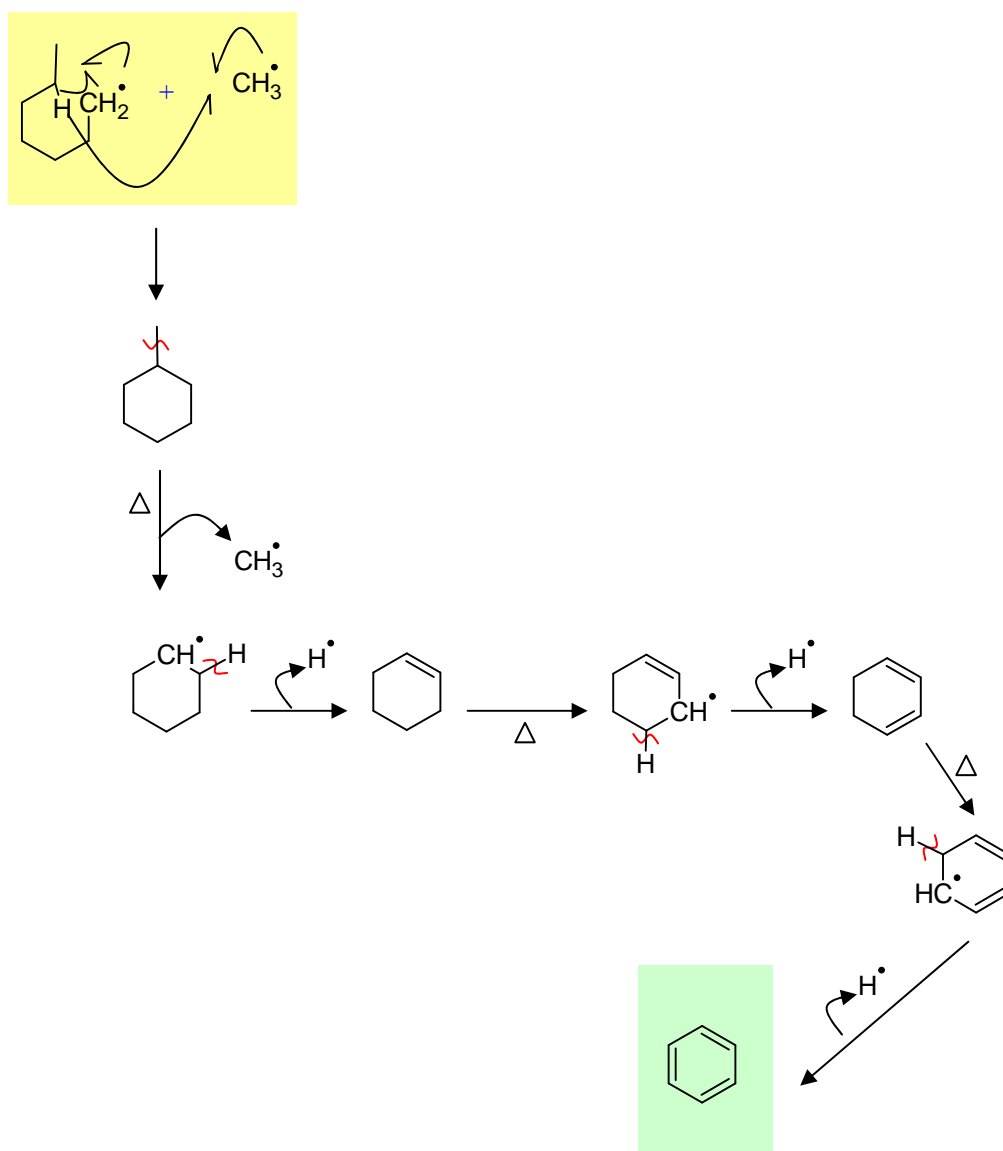
Esquema 3 - Proposta mecanística para formação de metano e dienos conjugados a partir do *n*-octano.

A formação de tolueno pode ocorrer de várias maneiras e duas propostas mecanísticas para a formação deste composto são mostradas no **Esquema 4**. A primeira delas passando pela ciclização de um radical alquila com sete átomos de carbono e a segunda passando pela formação de um trieno, que pode sofrer uma reação de ciclização concertada, seguido pela formação de radical e subsequente transferência de hidrogênio para formação do núcleo aromático. Do mesmo modo que para o radical alílico, o radical destacado em rosa no **Esquema 4** também apresenta alta estabilidade relativa, conferida pelo efeito de ressonância e efeito indutivo por se tratar de um radical terciário.



Esquema 4 - Propostas mecânicas para formação de tolueno.

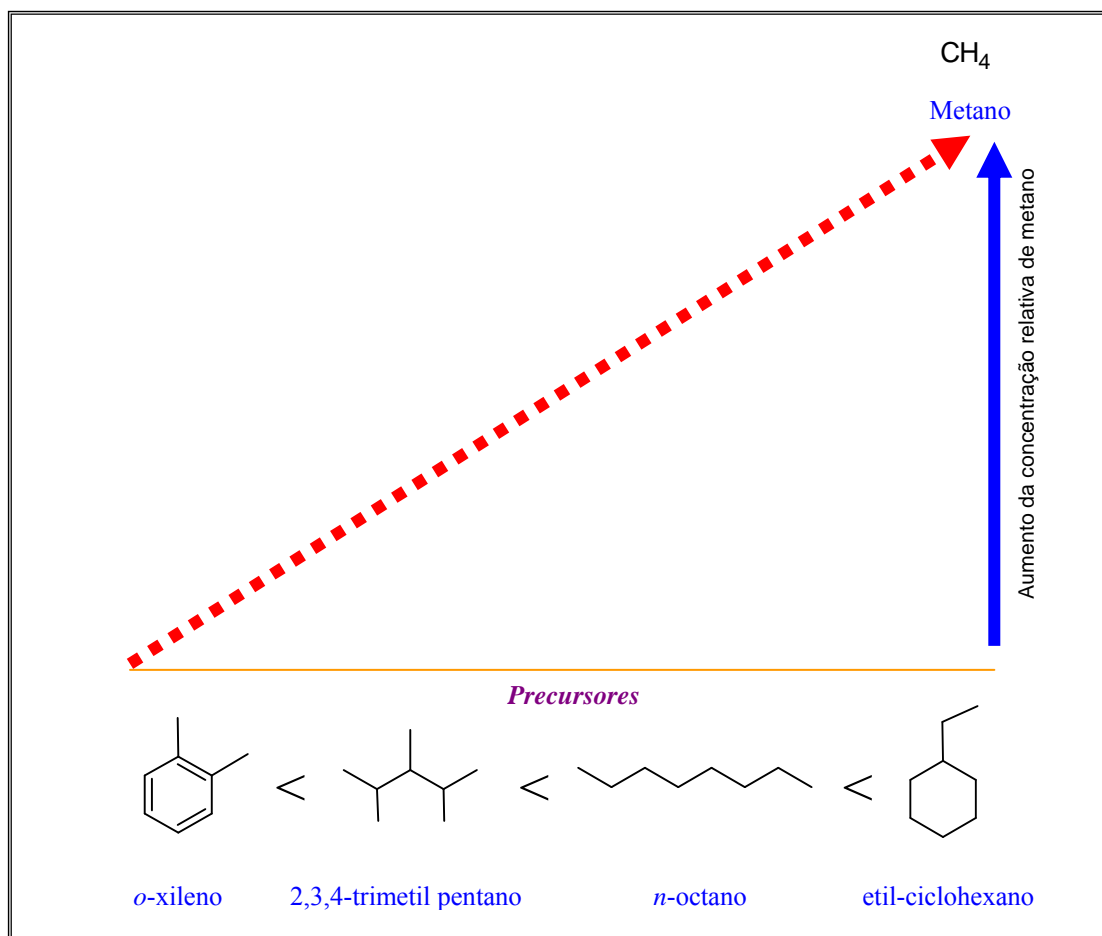
A formação de benzeno também pode ocorrer através da ciclização de um radical alquílico com sete átomos de carbono, assim como proposto no mecanismo para formação do tolueno. Em seguida o metil-ciclohexano pode ser craqueado e formar o radical ciclohexil, que por subseqüentes transferências de hidrogênios e formações de radicais alílicos, forma o benzeno, como mostrado no **Esquema 5**.



As recombinações de radicais livres alquilas também favorecem a formação de compostos de cadeia normal maior do que o próprio precursor e isto foi comprovado através da análise quantitativa na faixa de carbono entre C₅ e C₁₅, onde foi possível observar a formação das parafinas *n*-C₉, até o limite do método em *n*-C₁₅, a partir da pirólise do *n*-octano (**Figura 53**).

Os produtos gerados e identificados a partir da pirólise das demais moléculas estudadas (2,3,4-trimetil pentano, etil-ciclohexano e *o*-xileno) foram praticamente os mesmos observados para o *n*-octano, ainda que em diferentes proporções, em função dos diferentes mecanismos que foram favorecidos a partir de cada precursor.

A partir das estruturas das moléculas precursoras e dos produtos identificados, atrelados aos mecanismos de formação destes produtos, como apresentados nos esquemas anteriores a partir do *n*-octano, espera-se que o hidrocarboneto etil-ciclohexano e o *n*-octano sejam os que formem maior quantidade de metano, o primeiro porque a perda de uma metila gera um radical terciário muito estável e o segundo em função das inúmeras possibilidades de quebras homolíticas de ligações C – C para formação do radical metila e estabilização dos radicais formados (**Quadro 1**).



Quadro 1 – Ilustração esquemática da estimativa de contribuição de cada molécula precursora para formação de metano.

Já com relação à formação de núcleos aromáticos, a estimativa de quais compostos esperar-se-ia uma maior contribuição se torna uma tarefa mais complexa. O que se pode afirmar, com base nos mecanismos mais favorecidos, é que se espera que o principal precursor de compostos aromáticos seja o etil-ciclohexano, pois há a formação de um intermediário radicalar terciário, estabilizado por indução.

Através da análise dos gráficos apresentados da **Figura 63**, pode-se concluir que os resultados obtidos foram concordantes quanto às expectativas de moléculas precursoras com maior potencial para formação de metano.

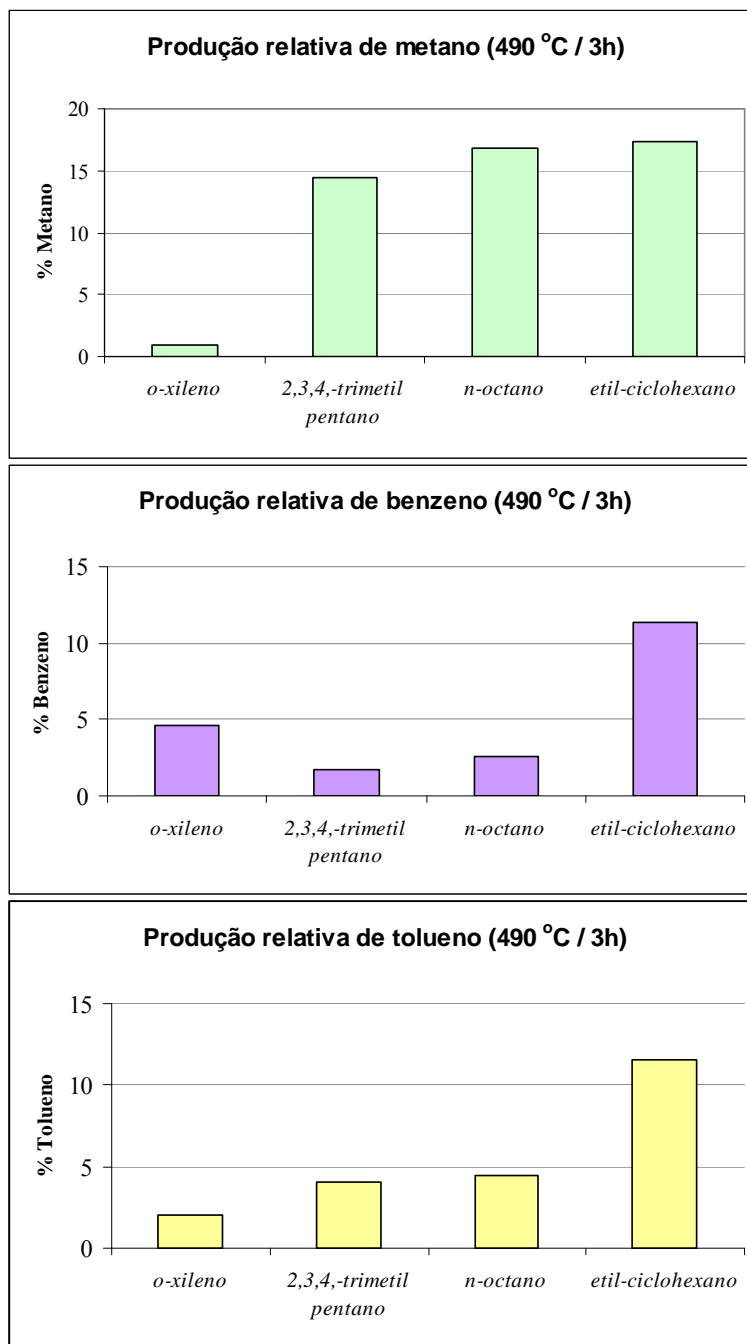


Figura 63 - Porcentagem de metano, benzeno e tolueno, gerados nas pirólises dos compostos a 490°C, no tempo de 3 horas.

Na formação de compostos aromáticos, o precursor que deu maior contribuição foi o etil-ciclohexano (como havia sido estimado), seguido pelo *o*-xileno, no caso da produção de benzeno, e dos hidrocarbonetos de cadeia normal e ramificada, no caso da produção de tolueno.

O *o*-xileno contribuiu um pouco mais para formação de benzeno que os hidrocarbonetos de cadeia normal e ramificada, porém, muito menos quando comparado ao etil-ciclohexano. Pelos mecanismos vistos anteriormente (**Esquemas 4 e 5**), fica evidente que o etil-ciclohexano é um precursor que favorece a formação do radical terciário, justificando sua maior contribuição para formação destes compostos aromáticos.

Para que o *n*-octano gere anéis aromáticos, primeiro o composto necessita ser ciclizado e depois iniciar a etapa de formação de duplas ligações conjugadas. No caso do 2,3,4-trimetil-pentano, esse fenômeno é ainda mais retardado porque inicialmente precisa ser craqueado, recombinado, para aumentar o tamanho das cadeias alquílicas, só então ciclizado e finalmente reduzido até anel aromático.

O fato do *o*-xileno ter contribuído menos que o etil-ciclohexano para formação de benzeno e tolueno, é explicado pelo fato da alta estabilidade da molécula do *o*-xileno. Ela já possui um anel aromático e, sendo assim, foi a mais refratária de todas com relação à degradação térmica. No entanto, ainda gerou um pouco mais de benzeno que o *n*-octano e o 2,3,4-trimetil pentano.

5.2 Cinética

Modelos cinéticos para prever transformações térmicas de petróleo e seus precursores em bacias sedimentares são geralmente baseados em reações estequiométricas de primeira ordem, cujas constantes de taxa seguem a Lei de Arrhenius. A abordagem é geralmente empírica, isto é, as estequiometrias são descritivas dos produtos obtidos em experimentos de laboratório (alta temperatura e usualmente baixa pressão) e as constantes de velocidade são numericamente ajustadas ao modelo estimado para os dados laboratoriais. Estes modelos são então extrapolados para as baixas temperaturas e as altas pressões características das bacias sedimentares. As previsões desses modelos têm sido consistentes, dentro do erro experimental, com as observações do campo [Dominé & Enguehard, 1992].

5.2.1 Cinética de degradação no *n*-octano

Os resultados da quantificação do *n*-octano após a pirólise, nas diferentes condições de tempo e temperatura, estão reunidos na **Tabela 11** até a **Tabela 13**.

Tabela 11 – Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do *n*-octano após pirólise a 475°C

<i>Massa inicial 67,47</i> <i>µg</i>	<i>Tempo, h</i>	<i>n-octano residual,</i> <i>µg</i>	<i>Conversão, %</i>
<i>Temperatura, °C</i>			
475	0	60,66	10
	0,5	36,03	47
	1	24,71	63
	1,5	15,94	76
	2	14,96	78
	3	11,35	83
	3,5	9,75	86
	4	8,18	88
	5	4,42	93
	6	3,09	95
7	1,69	97	

Tabela 12 – Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do *n*-octano após pirólise a 480°C

<i>Massa inicial 67,47</i> <i>µg</i>	<i>Tempo, h</i>	<i>n-C₈ residual, µg</i>	<i>Conversão, %</i>
<i>Temperatura, °C</i>			
480	0	61,44	9
	0,5	28,16	58
	1	19,81	71
	1,5	14,14	79
	2	10,56	84
	3	6,34	91
	3,6	4,25	94
	4	3,27	95
	4,5	3,14	95
	5	2,49	96
	6	1,75	97

Tabela 13 – Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do *n*-octano após pirólise a 490°C

<i>Massa inicial 67,47</i> <i>µg</i>	<i>Tempo, h</i>	<i>n-C₈ residual, µg</i>	<i>Conversão, %</i>
<i>Temperatura, °C</i>			
490	0	52,12	23
	0,5	30,54	55
	1	17,54	74
	1,5	10,80	84
	2	5,69	92
	2,5	3,68	95
	3	3,37	95
	3,5	2,31	97
	4	0,82	99
	4,5	0,62	99

A cinética de degradação dos compostos foi calculada segundo a Equação de Arrhenius.

O primeiro passo para calcular os parâmetros de Arrhenius é construir um gráfico do logaritmo natural de 1 menos a conversão, $\ln(1-\text{conversão})$ versus o tempo para todas as temperaturas, o que permitirá, através da inclinação de cada reta, determinar a constante k da velocidade da reação. No gráfico da **Figura 64** estão os dados obtidos em cada temperatura de pirólise do *n*-octano.

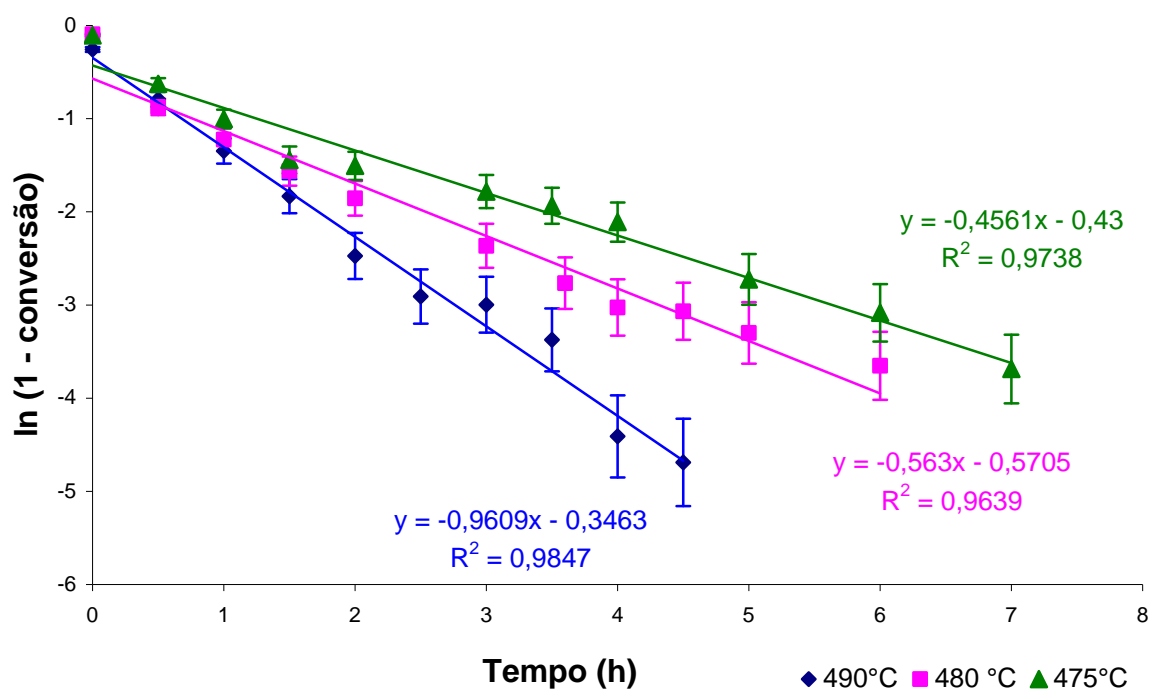


Figura 64 – Decaimento de primeira ordem $\ln(1-\text{conversão})$ versus tempo para a degradação térmica do *n*-octano, nas temperaturas estudadas, mostrando o desvio padrão, a equação de cada reta e o coeficiente de determinação, r^2 .

Observa-se uma boa linearidade para as quatro temperaturas estudadas, permitindo que sejam calculadas as constantes de velocidade.

Na **Tabela 14** são mostradas as constantes de velocidade provenientes da inclinação da reta de cada temperatura e suas respectivas temperaturas em Kelvin.

Tabela 14 – Constante cinética (k) de 1ª ordem para o n -octano e suas respectivas temperaturas

k (h^{-1})	k (s^{-1})	$\ln k$	Temperatura (K)
0,4561	$1,27 \times 10^{-4}$	-8,9737	748,15
0,5630	$1,56 \times 10^{-4}$	-8,7632	753,15
0,9609	$2,67 \times 10^{-4}$	-8,2286	763,15

Com estas constantes k é possível construir o diagrama de Arrhenius (**Figura 65**), $\ln k$ versus $1/RT$, segundo a equação abaixo:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (10)$$

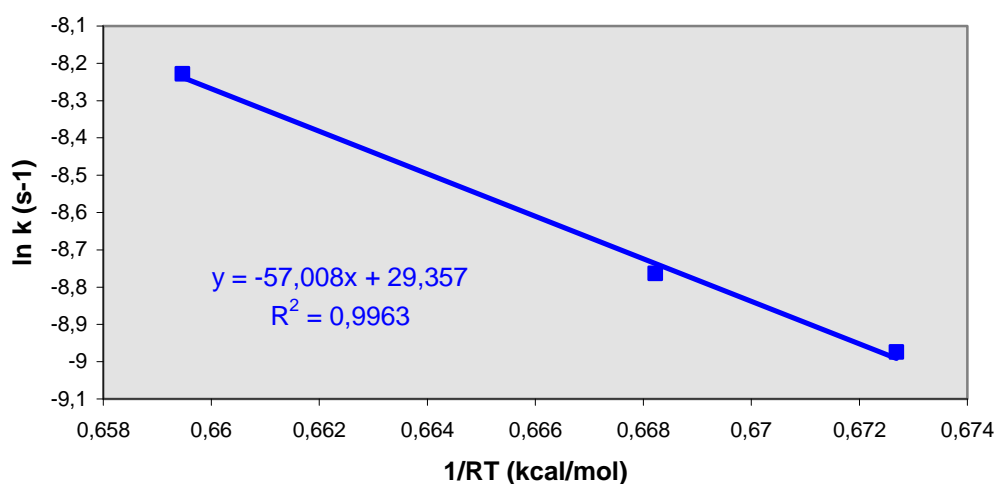


Figura 65 - Diagrama de Arrhenius, $\ln k$ (s^{-1}) vs $1/R.T$ para a degradação térmica do n -octano. $R = 0,001987 \text{ kcal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $T =$ Temperatura em K.

Com a equação da reta do gráfico de Arrhenius, é possível calcular a energia de ativação E_a e o fator de frequência A_0 .

O parâmetro E_a é obtido diretamente a partir da inclinação da reta ($-E_a$), enquanto o A_0 é dado pela intersecção da reta em $1/RT = 0$. R é a constante universal dos gases perfeitos

$$E_a = 57,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln A_0 = 29,357$$

$$A_0 = 5,62 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

O cálculo da energia de ativação e fator de frequência também foi realizado utilizando o *software* Geokin. Os resultados gerados são apresentados na forma de um gráfico (**Figura 66**) e na **Tabela 15**.

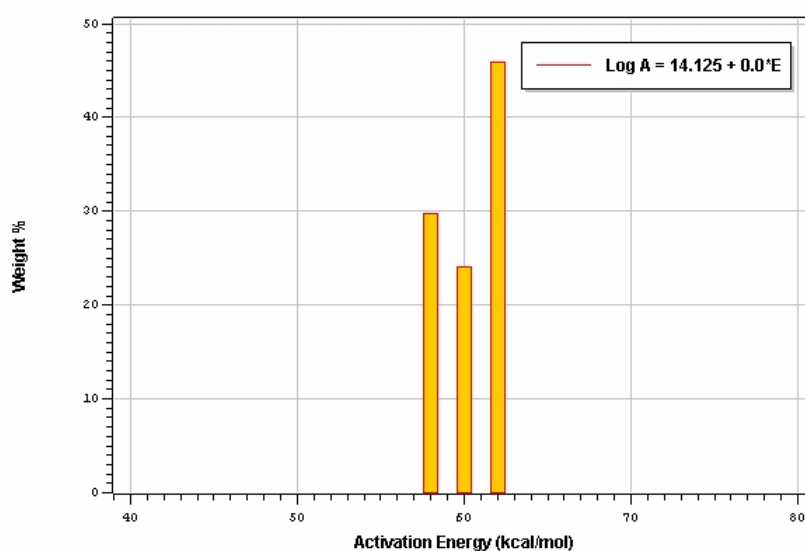


Figura 66 – Distribuição de energias de ativação para o craqueamento do *n*-octano. $\text{Log} A = 14,125$ ($1,33 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$).

Tabela 15: Distribuição das energias de ativação para a degradação térmica do *n*-octano

<i>E_a</i> (<i>kcal.mol⁻¹</i>)	% em peso	<i>A</i> (<i>s⁻¹</i>)
58	29,83	$1,33 \times 10^{14}$
60	24,14	$1,33 \times 10^{14}$
62	45,93	$1,33 \times 10^{14}$

Enquanto pelo diagrama de Arrhenius obtém-se sempre uma única energia de ativação, através do Geokin há a possibilidade de uma distribuição de energias (para todos os

compostos foram fixadas 41 reações, com energia variando de 40 a 80 kcal/mol e um único fator de frequência otimizado pelo *software*), como neste caso, em que aparecem três energias principais (58, 60, e 62 kcal/mol e fator de frequência $1,33 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$), responsáveis por 100% das reações. O fato de haver esta distribuição pode ser explicado pelo fato de não vermos “retas perfeitas” no diagrama de Arrhenius (**Figura 64**). Em algumas temperaturas, parece haver dois ou até três “comportamentos” ao longo do tempo de pirólise numa mesma isoterma.

Os ajustes do modelo calculado aos dados de entrada também podem ser vistos graficamente na **Figura 67**.

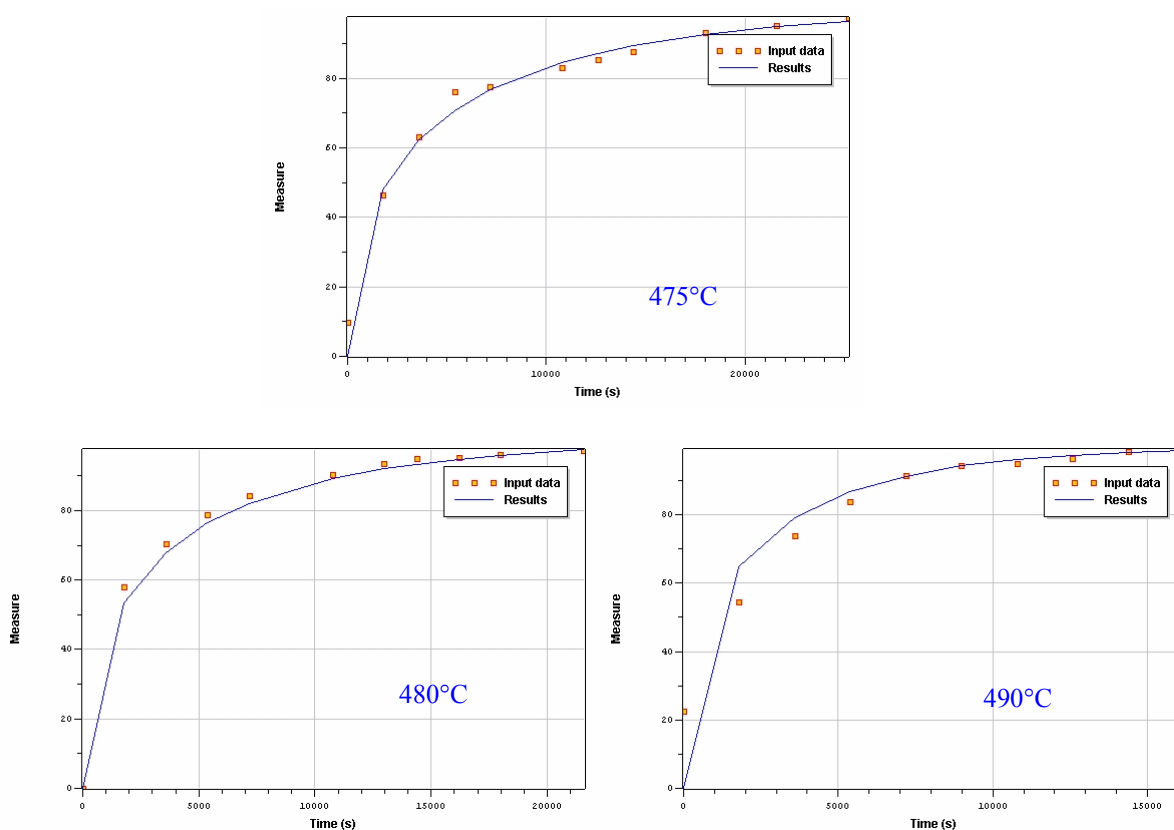


Figura 67 - Ajuste do modelo aos dados experimentais para o *n*-octano. Linha azul = modelo e pontos = dados de entrada.

Considerando-se uma taxa de aquecimento de 1°C por milhão de anos para simular o incremento de temperatura de um reservatório de petróleo sendo progressivamente soterrado em uma bacia sedimentar, foi prevista a estabilidade do *n*-octano no tempo e temperatura

(Figura 68), a partir da extrapolação para as condições geológicas. São mostrados os dois modos utilizados para o cálculo, segundo a equação de Arrhenius, e utilizando o *software* Geokin.

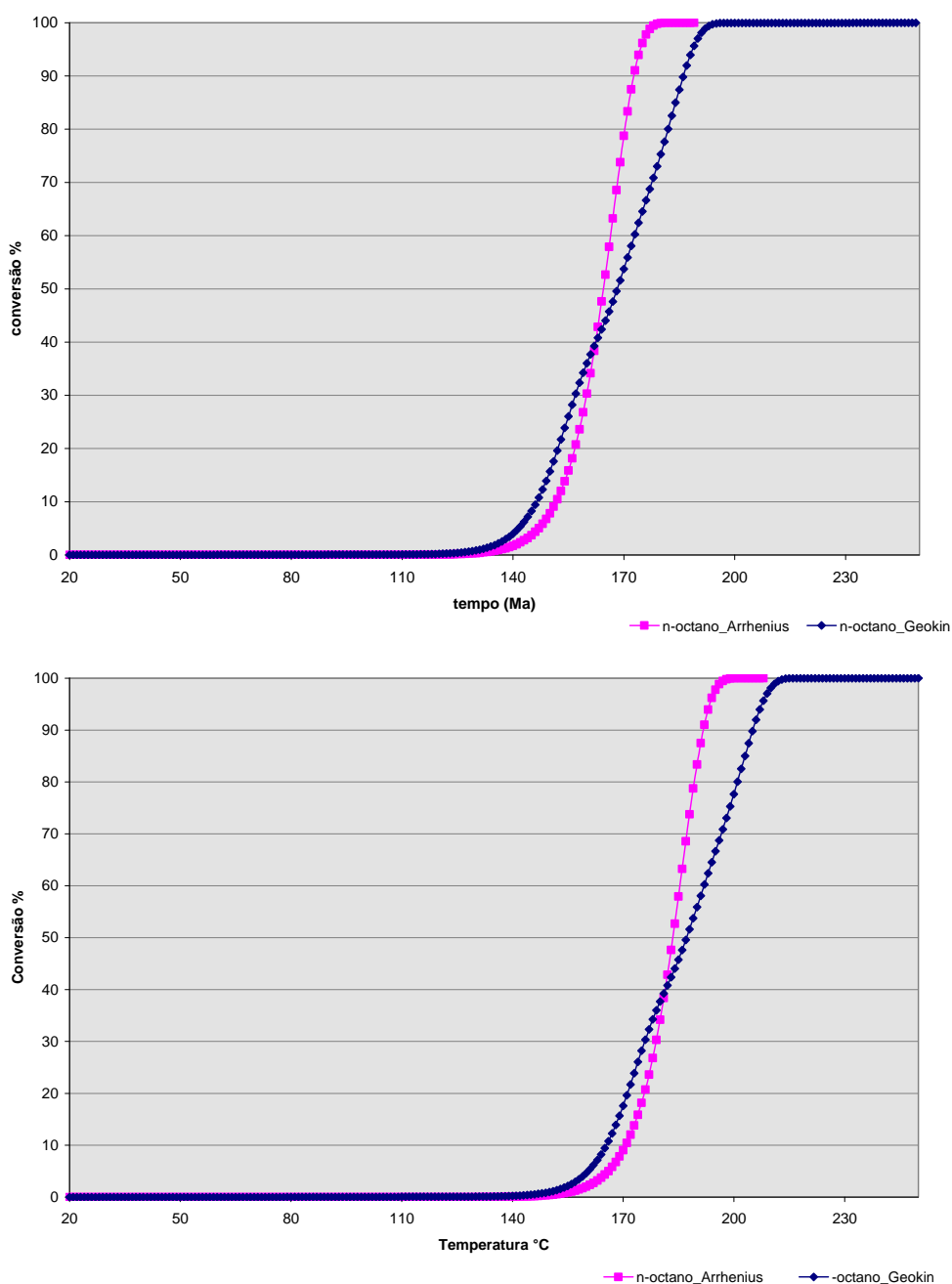


Figura 68 – Comparação entre a extrapolação para a condição geológica de tempo e temperatura feita com a equação de Arrhenius e utilizando o *software* Geokin, para o *n*-octano. Taxa de aquecimento de 1°C/Ma.

O resultado obtido pelos dois métodos de cálculo é semelhante. Com o cálculo do Geokin parece haver uma etapa mais lenta de conversão com o avanço do tempo e da temperatura (entre 30 e 40% de conversão). Com o resultado do diagrama de Arrhenius isso não é observado, muito provavelmente devido ao Geokin utilizar uma distribuição de energias ao invés de uma única energia como no caso do diagrama. Na **Tabela 16** são mostradas as taxas de transformação e os respectivos tempos e temperaturas obtidos pelos dois métodos de cálculo.

Tabela 16 – Tempo e taxa de transformação do *n*-octano para uma taxa de aquecimento de 1°C/Ma

<i>Taxa de Transformação</i> (%)	<i>Tempo</i> (milhões de anos)		<i>Temperatura</i> (°C)	
	<i>Arrhenius</i>	<i>Geokin</i>	<i>Arrhenius</i>	<i>Geokin</i>
0,5	132	127	151	146
5	147	142	166	161
10	152	147	171	166
30	160	157	179	176
50	165	168	184	187
70	168	178	187	197
80	170	182	189	201
100	183	198	202	219

Considerando-se uma taxa geológica de aquecimento de 1°C/Ma, observa-se que a conversão do *n*-octano quando calculada pelo Geokin é mais precoce até aproximadamente 30% de taxa de transformação (cerca de 176°C) quando comparada àquela calculada pelo diagrama de Arrhenius. Após 40% (cerca de 179°C) há uma inversão, ou seja, a estabilidade do *n*-octano é ligeiramente maior quando calculada pelo Geokin.

O campo de estabilidade (10% < Taxa de Transformação < 100%) obtido para este composto foi de **171-202°C** para Arrhenius e **166-219°C** para o Geokin. Estes campos de estabilidade encontrados estão de acordo com aqueles encontrados na literatura. Por exemplo, [Tian *et al.*, 2008] obtiveram um modelo cinético de craqueamento de óleo (baseado em dados de pirólise utilizando tubos de ouro) no qual o petróleo é estável até cerca de 160°C e é completamente craqueado para gás em aproximadamente 210°C, numa taxa geológica de aquecimento de 2°C/Ma. Foram identificados dois estágios distintos de craqueamento: o estágio primário de geração de gás com predominância de C₂₋₅ e o estágio de recraqueamento

dos gases úmidos, C₂₋₅ para metano e pirobetume. Outros estudos mostram que tanto observações geológicas quanto dados laboratoriais de pirólise indicam que o craqueamento de moléculas maiores para gás (inclusive C₂₋₅ para C₁) ocorre em sistemas petrolíferos naturais [Guo *et al.*, 2009]. Por exemplo, dados de gases presentes em rochas provenientes de bacias produtoras de petróleo no Canadá mostraram que após dezenas de milhões de anos a 175°C, a composição dominante do gás era C₂₋₄ e não metano, mas o metano era o hidrocarboneto predominante no gás quando o tempo excedeu 100 milhões de anos e/ou a temperatura excedeu 200°C [Snowdon, 2001]. O reservatório de gás Triássico no nordeste da Bacia Sichuan (China) é reconhecido como um exemplo de craqueamento de óleo *in situ*. Acredita-se que o óleo acumulado no reservatório foi submetido a uma temperatura máxima de 230-250°C, evoluindo para um gás úmido (rico em C₂₋₅) com posterior craqueamento quase completo dos hidrocarbonetos C₂₋₅ para metano [Hao *et al.*, 2009].

Os dados experimentais podem ser interpretados através de diferentes modelos numéricos. Não existe uma cinética global verdadeira, qualquer modelo é válido, contanto que ele seja consistente com todas as observações experimentais [Lorant, 2001]. Um dos modos de optar por um modelo ou outro é através da observação da função de erro (F), que fornece a diferença entre os valores modelados e os dados experimentais. O *software* Geokin calcula a função de erro absoluto, segundo a equação:

$$F = \frac{\sum (q^{obs} - q^{mod})^2}{n} \quad (11)$$

onde:

F = função de erro

q^{obs} = valor observado (medido)

q^{mod} = valor modelado

n = número de experimentos

Para o *n*-octano este valor foi de 26,5 com o ajuste de modelo pelo *software* Geokin. O mesmo cálculo da função de erro foi realizado para o modelo obtido pelo diagrama de Arrhenius e o valor foi de 52,0. Com base neste critério, se fosse necessário optar por um modelo, seria escolhido o calculado no *software* Geokin, pois foi o que apresentou menor diferença entre os valores modelados e os dados experimentais (menor função de erro).

5.2.2 Cinética de degradação do 2,3,4-trimetil pentano

Os resultados da quantificação do 2,3,4-trimetil pentano após a pirólise, nas diferentes condições de tempo e temperatura, estão reunidos nas **Tabela 17** até a **Tabela 20**.

Tabela 17 - Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do 2,3,4-trimetil pentano após pirólise a 470°C

<i>Massa inicial 74,56 µg</i>	<i>Tempo, h</i>	<i>2,3,4-trimetil pentano residual, µg</i>	<i>Conversão, %</i>
<i>Temperatura, °C</i>			
470	0	72,10	3
	0,5	56,34	24
	1	48,10	35
	1,5	42,22	43
	2	30,91	58
	3,0	28,64	62
	3,5	21,42	71
	4	16,95	77
	5	14,94	80
	5,5	14,01	81
	6	12,06	84
7	8,26	89	

Tabela 18- Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do 2,3,4-trimetil pentano após pirólise a 475°C

<i>Massa inicial 74,56 µg</i>	<i>Tempo, h</i>	<i>2,3,4-trimetil pentano residual, µg</i>	<i>Conversão, %</i>
<i>Temperatura, °C</i>			
475	0	63,30	15
	0,5	54,19	27
	1	45,85	38
	1,5	34,68	53
	2	32,11	57
	3,0	27,10	64
	3,5	16,48	78
	4	15,88	79
	5	10,27	86
	5,5	8,24	89
	6	7,71	90
7	6,57	91	

Tabela 19 – Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do 2,3,4-trimetil pentano após pirólise a 480°C

<i>Massa inicial 74,56 µg</i>	<i>Tempo, h</i>	<i>2,3,4-trimetil pentano residual, µg</i>	<i>Conversão, %</i>
<i>Temperatura, °C</i>			
480	0	61,59	17
	0,5	40,22	46
	1	31,15	58
	1,5	22,91	69
	2	21,94	70
	3,0	12,26	84
	3,5	9,79	87
	4	6,40	91
	5	6,08	92
	5,5	3,79	95
	6	2,84	96

Tabela 20 – Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do 2,3,4-trimetil pentano após pirólise a 490°C

<i>Massa inicial</i> 74,56 µg	<i>Tempo, h</i>	<i>2,3,4-trimetil pentano residual, µg</i>	<i>Conversão, %</i>
<i>Temperatura, °C</i>			
490	0	49,71	33
	0,5	30,88	58
	1	20,96	72
	1,5	13,29	82
	2	10,03	86
	3,0	6,08	92
	3,5	3,58	95
	4	2,70	96
	5	1,49	98
	5,5	1,06	98,5
	6	0,67	99
	7	0,14	99,8

Do mesmo modo que para o *n*-octano, o gráfico $\ln(1-\text{conversão})$ versus o tempo foi construído para todas as temperaturas utilizadas na pirólise do 2,3,4-trimetil pentano (**Figura 69**).

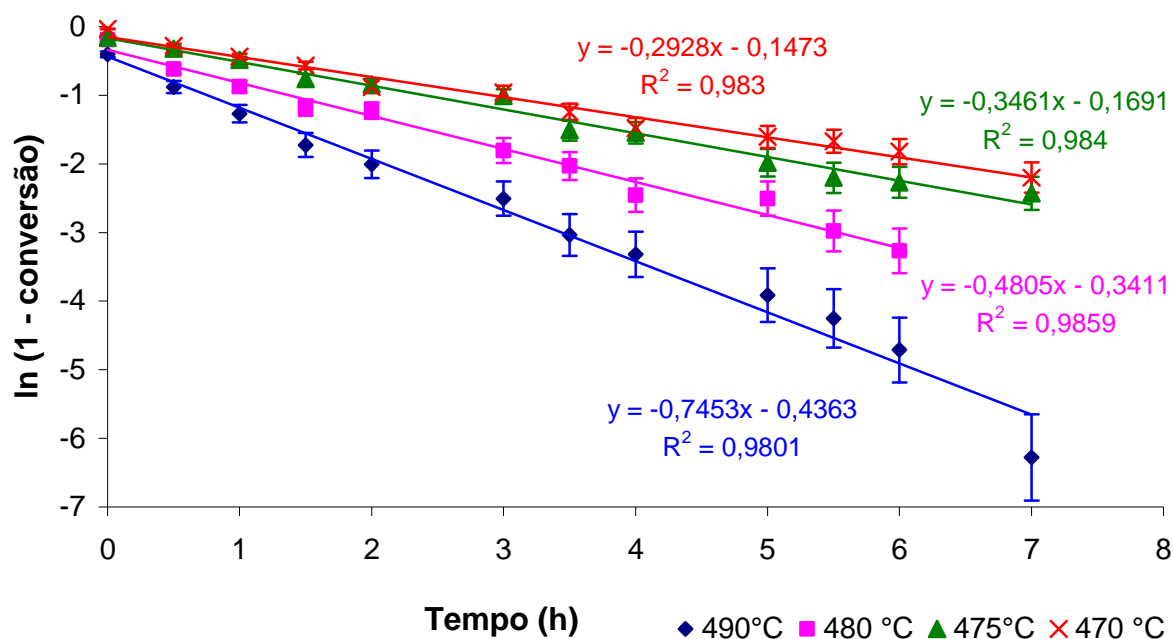


Figura 69 – Decaimento de primeira ordem $\ln(1\text{-conversão})$ versus tempo para a degradação térmica do 2,3,4-trimetil pentano, nas temperaturas estudadas, mostrando as barras de erro, a equação de cada reta e o coeficiente de determinação, r^2 .

Na Tabela 21 são mostradas as constantes de velocidade dadas pela inclinação da reta de cada temperatura e a temperatura em Kelvin.

Tabela 21 – Constante cinética (k) para o 2,3,4-trimetil pentano e suas respectivas temperaturas

k (h^{-1})	k (s^{-1})	$\ln k$	Temperatura (K)
0,2928	$8,13 \times 10^{-5}$	-9,4170	743,15
0,3461	$9,61 \times 10^{-5}$	-9,2497	748,15
0,4805	$1,33 \times 10^{-4}$	-8,9216	753,15
0,7453	$2,07 \times 10^{-4}$	-8,4827	763,15

Com estes dados é possível construir o diagrama de Arrhenius, mostrado na Figura

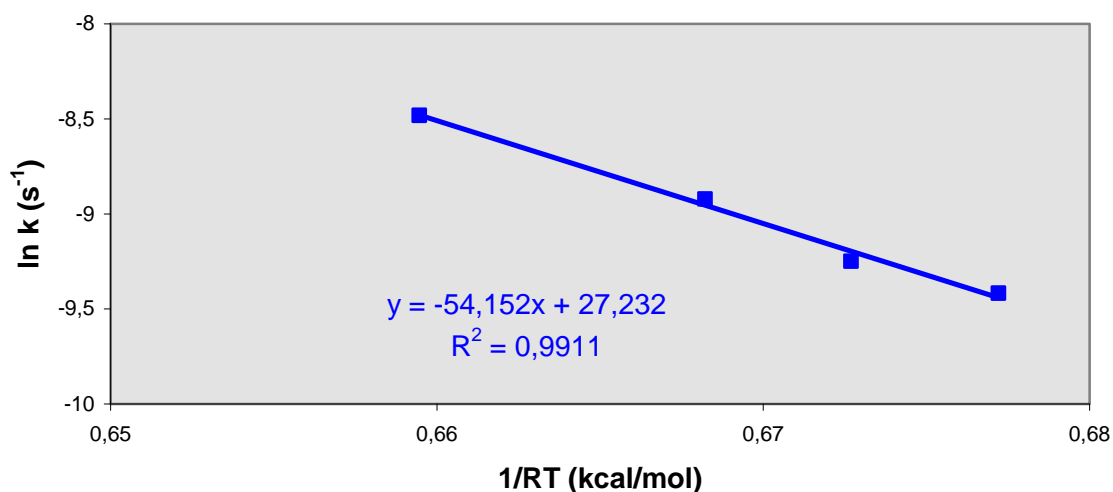


Figura 70 – Diagrama de Arrhenius $\ln k$ versus $1/RT$ para a degradação térmica do 2,3,4-trimetil pentano.

Os parâmetros de Arrhenius são obtidos a partir da equação da reta do gráfico da Figura 70.

$$E_a = 54,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln A_0 = 27,232$$

$$A_0 = 6,71 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

O cálculo da energia de ativação e fator de frequência também foi realizado utilizando o *software* Geokin. Os resultados gerados são apresentados na forma de um gráfico (Figura 71) e na Tabela 22.

Tabela 22: Distribuição das energias de ativação para a degradação térmica do 2,4,4-trimetil pentano

E_a (kcal.mol ⁻¹)	% em peso	A (s ⁻¹)
62	1,12	$3,90 \times 10^{15}$
64	21,42	$3,90 \times 10^{15}$
67	74,07	$3,90 \times 10^{15}$
69	2,75	$3,90 \times 10^{15}$

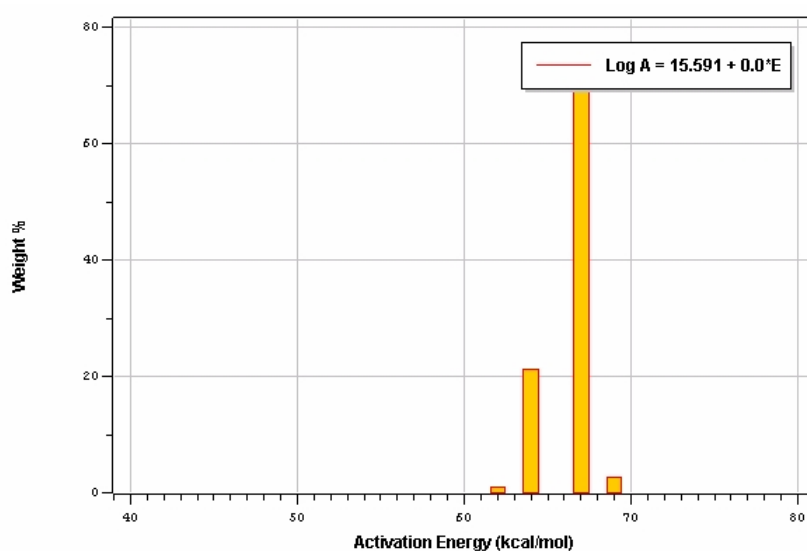


Figura 71 – Distribuição de energias de ativação para a degradação térmica do 2,3,4-trimetil pentano.
 $\text{Log A} = 15,591 (3,90 \times 10^{15} \text{ s}^{-1})$

Também para o 2,3,4-trimetil pentano o cálculo realizado no Geokin resulta numa distribuição de energias. Neste caso aparecem duas energias principais (64 e 67 kcal/mol e fator de frequência $3,90 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$), responsáveis por mais de 95% das reações. As outras duas energias são muito baixas e perfazem os 5% restantes.

Os ajustes do modelo calculado aos dados experimentais também podem ser vistos na forma de gráficos, na **Figura 72**.

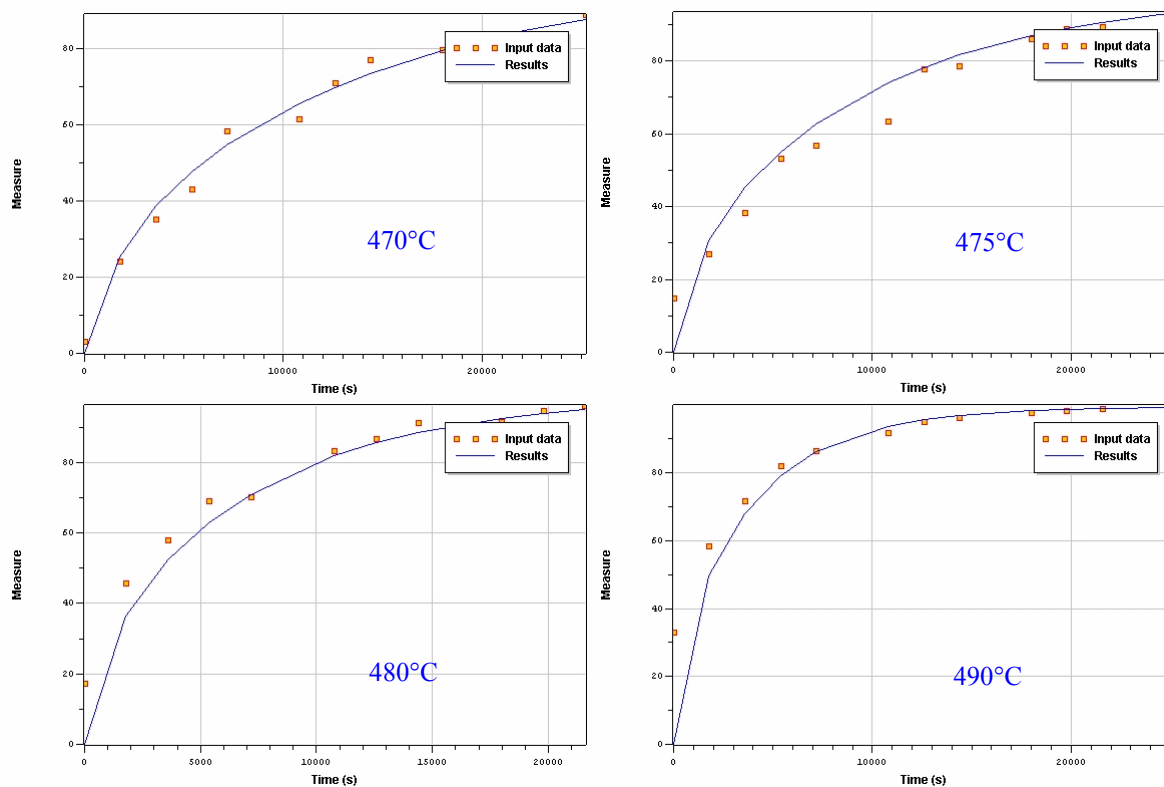


Figura 72 - Ajuste do modelo aos dados experimentais para o 2,3,4-trimetil pentano.

Considerando-se uma taxa de aquecimento de 1°C por milhão de anos, foi prevista a estabilidade do 2,3,4-trimetil pentano no tempo e temperatura (**Figura 73**), a partir da extrapolação para as condições geológicas. São mostrados os dois modos utilizados para o cálculo, segundo a equação de Arrhenius, e utilizando o *software* Geokin.

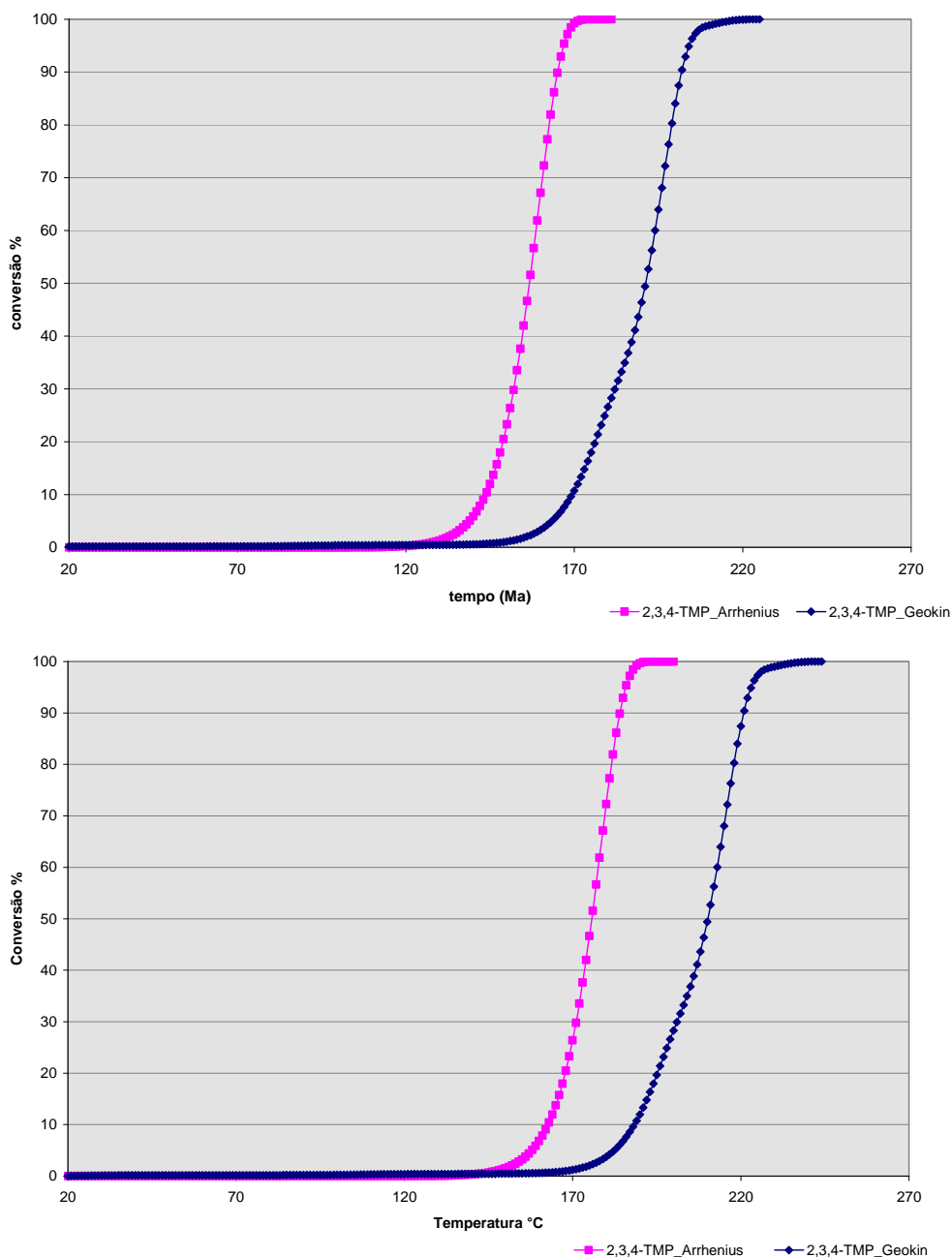


Figura 73 – Comparação entre a extrapolação para a condição geológica de tempo e temperatura feita com a equação de Arrhenius e utilizando o *software* Geokin, para o 2,3,4-trimetil pentano. Taxa de aquecimento de 1°C/Ma.

Como pode ser observado, existe uma diferença entre os resultados utilizando uma única energia de ativação (Arrhenius) e uma distribuição de energias (Geokin). A extrapolação mostra um composto mais estável quando se utiliza o cálculo com o Geokin. Enquanto pelo diagrama de Arrhenius a degradação atinge 50% na temperatura de 176°C, pelo Geokin a mesma taxa de transformação só é atingida em 210°C (**Tabela 23**).

Tabela 23 – Tempo e taxa de transformação do 2,3,4-trimetil pentano para uma taxa de aquecimento de 1°C/Ma, utilizando dados do plot de Arrhenius e do Geokin

<i>Taxa de transformação</i> (%)	<i>Tempo</i> (milhões de anos)		<i>Temperatura</i> (°C)	
	<i>Arrhenius</i>	<i>Geokin</i>	<i>Arrhenius</i>	<i>Geokin</i>
0,5	124	135	143	154
5	139	163	158	182
10	144	170	163	189
30	152	182	171	201
50	157	191	176	210
70	161	197	180	216
80	163	199	182	218
100	176	223	195	242

O campo de estabilidade para o 2,3,4-trimetil pentano (10% < Taxa de Transformação < 100%) obtido para Arrhenius foi de **163-195°C**, enquanto para o Geokin foi de **189-242°C**. Do mesmo modo que para o *n*-octano, estes campos de estabilidade são condizentes com aqueles encontrados na literatura para estabilidade de petróleos [Tian *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2009].

Utilizando-se a mesma equação para o cálculo da função de erro (Eq. VIII), este foi obtido para ambos os modelos. A função de erro para o Geokin foi de 49,5, enquanto para o modelo de Arrhenius foi de 13,0. Novamente, se este critério for utilizado para optar por um método, seria aquele segundo o diagrama de Arrhenius, que apresentou erro significativamente menor.

5.2.3 Cinética de degradação do *etil*-ciclohexano

Os resultados da quantificação do *etil*-ciclohexano após a pirólise, nas diferentes condições de tempo e temperatura estão reunidos nas **Tabela 24** até a **Tabela 27**.

Tabela 24 – Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do *etil*-ciclohexano após pirólise a 470°C

<i>Massa inicial</i> <i>81,81 µg</i>	<i>Tempo, h</i>	<i>etil-ciclohexano</i> <i>residual, µg</i>	<i>Conversão, %</i>
<i>Temperatura, °C</i>			
470	0	75,91	7
	0,63	46,07	44
	1	41,69	49
	1,5	38,76	53
	2	28,64	65
	2,6	23,88	71
	3,06	21,69	73
	4	17,15	79
	5	12,45	85
	6	11,15	86
7	8,58	90	

Tabela 25 - Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do *etil-ciclohexano* após pirólise a 475°C

<i>Massa inicial</i> <i>81,81 µg</i>	<i>Tempo, h</i>	<i>etil-ciclohexano</i> <i>residual, µg</i>	<i>Conversão, %</i>
<i>Temperatura, °C</i>			
475	0	69,49	15
	0,5	61,62	25
	1	33,03	60
	1,5	27,00	67
	2	23,74	71
	3,2	18,03	78
	3,5	15,80	81
	4	12,56	85
	5	9,43	88
	5,5	9,39	89
	6	7,00	91
7	6,04	93	

Tabela 26 - Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do *etil-ciclohexano* após pirólise a 480°C

<i>Massa inicial</i> <i>81,81 µg</i>	<i>Tempo, h</i>	<i>etil-ciclohexano</i> <i>residual, µg</i>	<i>Conversão, %</i>
<i>Temperatura, °C</i>			
480	0	64,39	21
	0,5	38,22	53
	1	31,06	62
	1,5	22,89	72
	2	16,78	79
	3	11,59	86
	3,6	7,10	91
	4	6,76	92
	4,5	6,73	92
	5	4,73	94
	5,5	4,70	94
	6	4,13	95

Tabela 27 - Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do *etil-ciclohexano* após pirólise a 490°C

<i>Massa inicial</i> 81,81 µg	<i>Tempo, h</i>	<i>etil-ciclohexano</i> <i>residual, µg</i>	<i>Conversão, %</i>
<i>Temperatura, °C</i>			
490	0	56,40	31
	0,5	41,43	49
	1	21,43	74
	1,5	13,05	84
	2	10,54	87
	2,5	8,12	90
	3	4,62	94
	3,5	4,05	95
	4	3,42	96
	4,5	2,22	97
	5	1,98	98

O gráfico $\ln(1-\text{conversão})$ *versus* o tempo, construído para todas as temperaturas utilizadas na pirólise do *etil-ciclohexano*, é mostrado na **Figura 74**.

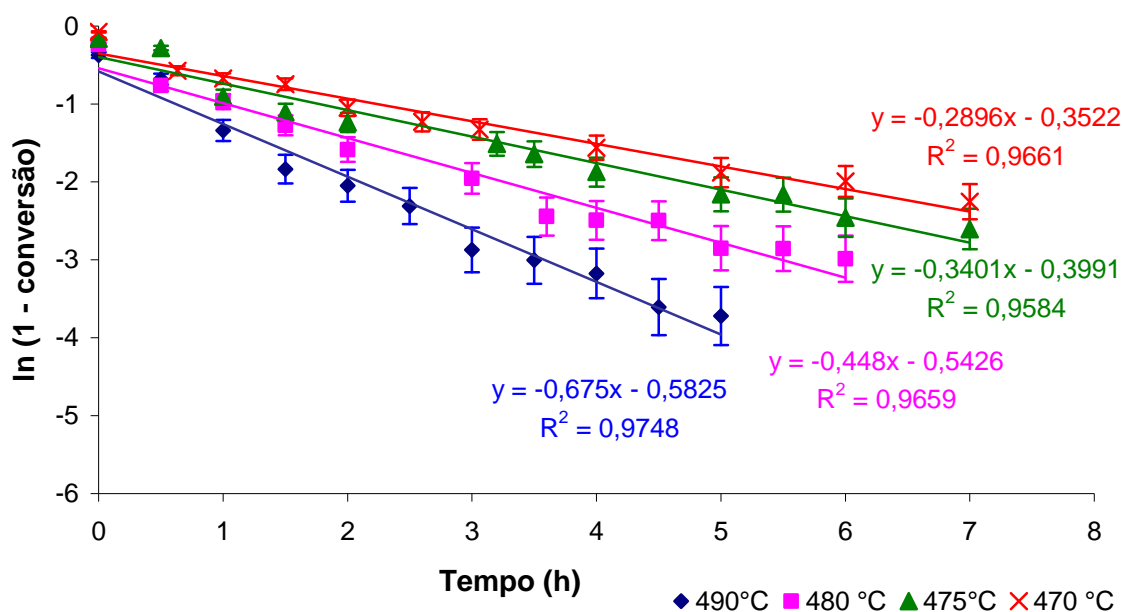


Figura 74 – Gráficos de primeira ordem $\ln(1 - \text{conversão})$ versus tempo para a degradação térmica do *etil-ciclohexano*, nas temperaturas estudadas, mostrando as barras de erro, a equação de cada reta e o coeficiente de determinação, r^2 .

Na **Tabela 28** são mostradas as constantes de velocidade provenientes da inclinação da reta de cada temperatura e suas respectivas temperaturas em Kelvin.

Tabela 28 – Constante da velocidade (k) para o *etil-ciclohexano* e suas respectivas temperaturas

k (h^{-1})	k (s^{-1})	$\ln k$	Temperatura (K)
0,2896	$8,04 \times 10^{-5}$	-9,4279	743,15
0,3401	$9,45 \times 10^{-5}$	-9,2672	748,15
0,4480	$1,24 \times 10^{-4}$	-8,9916	753,15
0,6750	$1,88 \times 10^{-4}$	-8,5817	763,15

Com estas constantes (k) é construído o gráfico de Arrhenius (**Figura 75**).

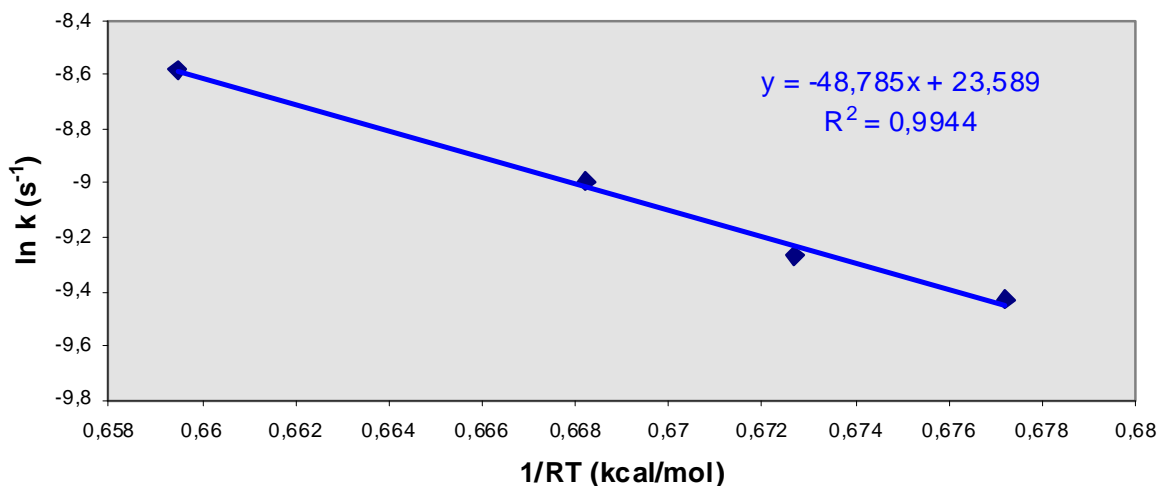


Figura 75 – Diagrama de Arrhenius $\ln k$ vs $1/RT$ para a degradação térmica do *etil-ciclohexano*

Os parâmetros de Arrhenius são obtidos a partir da equação da reta do gráfico da **Figura 75**.

$$E_a = 48,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln A_0 = 23,589$$

$$A_0 = 1,76 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

No gráfico da **Figura 76** e na **Tabela 29** é mostrada a distribuição de energias para o *etil-ciclohexano*, obtida pelo Geokin. São três as energias principais (58, 60 e 61 kcal/mol e $A_0 = 5,07 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$), responsáveis por mais de 96% das reações e uma energia (57 kcal/mol) pelos 4% restantes.

Tabela 29: Distribuição das energias de ativação para a degradação térmica do *etil-ciclohexano*

E_a (kcal.mol ⁻¹)	% em peso	A (s ⁻¹)
57	3,39	$5,07 \times 10^{13}$
58	38,38	$5,07 \times 10^{13}$
60	23,81	$5,07 \times 10^{13}$
61	34,42	$5,07 \times 10^{13}$

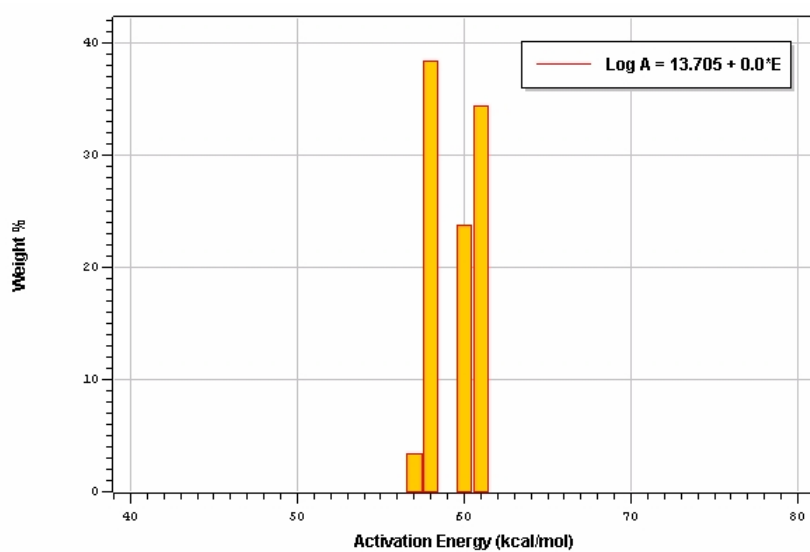


Figura 76 - Distribuição das energias de ativação para o craqueamento do etil-ciclohexano.

$$\text{Log}A = 13,705 \quad (A = 5,07 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}).$$

O ajuste do modelo aos dados experimentais é mostrado nos gráficos da **Figura 77**.

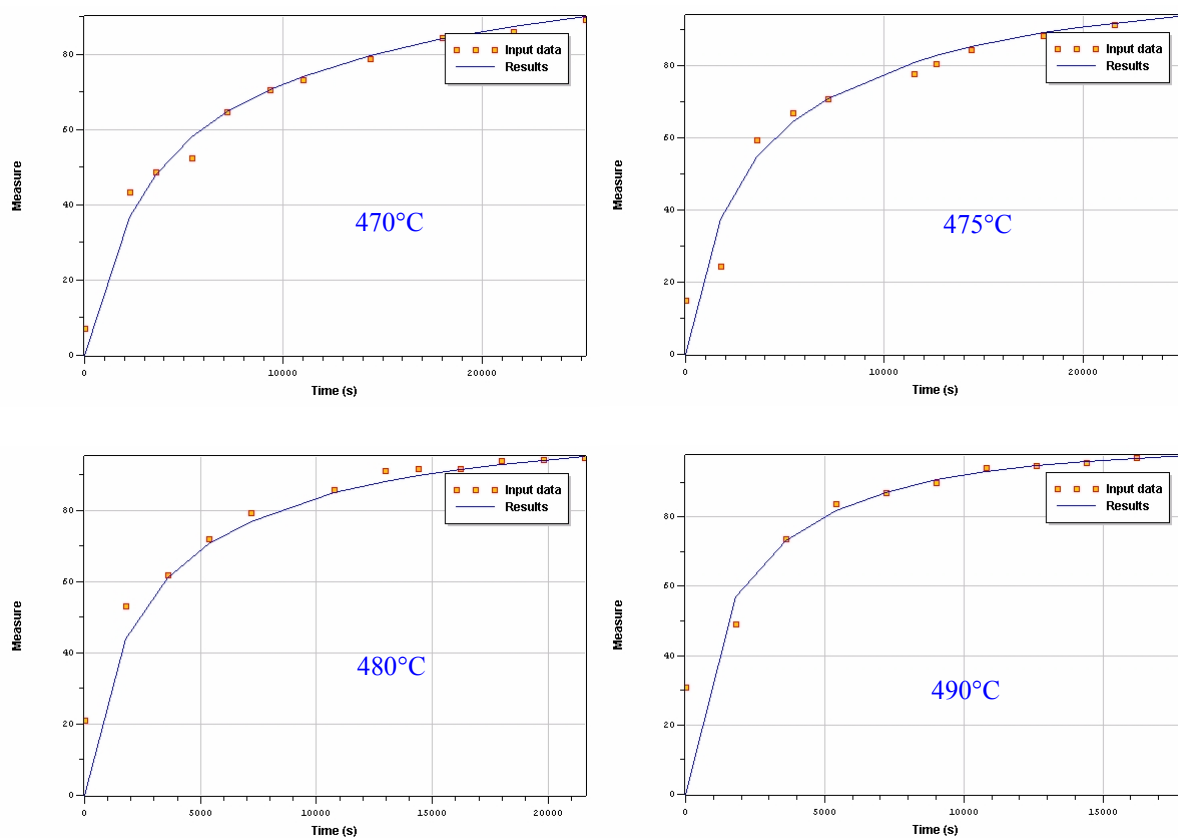


Figura 77 - Ajuste do modelo aos dados experimentais para o etil-ciclohexano.

Para o etil-ciclohexano, também foi considerado um gradiente de 1°C por milhão de anos para prever sua estabilidade no tempo e temperatura. Os gráficos da **Figura 78** mostram os dados obtidos a partir da extrapolação para as condições geológicas, comparando o resultado obtido a partir do diagrama de Arrhenius e do Geokin.

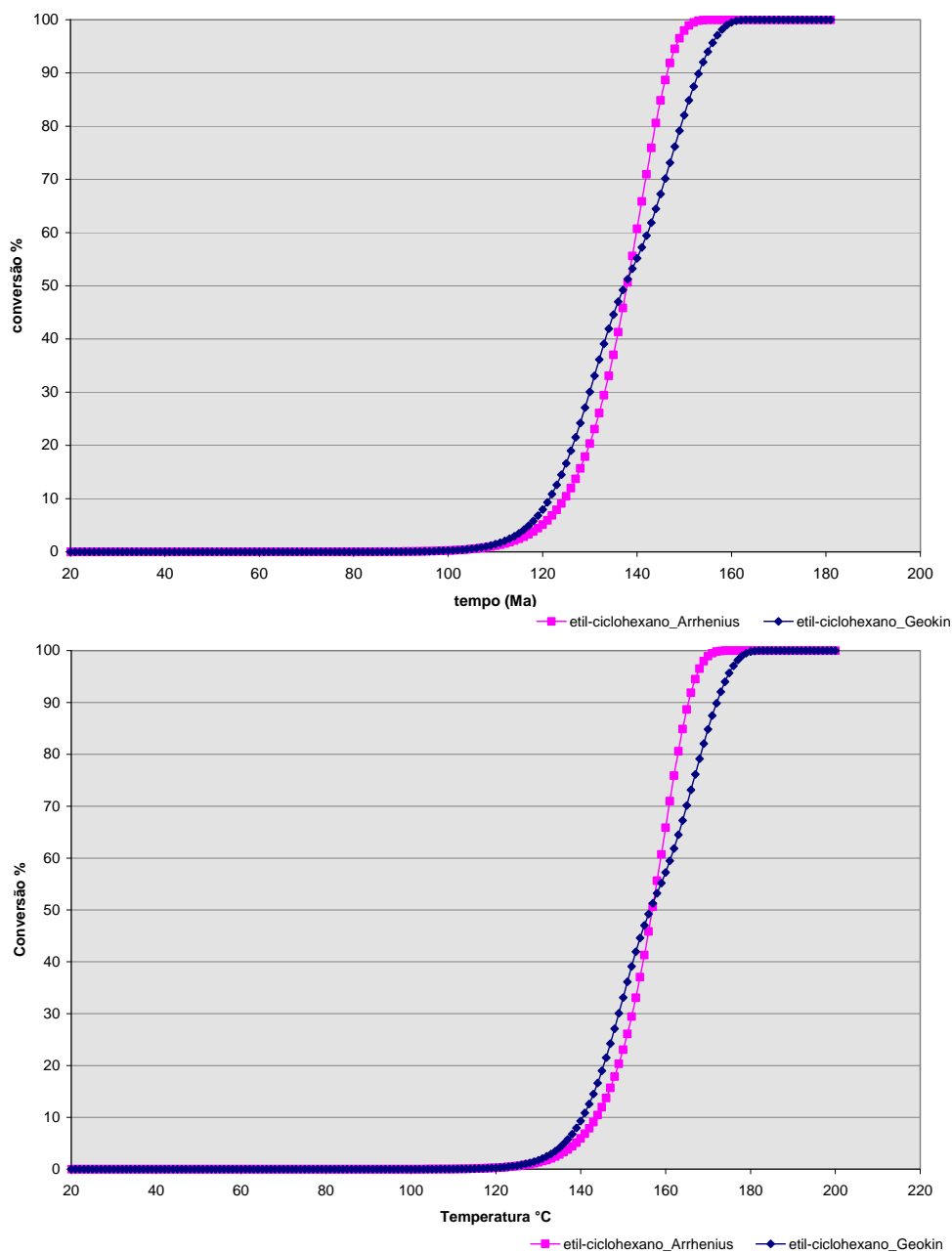


Figura 78 – Comparação entre a extrapolação para a condição geológica de tempo e temperatura, feita com a equação de Arrhenius e utilizando o *software* Geokin, para o etil-ciclohexano. Taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$.

Observa-se que a conversão do *etil*-ciclohexano foi muito semelhante utilizando-se os dois métodos de cálculo (**Tabela 30**). Nota-se que até 50% de conversão o composto é ligeiramente mais estável quando calculado pelo diagrama de Arrhenius, enquanto acima de 50% o modelo calculado pelo Geokin indica o composto ligeiramente mais estável.

Tabela 30 - Tempo e taxa de transformação do *etil*-ciclohexano para uma taxa de aquecimento de 1°C/Ma, utilizando dados do plot de Arrhenius e do Geokin.

<i>Taxa de Transformação</i> (%)	<i>Tempo</i> (milhões de anos)		<i>Temperatura</i> (°C)	
	<i>Arrhenius</i>	<i>Geokin</i>	<i>Arrhenius</i>	<i>Geokin</i>
0,5	105	104	124	123
5	120	117	139	136
10	125	122	144	141
30	133	130	152	149
50	138	137	157	156
70	142	146	161	165
80	144	149	163	168
100	158	164	177	183

Os campos de estabilidade (10% < Taxa de Transformação < 100%) obtidos para o *etil*-ciclohexano foram **144-177°C** a partir do modelo de Arrhenius e **141-183°C** para o modelo obtido no Geokin. Mais uma vez, pode-se dizer que as temperaturas encontradas são comparáveis àquelas da literatura [Tian *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2009].

A semelhança observada na extrapolação para as condições geológicas utilizando os dois modelos de cálculo se reflete na função de erro. Ambos apresentaram praticamente o mesmo valor de função de erro: pelo Geokin, 48,3 e pelo diagrama de Arrhenius 47,6. Poder-se-ia optar, com base neste critério, pelo modelo de Arrhenius, que apresentou a função de erro ligeiramente menor.

5.2.4 Cinética de degradação do *o*-xileno

Os resultados da quantificação do *o*-xileno após a pirólise, nas diferentes condições de tempo e temperatura, estão reunidos na **Tabela 31** até a **Tabela 33**.

Tabela 31 - Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do *o*-xileno após pirólise a 490°C

<i>Massa inicial</i> 85,85 µg	<i>Tempo, h</i>	<i>o-xileno residual, µg</i>	<i>Conversão, %</i>
<i>Temperatura, °C</i>			
490	0	85,85	0
	1	77,00	10
	1,5	74,00	14
	3	69,00	20
	7	61,00	29

Tabela 32 - Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do *o*-xileno após pirólise a 520°C

<i>Massa inicial</i> 85,85 µg	<i>Tempo, h</i>	<i>o-xileno residual, µg</i>	<i>Conversão, %</i>
<i>Temperatura, °C</i>			
520	0	85,28	0,01
	3,6	55,81	35
	4	48,79	43
	5	44,35	48
	5,5	43,55	49
	6	38,23	55

Tabela 33 - Resultados da quantificação (MSSV-GC-FID) do *o*-xileno após pirólise a 530°C

<i>Massa inicial</i> 85,85 μg	<i>Tempo, h</i>	<i>o-xileno residual, μg</i>	<i>Conversão, %</i>
<i>Temperatura, °C</i>			
530	0	85,85	0
	2	55,99	35
	3	53,95	37
	4	47,04	45
	5	37,06	57
	5,5	33,75	61
	6	30,23	65
	7	28,41	67

O gráfico $\ln(1\text{-conversão})$ *versus* o tempo, construído para todas as temperaturas utilizadas na pirólise do *o*-xileno, é mostrado na **Figura 79**.

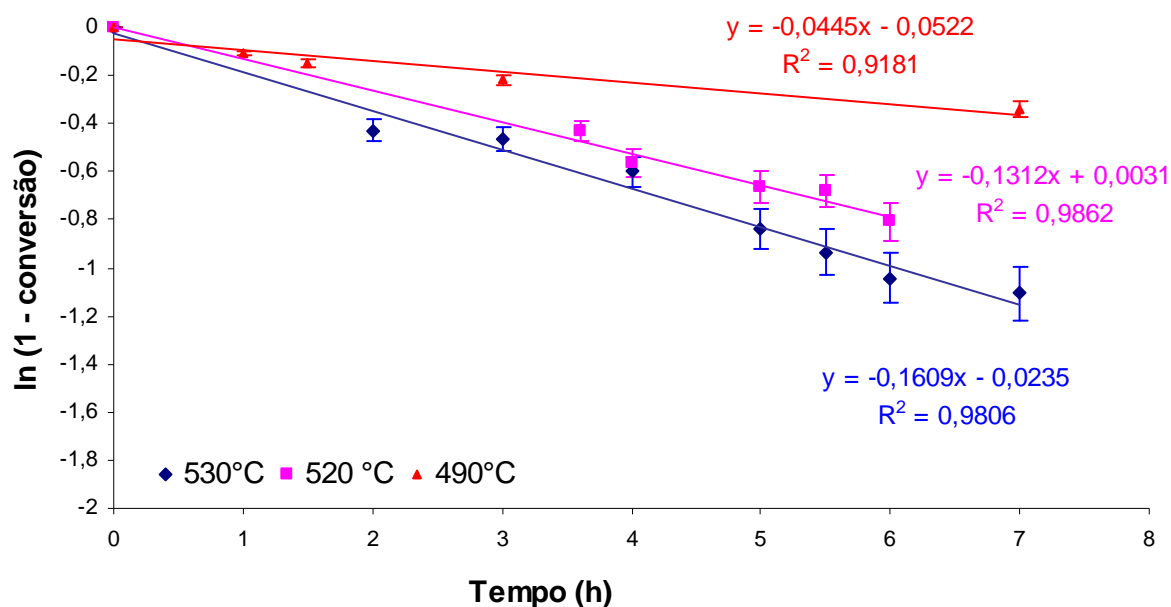


Figura 79 - Gráficos de primeira ordem $\ln(1\text{-conversão})$ *versus* tempo para a degradação térmica do *o*-xileno, nas temperaturas estudadas, mostrando a equação da reta e o coeficiente de determinação, r^2 .

Na **Tabela 34** são mostradas as constantes de velocidade provenientes da inclinação da reta de cada temperatura e suas respectivas temperaturas absolutas.

Tabela 34 – Constante da velocidade (k) para o *o*-xileno e suas respectivas temperaturas

k (h^{-1})	k (s^{-1})	$\ln k$	Temperatura (K)
0,0445	$1,24 \times 10^{-5}$	-11,3010	763,15
0,1312	$3,64 \times 10^{-5}$	-10,2197	793,15
0,1609	$4,47 \times 10^{-5}$	-10,0157	803,15

Com estas constantes (k) é construído o diagrama de Arrhenius (**Figura 80**).

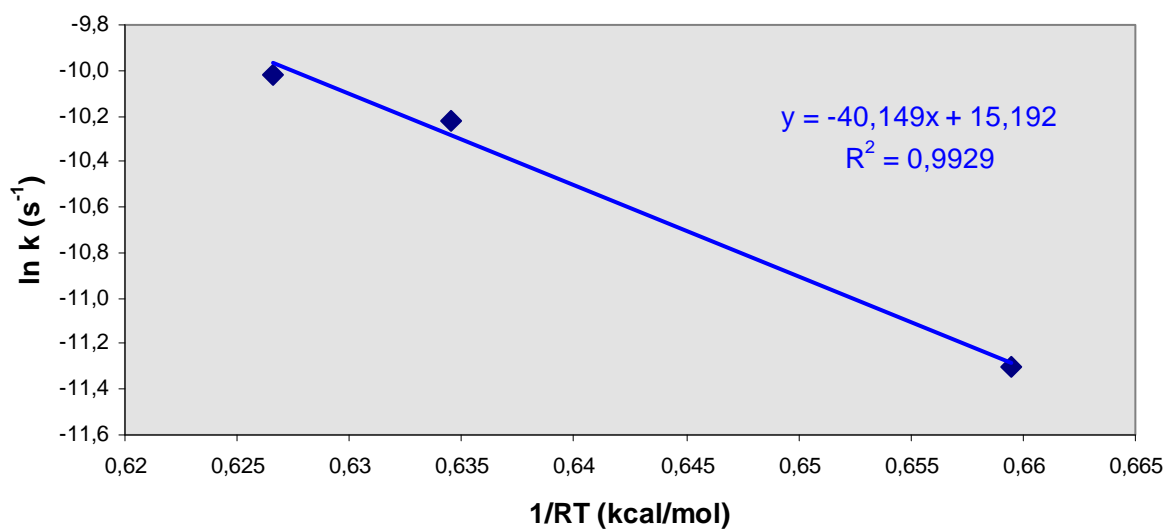


Figura 80 – Diagrama de Arrhenius $\ln k$ vs $1/RT$ para a degradação térmica do *o*-xileno.

Os parâmetros de Arrhenius são obtidos a partir da equação da reta do gráfico da **Figura 80**.

$$E_a = 40,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln A_0 = 15,192$$

$$A_0 = 3,96 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

O cálculo efetuado no Geokin para o *o*-xileno também mostra uma distribuição de energias, mas com uma energia principal (62 kcal/mol; $A_0 = 2,44 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$), responsável por quase 70% das reações, e duas responsáveis em torno de 15% cada (56 e 61 kcal/mol). Esta distribuição é mostrada na **Figura 81** e na **Tabela 35**.

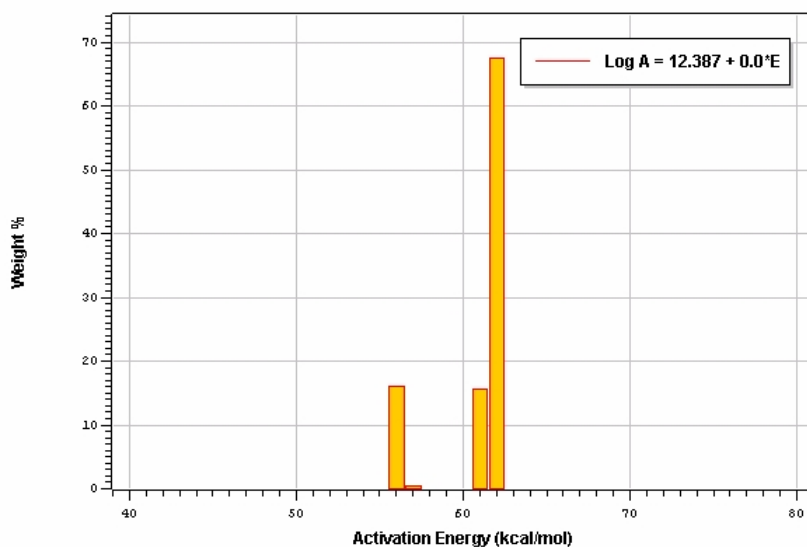


Figura 81 – Distribuição das energias de ativação para a egradação térmica do *o*-xileno. $\text{Log}A = 12,387$ ($A=2,44 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$).

Tabela 35: Distribuição das energias de ativação para a degradação térmica do *o*-xileno

E_a (kcal.mol^{-1})	% em peso	A (s^{-1})
56	16,12	$2,44 \times 10^{12}$
57	0,60	$2,44 \times 10^{12}$
61	15,75	$2,44 \times 10^{12}$
62	67,54	$2,44 \times 10^{12}$

O ajuste do modelo aos dados, para as três temperaturas estudadas, é mostrado na **Figura 82**.

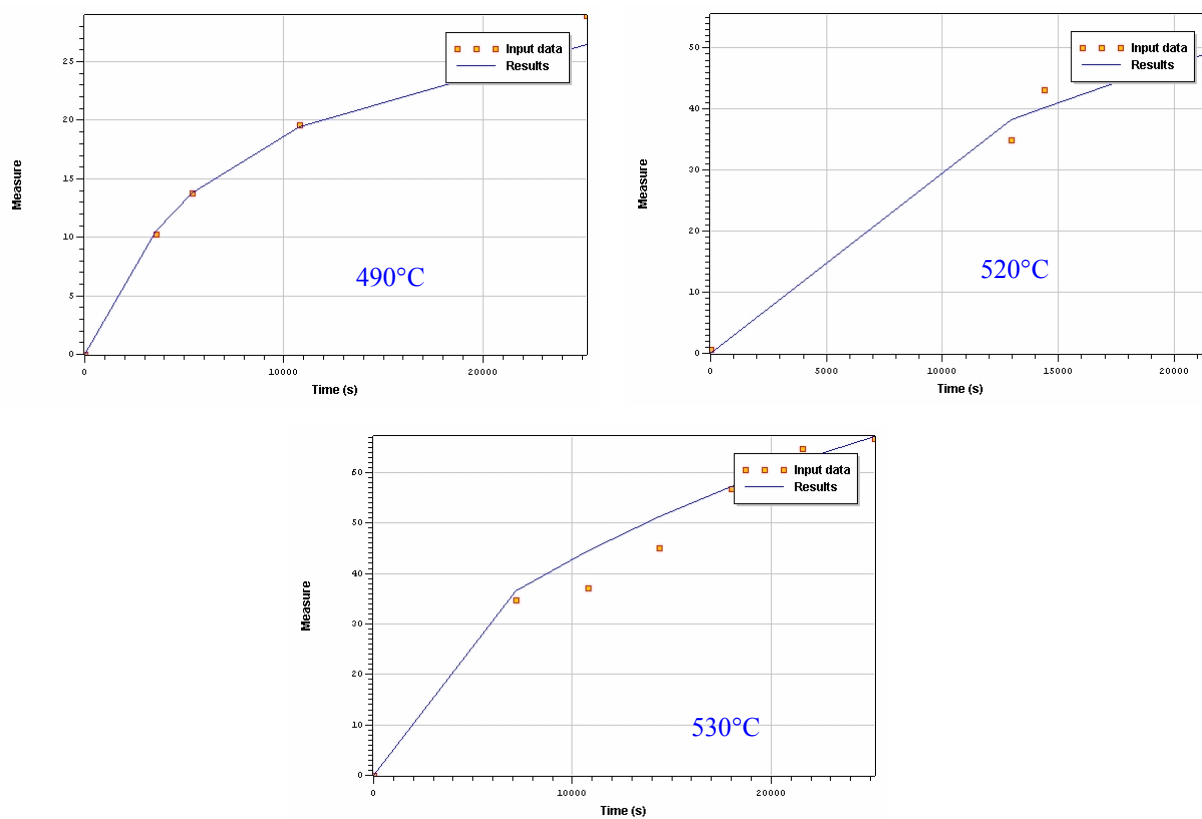


Figura 82 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para o *o*-xileno

Também foi considerado um gradiente de 1°C por milhão de anos para prever a estabilidade do *o*-xileno no tempo e temperatura. Os gráficos da **Figura 83** mostram os dados obtidos a partir da extrapolação para as condições geológicas, comparando o resultado obtido a partir do diagrama de Arrhenius e do Geokin.

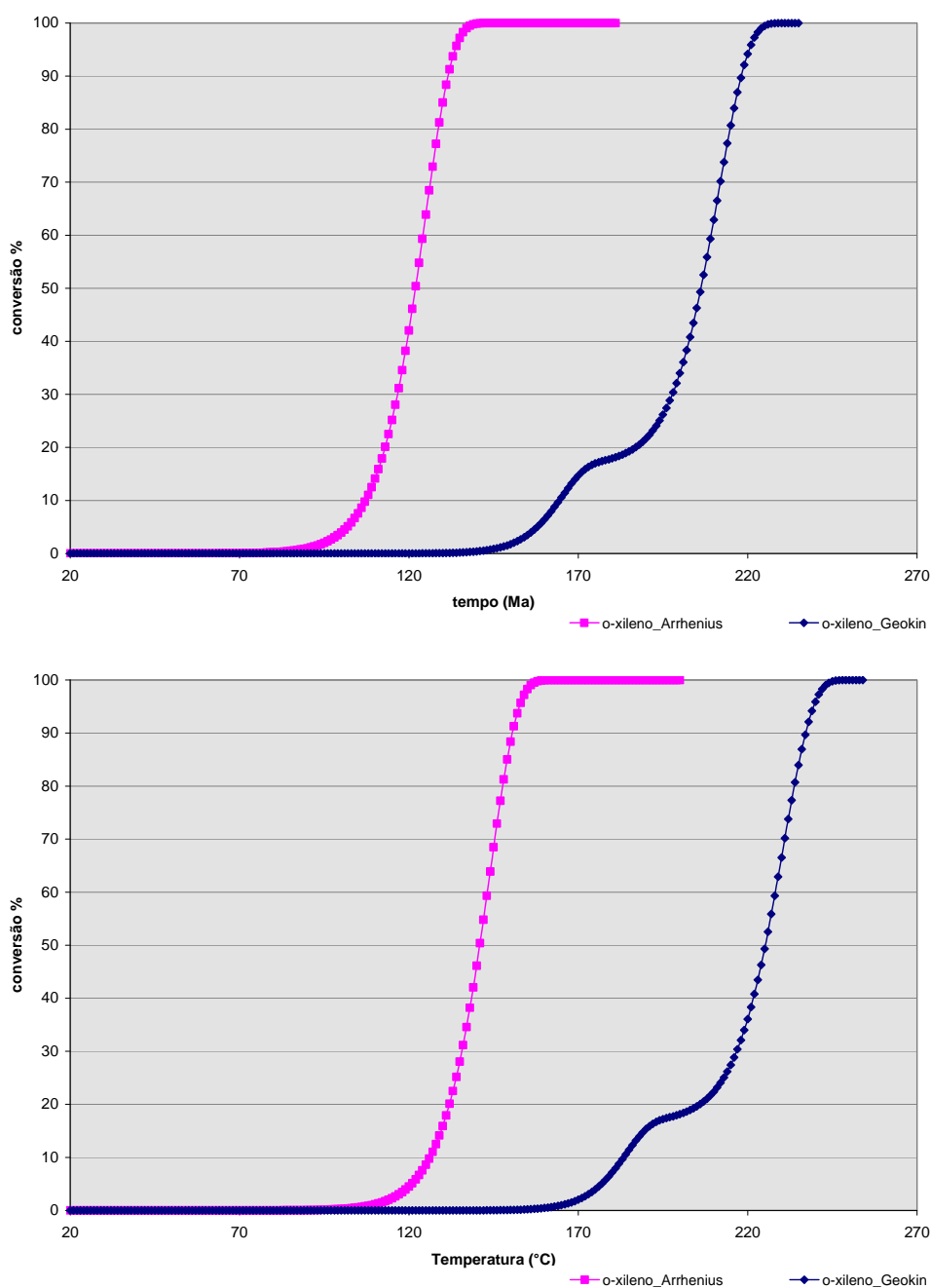


Figura 83 - Comparação entre a extrapolação para a condição geológica de tempo e temperatura, feita com a equação de Arrhenius e utilizando o *software* Geokin, para o *o*-xileno. Taxa de aquecimento de 1°C/Ma.

Para o *o*-xileno observa-se uma grande diferença entre os valores obtidos pelos dois modos de cálculo (**Tabela 36**). Pelo diagrama de Arrhenius, a conversão do *o*-xileno atinge 100% na temperatura de 164°C, enquanto pelo cálculo do Geokin nesta temperatura a conversão ainda não atingiu 1%. A diferença entre os dois modelos chega a 86°C.

Tabela 36 - Tempo e taxa de transformação do *o*-xileno para uma taxa de aquecimento de 1°C/Ma, utilizando dados do *plot* de Arrhenius e do Geokin.

<i>Taxa de Transformação</i> (%)	<i>Tempo</i> (milhões de anos)		<i>Temperatura</i> (°C)	
	<i>Arrhenius</i>	<i>Geokin</i>	<i>Arrhenius</i>	<i>Geokin</i>
0,5	85	141	104	160
5	102	158	121	177
10	107	165	126	184
30	117	198	136	217
50	122	206	141	225
70	126	212	145	231
80	129	215	148	234
100	145	230	164	249

Os campos de estabilidade ($10\% < \text{Taxa de Transformação} < 100\%$) obtidos para o *o*-xileno foram **126-164°C** a partir do modelo de Arrhenius e **184-249°C** para o modelo obtido no Geokin. O campo de estabilidade obtido pelo modelo de Arrhenius encontra-se numa faixa de temperatura muito mais baixa do que os demais compostos estudados e, portanto, muito mais baixa que as temperaturas citadas na literatura como campos de estabilidade dos petróleos [Tian et al., 2008; Guo et al., 2009].

Muito provavelmente o método de cálculo que fornece uma distribuição de energias (Geokin) está mais correto para o caso do *o*-xileno, pois considerando-se que a geração de petróleo na natureza ocorre em faixas de temperatura de 120 a 150°C, este composto estaria completamente degradado ao final da geração, o que não corresponde aos casos reais, uma vez que este composto é encontrado nos petróleos naturais. Outro critério que pode ser usado nesta decisão é o cálculo da função de erro, que pelo Geokin foi de 9,5 enquanto pelo diagrama de Arrhenius foi de 272,0 (uma diferença de quase 30 vezes!!!). Isto corrobora a opção pelo modelo calculado pelo Geokin, para o caso do *o*-xileno.

Ademais, para o *o*-xileno foram utilizadas apenas três temperaturas de pirólise e um número de isotermas muito menor em cada temperatura, devido à estabilidade deste composto. Por isso as retas obtidas apresentaram coeficientes de correlação mais afastados da unidade, afetando a qualidade dos modelos obtidos. A fim de se obter um modelo mais

robusto, faz-se necessária a realização de experimentos de pirólise com tempos maiores do que 7 horas (tempo máximo utilizado neste estudo) e, obviamente, com mais pontos experimentais por isoterma, para que haja uma melhor distribuição dos valores de conversão ao longo das retas.

5.3 Tempo de meia-vida para reações de primeira ordem

O tempo de meia-vida, $t_{1/2}$, é o tempo necessário para a concentração do reagente cair para a metade do seu valor original. Ou seja, em uma dada temperatura, o tempo de meia-vida de uma reação de primeira ordem é uma constante, não depende da concentração inicial de reagente, mas somente do valor de k . Para cada composto e para cada temperatura estudada foi calculado um tempo de meia-vida, mostrados na **Tabela 37**, utilizando-se os valores de k das **Tabelas 14, 20, 26 e 31**.

Tabela 37 – Tempos de meia-vida (10^3 segundos) para os compostos de estudo

$t_{1/2}$ (10^3 s)	<i>n</i> -octano	2,3,4-trimetil pentano	etil-ciclohexano	<i>o</i> -xileno
temperatura (K)				
743	-	8,5	8,6	-
748	5,5	7,2	7,3	-
753	4,4	5,2	5,6	-
763	2,6	3,3	3,7	56
793	-	-	-	19
803	-	-	-	16

Na **Figura 84** são mostrados os tempos de meia-vida para duas temperaturas, 480 e 490°C (753 e 763 K).

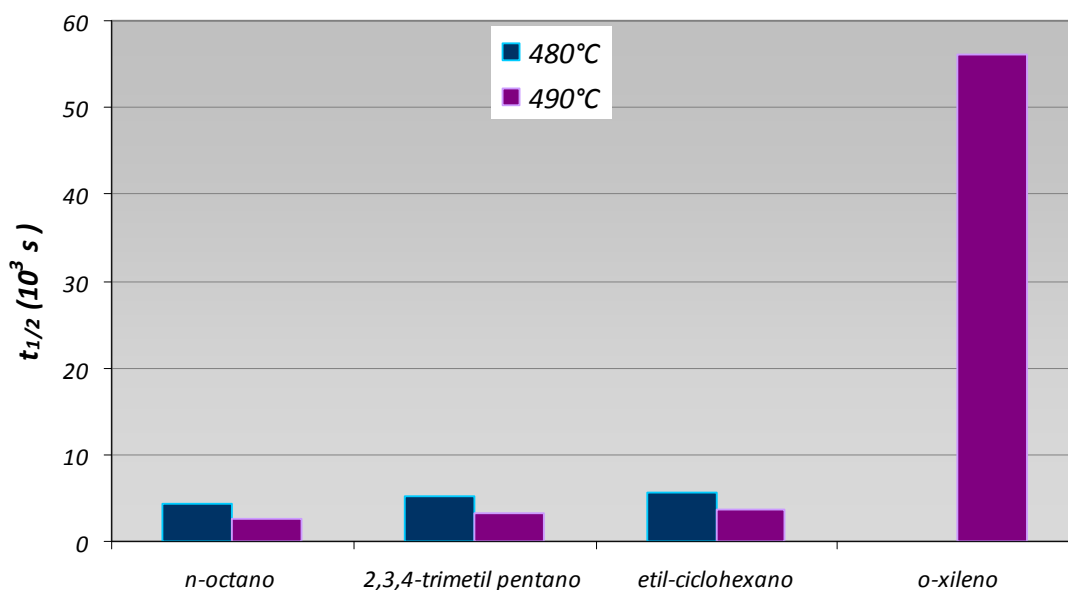


Figura 84 – Tempo de meia-vida, em segundos, dos quatro compostos estudados para as temperaturas de 480 e 490°C.

Observa-se que o tempo de meia-vida diminui com o aumento da temperatura, sendo o *n*-octano o composto com a menor meia-vida e o *o*-xileno com a maior.

Para todos os compostos, em todas as temperaturas, as reações podem ser classificadas como lentas (tempos de duração de semanas), segundo a classificação de [Wright, 2004], pois todas apresentaram valores de meia-vida entre 10^3 e 10^6 segundos.

5.4 Extrapolação para as condições geológicas

Para realizar a extrapolação para as condições geológicas foram aplicados somente os resultados obtidos com o diagrama de Arrhenius.

Todos os experimentos foram realizados em temperaturas muito superiores àquelas encontradas normalmente em bacias sedimentares. As temperaturas de trabalho ficaram na faixa de 470 a 530°C, enquanto as temperaturas que ocorrem em Bacias Sedimentares giram em torno de 100 a 200°C. Esta diferença é necessária para compensar o tempo muito maior disponível em condições naturais (milhões de anos), ao passo que no laboratório os experimentos têm duração de algumas horas. Os resultados obtidos em laboratório (energia de ativação e fator de frequência) são utilizados na equação de Arrhenius para calcular o comportamento dos compostos em temperaturas relativamente baixas ao longo do tempo geológico. Para cada intervalo de tempo é calculada a concentração do composto, considerando uma taxa de aquecimento de 1°C/milhão de anos, conforme segue:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt$$

$$d[A] = -k \cdot dt \cdot [A]$$

$$d[A] = -A_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot dt \cdot [A] \quad (13)$$

onde

[A] = concentração do composto

dt = intervalo de tempo

A₀ = fator de frequência

E_a = energia de ativação

R = constante dos gases

Para cada intervalo de tempo foi calculada uma taxa de transformação do composto (conversão). Neste caso, iniciou-se com a temperatura ambiente, 20°C, simulando um aquecimento progressivo numa taxa de aquecimento de 1°C/milhão de anos, até 200°C. Na **Figura 85** está a extrapolação no tempo e temperatura, para os quatro compostos de estudo.

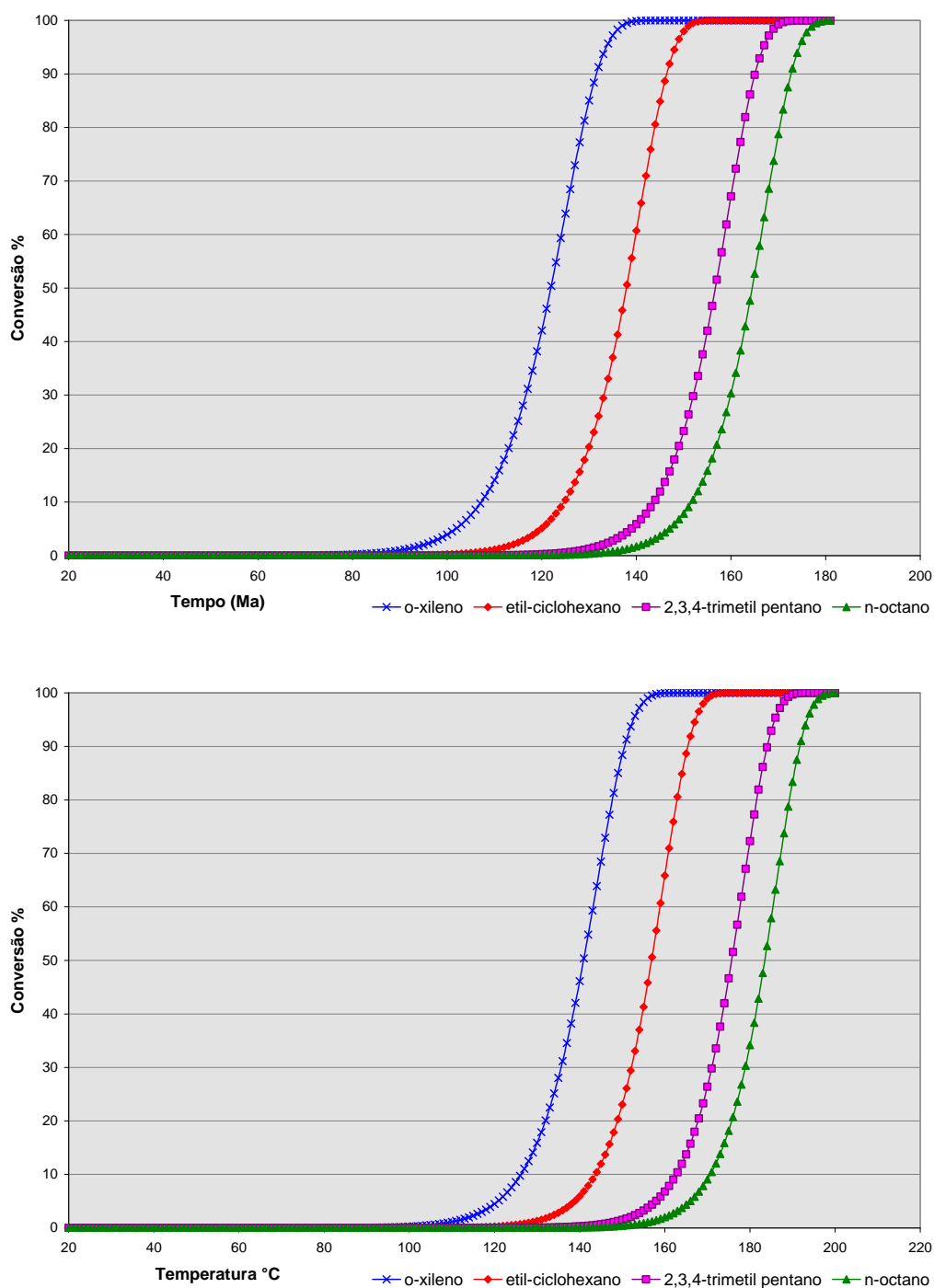


Figura 85 – Extrapolação do craqueamento para as condições geológicas de tempo e temperatura para os quatro compostos estudados, utilizando os parâmetros cinéticos obtidos com os diagramas de Arrhenius. Taxa de aquecimento de 1°C/Ma.

Como pode ser observado na **Figura 85**, o composto menos estável em condições geológicas de temperatura é o aromático (*o*-xileno), seguido pelo etil-ciclohexano, 2,3,4-trimetil pentano e finalmente o *n*-octano. Esta ordem está de acordo com estudos publicados

na literatura [Kunzru *et al.*, 1972; Behar & Vandenbroucke, 1996; Barteková & Bajus, 1997; Burnham *et al.*, 1997; Behar *et al.*, 1999; Behar *et al.*, 2002]. Este comportamento cinético dos compostos pode ser relacionado com o enriquecimento progressivo dos petróleos em hidrocarbonetos saturados (especialmente *n*-alcanos) com o aumento da maturação, como ilustrado na **Figura 86**, onde são mostrados perfis cromatográficos (GC-FID) de petróleos com diferentes graus de evolução térmica. Observa-se que os picos correspondentes aos *n*-alcanos mais leves aumentam com a maturidade térmica.

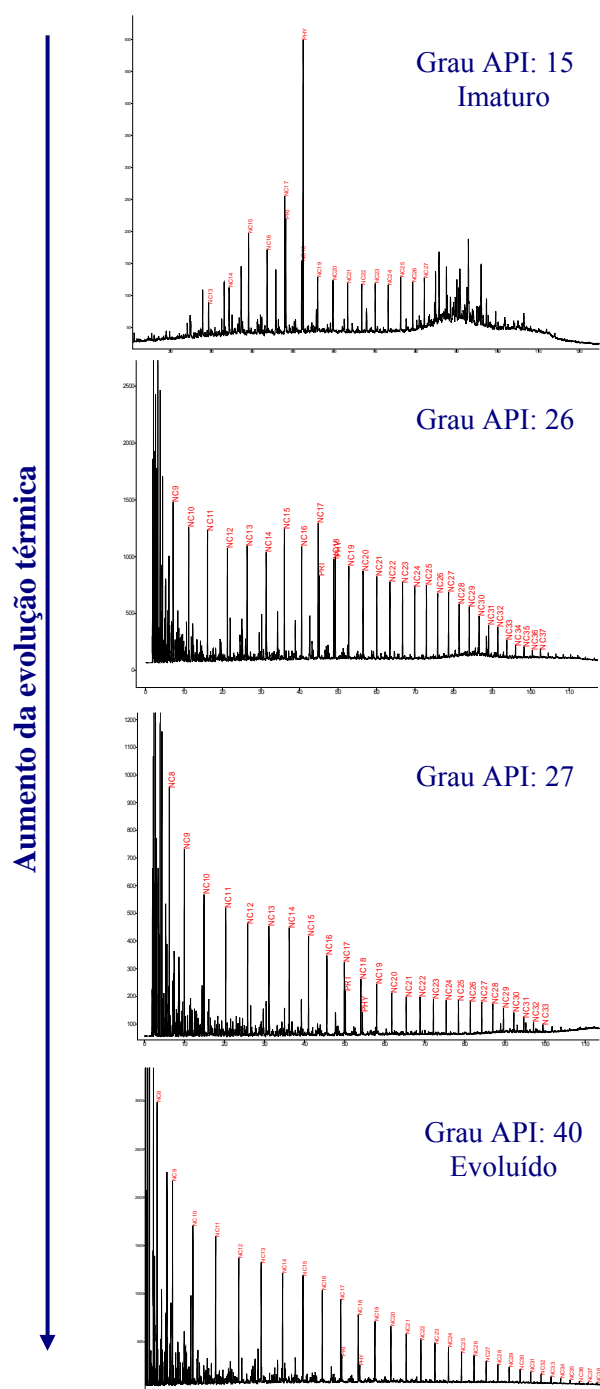


Figura 86: Perfil cromatográfico (GC-FID) de petróleos com diferentes graus de evolução térmica.

No gráfico da **Figura 87** estão mostrados diferentes estudos utilizando o mesmo composto ($n\text{-C}_{16}$), encontrados na literatura e também extrapolados para a condição geológica.

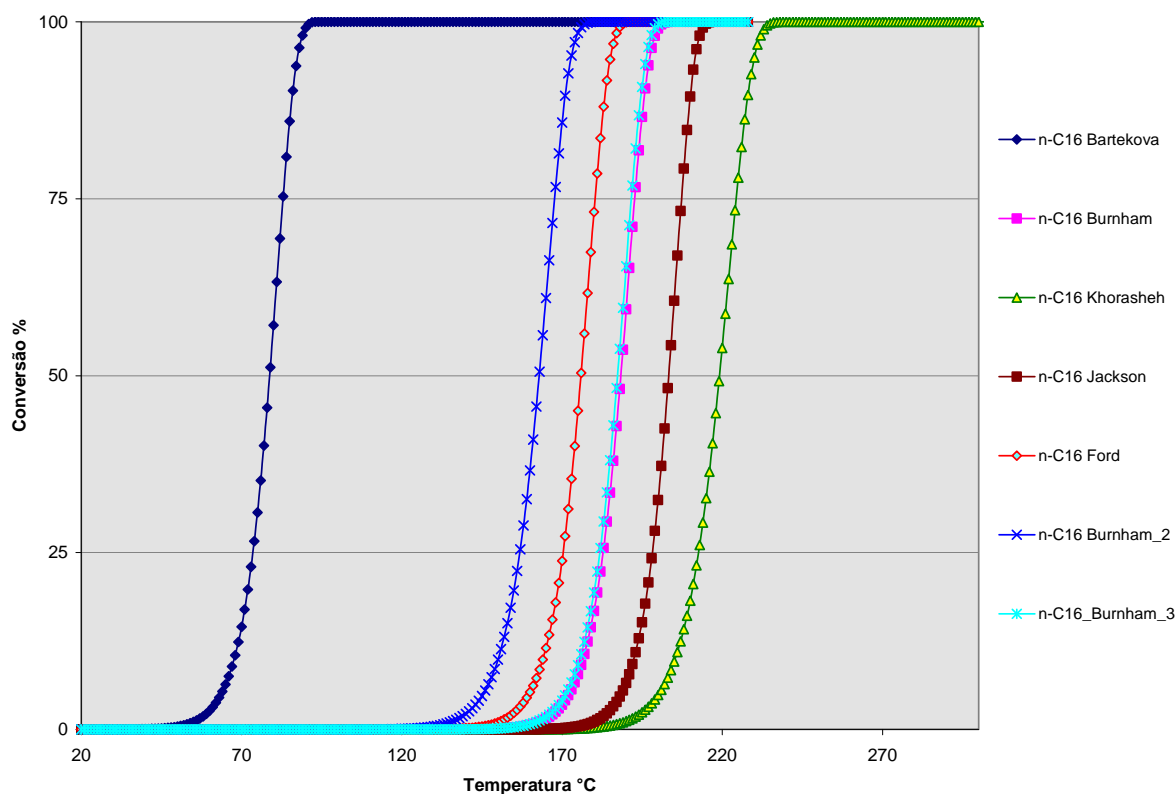


Figura 87 – Extrapolação para a temperatura geológica do composto $n\text{-C}_{16}$, utilizando dados da literatura.

[Bartekova & Bajus, 1997] $E_a = 38,7$ $A_0 = 3,5 \times 10^9$; [Burnham *et al.*, 1997] $E_a = 51,81$ $A_0 = 2,7 \times 10^{11}$ (Mar do Norte) $E_a = 63,59$ $A_0 = 4,1 \times 10^{15}$ (Parafínico) $E_a = 63,57$ $A_0 = 4,7 \times 10^{15}$ (Rico em S); [Khorasheh & Gray, 1993] $E_a = 61,2$ $A_0 = 3,98 \times 10^{12}$, [Jackson *et al.*, 1995] $E_a = 74$ $A_0 = 3 \times 10^{19}$; [Ford, 1986] $E_a = 59,6$ $A_0 = 3,16 \times 10^{14}$. Unidades $E_a = \text{kcal/mol}$ e $A_0 = \text{s}^{-1}$.

Muito embora tenha sido estudado o craqueamento do mesmo composto, n -hexadecano, observa-se que diferentes métodos produzem resultados completamente diferentes (diferença de até 140°C). Também o meio influencia no comportamento dos compostos, conforme observado por [Burnham *et al.*, 1997] que estudaram o composto $n\text{-C}_{16}$ na presença de diferentes petróleos (um proveniente do Mar do Norte, um altamente parafínico e um rico em enxofre). Foi observado que as energias variaram conforme o meio onde o $n\text{-C}_{16}$ estava inserido. Isso se reflete também na extrapolação, como pode ser

observado no gráfico da **Figura 87**, duas ficaram praticamente iguais (Mar do Norte e rico em enxofre) e a terceira (parafínico) apresentou uma diferença de aproximadamente 25°C.

Outros compostos puros também foram estudados por diferentes autores (**Figura 88**).

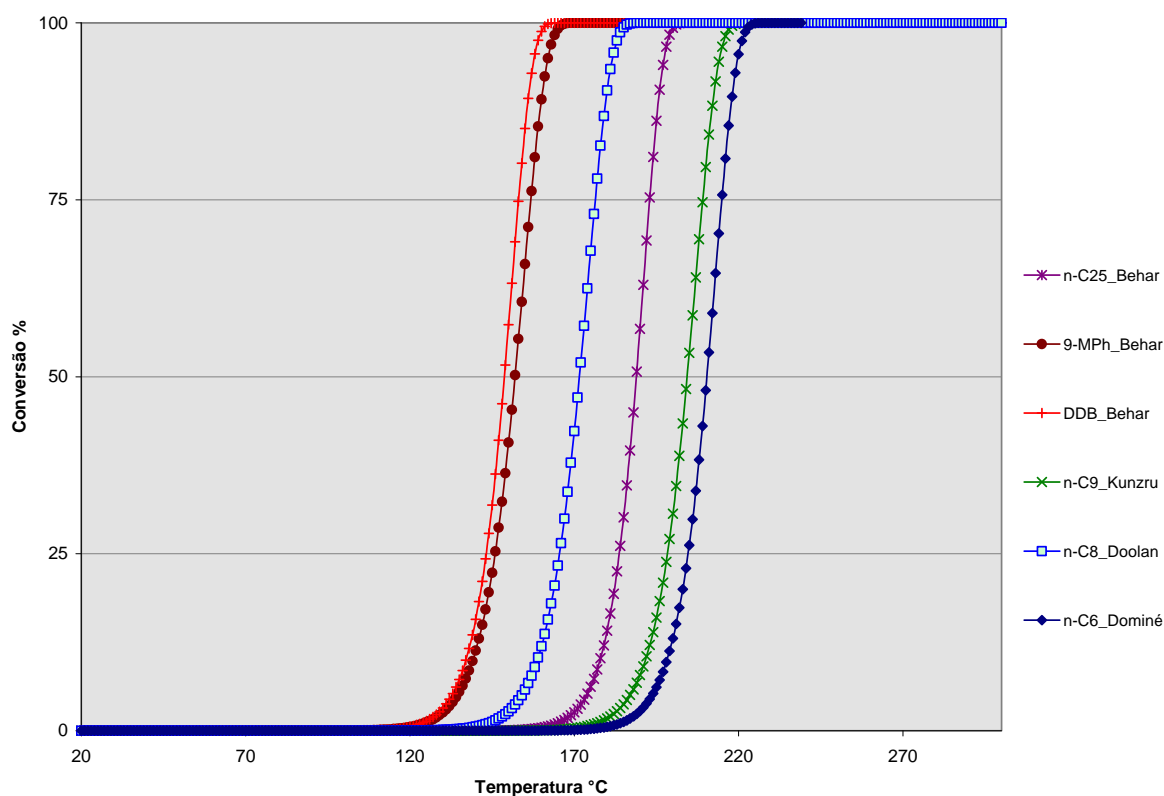


Figura 88 – Extrapolação para a temperatura geológica de vários compostos da literatura.

[Behar & Vandenbroucke, 1996] $n\text{-C}_{25}$ $E_a = 68,2$ $A_0 = 6,1 \times 10^{17}$; [Behar *et al.*, 1999] 9-MPh $E_a = 49,0$ $A_0 = 4,5 \times 10^{10}$; [Behar *et al.*, 2002] DDB $E_a = 53,3$ $A_0 = 10^{9,9}$; [Kunzru *et al.*, 1972] $n\text{-C}_9$ $E_a = 63$ $A_0 = 2,01 \times 10^{14}$; [Doolan & Mackie, 1983] $n\text{-C}_8$ $E_a = 53,7$ $A_0 = 7,4 \times 10^{11}$; [Dominé, 1989] $n\text{-C}_6$ $E_a = 67,6$ $A_0 = 1,1 \times 10^{16}$. Unidades $E_a = \text{kcal/mol}$ e $A_0 = \text{s}^{-1}$.

Em alguns casos, como por exemplo, o craqueamento do $n\text{-C}_{25}$, do 9-metil fenantreno (9-MPh) e do dodecil benzeno (DDB), a extrapolação para a temperatura geológica mostra resultados concordantes, ou seja, os aromáticos sendo mais instáveis que o alceno de cadeia normal. Isto ocorre mais frequentemente quando os trabalhos são do mesmo autor, ou como neste caso, do mesmo grupo de pesquisa, que utiliza a mesma técnica de craqueamento. O craqueamento do $n\text{-C}_6$ [Dominé, 1989] mostrou que esse composto seria o mais estável, quando comparado aos demais, seguido pelo $n\text{-C}_9$ [Kunzru *et al.*, 1972], também conforme o

esperado. Somente o composto $n\text{-C}_8$ não seguiu a mesma tendência, para o estudo de [Doolan & Mackie, 1983] ele seria mais instável que o $n\text{-C}_{25}$ de [Behar & Vandenbroucke, 1996].

Na **Figura 89** são mostrados os diagramas de Arrhenius dos quatro compostos em ambas as condições, laboratoriais e naturais. Os resultados mostram que os diagramas do *o*-xileno, 2,3,4-trimetil pentano e *n*-octano se cruzam em aproximadamente 300°C quando há a extrapolação das condições de laboratório para as condições geológicas de temperatura, indicando que o *o*-xileno é mais estável que os outros compostos em altas temperaturas, mas torna-se mais instável a partir de 300°C. Os diagramas do *o*-xileno e do etil-ciclohexano só se cruzam em aproximadamente 200°C.

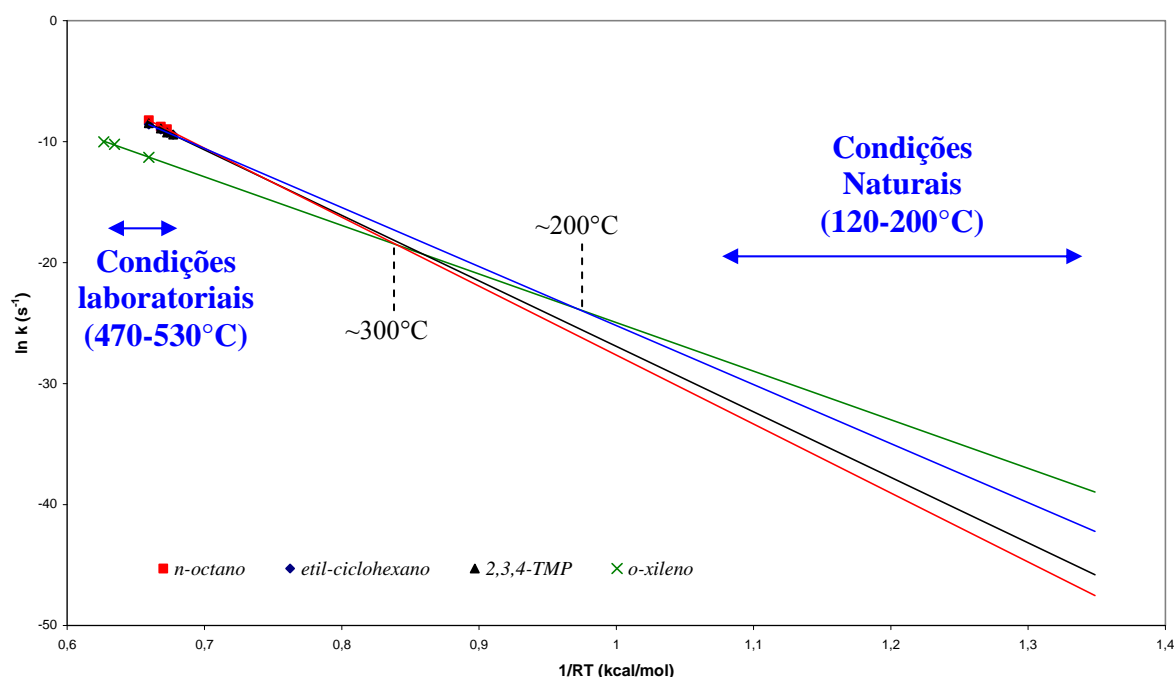


Figura 89 – Extrapolação para as condições geológicas para os quatro compostos estudados.

Este comportamento também foi observado por Behar e colaboradores, que estudaram dois compostos aromáticos (9-metil fenantreno e dodecilbenzeno) e um alcano de cadeia normal ($n\text{-C}_{25}$) [Behar *et al.*, 1999; Behar *et al.*, 2002]. Eles também observaram essa inversão, ou seja, os compostos aromáticos são mais estáveis em altas temperaturas e tornaram-se mais instáveis nas condições geológicas, como mostrado na **Figura 90**.

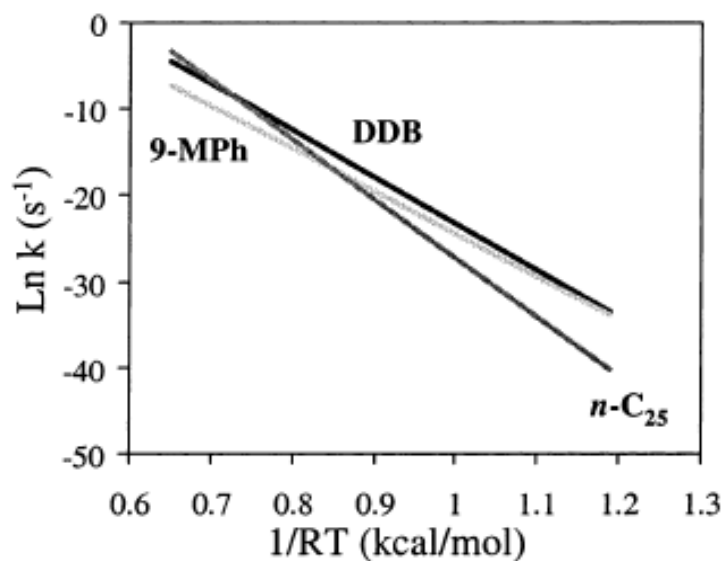


Figura 90 – Comparação dos diagramas de Arrhenius obtidos para a degradação do DDB (dodecil benzeno), 9-MPh (9-metil fenantreno) e $n\text{-C}_{25}$. [Behar *et al.*, 2002]

Considerando-se os resultados obtidos para os quatro compostos estudados e a qualidade dos modelos obtidos, é possível estimar as faixas inicial e final de craqueamento (em temperaturas de condições geológicas) para a fração leve de petróleo ($\sim\text{C}_8$). Os campos de estabilidade calculados encontram-se na **Tabela 38**.

Tabela 38: Campos de estabilidade calculados através da extrapolação para as condições geológicas

<i>Compostos</i>	<i>Campos de estabilidade (°C)</i>	
	<i>10 % TT</i>	<i>100 % TT</i>
<i>n</i> -octano	171	202
2,3,4-trimetil pentano	163	195
etil-ciclohexano	144	177
<i>o</i> -xileno	126	164

6. CONCLUSÕES

O método desenvolvido se mostrou adequado para quantificar os compostos remanescentes à técnica de pirólise (MSSV). Dentre as vantagens do método de pirólise utilizado, destacam-se:

- ✓ reduzida quantidade de amostra;
- ✓ reduzido tempo de preparo;
- ✓ reduzido tempo de análise (17 min);
- ✓ dispensa uso de solventes.

Além disso, o tempo de pirólise também foi pequeno (máximo de 7 horas de pirólise), quando comparado com os tempos reportados na literatura, que podem chegar a 200 horas de pirólise. Isto é importante, uma vez que para estudos cinéticos são necessários vários pontos de tempo e temperatura, e quando o método é longo torna, muitas vezes, o estudo inviável. Outro ponto a ser destacado é que não há necessidade de tratamento dos produtos de pirólise, eles são injetados diretamente no sistema, dispensando etapas de coleta, separação, extração, etc., que sempre conduzem a erros adicionais.

Entre as desvantagens, podem ser citadas: perda da fração pesada gerada na pirólise (não volatizada), que no caso de amostras mais complexas, inviabiliza o cálculo do balanço de massas e ausência de água no meio, que poderia ser apontada como a causa da geração de compostos insaturados (olefinas).

Com os resultados da quantificação foi possível calcular a conversão de cada composto e, com isso, os parâmetros de Arrhenius, tanto pelo diagrama, quanto pelo *software* Geokin.

Através da extrapolação dos dados obtidos em laboratório para as condições geológicas, pode-se dizer que os mesmos são consistentes e estão de acordo com os encontrados na literatura.

As condições geológicas de tempo e temperatura nas quais, segundo os cálculos realizados utilizando-se o modelo de Arrhenius, se espera que ocorra o craqueamento da fração leve de petróleo (C₈) foram:

Início do craqueamento (10%) = **107 Ma e 126°C**

Final do craqueamento (100%) = **183 Ma e 202°C**

Como sugestões para continuidade do trabalho pode-se citar:

- calcular a ordem das reações com base nos dados experimentais, considerando que essas reações sejam de ordens desconhecidas;
- estudar o comportamento dos compostos em misturas artificiais;
- proceder a pirólise de um corte de petróleo (fração leve), onde podem ser monitorados vários compostos;
- estudar o comportamento cinético com MSSV utilizando temperaturas mais baixas e tempos mais longos para avaliar o impacto nos parâmetros cinéticos de craqueamento de compostos puros;
- refazer a cinética do *o*-xileno com temperaturas e tempos mais longos, de modo a se obter pontos experimentais bem distribuídos ao longo da conversão;
- realizar um estudo da variação isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e δD) de alguns produtos de pirólise, tanto de compostos puros como misturas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, G. D.; WANG, G. Y.; EGLINTON, T. I.; HOME, A. K.; PETCH, G. S. **The kinetics of sterane biological marker release and degradation processes during the hydrous pyrolysis of vitrinite kerogen**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2451-2461, 1990.

AL DAROUICH, T.; BÉHAR, F.; LARGEAU, C.; BUDZINSKI, H. **Separation and Characterisation of the C₁₅ Aromatic Fraction of Safaniya Crude Oil**, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 60, 4 681-695, 2005.

ALSAAB, D.; SUAREZ-RUIZ, I.; ELIE, M.; IZART, A.; MARTINEZ, L. **Comparison of generative capacities for bitumen and gas between Carboniferous coals from Donets Basin (Ukraine) and a Cretaceous coal from Sabinas-Piedras Negras Basin (Mexico) during artificial maturation in confined pyrolysis system**, *International Journal of Coal Geology*, 71, 85-102, 2007.

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**, Sixth Ed., Oxford University Press, New York, 2001.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**, 3ª Ed., Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 2007.

BARTEKOVÁ, E. & BAJUS, M. **Pyrolysis of hexadecane**, *Coll. Czc. Chemical Communications*, 62, 7, 1057-1069, 1997.

BEHAR, F.; BUDZINSKI, H.; VANDENBROUCKE, M.; TANG, Y. **Methane Generation from Oil Cracking: Kinetics of 9-Methylphenantrene Cracking and Comparison with Other Pure Compounds and Oil Fractions**, *Energy & Fuels*, 13, 471-481, 1999.

BEHAR, F.; LORANT, F.; BUDZINSKI, H.; DESAVIS, E. **Thermal Stability of Alkylaromatics in Natural Systems: Kinetics of Thermal Decomposition of Dodecylbenzene**, *Energy & Fuels*, 16, 831-841, 2002.

BEHAR, F.; UNGERER, P.; KRESSMANN, S.; RUDKIEWICZ, J. L. **Thermal evolution of crude oils in sedimentary basins: experimental simulation in a confined system and kinetic modeling**, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 46, 2, 151-181, 1991.

BEHAR, F.; VANDENBROUCKE, M. **Chemical modelling of kerogens**, *Organic Geochemistry*, 11, 1, 15-24, 1987.

BÉHAR, F.; VANDENBROUCKE, M. **Experimental determination of the rate constants of the *n*-C₂₅ thermal cracking at 120, 400 and 800 bar: implications for high-pressure/high-temperature prospects**, *Energy & Fuels*, 10 (4), 932-940, 1996.

BÉHAR, F.; VANDENBROUCKE, M.; TANG, Y.; MARQUIS, F. **Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation**, *Organic Geochemistry*, 26, 5/6, 321-339, 1997.

BERWICK, L. J.; GREENWOOD, P. F.; KAGI, R.; CROUÉ, J-P. **Thermal release of nitrogen organics from natural organic matter using micro scale sealed vessel pyrolysis**, *Organic Geochemistry*, 38, 1073-1090, 2007.

BERWICK, L. J.; GREENWOOD, P. F.; MEREDITH, W.; SNAPE, C. E.; TALBOT, H. M. **Comparison of microscale sealed vessels pyrolysis (MSSVpy) and hydrolypyrolysis (Hypy) for the characterisation of extant and sedimentary organic matter**, *J. Appl. Pyrolysis*, 87, 108-116, 2010.

BRAUN, R. L. & BURNHAM, A. K. **Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models**, *Energy & Fuels*, 1, 153-161, 1987.

BURNHAM, A. K.; GREGG, H. R.; WARD, R. L.; KNAUSS, K. G.; COPENHAVER, S. A.; REYNOLDS, J. G.; SANBORN, R. **Decomposition kinetics and mechanism of *n*-hexadecane-1,2-¹³C₂ and dodecene-1,2-¹³C₂ doped in petroleum and *n*-hexadecane**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3725-3737, 1997.

BURNHAM, A. K.; SANBORN, R. H.; GREGG, H. R. **Thermal dealkylation of dodecylbenzene and dodecylcyclohexane**, *Organic Geochemistry*, 28, 755-758, 1998.

BURHAM, A. K.; SCHMIDT, B. J.; BRAUN, R. L. **A test of the parallel reaction model using kinetic measurements on hydrous pyrolysis residues**, *Organic Geochemistry*, 23, 931-939, 1995.

BURNHAM, A. K.; SINGLETON, M. F. **High pressure pyrolysis of Green River oil shale**. In: MIKNIS, F. P.; MCKAY, J. F. (Eds.), **Geochemistry and Chemistry of Oil Shales**, Am. Chem. Soc. Symposium, 2, 335-351, 1983.

CARR, A. D.; WILLIAMSON, J. E. **The relationship between aromaticity, vitrinite reflectance and maceral composition in coals: Implications for the use of vitrinite reflectance as a maturation parameter.** In: DURAND, B.; BÉHAR, F. **Advances in Organic Geochemistry**, Pergamon Oxford, 313-323, 1990.

CASTELLI, A.; CHIARAMONTE, M.A.; BELTRAME, P. L.; CARNITI, P.; DEL BIANCO, A.; STOPPA, F. **Thermal degradation of kerogen by hydrous pyrolysis. A kinetic study,** *Organic Geochemistry*, 16, 75-82, 1990.

CRAMER, B.; KROOSS, B. M.; LITTKE, R. **Modelling isotope fractionation during primary cracking of natural gas: a reaction kinetic approach,** *Chemical Geology*, 149, 235-250, 1998.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia,** Editora da UNICAMP, Campinas, 2006.

COUTINHO, L. F. C. **Análise do Balanço Material do Petróleo em uma Região em fase de Exploração Madura – Bacia do Recôncavo, Brasil,** Tese de Doutorado, UFRJ, 2008.

DAHM, K. D.; VIRK, P. S.; BOUNACEUR, R.; BATTIN-LECLERC, F.; MARQUAIRE, P. M.; FOURNET, R.; DANIAU, E.; BOUCHEZ, M. **Experimental and modeling investigation of the thermal decomposition of n-dodecane,** *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71, 865-881, 2004.

DIECKMANN, V.; HORSFIELD, B.; SCHENK, H. J. **Heating rate dependency of petroleum-forming reactions: implications for compositional kinetic predictions,** *Organic Geochemistry*, 31, 1333-1348, 2000.

DOMINÉ, F. **Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures. 1. Experimental study,** *Energy & Fuels*, 3, 89-96, 1989.

DOMINÉ, F. **High pressure pyrolysis of n-hexane, 2,4-dimethylpentane and 1-phenylbutane. Is pressure an important geochemical parameter?,** *Organic Geochemistry*, 17, 5, 619-634, 1991.

DOMINÉ, F. & ENGUEHARD, F. **Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures. 3.Application to geochemical modeling,** *Organic Geochemistry*, 18, 1, 41-49, 1992.

DOMINÉ, F.; DESSORT, D.; BRÉVART, O. **Towards a new method of geochemical kinetic modelling: implications for the stability of crude oils**, *Organic Geochemistry*, 28, 597-612, 1998.

DOOLAN, K. R.; MACKIE, J. C. **Kinetics of pyrolysis of octane in argon-hydrogen mixtures**, *Combustion and Flame*, 50, 29-39, 1983.

DURAND, J. P.; BÉBOULÈNE, J. J.; DUCROZET, A. **Detailed characterization of petroleum products with capillary GC analyzers**, *Analisis*, 23, 481-483, 1995.

DURAND, J. P.; FAFET, A.; BARREAU, A. **Direct and Automatic Capillary GC Analysis for Molecular Weight Determination and distribution in Crude Oils and Condensates up to C₂₀**, *Journal of High Resolution Chromatography*, 12, 230-233, 1989.

DURAND, J. P.; JOUBERT, L. **Automatic capillary GC: A powerful tool for petroleum products characterization**, *Journal of Automatic Chemistry*, 18, 3, 92-93, 1996.

EGLINTON, T.I. & DOUGLAS, A.G. **Quantitative study of biomarker hydrocarbons released from kerogens during hydrous pyrolysis**, *Energy & Fuels*, 2, 81-88, 1988.

ERDMANN, M.; HORSFIELD, B. **Enhanced late gas generation potential of petroleum source rocks via recombination reactions: Evidence from the Norwegian North Sea**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 3943-3956, 2006.

ESPITALIE, J., LAPORTE, J. L., MADEC, M., MARQUIS, F., LEPLAT, P., PAULET, J., BOUTEFEU, A. **Rapid Method for Source Rock Characterization and for Determination of Their Petroleum Potential and Degree of Evolution**, *Revue de L'Institut Francais du Petrole*, 32, 1, 23-42, 1977.

ESPITALIÉ, J.; DEROO, G.; MARQUIS, F. **La pyrolyse rock-eval et ses applications**, *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, 41, 1, 73-89, 1986.

ESPITALIÉ, J.; UNGERER, P.; IRWIN, I.; MARQUIS, F. **Primary cracking of kerogens. Experimenting and modeling C₁, C₂-C₅, C₆-C₁₅ and C₁₅₊ classes of hydrocarbons formed**, *Advances in Organic Geochemistry*, 13, 4-6, 893-899, 1987.

ESPITALIÉ, J.; MAKNADI, K. S.; TRICHET, J. **Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis**, *Organic Geochemistry*, 6, 365-382, 1984.

FORD, T. J. **Liquid-Phase Thermal Decomposition of Hexadecane: Reaction Mechanisms**, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25, 240-243, 1986.

FUSETTI, L.; BEHAR, F.; BONACEUR, R.; MARQUAIRE, P.; GRICE, K.; DERENNE, S. **New insights into secondary gas generation from the thermal cracking of oil: Methylated monoaromatics. A kinetic approach using 1,2,4-trimethylbenzene. Part I: A mechanistic kinetic model**, *Organic Geochemistry*, 41, 146-167, 2010, (a).

FUSETTI, L.; BEHAR, F.; GRICE, K.; DERENNE, S. **New insights into secondary gas generation from the thermal cracking of oil: Methylated mono-aromatics. A kinetic approach using 1,2,4-trimethylbenzene. Part II: An empirical kinetic model**, *Organic Geochemistry*, 41, 168-176, 2010, (b).

FUSETTI, L.; BEHAR, F.; LORANT, F.; GRICE, K.; DERENNE, S. **New insights into secondary gas generation from the thermal cracking of oil: Methylated monoaromatics. A kinetic approach using 1,2,4-trimethylbenzene. Part III: An isotopic fractionation model**, *Organic Geochemistry*, 41, 431-436, 2010, (c).

GREENWOOD, P. F.; LEENHEER, J. A.; MCINTYRE, C.; BERWICK, L.; FRANZMANN, P. D. **Bacterial biomarkers thermally released from dissolved organic matter**, *Organic Geochemistry*, 37, 597-609, 2006.

HAO, F.; GUO, T.; ZHU, Y.; CAI, X.; ZOU, H.; LI, P. **Evidence for multiple stages of oil cracking and thermochemical sulfate reduction in the Puguang gas field, Sichuan Basin, China**, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 92, 611-637, 2008.

HILL, R. & LEWAN, M. **Role of pressure on extent of petroleum generation**, 23rd International Meeting on Organic Geochemistry, Torquay, England, O16, 33-34, 2007.

HOERING, T. **Thermal reactions of kerogen with added water, heavy water and pure organic substances**, *Organic Geochemistry*, 5, 267-278, 1984.

HORSFIELD, B. **Evaluating kerogen type according to source quality, compositional heterogeneity and thermal lability**, *Review of Paleobotany and Palynology*, 65, 357-365, 1990.

HORSFIELD, B.; DISKO, U.; LEISTNER, F. **The micro-scale simulation of maturation: outline of a new technique and its potential applications**, *Geologische Rundschau*, 78/1, 361-374, 1989.

HORSFIELD, B. & DUEPPENBECKER, S. J. **The decomposition of Posidonia Shale and Green River Shale kerogens using microscale sealed vessel (MSSV) pyrolysis**, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 20, 107-123, 1991.

HORSFIELD, B.; SCHENK, H.J.; MILLS, N.; WELTE, D.H. **An investigation of the in-reservoir conversion of oil to gas: compositional and kinetic findings from closed-system programmed-temperature pyrolysis**. Organic Geochemistry, 19, 191-204. 1992.

HUIZINGA, B. J.; TANNENBAUM, E.; KAPLAN, I. R. **The role of mineral in the thermal alteration of organic matter – III. Generation of bitumen in laboratory experiments**, Organic Geochemistry, 11, 591-604, 1987.

JACKSON, K. J.; BURNHAM, A. K.; BRAUN, R. L.; KNAUSS, K. G. **Temperature and pressure dependence of *n*-hexadecane cracking**, Organic Geochemistry, 23, 10, 941-953, 1995.

KHORASHEH, F. & GRAY, M. R. **High-Pressure Thermal Cracking of *n*-Hexadecane in Tetralin**, Energy & Fuels, 7, 960-967, 1993.

KOOPMANS, M. P.; CARSON, F. C.; SINNINGHE DAMSTÉ, F. C.; LEWAN, M. D. **Biomarker generation from Type-II kerogens in claystone and limestone during hydrous and anhydrous pyrolysis**, Organic Geochemistry, 29 (5-7), 1395-1402, 1998.

KOTZ, J. C. & TREICHEL JR., P. **Química & Reações Químicas**, Volume 2, Quarta Edição, LTC, Rio de Janeiro, 2002.

KUNZRU, D.; SHAH, Y. T.; STUART E. B. **Thermal cracking of *n*-Nonane**, Industrial and Engineering Chemistry: Process and Design Development, 11, 4, 605-612, 1972.

LAFARGUE, E.; ESPITALIÉ, J.; JACOBSEN, T.; EGGEN, S. **Experimental simulation of hydrocarbon expulsion**, Organic Geochemistry, 16, 121-131, 1990.

LANÇAS, F. M. **Validação de Métodos Cromatográficos de Análise**, Ed. RiMa, São Carlos, 2004.

LANDAIS, P. & MONTHIOUX, M. **Closed System Pyrolysis : An Efficient Technique for Simulating Natural Coal**, Fuel Processing Technology, 20, 123-132, 1988.

LARTER, S. R. & HORSFIELD, B. **Determination of Structural Components of Kerogens by the Use of Analytical Pyrolysis Methods.** In: Engel, M. H. e Macko, S. A. **Organic Geochemistry – Principles and Applications**, New York, 1993.

LEHNE, E.; DIECKMANN, V.; DI PRIMIO, R.; FUHRMANN, A.; HORSFIELD, B. **Changes in gas composition during simulated maturation of sulfur rich type II-S source rock and related petroleum asphaltenes**, *Organic Geochemistry*, 40, 604-616, 2009.

LEININGER, J.; LORANT, F.; MINOT, C.; BEHAR, F. **Mechanisms of 1-Methylnaphthalene Pyrolysis in a Batch Reactor**, *Energy & Fuels*, 20, 2518-2530, 2006.

LEININGER, J.; MINOT, C.; LORANT, F.; BEHAR, F. **Density Functional Theory Investigation of Competitive Free-Radical Process during the Thermal Cracking of Methylated Polyaromatics: Estimation of Kinetics Parameters**, *J. Phys. Chem. A*, 111, 3082-3090, 2007.

LEWAN, M. D. **Effects of thermal maturation on stable organic carbon isotopes as determined by hydrous pyrolysis of Woodford Shale**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 1471-1479, 1983.

LEWAN, M. D. **Laboratory Simulation of Petroleum Formation.** In: Engel, M. H. & Macko, S. A. **Organic Geochemistry – Principles and Applications**, New York, 1993.

LEWAN, M. D. **Experiments on the role of water in petroleum formation**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, No. 17, 3691-3723, 1997.

LEWAN, M. D.; BJOROY, M.; DOLCATER, D. L. **Effects of thermal maturation on steroid hydrocarbons as determined by hydrous pyrolysis of Phosphoria Retort Shale**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1977-1987, 1986.

LEWAN, M. D. & RUBLE, T. E. **Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal open-system pyrolysis**, *Organic Geochemistry*, 33, 1457-1475, 2002.

LEWAN, M. D.; KOTARBA, M. J.; CURTIS, J. B.; WIECLAW, D.; KOSAKOWSKI, P. **Oil-generation kinetics for organic facies with Type-II and –IIS kerogen in the Menilite shales of the Polish Carpathians**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 3351-3368, 2006.

GUO, L.; XIAO, X.; TIAN, H.; SONG, Z. **Distinguishing gases from oil cracking and kerogen maturation: Insights from laboratory pyrolysis experiments**, *Organic Geochemistry*, 40, 1074-1084, 2009.

LORANT, F. **Acquisition of Kinetic Data with Geokin™ Classic – Practical Aspects**, Institut Français du Pétrole, XII, 2001.

MAGOON, L. B., & DOW, W. G. **The petroleum system – from source to trap**, AAPG Memoir 60, 3-24, 1994.

MAHLSTEDT, N.; HORSFIELD, B.; DIECKMANN, V. **Second order reactions as a prelude to gas generation at high maturity**, *Organic Geochemistry*, 39, 1125-1129, 2008.

MATISOVÁ, E.; VODNÝ, S.; SKRABÁKOVÁ, S.; ONDEROVÁ, M. **Analysis of multi-component mixtures by high-resolution capillary gas chromatography and combined gas chromatography-mass spectrometry. II. Trace aromatics in an *n*-alkane matrix**, *Journal of Chromatography*, 629, 309-320, 1993.

MCKINNEY, D. E.; BEHAR, F.; HATCHER, P. G. **Reaction kinetics and *n*-alkane product profiles from the thermal degradation of ¹³C-labeled *n*-C₂₅ in two dissimilar oils as determined by SIM/GC/MS**, *Organic Geochemistry*, 29, 119-136, 1998.

MICHELS, R.; LANDAIS, P.; TORKELOSON, B. E.; PHILP, R. P. **Effects of effluents and water pressure on oil generation during confined pyrolysis and high-pressure hydrous pyrolysis**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1589-1604, 1995.

MONTHIOUX, M. **Expected mechanisms in nature and in confined-system pyrolysis**, *Fuel*, 67, (6), 843-847, 1988.

MONTHIOUX, M.; LANDAIS, P.; MONIN, J. **Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia**, *Organic Geochemistry*, 8 (4), 275-292, 1985.

MORRISON, R. T. & BOYD, R. N. **Organic Chemistry**, Sixth Edition, Prentice-Hall, New Jersey, 1992.

MYCKE, B.; HALL, K.; LEPLAT, P. **Carbon isotopic composition of individual hydrocarbons and associated gases evolved from micro-scale sealed vessel (MSSV) pyrolysis of high molecular weight organic material**, *Organic Geochemistry*, 21, 6/7, 787-800, 1994.

NAND, S.; MANN, R. S.; SARKAR, M. K. **Kinetics of thermal cracking of a hydrocarbon mixture by an empty pulsed microreactor**, The Chemical Engineering Journal, 19, 251-253, 1980.

NAND, S.; SARKAR, M. K. **Kinetics of Thermal Cracking of Light Hydrocarbon Mixture by Pulsed Microreactor**, The Chemical Engineering Journal, 17, 183-190, 1979.

NETZ, P. A. & ORTEGA, G. G. **Fundamentos de Físico-Química**, Artmed Editora, Porto Alegre, 2002.

PETERS, K. E. **Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis**, The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 70, 3, 318-329, 1986.

PHILP, R. P. **Oil-Oil and Oil-Source Rock Correlations: Techniques**. In: Engel, M. H. e Macko, S. A. **Organic Geochemistry – Principles and Applications**, New York, 1993.

PHILIPPI, G. T. **On the depth, time and mechanism of petroleum generation**, Geochimica et Cosmochimica Acta, 29, 1021-1049, 1965.

REYNOLDS, J. G.; BURNHAM, A. K.; MITCHELL, T. O. **Kinetics analysis of California petroleum source rocks by programmed temperature micropyrolysis**, Organic geochemistry, 23 (2), 109-120, 1995.

RITTER, U.; MYHR, M. B.; VINGE, T.; AAESKJOLD, K. **Experimental heating and kinetics models of source rocks: comparison of different methods**, Organic Geochemistry, 23 (1), 1-9, 1995.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**, Química Nova, 27, 5, 2004.

RONDÓN, N. V. F. **Caracterização geoquímica e petrográfica dos produtos da hidropirólise (rocha hidropirolisada, betume e óleo expulso) em rochas geradoras de petróleo das Bacias do Paraná (FM. Irati), Brasil e Puertollano, Espanha**, Tese de Doutorado, UFRGS, 2007.

SANDVIK, E. I.; YOUNG, W. A.; CURRY, D. J. **Expulsion from hydrocarbon sources: the role of organic absorption**, Organic Geochemistry 19 (1-3), 77-87, 1992, *apud*: Dieckmann, V.; Horsfield, B.; Schenk, H. J. **Heating rate dependency of petroleum-**

forming reactions: implications for compositional kinetic predictions, Organic Geochemistry, 31, 1333-1348, 2000.

SAVAGE, P. E. **Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis**, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 54, 109-126, 2000.

SCHENK, H. J. & HORSFIELD, B. **Kinetics of petroleum generation by programmed-temperature closed-versus open-pyrolysis**, Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 623-630, 1993.

SCHENK, H. J.; DI PRIMIO, R.; HORSFIELD, B. **The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part 1: Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis**, Organic Geochemistry, 26, 467-481, 1997.

SENFTELE, J. T.; LANDIS, C. R.; MCLAUGHLIN, R. **Organic Petrographic Approach to Kerogen Characterization**. In: ENGEL, M. H. & MACKO, S. A. Organic Geochemistry – Principles and Applications, New York, 1993.

SMITH, C. M. & SAVAGE, P. E. **Reactions of Polycyclic Alkylaromatics. 4. Hydrogenolysis Mechanisms in 1-Alkylpyrene Pyrolysis**, Energy & Fuels, 6, 195-202, 1992.

SNOWDON, L. R. **Natural gas composition in a geological environment and the implications for the process of generation and preservation**, Organic Geochemistry, 32, 913-931, 2001.

SOLOMONS, T. W. G. **Organic Chemistry**, Sixth Edition, Wiley Ed., USA, 1996.

SOUZA, E. **Fundamentos de Termodinâmica e Cinética Química**, Editora UFMG, Belo Horizonte, 2005.

TIAN, H.; XIAO, X.; WILKINS, R. W. T.; TANG, Y. **New insights into the volume and pressure changes during the thermal cracking of oil to gas in reservoirs: Implications for the in-situ accumulation of gas cracked from oil**, AAPG Bulletin, 92, 2, 181-200, 2008.

SWEENEY, J.; TALUKDAR, S.; BURNHAM, A.; VALLEJOS, C. **Pyrolysis kinetics applied to prediction of oil generation in the Maracaibo Basin, Venezuela**, Organic Geochemistry, 16, (1-3), 189-196, 1990.

TAYLOR, G. H.; TEICHMÜLLER, M.; DAVIS, A.; DIESSEL, C. F. K.; LITTKE, R.; ROBERT, P. **Organic Petrology**, Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 1998.

TEICHMÜLLER, M. & DURAND, B. **Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the rockoeval pyrolysis**, International Journal of Coal Geology, 2, 197-230, 1983.

TISSOT, B. P. & WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**, 2nd Edition, Springer-Verlag, New York, 1984.

TISSOT, B. P.; PELET, R.; UNGERER, P. **Thermal history of sedimentary basins, maturation indices and kinetics of oil and gas formation**, The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 71, 12, 1445-1466, 1987.

TYSON, R. V. **Sedimentary Organic Matter**, Chapman & Hall, London, 1995.

UNGERER, P. & PELET, R. **Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins**, Nature, 327, 52-54, 1987.

UNGERER, P.; ESPITALIÉ, J.; MARQUIS, F.; DURAND, B. **Use of kinetic models of organic matter evolution for the reconstruction of paleotemperatures. Application to the Gironville Well (France)**. In: **Thermal Modeling in Sedimentary Basins**, v. 44, Éditions Technip, 531-546, 1986.

WAPLES, D. W. **The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics**, Organic Geochemistry, 31, 553-575, 2000.

WATANABE, M.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K. **Overall rate constant of pyrolysis of *n*-alkanes at a low conversion levels**, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 2027-2036, 2001.

WATANABE, M.; TSUKAGOSHI, M.; HIRAKOSO, H.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K. **Kinetics and Product Distribution of *n*-Hexadecane Pyrolysis**, AIChE Journal, 46, 4, 843-856, 2000.

WATERMAN, D.; HORSFIELD, B.; HALL, K.; SMITH, S. **Application of micro-scale sealed vessel thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry for the**

organic analysis of airborne particulate matter: linearity, reproducibility and quantification, *Journal of Chromatography A*, 912, 143-150, 2001.

WELTE, D. H.; HORSFIELD, B.; BAKER, D. R. (Eds.), **Petroleum and Basin Evolution, Insights from Petroleum Geochemistry, Geology and Basin Modeling**. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1997.

WHELAN, J. K. & THOMPSON-RIZER, C. L. **Chemical Methods for Assessing Kerogen and Protokerogen Types and Maturity**. In: Engel, M. H. & Macko, S. A. **Organic Geochemistry – Principles and Applications**, New York, 1993.

WHITE, W. M. **Geochemistry**, Cornell University, 1998.

WRIGHT, M. R. **Fundamental Chemical Kinetics**, Horwood Publishing, Chichester, 1999.

WRIGHT, M. R. **An Introduction to Chemical Kinetics**, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2004.

XIONG, Y.; ZHANG, H.; GENG, X.; GENG, A. **Thermal cracking of n-octodecane and its geochemical significance**, *Chinese Science Bulletin*, 49, (1), 79-83, 2004.

ZÁMOSTNÝ, P.; BELOHLAV, Z.; STARKBAUMOVÁ, L.; PATERA, J. **Experimental study of hydrocarbon structure effects on the composition of its pyrolysis products**, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 87, 207-216, 2010.

ZUMBERGE, J. E.; SUTTON, C.; MARTIN, S. J.; WORDEN, R. D. **Determining Oil Generation Kinetic Parameters by Using a Fused- Quartz Pyrolysis System**, *Energy & Fuels*, 2, 264-266, 1988.

ANEXO I

RESULTADOS DO MSSV-GC-FID PARA O *n*-OCTANO

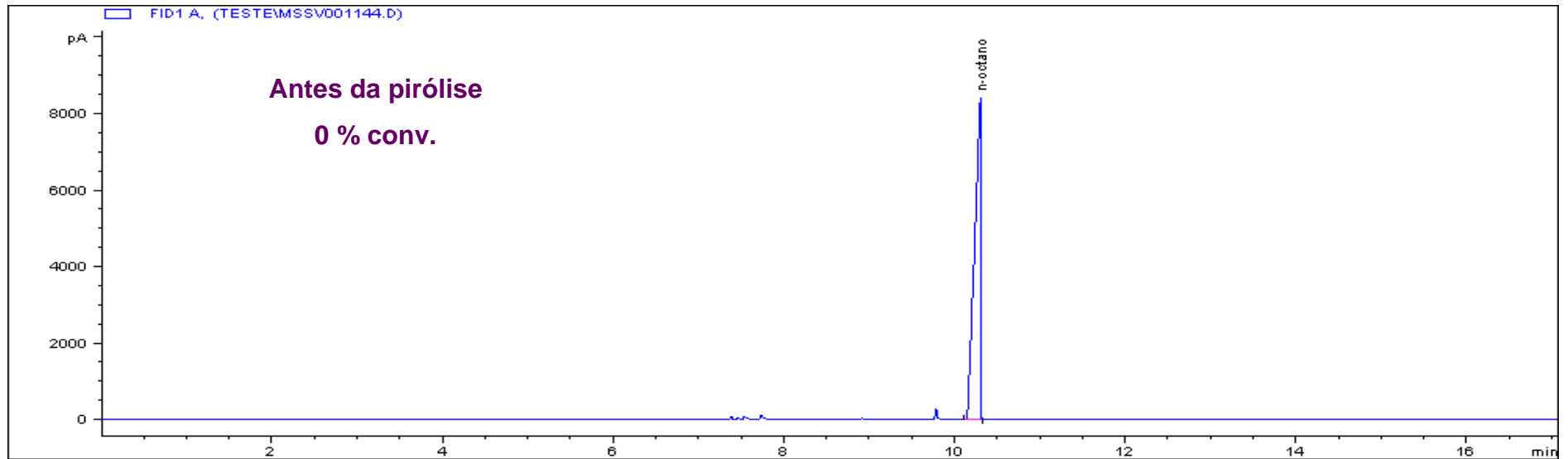


Figura 1-I: Cromatograma do *n*-octano antes da pirólise.

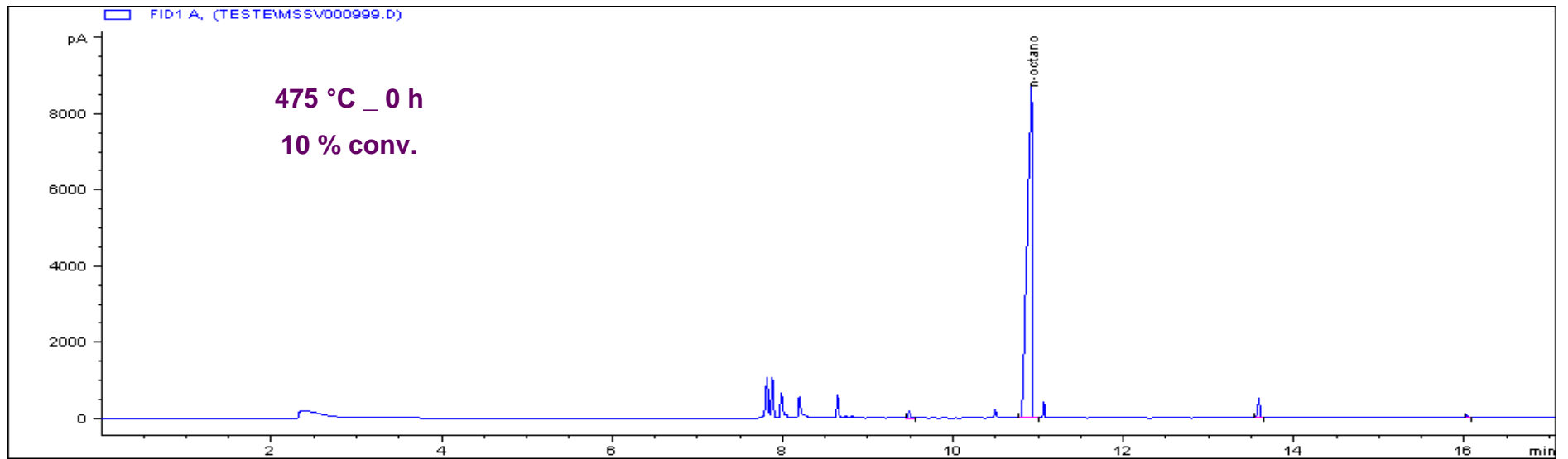


Figura 2-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 475°C por 0h.

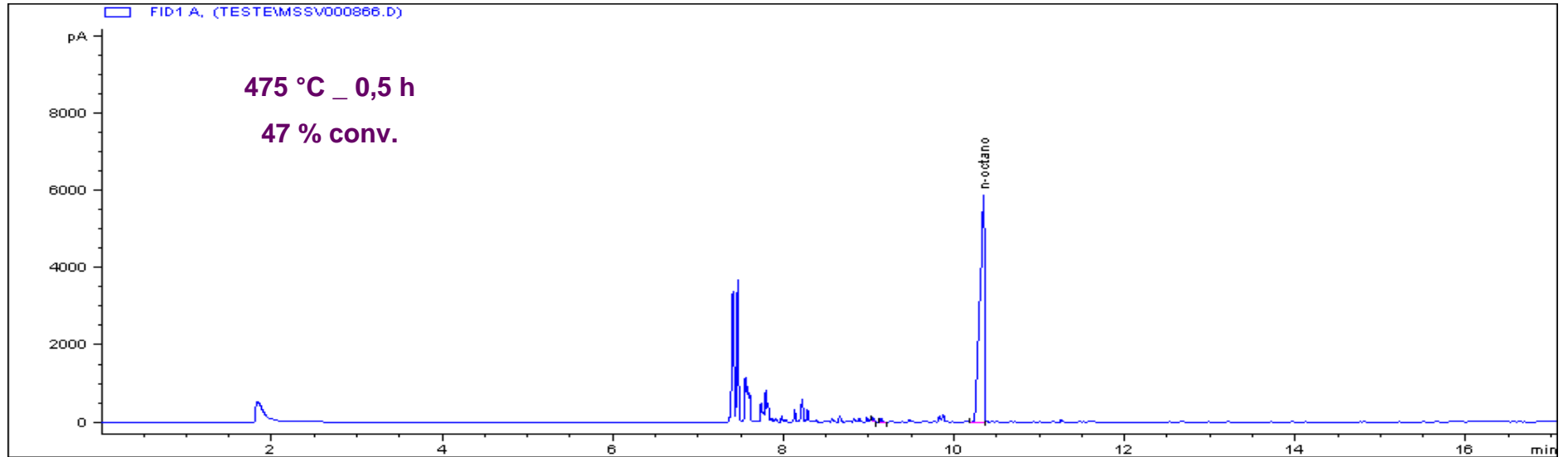


Figura 3-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 475°C por 0,5h.

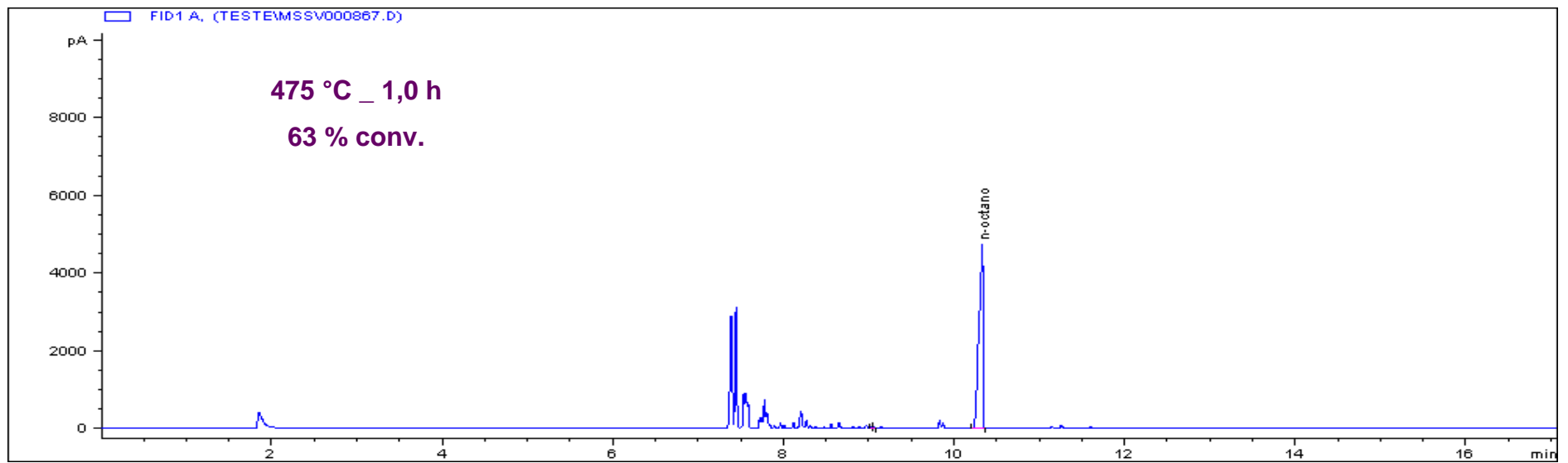


Figura 4-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 475°C por 1h.

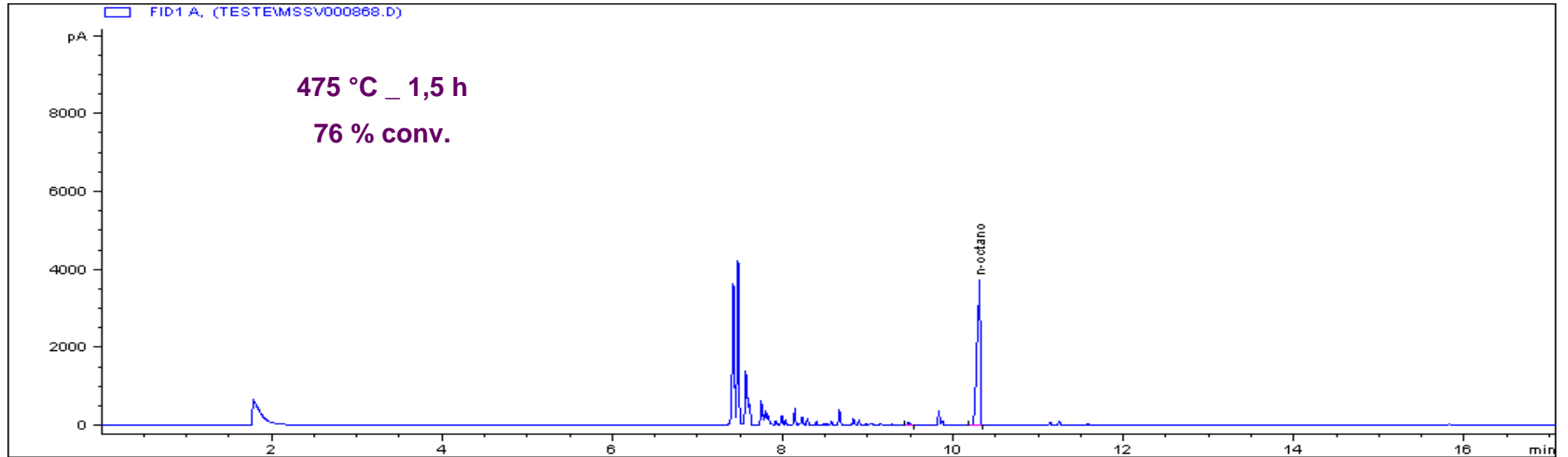


Figura 5-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 475°C por 1,5h.

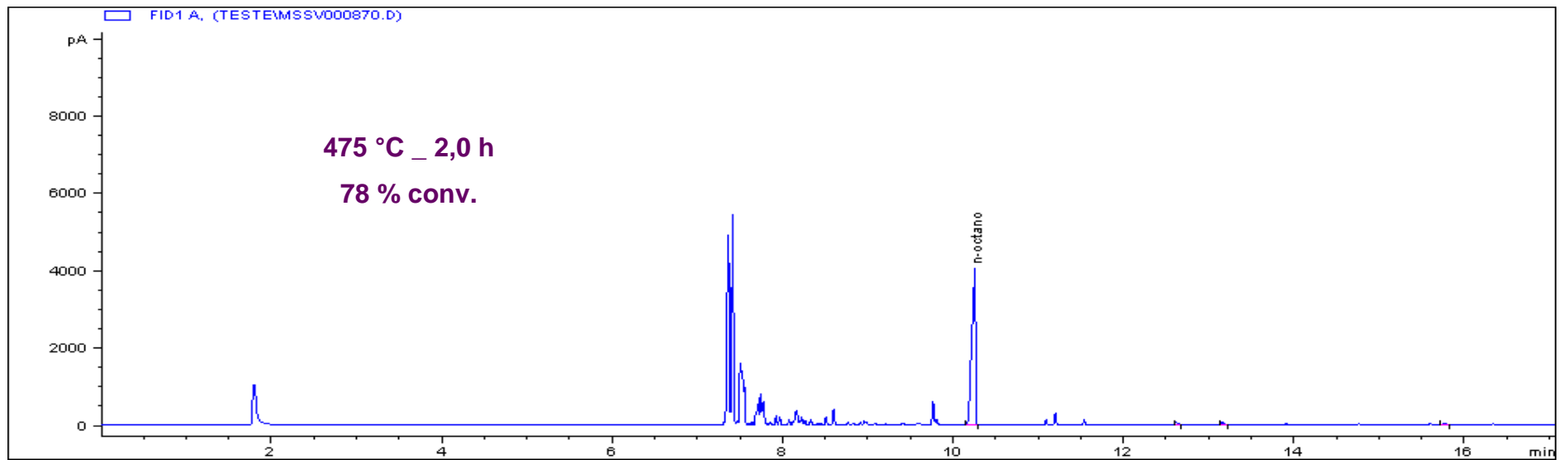


Figura 6-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 475°C por 2h.

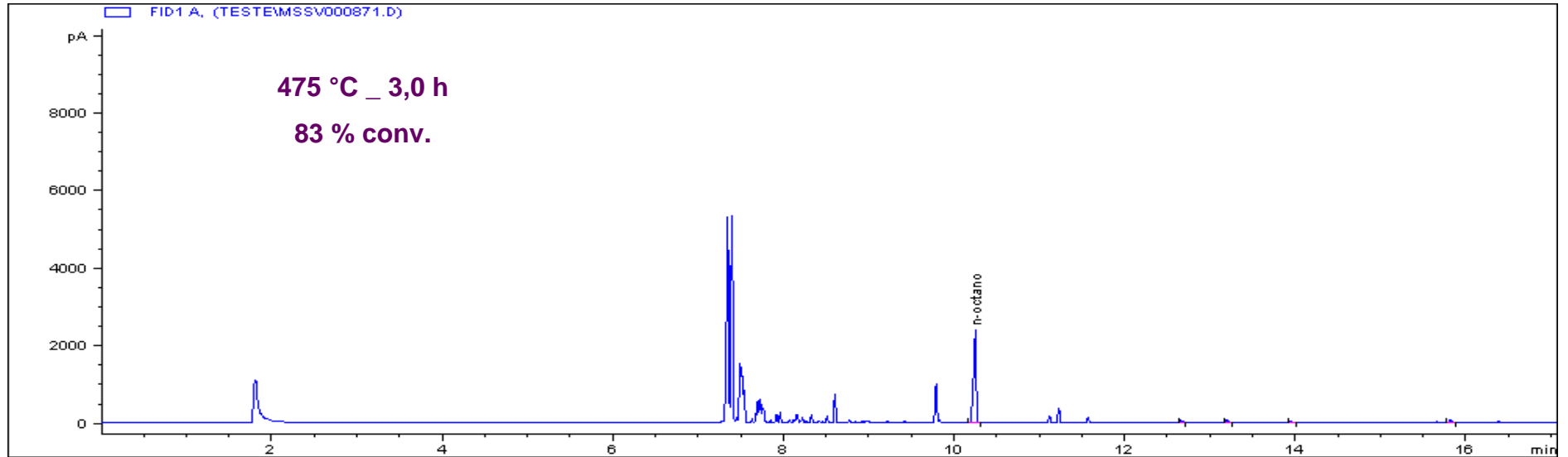


Figura 7-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 475°C por 3h.

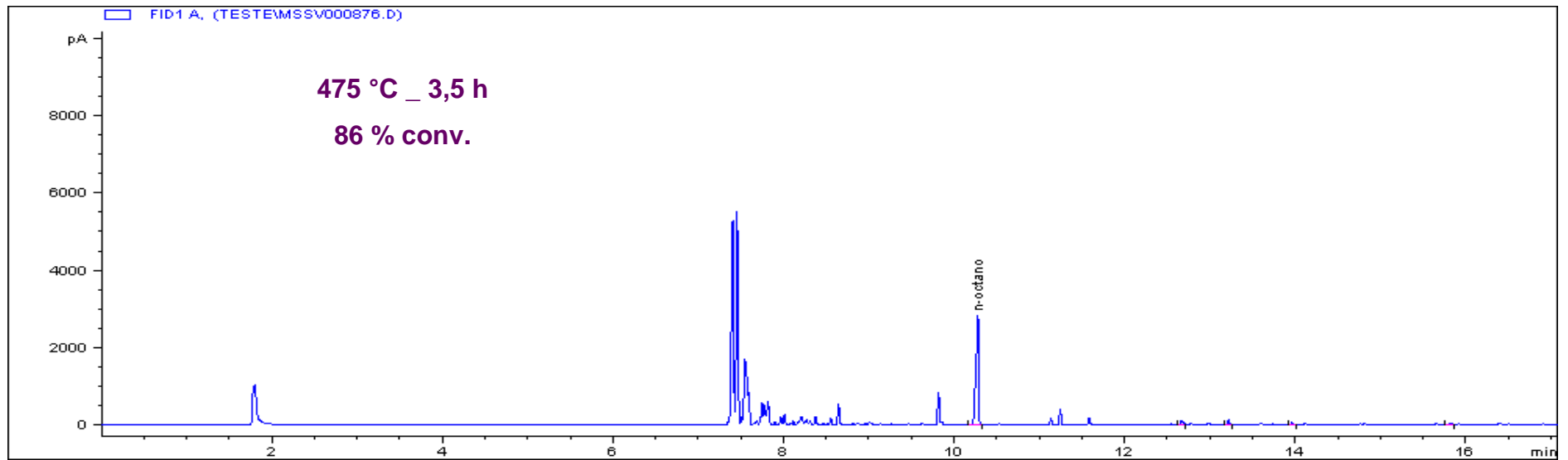


Figura 8-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 475°C por 3,5h.

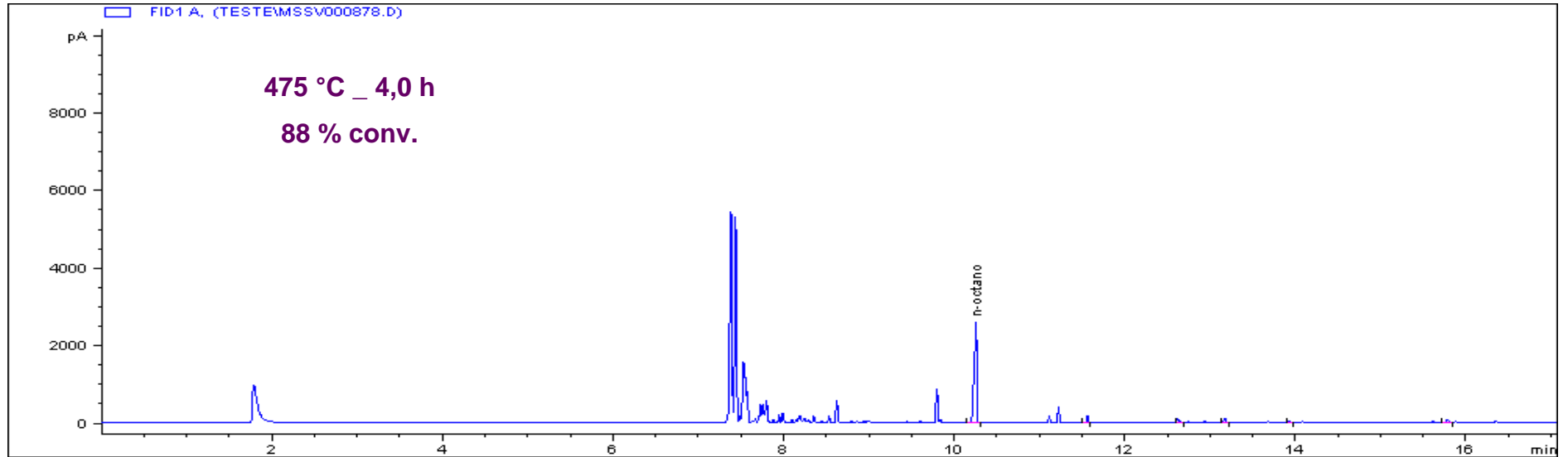


Figura 9-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 475°C por 4h.

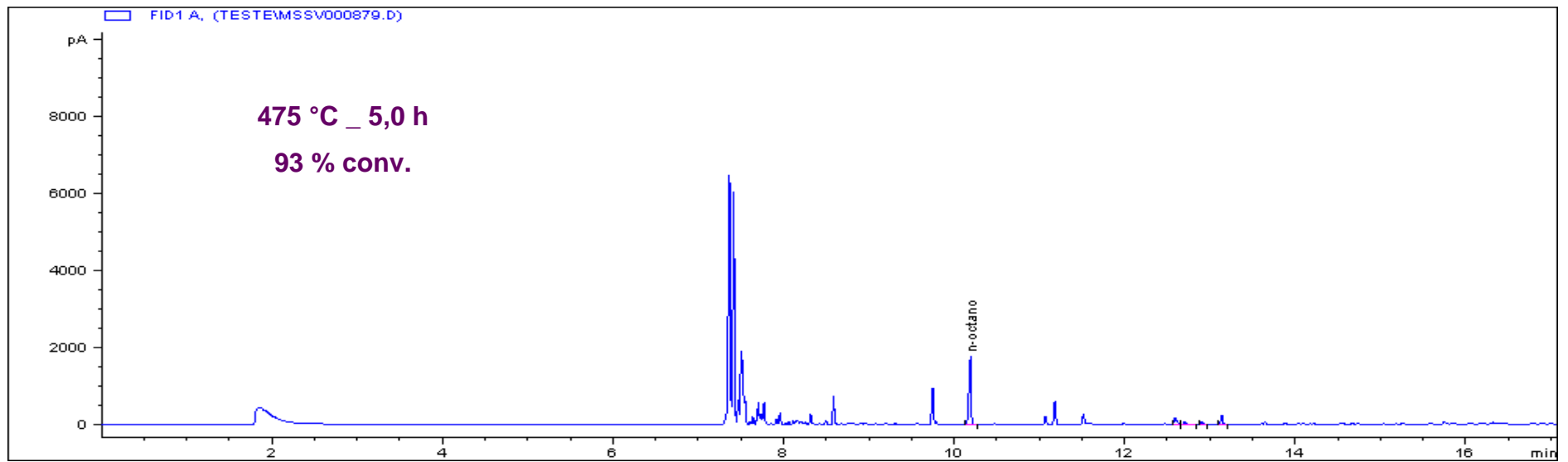


Figura 10-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 475°C por 5h.

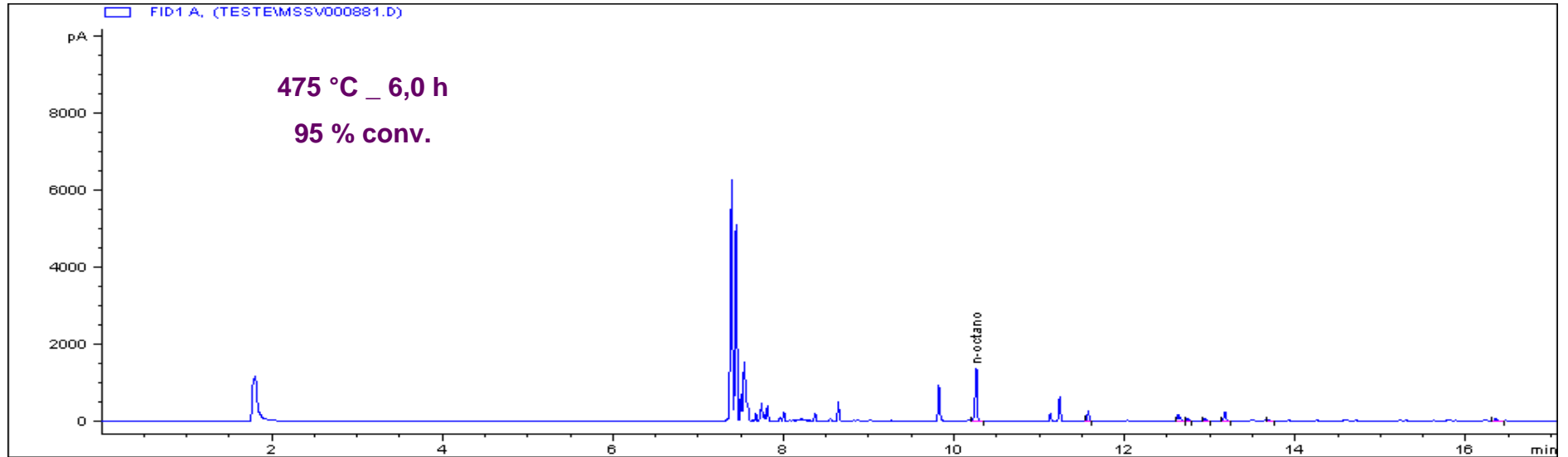


Figura 11-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 475°C por 6h.

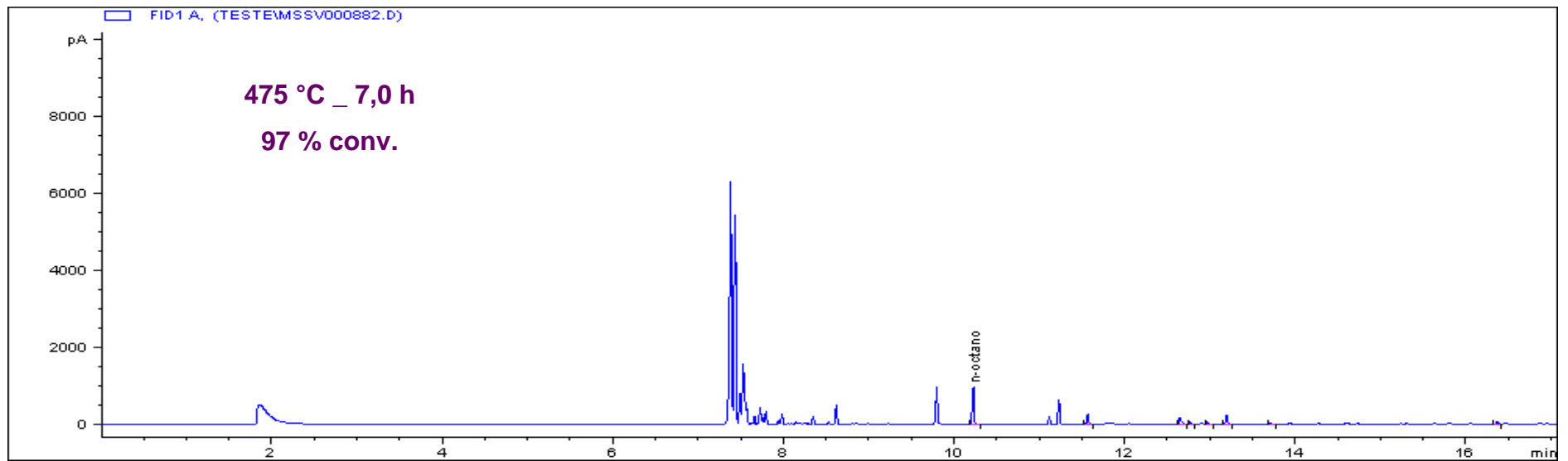


Figura 12-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 475°C por 7h.

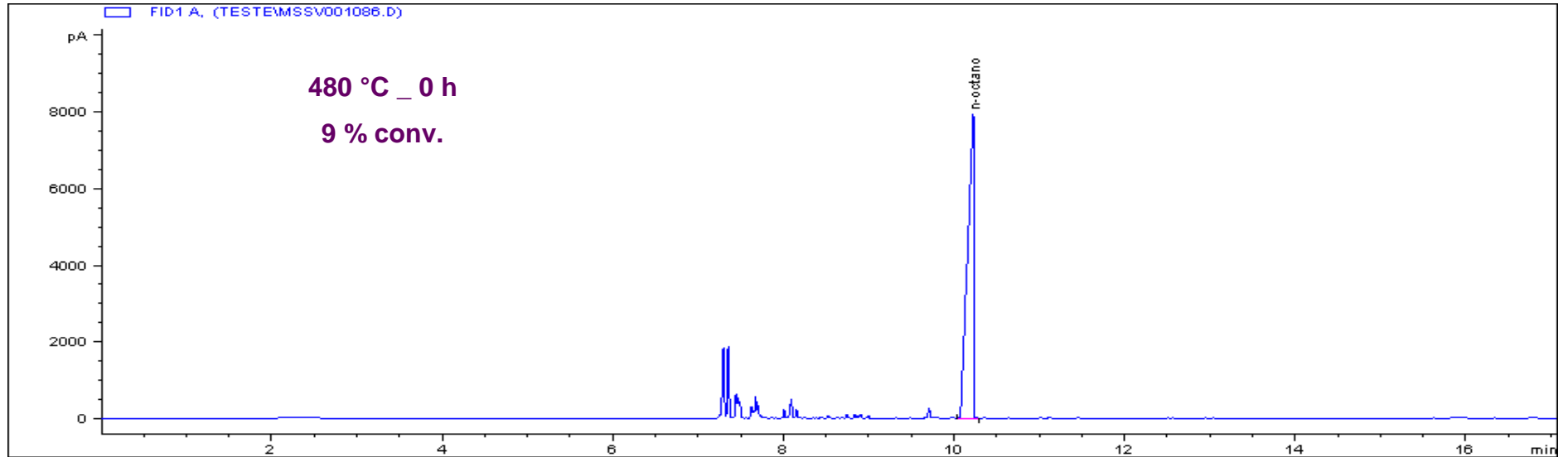


Figura 13-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 480°C por 0h.

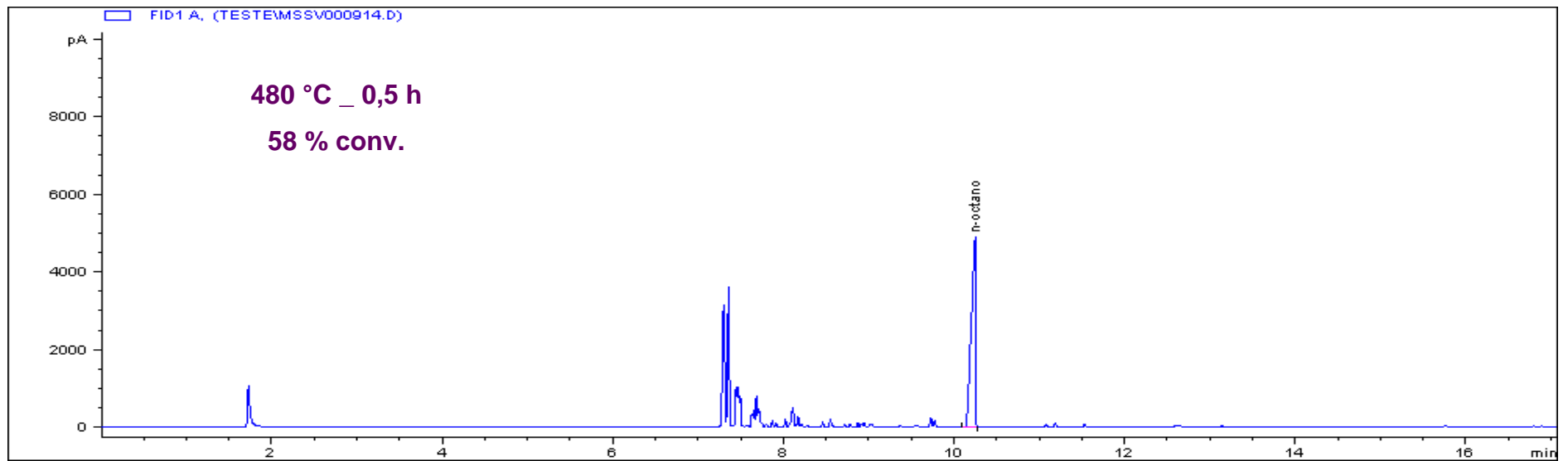


Figura 14-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 480°C por 0,5h.

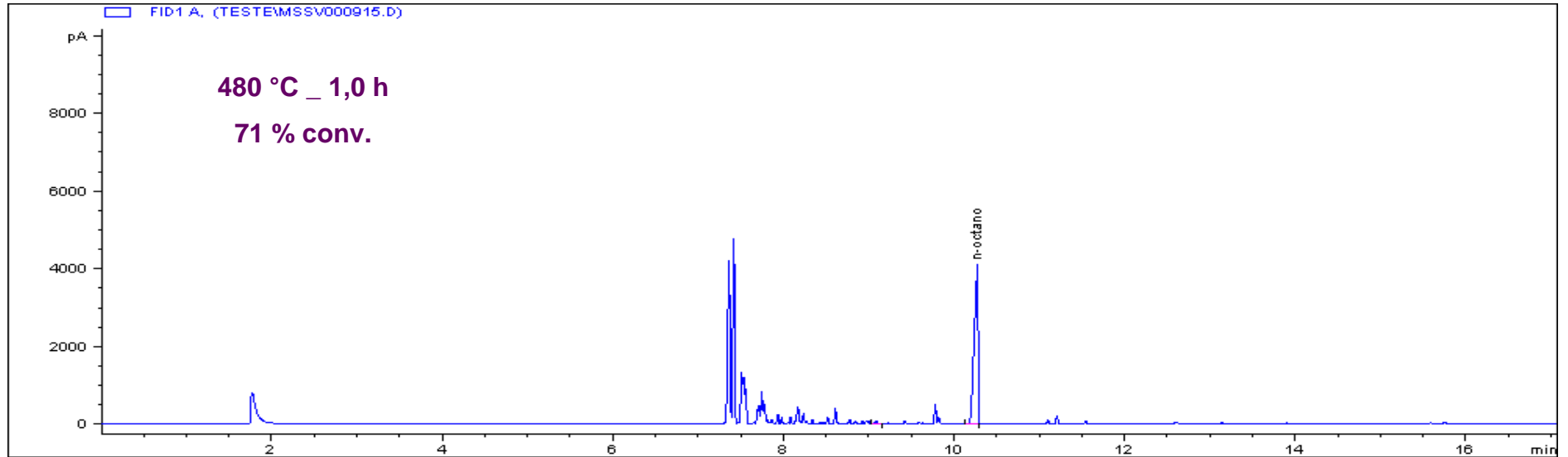


Figura 15-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 480°C por 1h.

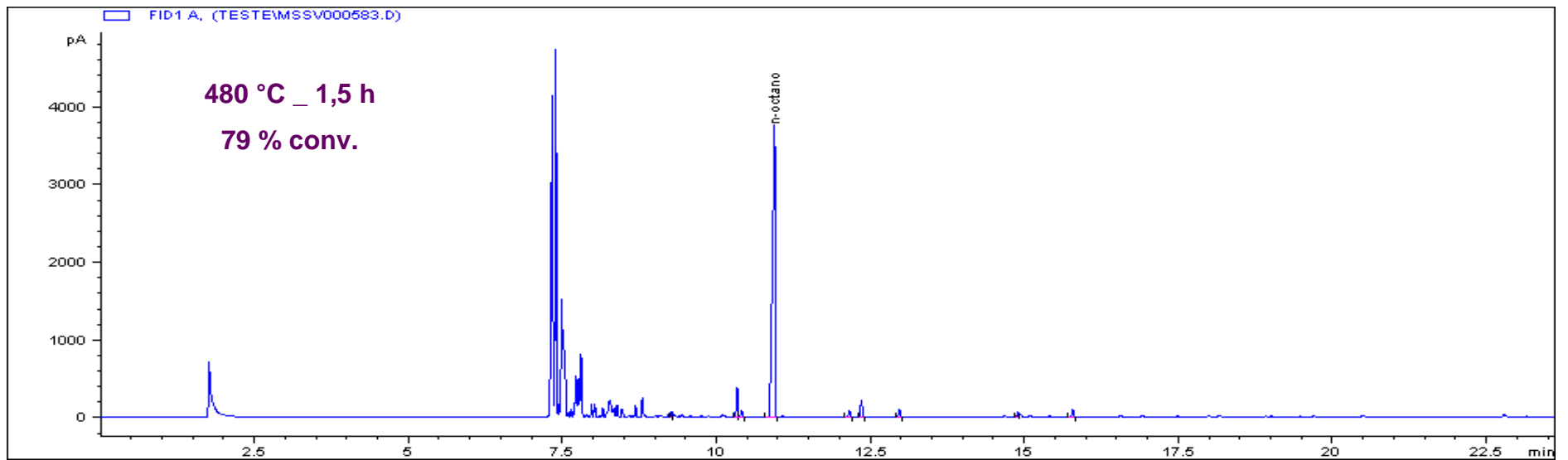


Figura 16-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 480°C por 1,5h.

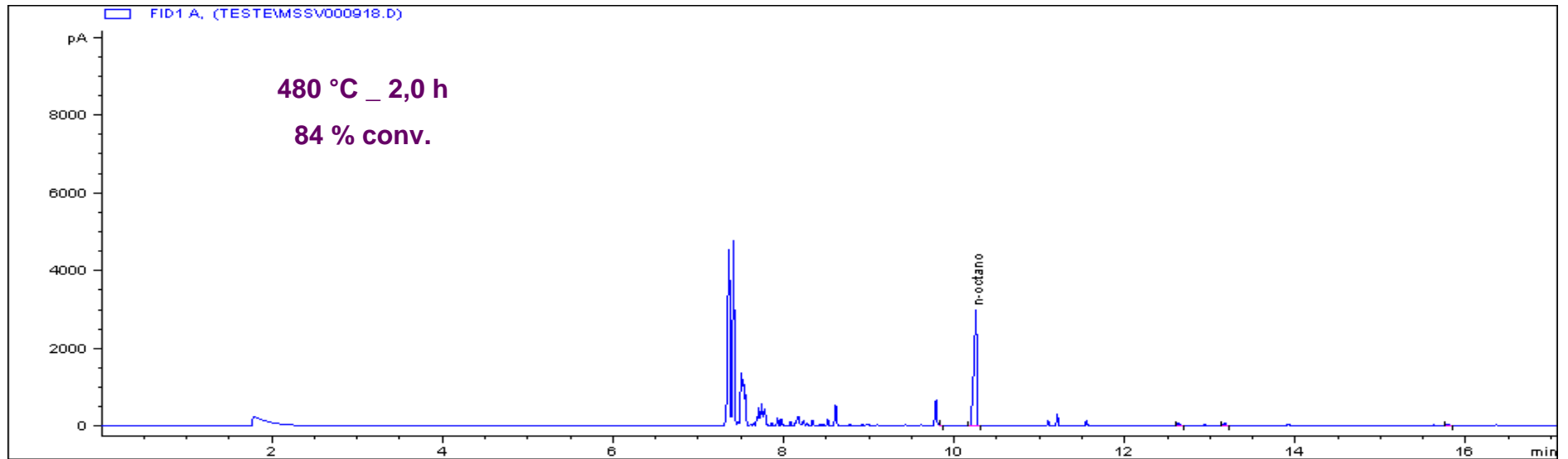


Figura 17-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 480°C por 2h.

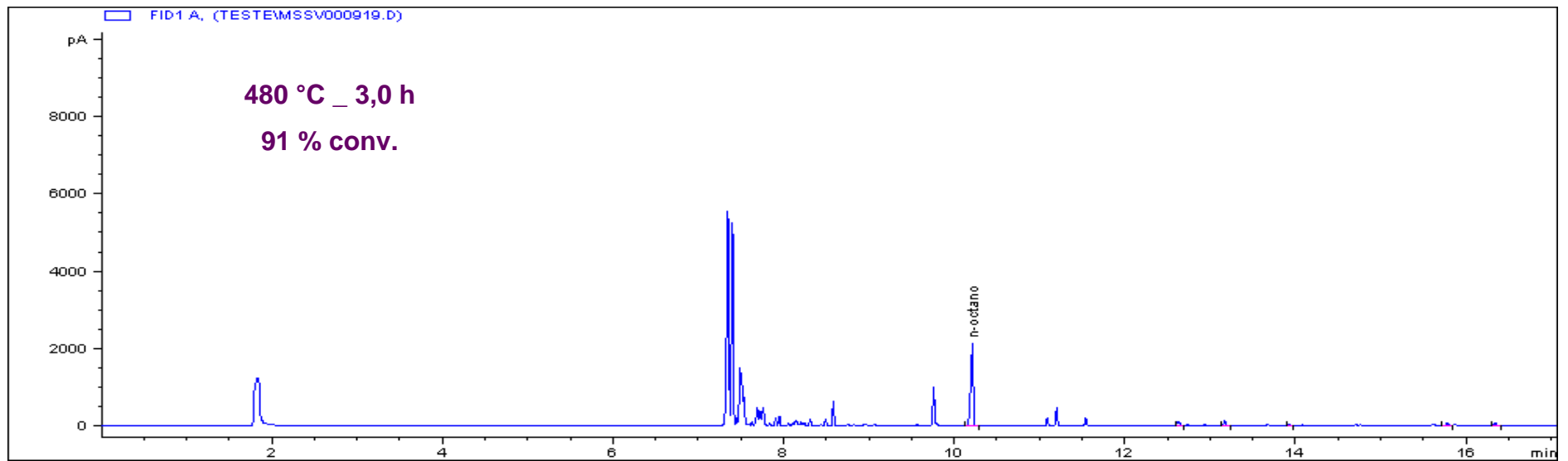


Figura 18-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 480°C por 3h.

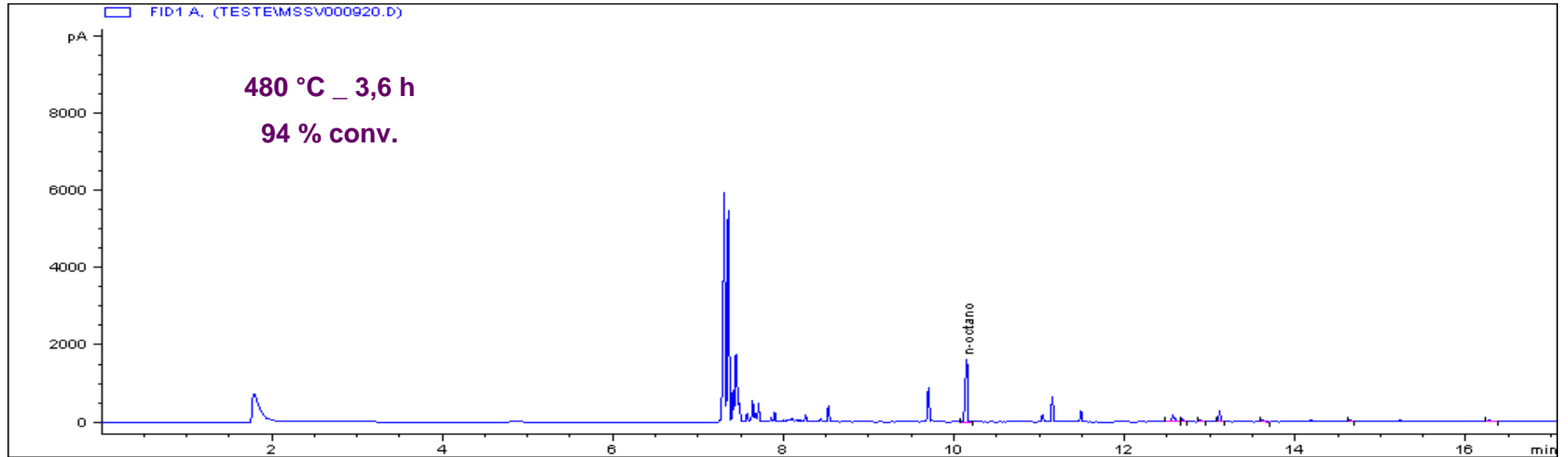


Figura 19-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 480°C por 3,6h.

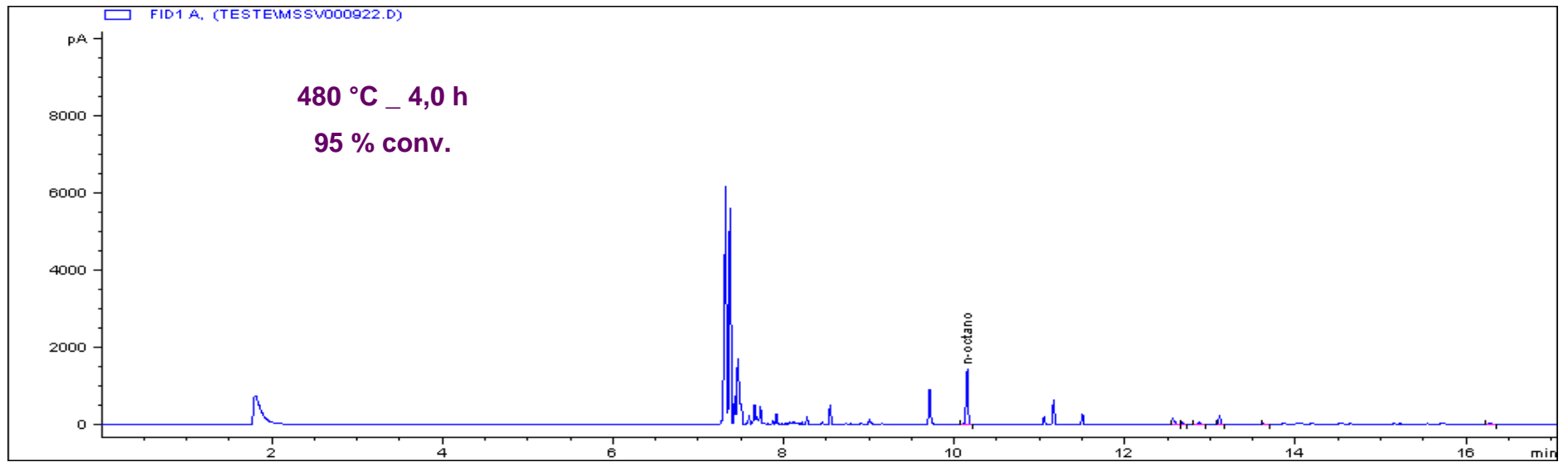


Figura 20-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 480°C por 4h.

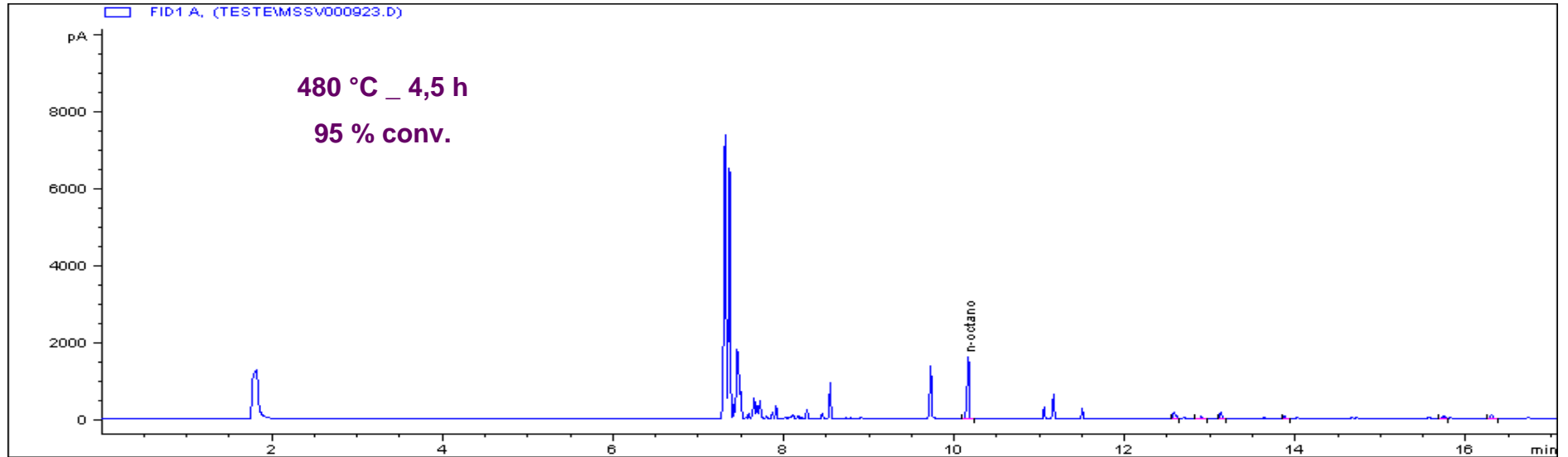


Figura 21-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 480°C por 4,5h.

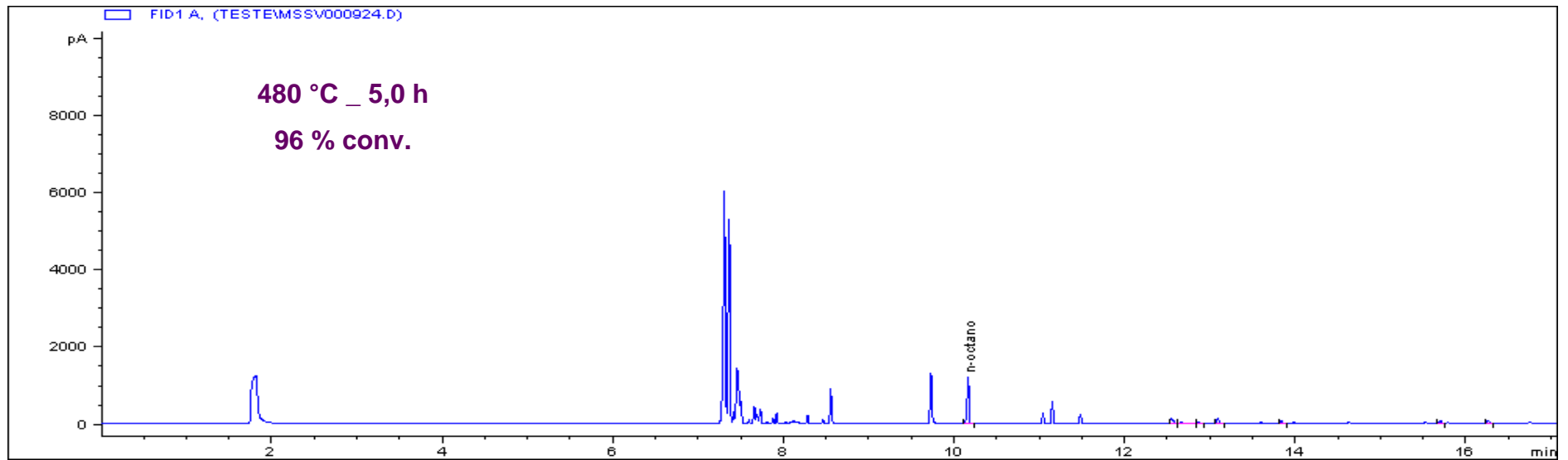


Figura 22-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 480°C por 5h.

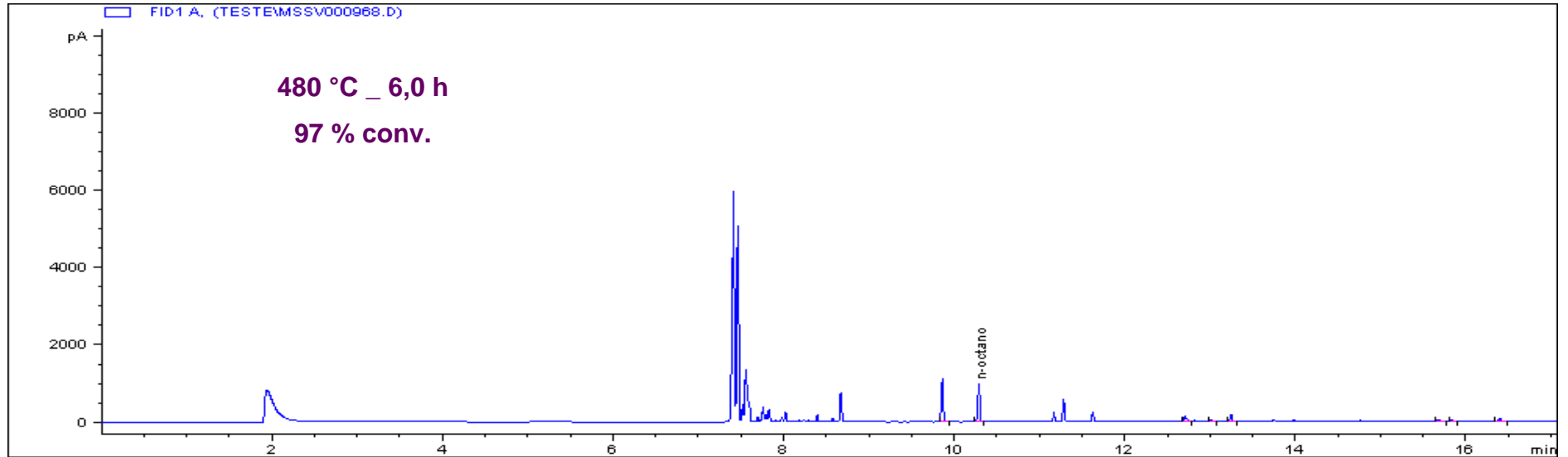


Figura 23-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 480°C por 6h.

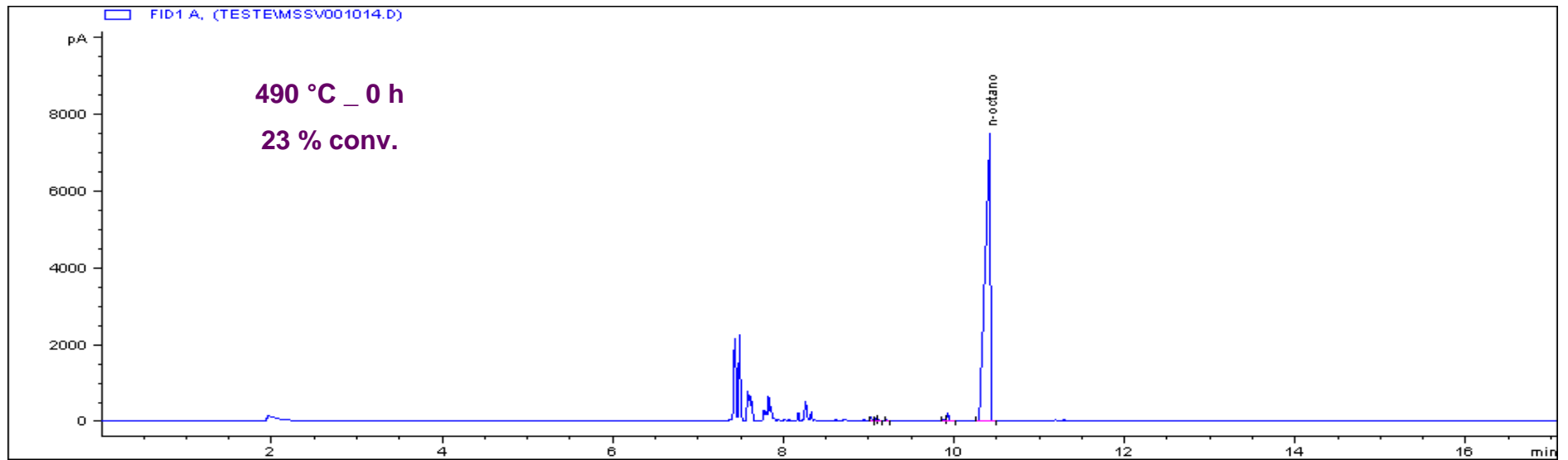


Figura 24-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 490°C por 0h.

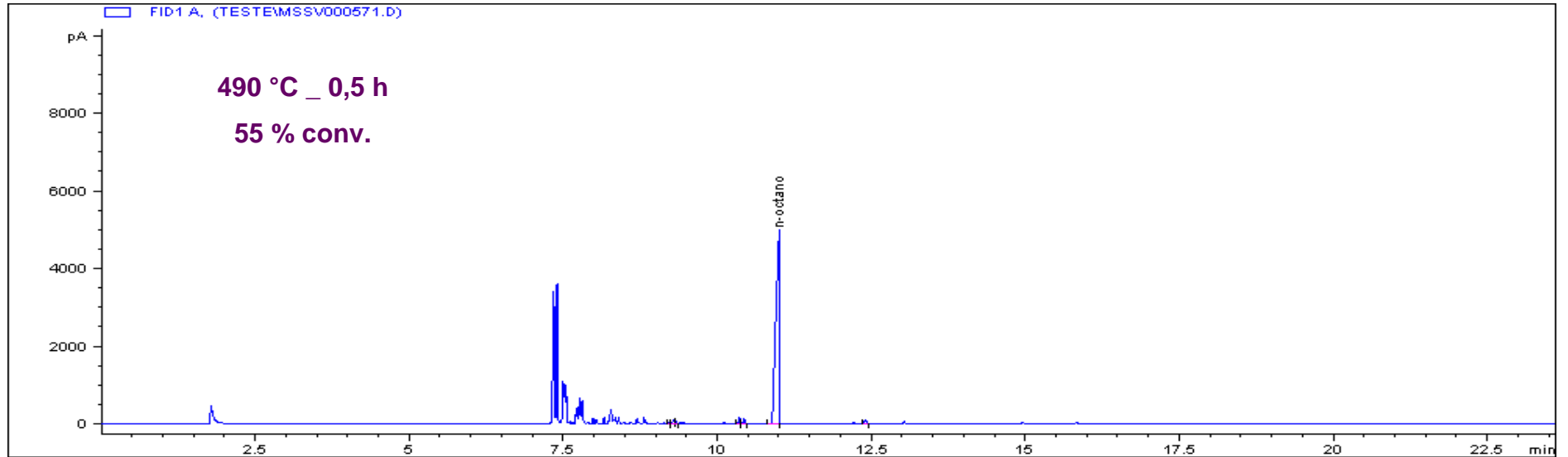


Figura 25-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 490°C por 0,5h.

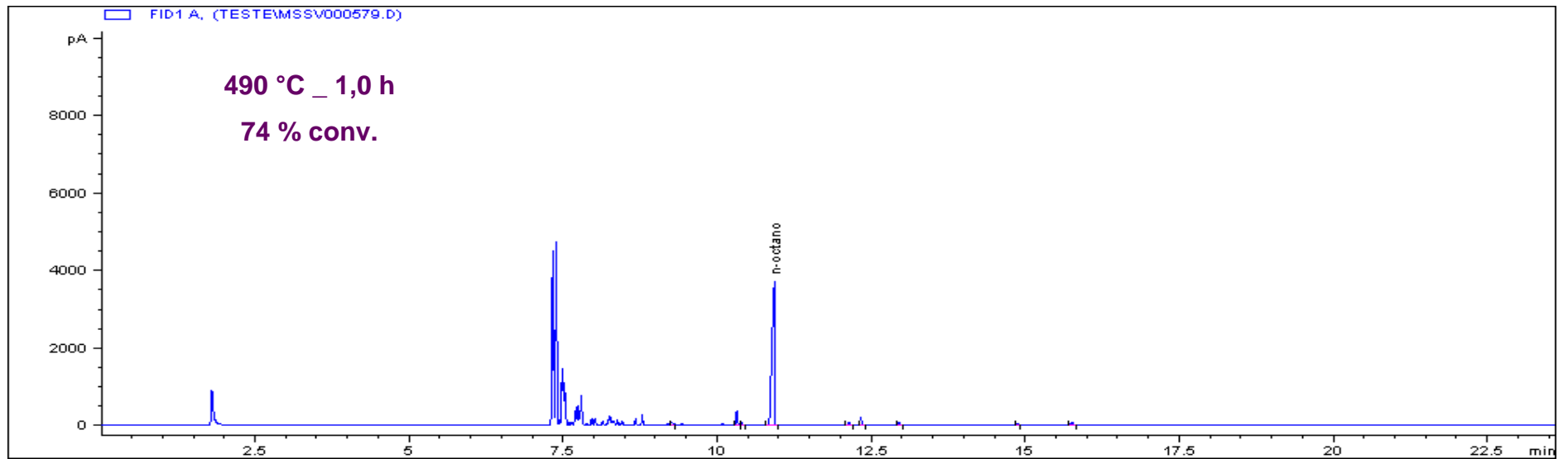


Figura 26-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 490°C por 1h.

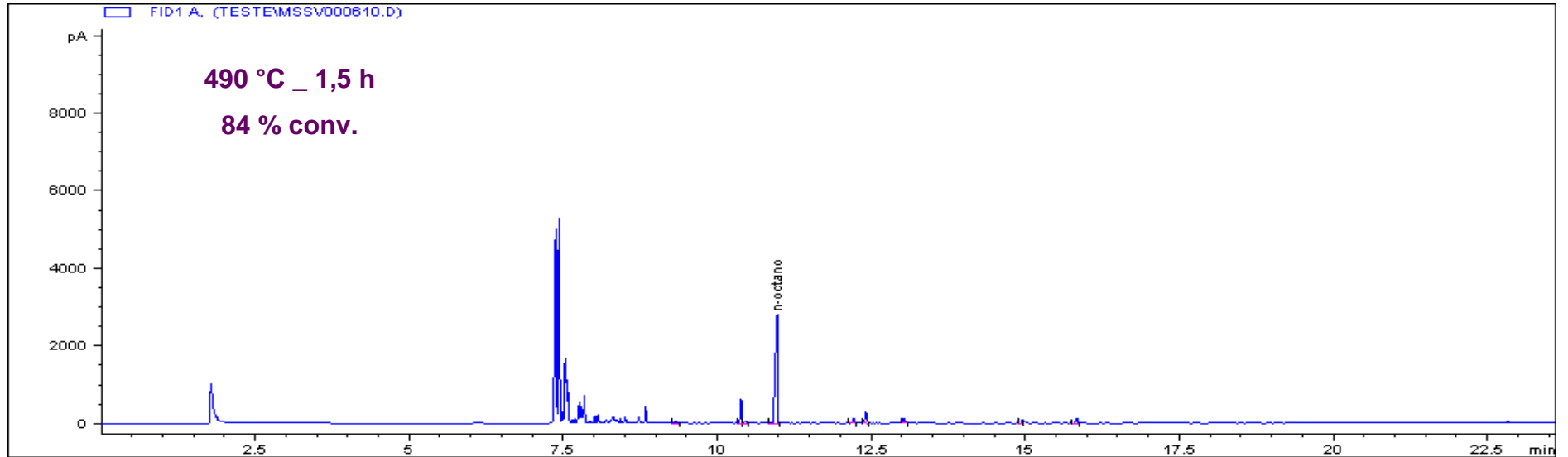


Figura 27-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 490°C por 1,5h.

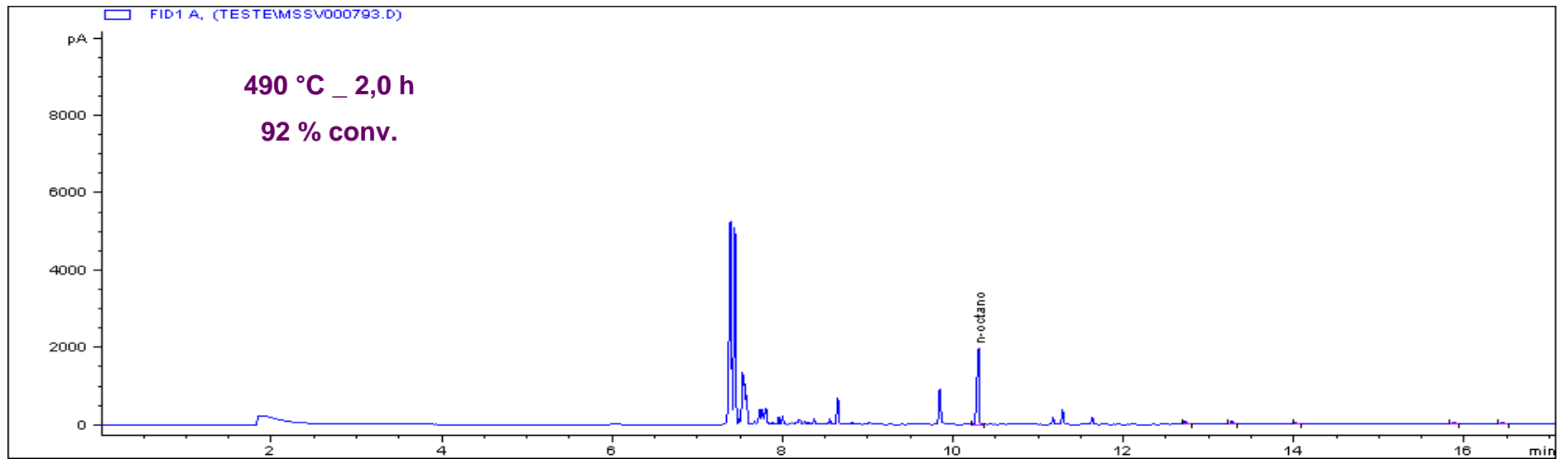


Figura 28-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 490°C por 2h.

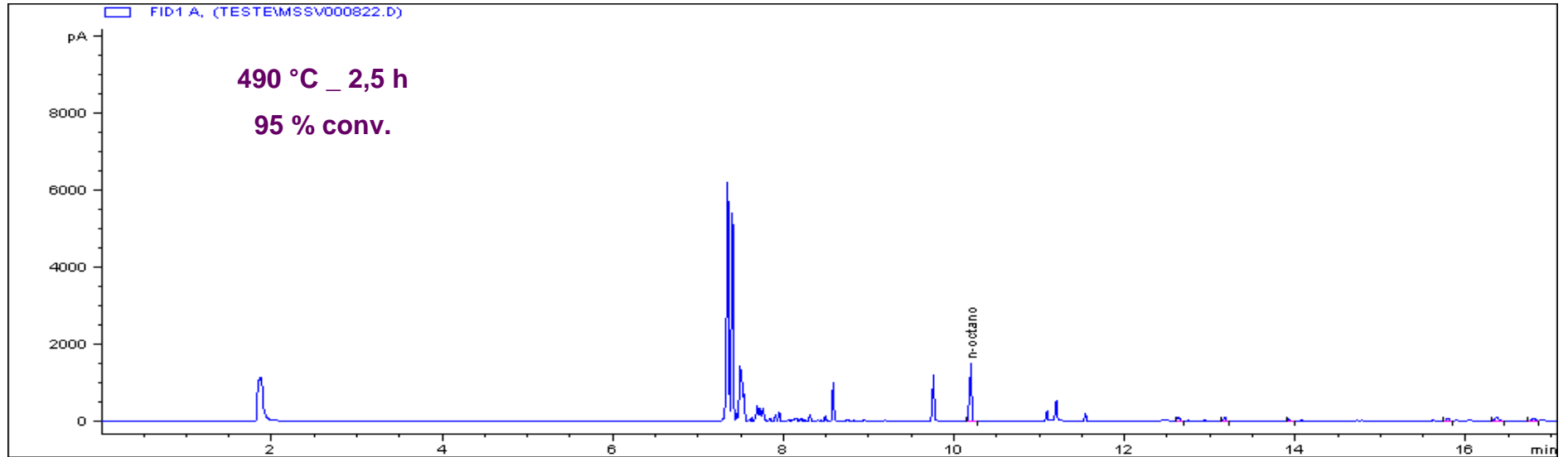


Figura 29-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 490°C por 2,5h.

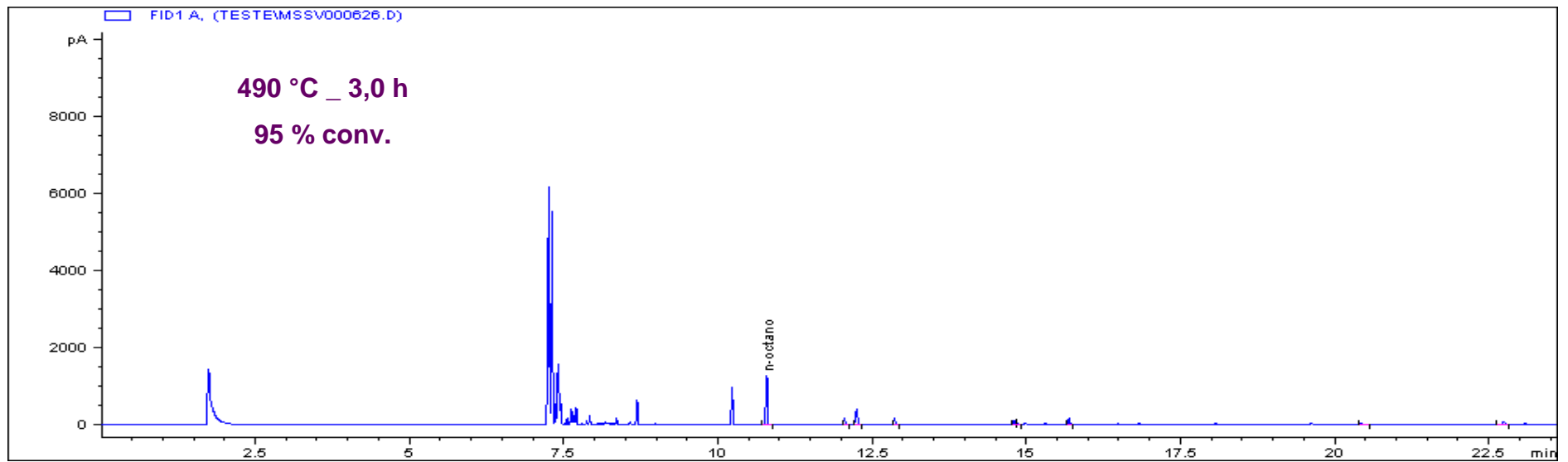


Figura 30-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 490°C por 3h.

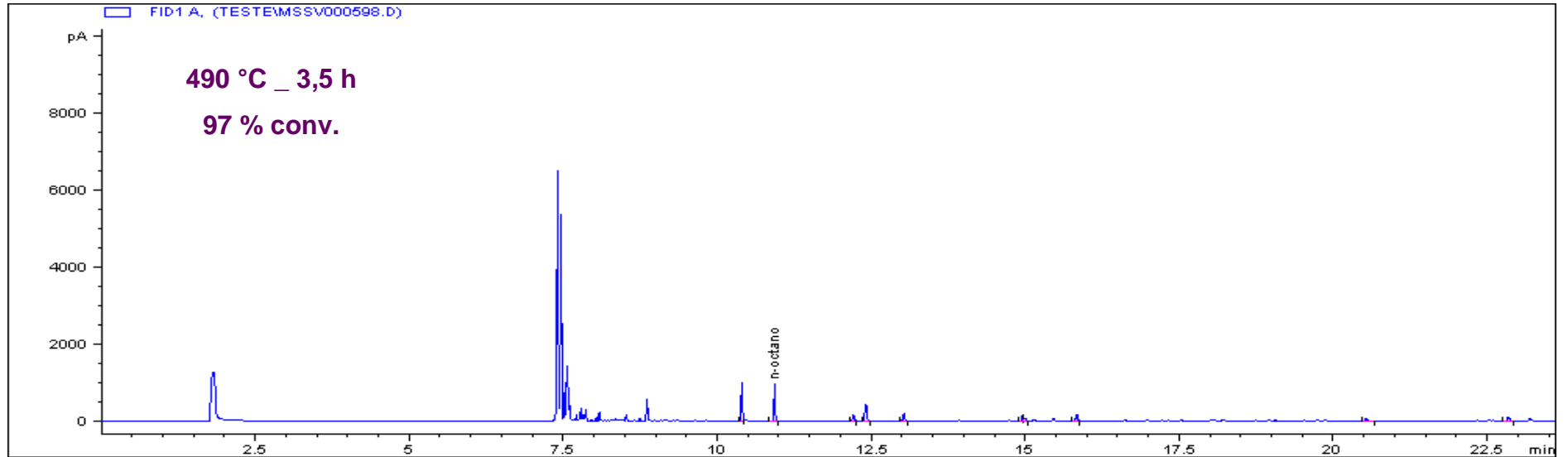


Figura 31-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 490°C por 3,5h.

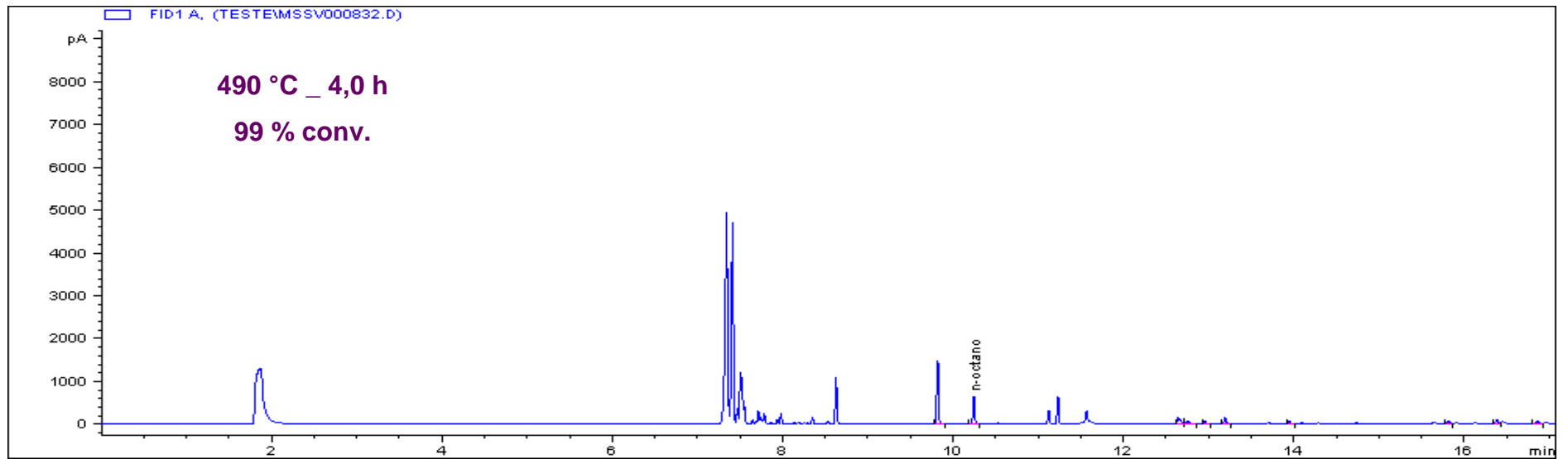


Figura 32-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 490°C por 4h.

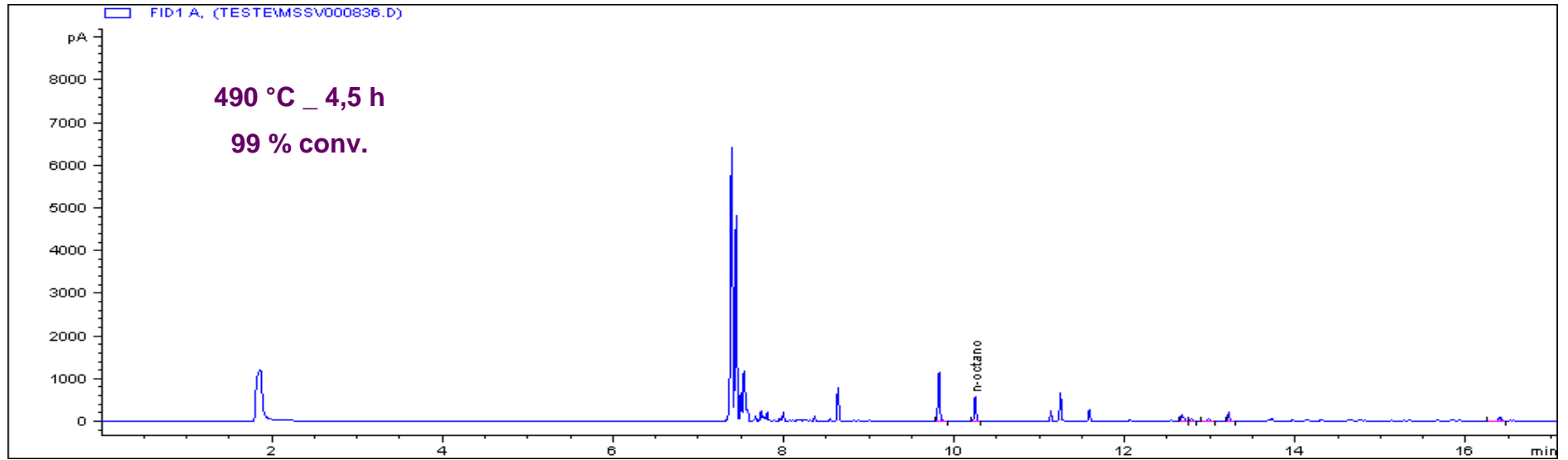


Figura 33-I: Cromatograma do *n*-octano pirolisado a 490°C por 4,5h.

ANEXO II

RESULTADOS DO MSSV-GC-FID PARA O 2,3,4-TRIMETIL PENTANO

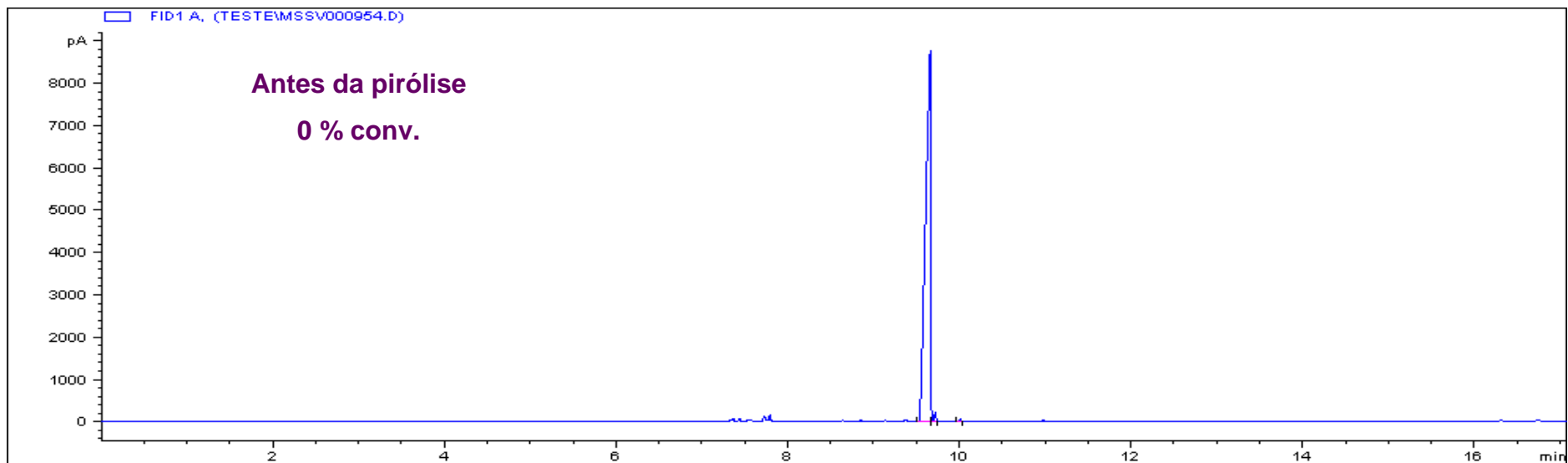


Figura 1-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano sem pirolisar.

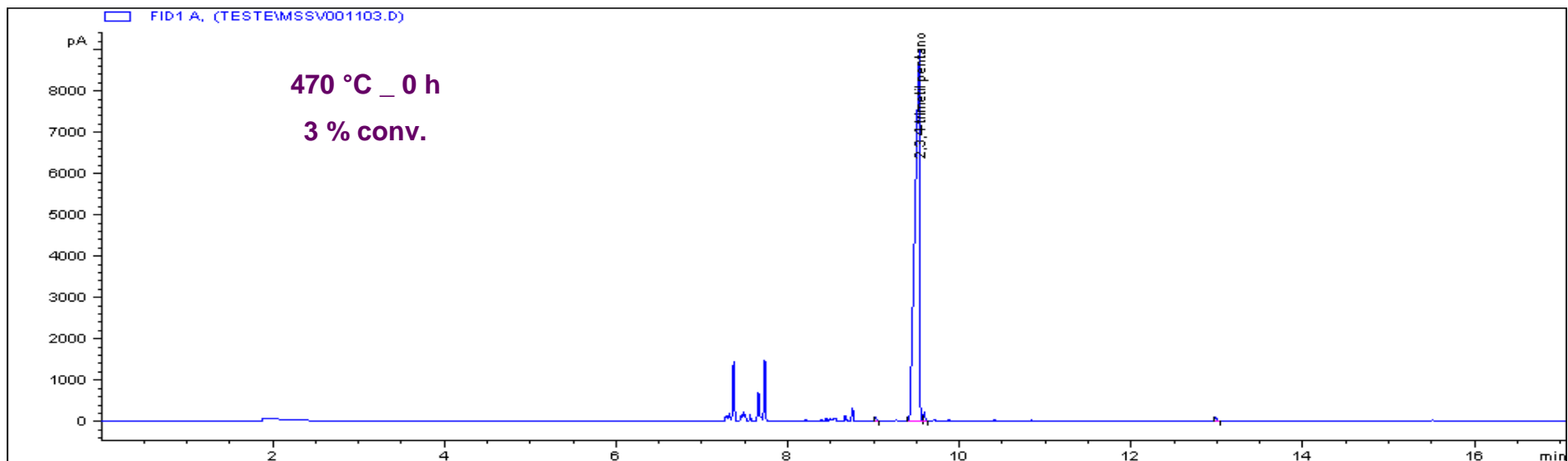


Figura 2-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 470°C por 0h.

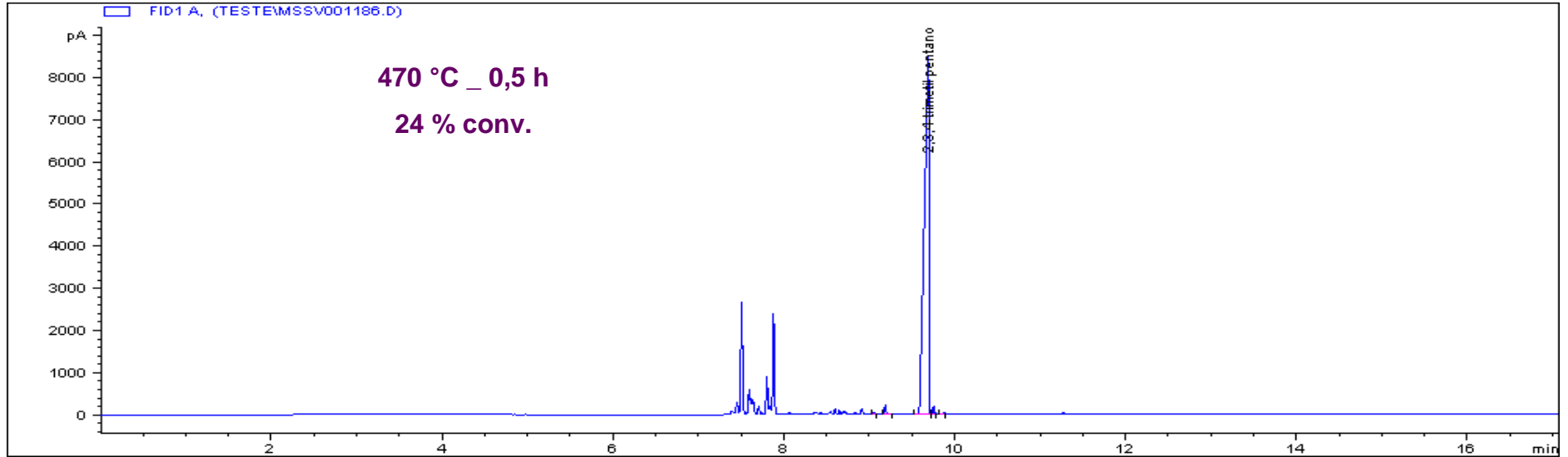


Figura 3-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 470°C por 0,5h.

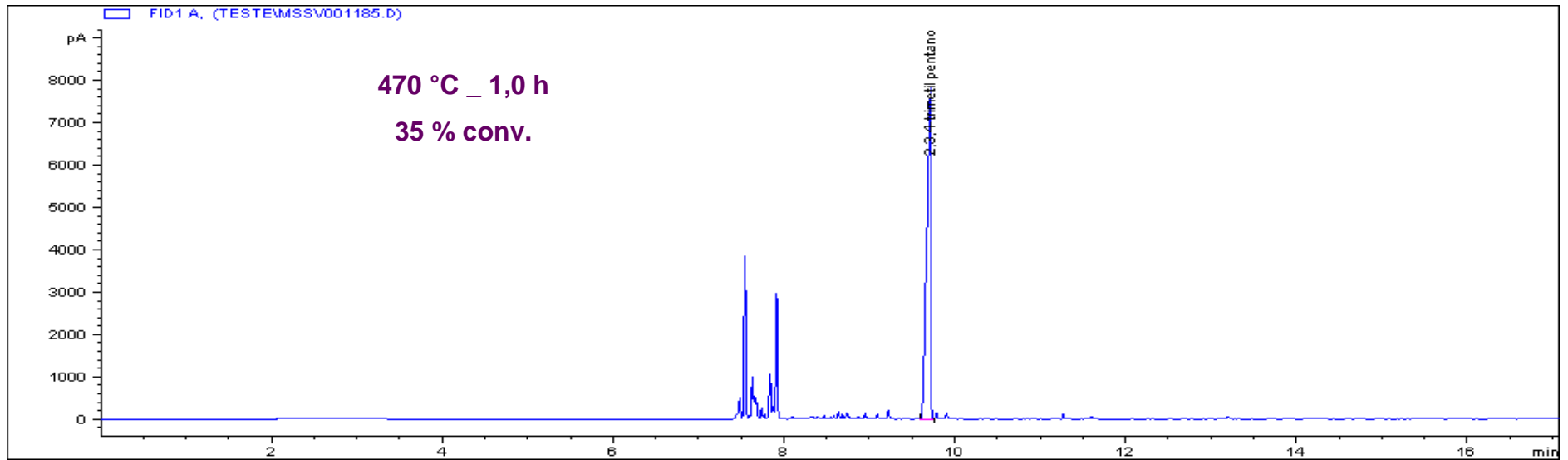


Figura 4-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 470°C por 1,0h.

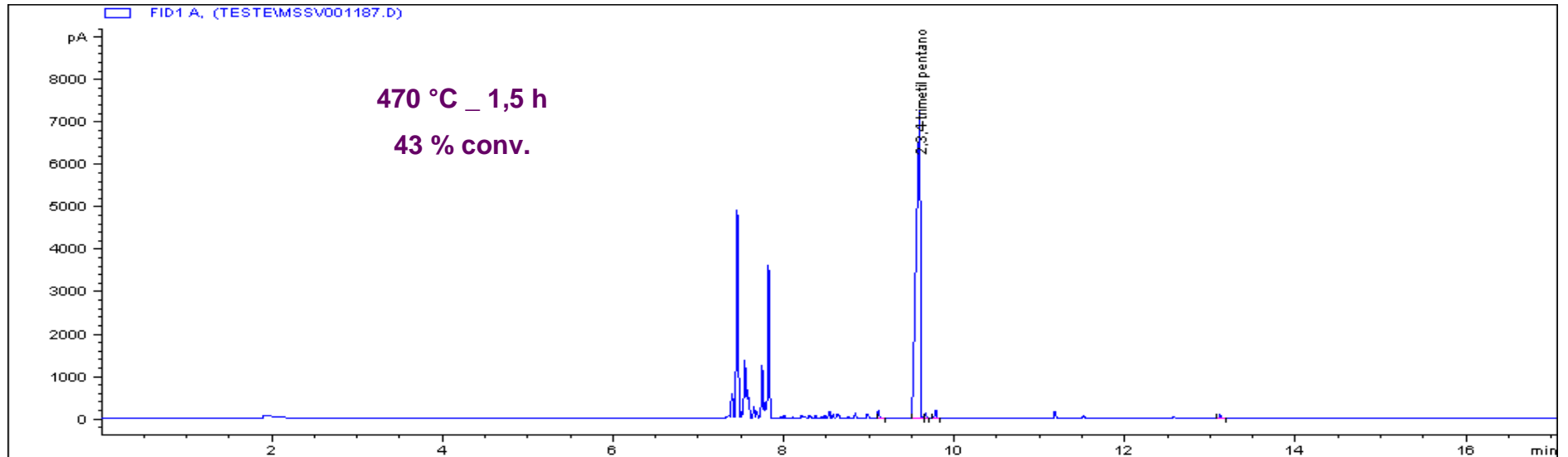


Figura 5-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 470°C por 1,5h.

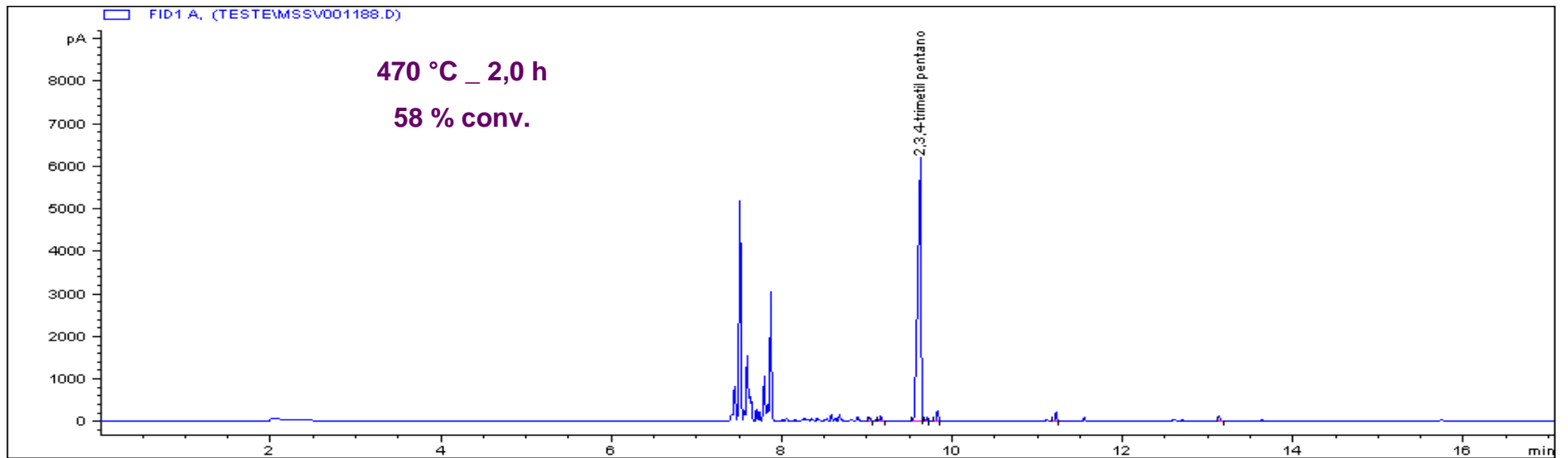


Figura 6-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 470°C por 2,0h.

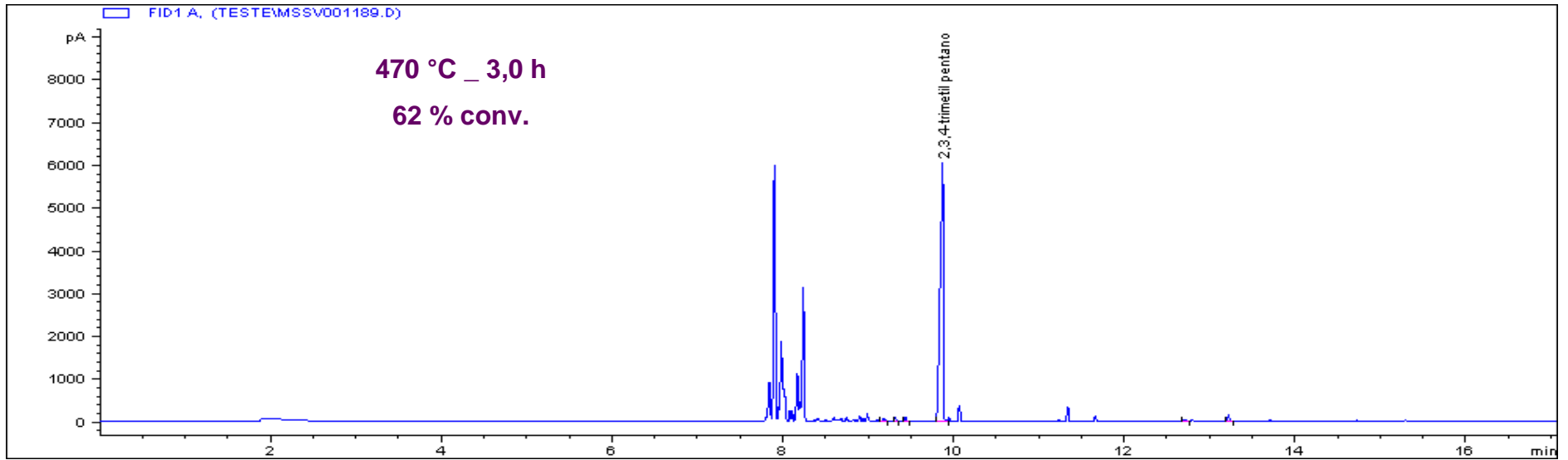


Figura 7-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 470°C por 3,0h.

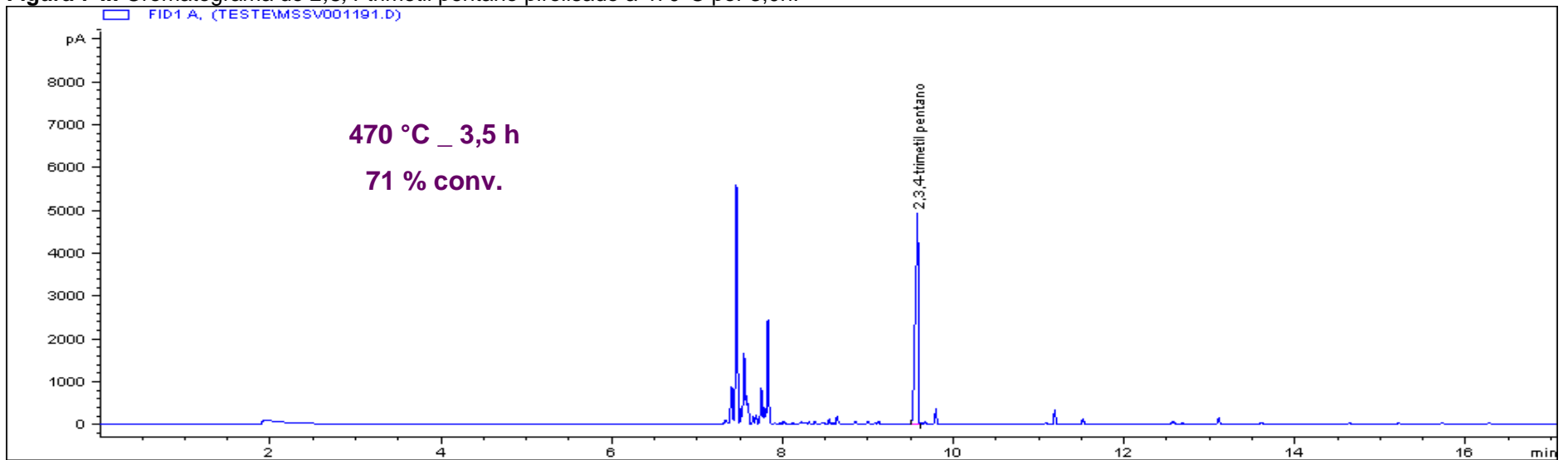


Figura 8-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 470°C por 3,5h.

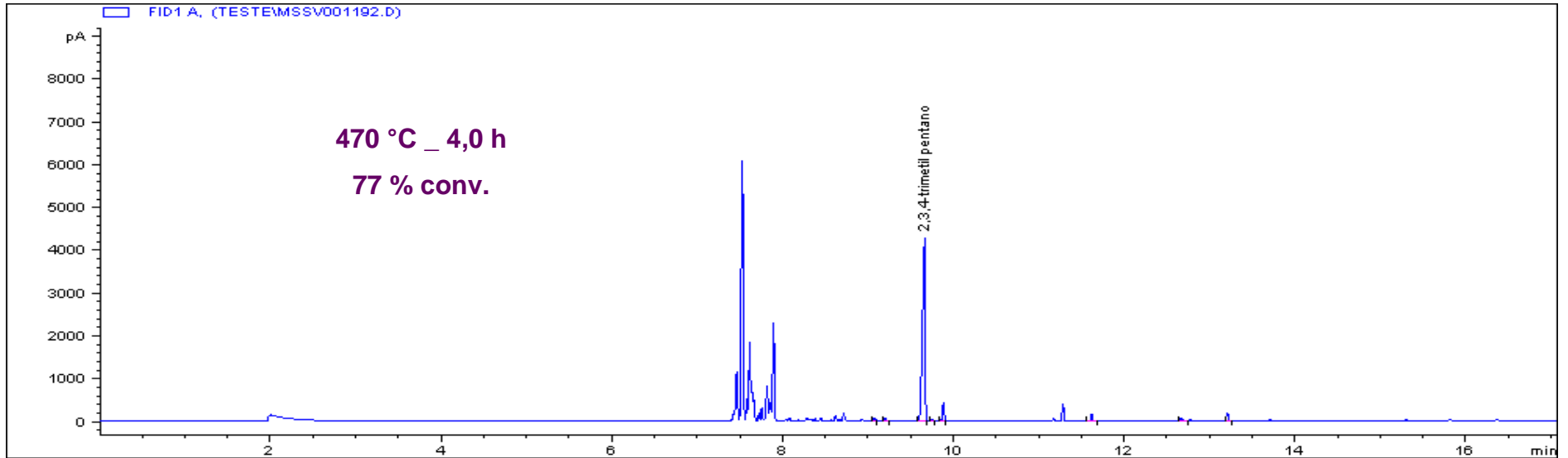


Figura 9-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 470°C por 4,0h.

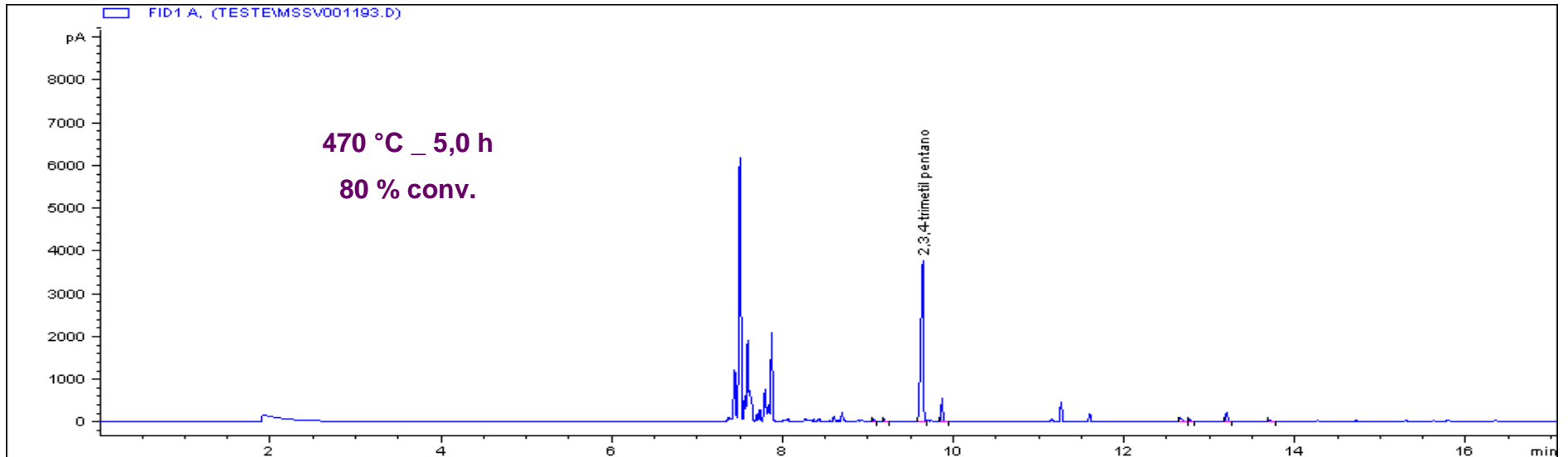


Figura 10-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 470°C por 5,0h.

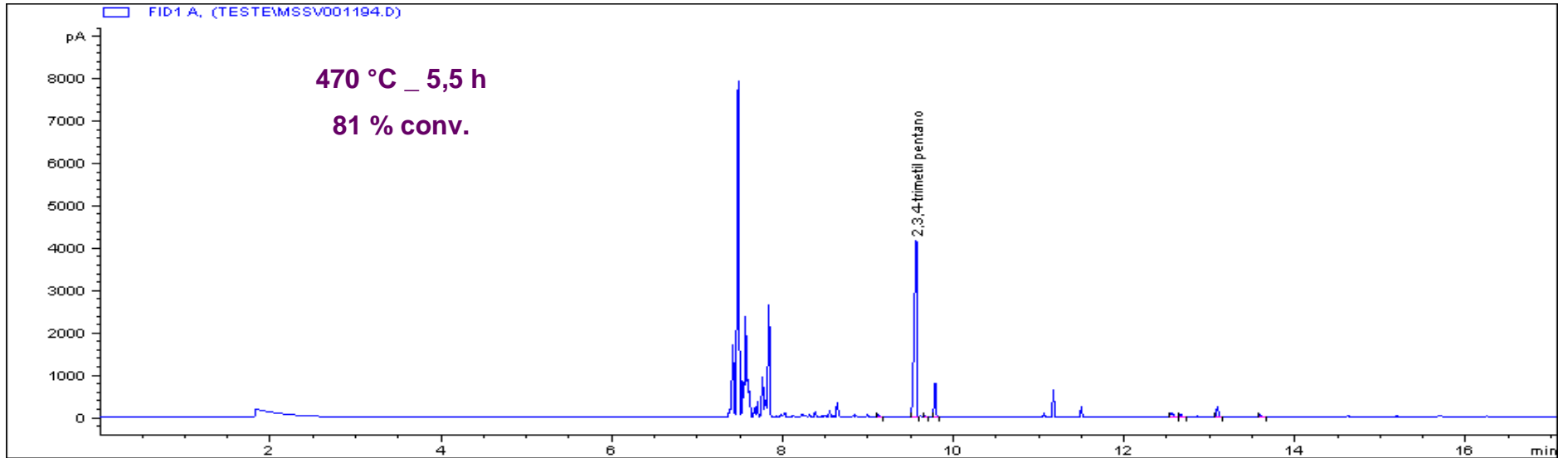


Figura 11-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 470°C por 5,5h.

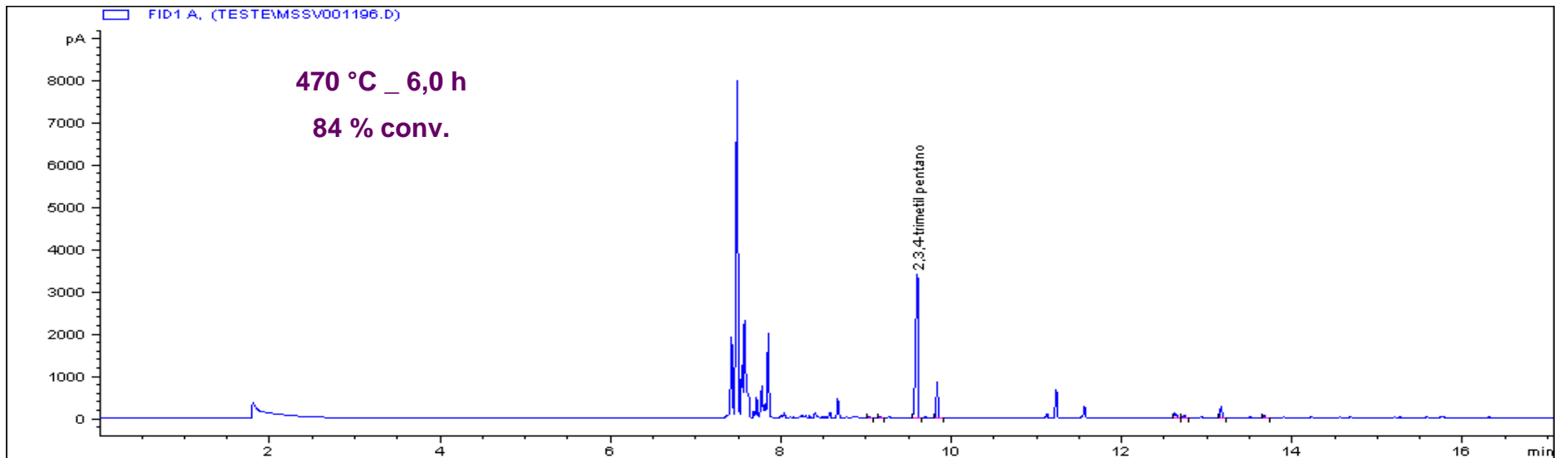


Figura 12-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 470°C por 6,0h.

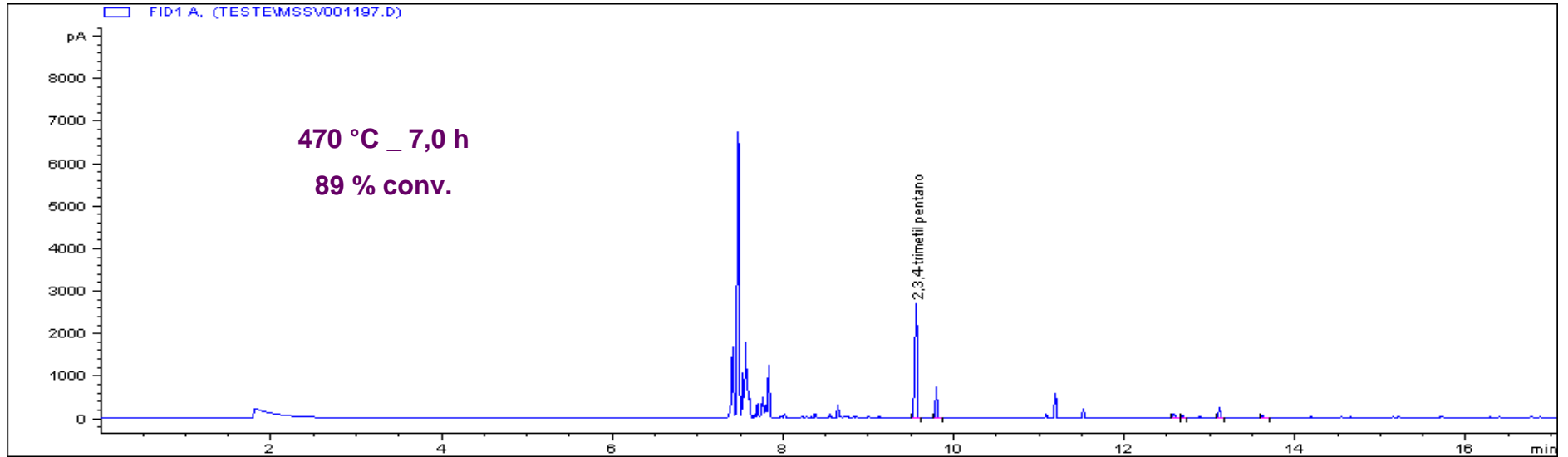


Figura 13-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 470°C por 7,0h.

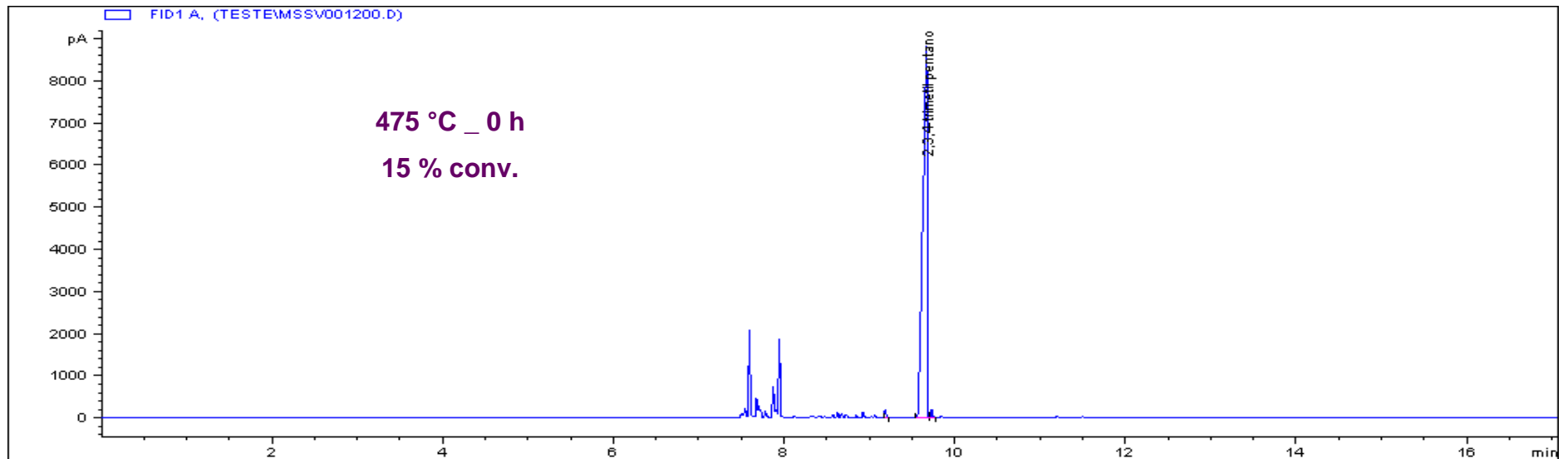


Figura 14-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 475°C por 0h.

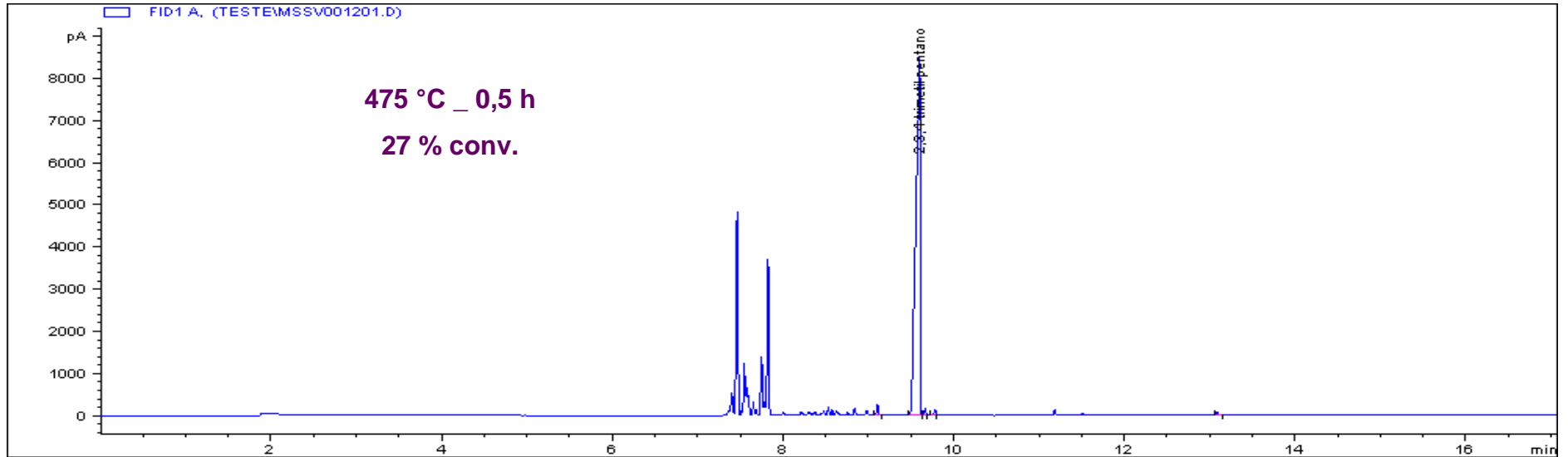


Figura 15-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 475°C por 0,5h.

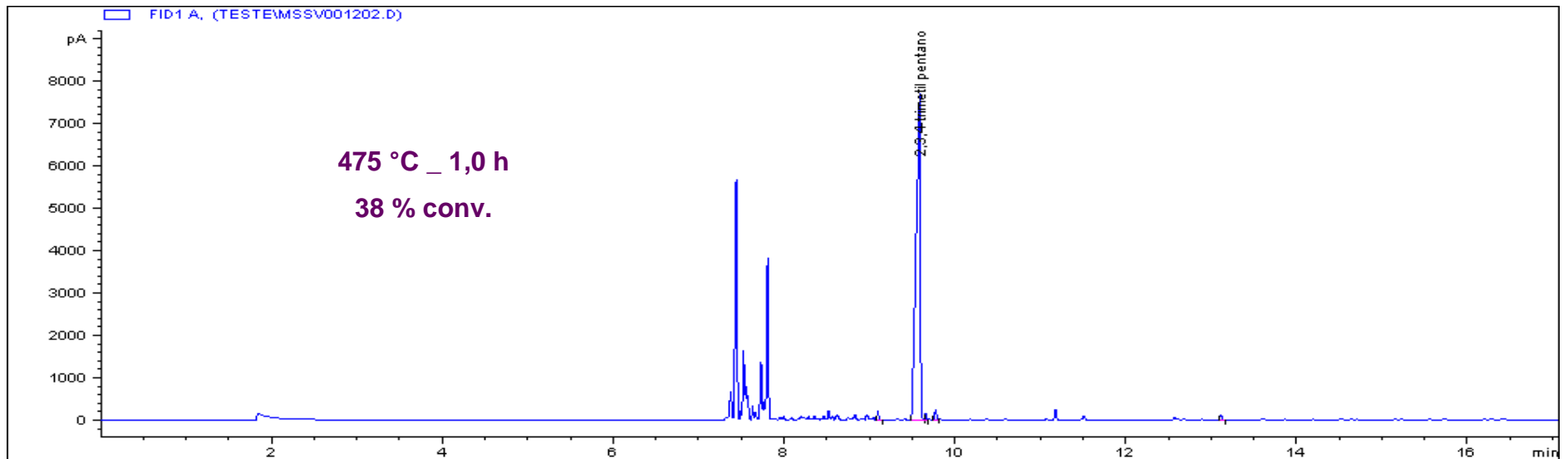


Figura 16-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 475°C por 1,0h.

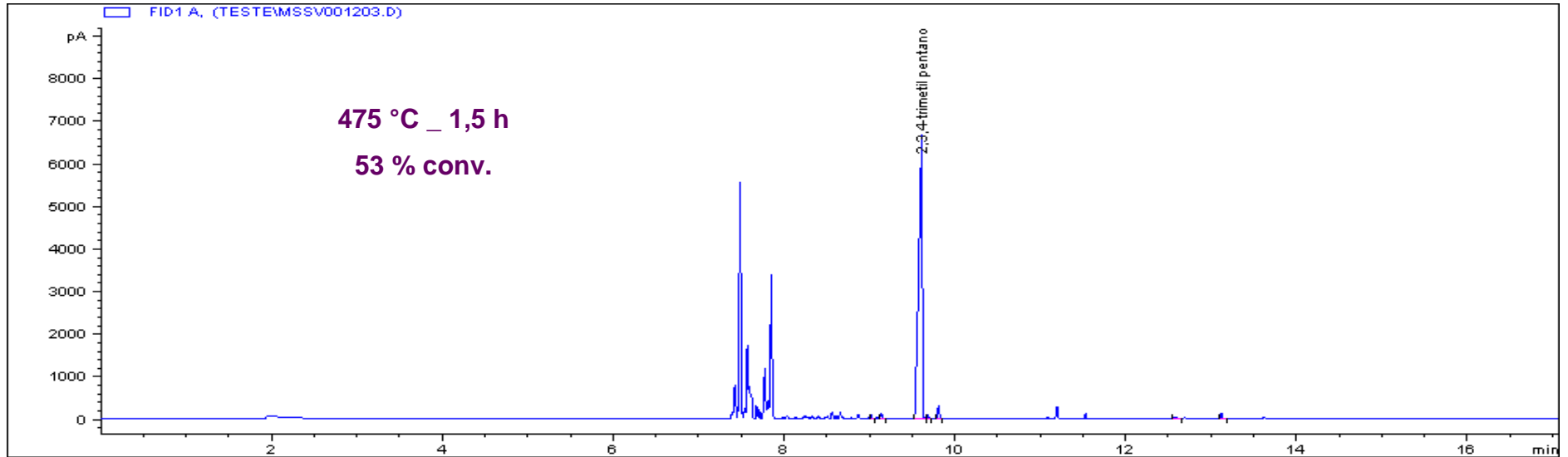


Figura 17-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 475°C por 1,5h.

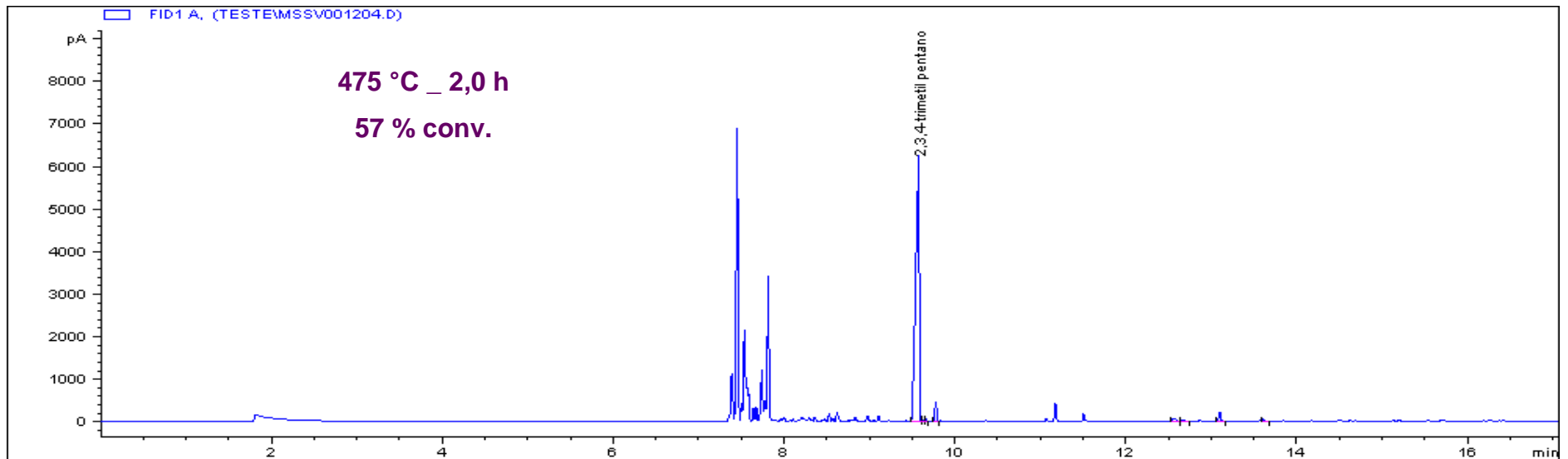


Figura 18-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 475°C por 2,0h.

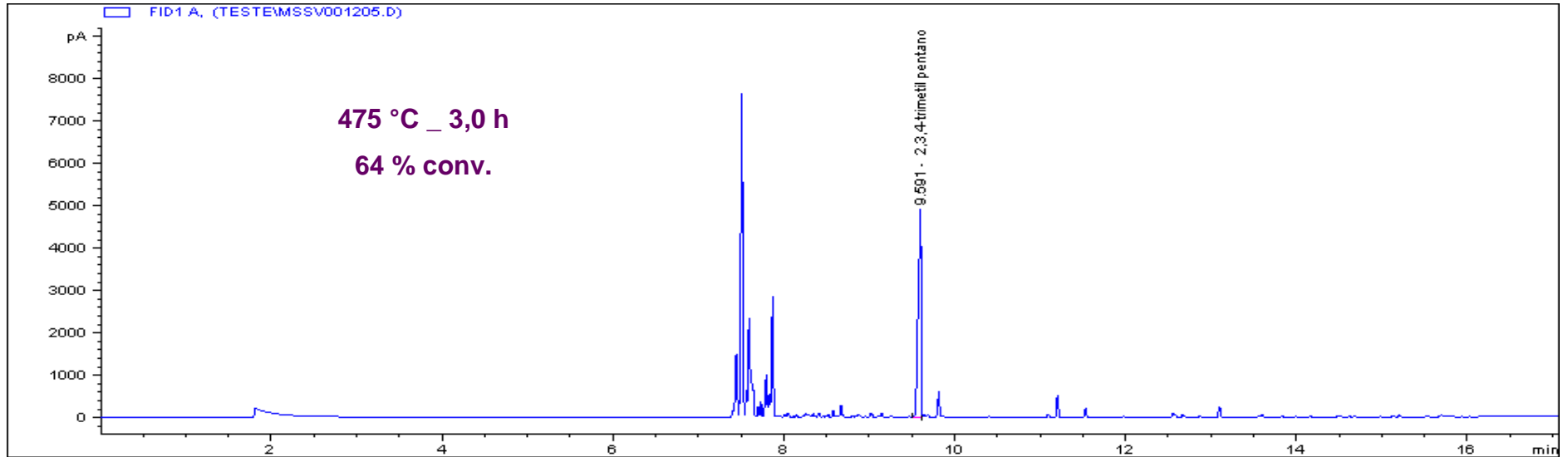


Figura 19-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 475°C por 3,0h.

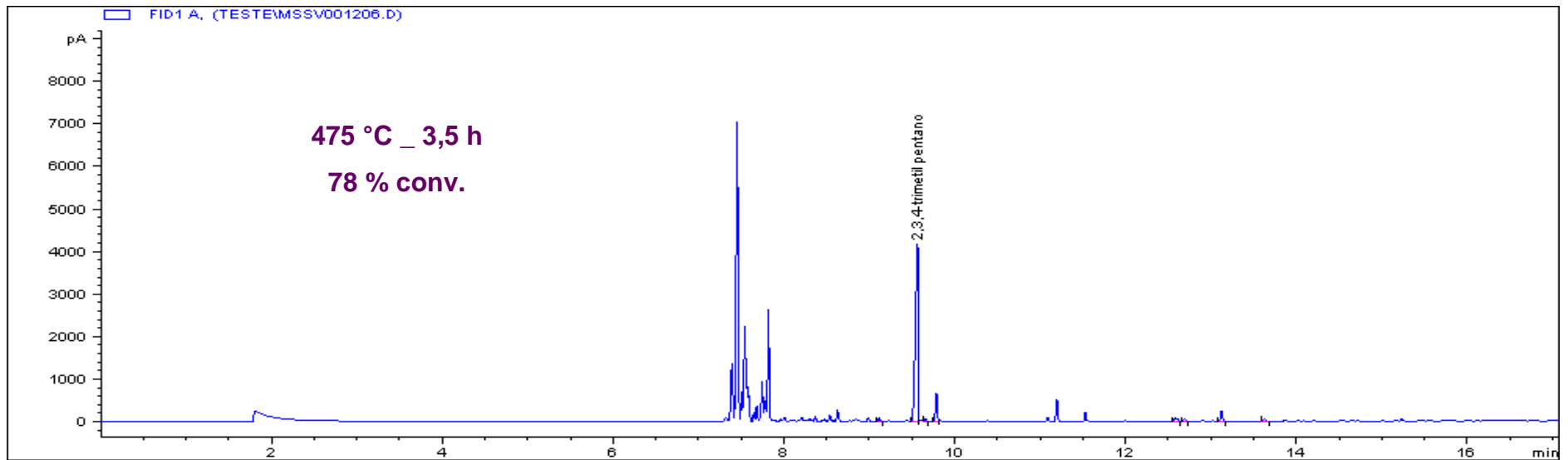


Figura 20-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 475°C por 3,5h.

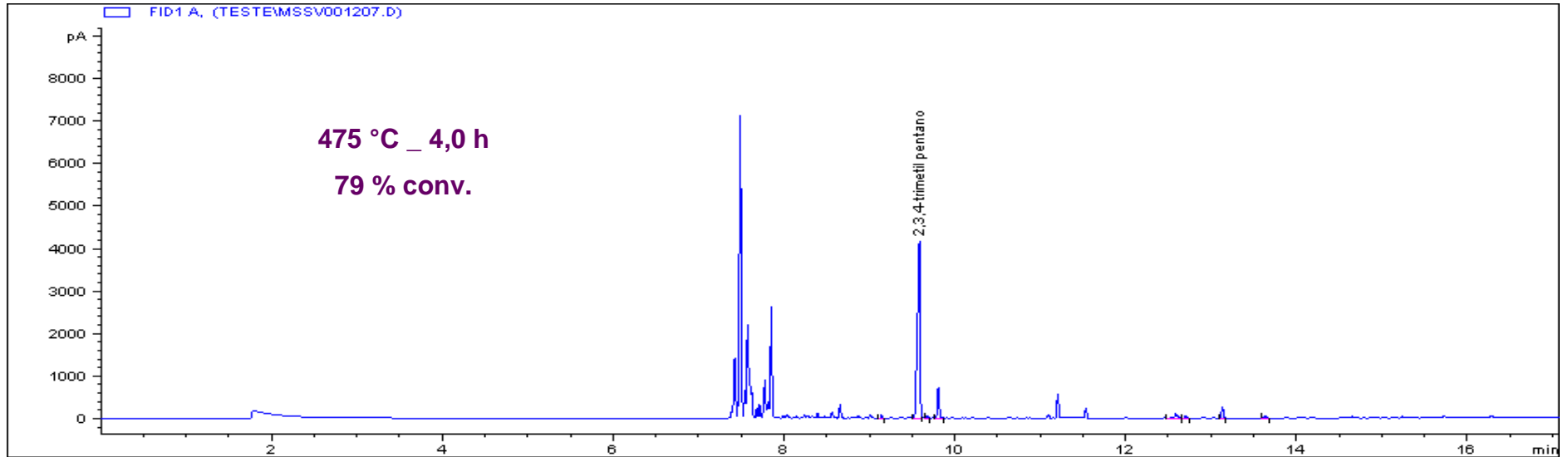


Figura 21-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 475°C por 4,0h.

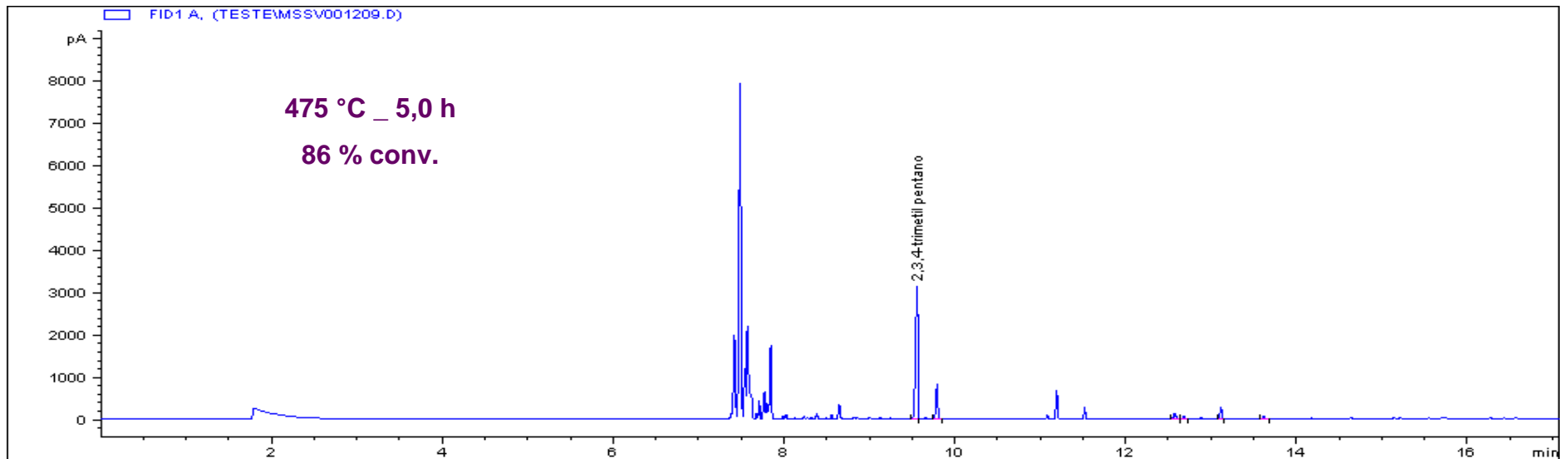


Figura 22-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 475°C por 5,0h.

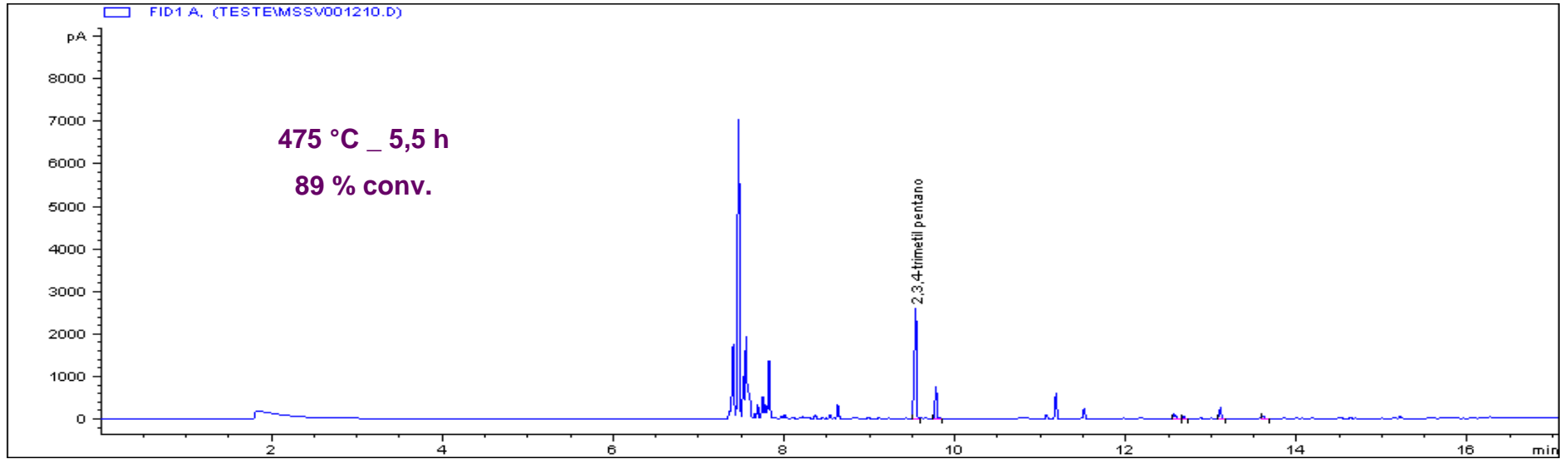


Figura 23-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 475°C por 5,5h.

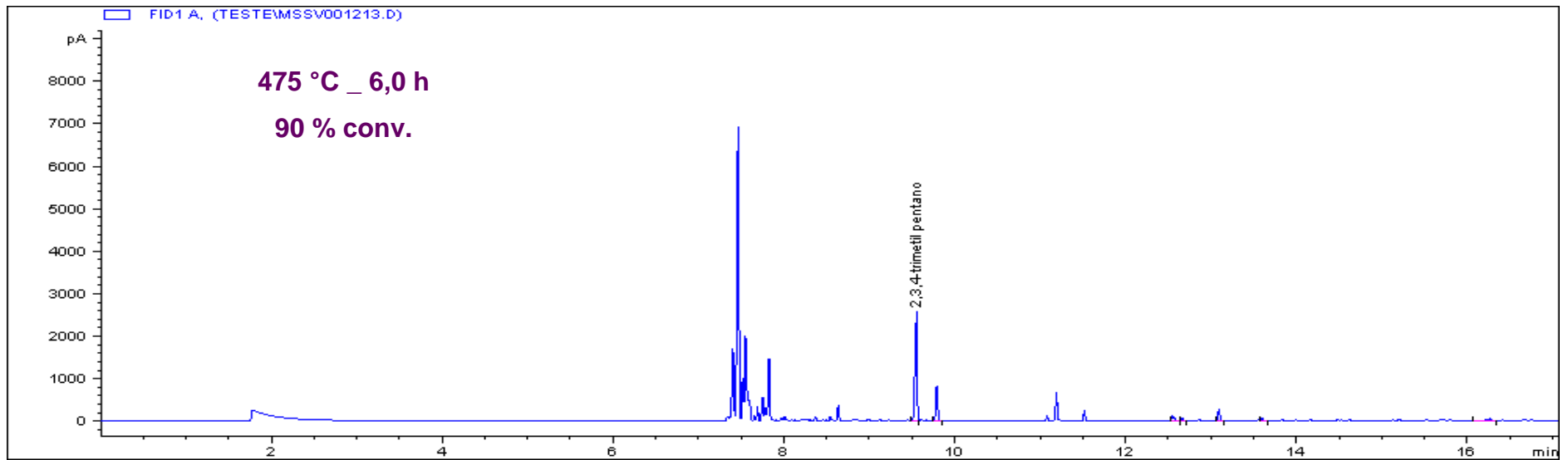


Figura 24-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 475°C por 6,0h.

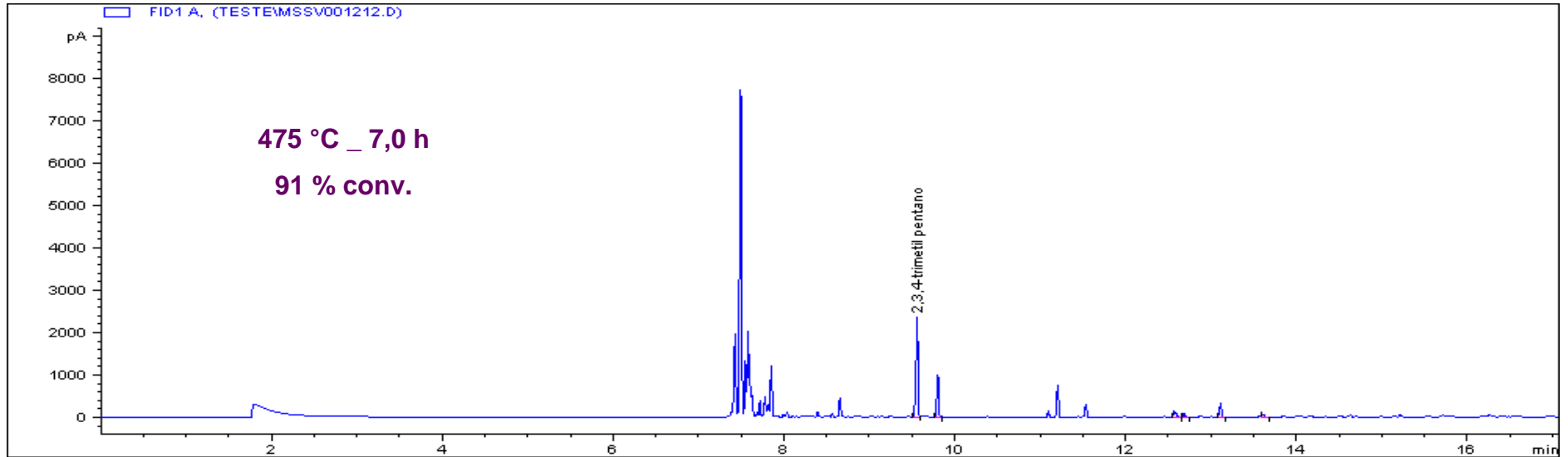


Figura 25-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 475°C por 7,0h.

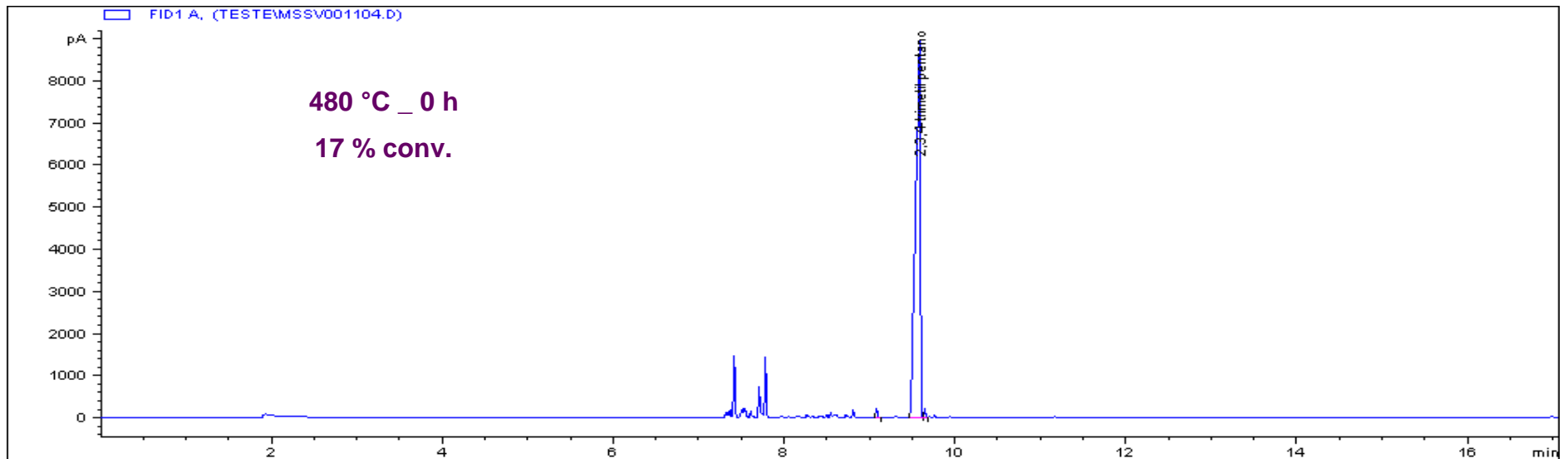


Figura 26-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 480°C por 0h.

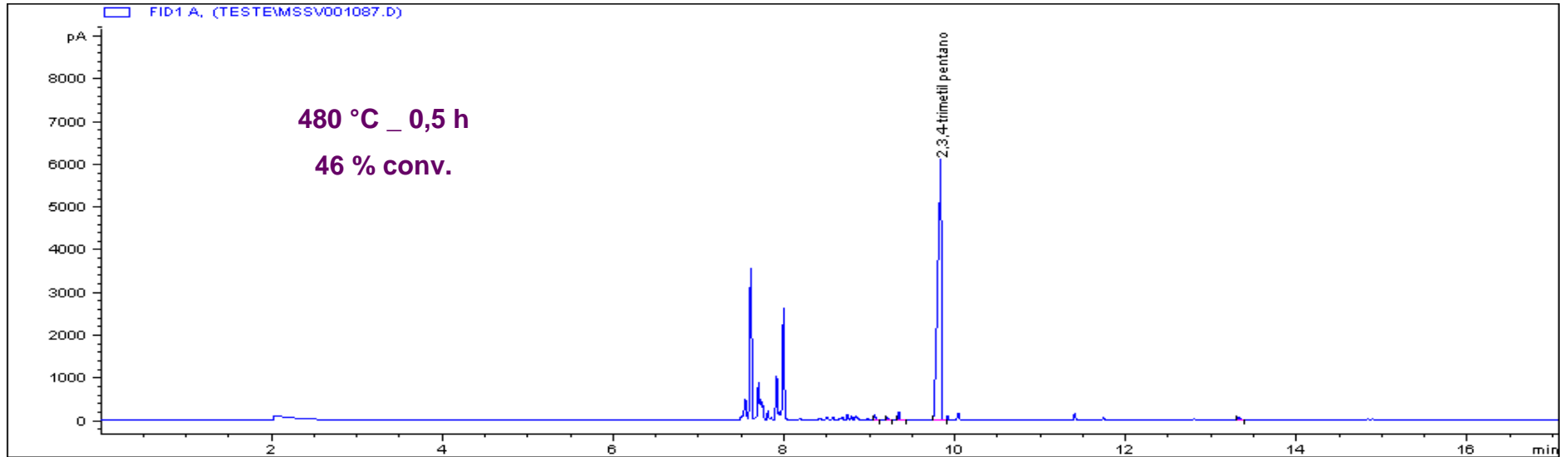


Figura 27-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 480°C por 0,5h.

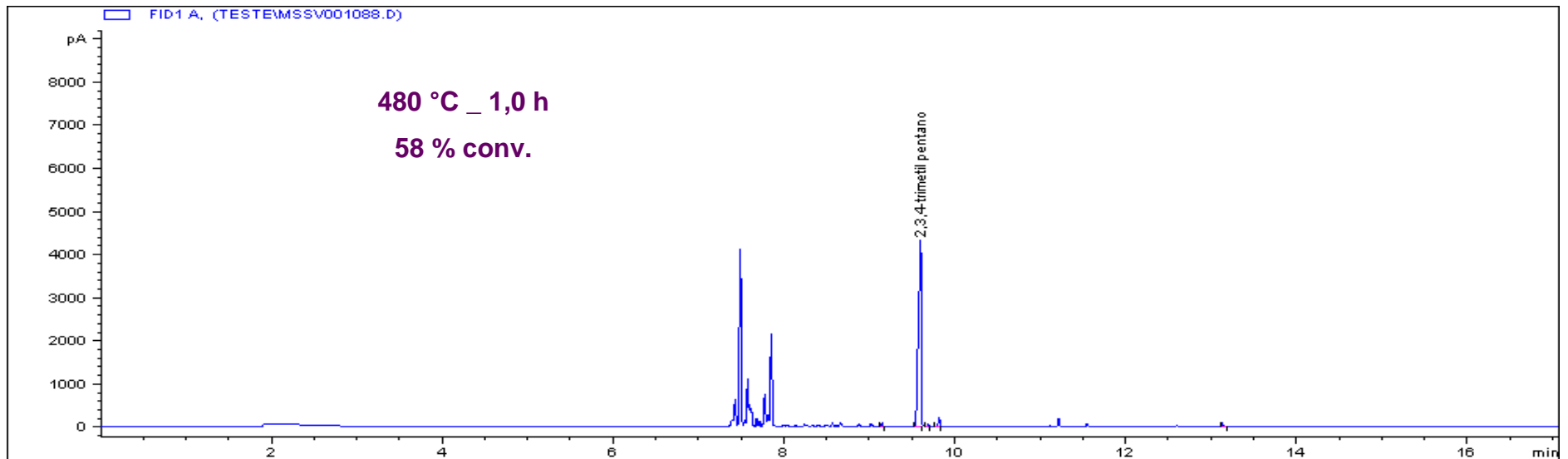


Figura 28-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 480°C por 1,0h.

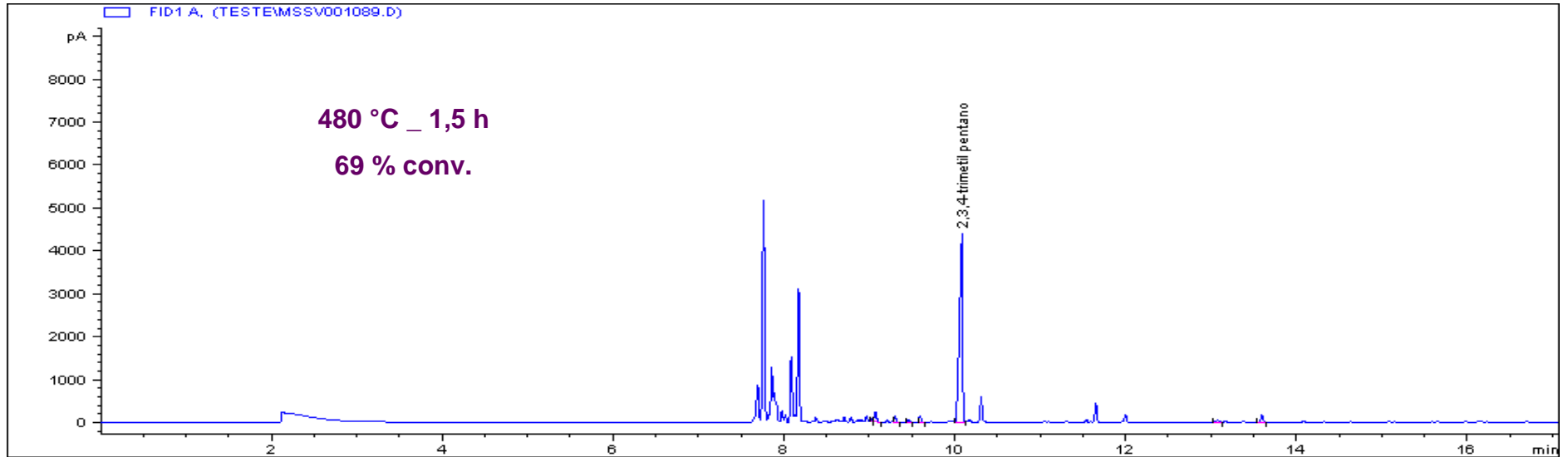


Figura 29-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 480°C por 1,5h.

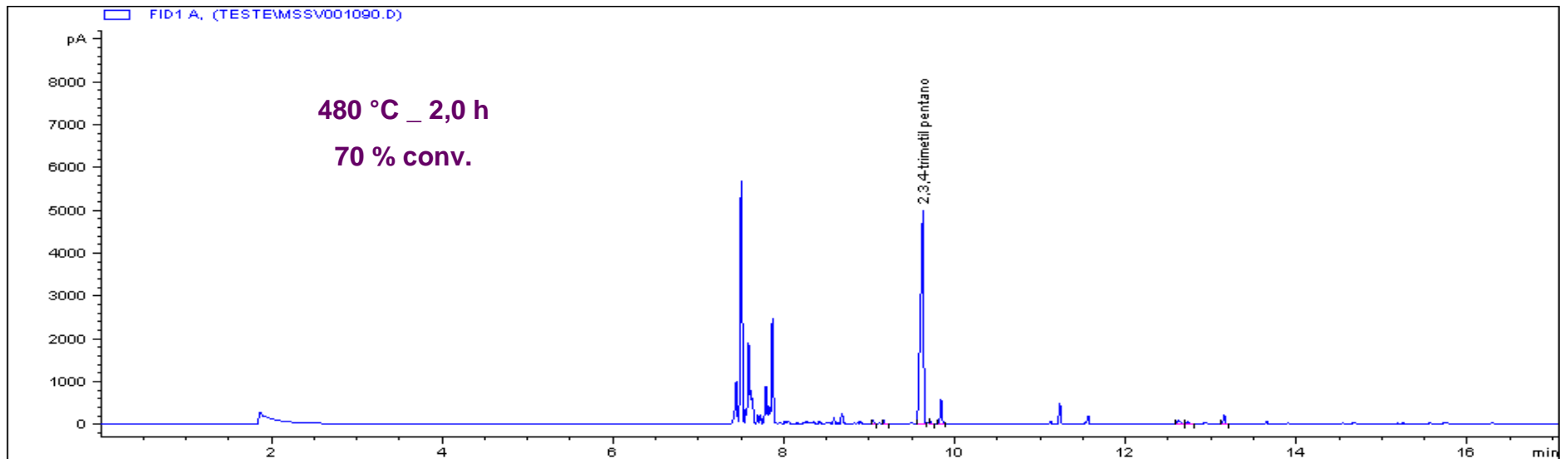


Figura 30-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 480°C por 2,0h.

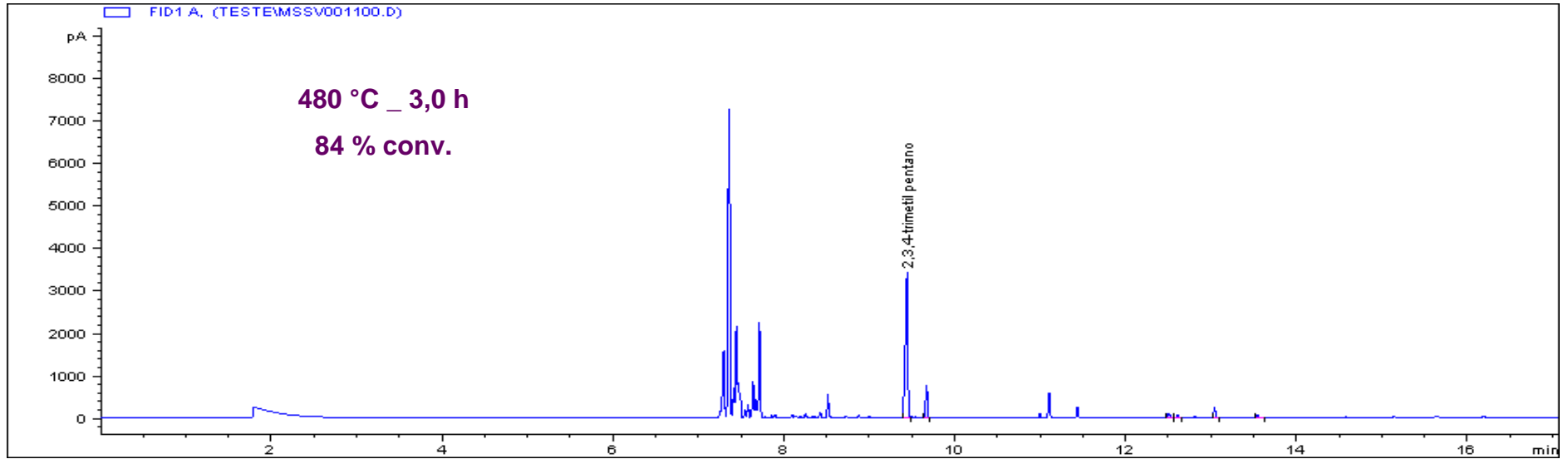


Figura 31-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 480°C por 3,0h.

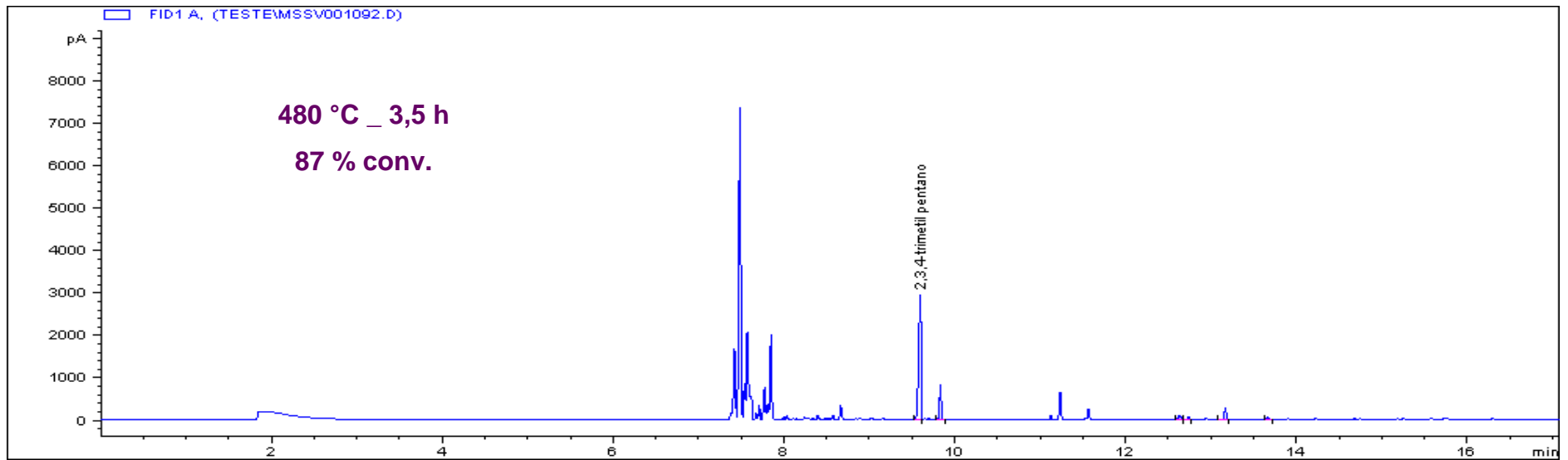


Figura 32-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 480°C por 3,5h.

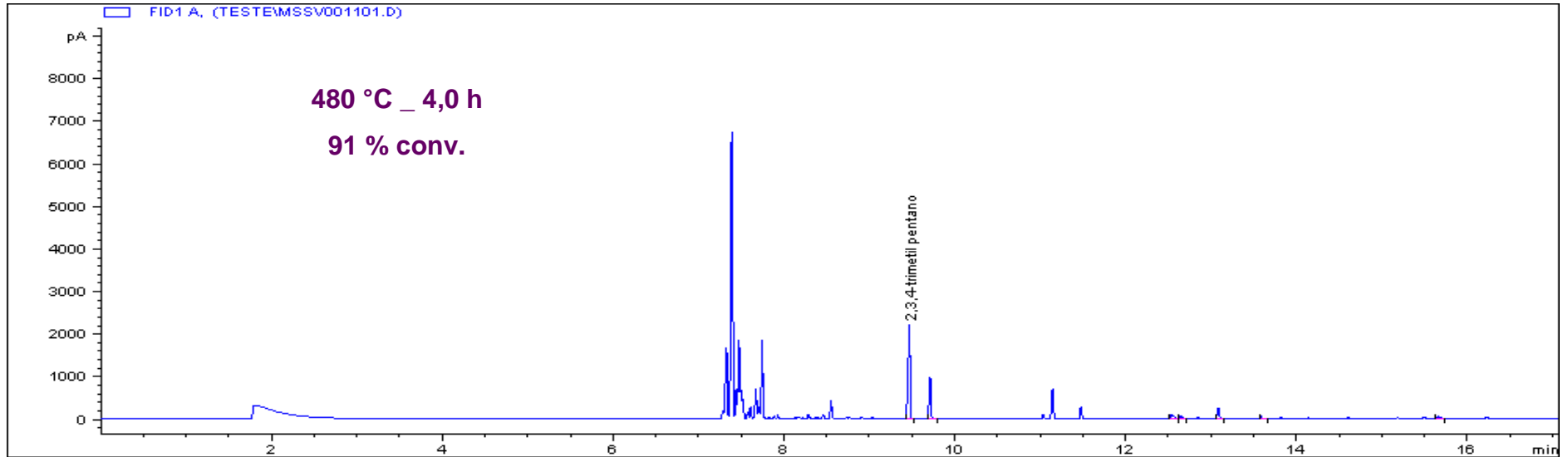


Figura 33-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 480°C por 4,0h.

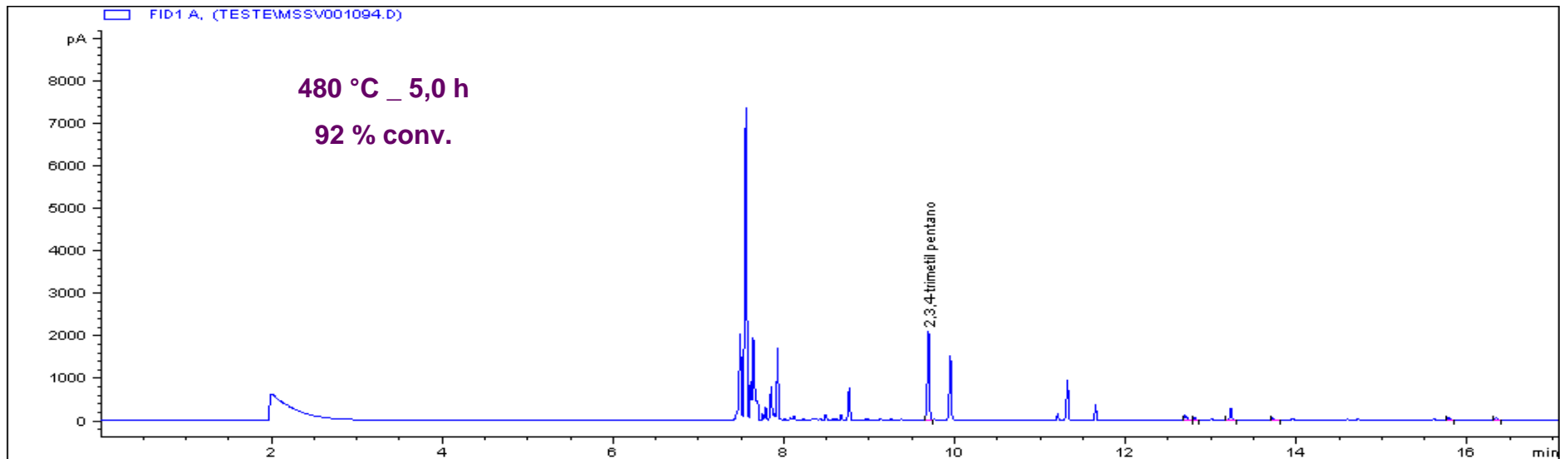


Figura 34-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 480°C por 5,0h.

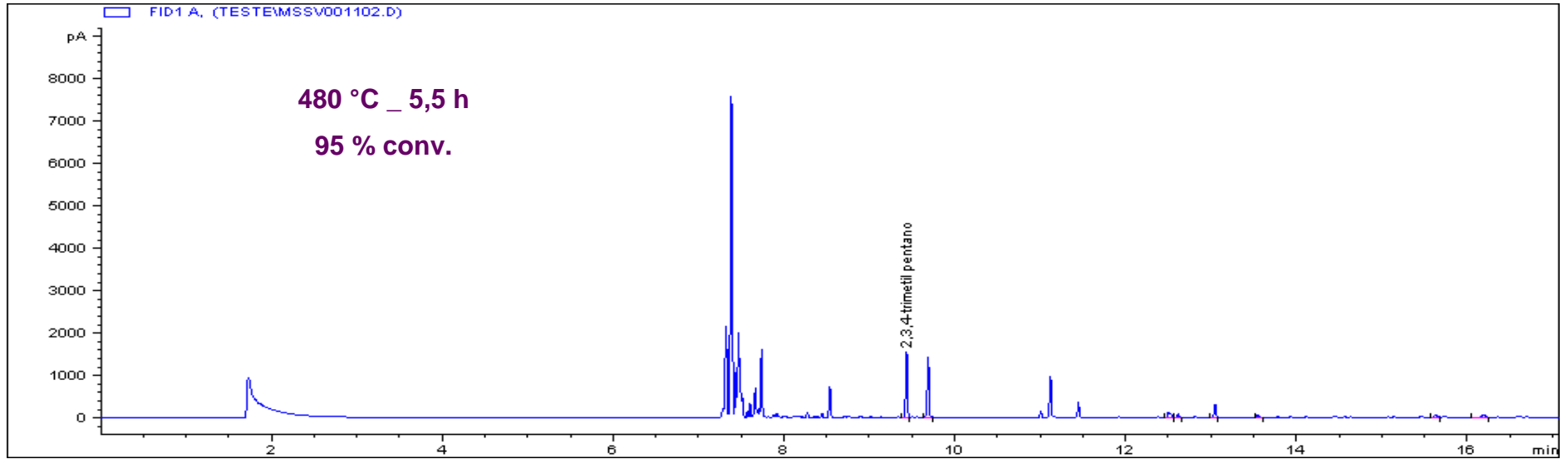


Figura 35-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 480°C por 5,5h.

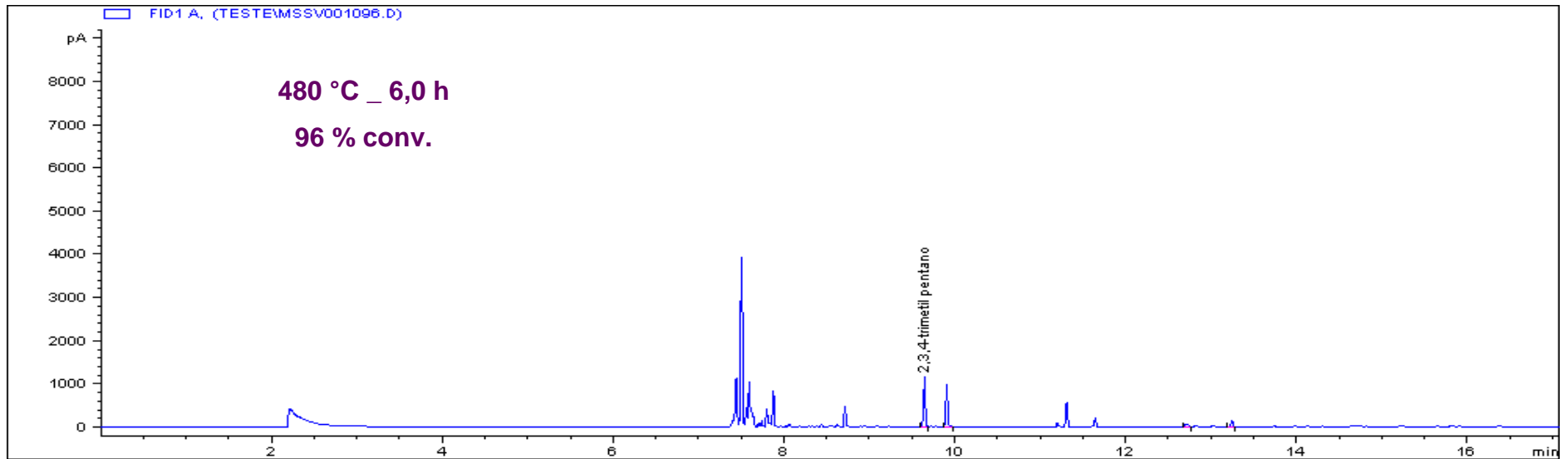


Figura 36-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 480°C por 6,0h.

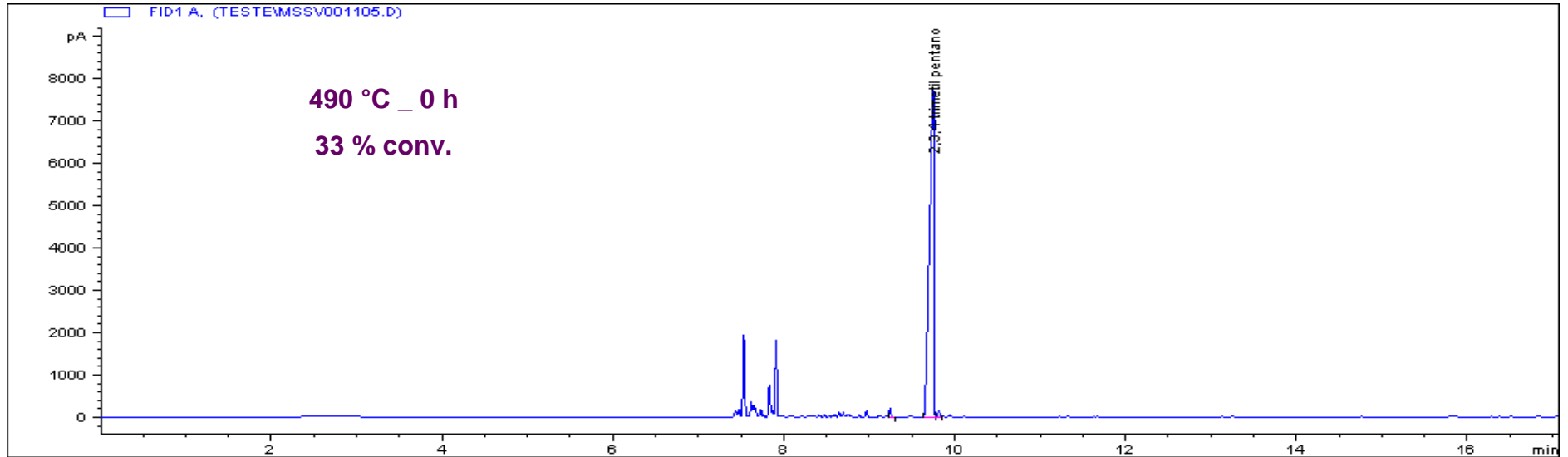


Figura 37-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 490°C por 0h.

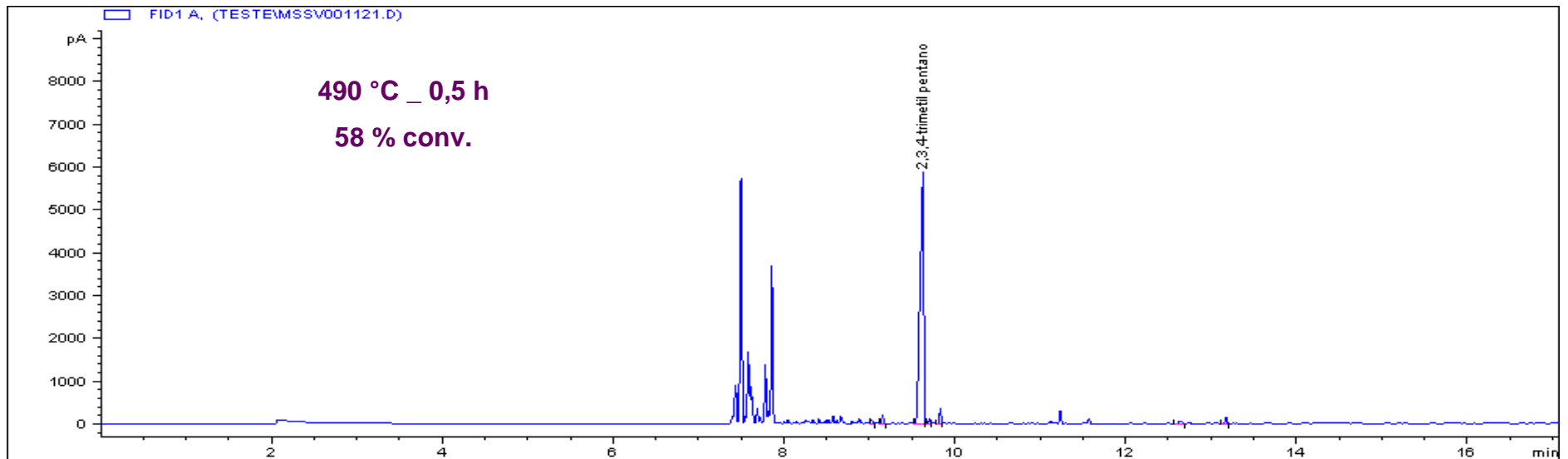


Figura 38-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 490°C por 0,5h.

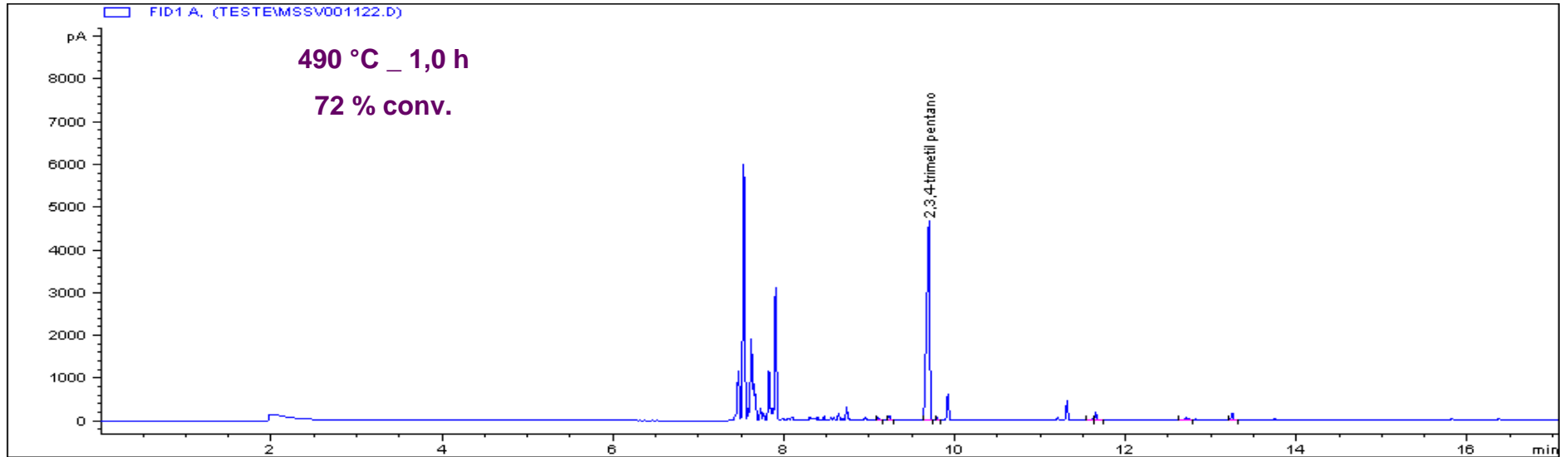


Figura 39-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 490°C por 1,0h.

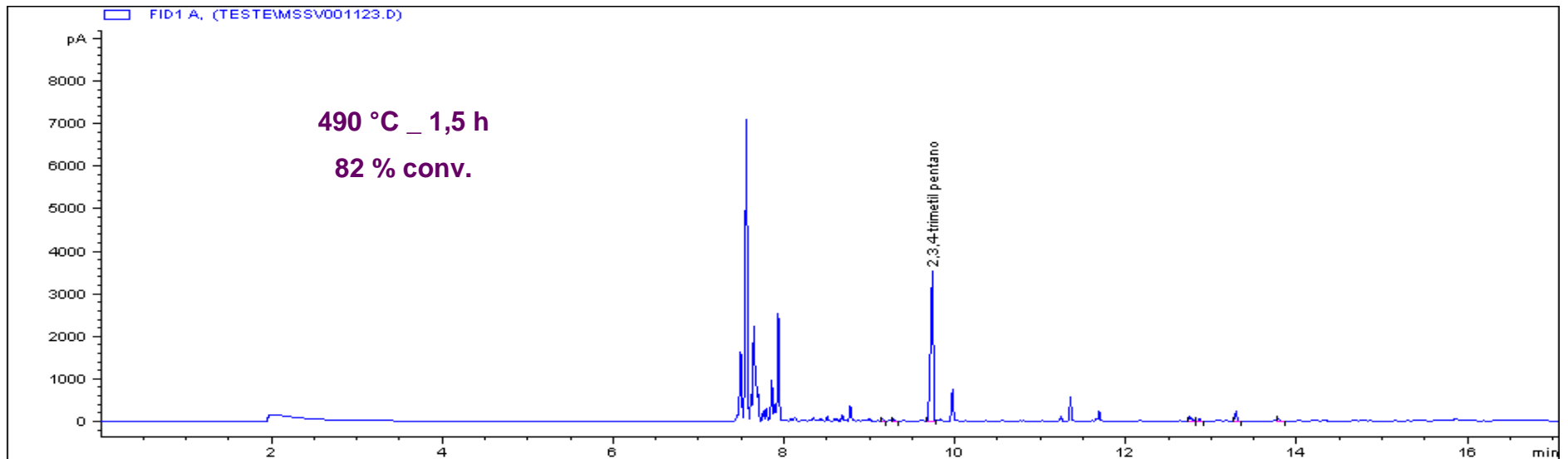


Figura 40-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 490°C por 1,5h.

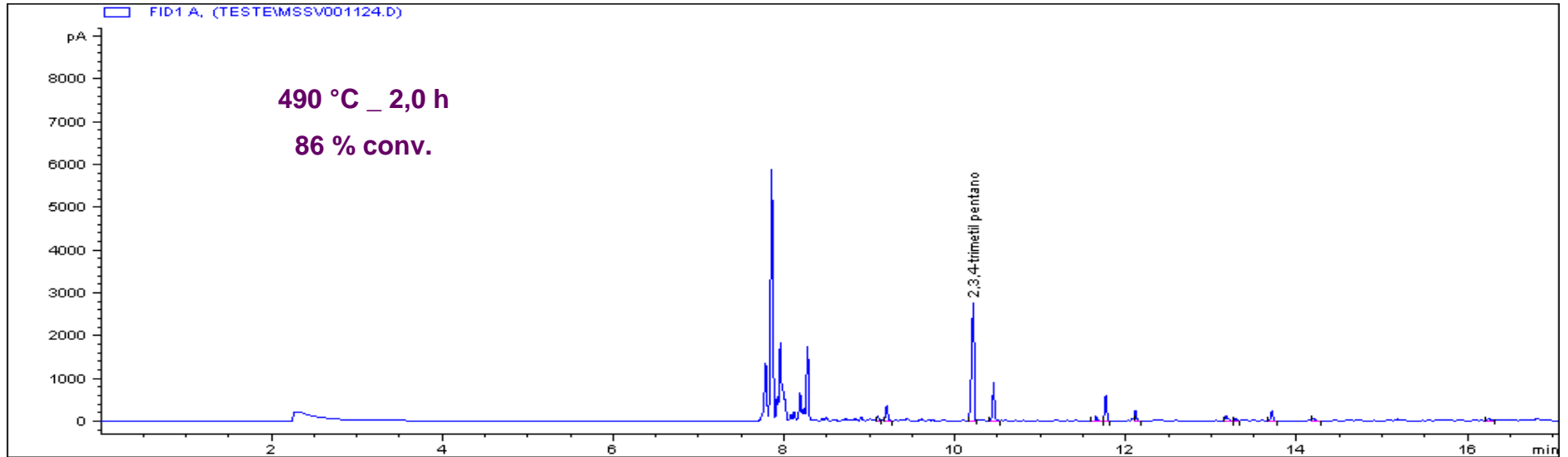


Figura 41-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 490°C por 2,0h.

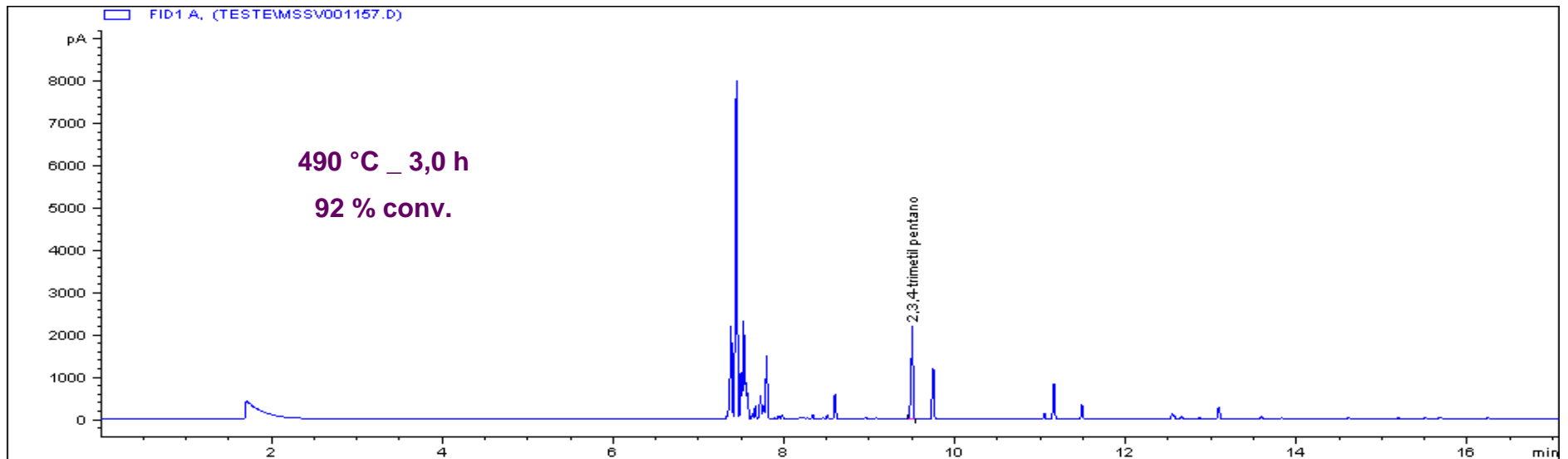


Figura 42-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 490°C por 3,0h.

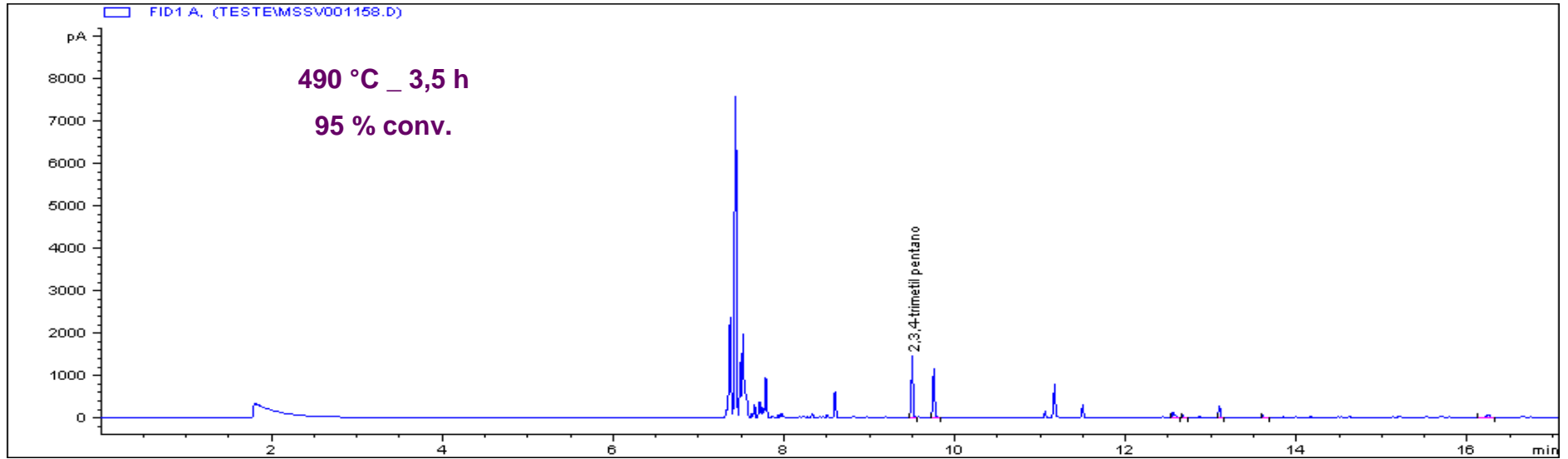


Figura 43-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 490°C por 3,5h.

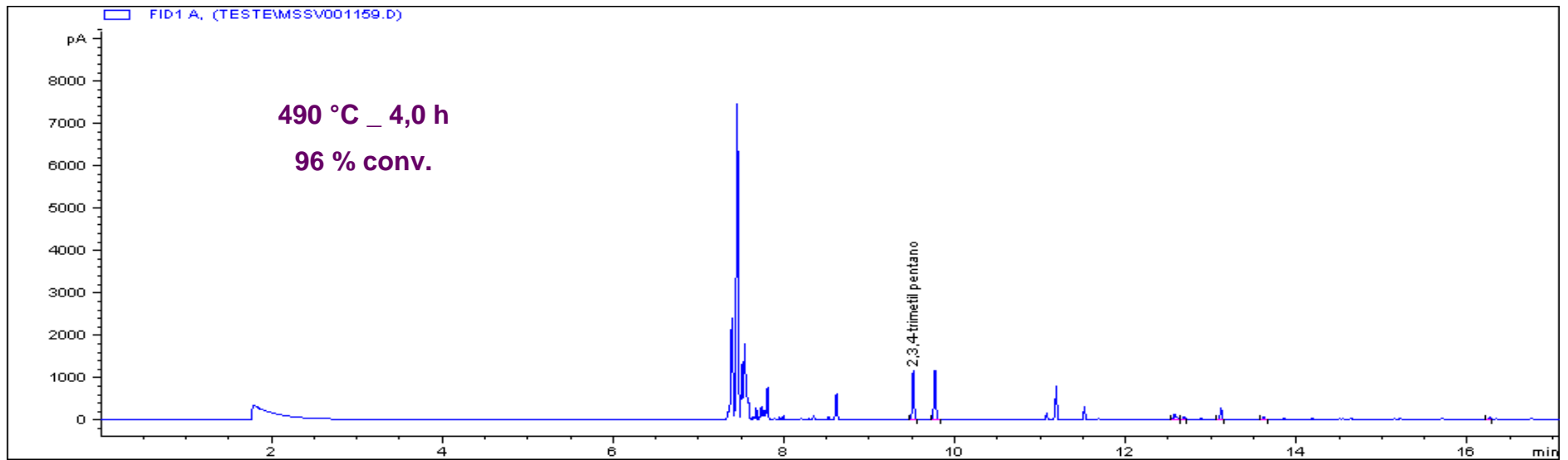


Figura 44-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 490°C por 4,0h.

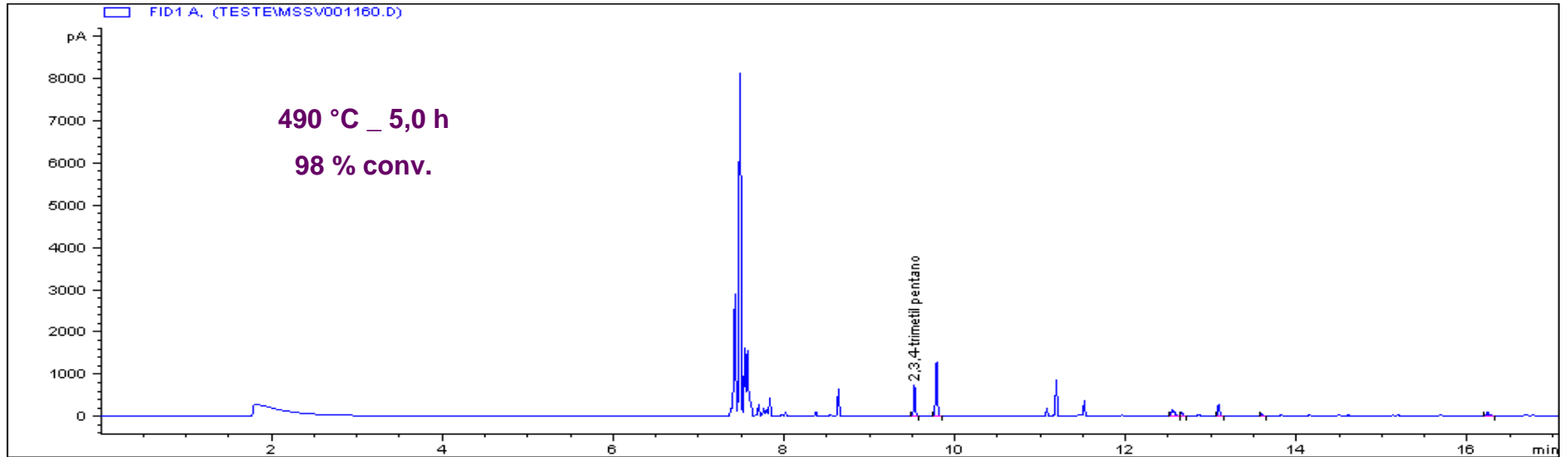


Figura 45-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 490°C por 5,0h.

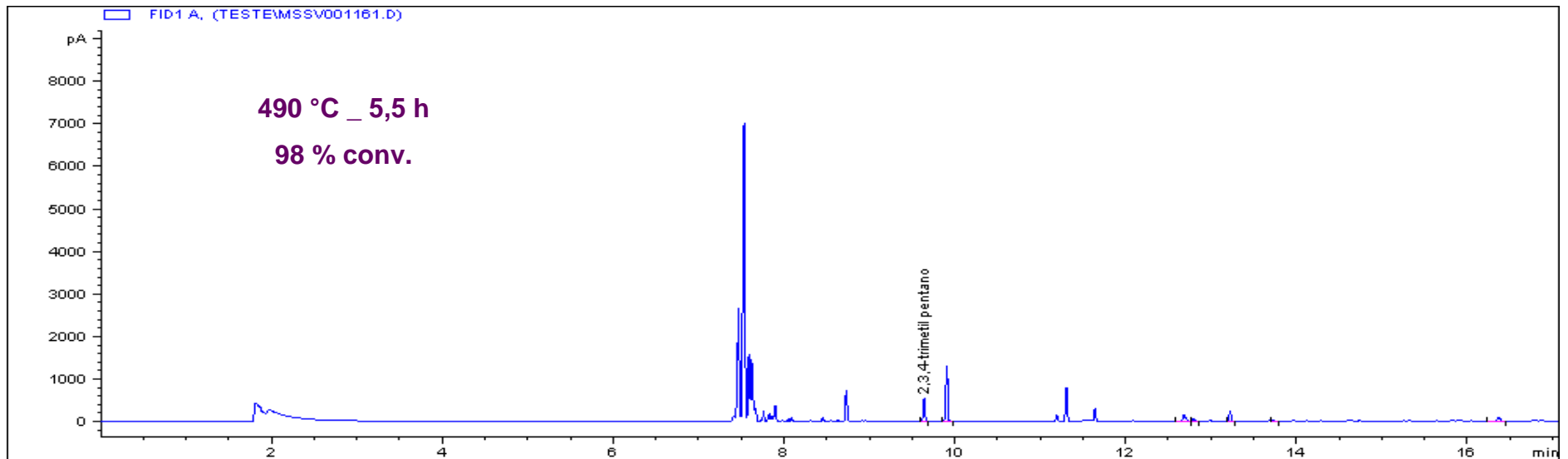


Figura 46-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 490°C por 5,5h.

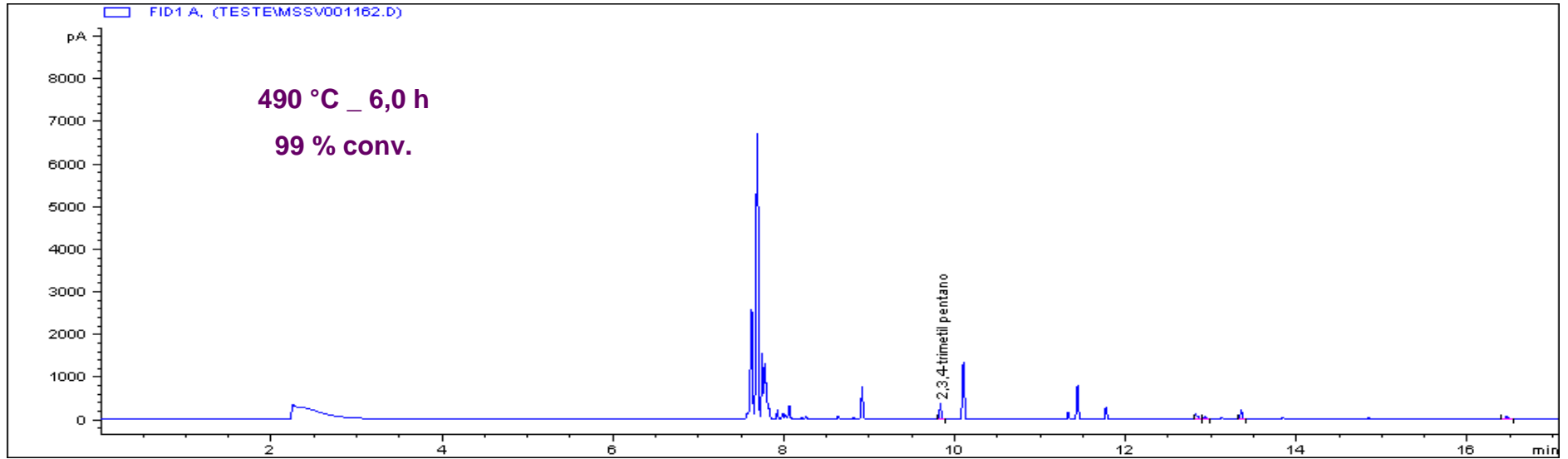


Figura 47-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 490°C por 6,0h.

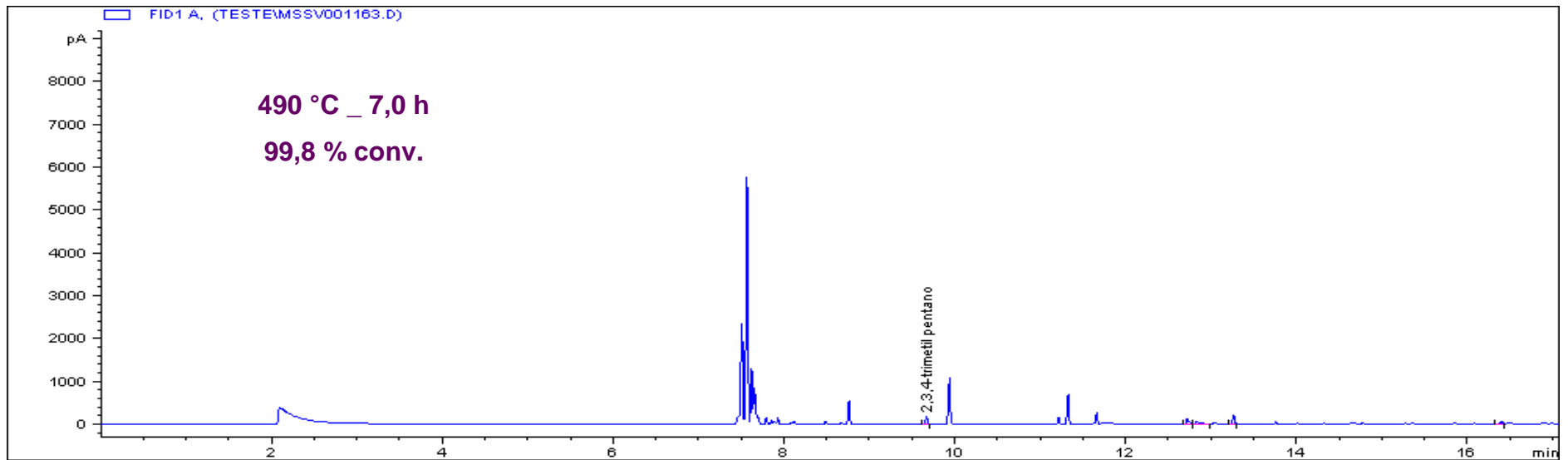


Figura 48-II: Cromatograma do 2,3,4-trimetil pentano pirolisado a 490°C por 7,0h.

ANEXO III

RESULTADOS DO MSSV-GC-FID PARA O *ETIL-CICLOHEXANO*

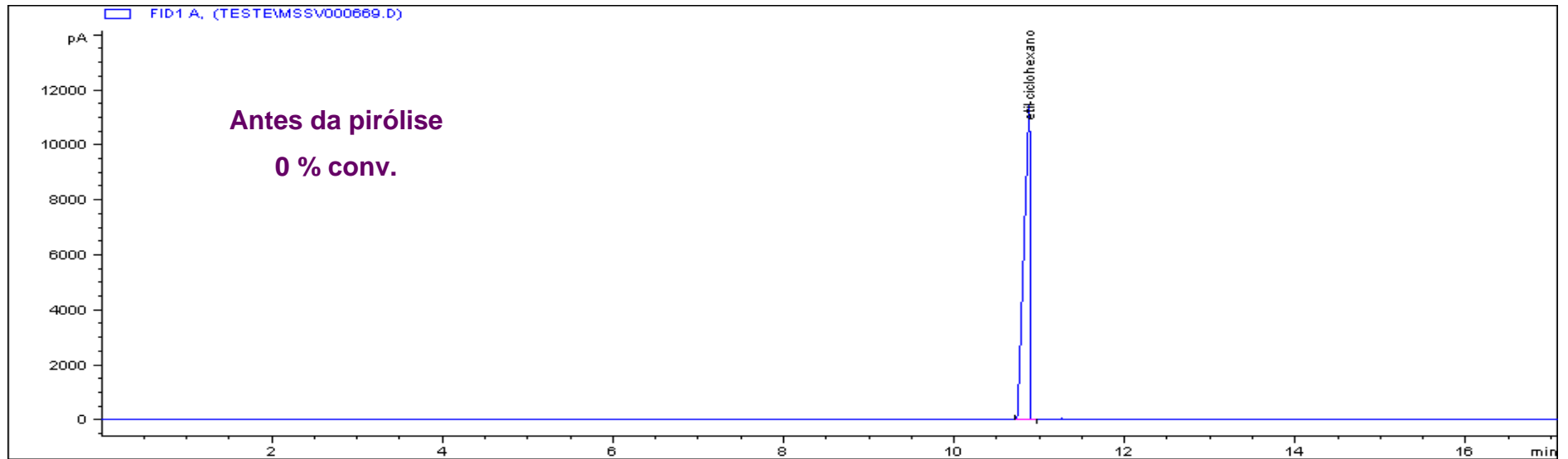


Figura 1-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano sem pirolisar.

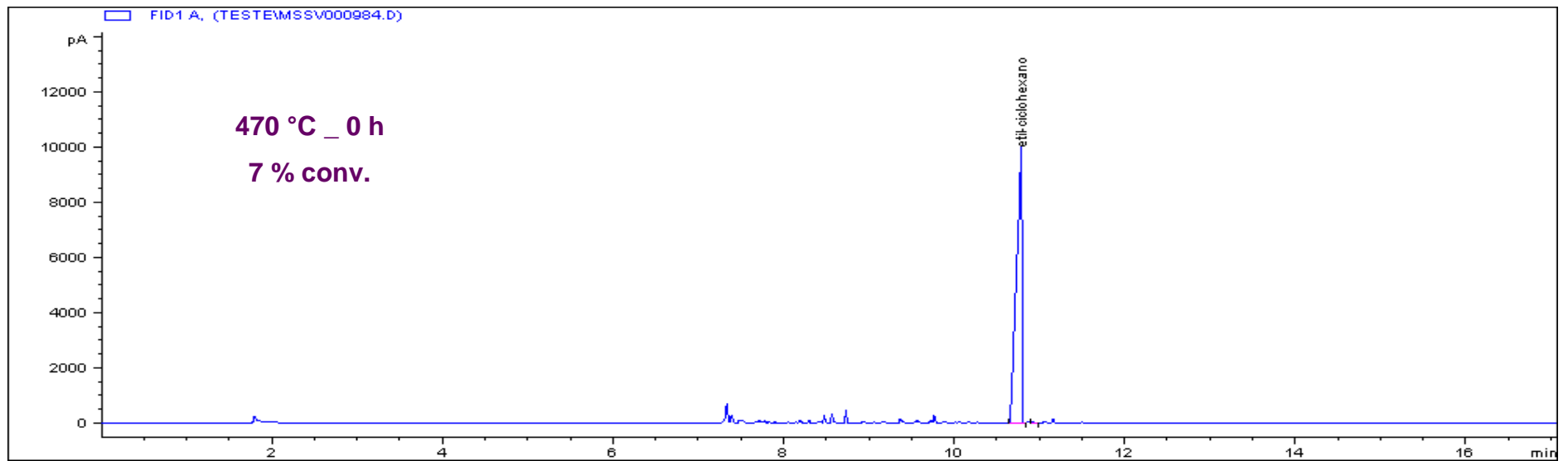


Figura 2-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 470°C por 0h.

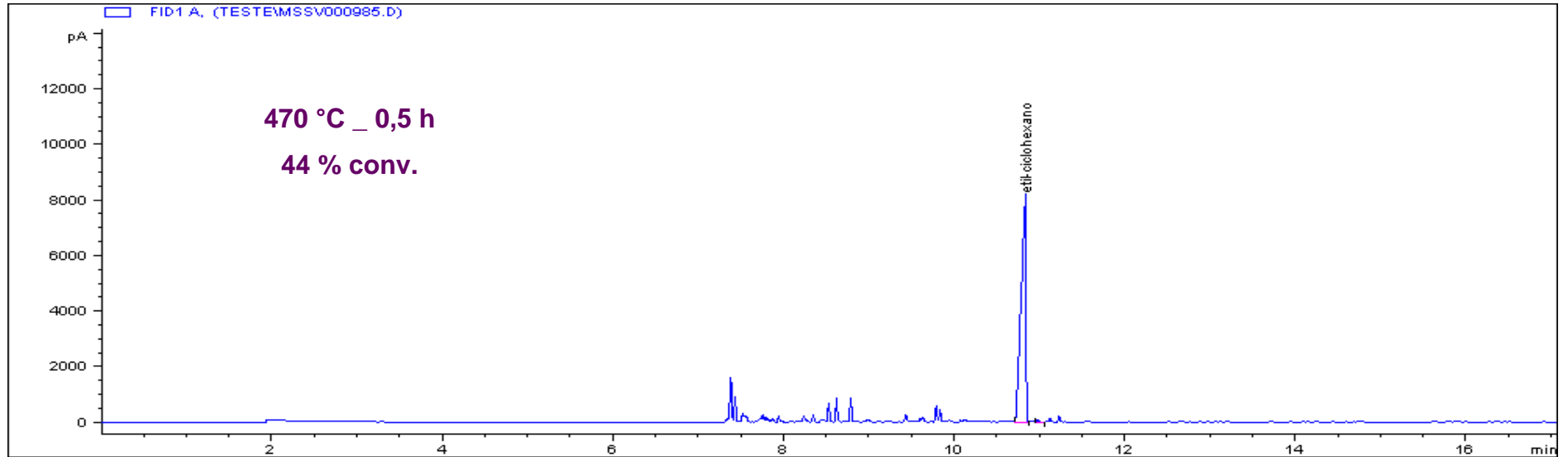


Figura 3-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 470°C por 0,5h.

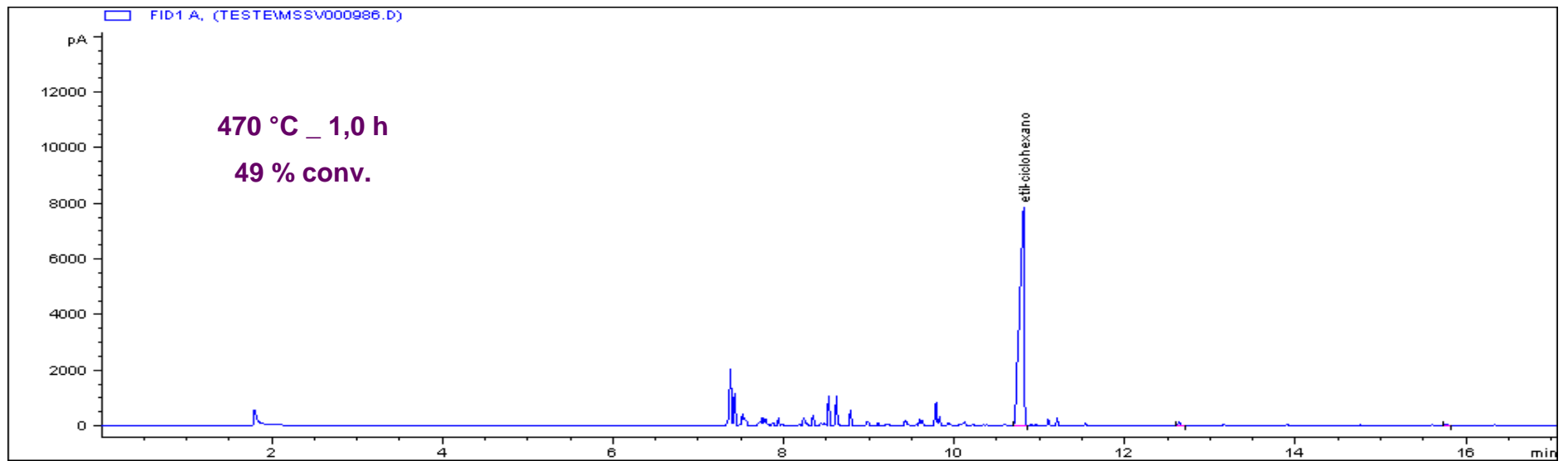


Figura 4-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 470°C por 1h.

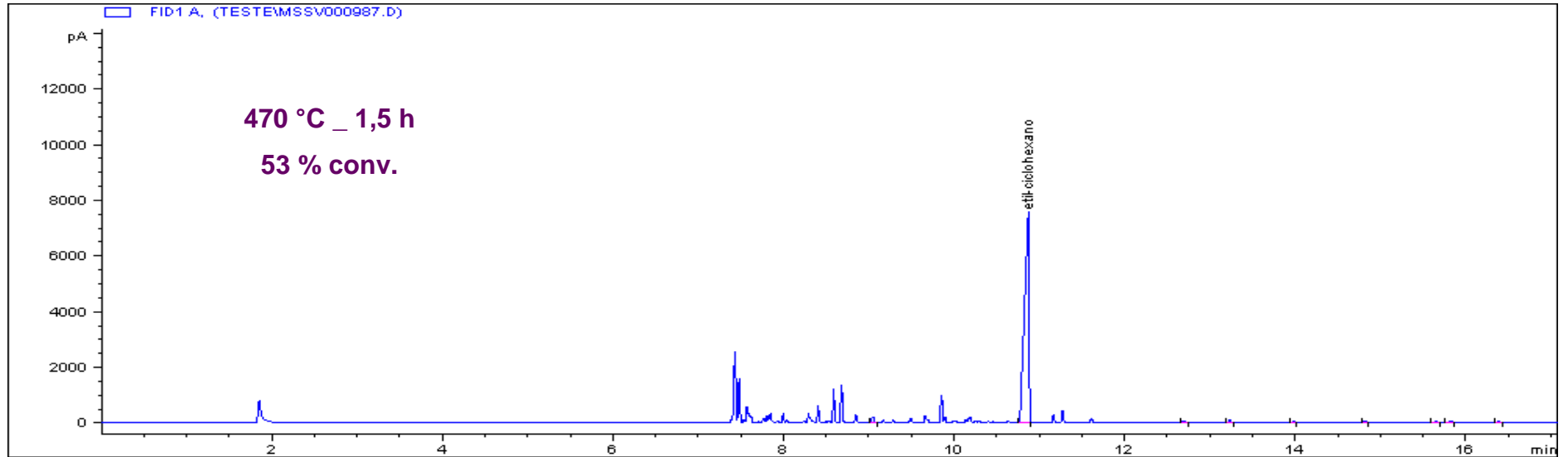


Figura 5-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 470°C por 1,5h.

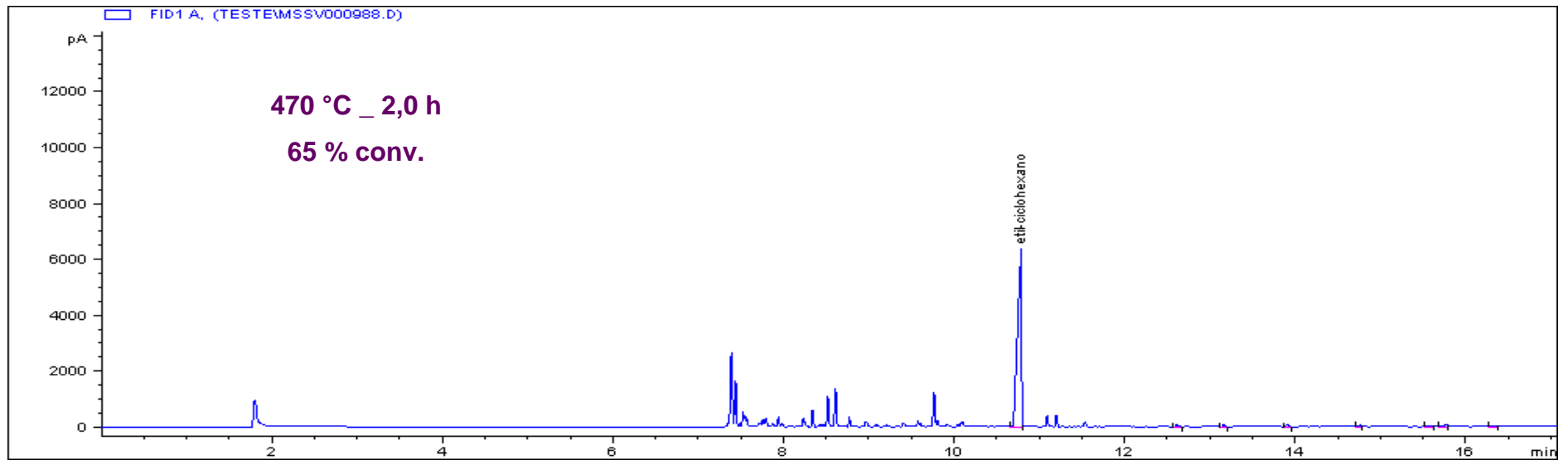


Figura 6-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 470°C por 2h.

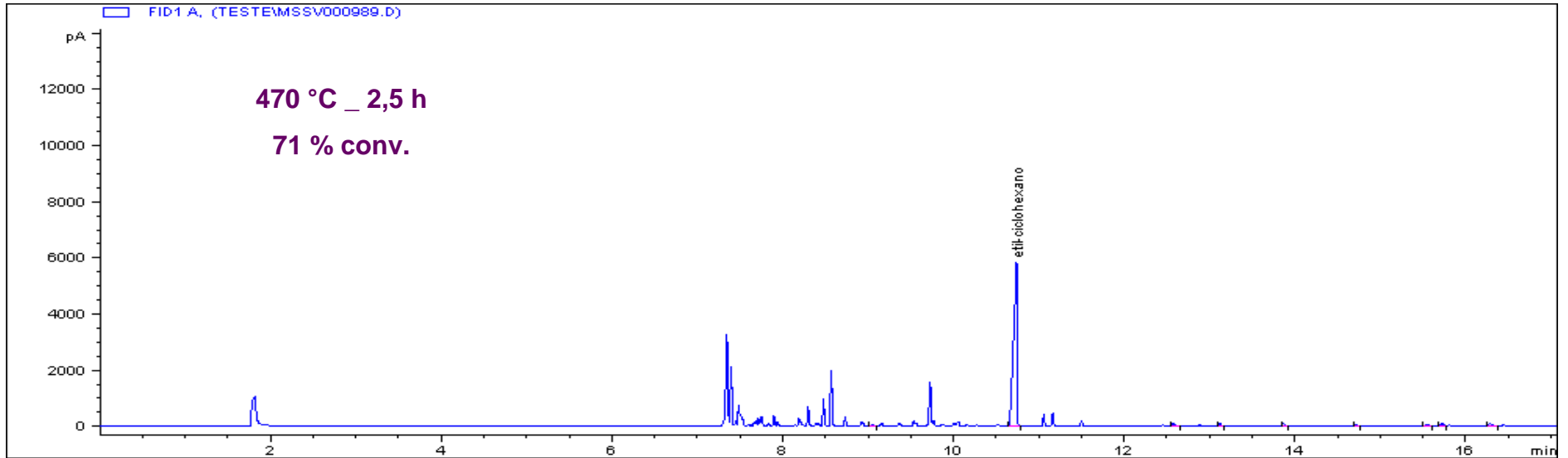


Figura 7-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 470°C por 2,5h.

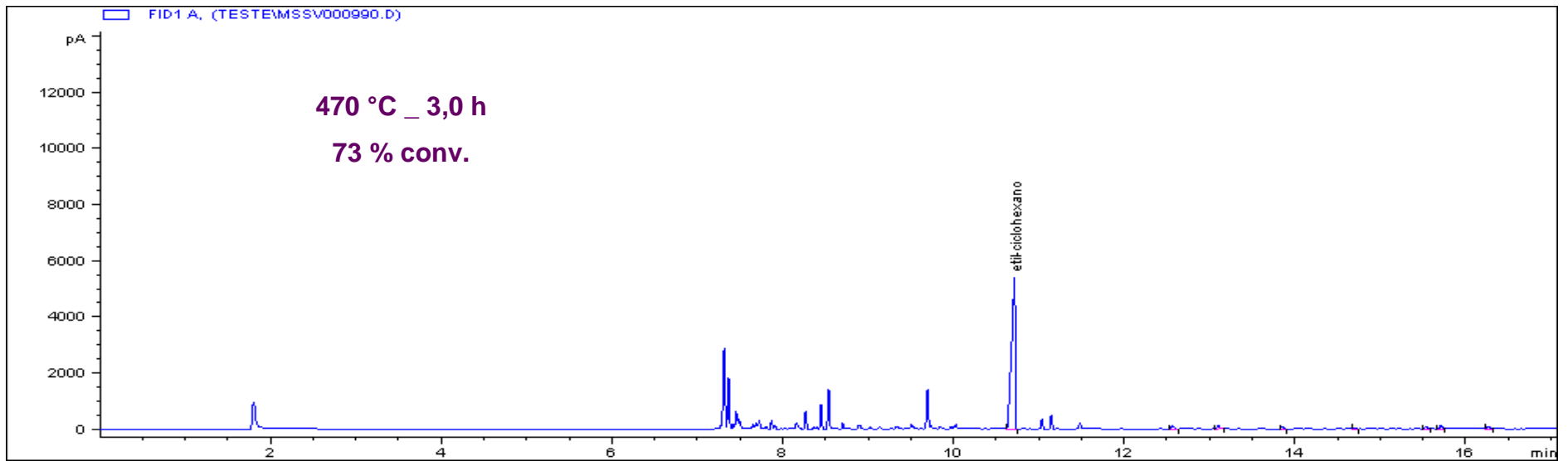


Figura 8-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 470°C por 3h.

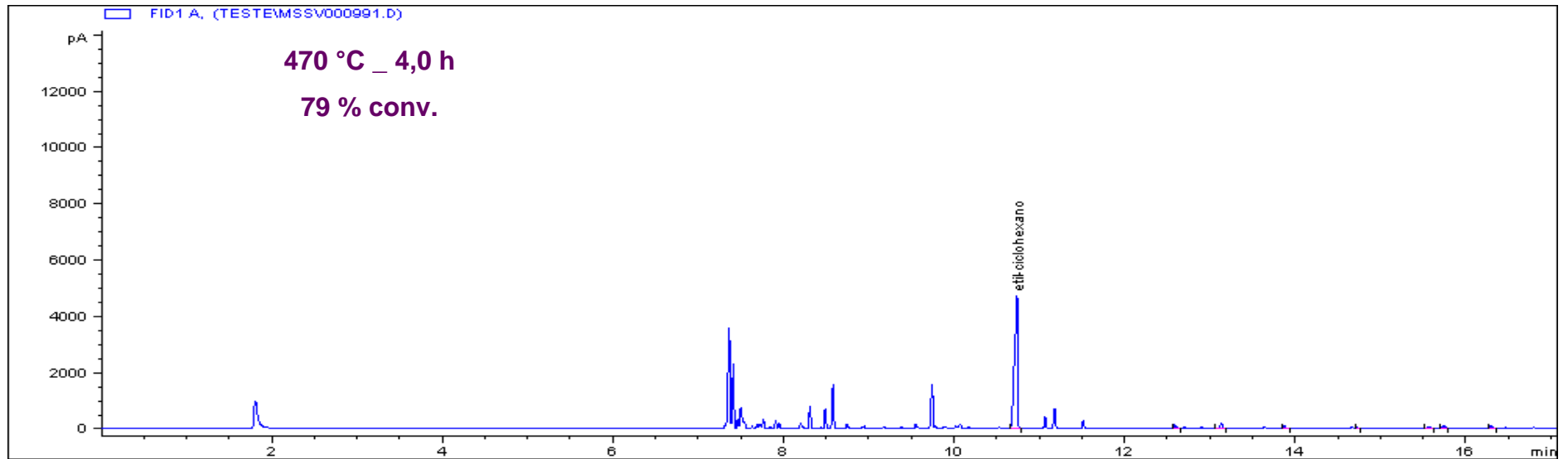


Figura 9-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 470°C por 4h.

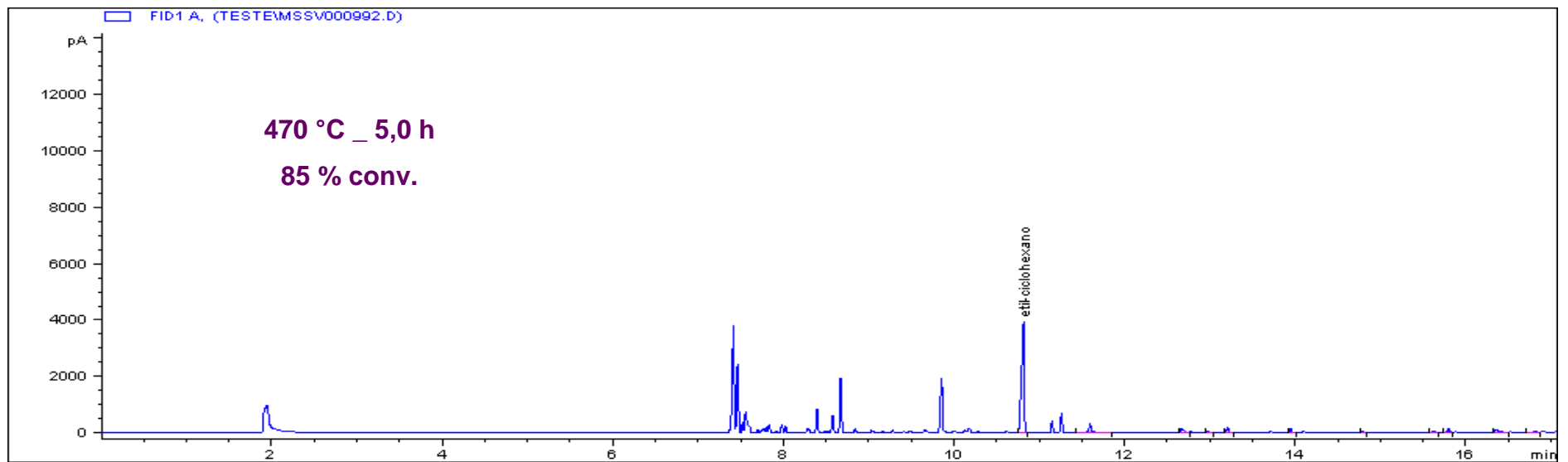


Figura 10-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 470°C por 5h.

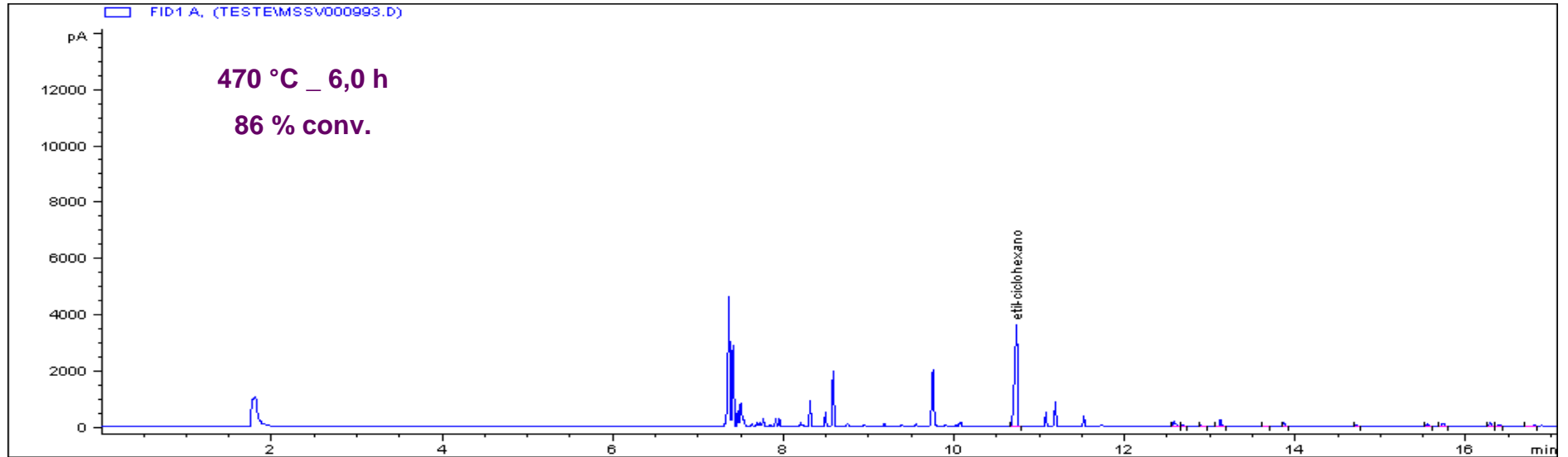


Figura 11-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 470°C por 6h.

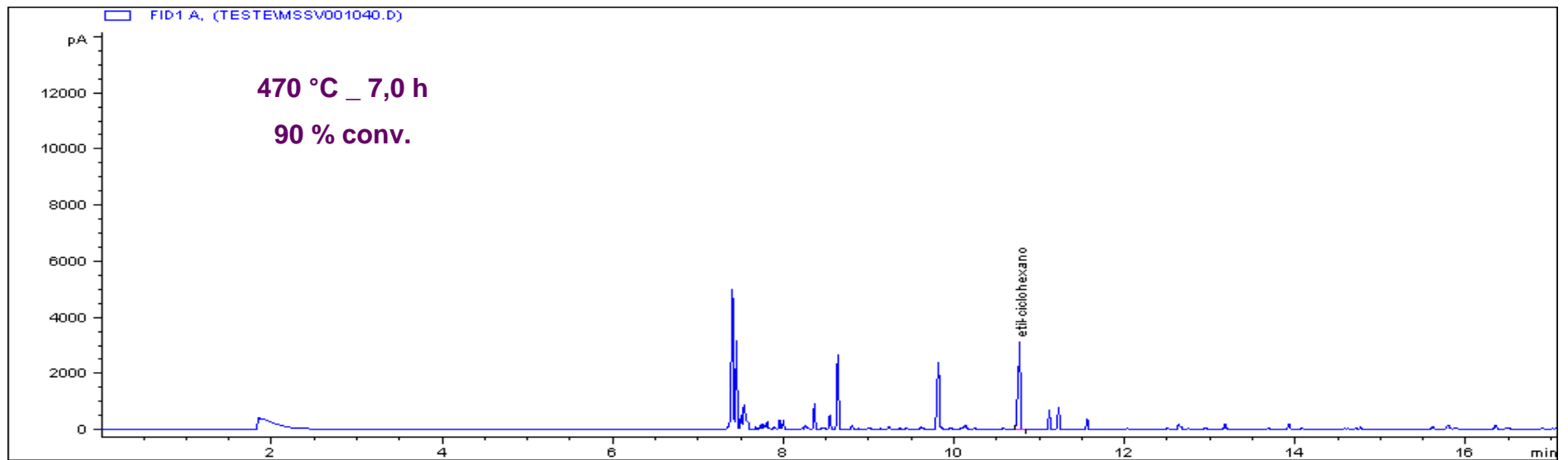


Figura 12-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 470°C por 7h.

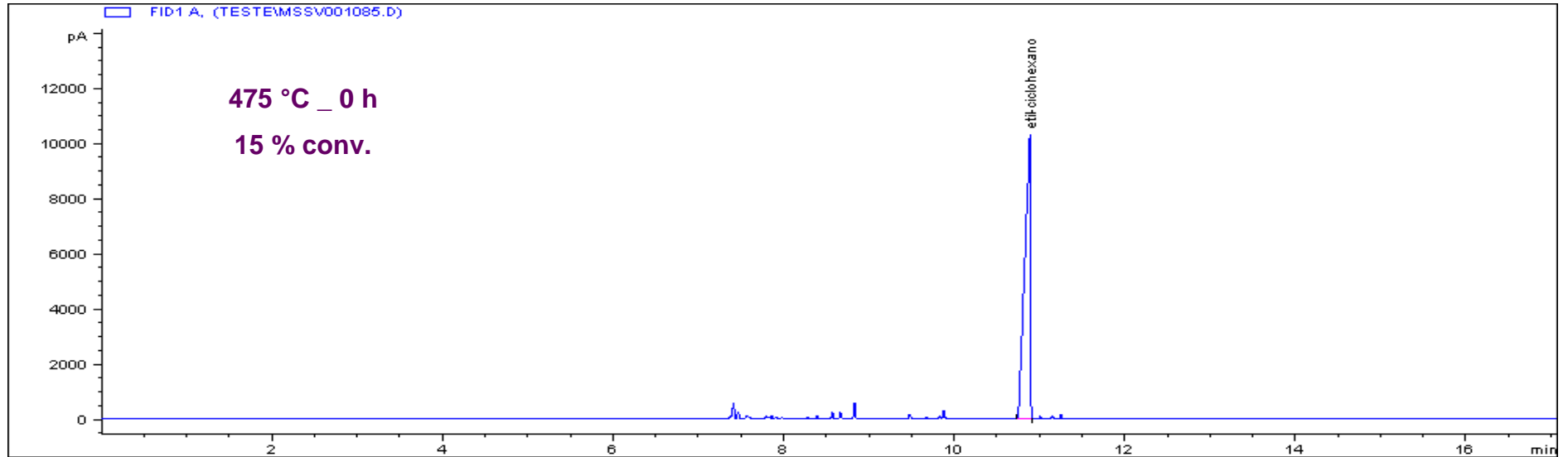


Figura 13-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 475°C por 0h.

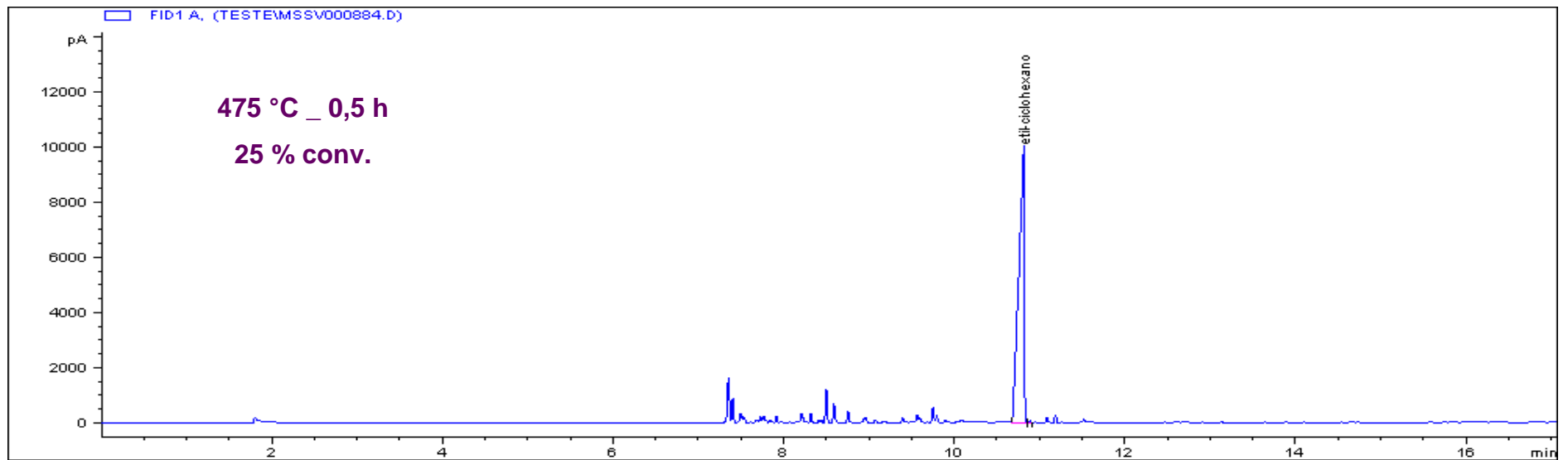


Figura 14-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 475°C por 0,5h.

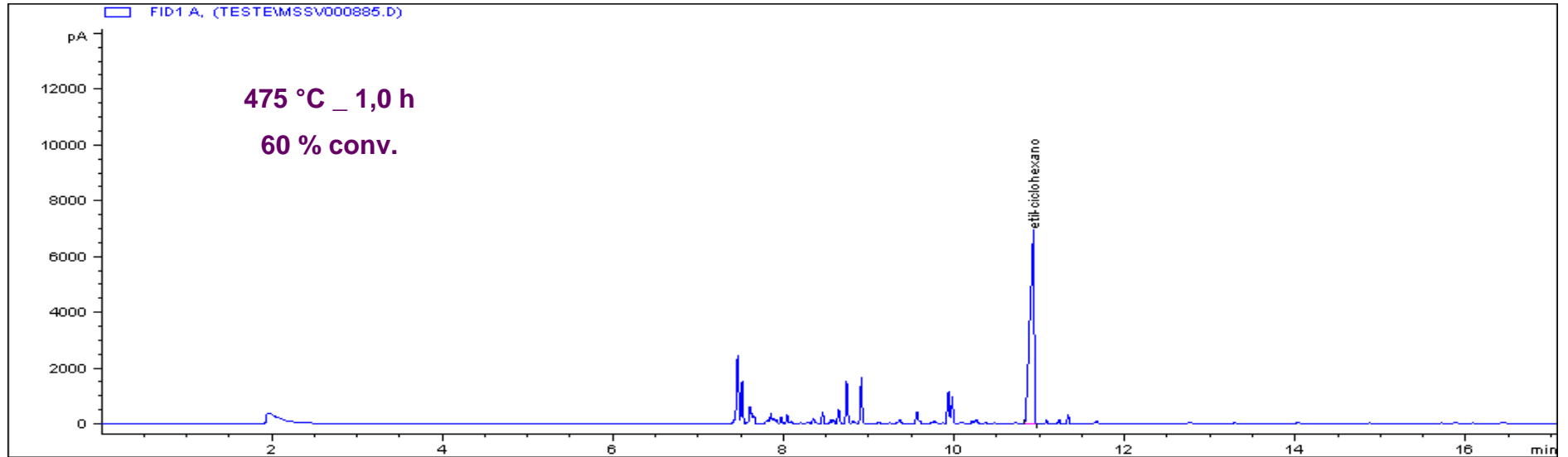


Figura 15-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 475°C por 1h.

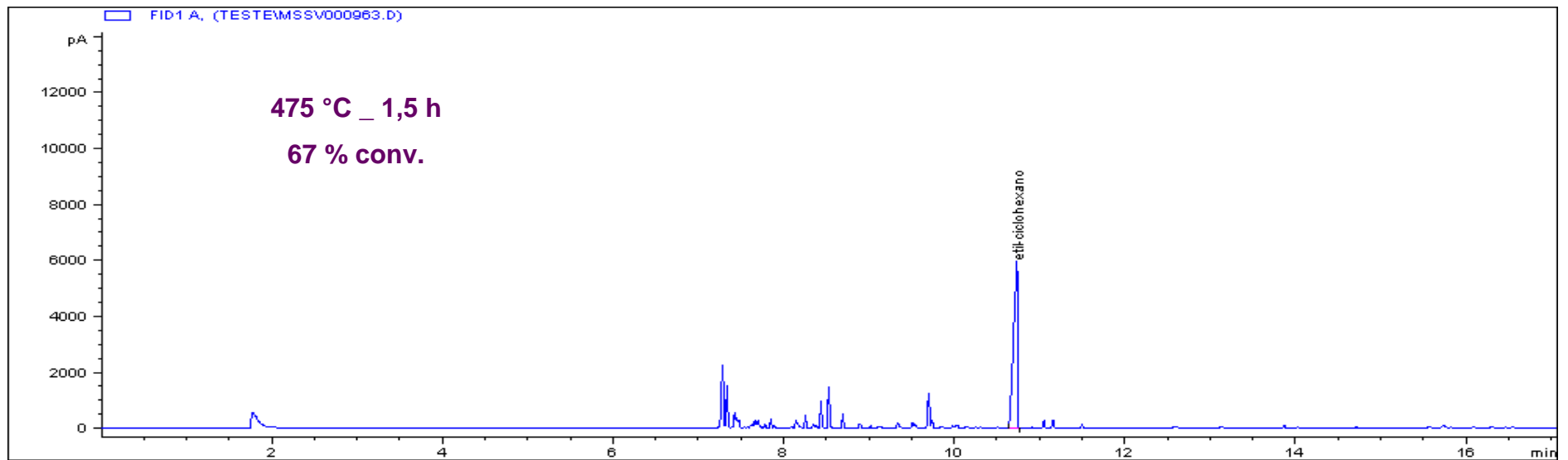


Figura 16-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 475°C por 1,5h.

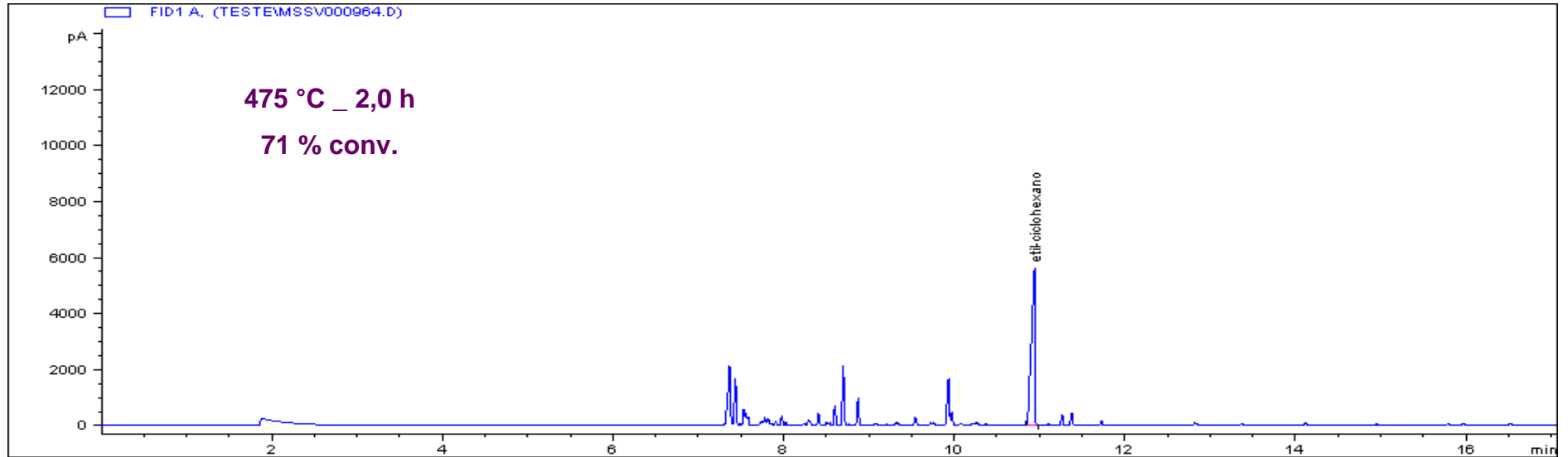


Figura 17-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 475°C por 2h.

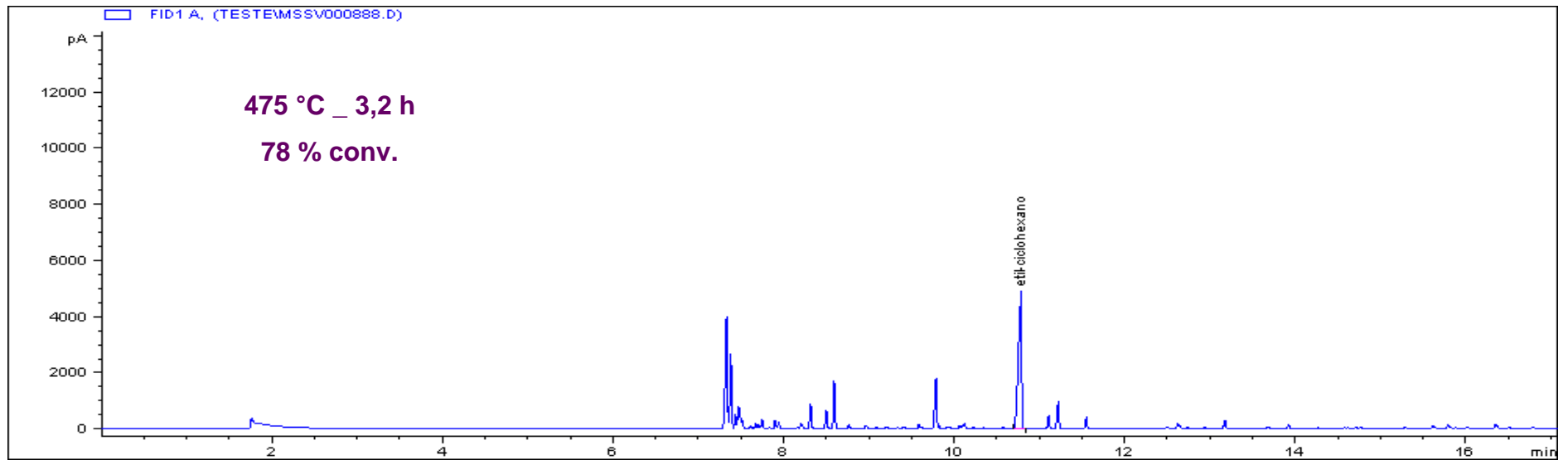


Figura 18-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 475°C por 3,2h.

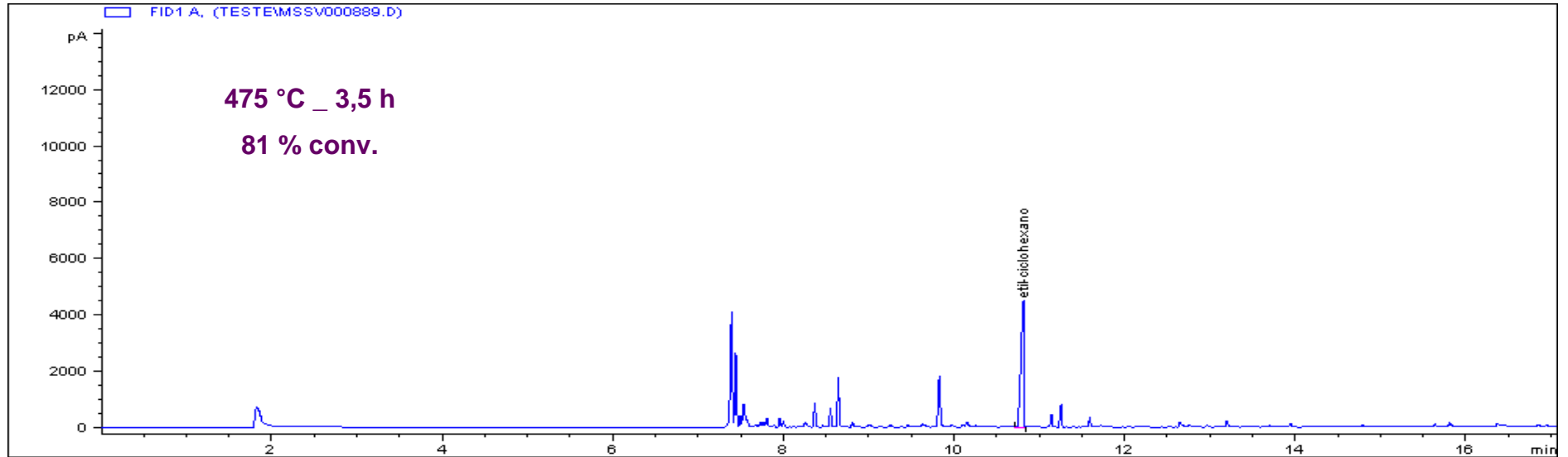


Figura 19-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 475°C por 3,5h.

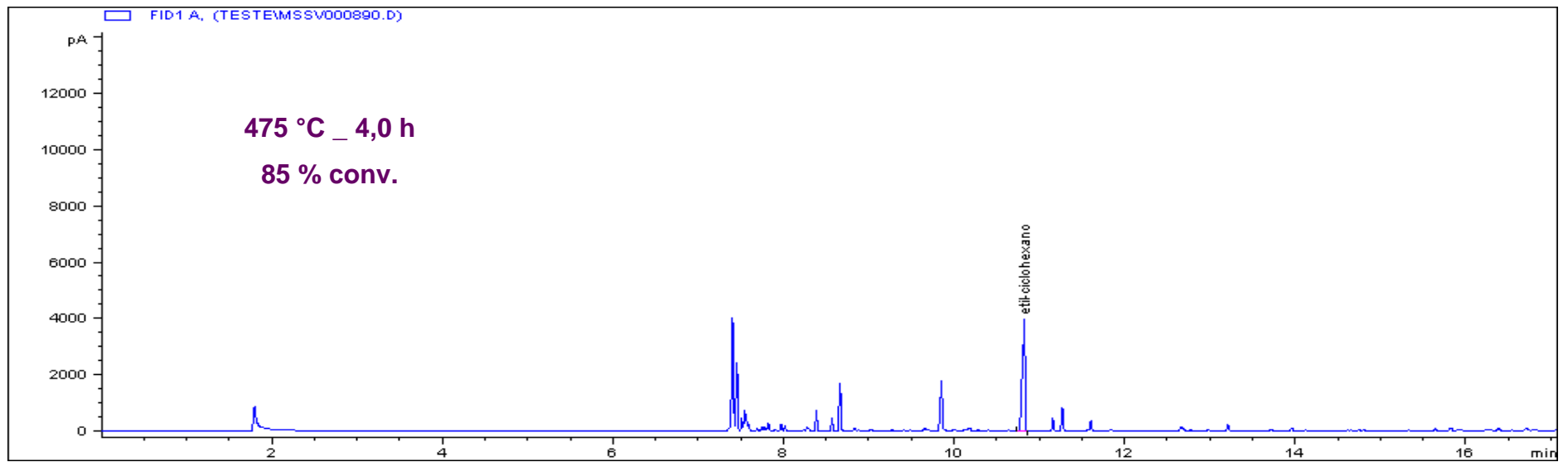


Figura 20-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 475°C por 4h.

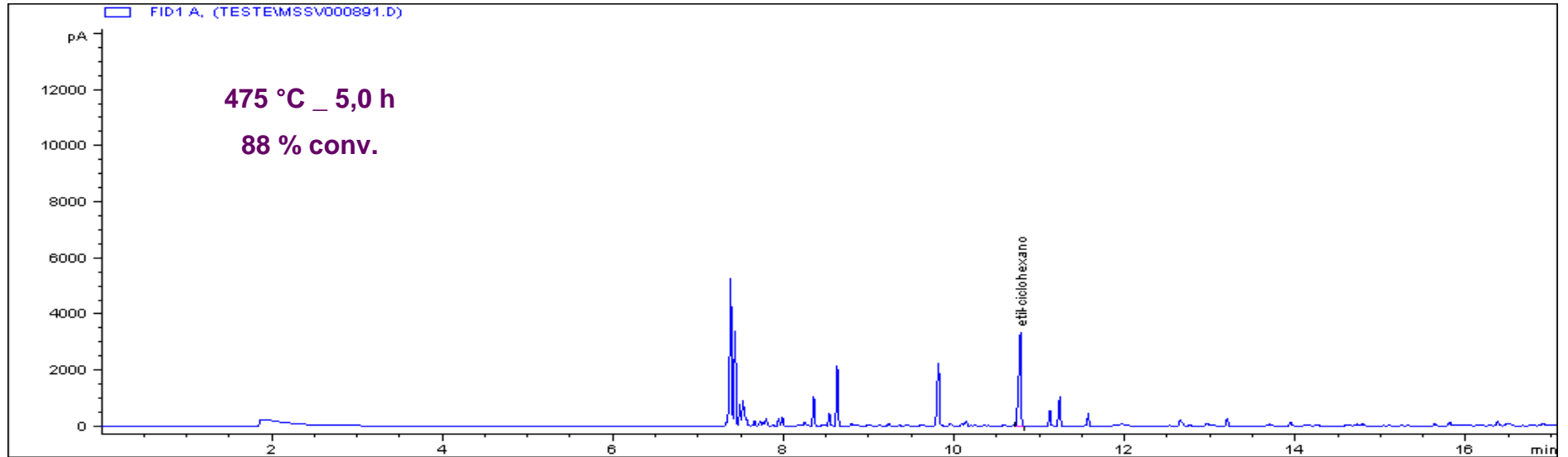


Figura 21-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 475°C por 5h.

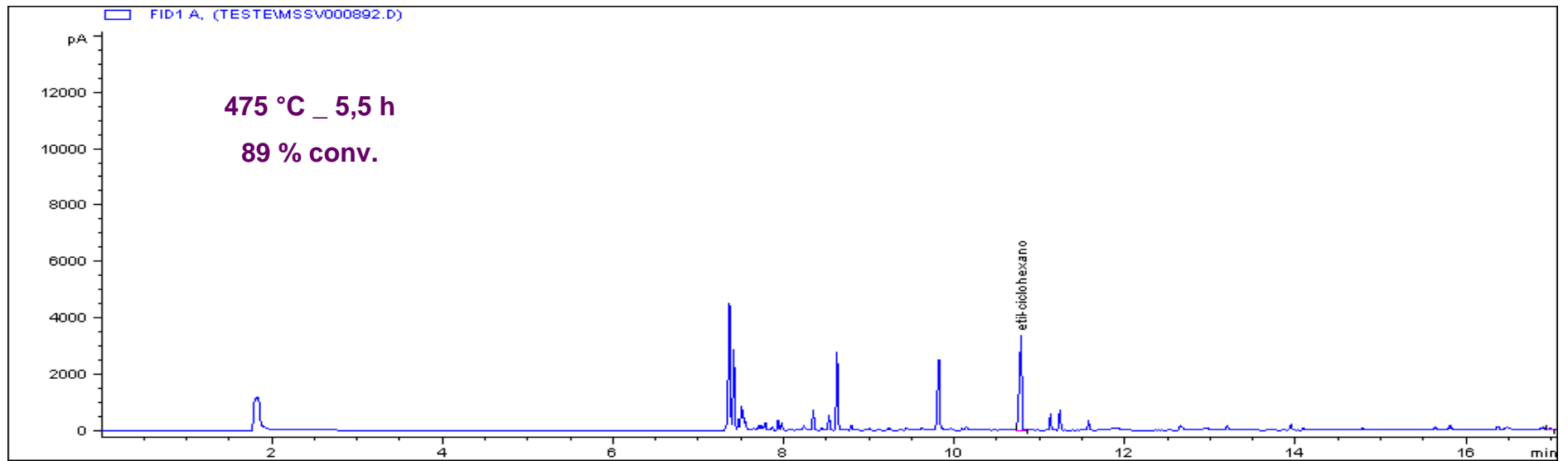


Figura 22-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 475°C por 5,5h.

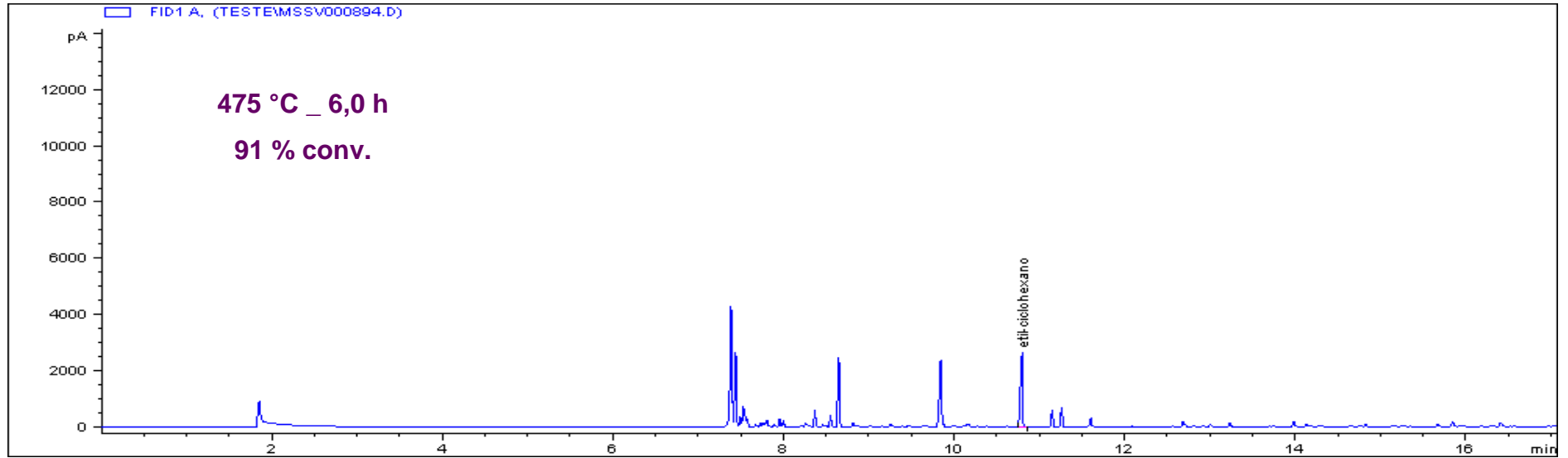


Figura 23-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 475°C por 6h.

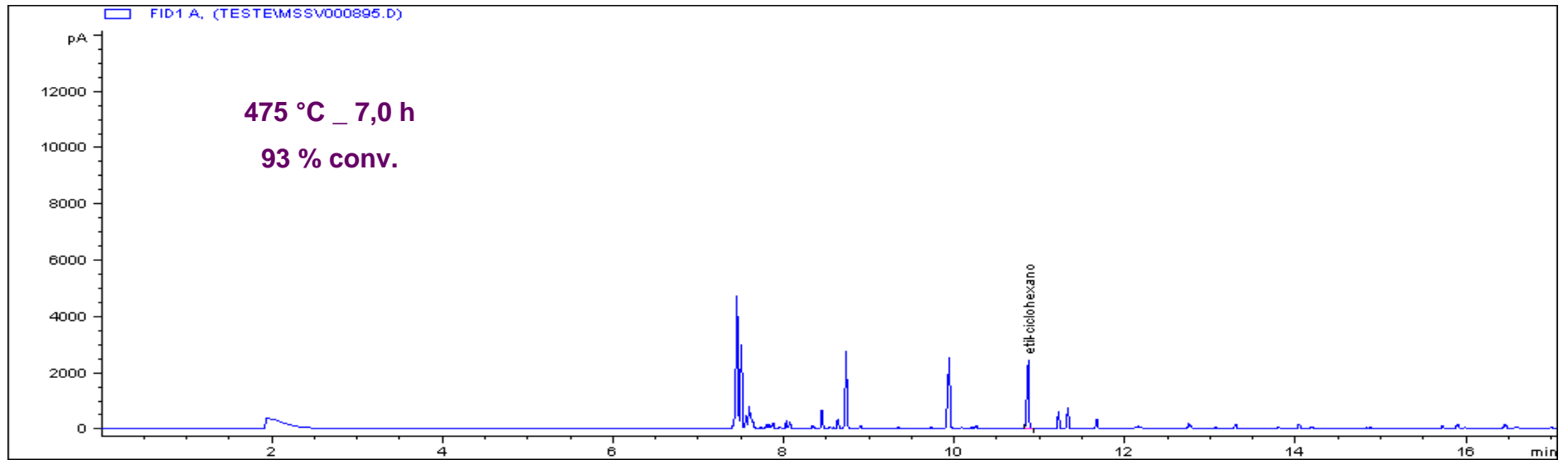


Figura 24-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 475°C por 7h.

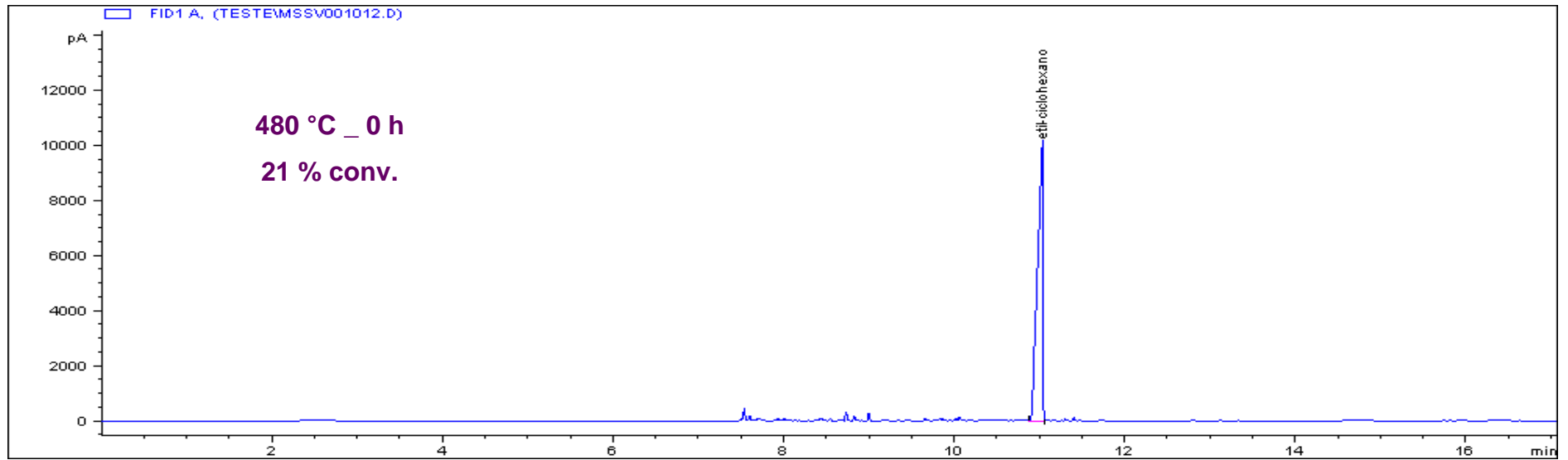


Figura 25-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 480°C por 0h.

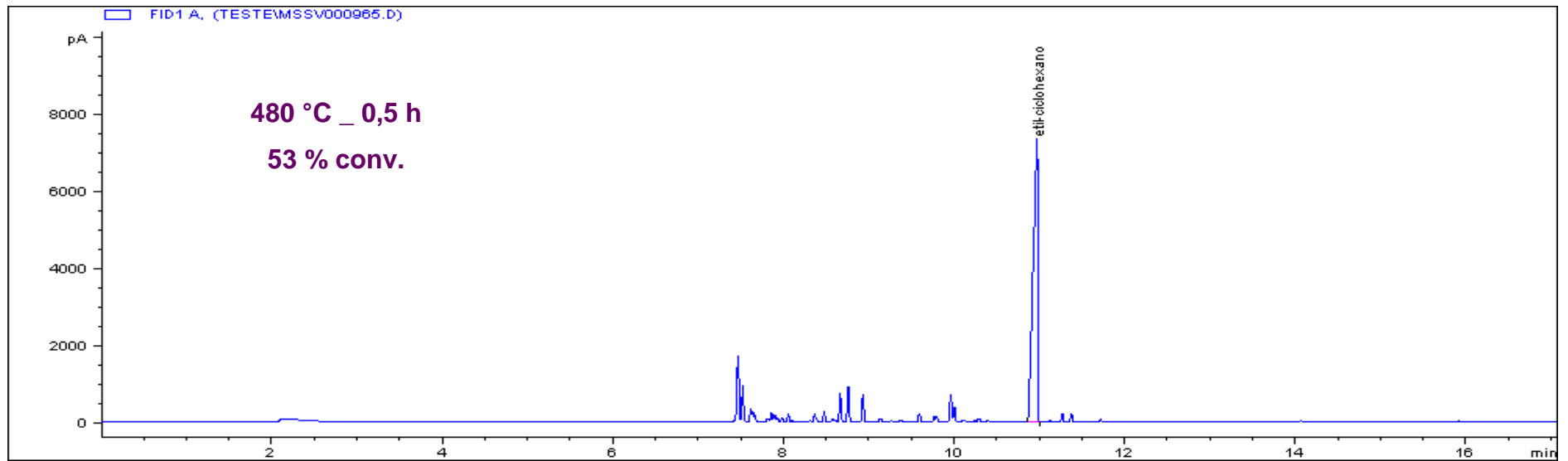


Figura 26-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 480°C por 0,5h.

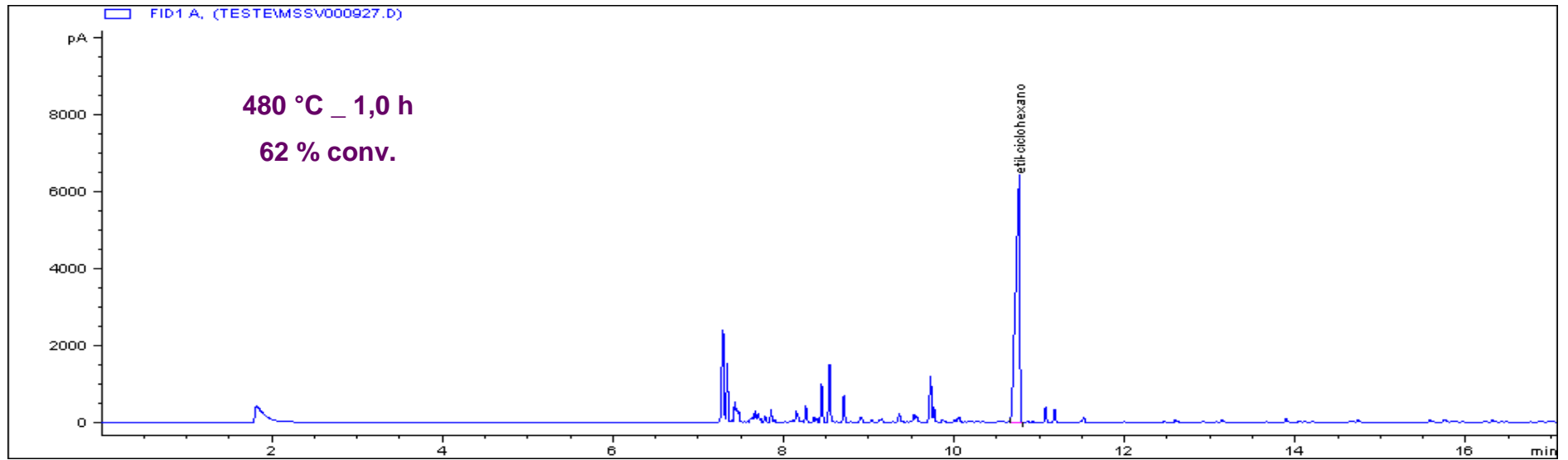


Figura 27-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 480°C por 1h.

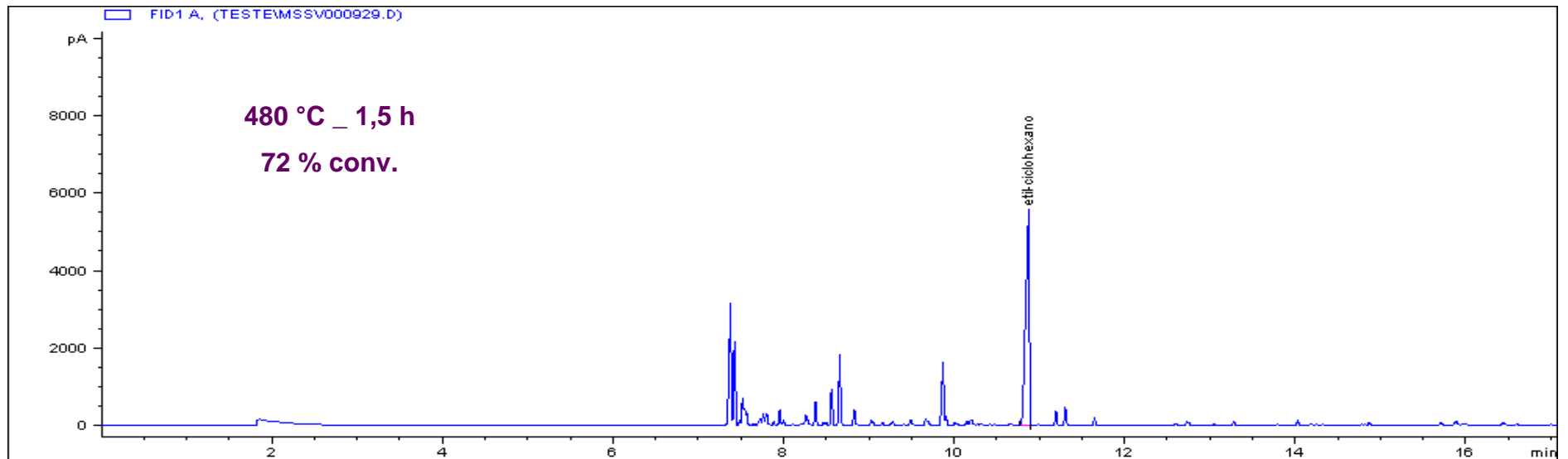


Figura 28-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 480°C por 1,5h.

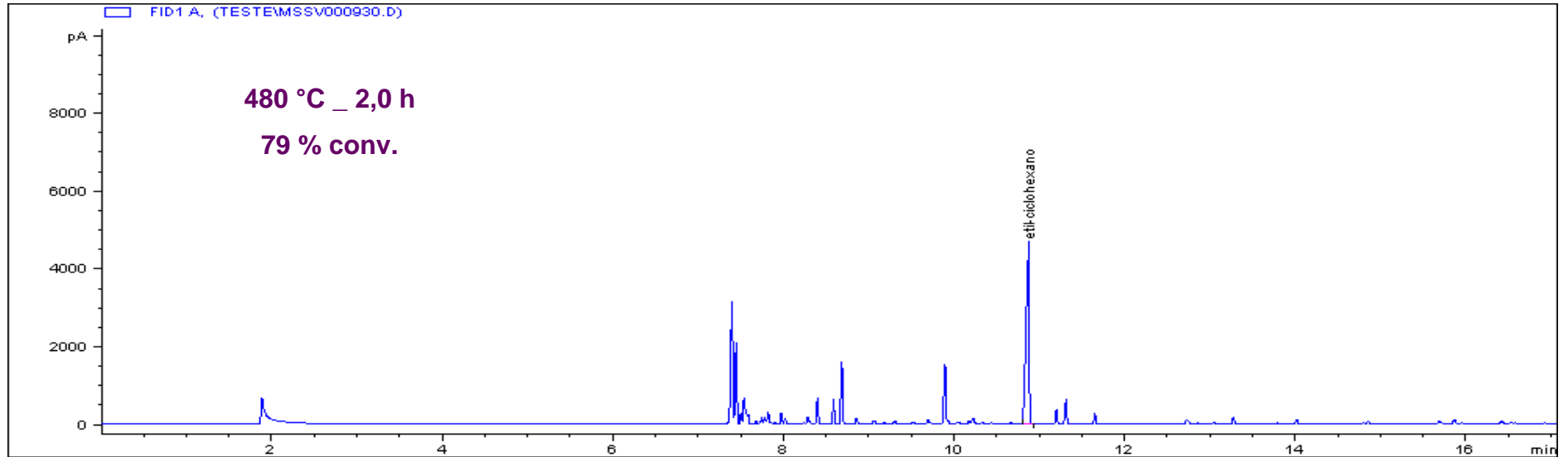


Figura 29-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 480°C por 2h.

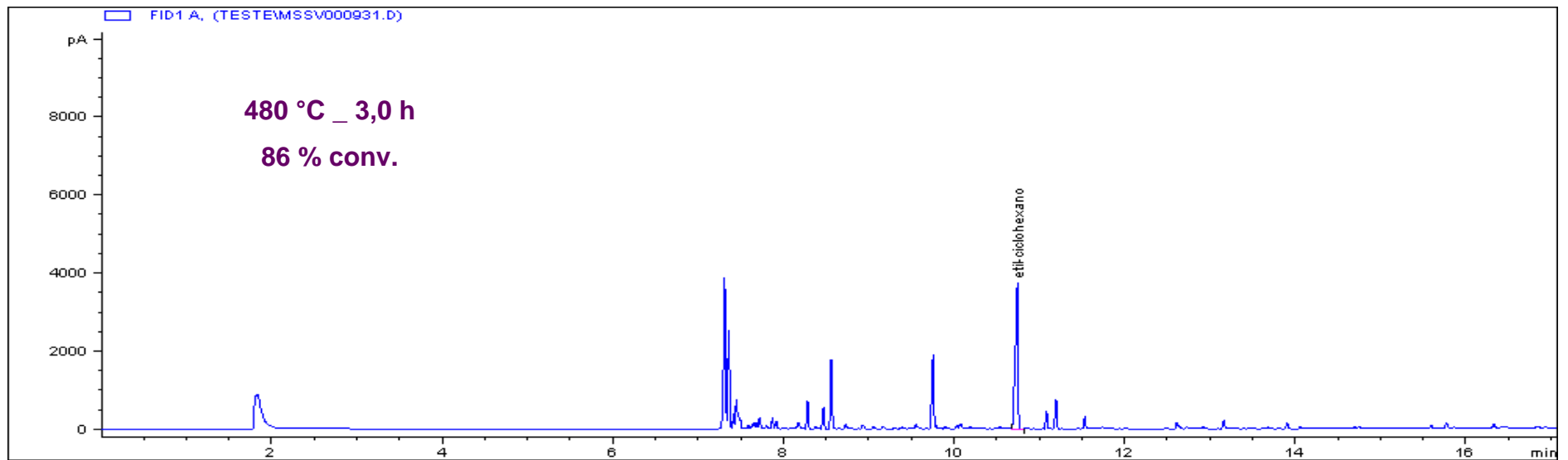


Figura 30-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 480°C por 3h.

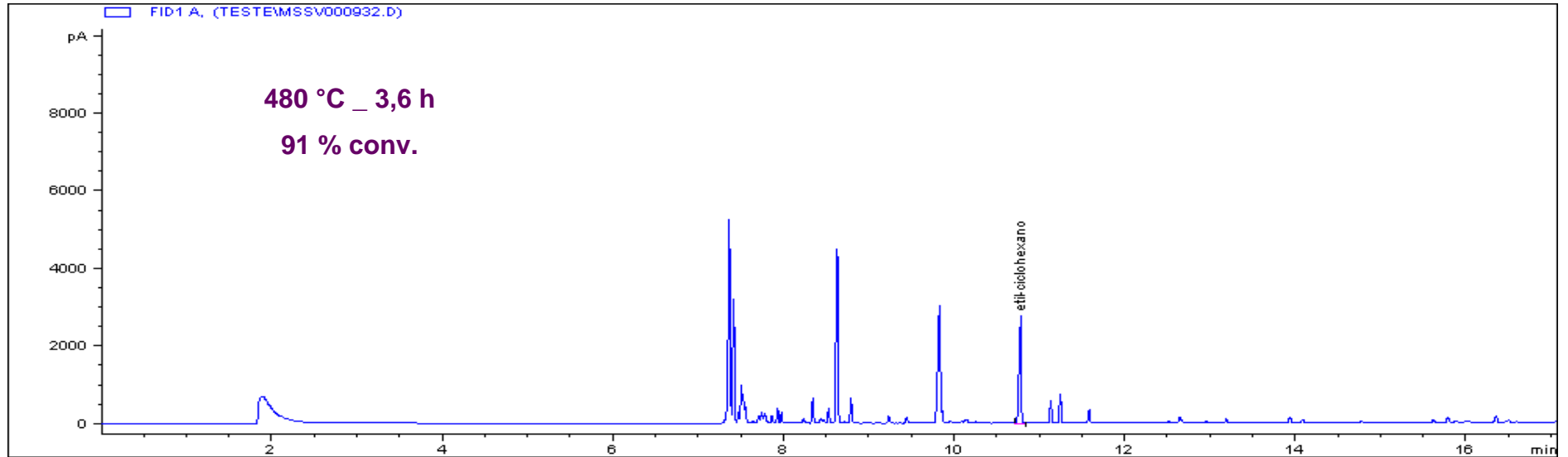


Figura 31-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 480°C por 3,6h.

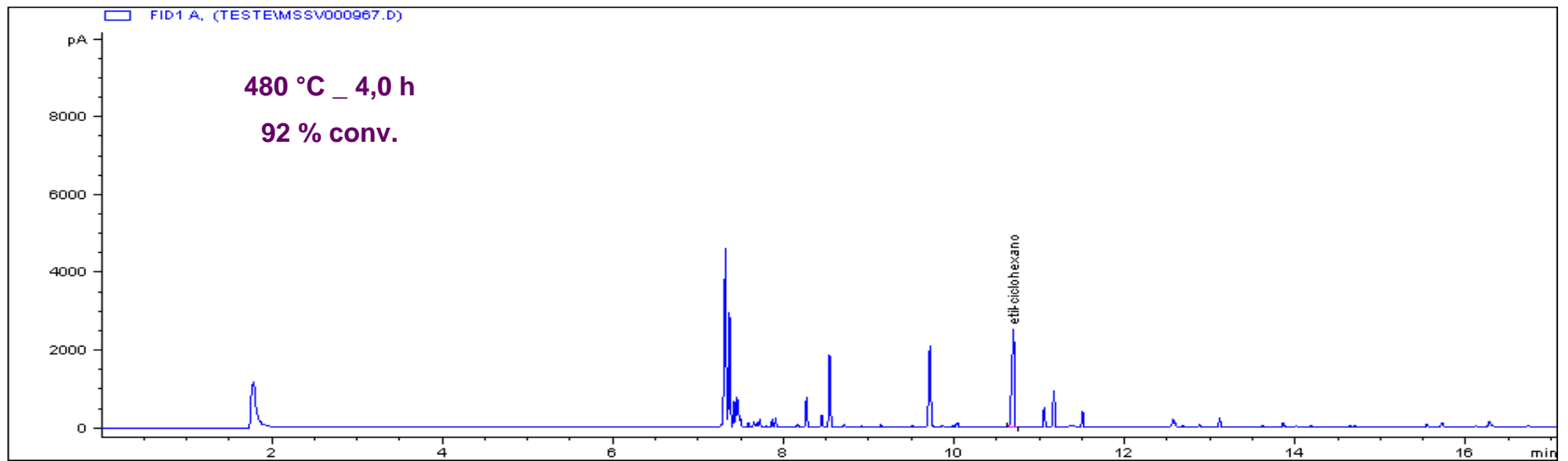


Figura 32-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 480°C por 4h.

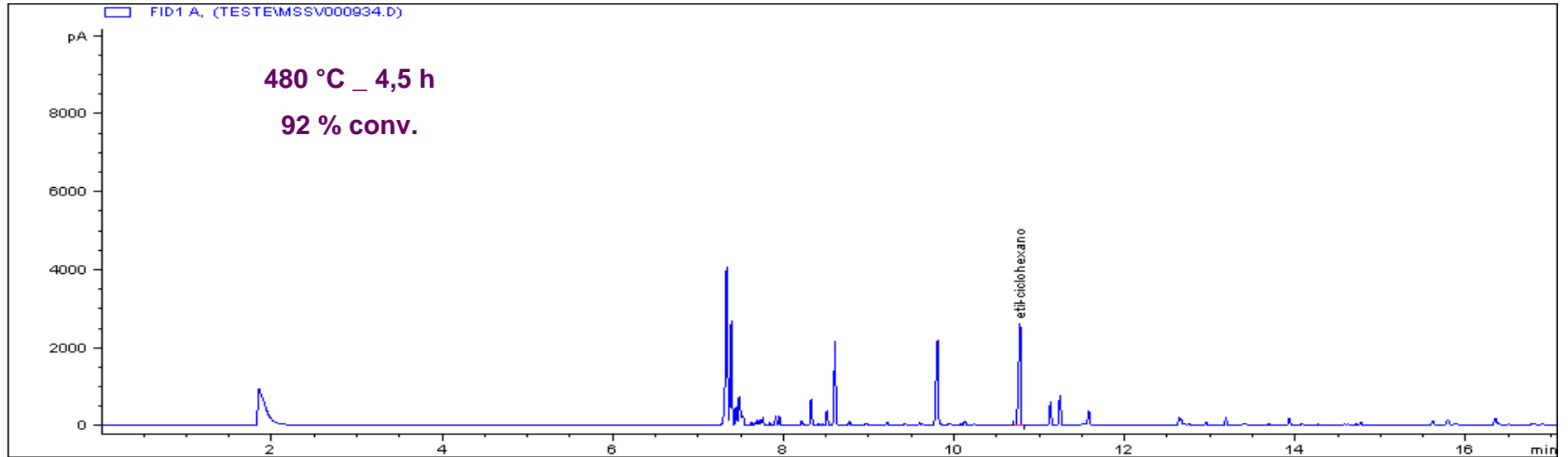


Figura 33-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 480°C por 4,5h.

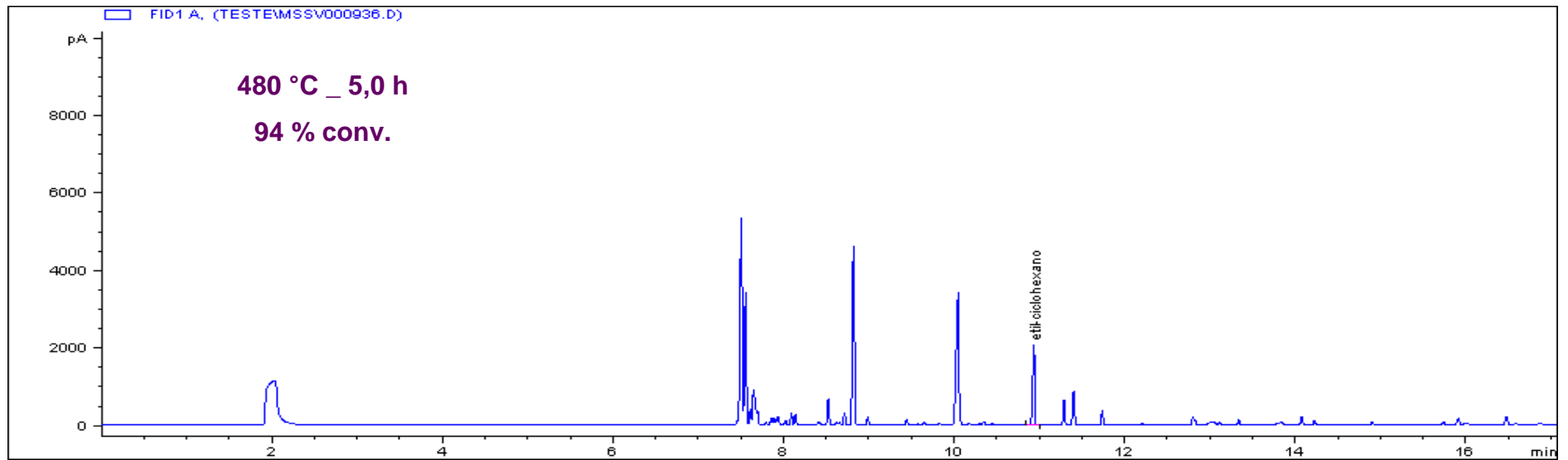


Figura 34-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 480°C por 5h.

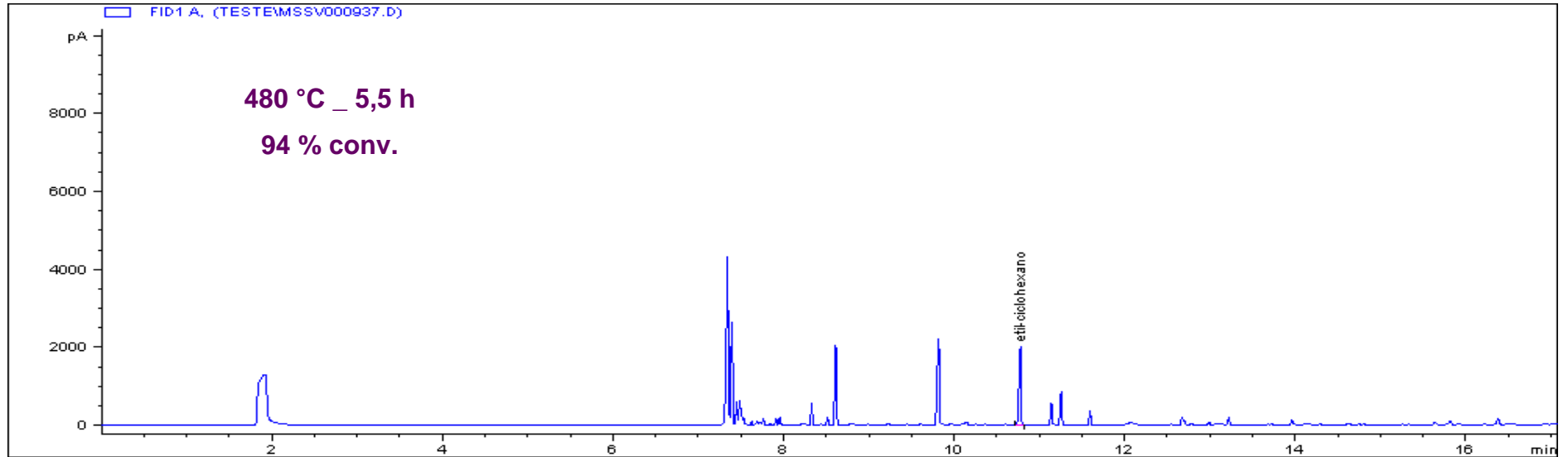


Figura 35-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 480°C por 5,5h.

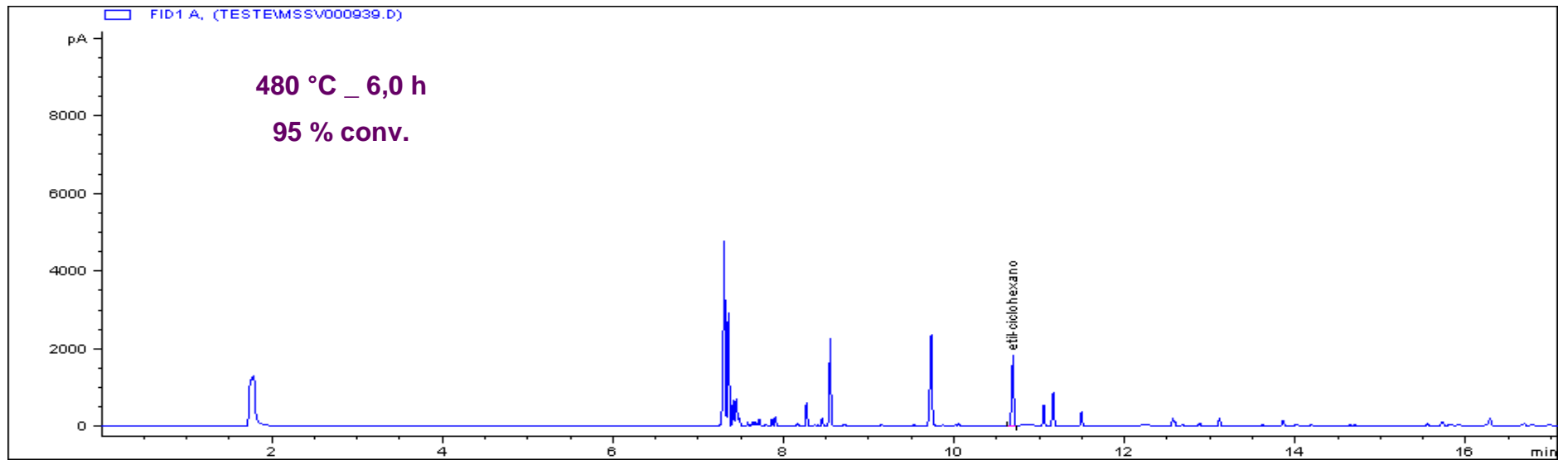


Figura 36-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 480°C por 6h.

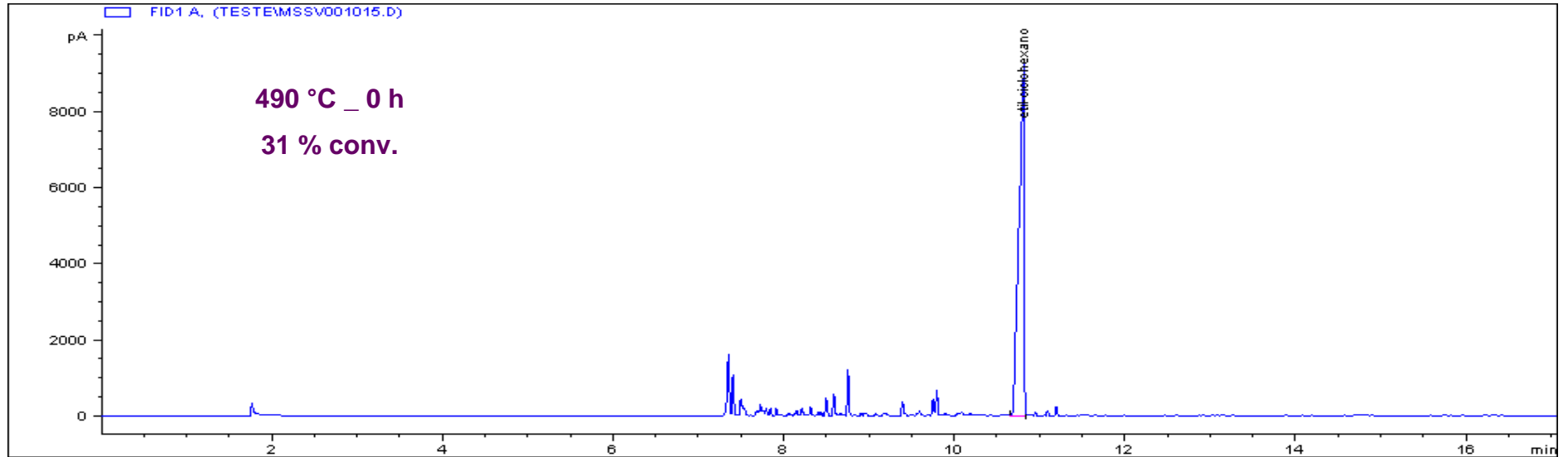


Figura 37-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 490°C por 0h.

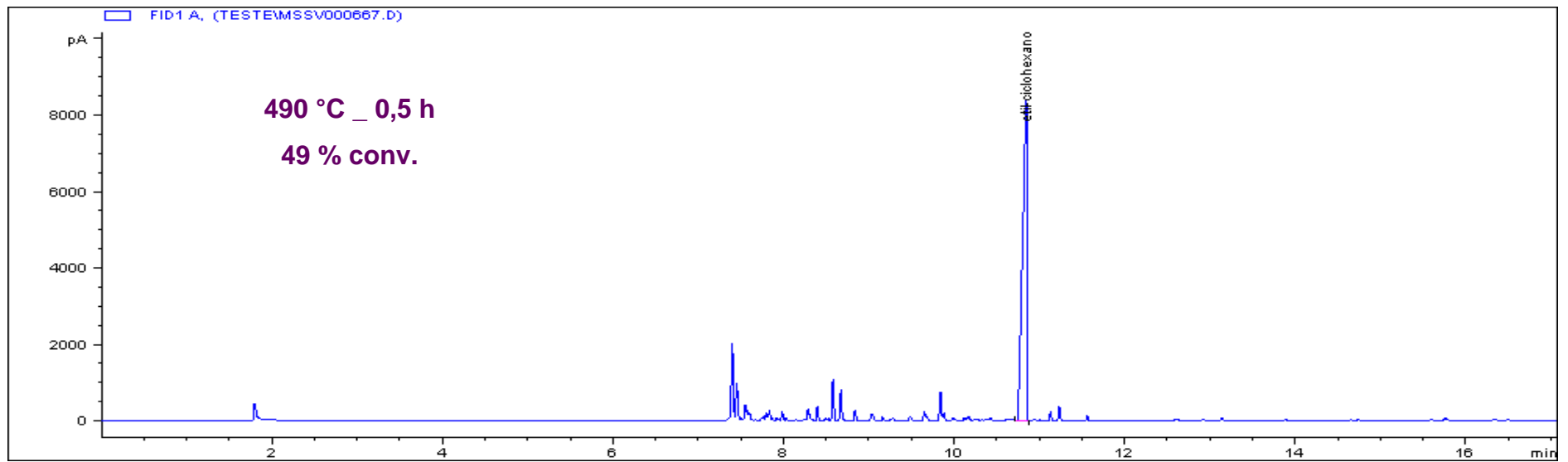


Figura 38-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 490°C por 0,5h.

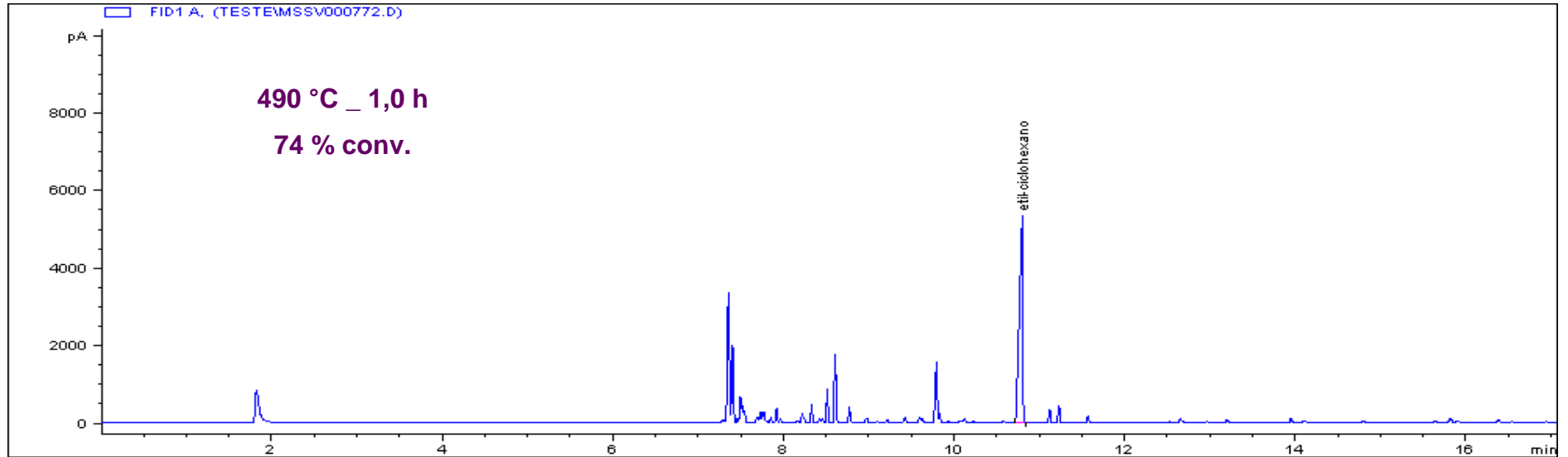


Figura 39-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 490°C por 1h.

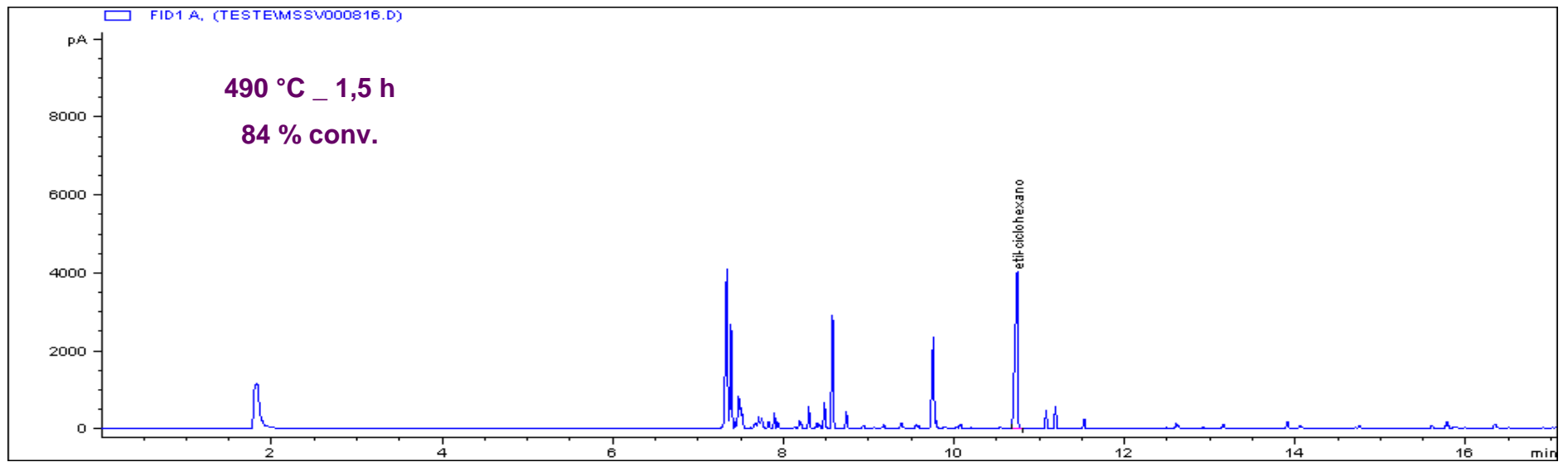


Figura 40-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 490°C por 1,5h.

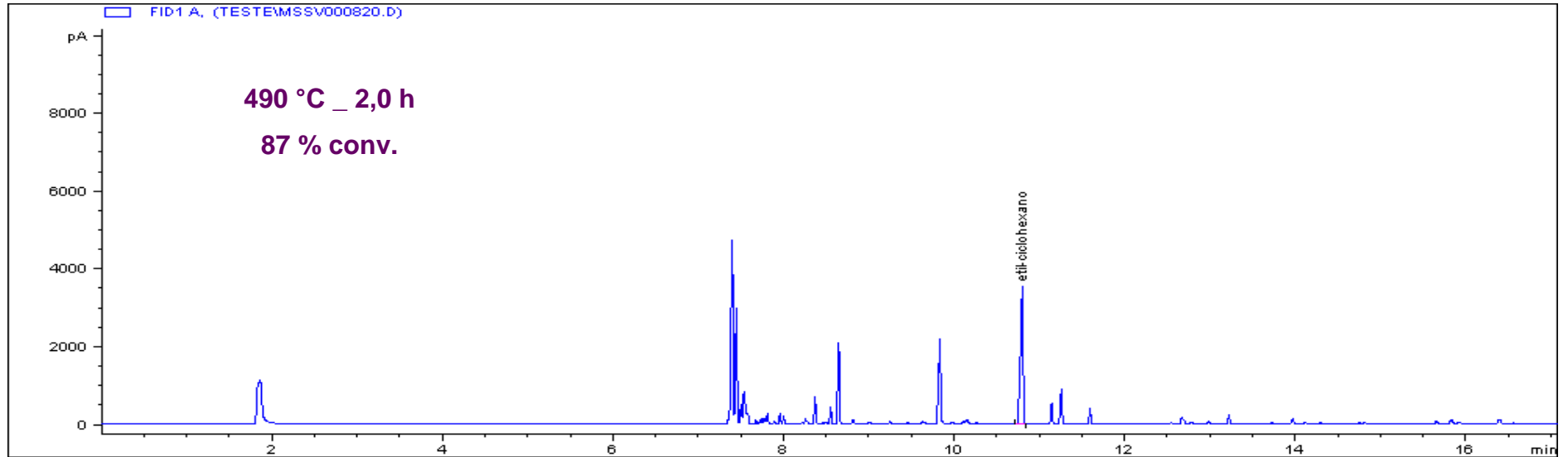


Figura 41-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 490°C por 2h.

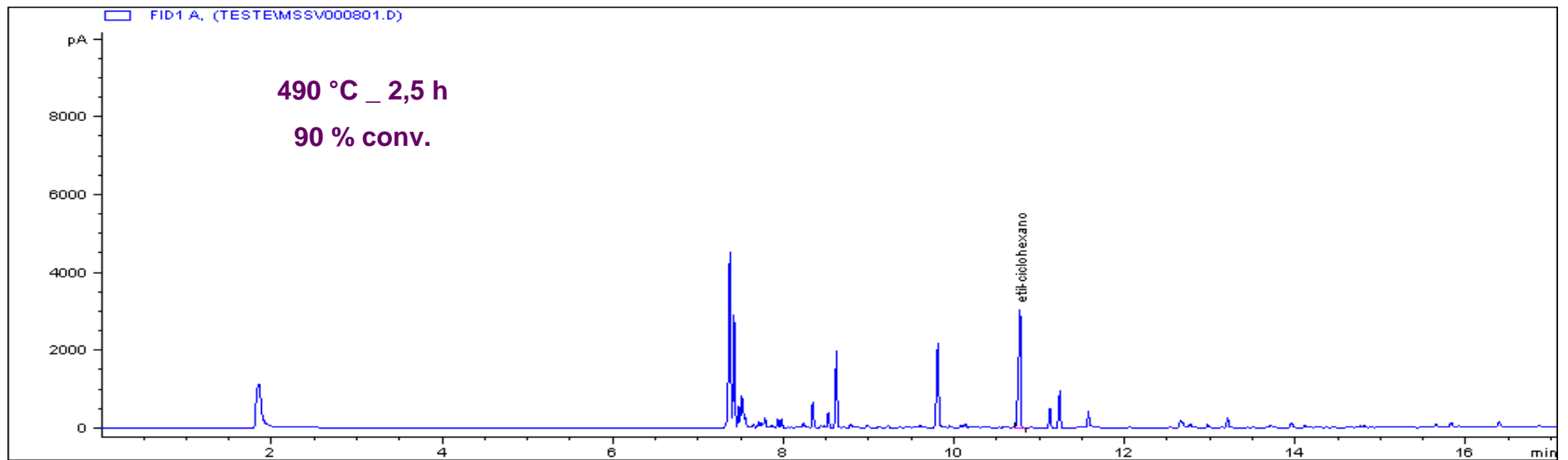


Figura 42-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 490°C por 2,5h.

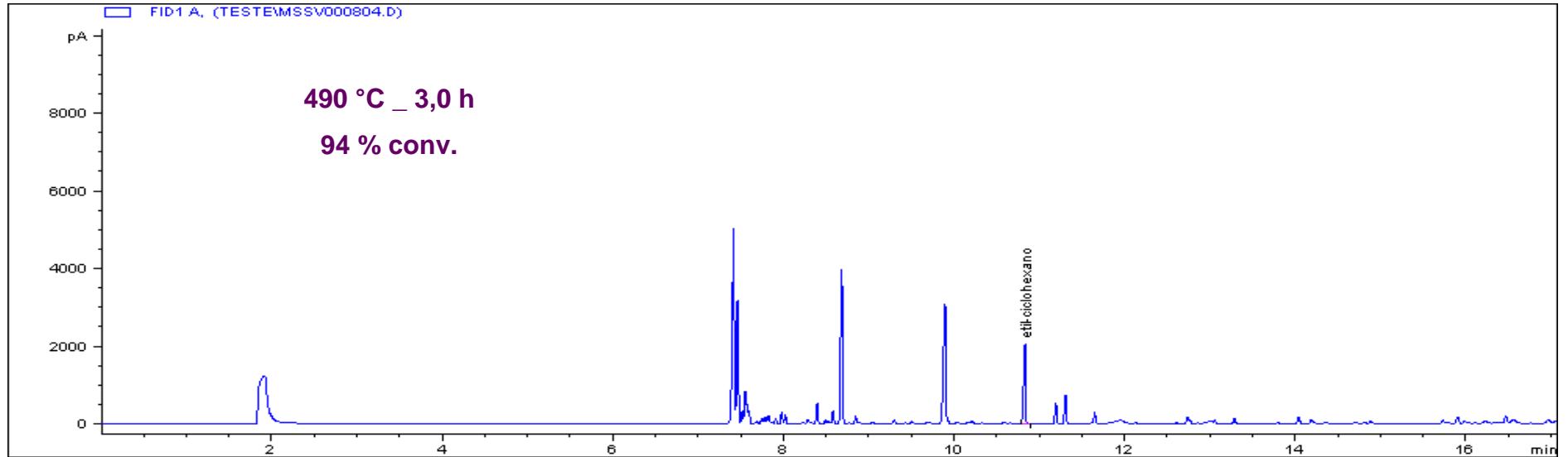


Figura 43-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 490°C por 3h.

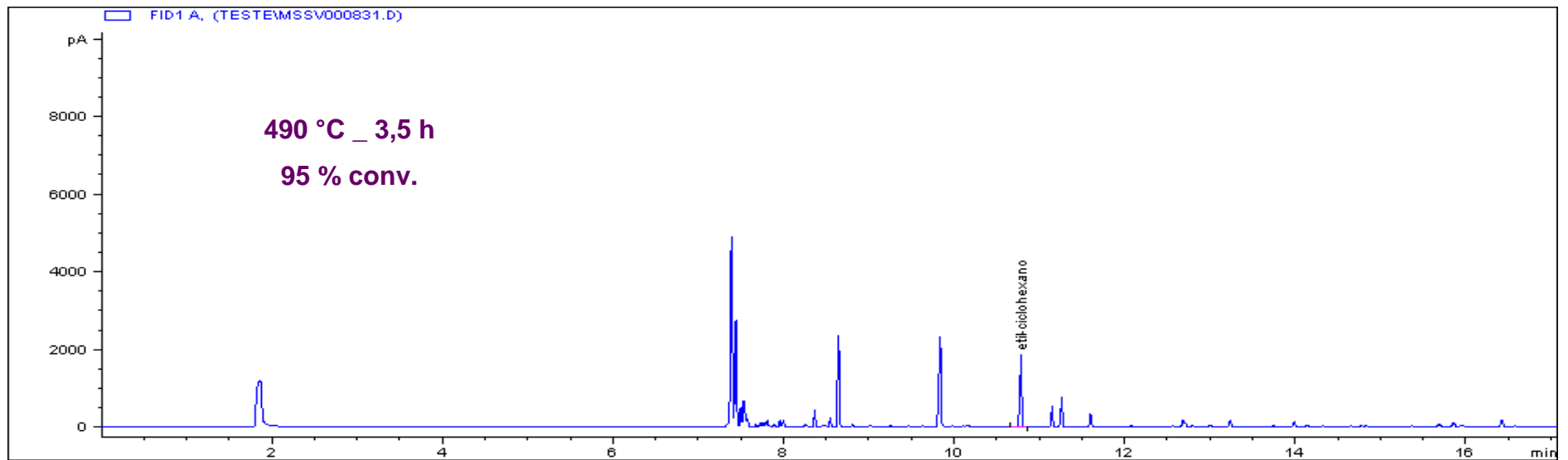


Figura 44-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 490°C por 3,5h.

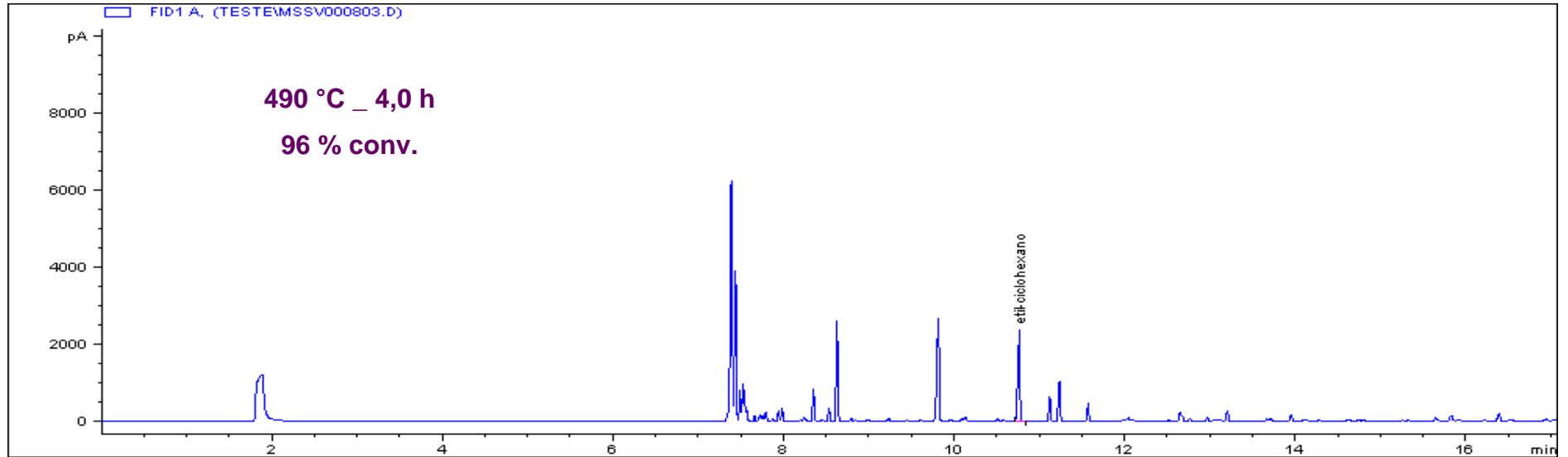


Figura 45-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 490°C por 4h.

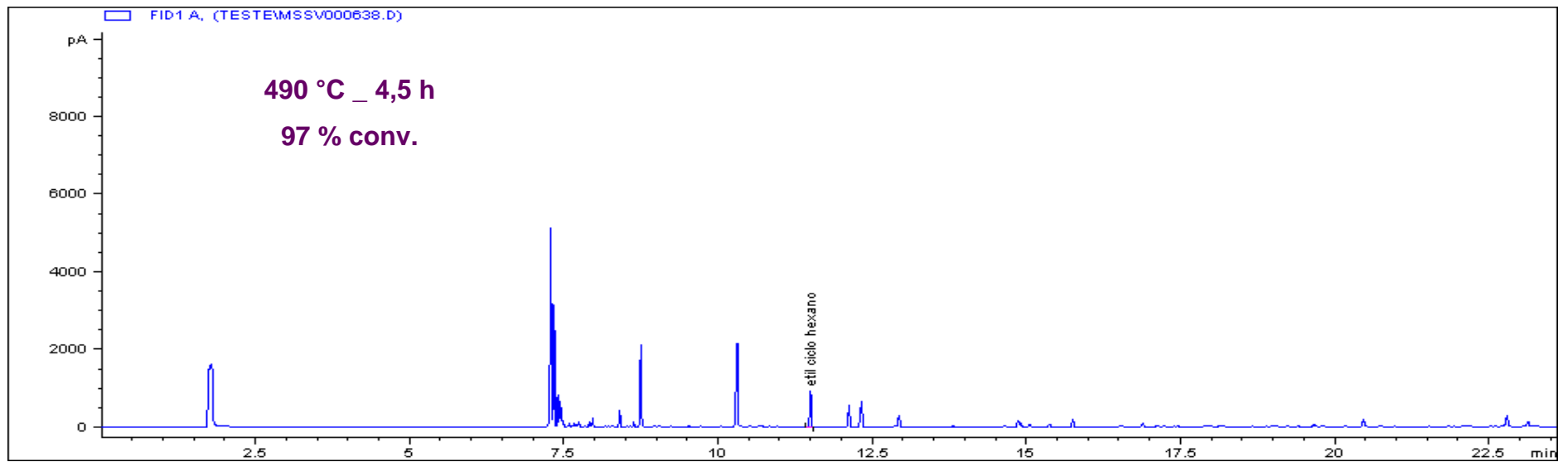


Figura 46-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 490°C por 4,5h.

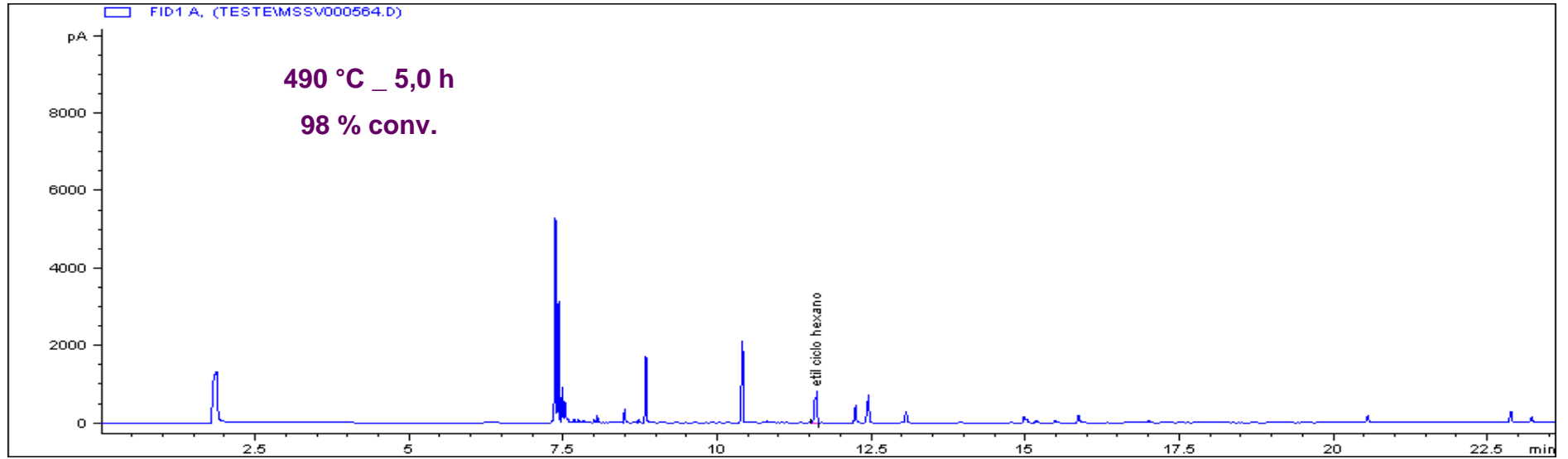


Figura 47-III: Cromatograma do *etil*-ciclohexano pirolisado a 490°C por 5h

ANEXO IV

RESULTADOS DO MSSV-GC-FID PARA O σ -XILENO

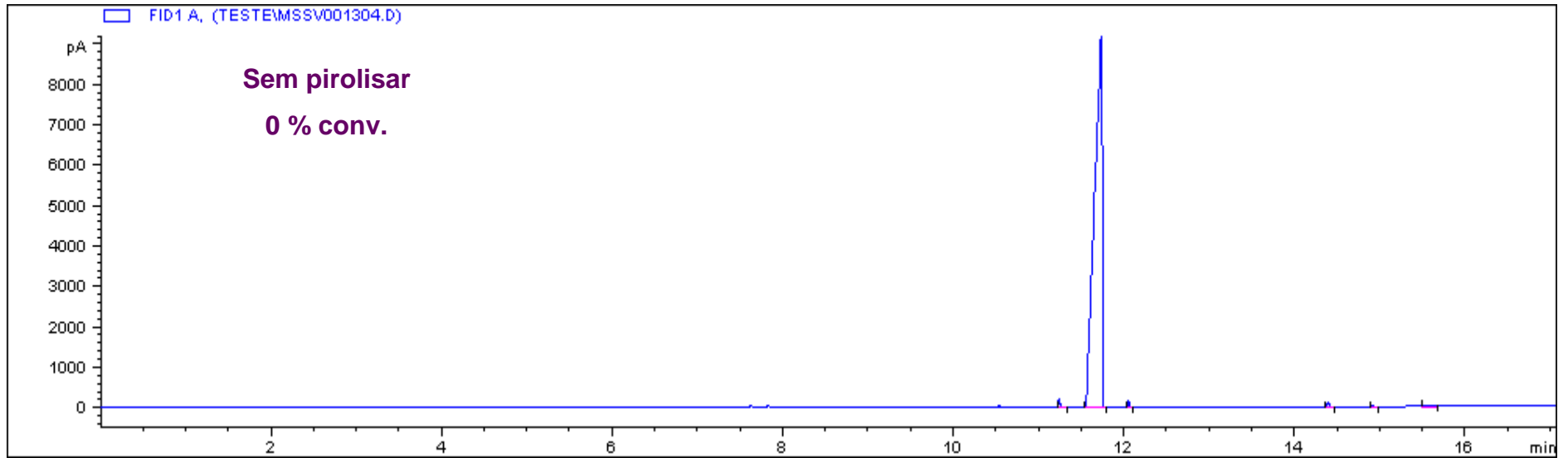


Figura 1-IV: Cromatograma do o-xileno sem pirolisar

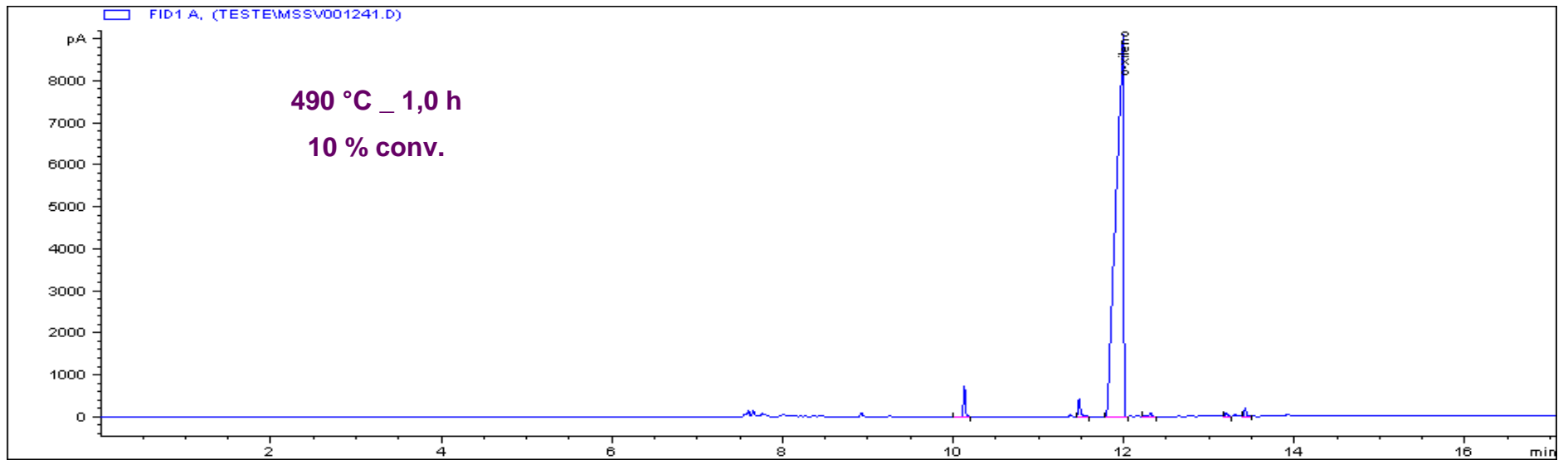


Figura 2-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 490°C por 1h.

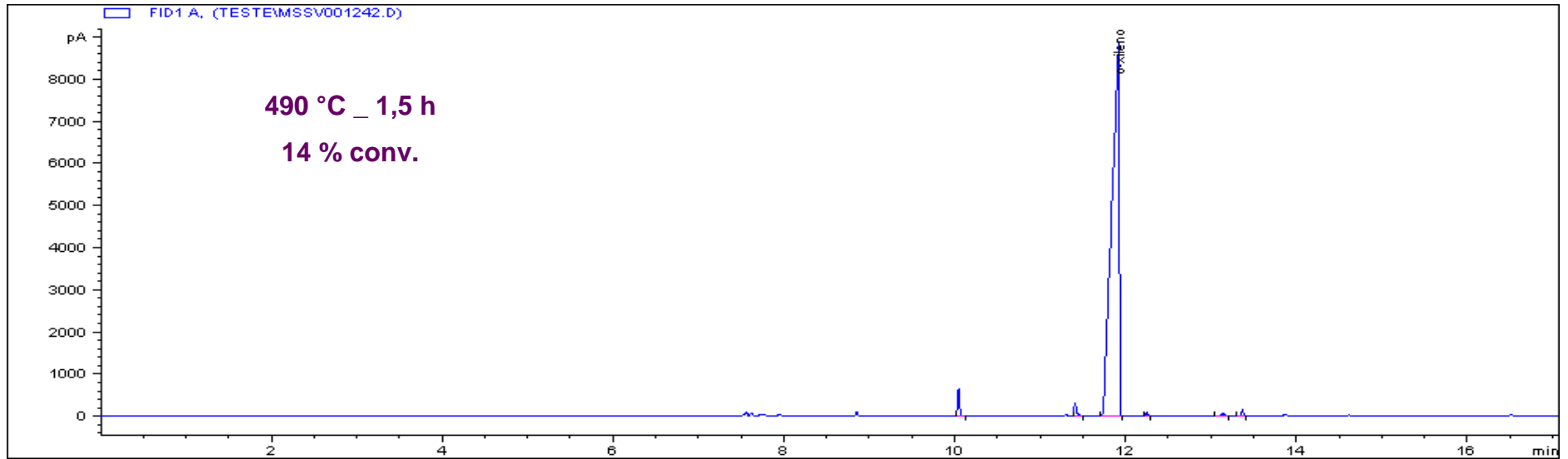


Figura 3-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 490°C por 1,5h.

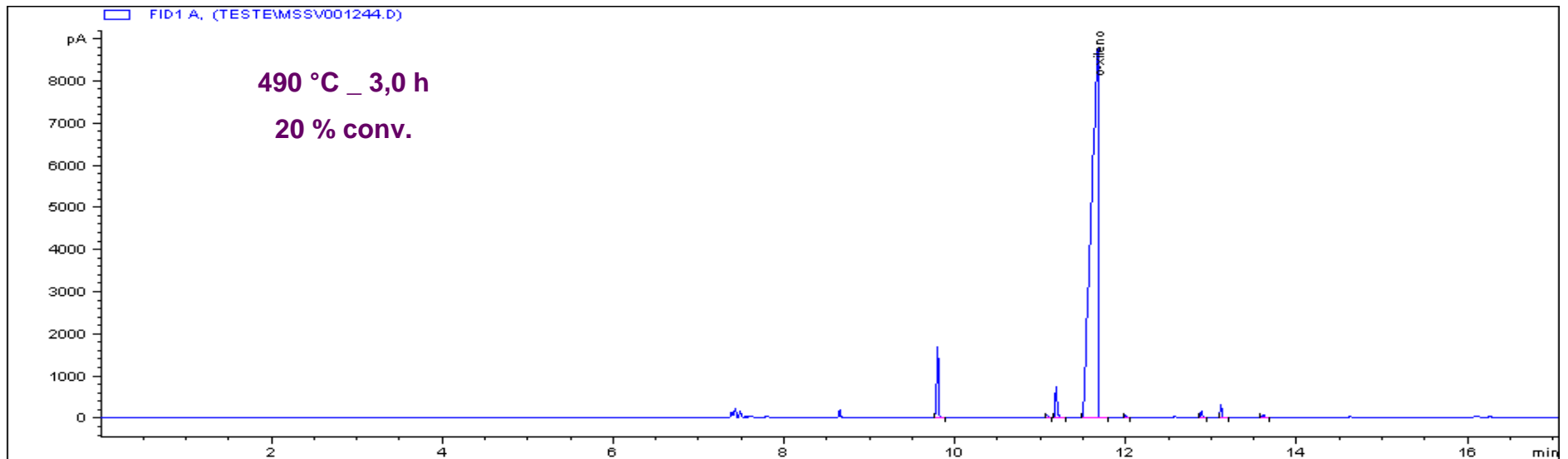


Figura 4-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 490°C por 3,0h.

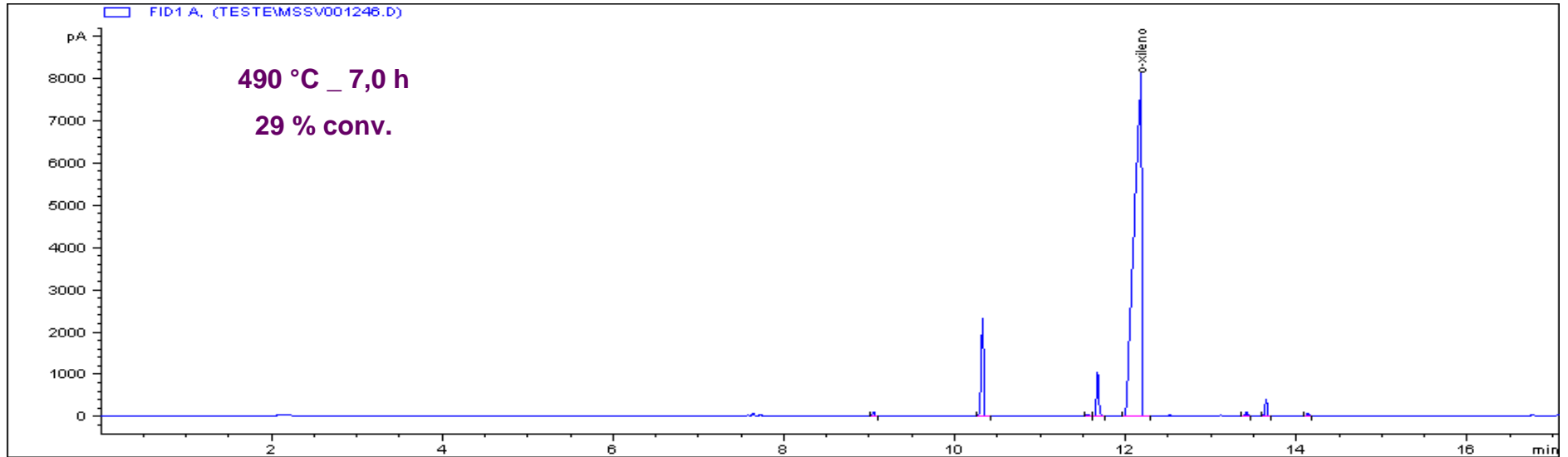


Figura 5-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 490°C por 7,0h.

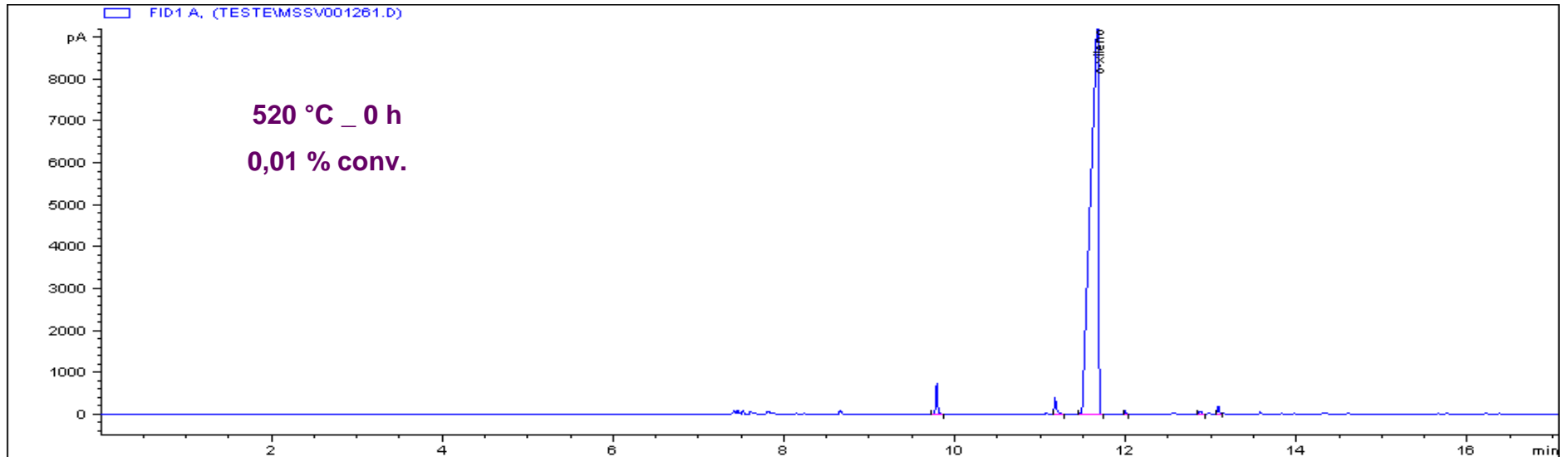


Figura 6-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 520°C por 0h.

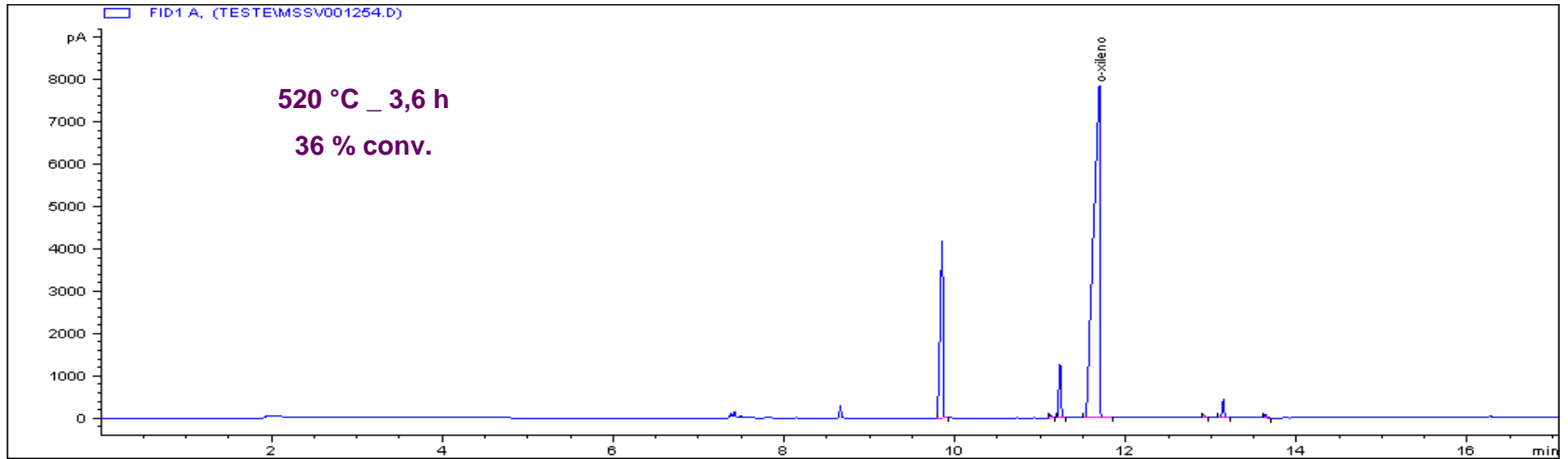


Figura 7-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 520°C por 3,6h.

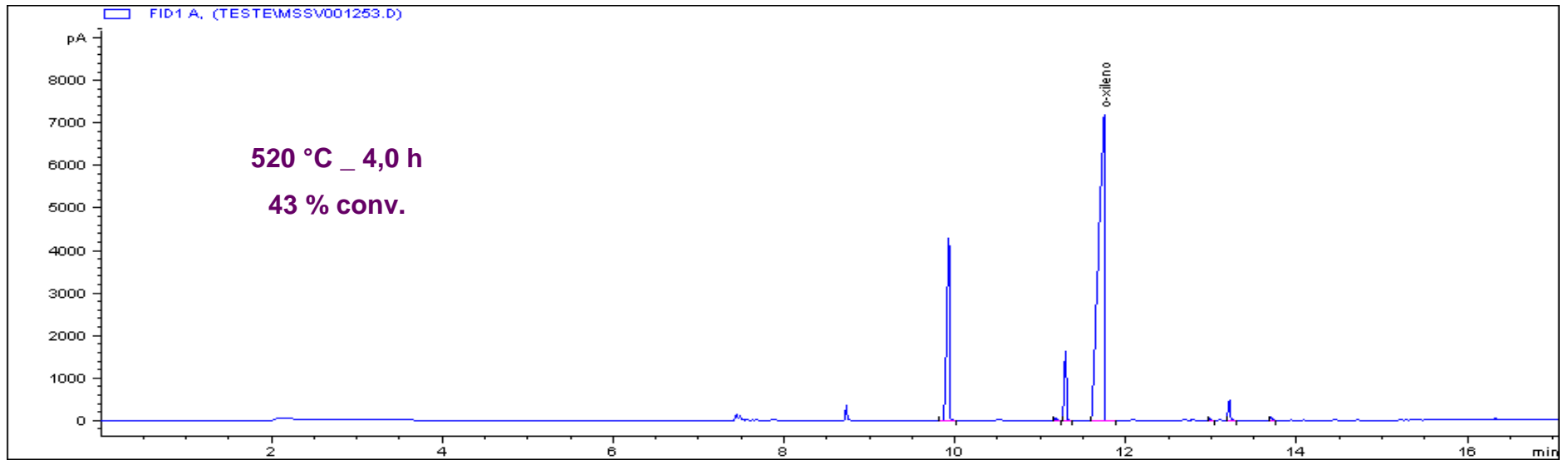


Figura 8-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 520°C por 4,0h.

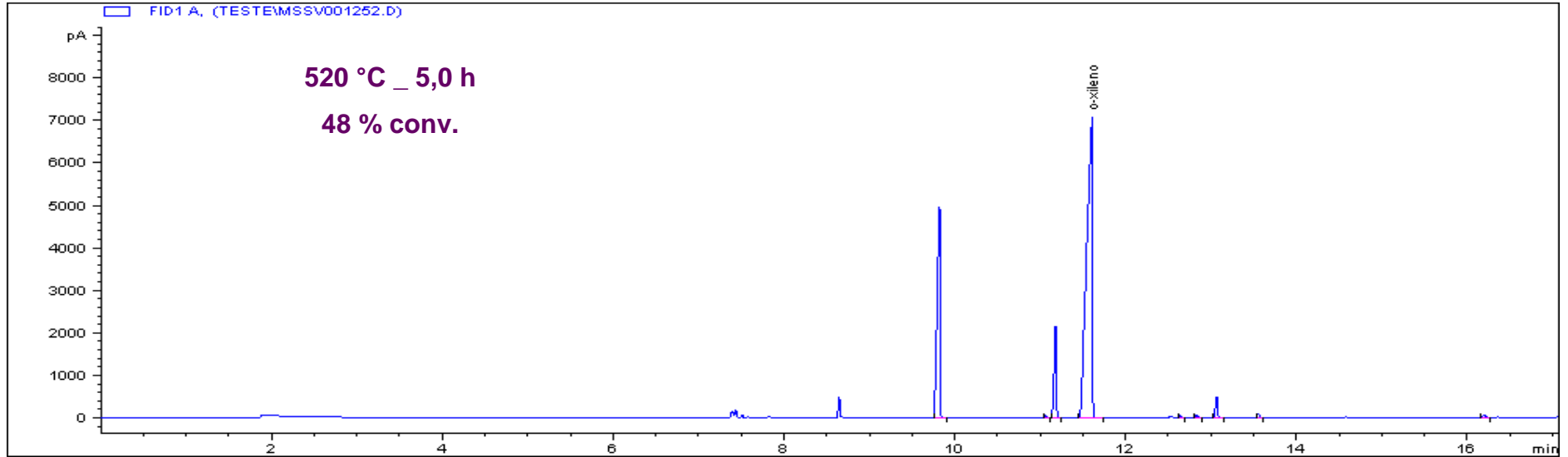


Figura 9-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 520°C por 5,0h.

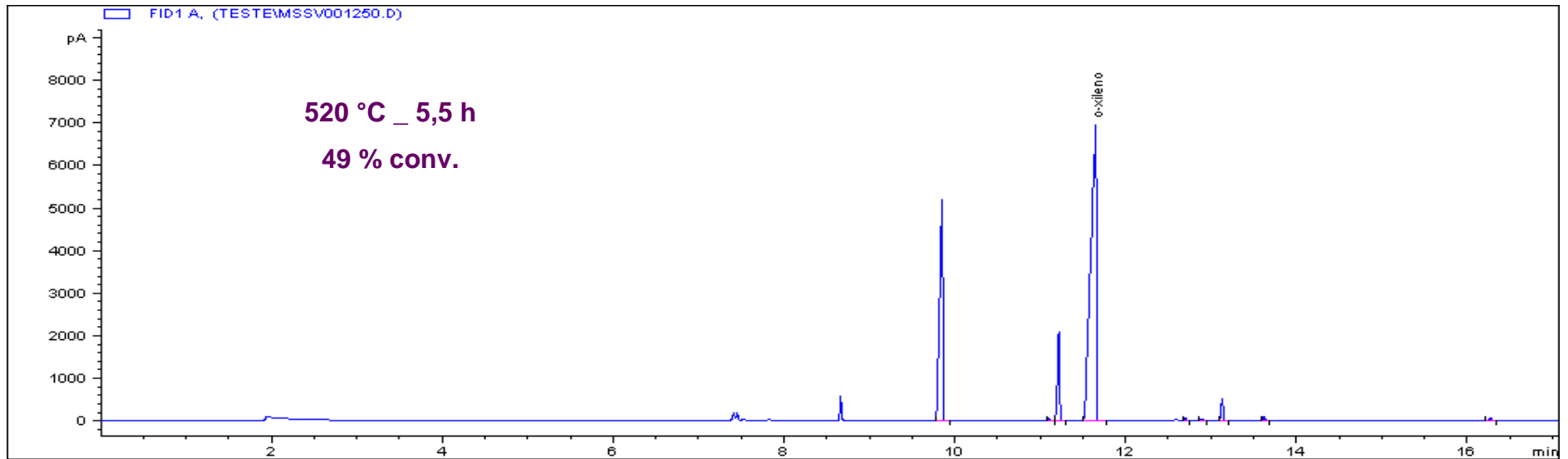


Figura 10-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 520°C por 5,5h.

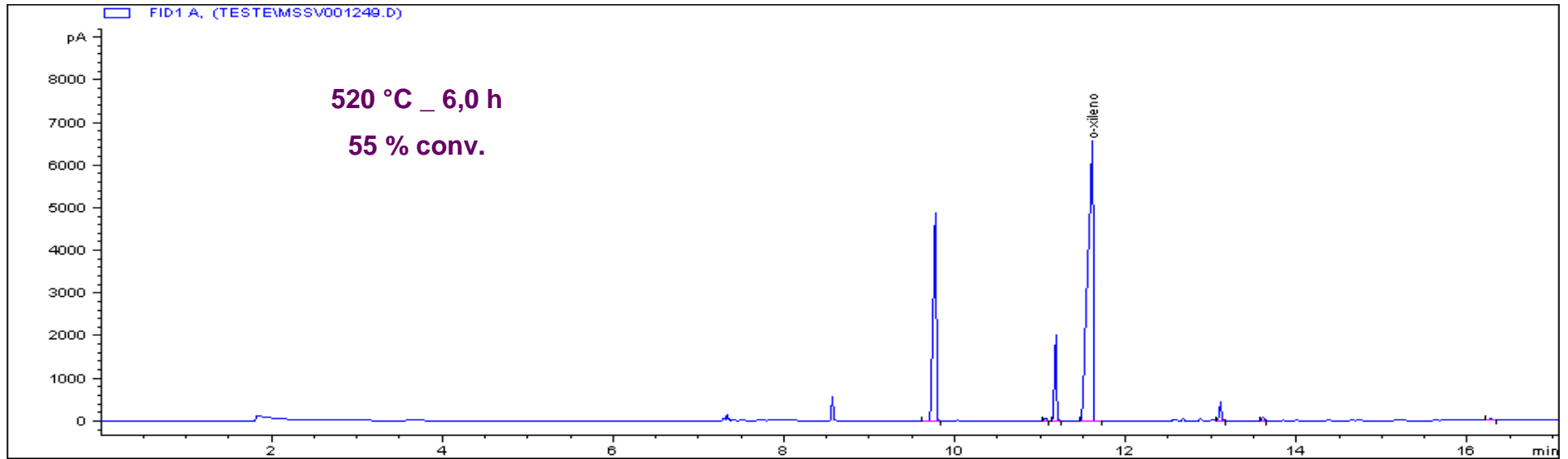


Figura 11-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 520°C por 6,0h.

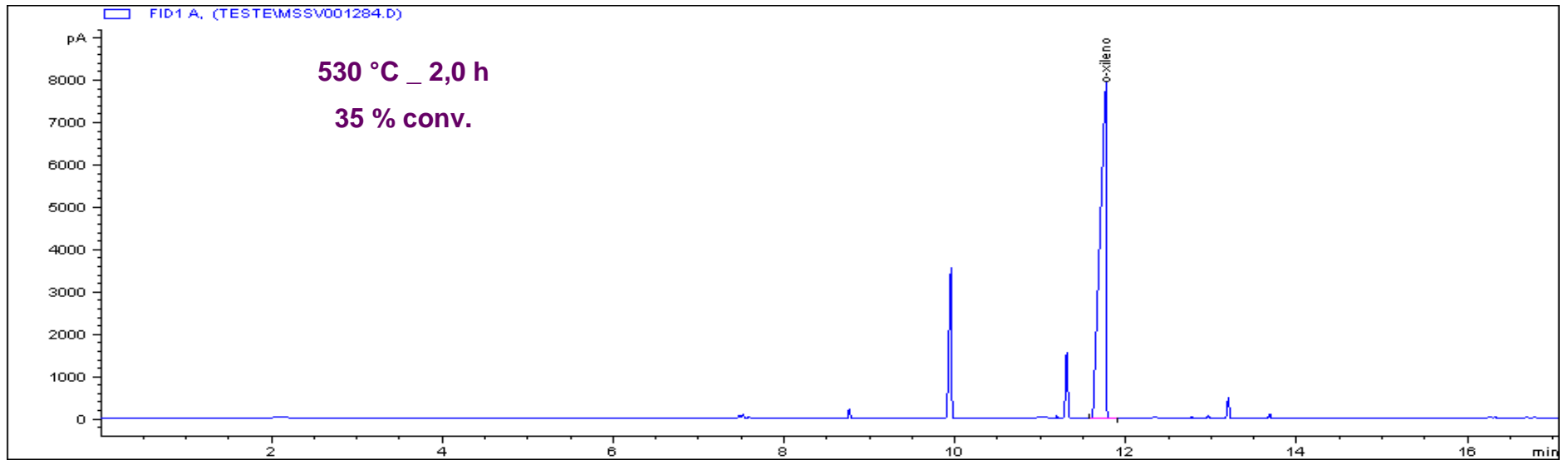


Figura 12-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 530°C por 2,0h.

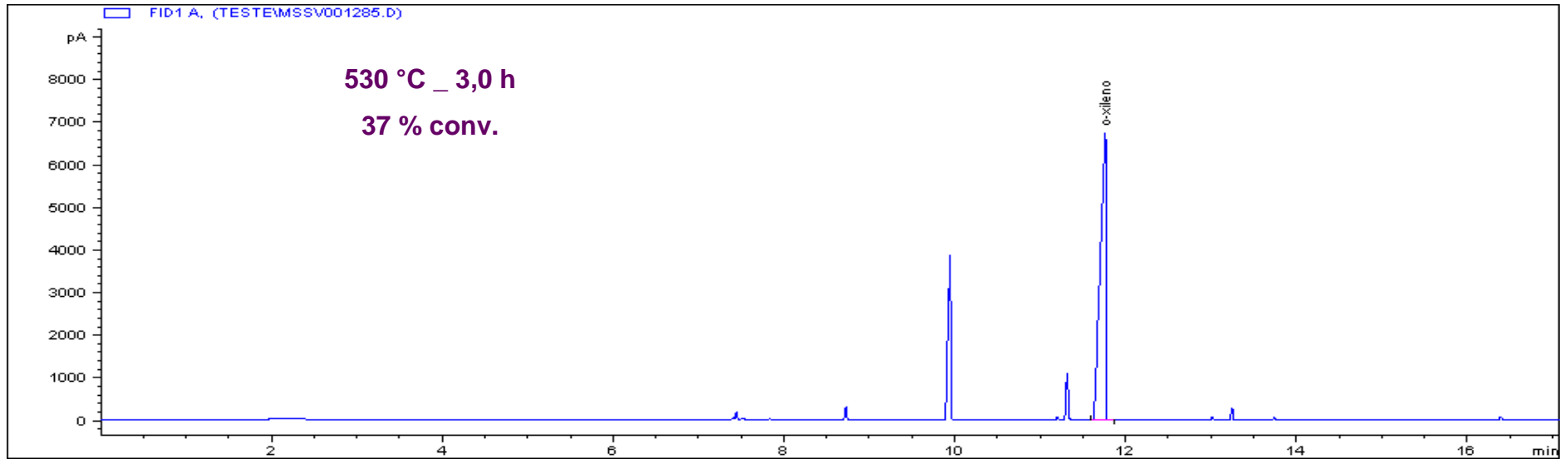


Figura 13-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 530°C por 3,0h.

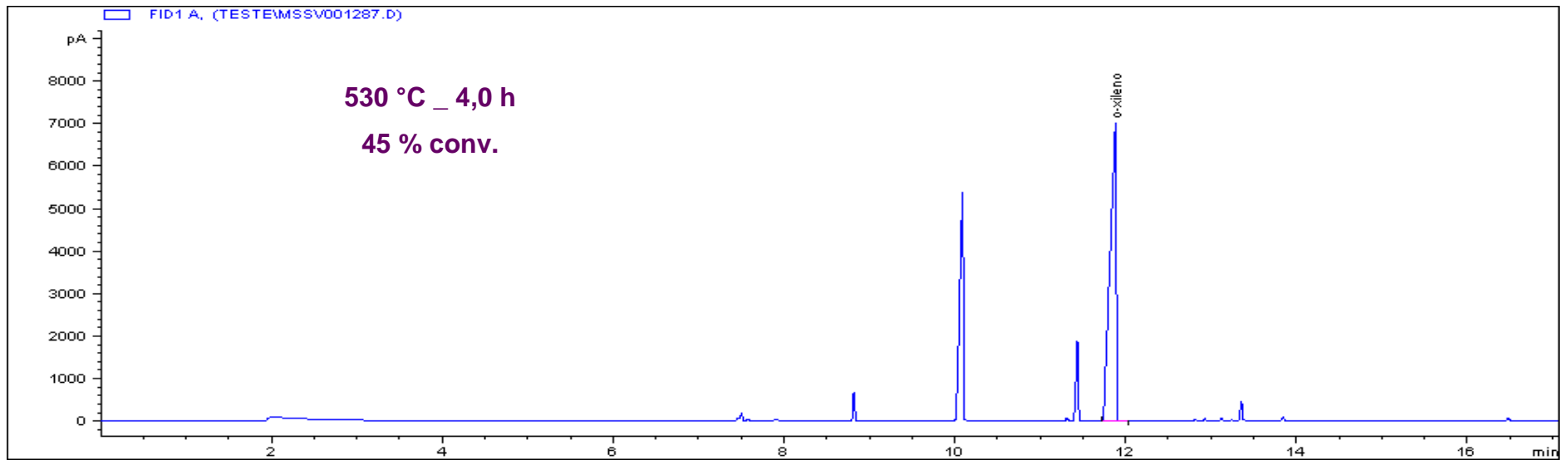


Figura 14-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 530°C por 4,0h.

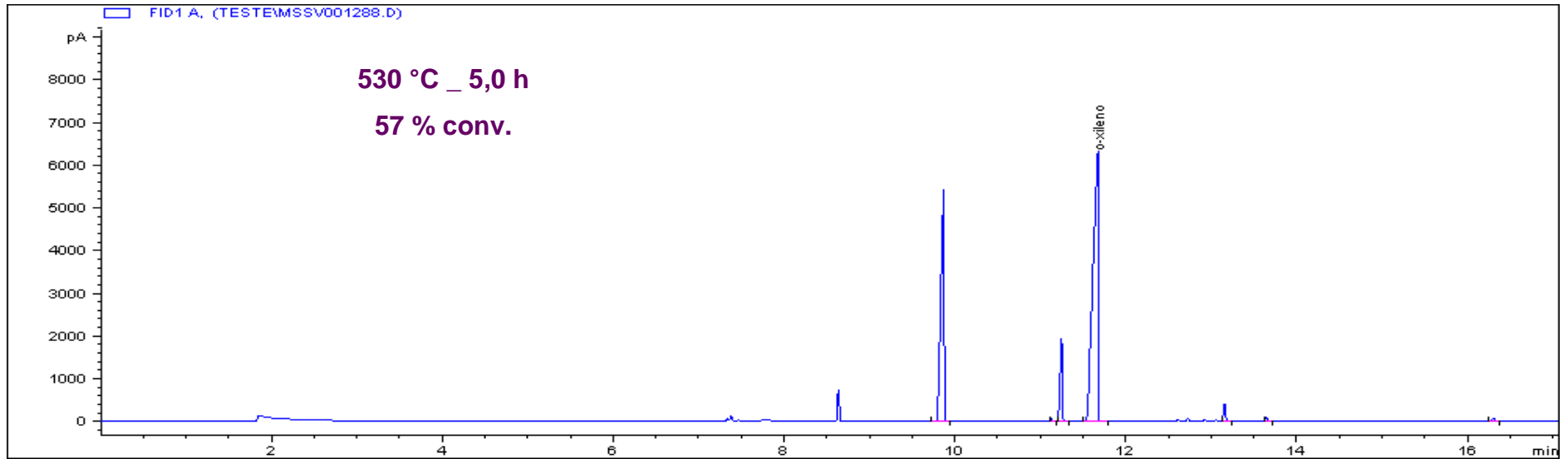


Figura 15-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 530°C por 5,0h.

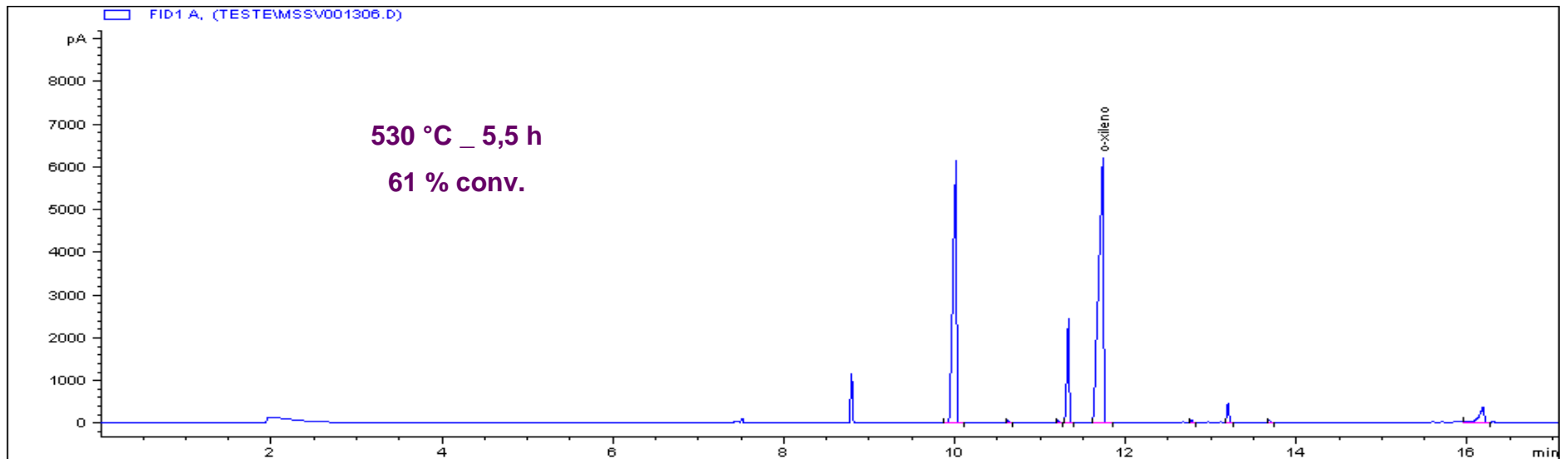


Figura 16-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 530°C por 5,5h.

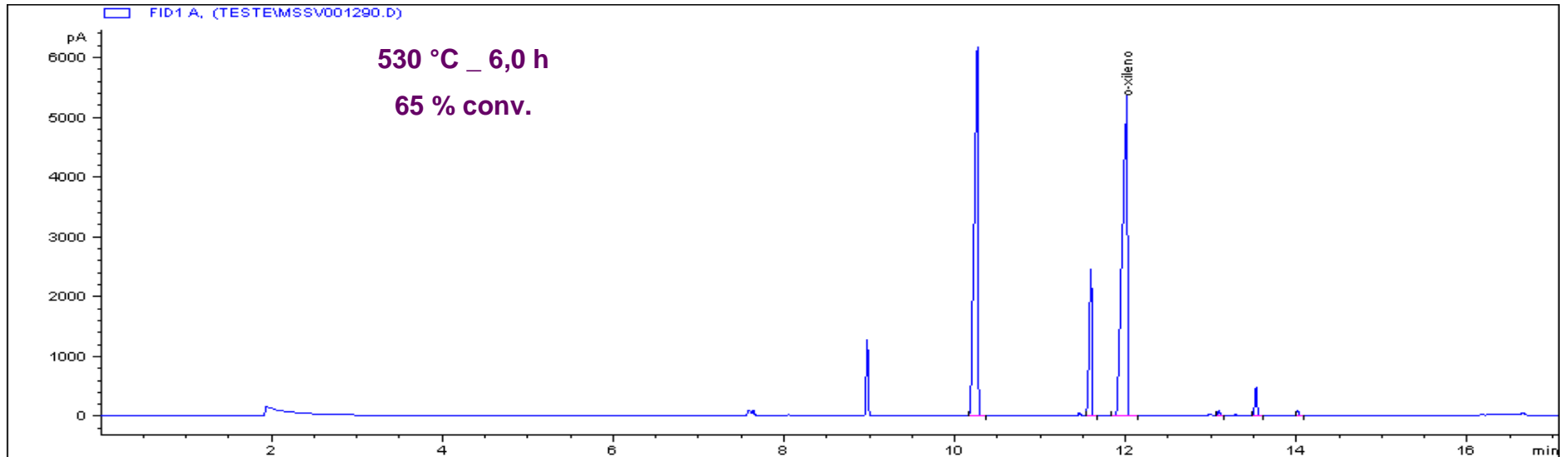


Figura 17-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 530°C por 6,0h.

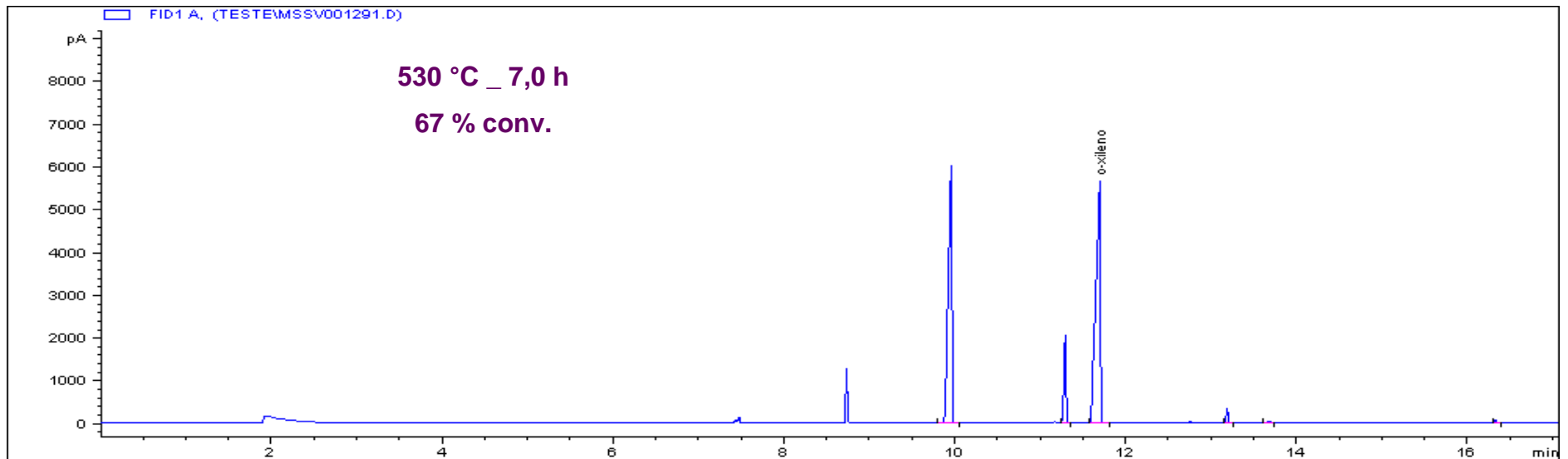


Figura 18-IV: Cromatograma do o-xileno pirolisado a 530°C por 7,0h.

ANEXO V

**RESULTADOS DO MSSV-GC-FID PARA A MISTURA DOS COMPOSTOS
(2,3,4-TRIMETIL PENTANO, *n*-OCTANO, *ETIL*-CICLOHEXANO E *o*-XILENO)**

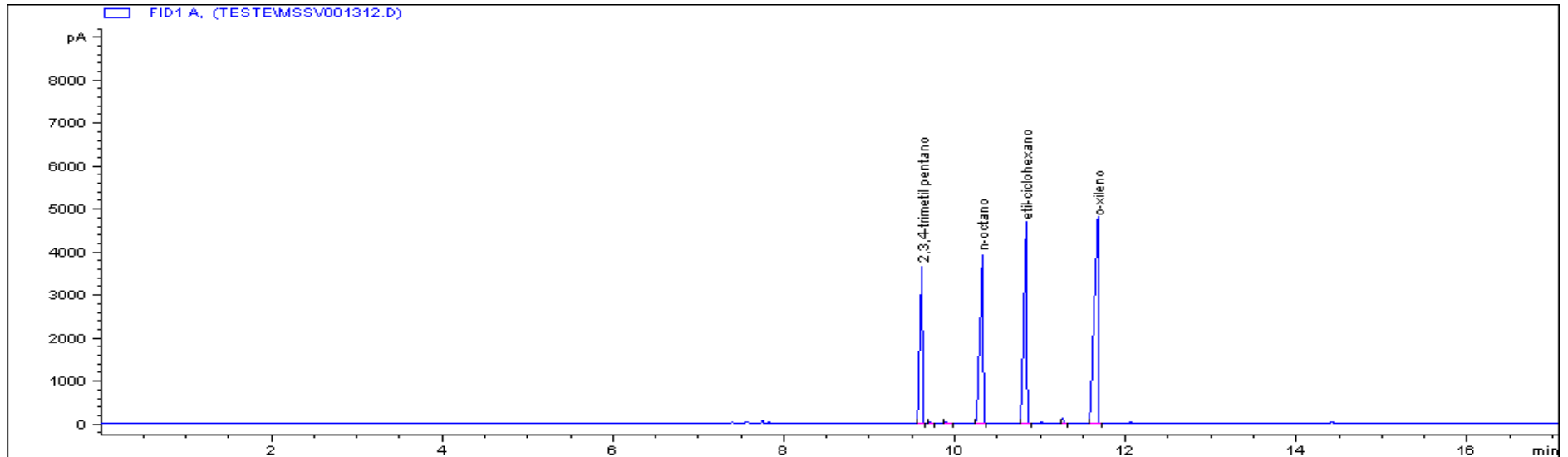


Figura 1-V: Cromatograma da mistura dos compostos (2,3,4-trimetil pentano, *n*-octano, etil-ciclohexano e *o*-xileno) sem pirolisar.

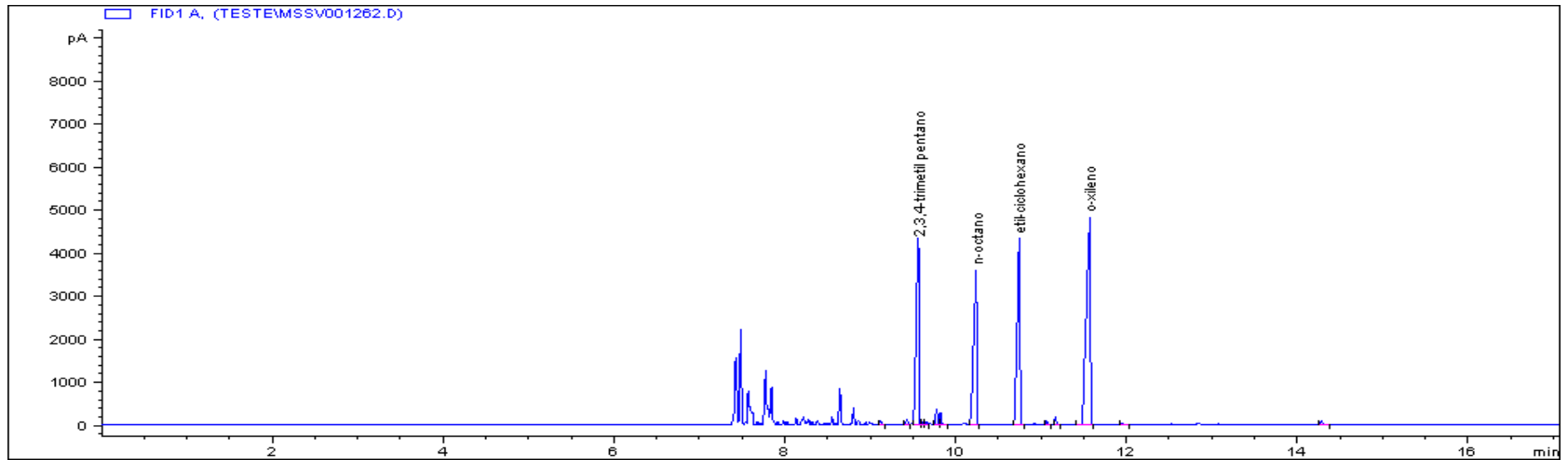


Figura 2-V: Cromatograma da mistura dos compostos (2,3,4-trimetil pentano, *n*-octano, etil-ciclohexano e *o*-xileno) pirolisada a 490°C por 0h.

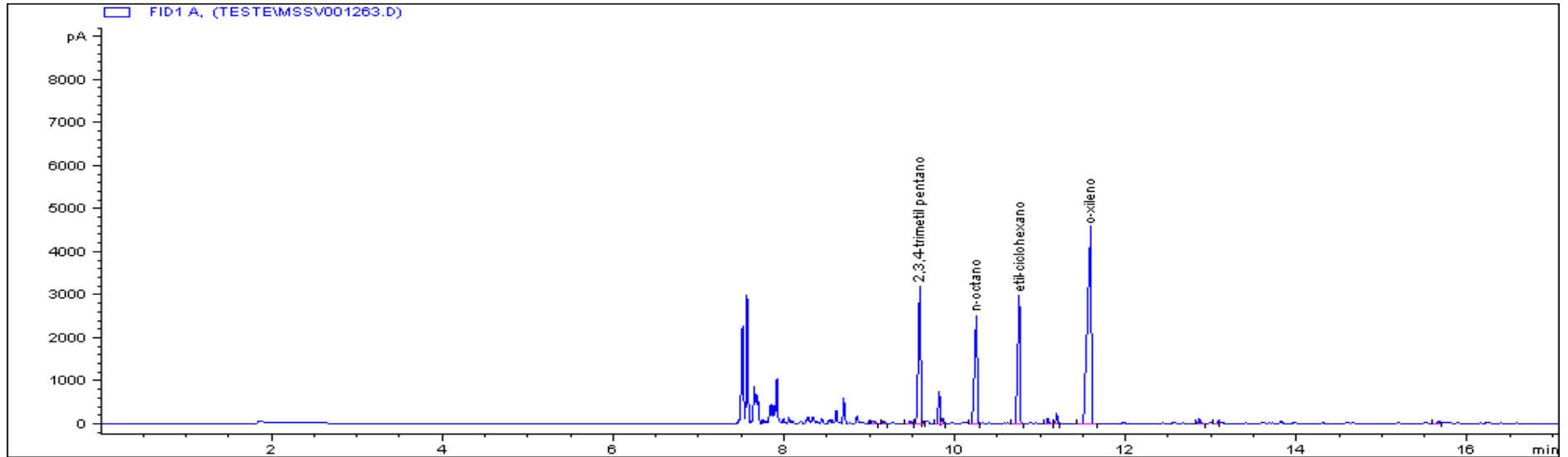


Figura 3-V: Cromatograma da mistura dos compostos (2,3,4-trimetil pentano, *n*-octano, etil-ciclohexano e *o*-xileno) pirolisada a 490°C por 0,5h.

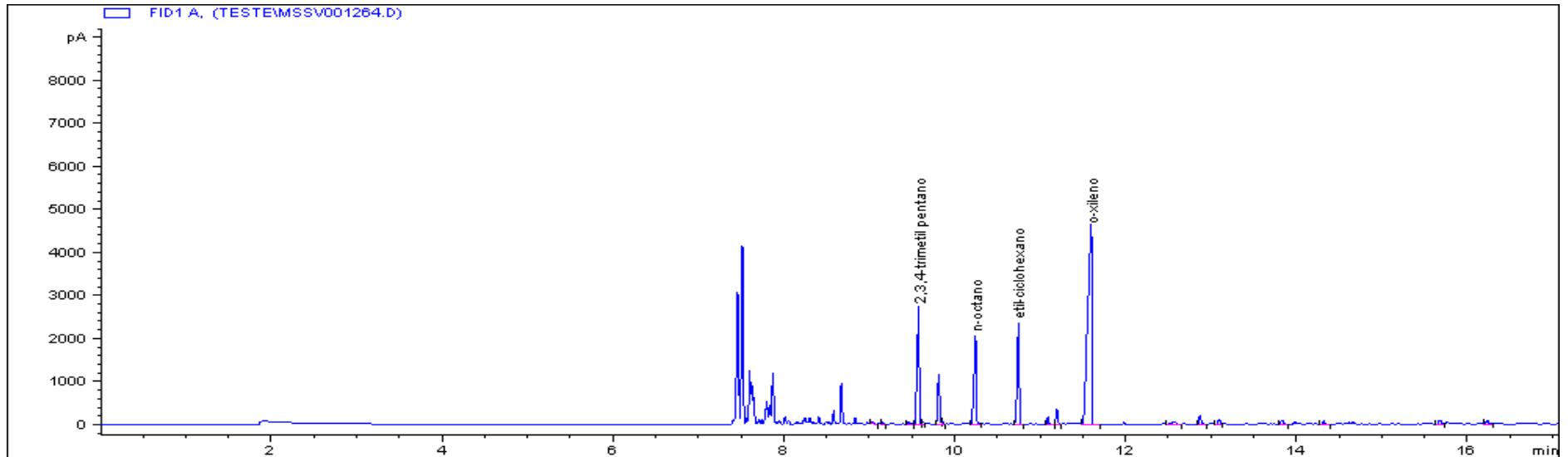


Figura 4-V: Cromatograma da mistura dos compostos (2,3,4-trimetil pentano, *n*-octano, etil-ciclohexano e *o*-xileno) pirolisada a 490°C por 1,0h.

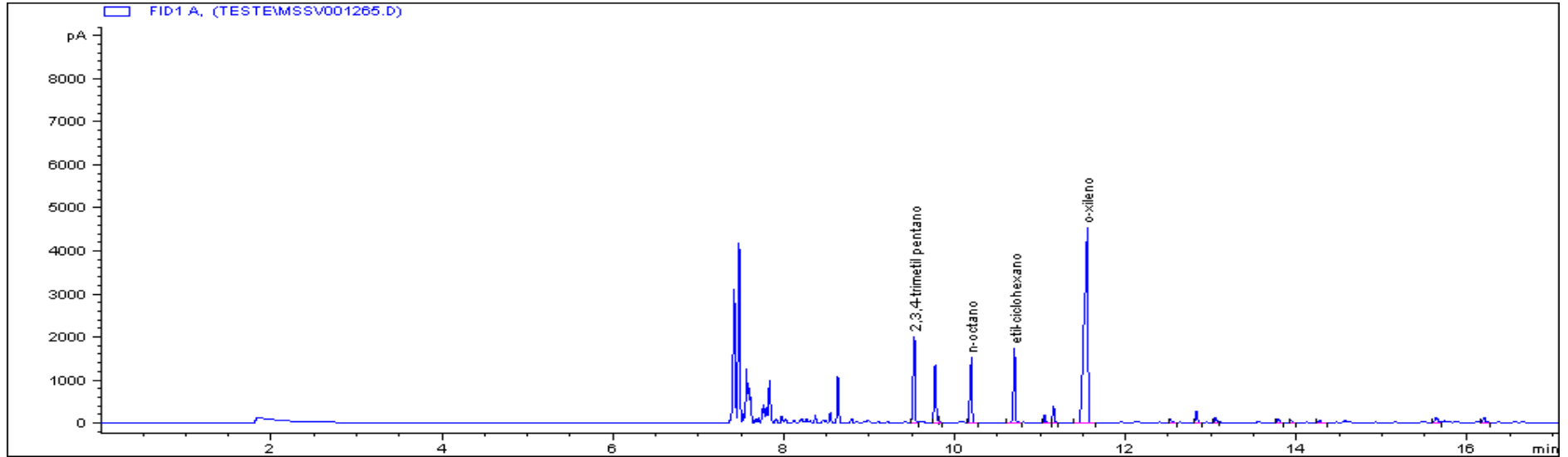


Figura 5-V: Cromatograma da mistura dos compostos (2,3,4-trimetil pentano, *n*-octano, etil-ciclohexano e *o*-xileno) pirolisada a 490°C por 1,5h.

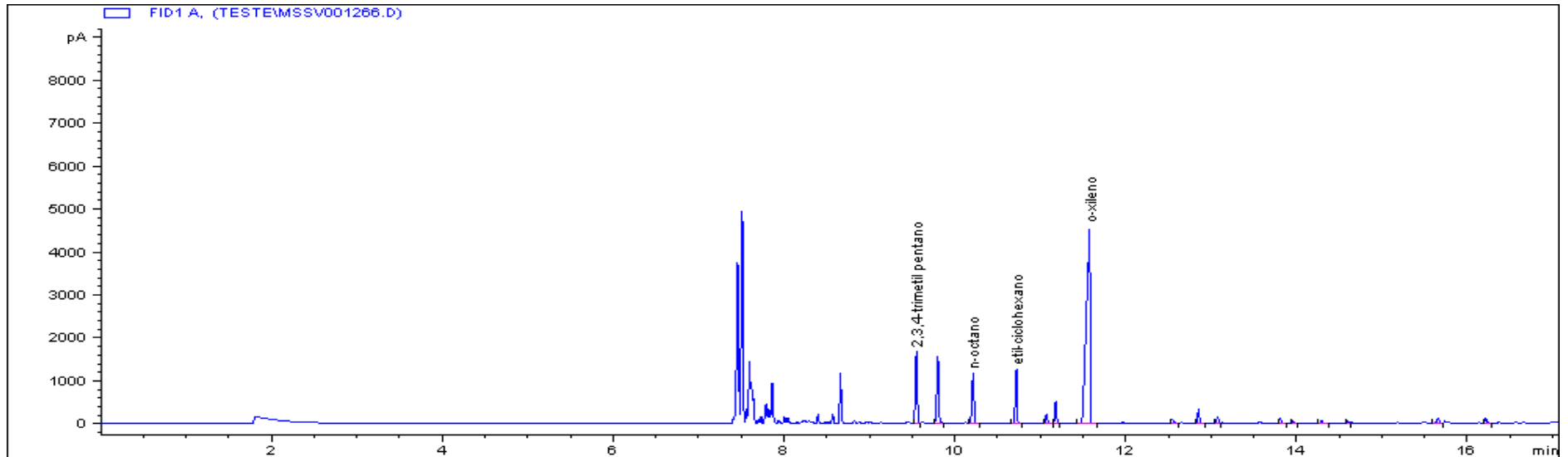


Figura 6-V: Cromatograma da mistura dos compostos (2,3,4-trimetil pentano, *n*-octano, etil-ciclohexano e *o*-xileno) pirolisada a 490°C por 2,0h.

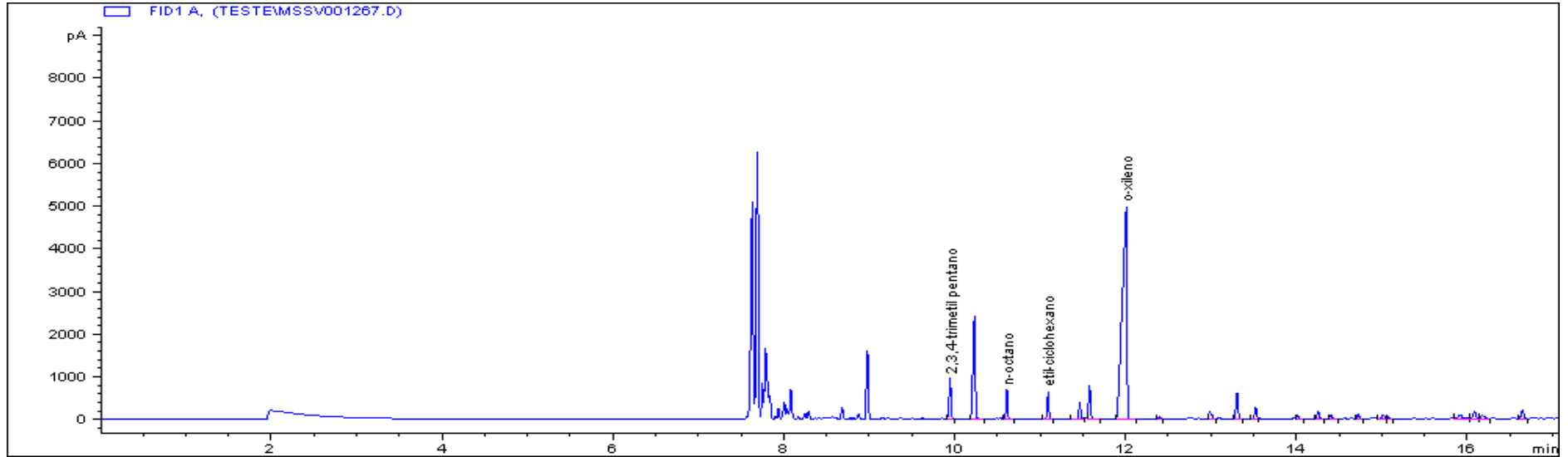


Figura 7-V: Cromatograma da mistura dos compostos (2,3,4-trimetil pentano, *n*-octano, etil-ciclohexano e *o*-xileno) pirolisada a 490°C por 3,0h.

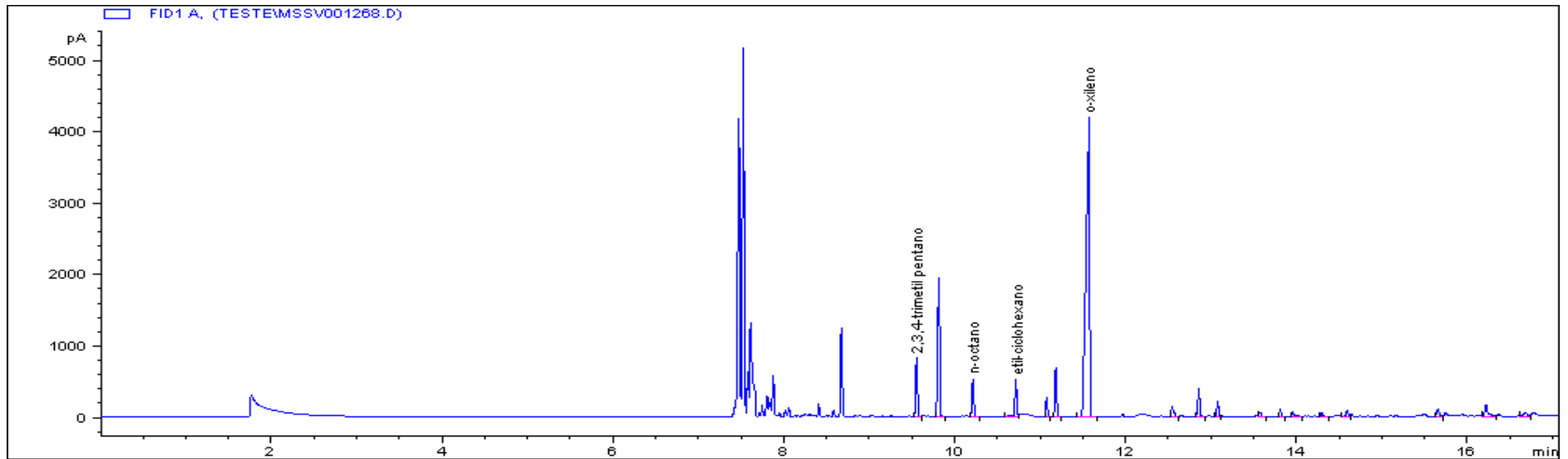


Figura 8-V: Cromatograma da mistura dos compostos (2,3,4-trimetil pentano, *n*-octano, etil-ciclohexano e *o*-xileno) pirolisada a 490°C por 3,5h.

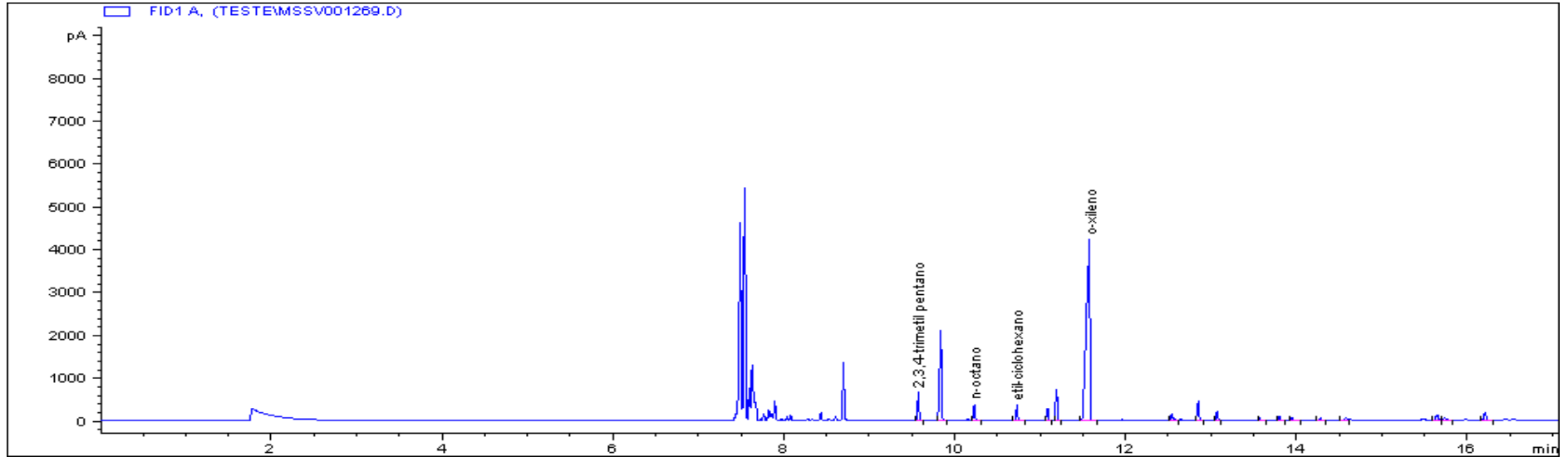


Figura 9-V: Cromatograma da mistura dos compostos (2,3,4-trimetil pentano, *n*-octano, *etil*-ciclohexano e *o*-xileno) pirolisada a 490°C por 4,0h.

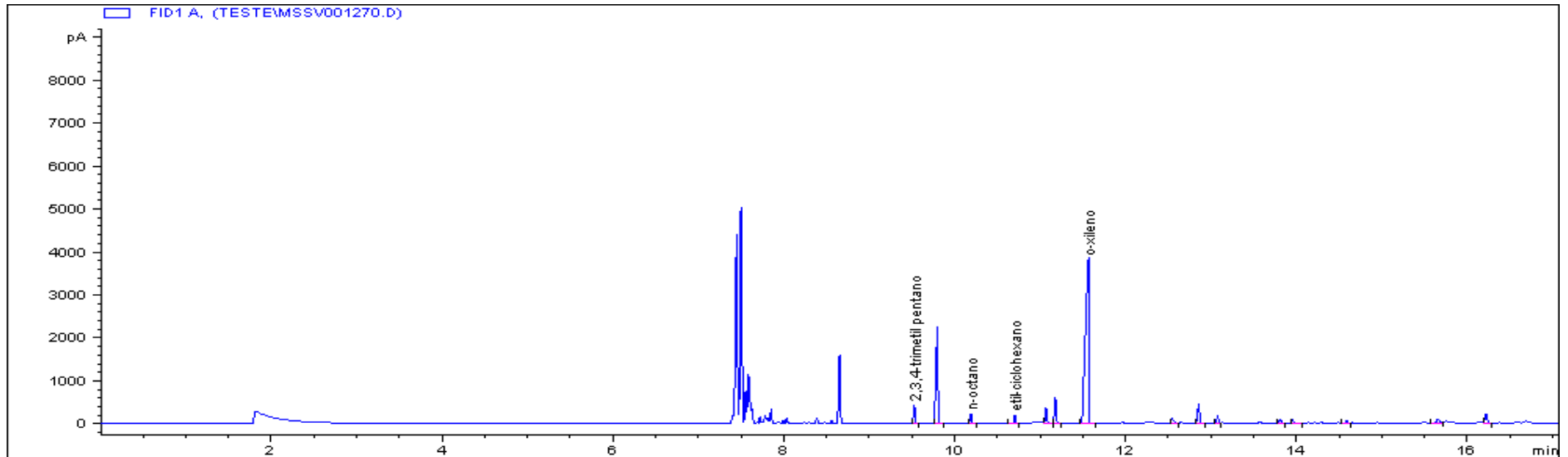


Figura 10-V: Cromatograma da mistura dos compostos (2,3,4-trimetil pentano, *n*-octano, *etil*-ciclohexano e *o*-xileno) pirolisada a 490°C por 5,0h.

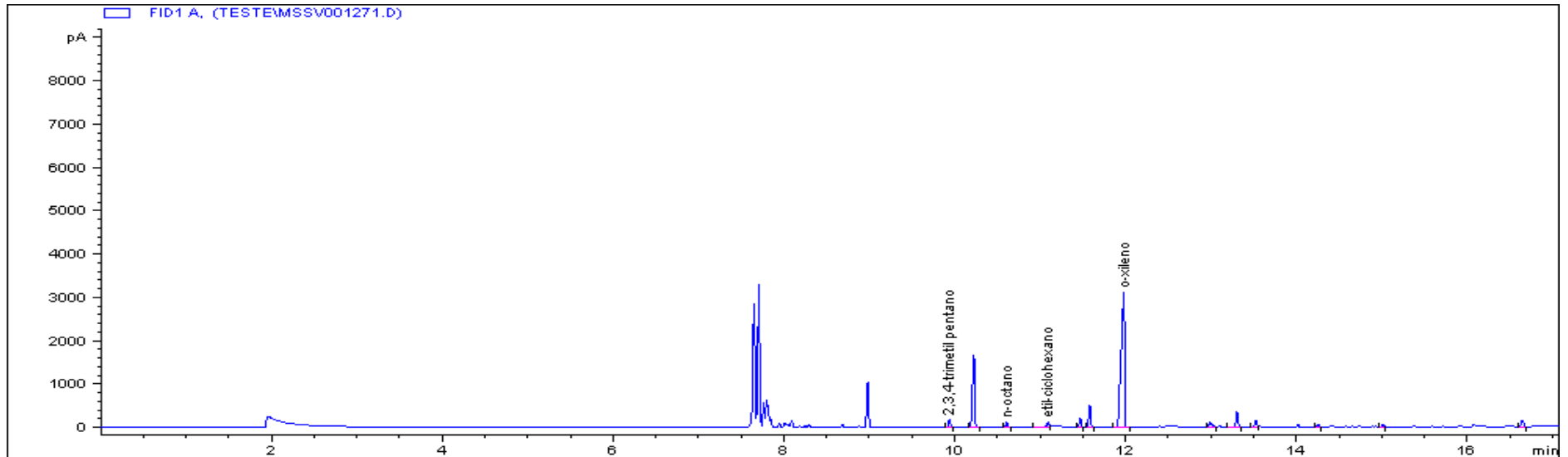


Figura 11-V: Cromatograma da mistura dos compostos (2,3,4-trimetil pentano, *n*-octano, *etil*-ciclohexano e *o*-xileno) pirolisada a 490°C por 6,0h.

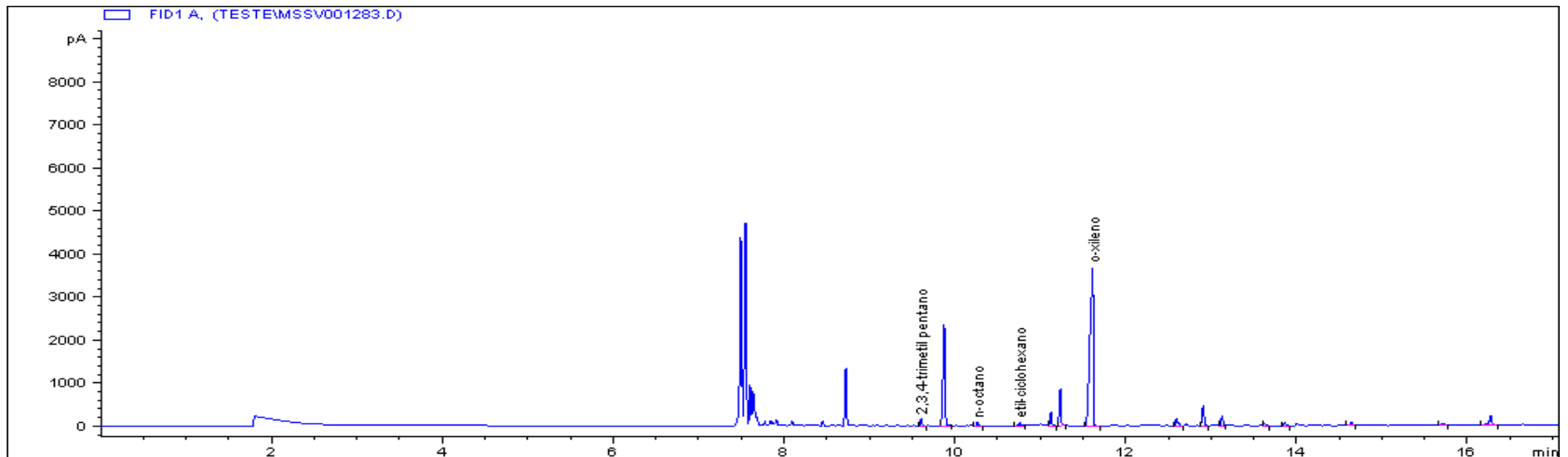


Figura 12-V: Cromatograma da mistura dos compostos (2,3,4-trimetil pentano, *n*-octano, *etil*-ciclohexano e *o*-xileno) pirolisada a 490°C por 7,0h.