



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:
PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE – POSPETRO**

CLAUDIA YOLANDA REYES

**HIDROPIRÓLISE DE ASFALTENOS:
ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO ATRAVÉS DE *FINGERPRINT* E
BIOMARCADORES. APLICAÇÃO EM ASFALTOS (*TARS*),
AFLOUMENTOS E ÓLEOS DEGRADADOS**

Salvador
2012

CLAUDIA YOLANDA REYES

**HIDROPIRÓLISE DE ASFALTENOS:
ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO ATRAVÉS DE *FINGERPRINT* E
BIOMARCADORES. APLICAÇÃO EM ASFALTOS (*TARS*),
AFLORENTOS E ÓLEOS DEGRADADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente - POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Triguis

Orientador: Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz

Salvador
2012

**"HIDROPIRÓLISE DE ASFALTENOS: ESTUDO E
CARACTERIZAÇÃO ATRAVÉS DE FINGERPRINT E
BIOMARCADORES. APLICAÇÃO EM ASFALTOS (TARS),
AFLORAMENTOS E ÓLEOS DEGRADADOS"**

por

Claudia Yolanda Reyes
(Química, Universidad Intrustrial de Santander, UIS - 2001, Colômbia)

Orientador: **Prof. Dr. Jorge Alberto Triguis**
Co-Orientador: **Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz**

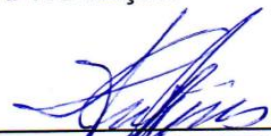
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO


Submetida em satisfação parcial dos requisitos do grau de

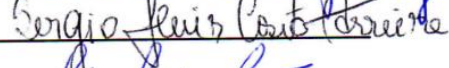
MESTRE EM GEOQUÍMICA: PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE

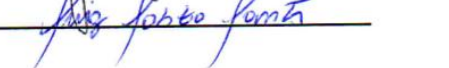
À Câmara de Ensino de Pós-Graduação e Pesquisa da Universidade Federal da Bahia

APROVAÇÃO









BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jorge Alberto Triguis (UENF)
Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz (UFBA)
Prof. Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira (UFBA)
Prof. Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos (UFBA)

Data da Defesa Pública: 14/03/2012

SALVADOR-BAHIA
MARÇO/2012

A

*mi Amado ABBA,
mi madre, mi familia
y mis amados...*

*“Porque Jehová da la
sabiduría, y de su boca
viene el conocimiento y la
inteligencia”
(Proverbio 2:6)*

A

*meu Amado ABBA,
minha mãe, minha família
e os meus amados...*

*“Porque o Senhor dá a
sabedoria; da Sua boca
provém o conhecimento e o
entendimento”
(Provérbio 2:6)*

AGRADECIMENTOS

São tantos e tão especiais...

Agradeço em primeiro lugar a Deus por ter me dado tudo na minha vida e dispor no meu caminho anjos maravilhosos que fazem do meu andar um tesouro inestimável.

A minha mãe, que do céu continua me abençoando e amando.

Aos meus irmãos Bibiana, Gabriel, Miller e Kelly, aos meus sobrinhos e aos meus cunhados e cunhadas, estes que são o motor da minha vida.

Aos meus tios e primos, seus carinhos e orações fazem que a distância seja só um pretexto para sentir mais pertinho os abraços.

As minhas mães adotivas: Maria Luz, Martha, Leonor, Gloria, Vanda fazem parte dos anjos que Deus tem me dado.

Aos meus irmãos da vida: Miguel Angel, Alejandra, Luz Dary, Zulay, Leonardo, JorgeT, Zulay e Ícaro por ensinar-me o verdadeiro significado da amizade.

Aos meus Orientadores Prof. Dr. Jorge Alberto e Dr. Antônio Fernando por acompanhar-me, ensinar-me e guiar-me ao longo destes dois anos.

A banca examinadora, sua guia, ensinamentos e redirecionamentos fortalecem meus conhecimentos e o meu desempenho profissional.

A Naná, seu carinho, disposição, apoio e orientação são sempre gratos para o desenvolvimento de nossas dissertações, na POSPETRO.

Aos meus colegas e parceiros do NEA, Sara, Gisele, Marcos Jorge, Karina, Tâmara e Daniela pela escuta e orientação, que são ás melhores moedas de troca.

Aos meus geoparceiros, Paula, Danúsia, Alex, Elisangela, Joana, Ana Carolina, Bonfim, Olga e Tainã, adorei compartilhar com vocês as vivências e os ensinamentos.

Aos parceiros do reator, Jackson, Daniel, Carlos Antonio (Bossal), Nai, Ingrid e Erlon, seu conhecimento, sua colaboração e sua força foram muito oportunas e inesquecíveis.

Aos professores da Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente da UFBA pela contribuição na minha vida acadêmica e profissional.

A Sâm e Carô, sua disponibilidade e ajuda foram muito oportunas para a culminação e escrita desta dissertação.

A todos os que direta ou indiretamente participaram desse trabalho e desse momento na minha vida, lhes agradeço sua disposição, ensinamentos e contribuições.

A Izabel, Maria Ângela e o motorista Jairo, por ter-me recebido com o jeito soteropolitano, seus mimos, guias, cuidados e ensinamentos fizeram minhas primeiras vivências no Brasil momentos valiosos.

As novas amigas da Colômbia, Bolívia, Venezuela e Brasil que conheci em Salvador e se converteram em bons amigos, com quem passei inesquecíveis momentos.

A FAPESB pelo auxílio financeiro.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram de alguma forma, para que eu chegasse até aqui e me ensinar a desfrutar da vida...

Simplesmente,

OBRIGADA!!!

*A eso de caer y volver a levantarte.
De fracasar y volver a comenzar.
De seguir un camino y tener que torcerlo.
De encontrar el dolor y tener que afrontarlo.
A eso no le llames adversidad,
Llámale sabiduría.*

*A eso de sentir la mano de DIOS
Y saberte impotente.
De fijarte una meta y tener que seguir otra.
De huir de una prueba y tener que encararla.
De planear un vuelo y tener que recortarlo.
De aspirar y no poder, de querer y no saber,
De avanzar y no llegar.
A eso no le llames castigo,
Llámale enseñanza.*

*A eso de pasar días juntos radiantes.
Días felices y días tristes.
Días de soledad y días de compañía.
A eso no le llames rutina,
Llámale experiencia.*

*A eso de que tus ojos miren
Y tus oídos oigan.
Y tu cerebro funcione y tus manos trabajen.
Y tu alma irradie, y tu sensibilidad sienta.
Y tu corazón ame.
A eso no le llames poder humano,
Llámale milagro Divino...*

Autor Desconocido

*Isso de cair e voltar a levantar.
De fracassar e ter que começar de novo.
De seguir um caminho e ter que desviar.
De encontrar a dor e ter que enfrenta-la.
A isso, não chame de adversidade,
Chame-a de sabedoria.*

*Isso de sentir a mão de DEUS
E ver-se impotente.
De estabelecer uma meta e ter que seguir outra.
De fugir de uma prova e ter que confronta-la.
De planejar um voo e ter que adia-lo.
De desejar algo e não poder, de querer e não saber,
De avançar e não conseguir chegar.
A isso, não chame de castigo,
Chame-o de ensinamento.*

*A isso de passar dias radiantes juntos.
Dias felizes e dias tristes.
Dias solitários e dias em companhia.
A isso, não chame de rotina,
Chame-o de experiência.*

*A isso que seus olhos observam
E os seus ouvidos escutam.
E seu cérebro funcione e as mãos trabalhem.
E sua alma irradia, e sua sensibilidade sente.
E o seu coração ame.
A isso, não chame de poder humano,
Chame-o de milagre Divino...*

autor Desconhecido

RESUMO

O desenvolvimento desta pesquisa faz parte dos projetos da Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO e está contemplada no âmbito da Rede Cooperativa em Recuperação de Áreas Contaminadas por Atividades Petrolíferas - RECUPETRO, estabelecida pelo Núcleo de Estudos Ambientais do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia - NEA/IGEO/UFBA. Nesta pesquisa, se fez um estudo teórico dos aspectos físico-geoquímicos dos asfaltenos e, do processo e informações geradas a partir da hidropirólise de asfaltenos. Além disso, este estudo avaliou o processo de separação e de limpeza dos asfaltenos obtidos a partir de duas amostras de arenitos impregnados de óleos (um arenito betuminoso da Fm. Parambóia da Bacia do Paraná e um arenito impregnado de óleo degradado da Fm. Ilhas ou Candeias da Bacia do Recôncavo). A geoquímica de asfaltenos permite obter informações correlacionáveis com as geradas em condições naturais, por uma rocha geradora, devido à semelhança geoquímica dos asfaltenos com o querogênio. A hidropirólise de asfaltenos é uma técnica de oxidação térmica usada amplamente em estudos geoquímicos para procurar entender os processos, reações e composições das estruturas complexas, como são os asfaltenos. As substâncias geradas durante o processo hidropirólítico servem para avaliar os parâmetros geoquímicos do óleo original e para definir estratégias tecnológicas e ambientais que melhorem a industrialização e manuseio de óleos com elevado conteúdo de asfalto.

Palavras-chave: Asfaltenos, hidropirólise, geoquímica do petróleo, *fingerprint*, biomarcadores, arenitos impregnados de óleo.

ABSTRACT

The development of this research project is part of the Postgraduate Geochemistry: Oil and the Environment - POSPETRO and is contemplated under the Cooperative Network Recovery in Areas Contaminated by Petroleum Activities - RECUPETRO, established by the Center for Environmental Studies at the Institute of Geociências Federal University of Bahia - NEA/IGEO/UFBA. In this research, we did a theoretical study of the physical and geochemical aspects of asphaltenes and the process and information generated from the hidropirólise of asphaltenes. Furthermore, this study evaluated the process of separation and cleaning of asphaltenes obtained from two samples of sandstone impregnated with oils (a bituminous sandstone Fm. Paramóbia Paraná Basin and an oil-impregnated sandstone degraded Fm. Ilhas or Candeias Reconcavo Basin). The geochemistry of asphaltenes allows information correlated with those generated under natural conditions, a source rock due to geochemical similarity of asphaltenes with kerogen. The hidropirólise of asphaltenes is a technique widely used in thermal oxidation geochemical studies seek to understand the processes, compositions and reactions of complex structures, as are the asphaltenes. The substances generated during hidropirólítico serve to evaluate the geochemical parameters of the original oil and to define estratégias technological and environmental factors that improve manufacturing and handling of oils with high asphaltene content.

Key words: Asphaltenes, hydrous pyrolyses, petroleum geochemistry, fingerprint, biomarker, sands impregnated with oil degraded.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1	Sugestão de rotas de reação para o craqueamento térmico da matéria orgânica, tipo querogênio ou asfalteno, em sistema fechado e na presença ou ausência da água (hidropirólise e pirólise).....	34
Figura 2-2	Oxidação branda de agrupamentos de asfaltenos.....	35
Figura 2-3	Oxidação branda hipotética para agrupamentos de asfaltenos.....	35
Figura 3-1	Sistema de extração tipo soxhlet.....	47
Figura 3-2	Sistema de refluxo.....	50
Figura 3-3	Porcentagem de asfalteno precipitado segundo o tipo de solvente usado.....	51
Figura 3-4	Quantidade de asfalteno precipitado no tempo a temperatura ambiente.....	51
Figura 3-5	Microfotografia dos asfaltenos provenientes do arenito asfáltico (Tar sand).....	52
Figura 3-6	Microfotografia dos asfaltenos provenientes do arenito impregnado de óleo.....	53
Figura 4-1	Tipo de amostra hidropirolizada, produtos e informações geradas a partir de um processo de hidropirólise em geoquímica do petróleo.....	59
Figura 4-2	Reator hidropirolizador de alta pressão e alta temperatura.....	60
Figura 4-3	Cromatograma CG/DIC, do perfil de n-alcanos e isoprenoides para os óleos gerados a partir da hidropirólise de asfaltenos.....	62
Figura 4-4	Íon fragmento m/z191 CG/EM, para os tricíclicos e homohopanos produto da hidropirólise de asfaltenos.....	63
Figura 4-5	Esteroisomeria de esteranos, como parâmetros de maturidade.	64
Figura 4-6	Esteroisomeria de C ₃₁ – C ₃₅ homohopanos, como parâmetros de maturidade.....	64
Figura 4-7	Evolução térmica da matéria orgânica, a partir dos processos geológicos.....	67
Figura 4-8	Cromatograma para o perfil de n-alcanos e isoprenoides da matéria orgânica solúvel presentes em arenitos.....	69

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 2-1	Características gerais dos asfaltenos, determinadas a partir das referências consultadas.....	25
Tabela 2-2	Estruturas possíveis para a molécula de asfaleno, propostas por vários pesquisadores.....	26
Tabela 2-3	Informações fornecidas a partir do estudo de asfaltenos.....	36
Quadro 3-1	Amostras de arenito usadas para a obtenção de MOS e separação de asfaltenos.....	49
Quadro 3-2	Resultados obtidos para o percentual em peso de MOS e asfaltenos presentes em amostras de arenito asfáltico e arenito impregnado de óleo degradados, das Bacias de Paraná e Recôncavo do Brasil.....	51
Tabela 4-1	°API sugerido por algumas Instituições / Setor da Indústria de óleo.....	57
Tabela 4-2	Volume do líquido e pressão de vapor para a água em sistemas fechados a elevadas temperaturas.....	66
Tabela 4-3	VMAA para o reator do volume 250mL.....	66
Tabela 4-4	Condições de temperatura, pressão e proporção amostra/água utilizados por vários pesquisadores em provas de hidropirolização.....	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	13
1.2	ASFALTENOS	13
1.3	HIDROPIRÓLISE	15
1.4	GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO	16
1.5	JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	17
1.6	PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS	18
2	GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO: OS ASFALTENOS COMO FONTE DE INFORMAÇÃO GEOQUÍMICA	19
2.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	21
2.2	ASFALTENOS	22
2.2.1	Propriedades físicas	23
2.2.2	Propriedades químicas	24
2.3	Asfaltenos em relação ao querogênio	32
2.3.1	Oxidação térmica	32
2.3.2	Oxidação química (oxidação branda)	34
2.4	INFORMAÇÕES OBTIDAS DO ESTUDO DOS ASFALTENOS	36
2.5	CONCLUSÕES	37
3	GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO: OBTENÇÃO DE ASFALTENOS A PARTIR DE MATÉRIA ORGÂNICA SOLÚVEL - MOS	45
4	HIDROPIRÓLISE, TÉCNICA DE OXIDAÇÃO TÉRMICA EM GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO: APLICAÇÃO EM ASFALTENOS	55
4.1	INTRODUÇÃO	57
4.2	INFORMAÇÕES GERADAS A PARTIR DE AMOSTRAS HIDROPIROLIZADAS	61
4.2.1	Perfil de n-alcanos e isoprenoides	62
4.2.2	Perfil dos biomarcadores em fração de saturados	62
4.2.3	Evolução termal: esteroisomerização de hopanos e esteranos	63
4.3	A TÉCNICA DE HIDROPIRÓLISE	64
4.3.1	Hidropirolizador	65
4.3.2	Métodos e condições	65
4.3.2.1	<i>Volume máximo admissível da água (VMAA)</i>	65
4.3.2.2	<i>Temperatura e tempo de hidropirolização</i>	66
4.4	RESULTADOS PARCIAIS E CONCLUSÕES	69
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	76
	REFERÊNCIAS	78
	ANEXOS	91

1 INTRODUÇÃO

No âmbito da geoquímica do petróleo, o estudo e a caracterização dos asfaltenos é de grande importância devido às semelhanças geoquímicas que eles apresentam com o querogênio. No Brasil existem grandes quantidades de reservatórios e processos que abrangem óleos com elevado conteúdo de asfaltenos. Fato este, que envolve a aplicação de inovadoras tecnologias e ferramentas que facilitam a manipulação de substâncias complexas, como os asfaltenos. Os conhecimentos derivados dos estudos físico-geoquímicos dos asfaltenos permitem facilitar a exploração, processamento e tratamento dos petróleos com alta porcentagem de asfaltenos. A presente pesquisa se interessa na separação, na limpeza e no estudo dos asfaltenos presentes em arenitos asfálticos e em arenitos impregnados com óleos degradados. Após isso, estes são direcionados a hidropirólise como técnica de geração dos óleos originais, para logo avaliar seus parâmetros geoquímicos naturais.

1.1 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente documento está constituído por cinco capítulos principais, nos quais se inseriram os seguintes tópicos: o primeiro capítulo é a introdução, a que inclui uma breve revisão bibliográfica sobre asfaltenos, hidropirólise e geoquímica do petróleo; nos três seguintes capítulos estão contidos os artigos científicos submetidos à publicação e o último capítulo apresenta as conclusões e sugestões decorrentes do presente trabalho. Como anexo estão outros eventos nos quais foram submetidas pesquisas baseadas na hidropirólise de asfaltenos.

1.2 ASFALTENOS

Segundo as características geoquímicas, o petróleo pode ser fracionado em quatro grupos principais de compostos em ordem crescente de complexidade, a saber: os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos (PETERS et al., 2005; TISSOT; WELTE, 1982). Nos óleos pesados, degradados ou imaturos, a fração com maior teor corresponde aos asfaltenos (CHIABERGE et al., 2009; GONÇALVES; SILVA, 2007; ALBOUDWAREJ et al., 2006). Química e estruturalmente, os asfaltenos são semelhantes ao querogênio,

portanto o estudo de um asfalteno fornece informações geoquímicas correlacionáveis com o óleo original (PAN et al., 2008; LEHNE; DIECKMANN, 2007; VANDENBROUCK; LARGEAU, 2007; DIECKMANN et al., 2002; NALI et al., 2000; CHRISTY et al., 1989).

A alta complexidade química, a elevada aromaticidade e o elevado peso molecular são características típicas dos asfaltenos (DELGADO, 2006; BECKER, 1997). O esqueleto asfaltênico está formado principalmente de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, oxigênio, níquel e vanádio (MULLINS et al., 2007; BECKER, 1997). Em estudos realizados para determinar a composição e estrutura dos asfaltenos, tem se identificado funções químicas do tipo benzênicas, ciclopentadiênicas, piridínicas, tiofênicas, terpênicas, fenólicas, cetônicas, carboxílicas, amino, amido, ligações conjugadas com heteroátomos, anéis poliaromáticos, e estruturas organometálicas coordenada com níquel e vanádio, todas estas unidas mediante cadeias de carbono alifáticas, cadeias insaturadas, com heteroátomos interligados e cadeias mistas (GONZALEZ et al., 2010; AZEVEDO et al., 2009; LEHNE, 2008; MULLINS et al., 2007; ALAYÓN, 2004; PINEDA-FLORES; MESTA-HOWARD, 2001; MURGICH; ABANERO, 1999; PREMOVIĆ; JOVANOVIĆ, 1997; CHRISTY et al., 1989; JONES et al., 1988; JONES; DOUGLAS, 1987).

Ao separar e limpar um asfalteno, a solubilidade é a propriedade física que vai incidir nas características químicas e estruturais dos asfaltenos obtidos (SÁNCHEZ, 2011; DELGADO, 2006, GÚRGEY, 1998). Assim, nos estudos dos asfaltenos, o solvente usado durante sua precipitação, separação e limpeza é quem garante a obtenção de informações verídicas, provenientes da oxidação, craqueamento ou oclusão da estrutura asfaltênica e não provém da presença de frações mais leves do petróleo (SÁNCHEZ, 2011; SANTAMARÍA et al., 2009).

A oxidação térmica e a oxidação química são as principais linhas de pesquisa usadas no estudo geoquímico dos asfaltenos. Uma das hipóteses define a origem dos asfaltenos como o estado intermediário entre o querogênio e os hidrocarbonetos normais gerados pela matéria orgânica na janela de geração do óleo (LEHNE et al., 2009; LEHNE, 2008; SILVA et al., 2008; VANDENBROUCK; LARGEAU, 2007; DELGADO, 2006; GENG; LIAO, 2002; PRIAMO et al., 2000;). Quando se submete um asfalteno ao processo pirolítico, este se “quebra” ou cinde em frações mais leves, as que apresentam características geoquímicas

semelhantes com as dos compostos presentes no óleo, na janela de geração (FRANCO, 2007; PETERS et al., 2005; TISSOT; WELTE, 1982).

Outra hipótese da origem dos asfaltenos está fundamentada nas suas características físico-químicas que, devido a sua elevada composição aromática, às vezes interligada mediante cadeias alifáticas, fazem com que os asfaltenos apresentem certas estruturas tridimensionais na forma de “gaiolas” ou caixas (AZEVEDO et al., 2009; LIAO et al., 2006a), favorecendo o armazenamento ou “oclusão” de certas substâncias do tipo hidrocarboneto. Os hidrocarbonetos preservados são “extraídos” ou recuperados mediante processos oxidantes, não agressivos, para logo do mesmo modo estudar e avaliar às informações geoquímicas dos compostos obtidos (AZEVEDO et al., 2009; SILVA et al., 2008; PRIAMO et al., 2000).

1.3 HIDROPIRÓLISE

Em 1979 Lewan e sua equipe propuseram uma técnica que permite o teste da maturidade artificial em amostras de rochas sedimentares imaturas (LEWAN, 2010-2011). A este processo eles chamaram de hidropirólise (LARSEN, 2011; LEWAN, 2010-2011; GARCÍA et al, 1999; LEWAN et al., 1979). A hidropirólise refere-se à decomposição térmica que ocorre quando, compostos orgânicos de alta complexidade química e elevado peso molecular são aquecidos a altas temperaturas na presença de água e em um sistema fechado (LARSEN, 2001; LEWAN, 2011). É um craqueamento térmico de compostos pesados de carbono, originando produtos gasosos e líquidos de baixo peso molecular, tais como: hidrocarbonetos leves, parafinas de baixo peso, hidrocarbonetos aromáticos, entre outros (ZHOU et al., 2007; ZÁRATE et al., 2006; SCHREIBER et al., 2001; DIECKMANN et al., 2002; SANTAMARÍA-OROZCO; 1998; LIAO et al., 1996; PEPPER et al., 1995a-b-c).

A hidropirólise permite, entre outras aplicações, avaliar no âmbito petroquímico, amostras de interesse geoquímico (LARSEN, 2011; LEWAN, 2010; 2011; FRANCO et al, 2003; HARRELL; LEWAN, 2002; JONES; DOUGLAS, 1987; LEWAN et al, 1979). Esta técnica possibilita a recuperação de informações importantes na correlação geoquímica, como as das rochas geradoras, dos óleos degradados ou imaturos, da avaliação de reservatórios, do estudo das vias

migratórias do petróleo e da definição de processo de mitigação ambiental no caso de vazamentos de petróleo ou seus subprodutos (BEHAR et al, 2010; BALBONOT, 2008; SCHLEPP et al, 2001; MISHRA et al, 1996; PETERS et al, 1990).

O hidrocraqueamento é usado para avaliar o grau de maturidade a partir da matéria orgânica imatura geradora de petróleo (tipo querogênio ou folhelho) ou em processos de craqueamento da matéria orgânica já degradada ou supermatura (óleo degradado, asfalto, asfalteno, carvão) (RUSHDI; SIMONEIT, 2011; PAN et al, 2010-2009; CACCAMO et al, 2010; BEHAR et al, 2010; SONIBARE et al, 2009; KOTARBA et al, 2009; BALBONOT, 2008; KIDENA et al., 2008; VALLE Del, 2007; SILVA da, 2007; WILKINS; GEORGE, 2002; STOTT; ABBOTT, 1995).

A hidropirólise de asfaltenos permite recuperar ou gerar informações geoquímicas de reservatórios com óleos degradados, os quais têm como característica um alto teor de asfaltenos (GENG; LIAO, 2002; EHRENBURG et al., 1995; FOWLER; BROOKS, 1987; JONES; DOUGLAS, 1987). As informações obtidas podem ser usadas em estudos de correlação rocha-óleo e óleo-óleo, na invenção de novas técnicas de extração e processamento de óleos pesados e na geração de estratégias tecnológicas que favoreçam o manuseio e industrialização dos petróleos com elevado teor de asfaltenos (GONZALEZ et al., 2010; BEHAR et al., 2008; DIECKMANN et al., 2002). No alvo industrial e ambiental, a hidropirólise de asfaltenos dá lugar ao conhecimento da estrutura físico-geoquímica das misturas pesadas, ricas em frações asfálticas, para logo, baseado no conhecimento gerado, elucidar estratégias tecnológicas que permitam facilitar a eliminação de incrustações, entupimentos e recuperação de acessórios e zonas afetadas por substâncias do tipo asfalteno (MARTIN-GIL et al., 2008; ANGLE et al., 2006; MÁRQUEZ et al., 2006).

1.4 GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO

No escopo petroquímico a geoquímica do petróleo e a geoquímica ambiental, são linhas de pesquisa enfocadas no estudo dos parâmetros que definem as características físico-geoquímicas do petróleo, no estudo de seus produtos e de suas fontes e em caso de ocorrência ambientais, no estudo da sua degradação ou recuperação (WANG; STOUT, 2007; MONTERO, 2006; PETERS et al., 2005;

WANG; FINGAS, 2003; KAPLAN et al., 1997; LARTER; APLIN, 1995; WAPLES, 1995).

A descrição da geoquímica de um óleo é baseada no seu perfil e conteúdo de hidrocarbonetos, na presença e abundância de compostos especiais chamados de biomarcadores e nas relações paramétricas calculadas a partir da composição química e funcional do óleo entre outros (CORREA, 2010; BALBONOT, 2008; MEREDITH et al., 2004; EGLINTON; DOUGLAS, 1988).

Paleoambiente (SCHREIBER et al., 2001; DAMSTÉ et al., 1995; SEIFEKT; MOLDOWAN, 1981), paleotemperatura (PINHEIRO, 2007; GARCÍA et al., 1999; WEI et al., 2007-2006;), *input* de matéria orgânica (SEIFEKT; MOLDOWAN, 1981) grau de degradação (NYTOFT et al., 2000), correlação rocha/óleo e óleo/óleo (BALBONOT, 2008; PETERS et al., 2005; MONTERO, 2006; CURTIS et al., 2005; SEEWALD et al., 1998; EGLINTON et al., 1988), são alguns das informações que a geoquímica do petróleo e a geoquímica ambiental fornecem.

Segundo o alcance do estudo, há técnicas analíticas de amplo conhecimento, que ajudam na determinação qualitativa e quantitativa dos componentes, frações e propriedades do petróleo e seus derivados. Bem como, o intuito geoquímico ou o alvo ambiental, o geoquímico usa basicamente as mesmas ferramentas analíticas e instrumentais nos seus estudos e pesquisas. Herod e colaboradores (2007), Wang e Stout (2007), Peters e colaboradores (2005), Wang e Fingas (2003), Kaplan e colaboradores (1997), Larter e Aplin (1995), Waples (1985), são só alguns dos pesquisadores de maior consulta, quando se trata da geoquímica analítica no alvo petroquímico.

1.5 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Devido ao crescente consumo de energia e de fontes de matéria prima para o processamento de novos produtos, o petróleo e seus subprodutos são de grande interesse tanto no âmbito científico, quanto no industrial. Os óleos pesados são uma grande fonte de substâncias de amplo uso, porém as propriedades e características físico-geoquímicas fazem com que seu manuseio e entendimento sejam de difícil acesso.

O Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente - POSPETRO, ciente do impacto dos estudos do escopo da geoquímica do petróleo,

promove pesquisas que forneçam informações de aplicação prática tecnológica e industrial. Fez-se necessário por tanto, a aquisição de um reator hidropirolizador como ferramenta inovadora para a investigação da matéria orgânica complexa, do tipo folhelho, betume ou asfaleno, entre outras.

A hidropirólise de asfaltenos permite obter conhecimentos das características geoquímicas de óleos pesados, de óleos degradados, de betume e de asfaltos, que são do interesse na indústria petrolífera e no alvo ambiental. É assim que o objetivo da pesquisa é estudar os compostos obtidos dos asfaltenos separados da matéria orgânica solúvel (MOS) retida em um arenito asfáltico da bacia do Paraná e um arenito impregnado de óleo degradado, da bacia do Recôncavo, no Brasil. A MOS e os produtos da hidropirólise de asfaltenos serão avaliados mediante *fingerprint* ou perfil de n-alcanos e isoprenoides e biomarcadores em fração de saturados.

1.6 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

No anexo são apresentados os congressos nos que foi apresentado resumo expandido de trabalhos baseados na presente pesquisa.

2 GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO: OS ASFALTENOS COMO FONTE DE INFORMAÇÃO GEOQUÍMICA

CLAUDIA YOLANDA REYES*

QUÍMICA, MESTRANDA EM GEOQUÍMICA: PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS – UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

chemiyores@yahoo.com

JORGE ALBERTO TRIGUIS

PROFESSOR DOUTOR DA PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA: PETRÓLEO

E MEIO AMBIENTE

POSPETRO-IGEO-UFBA/LENEP/UENF

triguis@ufba.br

OLÍVIA MARIA CORDEIRO DE OLIVEIRA

PROFESSORA DOUTORA DA PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:

PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE

POSPETRO-IGEO-UFBA/LENEP/UENF

olivia@ufba.br

**GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO:
OS ASFALTENOS COMO FONTE DE INFORMAÇÃO GEOQUÍMICA**

RESUMO

Devido às semelhanças físico-geoquímicas com o querogênio, o estudo dos asfaltenos fornece informações de ampla aplicação no âmbito da geoquímica do petróleo. A partir dos asfaltenos é possível obter compostos tipo hidrocarbonetos e biomarcadores do petróleo, por meio de técnicas oxidativas do tipo da oxidação térmica ou da oxidação química. Ditas substâncias derivadas dos asfaltenos, apresentam boa correlação geoquímica com as geradas pela rocha geradora em condições naturais. No presente trabalho se fez um estudo teórico das informações obtidas a partir das pesquisas feitas com asfaltenos, e seu impacto e aplicabilidade no alvo petroquímico e ambiental.

Palavras-chave: Asfaltenos, processo pirolíticos, oxidação branda, estrutura, composição e propriedades dos asfaltenos.

**GEOCHEMISTRY OF PETROLEUM:
THE ASPHALTENES AS A SOURCE OF GEOCHEMISTRY INFORMATION**

ABSTRACT

Due to physic-geochemical similarity with the kerogen, the study of asphaltene provides wide information of application in the geochemical petroleum. Well either by thermal oxidation or by chemical oxidation, the substances obtained from asphaltene are well correlated with those generated by the source rock in natural conditions. In this work, a theoretical study is made from information obtained from research done with asphaltene and their impact and applicability in the petrochemical and environmental scope.

Keywords: Asphaltene; pyrolytic process; chemical oxidation; structure, composition and properties of asphaltene.

2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Com o crescimento das atividades industriais e antrópicas, também se vai incrementando a necessidade de fontes energéticas que permitam seu desenvolvimento. Os combustíveis fósseis como o petróleo cru, o carvão e o gás natural são a maior fonte de energia não renovável e matéria prima para diversos processos industriais. Com o consumo massivo, as reservas e jazidas de combustíveis fósseis vão se esgotando, ao tempo que para sua exploração, os desafios tecnológicos e de processamento também tomam importância, pela dificuldade de extração associada com o difícil acesso aos reservatórios e jazidas, a complexidade composicional do óleo cru e pelas exigências ambientais, cada vez mais exigentes. No que se refere ao petróleo, tem-se grandes reservas de óleos crus catalogadas como de baixa qualidade ou de pouca viabilidade de exploração, fato associado com as qualidades físicas de alta viscosidade e densidades e às qualidades composicionais, que faz complexo e de elevado custo o seu processamento (AKBARZADEH et al., 2007; ALBOUDWAREJ et al., 2006; PINEDA-FLORES et al., 2002; SOUSA et al., 2001). É o teor de compostos NSO (resinas e asfaltenos), que vai definir as qualidades de um petróleo cru, e está inversamente relacionado com o grau de viscosidade e densidade ou grau API, isto é, ao maior teor de compostos NSO, corresponde um menor °API (CHIABERGE et al., 2009; DELGADO, 2006; MÁRQUEZ et al., 2006; ALAYÓN, 2004; BECKER, 1997).

Se bem que um óleo cru com elevado teor de asfaltenos (grau API <25, GONÇALVES; SILVA, 2007) pode gerar complicações no seu processamento, transporte e armazenamento, também é certo que nos reservatórios e jazidas tem grandes quantidades, ainda sem explorar, que podem ser fonte energética e de matéria prima para inumeráveis atividades industriais (MENDOZA et al., 2009; LEHNE, 2008; AKBARZADEH et al., 2007; GONÇALVES; SILVA, 2007; ALBOUDWAREJ et al., 2006).

As propriedades físico-químicas inerentes da composição dos asfaltenos provocam alta resistência a processos degradativos e de elevada complexidade nos processamentos industriais. Química e estruturalmente, os asfaltenos são semelhantes ao querogênio, portanto ao estudar um asfalteno, está se obtendo as informações geoquímicas originais de um determinado óleo (LEHNE;

DIECKMANN, 2007; DIECKMANN et al., 2002; NALI et al., 2000; BECKER, 1997; CHRISTY et al., 1989).

Em função do exposto, se observa a importância dos estudos e investigações encaminhados em conhecer a físico-química das frações mais pesadas do petróleo, ou seja, das resinas e os asfaltenos. Esta pesquisa tem como objetivo descrever a físico-química dos asfaltenos e sua relação com o querogênio, como geradores de hidrocarbonetos, e, portanto, como fonte de informação geoquímica.

2.2 ASFALTENOS

O petróleo pode ser separado em duas frações principais chamadas de maltenos os quais são correspondentes aos hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e as resinas (GÜRGEY, 1998) e os asfaltenos. Os maltenos também são chamados de óleos desasfaltados (LUO et al., 2010). Os asfaltenos correspondem à fração mais complexa e pesada de um óleo cru, e de acordo com a definição referida por Boussingault em 1837, corresponde aos resíduos da destilação de betume, solúvel em álcool e insolúvel em aguarrás (SÁNCHEZ, 2011; OSPINO-CARO, 2009; QUINTERO, 2009; LEHNE, 2008; AKBARZADEH et al., 2007; PINEDA-FLORES; MESTA-HOWARD, 2001). Em geral, os asfaltenos são insolúveis em excesso de alcanos normais (principalmente n-pentano, n-hexano ou n-heptano) e solúveis em solventes aromáticos ou polares como tolueno, benzeno ou diclorometano (SÁNCHEZ, 2011; GONZALEZ et al., 2010; OSPINO-CARO, 2009; AKBARZADEH et al., 2007; THEUERKORN et al., 2008; DELGADO, 2006; MÁRQUEZ et al., 2006; ALAYÓN, 2004; BECKER, 1997; JONES; DOUGLAS, 1987).

Quimicamente, os asfaltenos estão constituídos por macromoléculas de elevada aromaticidade, incluindo a presença de heteroátomos como nitrogênio, enxofre e oxigênio, e níquel e vanádio, formando compostos orgânico-metálicos, chamados de porfirinas (SÁNCHEZ, 2011; MENDOZA et al., 2009; MULLINS et al., 2007; SOUSA et al., 2001; BECKER, 1997; PREMOVIC; JOVANOVIC, 1997; PETERS et al., 1990; TISSOT; WELTE, 1982).

Dada a complexidade físico-química, os asfaltenos são altamente estáveis e resistentes aos processos degradativos. É assim como o estudo dos asfaltenos permite conhecer às características geoquímicas de um óleo degradado ou imaturo

e utilizar às informações obtidas para determinar os parâmetros geoquímicos associados a tipo de matéria orgânica que deu origem a dito óleo, o nível de maturidade, o paleoambiente deposicional, entre outros. No que se refere as aplicações industriais, ao analisar uma amostra asfáltica ou de óleo degradado, é possível fazer correlações óleo/óleo, óleo/rocha fonte, gerar ferramentas tecnológicas que favoreçam o processamento, tratamento e disposição final das substâncias asfálticas (GONZALEZ et al., 2010; ORTEGA et al., 2007; QUINTERO et al., 2007; PINEDA-FLORES et al., 2002).

2.2.1 Propriedades físicas

Um dos modelos que descreve o comportamento físico-químico dos asfaltenos em um determinado óleo cru está fundamentado nos modelos termodinâmicos dos colóides (AKBARZADEH et al., 2007; QUINTERO et al., 2007; DELGADO, 2006; DUNN; YEN, 2006; ALAYÓN, 2004; GÜRGEY, 1998; JONES et al., 1988). Neste modelo, os asfaltenos estão imersos nos maltenos como agregados rígidos micelares (tipo colóides), que se mantêm em suspensão pela ação das resinas que geram uma película na superfície dos conglomerados asfálticos a modo de associações intermoleculares temporárias (SÁNCHEZ, 2011; OSPINO-CARO, 2009; AKBARZADEH et al., 2007; MULLINS et al., 2007; ALI et al., 2006; DELGADO, 2006; MÁRQUEZ et al., 2006; SOUSA et al., 2001; MURGICH; ABANERO, 1999; GÜRGEY, 1998). As forças de atração – repulsão tipo eletrostática – *van der Waals*, geradas na interfase malteno – asfaleno, são as responsáveis de manter os asfaltenos suspensos na fase malténica (SÁNCHEZ, 2011; OSPINO-CARO, 2009; QUINTERO et al., 2007; DELGADO, 2006).

A concentração de asfaltenos influi diretamente nas propriedades reológicas de um determinado óleo cru. Em condições de pressões atmosféricas e temperaturas normais, os agregados asfálticos vão incrementando seu tamanho com o aumento da concentração de asfaltenos (MULLINS et al., 2007; DELGADO, 2006; MÁRQUEZ et al., 2006), fato que incide no aumento da viscosidade e a densidade, em relação ao decréscimo da interface malteno – asfaleno, e o aumento do peso do óleo cru (DELGADO, 2006).

Nos estudos feitos para a solubilidade e a separação dos asfaltenos, por Luo e colaboradores (2010), Sánchez (2011), Akbarzadeh e colaboradores (2007), Delgado e colaboradores (2006) e Gürgey (1998) tem conseguido informações em

relação das características dos asfaltenos obtidos, dependendo do tipo de n-alcano usado na separação dos asfaltenos baseado na sua solubilidade / insolubilidade e no nível de agregação asfáltica em presença de alcanos lineares.

O limite de solubilidade e de separação de um asfalteno contido em um determinado óleo cru vai estar influenciado pelo n-alcano usado no processo, pela proporção óleo / asfalteno, pelo tempo de contato, pela temperatura e pelo tipo de processo físico usado para a separação (LUO et al., 2010; SÁNCHEZ, 2011; MULLINS et al., 2007; ANGLE et al., 2006; DELGADO, 2006; ALAYÓN, 2004; GÜRGEY, 1998; JONES et al., 1988), obtendo asfaltenos com variadas massas moleculares e polaridades (DELGADO, 2006; GÜRGEY, 1998). É assim como os asfaltenos obtidos a partir da precipitação com n-heptano terão maior massa molecular e maior polaridade, refletindo na complexidade química, em comparação aos asfaltenos separados com n-octano (DELGADO, 2006). Possivelmente a diferença está associada com a co-precipitação de pequenas quantidades de maltenos aderidos na superfície dos asfaltenos (GÜRGEY, 1998).

2.2.2 Propriedades químicas

Os asfaltenos estão constituídos principalmente pelos elementos: carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, oxigênio, níquel e vanádio (ver Tabela 2-1). Os asfaltenos apresentam uma elevada aromaticidade, que inclui estruturas benzênicas, ciclopentadiênicas, piridínicas, pirolíticas, tiofênicas, terpênicas, fenólicas, cetônicas, carboxílicas, amino, amido, ligações conjugadas com heteroátomos, anéis poliaromáticos, e estruturas organometálicas coordenada com níquel e vanádio, entre outros (GONZALEZ et al., 2010; LUO et al., 2010; AZEVEDO et al., 2009; CHIABERGE et al., 2009; MENDOZA et al., 2009; OSPINO-CARO, 2009; QUINTERO, 2009; LEHNE, 2008; MULLINS et al., 2007; ORTEGA et al., 2007; DELGADO, 2006; LIAO et al., 2006a; LIAO et al., 2006b; ALAYÓN, 2004; PINEDA-FLORES et al., 2002; PINEDA-FLORES; MESTA-HOWARD, 2001; MURGICH; ABANERO, 1999; BECKER, 1997; PREMOVIĆ; JOVANOVIĆ, 1997; CHRISTY et al., 1989; JONES et al., 1988; JONES; DOUGLAS, 1987).

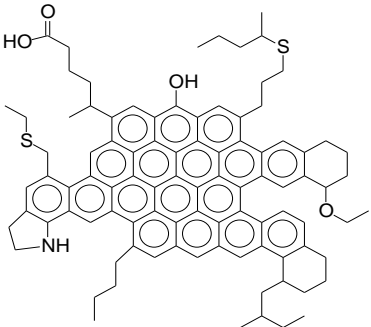
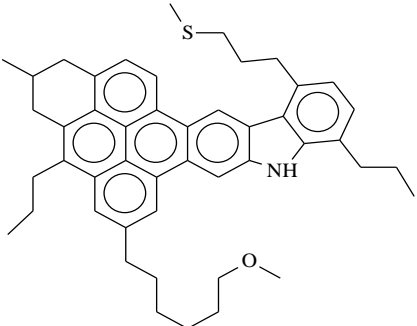
Tabela 2-1- Características gerais dos asfaltenos, determinadas a partir das referências consultadas. Valores apresentados correspondem com os valores extremos encontrado.

PROPRIEDADE	QUANTIDADE	OBSERVAÇÃO	REFERÊNCIA
<i>Composição principal:</i>			
Carbono, C (%)	80,0 – 84,0	Valores extremos a partir das referências consultadas para os principais componentes dos asfaltenos.	Chiaberge et al., 2009; Sonibare et al., 2009; Delgado, 2006; Márquez et al., 2006; Silva et al., 2006; Alayón, 2004; Pineda-Florez et al., 2001; Sousa et al., 2001; Groenzin et al., 2000; Koopmans et al. 1998; Becker, 1997
Hidrogênio, H ₂ (%)	8,0 – 10,0		
Nitrogênio, N ₂ (%)	0,2 – 1,2		
Enxofre, S (%)	1,2 – 3,0		
Oxigênio, O ₂ (%)	0,2 – 0,7		
Níquel, Ni (%)	0,8 – 6,0		
Vanádio, V (%)	0,3 – 4,4		
<i>Média da razão atômica:</i>			
C/H	0,9	Aumento da proporção de carbono/heteroátomo indica o aumento da polaridade e aromaticidade do asfalteno e indicação direta da diminuição do C/H.	Quintero, 2009; Delgado, 2006; Akbarzadeh et al., 2004; Alayón, 2004; Carvalho et al., 2003;
C/O	47,7		
C/S	29,0		
C/N	84,2		
<i>Tipo de compostos:</i>			
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Hidrocarbonetos saturados acíclicos e cíclicos; ✓ Hidrocarbonetos aromáticos; ✓ Compostos hereterocíclicos, de nitrogênio, enxofre e oxigênio; ✓ Compostos organometálicos, principalmente de níquel, vanádio e ferro. 	Não informou	<p><i>Grupos funcionais:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Naftaleno; ✓ Terpenos; ✓ Ácidos carboxílicos: alquílos, arílicos e misto ✓ Cetona e Aldeído ✓ Benzotiofenos e dibenzotiofeno ✓ Naftenobenzotiofeno ✓ Sulfuro alquil, aril e misto ✓ Alquilbenzeno e Arilbenzeno; ✓ Pirrol; ✓ Piridina; ✓ Tiofenos; ✓ Porfirinas <p>Entre as mais freqüentes.</p>	Gonzalez et al., 2010; Luo et al., 2010; Azevedo et al., 2009; Chiaberge et al., 2009; Ospino-Caro, 2009; Quintero, 2009; Sonibare et al., 2009; Lehne, 2008; Mullins et al., 2007; Delgado, 2006; Liao et al., 2006a-2006b; Pineda-Flores; Mesta-Howard, 2001; Sousa et al., 2001; Murgich; Abanero, 1999; Becker, 1997; Premović; Jovanović, 1997; Christy et al., 1989; Jones et al., 1988; Jones; Douglas, 1987
<i>Massa molecular:</i>			
u.m.a.	5 até 2000000	u.m.a.: unidades de atômica. 1 u.m.a. ≈ 1 Dalton	Azevedo et al., 2009; Ospino-Caro, 2009; Keym, 2008; Lehne, 2008; Akbarzadeh et al., 2007; Mullins et al., 2007; Ali et al., 2006; Delgado, 2006; Liao et al., 2006a; Márquez et al., 2006; Liao et al., 2005; Pineda-Flores et al., 2002; Buenrostro-Gonzalez et al., 2001; Yasar et al., 2001; Groenzin et al., 2000; Jones; Douglas, 1987
<i>Densidade média:</i>			
g/mL	1,2	Equivalente a média referida pelos pesquisadores.	Quintero, 2009; Delgado, 2006
<i>Menor unidade:</i>			
Colóide	Milhares de angstroms	Equivalente às redes tridimensionais para formar colóides micelares temporárias.	Delgado, 2006; Murgich et al., 1999;
<i>Agente precipitante:</i>			
n-alcano	1:20 até 1:40	<i>Principalmente:</i> n-pentano, n-hexano, n-heptano e n-octano. Proporção em peso do óleo:precipitante,	Sánchez, 2011; Gonzalez et al., 2010; Luo et al., 2010; Ospino-Caro, 2009; Akbarzadeh et al., 2007; Theuerkorn et al., 2008; Delgado, 2006; Márquez et al., 2006; Alayón, 2004; Becker, 1997; Jones; Douglas, 1987

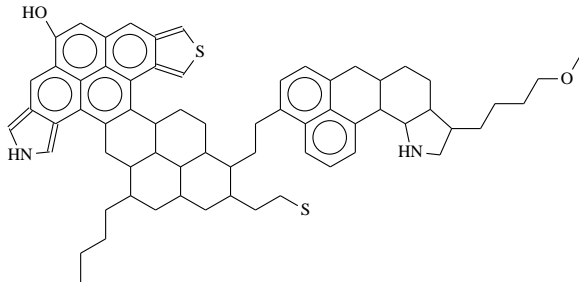
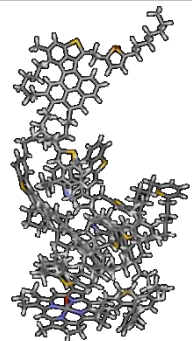
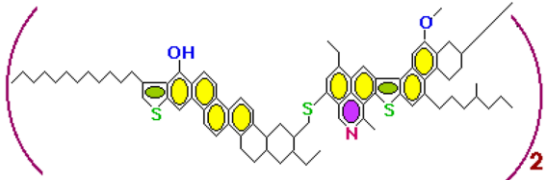

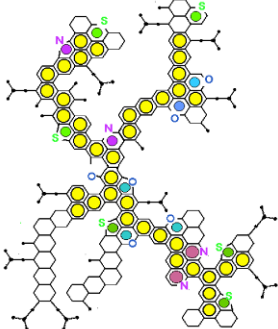
O elevado grau de aromaticidade dos asfaltenos favorece a geração de nuvens eletrônicas tipo π - π na superfície molecular do asfalteno (OSPINO-CARO, 2009; QUINTERO, 2009; ORTEGA et al., 2007; LIAO et al., 2005; BUENROSTRO-GONZALEZ et al., 2001). A elevada polaridade dos asfaltenos está associada com a presença das ligações múltiplas e a presença dos heteroátomos nitrogênio, enxofre e oxigênio (QUINTERO et al., 2007; DELGADO, 2006).

A definição da estrutura química de um asfalteno é uma atividade que tem demandado várias pesquisas e a aplicação de diversas ferramentas analíticas, além do vasto conhecimento da química orgânica que permita elucidar a possível estrutura asfáltica. É assim como se tem descrito, umas vezes hipoteticamente e outras com grande exatidão, alguns estruturas químicas de asfaltenos específicos. Na Tabela 2-2 são apresentadas alguns das moléculas encontradas a partir da presente pesquisa.

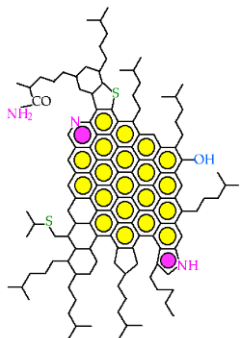
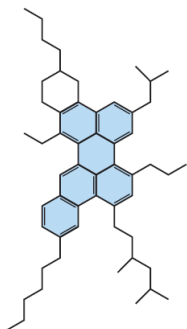
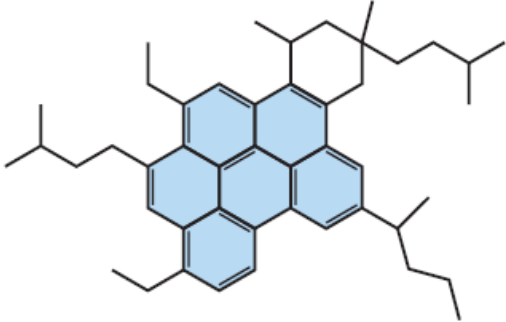
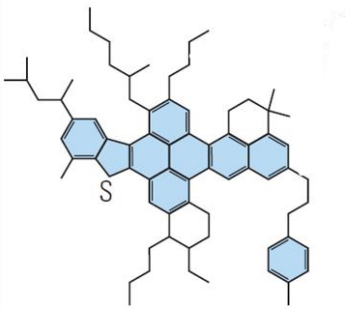
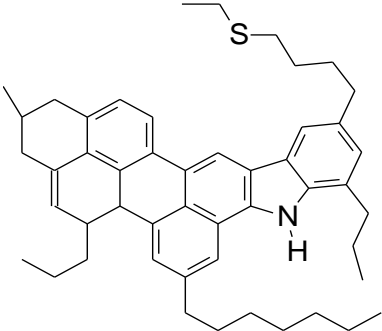
Tabela 2-2 - Estruturas possíveis para a molécula de asfalteno, propostas por vários pesquisadores.

ESTRUTURA	OBSERVAÇÕES	REFERÊNCIA
	<p>Estrutura tipo continental, proposta para os asfaltenos de elevada massa molecular.</p>	<p>Sánchez, 2011</p>
	<p>Estrutura de tipo arquipélago proposta para os asfaltenos de baixa massa molecular.</p>	<p>Sánchez, 2011</p>

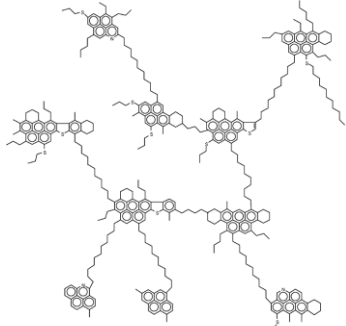
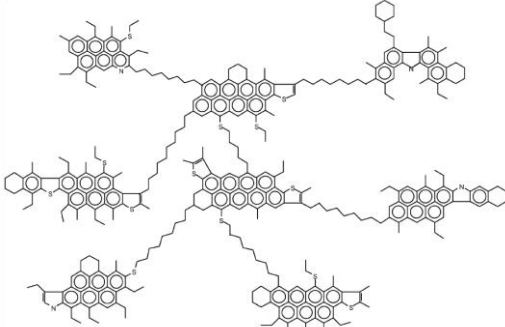
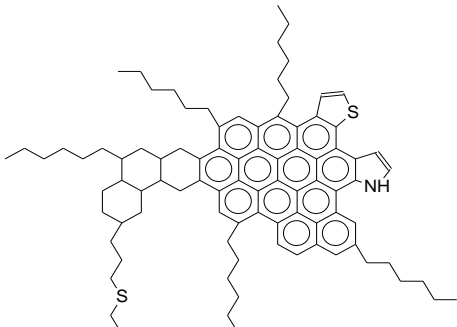
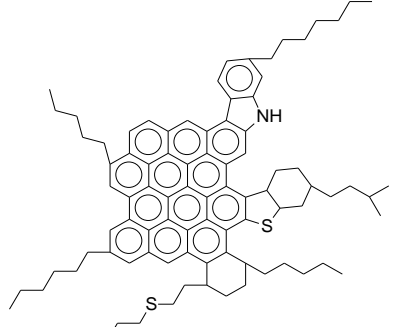
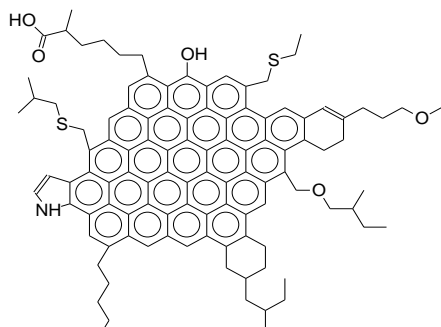
Continuação da Tabela 2 - 2

ESTRUTURA	OBSERVAÇÕES	REFERÊNCIA
	<p>Possível estrutura química de uma molécula de asfalteno.</p>	<p>Sánchez, 2011</p>
	<p>Modelo em 3D, para uma molécula de asfalteno.</p>	<p>Keym, 2008</p>
	<p>Modelos moleculares estruturais médios das frações de Athabasca: arenito betuminoso e betume: Fração de asfalteno do arenito betuminoso.</p>	<p>Lehne, 2008</p>
	<p>Modelos moleculares estruturais médios das frações de Athabasca: arenito betuminoso e betume: Fração de asfalteno proposta por Suzuki et al. (1982).</p>	<p>Lehne, 2008</p>
	<p>Estrutura molecular asfáltica, proposta para o óleo cru Maya de México.</p>	<p>Lehne, 2008</p>

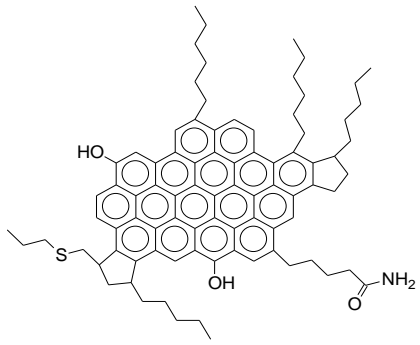
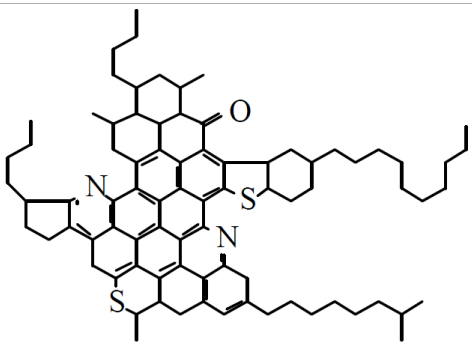
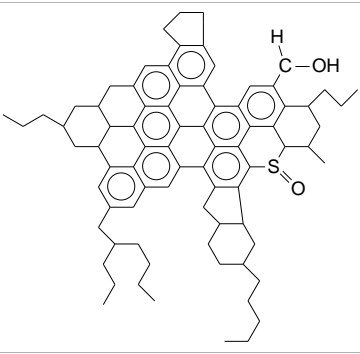
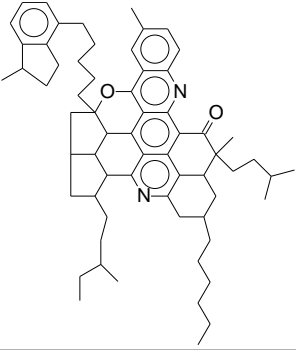
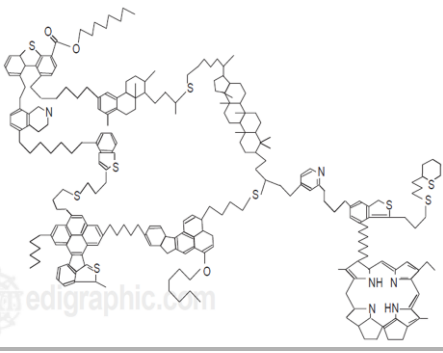
Continuação da Tabela 2 - 2

ESTRUTURA	OBSERVAÇÕES	REFERÊNCIA
	<p>Estrutura molecular asfáltica, proposta para o Resíduo 510C de um óleo cru da Venezuela.</p>	<p>Lehne, 2008</p>
	<p>Estruturas moleculares asfálticas, em azul os anéis aromáticos. Inclui um anel do ciclohexano e cadeias alifáticas no redor do núcleo aromático.</p>	<p>Akbarzadeh et al., 2007</p>
	<p>Estruturas moleculares asfálticas, em azul os anéis aromáticos. Inclui um anel do ciclohexano e cadeias alifáticas no redor do núcleo aromático.</p>	<p>Akbarzadeh et al., 2007</p>
	<p>Estruturas moleculares asfálticas, em azul os anéis aromáticos. Inclui anéis de ciclohexano, cadeias alifáticas no redor do núcleo aromático e um enxofre heteroatômico dentro de um pentaciclo.</p>	<p>Akbarzadeh et al., 2007</p>
	<p>Estrutura molecular proposta para asfaltenos do petróleo, ilustrando os diferentes tamanhos de anéis e o conteúdo de alifáticos e heteroátomos.</p>	<p>Mullins et al., 2007</p>

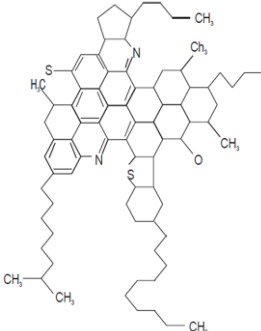
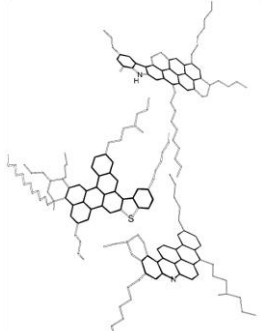
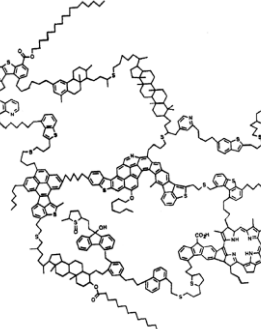
Continuação da Tabela 2 - 2

ESTRUTURA	OBSERVAÇÕES	REFERÊNCIA
	<p>Estrutura asfáltica apresentada para número 4 de GPC obtida a partir do asfaltenos VR – Kuway. GPC: <i>Gel-Permeation Chromatography</i>.</p>	<p>Ali et al, 2006</p>
	<p>Estrutura asfáltica apresentada para número 4 de GPC obtida a partir do asfaltenos AR – Kuway. GPC: <i>Gel-Permeation Chromatography</i>.</p>	<p>Ali et al, 2006</p>
	<p>Estrutura asfáltica: núcleo aromático condensado com cadeias alifáticas laterais e a presença de heteroátomos inseridos em estruturas cíclicas e lineais.</p>	<p>Delgado, 2006</p>
	<p>Estrutura asfáltica: núcleo aromático condensado com cadeias alifáticas laterais e a presença de heteroátomos inseridos em estruturas cíclicas e lineais.</p>	<p>Delgado, 2006</p>
	<p>Estrutura asfáltica: núcleo aromático condensado com cadeias alifáticas laterais e a presença de heteroátomos inseridos em estruturas lineais.</p>	<p>Delgado, 2006</p>

Continuação da Tabela 2 - 2

ESTRUTURA	OBSERVAÇÕES	REFERÊNCIA
	<p>Estrutura asfáltica: núcleo aromático condensado com cadeias alifáticas laterais e a presença de heteroátomos inseridos em estruturas lineais.</p>	<p>Delgado, 2006</p>
	<p>Estrutura hipotética para amostras de asfaltenos, de óleos das bacias sedimentares do Brasil.</p>	<p>Silva; Azevedo, 2006</p>
	<p>Estrutura química para uma amostra de asfalteno.</p>	<p>Alayón, 2004</p>
	<p>Estrutura química para uma amostra de asfalteno.</p>	<p>Alayón, 2004</p>
	<p>Estrutura molecular asfáltica proposta por Strausz e Murginch (1999).</p>	<p>Pineda-Flores; Mesta-Howard, 2001</p>

Continuação da Tabela 2 - 2

ESTRUTURA	OBSERVAÇÕES	REFERÊNCIA
	<p>Estrutura molecular asfáltica proposta por Speight e Moschopedis (1981).</p>	<p>Pineda-Flores; Mesta-Howard, 2001</p>
	<p>Estrutura molecular hipotética, consistente com o tamanho molecular e especificação química dos asfaltenos. Os anéis aromáticos são mostrados com linhas mais escuras.</p>	<p>Groenzin; Mullins, 2000</p>
	<p>Estrutura molecular bidimensional proposta para uma amostra de asfaltenos de arenitos betuminosos de Athabasca.</p>	<p>Murgich; Abanero, 1999</p>

Como os asfaltenos estão constituídos por macromoléculas, é complexo e de muita controvérsia a determinação de sua massa molecular, com exatidão. E assim como, dependendo do tipo de asfaleno e de a sua possível estrutura e composição, os pesos moleculares dos asfaltenos podem estar no intervalo de 5 até os 2000000 Dalton (AZEVEDO et al., 2009; QUINTERO, 2009; KEYM, 2008; LEHNE, 2008; AKBARZADEH et al., 2007; MULLINS et al., 2007; QUINTERO et al., 2007; ALI et al., 2006; DELGADO, 2006; LIAO et al., 2006a; MÁRQUEZ et al., 2006; LIAO et al., 2005; CARVALHO et al., 2003; PINEDA-FLORES et al., 2002; BUENROSTRO-GONZALEZ et al., 2001; YASAR et al., 2001; GROENZIN et al., 2000; JONES; DOUGLAS, 1987).

2.3 ASFALTENOS EM RELAÇÃO AO QUEROGÊNIO

Devido às semelhanças composicionais e estruturais, os asfaltenos são considerados como parte do querogênio. Há uma hipótese na qual se define a origem dos asfaltenos como o estado intermediário entre o querogênio e os hidrocarbonetos normais gerados pela matéria orgânica em janela de geração do óleo (LEHNE et al., 2009; LEHNE, 2008; SILVA et al., 2008; VANDENBROUCK; LARGEAU, 2007; DELGADO, 2006; GENG; LIAO, 2002; PRIAMO et al., 2000) Já no reservatório, os asfaltenos seriam a fração mais instável do querogênio (SILVA et al., 2008; GENG; LIAO, 2002;) ou como a fração solúvel do querogênio (LIAO et al., 2005).

Outra hipótese que relaciona os asfaltenos com o querogênio está fundamentada nas características físico-químicas dos asfaltenos, que devido a sua elevada composição aromática, às vezes interligada mediante cadeias alifáticas, fazem com que os asfaltenos apresentem certas estruturas tridimensionais a forma de “gaiolas” ou caixas (AZEVEDO et al., 2009; LIAO et al., 2006a), favorecendo o armazenamento ou “oclusão” de certas substâncias de tipo hidrocarboneto. Estes hidrocarbonetos assim preservados são “extraídos” ou recuperados mediante processos oxidantes, não agressivos, para do mesmo modo estudar e avaliar às informações geoquímicas dos compostos obtidos (AZEVEDO et al., 2009; SILVA et al., 2008; PRIAMO et al., 2000).

2.3.1 Oxidação térmica

As técnicas pirolíticas são as usadas para a obtenção dos hidrocarbonetos, a partir da hipótese que os asfaltenos fazem parte do querogênio (SANTAMARÍA et al., 2009). Priamo e colaboradores (2000) e Geng e Liao (2002) apresentaram trabalhos nos quais usaram a pirólise de asfaltenos, como ferramenta para determinar as características cinéticas e o nível de maturidade termal de uns asfaltenos e de uns óleos degradados (arenitos betuminosos), para logo correlacioná-lo com os dados obtidos do R_o (Refletância da vitrinita) do querogênio precursor. Eles avaliaram o T_{max} , o S_1 e o S_2 (sendo T_{max} a temperatura máxima de geração de hidrocarbonetos, durante a pirólise; S_1 são os hidrocarbonetos livres, adsorvidos na superfície do folhelho e; S_2 é a potencial gerador de hidrocarbonetos do folhelho. S_1 e S_2 é expresado em miligramas de hidrocarbonetos por gramo de

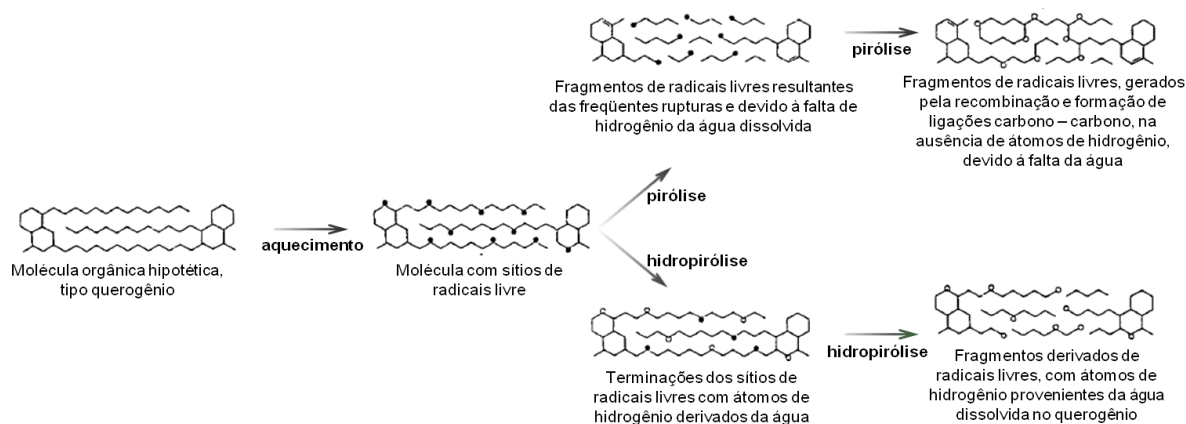
rocha), além do perfil dos hidrocarbonetos gerados a partir do uso de um pirocromatógrafo. Os resultados indicaram que os asfaltenos avaliados provinham de vários tipos de querogênio, e que estes asfaltenos têm o grande potencial de gerar hidrocarbonetos. No mesmo âmbito Barth e colaboradores (1995) já tinham publicado um trabalho no qual efetuaram modelagem multivariada com base na transformação de Fourier. Os comportamentos geoquímicos seguidos pelas amostras de querogênio e asfaltenos analisados seguiram modelos próximos, para os parâmetros de maturidade dos querogênios amadurecidos naturalmente e dos asfaltenos pirolisados.

No ano 1979 D.M. Lewan e colaboradores implementaram uma técnica baseada na pirólise, mas incluindo água como meio de reação. Dita técnica chamou de hidropirólise (LEWAN, 2011) e veio a propiciar uma série de pesquisas encaminhadas a elucidar com grande exatidão os mecanismos e rotas da geração de hidrocarbonetos a partir do querogênio.

A presença da água durante a oxidação térmica artificial reside no fato que a água vem a ser a fonte de hidrogênio e oxigênio para que se ocorram às reações geoquímicas semelhantes às acontecidas na natureza (LEWAN; ROY, 2011; LEWAN, 2010; BARKER; LEWAN, 2010; PAN et al., 2008).

Se bem que a pirólise permite gerar hidrocarbonetos leves (KÖK; PAMIR, 1995), as moléculas mais complexas tipo marcadores biológicos não são obtidas nas quantidades moleculares suficientemente abundantes, como para que sejam avaliadas pelas técnicas analíticas tipo cromatografia acoplada. É aí onde a presença da água e do hidrogênio e o oxigênio vão reagir com os sítios ativos de radicais livres presentes na molécula de asfalteno ou querogênio, durante a oxidação ou craqueamento hidrotérmico (Figura 2-1).

Figura 2-1- Sugestão de rotas de reação para o craqueamento térmico da matéria orgânica, tipo querogênio ou asfalto, em sistema fechado e na presença ou ausência da água (hidropirólise e pirólise). Adaptado de LEWAN M. D., “Water as a source of hydrogen and oxygen in petroleum formation by hydrous pyrolysis”, 2010.

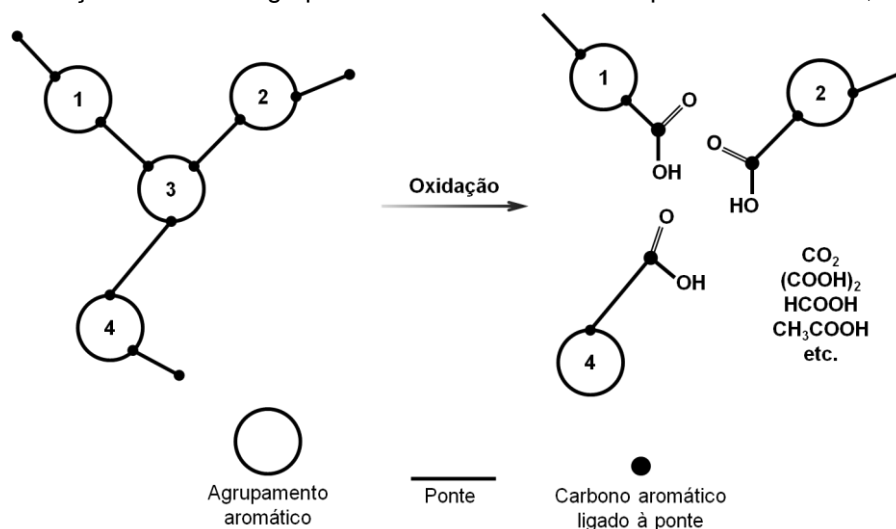


A fim de garantir que os compostos gerados durante uma oxidação térmica sejam produto do craqueamento das frações complexas de um asfalto ou querogênio, é preciso assegurar que a amostra esteja livre das frações mais leves, tipo hidrocarbonetos saturados, aromáticos ou resinas, que possam ser oxidados facilmente para as substâncias de interesse.

2.3.2 Oxidação química (oxidação branda)

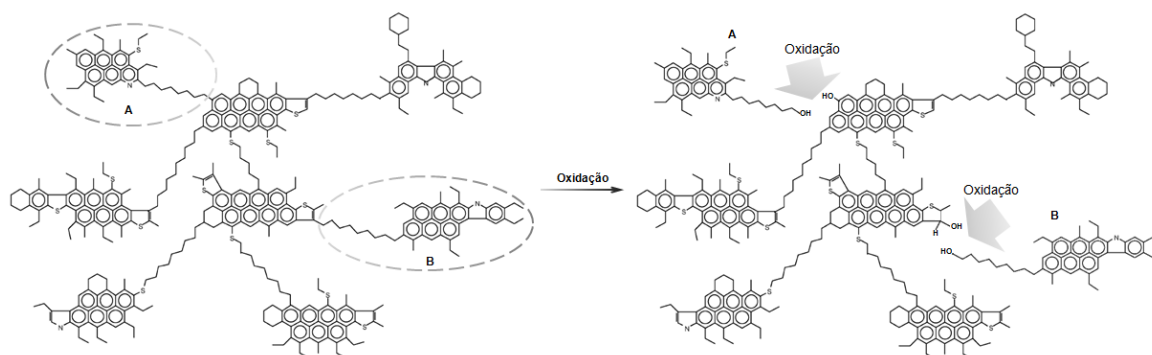
A oxidação química se fundamenta na hipótese que dentro das estruturas tridimensionais dos asfaltos há compostos preservados. Na oxidação branda (Figura 2-2), um agente oxidante, num meio básico ou ácido, reage sobre as ligações tipo pi (π) dos núcleos aromáticos ou das cadeias insaturadas, desfazendo as ligações múltiplas e incluindo algum grupo funcional (hidroxi ou ácido, por exemplo), que lhes permitam ser diferenciados dos produtos ocluídos dentro da estrutura “oxidada” (SÁNCHEZ, 2011; SILVA et al., 2010; AZEVEDO et al., 2009; LIAO et al., 2006a-b).

Figura 2-2 - Oxidação branda de agrupamentos de asfaltenos. Adaptado de Sánchez, 2011.



Baseado no modelo descrito por Sánchez (2011), para a oxidação branda, e no modelo molecular de um asfalteno (Tabela 2-2) de Ali e colaboradores (2006), a Figura 2-3 descreve uma oxidação branda “hipotética”. Inicialmente se tem um agrupamento asfalténico, ligado mediante cadeias ou “pontes” alifáticas. A oxidação acontece na fração “A” onde o ponte alifática está unida diretamente a um carbono aromático (tipo sp) e na fração “B”, no qual a cadeia alifática está ligada a um carbono sp^2 . No final do processo oxidativo, frações liberadas, apresentam grupos funcionais “hidroxi”, que lhes irão diferenciar das frações ocluídas no interior da estrutura aberta, por conta da oxidação branda.

Figura 2-3 - Oxidação branda hipotética para agrupamentos de asfaltenos. Adaptado de Sánchez, 2011 e Ali et al., 2006 (Tabela 2-2).



Como se requer na oxidação térmica previamente, ao processo de oxidação branda, a amostra de asfalteno deve estar livre de maltenos ou resinas adsorvidos na sua superfície.

2.4 INFORMAÇÕES OBTIDAS DO ESTUDO DOS ASFALTENOS

Segundo o interesse e tipo de pesquisa, os asfaltenos podem fornecer informações físico-geoquímicas de ampla aplicação e importância. A Tabela 2-3 resume alguns trabalhos baseados no estudo de asfaltenos e o tipo de informação fornecida por tais investigações.

Tabela 2-3 - Informações fornecidas a partir do estudo de asfaltenos. Baseadas nas referências consultadas no presente trabalho.

INFORMAÇÕES FORNECIDAS DOS ASFALTENOS	IMPLICAÇÕES GEOQUÍMICAS OU FÍSICO-QUÍMICAS	REFERÊNCIA
Descrição das propriedades físicas e químicas.	Conhecimentos das características reológicas: densidade, viscosidade, solubilidade. Elucidação de possíveis estruturas químicas	Quintero, 2009; Akbarzadeh et al., 2007; Mullins et al., 2007; Ortega et al., 2007; Quintero et al., 2007; Becker, 1997
Descrição das propriedades físicas.	Conhecimentos das características reológicas: densidade, viscosidade, solubilidade, floculação.	Mendoza, 2009; Theuerkorn et al., 2008; Angle et al., 2006; Delgado, 2006; Márquez et al., 2006; Alayón, 2004; Sousa et al., 2001;
Estrutura e composição.	Descrição da estrutura química	Ali et al., 2006; Murgich; Abanero, 1999;
Biomarcadores ocluídos.	Descrição geoquímica, definição dos parâmetros e perfil geoquímico.	Sánchez, 2011; Silva; Azevedo, 2010; Silva da et al., 2010; Silva et al., 2008; Azevedo et al., 2009; Liao et al., 2006a; 2006b, 2005;
Parâmetros de maturidade.	Correlação dos parâmetros de maturidade obtidos a partir dos asfaltenos, com os obtidos da pirólise da rocha geradora.	Barth et al., 1995
Composição, peso molecular,	Descrição físicoquímica de óleos pesados	Borges; Acevedo, 2007
Propiedades químicas	Definição da composição química	Buenrostro-Gonzalez et al., 2001
Solubilidade.	Influência da estrutura e composição em função da solubilidade.	Luo et al., 2010; Carvalho et al., 2003
Estrutura química.	Avaliação da composição elemental, do grau de aromaticidade, da presença dos heteroátomos nitrogênio, enxofre e oxigênio.	Chiaberge et al., 2009
Estrutura química.	Semelhança entre as resinas, os asfaltenos e o querogênio.	Christy et al., 1989; Philp et al., 1988;
Geração de hidrocarbonetos e biomarcadores.	Correlação cinética da geração de óleo, estudo da geoquímica dos óleos gerados e correlação com a rocha fonte. Avaliação geoquímica, correlação óleo/rocha, correlação óleo/óleo.	Silva et al., 2010; Dominguez et al., 2008; Lehne, 2008; Dieckmann et al., 2002; Yasar et al., 2001;
Rota de reação.	Comportamento geoquímico, tipo de reações químicas: radicais livres, isomerização, oxidação, dehidrociclação, dehidrogenação-hidrogenação.	Dunn; Yen, 2006
Parâmetros geoquímicos.	Composição geoquímica, geoquímica de reservatórios, geoquímica de óleos degradados.	Silva et al., 2010; Ospino-Caro, 2009; Sonibare et al., 2009; Sardiñas, 2008; Keym, 2008; Schlepp et al., 2001; Koopmans et al., 1999; Pierp et al., 1996; Ehrenberg et al., 1995; Magnier, 1995; Mukhopadhyay et al.,

Continuação da Tabela 2 - 3

INFORMAÇÕES FORNECIDAS DOS ASFALTENOS	IMPLICAÇÕES GEOQUÍMICAS OU FÍSICO-QUÍMICAS	REFERÊNCIA
		1995; Jones et al., 1988; Sofer, 1988; Philip et al., 1988; Fowler; Brooks, 1987; Jones; Douglas, 1987;
Parâmetros cinéticos.	Comportamento cinético, parâmetros de maturidade, geoquímica rocha geradora.	Lehne; Dieckmann, 2007; Geng; Liao, 2002; Priamo et al., 2000; Liao et al., 1996; Michels et al., 1996; Tomic et al., 1990
Pesos moleculares.	Parâmetros de maturidade.	Gonzalez et al., 2010; Silva et al., 2010; Nali et al., 1999;
Tamanho e estrutura molecular.	Geoquímica de asfaltenos.	Peters et al., 2005; Groenzin; Mullins, 2000; Nguyen et al., 1999; Tenses et al., 1985;
Composição de marcadores biológicos	Estabilidade geoquímica do óleo, parâmetros geoquímicos, geoquímica de asfaltenos e maltenos.	Gúrgey, 1998
Estudo porfirinas	Genese dos asfaltenos, semelhança dos asfaltenos com o querogênio.	Premovic; Jovanovic, 1997; Huseby et al., 1996
Composição geoquímica	Aplicação da geoquímica ambiental. Geração de ferramentas de degradação.	Martin-Gil et al., 2008; Pineda-Flores et al., 2002; Pineda-Flores; Mesta-Howard, 2001
Propiedades ópticas	Geoquímica de asfaltenos.	Xianming et al, 1998

2.5 CONCLUSÕES

Devido à semelhança físico-química dos asfaltenos com o querogênio, é possível gerar e estudar as informações obtidas a partir dos compostos originados da oxidação dos asfaltenos. Estas informações são de ampla aplicação, tanto no âmbito científico, como no tecnológico, no industrial e no ambiental.

A geoquímica dos asfaltenos é uma linha de pesquisa científica e tecnológica que apresenta grandes vontades de estudo a aplicação, devido à pluralidade de óleos pesados e por entanto, de asfaltenos.

O discernimento da físico-geoquímica dos asfaltenos vão inserir conhecimentos fundamentais no alvo da geoquímica do petróleo, da geoquímica ambiental e das tecnologias e metodologias relacionadas aos processos dos óleos pesados, dos óleos degradados e das acumulações ou resíduos de fundo ricos em asfaltenos.

REFERÊNCIAS

AKBARZADEH, K.; HAMMAMI A.; KHARRAT A.; ZHANG, D.; ALLENSON, S.; CREEK, J.; KABIR, S.; JAMALUDDIN, A.; MARSHALL, A.G.; RODGERS, R.P.; MULLINS, O.; SOLBAKKEN, T. Los asfaltenos: problemáticos pero ricos en potencial. **Oilfield Review**. Otoño de 2007.

ALAYÓN, M. Cuaderno FIRP S369-PP. Modulo de enseñanza en fenomenos interfaciales. Plan piloto en especialidades químicas. **Asfaltenos**: ocurrencia y floculación. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Laboratorio Formulacion, Interfaces, Reología y Procesos. Mérida - Venezuela, p. 3-17, 2004.

ALBOUDWAREJ, Hussein; FELIX, Joao (John); TAYLOR, Shawn; BADRY, Rob; BREMNER, Chad; BROUGH, Brent; SKEATES, Craig; BAKER, Andy; PALMER, Daniel; PATTISON, Katherine; BESHRY, Mohamed; KRAWCHUK, Paul; BROWN, George; CALVO, Rodrigo; TRIANA, Jesús Alberto Cañas; HATHCOCK, Roy; KOERNER, Kyle; HUGHES, Trevor; KUNDU, Dibyanu; de CÁRDENAS, Jorge López; WEST, Chris. La importancia del petróleo pesado. **Oilfield Review**, p. 38-59, 2006.

ALI, F.A.; GHALOUM, N.; HAUSER, A.. Structure Representation of Asphaltene GPC Fractions Derived from Kuwaiti Residual Oils. **Energy & Fuels**, n. 20, p. 231-238, 2006.

ANGLE, C. W.; LONG, Y.; HAMZA, H.; LUE, L.. Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions. **Fuel**, Canada, v. 85, p. 492-506, 2006.

AZEVEDO, D.; FREITAS, T.; BASTOS, D.. Avaliação geoquímica de biomarcadores ocluídos em estruturas asfálticas. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1770-1776, 2009.

BARKER, C. E.; LEWAN, M.D.. **The effect of supercritical water on vitrinite reflectance as observed contact metamorphism and pyrolysis experiments**. Disponível em: <http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/44_2_ANAHEIM_03-99_0411.pdf>. Acesso em: 12 abr, 2010.

BARTH, T.; SEIM, M.; CHRISTY, A. A. and KVALHEIM, O. M.. Maturity trends in asphaltenes from pyrolysed source rocks and natural coals--multivariate modelling of diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectra. **Org. Geochem.** v. 23, n. 2, p. 139-158, 1995.

BECKER, J. R.. **Crude oil, waxes, emulsions and asphaltenes**. Penn Well books. Section III, p. 209-250, 1997.

BORGES, B.C.; ACEVEDO, S.. Caracterización estructural de distintas fracciones aisladas del crudo extrapesado Carabobo. **Revista latinoamericana de metalurgia y materiales**. v. 27, n. 2, p. 83-94, 2007.

BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; GROENZIN, H.; LIRA-GALEANA, C.; MULLINS, O.C.. The Overriding Chemical Principles that Define Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 972-978, 2001.

CARVALHO, C.C.V.; MOREIRA, L.C.; PEREIRA, A.; CHRISTIAN, E.C.A.; SEIDI, P.R.. Influência de métodos de extração na estrutura de asfaltenos. **2º congresso brasileiro de P&D em petróleo & gás**. Rio de Janeiro, 15 - 18 de jun, 2003.

CHIABERGE, S.; GUGLIELMETTI, G.; MONTANARI, L.; SALVALAGGIO, M.; SANTOLINI, L.; SPERA, S.; CESTI, P.. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments. **Energy Fuels** v. 23, p. 4486–4495, 2009.

CHRISTY, Alfred A.; DAHI, Birger and KVALHEIM, Olav M.. Structural features of resins, asphaltenes and kerogen studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy. **Fuel**, v. 68, 1989.

DELGADO, J.G. Cuaderno FIRP S369-A. **Asfaltenos**: composición, agregación, precipitación. Laboratorio de formulación, interfases reología y procesos. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Mérida-Venezuela, 2006.

DIECKMANN, V.; CACCIALANZA, R.; GALIMBERTIA, R.. Evaluating the timing of oil expulsion: about the inverse behaviour of light hydrocarbons and oil asphaltene kinetics. **Organic Geochemistry** v. 33, p. 1501–1513, 2002.

DOMINGUEZ, Z.; POLEY, J.V.; AZEVEDO, D.. Caracterización y clasificación geoquímica de asfaltitas cubanas. **Quim. Nova**, v. 31, No. 6, 1330-1335, 2008.

DUNN, Kai; YEN, Teh Fu.. A plausible reaction pathway of asphaltene under ultrasound. **Fuel Processing Technology**, v. 73, p. 59-71, 2006.

EHRENBERG, S.N.; SKJEVRAK, I. and GILJE, E.. Asphaltene-rich residues in sandstone Reservoirs of Haltenbanken province, mid-Norwegian continental shelf. **Marine and Petroleum Geology**, v. 12, p. 53-69, 1995.

FOWLER, M. G. and BROOKS, P. W.. Organic Geochemistry of Western Canada Basin Tar Sands and Heavy Oils. 2. Correlation of Tar Sands Using Hydrous Pyrolysis of Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 1, p. 459-467, 1987.

GENG, A.; LIAO, Z.. Kinetic studies of asphaltene pyrolyses and their geochemical applications. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 1529–1541, 2002.

GONÇALVES, M.C.; SILVA da, S.C.. **Petróleo pesado e ultrapesado. Reservas e produção mundial.** Disponível em: <<http://www.tnpetroleo.com.br/revista/anterior/edicao/57>>. Acesso em: 17 jun, 2010.

GONZALEZ, C.; ESCOBAR, G.; LÓPEZ, L.; LO-MÓNACO, S.; LO-MÓNACO, G.; LUQUE, S.; ROJAS, C.; GARCÍA, J.A.; RODRÍGUEZ, N.; LUGO, P.; GANN, A.. **Pesos moleculares de asfaltenos de crudos y bitúmenes como indicadores de origen y madurez.** Disponível em: <<http://scholar.google.com.co/>>. Acesso em: 14 mar, 2010.

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

GÚRGEY, K.. Geochemical effects of asphaltene separation procedures: changes in sterane, terpane, and methylalkane distributions in maltenes and asphaltene co-precipitates. **Organic Geochemistry**, v. 29, No. 5-7, p. 1139-1147, 1998.

HUSEBY, B.; OCAMPO, R.; BAUDER, C.; CALLOT, H.J.; RIST, K. and BARTH, T.. Study of the porphyrins released from the Messel oil shale kerogen by hydrous pyrolysis experiments. **Org. Geochem**, v. 24, n. 6/7, p. 691-703, 1996.

JONES, D.M.; DOUGLAS, A.G.. Hydrocarbon Distributions in Crude Oil Asphaltene Pyrolyzates. 1. Aliphatic compounds. **Energy & Fuels**, n. 1, p. 468-476, 1987.

JONES, D.M.; DOUGLAS, A.G. and CONNAN. J.. Hydrous pyrolysis of asphaltenes and polar fractions of biodegraded oils. **Org. Geochem**. v. 13, n. 4-6, p. 981-993, 1988.

KEYM, M.. **Asphaltenes as geochemical markers: A case study from the Norwegian North Sea**. 2008. 272 f. Disertation (Doktors der Naturwissenschaften). Technischen Universität Berlin. Berlin, 2008.

KÖK, M. V. and PAMIR, M. R.. Pyrolysis and combustion studies of fossil fuels by thermal analysis methods - REVIEW. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 35, p. 145-156, 1995

KOOPMANS, M. P.; RIJPSTRA, W. I. C.; KLAPWIJK, M. M.; LEEUW, J. W. de; LEWAN, M.D.; SINNINGHE, D.. A thermal and chemical degradation approach to decipher pristane and phytane precursors in sedimentary organic matter. **Organic Geochemistry**, v. 30, p.1089-1104, 1999.

LEHNE, E.; DIECKMANN, V.. The significance of kinetic parameters and structural markers in source rock asphaltenes, reservoir asphaltenes and related source rock kerogens, the Duvernay Formation (WCSB). **Fuel**, v. 86, p. 887–901, 2007.

LEHNE, E.. **Geochemical study on reservoir and source rock asphaltenes and their significance for hydrocarbon generation**. 2008. 362 f. Disertation (Doktor der Naturwissenschaften). Technischen Universität Berlin. Berlin, 2008.

LEHNE, E.; DIECKMANN, V.; PRIMIO, di 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**, v. 40, p. 604–616, 2009.

LEWAN, M. D.. **Nomenclature for pyrolysis experiments involving H₂O**. Disponível em: <<http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Volumes/Vol37-4.pdf>>. Acesso em: 21 fev, 2011.

LEWAN, M. D.; ROY, S.. Role of water in hydrocarbon generation from Type-I kerogen in Mahogany oil shale of the Green River Formation. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 31-41, 2011.

LEWAN, M. D.; WINTERS, J.C.J.; MCDONALD, H.. Generation of Oil-Like Pyrolyzates from Organic-Rich Shales. **Science**, v. 203, n. 2; p. 897-899, march 1979.

LEWAN, M.D.. **Water as a source of hydrogen and oxygen in petroleum formation by hydrous pyrolysis**. Disponível em: <http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/37_4_WASHINGTON%20DC_08-92_1643.pdf>. Acesso em: 12 abr, 2010.

LIAO, Z; GENG, A.; GRACIAA, A.; CREUX, P.; CHROSTOWSKA, A.; ZHANG, Y.. Simple kinetic model or petroleum formation. Part II: oil - gas cracking. **Marine And Petroleum Geology**. v. 12, n. 3, p. 321-340, 1996.

LIAO, Z.; GRACIAA, A. G.; CHROSTOWAKA, A; CREUX, P.. A new low-interference characterization method for hydrocarbons occluded inside asphaltene structures. **Applied Geochemistry** , v. 21, p. 833-838, 2006a.

LIAO, Z.; ZHOU, H.; GRACIAA, A; CHROSTOWSKA, A.; CREUX, P.; GENG, A.. Adsorption/Occlusion Characteristics of Asphaltenes: Some Implication for Asphaltene Structural Features. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 180-186, 2005.

LIAO, Z; GENG, A.; GRACIAA, A.; CREUX, P.; CHROSTOWSKA, A.; ZHANG, Y.. Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene structures and their geochemical significance, as exemplified by two Venezuelan oils. **Organic Geochemistry**, v. 37, p. 291-303, 2006b.

LUO, P.; WANG, X.; GU, Y.. Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 291, Canada, p. 103-110, 2010.

MAGNIER, C.; HUC. A. Y.. Pyrolysis of asphaltenes as a tool for reservoir geochemistry. **Org. Geochem.** v. 23, n. 10, p. 963-967, 1995.

MÁRQUEZ, G.; ALEJANDRE, F. J.; BENCOMO, M. R.. Influencia de asfaltenos y resinas en la viscosidad de petróleos bituminosos utilizables como pinturas asfálticas de imprimación. **Materiales de Construcción**, v. 56, n. 281, p. 41-49, 2006.

MARTIN-GIL, J.M.; NAVAS-GRACIA, L.M.; GÓMEZ-SOBRINO, E.; CORREA-GUIMARAES, A.; HERNÁNDEZ-NAVARRO, S.; SÁNCHEZ-BÁSCONES, M.; RAMOS-SÁNCHEZ, M. del C.. Composting and vermicomposting experiences in the treatment and bioconversion of asphaltenes from the Prestige oil spill. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1821–1829, 2008.

MENDOZA, J.L.; CASTELLANOS, I.V.; ORTIZ, A.; BUENROSTRO, E.; DURÁN, C de los A.; LÓPEZ, S.. Study of monolayer to multilayer adsorption of asphaltenes on reservoir rock minerals. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** v. 340, p. 149–154, 2009.

MICHELS, R.; LANGLOIS, O.; RUAU, O.; MANRUY, L.; ELIE, M. and LANDAIS, P.. Evolution of Asphaltenes during Artificial Maturation: A Record of the Chemical Processes. **Energy & Fuels**, v. 10, p. 39-48, 1996.

MUKHOPADHYAY, Prasanta K.; WADE, John A.; KRUGE, Michael A.. Organic facies and maturation of Jurassic/Cretaceous rocks, and possible oil-source rock correlation based on pyrolysis of asphaltenes, Scotian Basin, Canada. **Org. Geochem**, v. 22, n. 1, p. 85-104, 1995.

MULLINS, Oliver C.; SHEU, Eric Y.; HAMMAMI, Ahmed; MARSHALL, Alan G.. **Asphaltenes, Heavy oils, and Petroleomics**. Springer Science+Business Media, LLC. New York, USA, 2007.

MURGICH, J.; ABANERO, J.A.. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand. **Energy & Fuels**, n. 13, p. 278-286, 1999.

NALI, M.; CACCIALANZA, G. GHISELLI, C. and CCHIARAMONTE, M.A.. Tmax of asphaltenes: a parameter for oil maturity assessment. **Organic Geochemistry**, n. 31, p. 1325-1332, 2000.

NGUYEN, X.T.; HSIEH, M. and PHILP, R.P.. Waxes and asphaltenes in crude oils. **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 119-132, 1999.

ORTEGA, N.; BORGES, B.; URBINA de NAVARRO, C.; CONDE, M.. Estudio morfológico de asfaltenos venezolanos extraídos del crudo Zuata y Morichal. **Acta Microscopica**, v. 16, n. 1-2, (Supp.2), 2007.

OSPINO-CARO, T.G.. **Aspectos generales del daño de formación por depositación de asfaltenos en yacimientos de petróleo**. 2009. Graduação. Universidad nacional de Colombia facultad de minas. Escuela de procesos y energía. Ingeniería de petróleos. Medellín, Colombia, 2009.

PAN, C.; GENG, A.; ZHONG, N.; LIU, J.; YU, L.. Kerogen Pyrolysis in the Presence and Absence of Water and Minerals. 1. Gas Components. **Energy & Fuels**, n. 22, p. 416-427, 2008.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. and SUNDARARAMAN, P.. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey Phosphatic and Siliceous members. **Org. Geochem**. v. 15, n. 3, p. 249-265, 1990.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M.. **The biomarker guide, biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history**. v. 2. Cambridge university press, 2005.

PHILP, R. P.; BAKEL, A.; GALVEZ-SINIBALDI, A and LIN, U. H.. A comparison of organosulphur compounds produced by pyrolysis of asphaltenes and those present in related crude oils and tar sands. **Org. Geochem**. v. 13, n. 4-6, p. 915-926, 1988.

PIERP, N.; JACQUOT, F.; MILLE, G.; PLANCHE, J. P. and KISTER, J.. GC-MS identification of biomarkers in road asphalts and in their parent crude oils. Relationships between crude oil maturity and asphalt reactivity towards weathering. **Org. Geochem.** v. 25, n. 1/2, p. 51-68, 1996.

PINEDA-FLORES G., BOLL-ARGÜELLO, G.; MESTA-HOWARD, A.M.. Biodegracación de asfaltenos por un consorcio microbiano aislado del petróleo crudo "Maya". **Revista Internacional Contaminación Ambiental.** v. 18, n. 2, p. 67-73, 2002.

PINEDA-FLORES, G.; MESTA-HOWARD A.M.. Petroleum asphaltenes: generated problematic and possible biodegradation mechanisms. **Revista latinoamericana de microbiología,** v. 43, n. 3, 2001.

PREMOVIC, Pavle I.; JOVANOVIC, Ljubisa S.. Are vanadyl porphyrins products of asphaltene/kerogen thermal breakdown?. **Fuel.** v. 76, n. 3, p. 267-272, 1997.

PRIMIO di, R.; HORSFIELD, B.; GUZMAN-VEGA, M.A.. Determining the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltenes. **Nature.** v. 406, n. 13, p. 173-176, 2000.

QUINTERO, L. C. N.. **Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros.** 2009. 207 f. Tese (Doutorado em Ciências). Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

QUINTERO, Lina Constanza Navarro; SEIDL, Peter Rudolf; TASIC, Ljubica; LEAL, Katia Z.; MENEZES, Sonia M. C.; NUNES, Erika C. A.. Caracterização de subfrações de asfaltenos de resíduos de vácuo obtidas usando misturas heptano-tolueno (heptol). **4º PDPETR - ABPG,** Campinas, SP, n. 1-7, p. 21-24, out, 2007.

SÁNCHEZ, María Del Rosario. **Avaliação do uso de biomarcadores ocluídos como uma ferramenta no estudo geoquímico de óleos colombianos biodegradados.** 2011. 225 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio De Janeiro, 2011.

SANTAMARÍA OROZCO, D.M.; AMEZCUA ALLIERI, M.A.; CARRILLO HERNÁNDEZ, T. de J.. Generación de petróleo mediante experimentos de pirólisis: revisión sobre el conocimiento actual. **Boletín de la Sociedad Geológica mexicana,** v. 61, n. 3, 2009.

SARDIÑAS, Z. D.. **Caracterização Geoquímica de Asfaltitas Cubanas.** Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

SCHLEPP, L.; ELIE, M.; LANDAIS, P.; ROMERO, M.A.. Pyrolysis of asphalt in the presence and absence of water. **Fuel Processing Technology,** v. 74, p. 107–123, 2001.

SILVA da, D.; AZEVEDO, D.. **Estudo e Caracterização de Asfaltenos de Petróleos Brasileiros.** Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T0427-1.pdf>>. Acesso em: 24 abr, 2010.

SILVA, D. B. da; SILVA, T. F.s da; AZEVEDO, D. de A.. **Comparação de Biomarcadores “livres” versus ocluidos em asfaltenos de óleos brasileiros.** Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T0427-1.pdf>>. Acesso em: 24 abr, 2010.

SILVA, Taís F.; AZEVEDO, Débora A.; RANGEL, Mário D.; FONTES, Rosane A.. Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes. **Organic Geochemistry**, v. 39, p.1249-1257, 2008.

SOFER, Z. V. I.. Hydrous pyrolysis of Monterey asphaltenes. **Org. Geochem.** V. 13, n. 4-6, p. 939-945, 1988.

SONIBARE, Oluwadayo O.; SNAPE, Colin E.; MEREDITH, Will; UGANA, Clement N.; LOVE, Gordon D.. Geochemical characterisation of heavily biodegraded tar sand bitumens by catalytic hydrolysis. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 86, p.135-140, 2009.

SOUSA de, M.; GONZALEZ, G.; LUCAS, E.F.. ESTUDO DA INTERAÇÃO ASFALTENO-RESINA EM DIFERENTES SISTEMAS-MODELO. **1º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 25 -28 de Nov, 2001.

TENSES, N.; SPEERS, G.C.; STEEN, A.; DOUGLAS, A.G.. Hydrous pyrolysis of asphaltenes. Petroleum geochemistry in exploration of the Norwegian shelf. **Norwegian Petroleum Society**. p. 287-292, 1985.

THEUERKORN, K.; HORSFIELD, B.; WILKES, H.; PRIAMO di, R.; LEHNE, E.. reproducible and linear method for separating asphaltenes from crude oil. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 929–934, 2008.

TISSOT, B.P., WELTE, D.H.. **Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration.** Consejo nacional de ciencia y tecnología. México, 1982. Tomos 1 e 2.

TOMIC, J.; BEHAR, F.; VANDENBROUCKE, M.; TANG, Y.. Artificial maturation of Monterey kerogen (Type II-S) in a closed system and comparison with Type II kerogen: implications on the fate of sulfur. **Organic Geochemistry**, v. 23, n. 7, p. 647-660, 1990.

XIANMING, X.; WILKINS, R. W. T.; ZUFA, L.; JIAMO, F.. A preliminary investigation of the optical properties of asphaltene and their application to source rock evaluation. **Organic Geochemistry**, v. 28, n. 11, p. 669-676, 1998.

YASAR, Muzaffer; TRAUTH, Daniel M.; KLEIN, Michael T.. Asphaltene and Resid Pyrolysis. 2. The Effect of Reaction Environment on Pathways and Selectivities. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 504-509, 2001.

3 GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO: OBTENÇÃO DE ASFALTENOS A PARTIR DE MATÉRIA ORGÂNICA SOLÚVEL - MOS

OBSERVAÇÃO: Artigo já publicado em
<http://www.portalseer.ufba.br/index.php/cadgeoc/article/view/5912>

CLAUDIA YOLANDA REYES*
QUÍMICA, MESTRANDA EM GEOQUÍMICA: PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS – UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
chemiyores@yahoo.com

JORGE ALBERTO TRIGUIS
PROFESSOR DOUTOR DA PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:
PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE
POSPETRO-IGEO-UFBA/LENEP/UENF
trigujs@ufba.br



CADERNOS DE GEOCIÊNCIAS, Vol. 9, No 1 (2012)

[CAPA](#) [SOBRE](#) [ACESSO](#) [CADASTRO](#) [PESQUISA](#) [ATUAL](#) [EDIÇÕES ANTERIORES](#) [NOTÍCIAS](#)

Capa > Vol. 9, No 1 (2012) > **Reyes**

Tamanho da fonte: [A](#) [A](#) [A](#)

GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO: OBTENÇÃO DE ASFALTENOS A PARTIR DE MATÉRIA ORGÂNICA SOLÚVEL - MOS

Claudia Yolanda Reyes, Jorge Alberto Triguís

Resumo

Foi avaliada a extração tipo soxhlet com diclorometano da matéria orgânica solúvel -MOS- a separação de asfaltenos mediante refluxo usando n-hexano como agente precipitante e a limpeza de asfaltenos para duas amostras de arenito: arenito asfáltico, tipo tar sand e arenito impregnado de óleo degradado das Bacias brasileiras do Paraná e Recôncavo, respectivamente. Os resultados indicaram a presença de heterogeneidades no conteúdo de matéria orgânica solúvel e de asfaltenos para as duas amostras. A limpeza dos asfaltenos no final do processo foi avaliada usando microfotografias indicando que a metodologia baseada em sistema de extração soxhlet é eficiente.

It was evaluated the soxhlet extraction with dichloromethane for soluble organic matter -SOM- for the separation of asphaltenes by reflux using n-hexane as the precipitating agent. This procedure was followed for the cleaning of asphaltenes of two sandstone samples: asphaltic sandstone, type tar sand and sandstone impregnated with the degraded oil from Brazilian Paraná and Recôncavo basins. The results indicated the presence of heterogeneities on the content of soluble organic matter and asphaltenes for both samples. The cleaning of the asphaltenes in the end of the process was evaluated using microphotographs demonstrating that the process is efficient, based on the soxhlet extraction system.

Texto Completo: [PDF](#)

GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO: OBTENÇÃO DE ASFALTENOS A PARTIR DE MATÉRIA ORGÂNICA SOLÚVEL - MOS

Claudia Yolanda REYES ¹
Jorge Alberto TRIGUIS ²

¹ Química, Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental. Doutoranda em Geologia, Instituto de Geociências – IGEO, Universidade Federal da Bahia – UFBA. E-mail: chemiyores@yahoo.com

² Doutor em Geoquímica Orgânica. Professor do curso de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, IGEO/UFBA. E-mail: triguis@ufba.br

RESUMO. Foi avaliada a extração tipo soxhlet com diclorometano da matéria orgânica solúvel –MOS– a separação de asfaltenos mediante refluxo usando n-hexano como agente precipitante e a limpeza de asfaltenos para duas amostras de arenito: arenito asfáltico, tipo tar sand e arenito impregnado de óleo degradado das Bacias brasileiras do Paraná e Recôncavo, respectivamente. Os resultados indicaram a presença de heterogeneidades no conteúdo de matéria orgânica solúvel e de asfaltenos para as duas amostras. A limpeza dos asfaltenos no final do processo foi testada usando microfotografias indicando que a metodologia baseada em sistema de extração soxhlet é eficiente.

Palavras-chave: asfaltenos, extração soxhlet, solubilidade, arenito asfáltico, arenito impregnado de óleo.

ABSTRACT. *Petroleum geochemistry: obtaining asphaltenes from soluble organic matter – SOM.* It was evaluated the soxhlet extraction with dichloromethane for soluble organic matter -SOM- for the separation of asphaltenes by reflux using n-hexane as the precipitating agent. This procedure was followed for the cleaning of asphaltenes of two sandstone samples: asphaltic sandstone, type tar sand and sandstone impregnated with the degraded oil from Brazilian Paraná and Recôncavo basins. The results indicated the presence of heterogeneities on the content of soluble organic matter and asphaltenes for both samples. The cleaning of the asphaltenes in the end of the process was tested using microphotographs demonstrating that the process is efficient, based on the soxhlet extraction system.

Keywords: asphaltenes, soxhlet extraction type, solubility, asphaltic sandstone, sandstone impregnated with the degraded oil.

INTRODUÇÃO

Os asfaltenos são a fração mais complexa e pesada de um óleo cru o que incide nas características físico-químicas do petróleo do qual fazem parte (SÁNCHEZ, 2011; DELGADO, 2006; TISSOT; WELTE, 1982). Se o teor de asfaltenos é elevado (grau API < 25), estes tendem a se precipitar, gerando incrustações e acumulações de difícil remoção nos dutos, tanques, torres de craqueamento e demais acessórios envolvidos nos processamentos do petróleo e seus produtos (QUINTERO, 2009; AKBARZADEH et al., 2007; DELGADO, 2006). Nos reservatórios de óleos pesados e extra pesado, onde o conteúdo de asfaltenos é importante, também se apresentam dificuldades operacionais e tecnológicas, associadas à complexidade química e física das frações pesadas do petróleo (AKBARZADEH et al., 2007; DELGADO, 2006).

Devido às semelhanças químicas, estruturais e físicas, os asfaltenos têm comportamentos geoquímicos similares ao querogênio, o que os tornam de grande interesse e proveito analítico para conhecer, obter e recuperar informações e parâmetros do alvo geoquímico (AZEVEDO et al., 2009; di PRIMIO et al., 2000). Conforme o exposto pode-se avaliar a importância dos estudos e investigações a que nos propomos com

a finalidade de conhecer a físico-química e a geoquímica dos asfaltenos. A presente pesquisa enfocou a separação e limpeza de duas amostras de asfaltenos, provenientes de um arenito asfáltico e de um arenito impregnado de óleo degradado, como fase preliminar de posteriores estudos geoquímicos.

Em 1837, Boussingault descreveu os asfaltenos como os resíduos da destilação de betume, solúvel em álcool e insolúvel em aguarrás (SÁNCHEZ, 2011; OSPINO-CARO, 2009; QUINTERO, 2009; LEHNE, 2008; AKBARZADEH et al., 2007; PINEDA-FLORES; MESTA-HOWARD, 2001). Recentemente se sabe que os asfaltenos correspondem à fração do petróleo insolúvel em alcanos lineares e solúvel em solventes aromáticos como tolueno ou benzeno, ou polares como diclorometano (SÁNCHEZ, 2011; GONZALEZ et al., 2010; OSPINO-CARO, 2009; AKBARZADEH et al., 2007; THEUERKORN et al., 2007; DELGADO, 2006; MÁRQUEZ et al., 2006; ALAYÓN, 2004; BECKER, 1997; JONES; DOUGLAS, 1987).

Quimicamente, os asfaltenos estão constituídos por carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio, formando estruturas de elevada aromaticidade e complexidade que inclui hidrocarbonetos saturados acíclicos e cíclicos, hidrocarbonetos aromáticos, compostos hereterocíclicos, compos-

tos organometálicos, principalmente de níquel, vanádio e ferro, entre outros compostos (GONZALEZ et al., 2010; LUO et al., 2010; AZEVEDO et al., 2009; QUINTERO, 2009; MULLINS et al., 2007; DELGADO, 2006; PINEDA-FLORES; MESTA-HOWARD, 2001; SOUSA et al., 2001; MURGICH; ABANERO, 1999; BECKER, 1997; JONES; DOUGLAS, 1987).

A solubilidade é a propriedade que mais tem gerado interesse nos pesquisadores, pelas implicações físico-químicas derivadas da separação e precipitação de asfaltenos, no escopo dos processos e tecnologias usadas na indústria do petróleo. Baseadas nas qualidades de insolubilidades dos asfaltenos em n-alcenos, há vários processos de separação, usando principalmente n-pentano, n-hexano, n-heptano e n-octano como agentes precipitantes (SÁNCHEZ, 2011; QUINTERO, 2009, DELGADO, 2006). Entre as técnicas mais freqüentemente usadas para a separação dos asfaltenos estão a ultrassom, a centrifugação, a agitação e o refluxo.

Nos estudos realizados por Luo e colaboradores (2010), Sánchez (2010), Akbarzadeh e colaboradores (2007), Delgado e colaboradores (2006) e Gürgey (1998), para a solubilidade e a separação dos asfaltenos se tem conseguido informações a respeito das características dos asfaltenos obtidos, isso depende do tipo de n-alceno usado na separação dos asfaltenos na sua solubilidade / insolubilidade e no nível de agregação asfáltica em presença de alcanos lineares. O limite de solubilidade e de separação de um asfaleno contido em um determinado óleo cru será influenciado pelo n-alceno usado no processo, pela proporção óleo/asfaleno, pelo tempo de contato, pela temperatura e pelo tipo de processo físico usado para a separação (LUO et al., 2010; SÁNCHEZ, 2010; MULLINS et al., 2007; ANGLE et al., 2006; DELGADO, 2006; ALAYÓN, 2004; GÜRGEY, 1998; JONES et al., 1988). Assim são obtidos asfaltenos com variadas massas moleculares e polaridades (DELGADO, 2006; GÜRGEY, 1998).

No âmbito geoquímico é de grande importância garantir que as informações obtidas a partir dos asfaltenos sejam produtos verdadeiros desse composto e não sejam resultados de dados falseados pela presença prévia dos compostos de interesse. Dadas as similaridades composicionais, as resinas podem se aderir na superfície ou na porosidade da estrutura asfáltica. Além disso, se a lavagem dos asfaltenos depois da separação não for eficiente, é provável que se encontrem pequenas quantidades de maltenos (que corresponde aos hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e resinas do petróleo (LUO et al., 2010)). É assim que se garante analiticamente a limpeza de uma amostra de asfaleno que vai ser utilizada em posteriores estudos, avaliações ou testes.

METODOLOGIA

As análises foram feitas no Laboratório do Petróleo do Núcleo de Estudos Ambientais da Universidade Federal da Bahia (LEPETRO/NEA/UFBA). Os reagentes utilizados durante os testes foram de alta qualidade, para análise (P.A.), da marca MERCK®. A balança usada na determinação das massas foi de grau analítico com quatro casas decimais, a qual cumpre com os requisitos de qualidade estabelecidos nas boas práticas analíticas.

Amostras

Para o presente trabalho foram utilizadas duas amostras com elevado teor de asfaltenos: um arenito asfáltico tipo Tar Sand, da Fm. Pirambóia, bacia do Paraná e um arenito impregnado de óleo degradado, da Fm. Ilha ou Candeias, na região do Diápiro de Cinzento, bacia do Recôncavo (Quadro 1). As amostras foram tratadas para eliminar impurezas superficiais, logo foram maceradas, peneiradas e armazenadas em frascos de vidros, para evitar possíveis contaminações com compostos orgânicos. Antes do processo de extração, as amostras foram deixadas em estufa para eliminar a umidade, a uma temperatura de 40 °C por 24 horas.

Extração da matéria orgânica solúvel

Em um sistema extrator tipo soxhlet (Figura 1) foi extraída a matéria orgânica solúvel –MOS– contida nas amostras de arenitos. O arenito foi pesado em uma proporção 1:3, massa:volume de amostra/solvente, e colocado em um cartucho de celulose. A MOS foi extraída usando diclorometano como solvente extrator. Quando o solvente na câmara extratora estava completamente transparente, o processo de extração foi interrompido, indicando que ocorreu a total extração da MOS presente no arenito. Posteriormente as amostras foram colocadas em atmosfera de nitrogênio para retirar o diclorometano, até peso constante da MOS.

Separação de asfaltenos

Em um balão de fundo chato foram pesados aproximadamente três gramas de MOS. Logo foram adicionadas gotas de diclorometano grau P.A. – MERCK® a fim de garantir a total solubilização dos asfaltenos. Foi usado n-hexano P.A. – MERCK® como agente precipitante em proporção 30:1 peso a peso de n-hexano/MOS, posteriormente foi colocado o balão em um sistema de refluxo durante duas horas (Figura 2). Uma vez interrompido o refluxo, o balão com os asfaltenos já precipitados foi colocado em total obscuridade por 12 horas.

Quadro 1. Amostras de arenito usadas para a obtenção de MOS e separação de asfaltenos.



NOME DA FORMAÇÃO	DESCRIÇÃO	FOTO	LOCALIZAÇÃO
Pirambóia	Arenito fino / médio, totalmente impregnado por óleo biodegradado.		Típico Tar Sand. Bacia do Paraná.
Possivelmente Fm. Ilhas ou Candeias	Arenito fino / médio preto, impregnado com óleo.		Parte média do Diápiro de Cinzento. Bacia do Recôncavo.

Figura 1. Sistema de extração tipo soxhlet. Extração da matéria orgânica solúvel – MOS - presente em amostras de arenito.

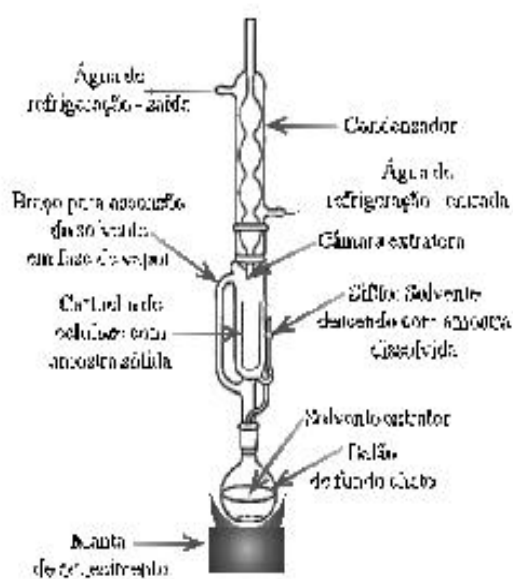
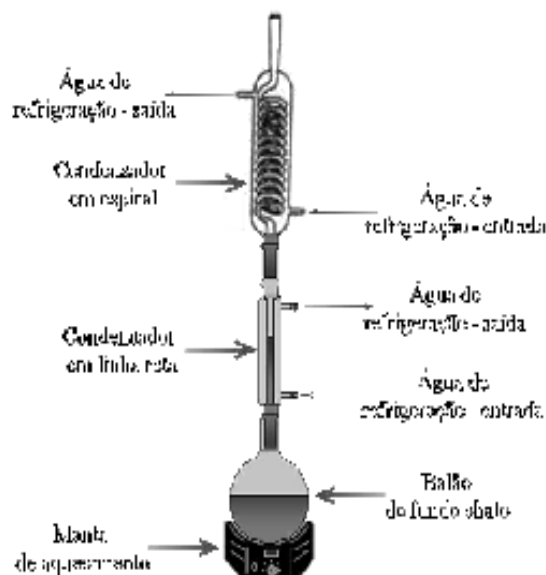


Figura 2. Sistema de refluxo. Precipitação de asfaltenos presentes em amostras de MOS.



A mistura asfalteno/maleno foi filtrada em funil de porcelana com papel filtrante de grau analítico e com ajuda de uma bomba de vácuo. Uma vez separados, todos os asfaltenos mediante filtração foram lavados três vezes com n-hexano, para eliminar os maltenos remanescentes. O filtrado foi colocado em atmosfera de nitrogênio para retirar o solvente (n-hexano) e finalmente quantificar os maltenos a peso constante.

Limpeza dos asfaltenos

Os asfaltenos retidos no papel de filtro foram colocados dentro de um cartucho de celulose e submetidos à limpeza com n-hexano P.A. – MERCK® em um sistema tipo soxhlet, até obter total transparência do solvente na câmara extratora, indicando a ausência de maltenos. Os asfaltenos detidos no papel de filtro foram solubilizados em diclorometano P.A. – MERCK®, em sistema soxhlet até total transparência do solvente na câmara extratora, indicando a ausência de asfaltenos no papel de filtro. Os asfaltenos obtidos foram colocados em atmosfera de nitrogênio para eliminar o diclorometano e em seguida quantificados a peso constante.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados para MOS e asfaltenos das amostras avaliadas se apresentaram em teores percentuais expressos no quadro 2. O arenito asfáltico foi o que apresentou maiores conteúdos de MOS e asfaltenos, comprovando a descrição geoquímica visual feita nas amostras no início dos testes (Quadro 2).

A repetibilidade de cada análise foi devido à quantidade de arenito disponível para os testes, a capacidade da vidraria disponível e o nível de saturação dos solventes usados em cada prova. Cada extrato de MOS obtido, uma vez quantificado, foi armazenado no seu respectivo balão para a posterior precipitação dos asfaltenos, assim evitando possíveis contaminações ou perdas de massa.

A metodologia utilizada na extração da matéria orgânica solúvel é a recomendada para amostras petroquímicas, dado que permite obter o total de compostos de interesse geoquímicos, tais como hidrocarbonetos e marcadores biológicos. Além disso, há estudos que fazem correlação dos resultados obtidos da pirólise para o S₁ ou hidrocarbonetos livres em uma rocha geradora, com os obtidos a partir da extração do betume da mesma amostra, encontrando a sua equivalência (TISSOT; WELTE, 1982).

O tipo de n-alcano usado como agente precipitante dos asfaltenos é um dos fatores que incidem no tipo de asfaltenos precipitado. Luo e colaboradores (2010) e Delgado (2006), efetuaram pesquisas para determinar a influência do tipo de n-alcano usado como agente precipitante. Segundo os autores, o teor de asfaltenos precipitados diminui com o uso de um n-alcano de maior peso molecular, isto é, em testes com alcanos normais de C₆H₁₂ até C₉H₁₈, se obteve maior percentual de asfaltenos com n-pentano (LUO et al., 2010). No que se trata das características químicas, o comportamento é inverso, os asfaltenos precipitados com n-heptano apresentam maiores pesos moleculares e maior grau de aromaticidade (DELGADO, 2006).

Quadro 2. Resultados obtidos para o percentual em peso de MOS e asfaltenos presentes em amostras de arenito asfáltico e arenito impregnado de óleo degradados, das Bacias de Paraná e Recôncavo do Brasil.

Amostra	Teor da MOS		Teor de asfaltenos na MOS ^a		Massa total recuperada ^{**} (malteno + asfaltenos)	Repetições da análise
	(%)	Desvio Padrão	(%)	Desvio Padrão	%	
Arenito asfáltico tipo Tar Sand, da Fm. Pirambóia, Bacias do Paraná	12,4	3,2	26,4	3,2	99,8	6
Arenito impregnado de óleo degradado, da Fm. Ilha ou Candeias, na região do Diápiro de Cinzento, Bacia do Recôncavo	4,0	1,8	20,8	5,3	80,9	10

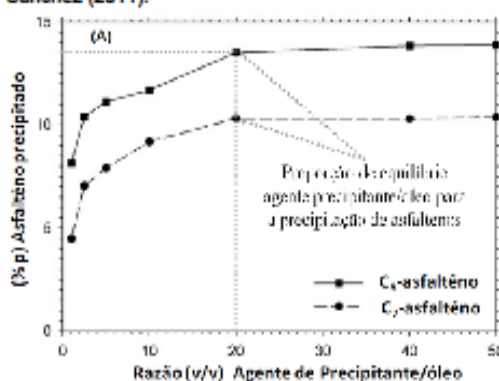
^aOs teores de asfaltenos correspondem a valores normalizados, isto é baseado nos 100% da massa total recuperada ao final da análise, de maltenos e asfaltenos.

^{**}O percentual de massa total recuperada é com base na massa inicial de MOS, tomada como amostra para a separação dos asfaltenos.

Na indústria do petróleo e nos laboratórios que fazem análise de amostra de petróleo e seus derivados, tem como norma a separação dos asfaltenos com n-hexano (PETER et al, 2005; THEUERKORN et al., 2008; AZEVEDO et al, 2009). É por isso, que neste trabalho foi usado o n-hexano na precipitação, separação e limpeza dos asfaltenos.

Sánchez (2011) apresenta na sua dissertação informações relacionadas com a proporção agente precipitante/óleo, e o tempo de contato para amostras de petróleo com diversos teores de asfaltenos. Em estudos feitos com n-pentano e n-heptano, o ponto de equilíbrio para a proporção solvente:óleo é de 20:1, aparentemente valores maiores de solvente não afetam na quantidade de asfaltenos precipitados (Figura 3).

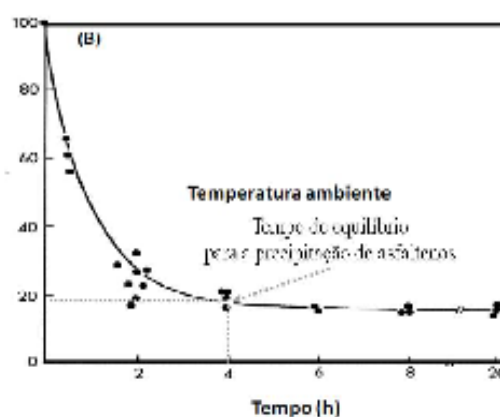
Figura 3. Porcentagem de asfalto precipitado segundo o tipo de solvente usado. Modificado de Sánchez (2011).



Nesta pesquisa foi utilizada uma proporção 30:1 em peso de solvente/óleo. O excesso de solvente é para garantir a total precipitação e

separação dos asfaltenos presentes nos arenitos, que pelas descrições geoquímicas visuais já se sabia que eram de elevado teor. O equilíbrio do tempo de contato entre o agente precipitante e o óleo, geralmente é observado após quatro horas para testes realizados em temperatura ambiente, (Figura 4). Neste estudo o tempo de contato foi de duas horas, dado que o aquecimento acelera o processo de precipitação.

Figura 4. Quantidade de asfalto precipitado no tempo a temperatura ambiente. Modificado de Sánchez (2011).



O desvio padrão relativamente elevado para a extração de MOS e para a separação dos asfaltenos, provavelmente se relaciona com o elevado grau de heterogeneidade das amostras de arenito. Apesar das amostras terem sido tratadas, maceradas, peneiradas e homogêneas antes das análises, pode ocorrer destas amostras apresentarem diferenças microscópicas de acumulação de matéria

orgânica, que pode estar associado à geologia da fase inorgânica dos arenitos (TISSOT; WELTE, 1982). As acumulações de MOS podem apresentar diversos estágios de degradação, derivados de efeitos intempéricos, físico-químicos ou biológicos (PETERS et al., 2005; TISSOT; WELTE, 1982). Em nosso estudo, os fatores expostos vão influenciar nas qualidades, características e dispersão da fase orgânica – MOS, e na fase ou matriz inorgânica (arenito).

Presumivelmente durante a separação dos asfaltenos o efeito de heterogeneidade foi replicado, pelo fato de que cada amostra de MOS extraída para o processo de separação, não ter sido misturada e homogeneizada como uma MOS total, para a posterior precipitação e separação de asfaltenos. Nesta parte o desvio padrão está mais afetado pelas qualidades da matéria orgânica extraída, pois é possível que cada fração de MOS obtida, apresente diversos graus de degradação, e, portanto, diferente conteúdo de asfaltenos (PETERS et al., 2005; TISSOT; WELTE, 1982)

Há várias metodologias relativamente fáceis para efetuar a limpeza dos asfaltenos. Uma delas é baseada na lavagem com diferentes tipos e misturas de solventes, incluindo o uso de técnicas, como soxhlet, centrifugação, filtragem, ultrassom que estão entre as mais comuns (SÁNCHEZ, 2011; GENG; LIAO, 2002). Segundo os pesquisadores e analistas da indústria do petróleo, o processo mais efetivo para retirar as frações remanescentes de maltenos ou resinas aderidas aos asfaltenos é o extrator tipo soxhlet,

pois o solvente vai interagir e solubilizar com maior eficiência os compostos afins (SÁNCHEZ, 2011, QUINTERO, 2009, AKBARZADEH et al., 2007). Sánchez (2011) e Luo e colaboradores (2010) apresentaram a microfotografia como ferramenta para avaliar a limpeza dos asfaltenos, que foi a metodologia utilizada em nosso trabalho.

Na presente pesquisa, uma vez feita a separação dos asfaltenos mediante filtração, e lavados três vezes com n-hexano, foi tomada uma pequena fração para fazer microfotografias (Figuras 5-A e 6-C). Ao realizar a revisão visual da amostra antes da limpeza em extrator soxhlet, foram observadas algumas pequenas acumulações de possíveis maltenos e resinas na superfície e nos poros dos asfaltenos. Isto é evidenciado pela presença de zonas com aspecto de cera na superfície e poros dos asfaltenos tanto do arenito asfáltico, como do arenito impregnado (SÁNCHEZ, 2011).

Ao verificar ainda a presença de traços de maltenos nas amostras de asfaltenos, se procedeu a realizar a lavagem em extrator soxhlet, e depois da quantificação da massa obtida, novamente foi tomada uma pequena amostra para fazer microfotografias. Na revisão das amostras, foi evidente a ausência de maltenos e/ou resinas, pois os poros dos asfaltenos não mostraram nem gotículas, nem aspecto ceroso (Figuras 5-B e 6-D), o qual indica que o processo de limpeza foi eficiente (SÁNCHEZ, 2011).

Figura 5. Microfotografia asfaltenos provenientes do arenito asfáltico (Tar sand). A- Depois da lavagem com n-hexano e antes da limpeza em extrator soxhlet. B – Depois da limpeza com n-hexano em extrator soxhlet. O aumento das microfotografias é de aproximadamente 1500x.

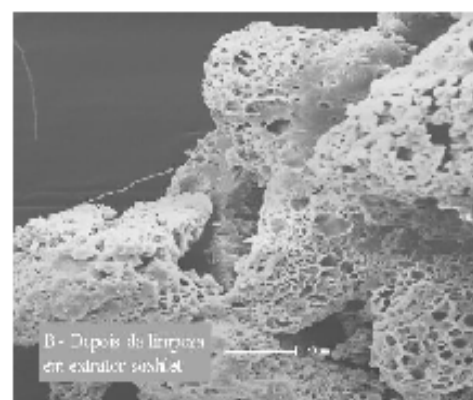
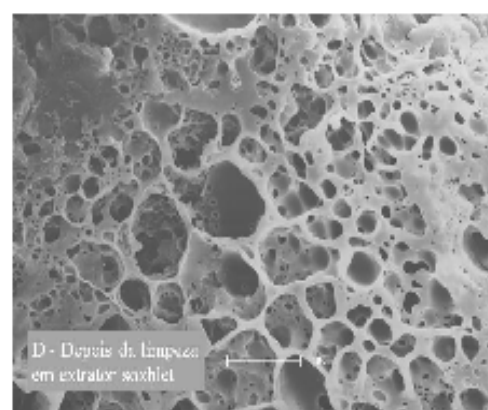
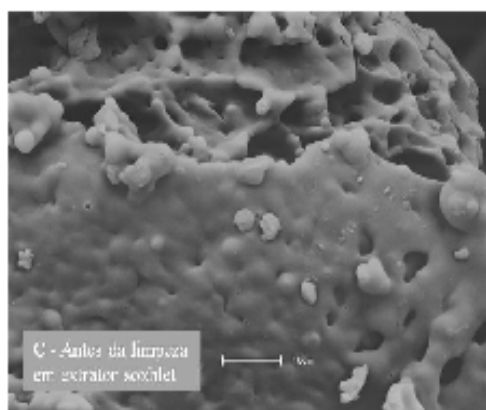


Figura 6. Microfotografia dos asfaltenos provenientes do arenito impregnado de óleo. C- Depois da lavagem com n-hexano e antes da limpeza em extrator soxhlet. D – Depois da limpeza com n-hexano em extrator soxhlet. O aumento das microfotografias é de aproximadamente 1500x.



CONCLUSÃO

Ficou evidenciado no presente que o processo de separação e limpeza de asfaltenos é de grande importância pelo impacto das informações geradas a partir das análises e estudos feitos com os asfaltenos assim obtidos.

A heterogeneidade das amostras de arenitos é um dos fatores que afeta na quantificação dos teores de matéria orgânica solúvel – MOS- e no conteúdo de asfaltenos, mas isto pode ser amortizado com uma boa mistura tanto da amostra da qual vai se extrair a MOS, como da matéria orgânica que vai se usar para separar os asfaltenos.

O método de limpeza dos asfaltenos em extrator soxhlet mostrou ser eficiente, devido à ausência de maltenos solúveis na câmara extratora do soxhlet no final do processo de limpeza, e pelas microfotografias tomadas depois da limpeza.

A metodologia testada para a obtenção de asfaltenos na presente pesquisa mostrou ser eficiente pelo percentual de massa total recuperada de maltenos + asfaltenos, para as duas amostras, sendo 99.8% para o arenito asfáltico e 80.9% para o arenito impregnado, fato que incide no custo do teste em relação à quantidade de reagentes e o tempo das análises.

Por fim, vale destacar como contribuição deste estudo o fato dos asfaltenos obtidos através dos métodos testados servirem para utilização num procedimento de hidropirólise de asfaltenos, que é uma ferramenta que permite recuperar as informações geoquímicas mediante a oxidação térmica, alta temperatura e pressão em sistema aquoso e na ausência de oxigênio.

REFERENCIAS

AKBARZADEH, K.; HAMMAMI A.; KHARRAT A.; ZHANG, D.; ALLENSON, S.; CREEK, J.; KABIR, S.; JAMALUDDIN, A.; MARSHALL, A.G.; RODGERS, R.P.; MULLINS, O.; SOLBAKKEN, T. Los asfaltenos: problemáticos pero ricos en potencial. *Oilfield Review*. Otoño de 2007.

ALAYÓN, M. Cuaderno FIRP S369-PP. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Plan piloto en especialidades químicas. *Asfaltenos: ocurrencia y floculación*. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Laboratorio Formulación, Interfaces, Reología y Procesos. Mérida-Venezuela, p. 3-17, 2004.

ANGLE, C.W.; LONG, Y.; HAMZA, H.; LUE, L. Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions. *Fuel*, Canada, v. 85, p. 492-506, 2006.

AZEVEDO, D.; FREITAS, T.; BASTOS, D. Avaliação geoquímica de biomarcadores ocluídos em estruturas asfálticas. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1770-1776, 2009.

BECKER, J.R. *Crude oil, waxes, emulsions and asphaltenes*. Penn Well books. Section III, p.209-250. 1997.

DELGADO, J.G. Cuaderno FIRP S369-A. *Asfaltenos: composición, agregación, precipitación*. Laboratorio de formulación, interfases reología y procesos. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Mérida-Venezuela, 2006.

- GENG, A.; LIAO, Z. Kinetic studies of asphaltene pyrolyses and their geochemical applications. *Applied Geochemistry*, v. 17 p.1529–1541, 2002.
- GONZALEZ, C.; ESCOBAR, G.; LÓPEZ, L.; LO-MÓNACO, S.; LO-MÓNACO, G.; LUQUE, S.; ROJAS, C.; GARCÍA, J.A.; RODRÍGUEZ, N.; LUGO, P.; GANN, A. **Pesos moleculares de asfaltenos de crudos y bitúmenes como indicadores de origen y madurez.** In: CONGRESO GEOLÓGICO VENEZOLANO, 9. 2007. Caracas, Venezuela. Disponível em <<http://scholar.google.com.co/>>. Acesso em: 14 mar. 2010.
- GÜRGEY, K. Geochemical effects of asphaltene separation procedures: changes in sterane, terpane, and methylalkane distributions in maltenes and asphaltene co-precipitates. *Organic Geochemistry*, v. 29, n. 5-7, p. 1139-1147, 1998.
- JONES, D.M.; DOUGLAS, A.G. Hydrocarbon Distributions in Crude Oil Asphaltene Pyrolyzates. 1. Aliphatic compounds. *Energy & Fuels*, n. 1, p. 468-476. 1987.
- JONES, D.M.; DOUGLAS, A.G.; CONNAN, J. Hydrous pyrolysis of asphaltenes and polar fractions of biodegraded oils. *Organic Geochemistry*, v.13, n. 4-6, p. 981-993, 1988.
- LEHNE, E. **Geochemical study on reservoir and source rock asphaltenes and their significance for hydrocarbon generation.** 2008. 382 f. Dr. rer. nat. – genehmigte Von der Fakultät VI – Planen Bauen Umwelt der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades. Doktor der Naturwissenschaften. Berlin. 2008.
- LUO, P.; WANG, X.; GU, Y. Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions. *Fluid Phase Equilibria*, Canada, v. 291, p.103-110, 2010.
- MÁRQUEZ, G.; ALEJANDRE, F. J.; BENCOMO, M. R. Influencia de asfaltenos y resinas en la viscosidad de petróleos bituminosos utilizables como pinturas asfálticas de imprimación. *Materiales de Construcción*, v. 56, n. 281, p. 41-49, enero-marzo, 2006.
- MULLINS, Oliver C.; SHEU, Eric Y.; HAMMAMI, Ahmed e MARSHALL, Alan G. **Asphaltenes, Heavy oils, and Petroleomics.** New York, USA: Springer Science+Business Media, LLC, 2007. 670 p.
- MURGICH, J.; ABANERO, J.A. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand. *Energy & Fuels*, v. 13, p. 278-286, 1999.
- OSPINO-CARO, T.G. **Aspectos generales del daño de formación por deposición de asfaltenos en yacimientos de petróleo.** 2009. 41 f. Tesis (Pregrado en Ingeniería de Petróleos). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas. Escuela de Procesos y Energía. Ingeniería de Petróleos. Medellín, Colombia. 2009.
- PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. **The biomarker guide, biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history.** v. 2. England: Cambridge University Press, 2005.
- PINEDA-FLORES, G.; MESTA-HOWARD A.M. Petroleum asphaltenes: generated problematic and possible biodegradation mechanisms. *Revista latinoamericana de microbiología*, v. 43, n. 3, 2001.
- DI PRIMIO, R.; HORSFIELD, B.; GUZMAN-VEGA, M.A. Determining the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltenes. *Nature*, v. 406, n. 13, p. 173-176, 2000.
- QUINTERO, L. C. N. **Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros.** 2009. 207 f. Tese (Doutorado em Ciências) Curso de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Departamento de Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, - Rio De Janeiro. 2009.
- SOUSA de, M.; GONZALEZ, G. e LUCAS, E.F. Estudo da interação asfalteno-resina em diferentes sistemas-modelo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 1. 2001. Natal: UFRN – SBQ Regional RN, 2001. p. 287.
- THEUERKORN, K.; HORSFIELD, B.; WILKES, H.; di PRIAMO, R.; LEHNE, E. Reproducible and linear method for separating asphaltenes from crude oil. *Organic Geochemistry*, v. 39, p.929–934, 2008.
- TISSOT, B.P., WELTE, D.H. **Petroleum formation and occurrence.** A new approach to oil and gas exploration México. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. 1982. Tomos 1 y 2.

4 HIDROPIRÓLISE, TÉCNICA DE OXIDAÇÃO TÉRMICA EM GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO: APLICAÇÃO EM ASFALTENOS

CLAUDIA YOLANDA REYES*

QUÍMICA, MESTRANDA EM GEOQUÍMICA: PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS – UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

chemiyores@yahoo.com

JORGE ALBERTO TRIGUIS

PROFESSOR DOUTOR DA PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA: PETRÓLEO

E MEIO AMBIENTE

POSPETRO-IGEO-UFBA/LENEP/UENF

trigujs@ufba.br

OLÍVIA MARIA CORDEIRO DE OLIVEIRA

PROFESSORA DOUTORA DA PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:

PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE

POSPETRO-IGEO-UFBA/LENEP/UENF

olivia@ufba.br

HIDROPIRÓLISE, TÉCNICA DE OXIDAÇÃO TÉRMICA EM GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO: APLICAÇÃO EM ASFALTENOS

RESUMO

Estão em curso a hidropirólise para duas amostras de asfaltenos, provenientes de um arenito asfáltico e de um arenito impregnado de óleo degradado. Os resultados preliminares da cromatografia gasosa dos óleos extraídos dos arenitos indicam a ausência dos alcanos normais e dos isoprenoides, pristano e fitano. Segundo estudos prévios, espera-se obter os compostos originais, nos óleos produzidos na hidropirólise, para assim fazer correlações óleo/óleo e determinar os parâmetros geoquímicos das amostras hidropirólizadas. A temperatura de hidropirólização será de 330 °C, com tempo de reação de 72 horas.

Palavras-chave: hidropirólise de asfaltenos, arenitos asfáltico, arenito impregnado, parâmetros geoquímicos, parâmetros hidropirólíticos.

HYDROUSPYROLISE, TECHNICAL THERMAL OXIDATION IN GEOCHEMISTRY OF OIL: APPLICATION IN ASPHALTENES

ABSTRACT

In in progress hydrous pyrolyses for two samples of asphaltenes, coming from a tar sand and a sandstone impregnated of degraded oil. Preliminary results of gas chromatography of the oils extracted from sandstones, indicate the absence of normal alkanes and the isoprenoids, pristane and phytane. According to previous studies, it is expected to obtain the original compounds, oils produced in hidropirólise, so as to make correlations oil/oil and determine of geochemical parameters the samples hidropirólizate. The hydrous pyrolyses temperature is 330 °C, with reaction time of 72, and ratio asphaltene/water from 1:3.

Keywords: hydrous pyrolyses of asphaltenes, tar sand, sandstone impregnated of oil, geochemical parameters, parameters of hydrous pyrolyses.

4.1 INTRODUÇÃO

Um dos fatores críticos da exploração, produção, processamento e transporte do petróleo está relacionado às características de fluidez e viscosidade, qualidades físicas estas, que são implícitas ao tipo de petróleo. Os óleos com $^{\circ}API < 25$ tem elevado teor de asfaltenos, propriedade que lhe faz apresentar alta viscosidade e baixa fluidez, características importantes para sua extração da jazida. O Brasil possui campos de produção antigos (chamados também de campos maduros), que ha tempo estão sendo explorados e que a sua produção tem diminuído por conta das propriedades físicas dos óleos remanentes nas jazidas (BATISTA et al., 2010; GONÇALVES; SILVA, 2010; NOVAES, 2010 ALBOUDWAREJ et al., 2006). O elevado conteúdo dos óleos pesados ou extra-pesados faz que nos campos maduros, os índices de extração de petróleo sejam baixos ou nulos.

Os óleos pesados ou extra-pesados apresentam um alto teor de compostos de elevado peso molecular e alta complexidade química, conhecidos como resinas e asfaltenos. Estes também são chamados de compostos NSO, pelo fato de conter na sua estrutura nitrogênio, enxofre e oxigênio (TISSOT; WELTE, 1982). Segundo a PORTARIA ANP Nº 9, DE 21/1/2000, um óleo pesado ou extra-pesado é aquele com grau *API* inferior a 22 (Outras classificações são apresentadas na Tabela 4-1).

Tabela 4-1 - $^{\circ}API$ sugerido por algumas Instituições / Setor da Indústria de óleo (Editado de Gonçalves et al, 2007).

Órgão	$^{\circ}API^*$ (Grau <i>API</i>)			
	Óleo leve	Óleo médio	Óleo pesado	Óleo ultrapesado
<i>Alberta Government/Canada</i> ⁽¹⁾	≥ 34.0	25.0 a 34.0	10.0 a 25.0	≤ 10.0
<i>U.S. Department of energy</i> ⁽²⁾	≥ 35.1	25.0 a 35.2	10.0 a 25.0	≤ 10.0
OPEC ⁽³⁾	≥ 32.0	26.0 a 32.0	10.5 a 26.0	≤ 10.5
PETROBRAS <i>offshore</i> ⁽⁴⁾	≥ 32.0	19.0 a 32.0	14.0 a 19.0	≤ 14.0
PETROBRAS <i>onshore</i> ⁽⁵⁾	≥ 32.0	18.0 a 32.0	13.0 a 18.0	≤ 13.0
ANP/Brasil ⁽⁵⁾	≥ 31.1	22.3 a 31.1	12.0 a 22.3	≤ 12.0

**American Petroleum Institute*. Fonte: (1) Governo do Estado de Alberta, Canadá, www.gov.ab.ca; (2) Departamento de Energia dos Estados Unidos, www.energy.gov; (3) Organização dos Países Exportadores de Petróleo, www.opec.org; (4) Petróleos Brasileiros S.A., www.petrobras.com.br; (5) Agência Nacional do Petróleo, www.anp.gov.br.

Os asfaltenos têm comportamentos geoquímicos similares ao querogênio, devido às semelhanças químicas, estruturais e físicas. Isto os torna de grande

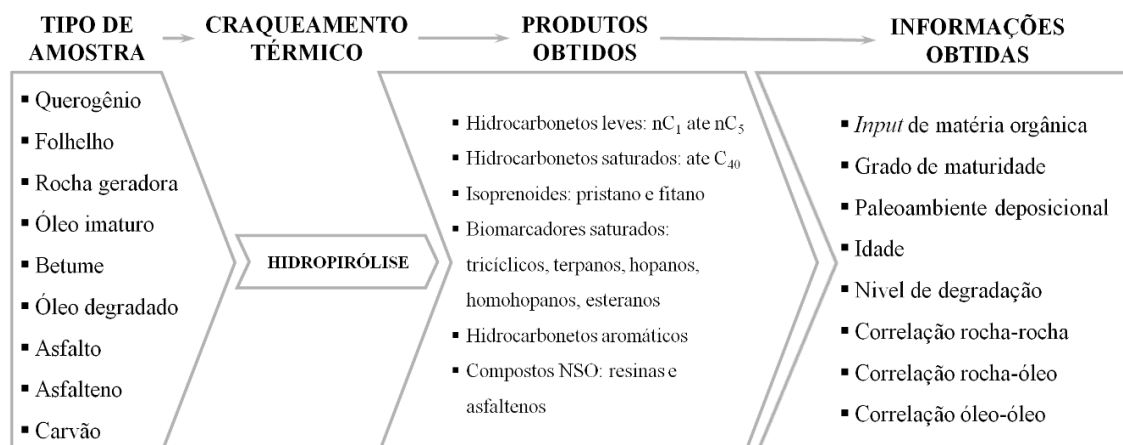
interesse e proveito analítico para conhecer, obter e recuperar informações e parâmetros do alvo geoquímico (AZEVEDO et al., 2009; PRIMIO et al., 2000).

O estudo dos asfaltenos permite gerar ou recuperar informações geoquímicas que vão trazer conhecimentos relacionados com o tipo de óleo originado pelo querogênio (rocha geradora, folhelho, etc.), do qual provém o asfaleno em estudo. Nas áreas de exploração, produção e processamento de petróleo com elevado teor de asfaltenos é possível fazer o desenho de novas estratégias tecnológicas e analíticas, a partir das informações geoquímicas adquiridas da oxidação dos asfaltenos. A hidropirólise é uma das ferramentas usadas nos estudos geoquímicos, para recuperar, gerar e conhecer os parâmetros geoquímicos naturais de amostras altamente degradadas ou imaturas (LARSEN, 2011).

A hidropirólise é uma técnica de decomposição térmica que permite, entre outras aplicações, avaliar no âmbito petroquímico, amostras de interesse geoquímico (LEWAN, 2010; 2011; FRANCO et al, 2003; JONES; DOUGLAS, 1987; LEWAN et al, 1979). Esta técnica possibilita a recuperação das informações de importância na correlação geoquímica como das rochas geradoras, dos óleos degradados ou imaturos, da avaliação de reservatórios, do estudo das vias migratórias do petróleo e incluso e da definição de processo de mitigação ambiental no caso de vazamentos de petróleo ou seus subprodutos (BEHAR et al, 2010; BALBONOT, 2008; SCHLEPP et al, 2001; MISHRA et al, 1996; PETERS et al, 1990).

Tem-se reportados vários estudos usando a hidropirólise como ferramenta de transformação da matéria orgânica. Esta técnica é usada para avaliar o grau de maturidade a partir de matéria orgânica imatura geradora de petróleo (tipo querogênio ou folhelho) e em processos de craqueamento da matéria orgânica já degradada ou supermatura (óleo degradado, asfalto, asfaleno, carvão) (RUSHDI; SIMONEIT, 2011; PAN et al, 2010; 2009; CACCAMO et al, 2010; BEHAR et al, 2010; SONIBARE et al, 2009; KOTARBA et al, 2009; BALBONOT, 2008; KIDENA et al., 2008; FRANCO, 2007; SILVA, 2007; WILKINS; GEORGE, 2002). A reação térmica ou pirolização é feita num sistema de reator fechado, na presença de água à elevadas temperaturas e pressões, na ausência de ar e em uma proporção determinada de amostra/água (LEWAN, 2011). A Figura 4-1 apresenta um resumo do tipo de matéria orgânica que pode ser hidropirolizada e as possíveis informações geradas do processo.

Figura 4-1 – Tipo de amostra hidropirolizada, produtos e informações geradas a partir de um processo de hidropirólise em geoquímica do petróleo.

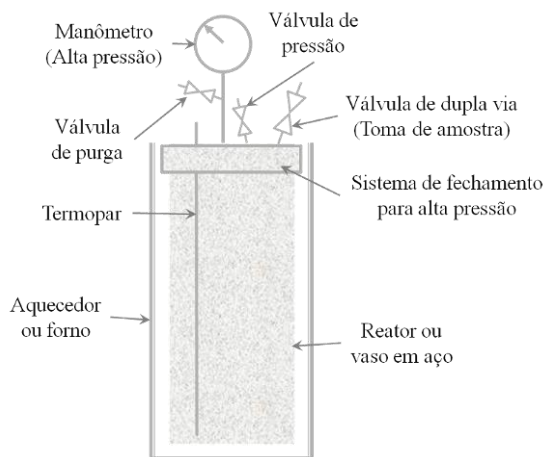


O querogênio e os asfaltenos têm semelhanças químicas, estruturais e composicionais. A composição química caracteriza-se pela alta complexidade de estruturas e grupos funcionais, inclui anéis saturados, insaturados, presença de heteroátomos (nitrogênio, enxofre e oxigênio) e metais como níquel e vanádio. Em estudos pirolíticos com querogênio e asfalteno da mesma formação, tem-se obtido semelhanças geoquímicas dos produtos gerados a partir da maturação artificial do querogênio e a oxidação térmica do asfalteno (CHIABERGE et al., 2009; SONIBARE et al., 2009; TOMIC et al., 1990). É desta forma que a hidropirólise permite recuperar ou gerar informações geoquímicas de reservatórios com óleos degradados, os quais têm como característica um alto teor de asfaltenos (FOWLER; BROOKS, 1987; JONES; DOUGLAS, 1987). As informações obtidas podem ser usadas em estudos de correlação rocha-óleo e óleo-óleo, na invenção de novas técnicas de extração e processamento de óleos pesados e na geração de estratégias ambientais no âmbito petroquímico.

Um reator hidropirolizador é constituído normalmente por um aquecedor ou forno como dispositivo de aquecimento, o qual é controlado através de um monitor análogo/digital. Além deste, possui também, um reator ou vaso que é feito em aço inoxidável e seu volume depende das necessidades analíticas. Para testar a pressão, o hidropirolizador conta com um manômetro, o qual esta acoplado a uma válvula de purga. Para a entrada do gás de purga (nitrogênio ou hélio) e a tomada de amostra gasosa ou líquida, o sistema tem disponibilizado uma válvula de dupla via. Já como medida de segurança, o reator inclui uma válvula de pressão com um disco de ruptura que se quebra ante a uma sobre-pressão do sistema. O reator é

fechado com um sistema de parafusos e tampas, feitos em aço inoxidável. A temperatura é monitorada através de um termopar com duplo detector (temperatura programada e temperatura real dentro do reator), o qual se liga ao controlador por um cabo análogo/digital. Na Figura 4-2 se descreve em forma geral um hidropirolizador.

Figura 4-2 – Reator hidropirolizador de alta pressão e alta temperatura. Componentes principais.



As condições de temperatura e tempo de hidropirólise estão definidas pelos objetivos do teste e pelo tipo de amostra avaliada. No âmbito da geoquímica do petróleo, é necessário garantir a preservação dos compostos de interesse analítico, como os alcanos normais (n-alcanos), os isoprenoides e os marcadores biológicos (biomarcadores).

CACCAMO e colaboradores (2010) analisaram o efeito da temperatura e o tempo de hidropirolização em amostras de turfa (trata-se de um tipo de combustível formado por matérias vegetais). Os testes foram realizados nas temperaturas de 150°C, 250°C e 300°C, por lapsos de 24 horas e 72 horas. Na medida do incremento da maturação artificial da turfa, a distribuição dos n-alcanos, foi avaliada mediante o índice preferencial de carbono (IPC), o qual se apresenta com variações associadas a temperatura de hidropirolização e não tanto ao tempo do processo. Com o incremento da maturidade, os n-alcanos de elevado peso molecular, vão diminuindo em benefício dos n-alcanos de baixo peso molecular, fato que confirma o craqueamento ou maturação da matéria orgânica mais complexa para gerar compostos mais simples. A distribuição dos terpanos ($m/z191$) não apresenta maiores variações. Os esteranos ($m/z217$ e $m/z218$) mostraram

trocas na sua distribuição com o nível de maturidade o que já era esperado, pois de acordo ao grau de maturidade, os esteranos vão apresentar diferentes estados de isomerização (PETERS et al, 1990; PETERS et al, 2005).

O trabalho feito por Franco e colaboradores (2010-2003), utilizou folhelhos betuminosos da Formação Irati (Bacia do Paraná, Brasil). As amostras foram submetidas a uma temperatura constante de 350°C, e com tempo variável de 9, 18, 36, 72 e 98 horas de maturação artificial. Para o incremento de temperatura, os resultados são semelhantes aos obtidos por Caccamo e colaboradores (2010). No que se refere ao tempo de hidropirolização, seus estudos indicaram que, com o incremento de tempo, são obtidas maiores abundância dos compostos de interesse geoquímico.

Em termos gerais, as condições do teste de hidropirólise irão depender do tipo de amostra e dos objetivos do estudo. Temperatura, tempo, proporção amostra/água (em massa, volume ou massa/volume), são alguns dos fatores que precisam de um planejamento anterior a uma hidropirolização (FRANCO et al, 2010-2003; PETERS et al, 1990; LEWAN et al, 1979).

Um dos objetivos do presente estudo é a avaliação da hidropirólise como ferramenta de recuperação das informações de interesse geoquímico, por meio de oxidação térmica dos asfaltenos provenientes de arenitos impregnados com óleo.

4.2 INFORMAÇÕES GERADAS A PARTIR DE AMOSTRAS HIDROPIROLIZADAS

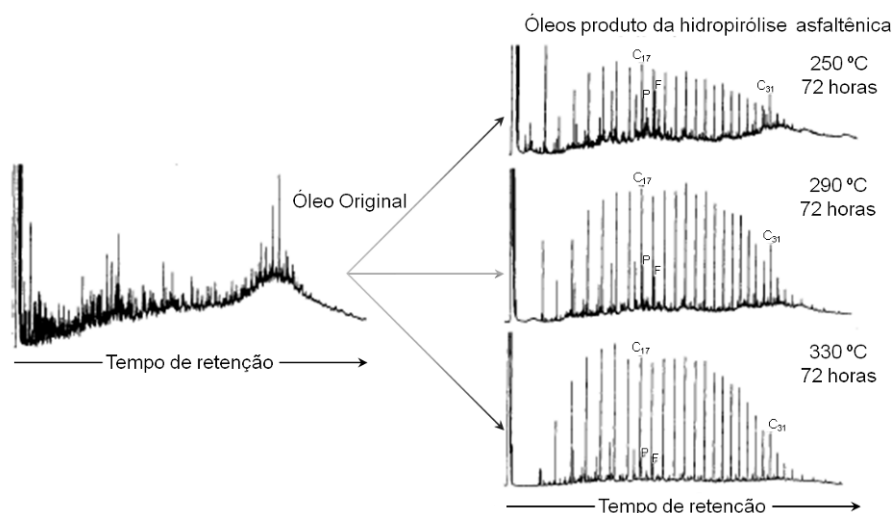
Segundo o descrito anteriormente, pela ação de processos degradativos ou pelo grau de imaturidade da matéria orgânica geradora de petróleo, as informações geoquímicas não são confiáveis. Isto ocorre devido aos compostos que estão seriamente afetados em sua abundância molecular que é muito baixa ou imperceptível (PETERS et al., 2005; TISSOT; WELTE, 1982).

Há estudos especificamente orientados em determinar parâmetros de interesse geoquímico, baseados nas características e qualidades dos asfaltenos. Algumas pesquisas relacionadas com a hidropirólise de asfaltenos são divulgadas por Schlepp e colaboradores (2001); Fowler e Brooks (1987) e Jones e Douglas (1987), que serão brevemente descritas no presente trabalho.

4.2.1 Perfil de n-alcenos e isoprenoides

No estudo feito por Jones e Douglas (1987), para avaliar o efeito da hidropirólise, sobre a abundância dos alcanos lineares e dos isoprenoides, usando asfaltenos provenientes de um óleo degradado, comprova que a geração dos compostos está relacionada com uma temperatura “adequada” de hidropirólise. Segundo os autores, o processo de hidropirólise pode produzir quantidades de até 100 vezes mais em relação às iniciais, para a reação na temperatura adequada (equilíbrio). Eles reportam que os parâmetros geoquímicos assim obtidos, são semelhantes aos gerados a partir dos óleos antes do processo degradativo. Nas análises da cromatografia gasosa do óleo original e dos óleos produto da hidropirólise de asfaltenos apresentado por Jones e Douglas (1987), se pode observar o efeito da temperatura no craqueamento dos asfaltenos (Figura 4-3). Conforme os autores, a temperatura “adequada” para a geração dos hidrocarbonetos normais é de 330 °C e que as variações na abundância molecular de cada composto, pode ser devido às possíveis perdas de massa durante o tratamento dos produtos.

Figura 4-3 – Cromatograma CG/DIC, do perfil de n-alcenos e isoprenoides para os óleos gerados a partir da hidropirólise de asfaltenos. Testes realizados sob diferentes condições de temperatura. **C**₁₇, nC₁₇H₃₆; **P**, pristano: 2,6,10,14-tetrametil pentadecano – C₁₉; **F**, fitano: 2,6,10,14-tetrametil hexadecano – C₂₀; **C**₃₁, nC₃₁H₆₄. Modificado de JONES; DOUGLAS, 1987.

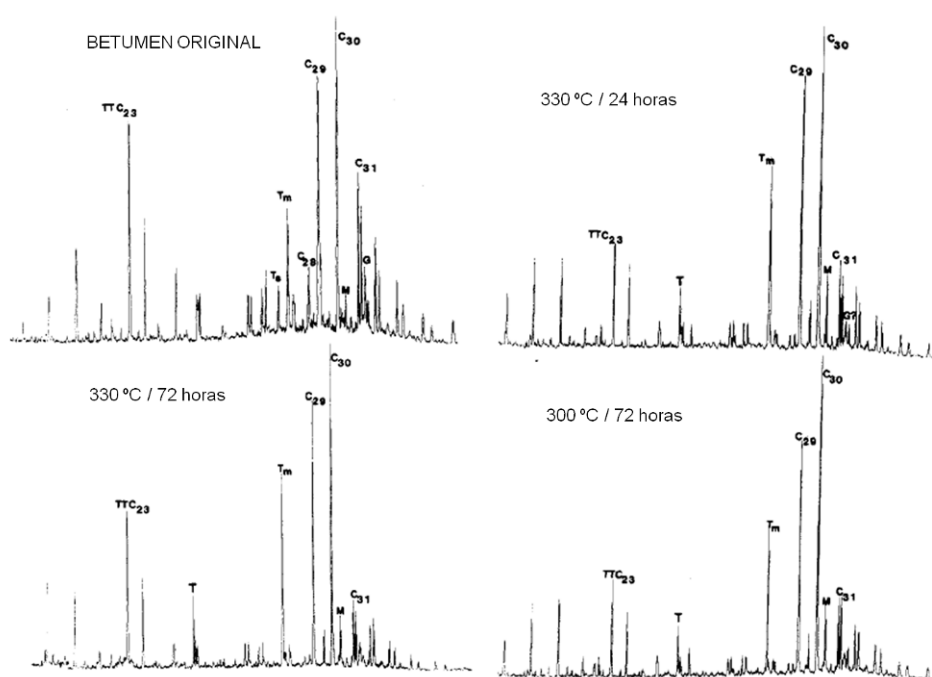


4.2.2 Perfil dos biomarcadores em fração de saturados

Fowler e Brooks (1987) apresentam os resultados do perfil dos biomarcadores saturados no íon/massa 191 (tricíclicos e homohopanos) para a hidropirólise de asfaltenos (Figura 4-4). Segundo os autores, as abundâncias moleculares relativas

dos tricíclicos comparadas com as abundâncias presentes na amostra original mostraram um incremento durante as diferentes hidropirólises, produto possível pelo craqueamento dos esteranos. Conforme os pesquisadores, não se apresentam grandes trocas no perfil do fragmentograma $m/z191$, possivelmente associado à presença de contaminações do produto de hidropirólises prévias.

Figura 4-4 – Íon fragmento $m/z191$ CG/EM, para os tricíclicos e homohopanos produto da hidropirólise de asfaltenos. Testes realizados sob diferentes condições de temperatura e tempo de reação. **TTC₂₈**, terpano tricíclico C₂₈; **T**, terpano tricíclico C₂₄ coeluinte com os isômeros TTC₂₆, **Ts**, C₂₇ 18 α (H) 22, 29, 30 Trisnorneohopano; **Tm**, C₂₇ 17 α (H) 22, 29, 30 Trisnorhopano; **C₂₉-C₃₁**, C₂₉-C₃₁ 17 α (H),21 β (H) hopano; **M**, 17 β (H),21 α (H)- moretano; **G** é o gamacerano, C₃₀H₅₂ homohopano. Modificado de FOWLER; BROOKS, 1987.



Recentemente e graças aos avanços tecnológicos e analíticos, é mais fácil controlar os parâmetros relacionados com o processo hidropirólítico. Além da melhora na seletividade e na sensibilidade das análises, permitindo detectar pequenas mudanças nos produtos dos diferentes testes hidropirólíticos.

4.2.3 Evolução termal: esteroisomerização de hopanos e esteranos

O grau de maturidade de uma amostra pode ser avaliado a partir da presença e abundância relativa de dois tipos de biomarcadores saturados: os tetracíclicos esteranos e os pentacíclicos hopanos (TRIGUIS et al., 2010; PETERS et al., 2005; TRIGUIS, 1986; SEIFERT; MOLDOWAN, 1981). Há várias relações paramétricas para avaliar o nível de maturidade no âmbito geoquímico. É assim que Seifert e

Moldowan (1981) e Peters e colaboradores (2005) apresentam diversas equações baseadas na estereoisomerização dos esteranos (Figura 4-5 4-5) e os hopanos (Figura 4-6), para avaliar a maturidade.

Figura 4-5 – Estereoisomeria de esteranos, como parâmetros de maturidade. Modificado de Triguís et al. (2010), Franco (2007) e Peters et al., (2005).

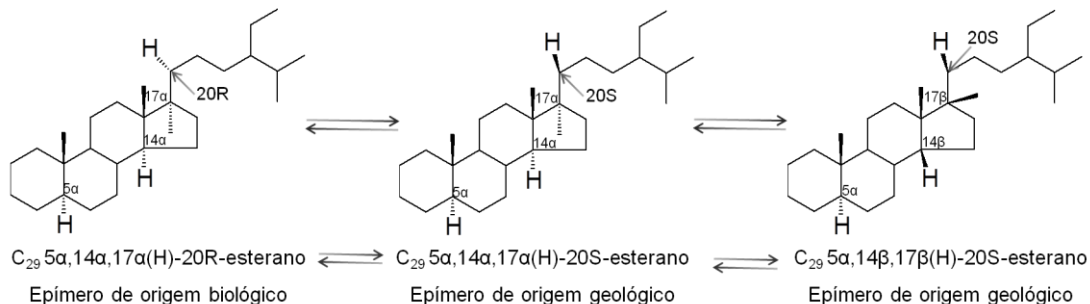
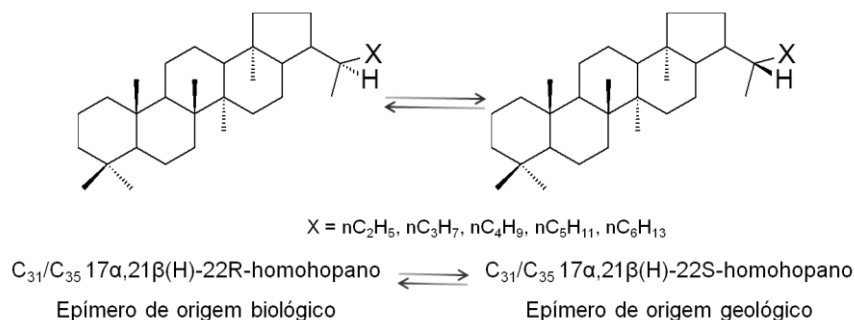


Figura 4-6 - Estereoisomeria de C_{31} – C_{35} homohopanos, como parâmetros de maturidade. Modificado de Triguís et al. (2010) e Peters et al., (2005).



Nos estudos feitos para determinar parâmetros de maturidade por Schlepp e colaboradores (2001) e Fowler e Brooks (1987), é demonstrado que, a depender da temperatura, a distribuição dos hopanos permite determinar os parâmetros de maturidade, a partir da relação dos isômeros conformacionais do C_{31} -hopano: $[22S/(22S + 22R)]$. Neste trabalho, segundo os autores, a abundância dos esteranos foi muito baixa, como para observar sua evolução termal. Jones e Douglas (1987) reportam que a distribuição dos hopanos e dos esteranos, nas amostras hidropirólizadas, apresenta semelhança com a mostrada nos óleos originais preservados.

4.3 A TÉCNICA DE HIDROPIRÓLISE

O processo hidropirólítico tem envolvidos os seguintes aspectos instrumentais e paramétricos:

4.3.1 Hidropirolizador

Para a implementação da técnica de hidropirólise foi recentemente adquirido pelo Laboratório de Estudos do Petróleo, do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (LEPETRO/IGEO/UFBA), um reator-hidropirolizador de alta pressão e alta temperatura (Modelo 4651 fornecido pela *Inc. PARR®*). O aparelho consta de um aquecedor, um controlador da temperatura, com módulo *PDM* (Pressure Display Module) e um reator ou vaso de 250mL. O hidropirolizador pode trabalhar a uma máxima temperatura de 600°C, e a 350°C terá uma pressão de 6000psi. O reator e seus acessórios são de aço tipo T316.

4.3.2 Métodos e condições

Para garantir um hidrocraqueamento ótimo devem se avaliar os seguintes parâmetros:

4.3.2.1 Volume máximo admissível da água (VMAA)

A presença da água na pirólização introduz no processo as variáveis de pressão e expansibilidade da água, a elevadas temperaturas e pressões para sistemas fechados de reação. Este fato implica que, no desenho dos testes é prioritário incluir o volume de expansibilidade da água e o possível volume que vai ocupar os produtos gasosos da hidropirolização. O volume máximo admissível da água (VMAA) é calculado a partir da equação:

$$VMAA \text{ (mL)} = \frac{[(0.9)(\text{volume do reator em mL})]}{[\text{multiplicador do volume a temperatura máxima do teste}]}$$

O multiplicador do volume é apresentado na Tabela 4-2. Por norma de segurança, o fabricante do aparelho sugere usar entre $\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{3}$ do volume efetivo do volume do reator, para conter assim, os gases produtos da reação realizada no reator e o volume de expansibilidade da água. Para este trabalho, foi escolhido o volume máximo de amostra/água de $\frac{1}{4}$ do VMAA nos testes da hidropirólise e equivalente aos 25% do volume efetivo do reator. Os cálculos para o VMAA estão inseridos na Tabela 4-3.

Tabela 4-2 - Volume do líquido e pressão de vapor para a água em sistemas fechados a elevadas temperaturas. Modificado do “*SAFETY in the Operation of Laboratory Reactors and Pressure Vessels*”. No. 230M. da *Parr Instrument Company*® e segundo “*Thermodynamic Properties of Steam*. *Jhohn Wiley & Sons. Inc. New York*”.

Temperatura (°C)	Volume específico do líquido (cu.ft/lb)	Pressão de vapor (psig)	Multiplicador do volume ($S_p \cdot V_T / S_p \cdot V_{T^{\circ}F}$)	Incremento do volume (%)
25	0.01607	-	1.00	0
100	0.01672	0	1.04	2
200	0.01853	211	1.15	15
250	0.0201	562	1.25	25
282	0.0215	948	1.34	34
300	0.0225	1230	1.40	40
321	0.0241	1650	1.50	50
349	0.0278	2350	1.73	73
363	0.0315	2780	1.96	96
371	0.0369	3070	2.30	130
372	0.0385	3120	2.40	140
373	0.0410	3160	2.55	155
374	0.0503	3190	3.13	213
375	Ponto crítico da água			

Tabela 4-3 – VMAA para o reator do volume 250mL.

Temperatura do teste (°C)	Volume máximo admissível da água VMAA (mL)	
250	180	45
280	168	42
300	161	40
320	150	38
350	130	33

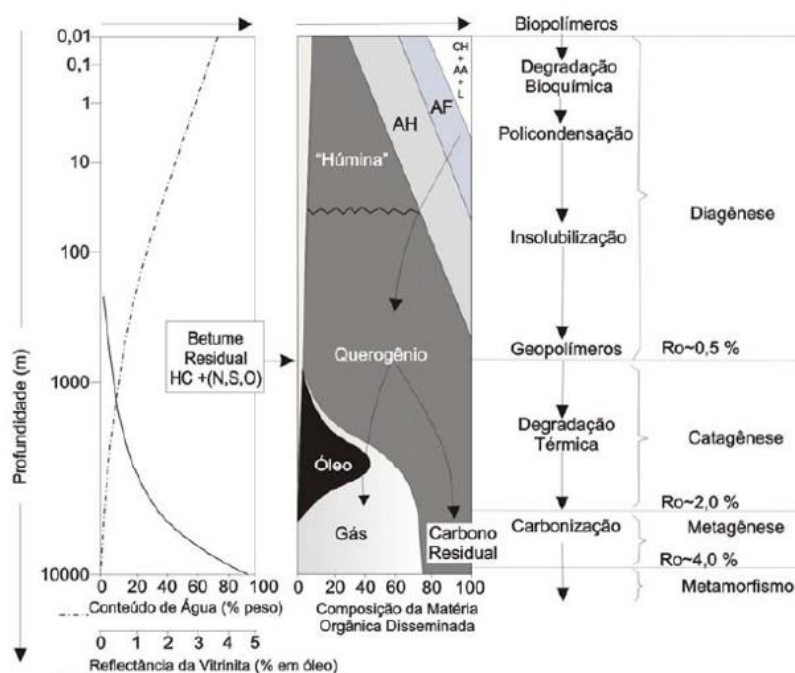
A água apresenta um dos fatores importantes no processo de craqueamento térmico (BARKER; LEWAN, 2010), devido a que é a fonte de hidrogênio e oxigênio para a formação dos compostos típicos do óleo, como os hidrocarbonetos e os biomarcadores (LEWAN et al., 2011; LARSEN; AINDA, 2004; BEHAR et al., 2003; LEWAN, 1997; STALKER et al., 1998; LARSEN; AINDA, 1995; MICHELS, R.; LANDAIS, 1995; MICHELS et al., 1995).

4.3.2.2 Temperatura e tempo de hidropirolização

Na natureza a matéria orgânica contida numa rocha geradora, tarda milhões de anos em se maturar ou “cozinhar” para gerar gás, petróleo ou outros produtos.

Este processo se conhece como evolução térmica. O querogênio é a parte insolúvel da matéria orgânica, modificada por ações geológicas no tempo (VANDENBROUCK; LARGEAU, 2007; HUNT, 1979). Numa rocha geradora, durante o processo de diagênese, no soterramento e no aumento da temperatura, a matéria orgânica contida começa a sofrer alterações, quebrando as diversas ligações químicas do querogênio, gerando assim, compostos orgânicos mais leves, tipo óleo (FRANCO, 2007). Durante a catagênese (também chamada de geração de óleo), o contínuo aumento da temperatura, com o soterramento, faz que muitas ligações do querogênio sejam quebradas, gerando assim compostos orgânicos leves (FRANCO, 2007). A Figura 4-7 apresenta de forma geral, a evolução térmica da matéria orgânica, a partir de processos geológicos.

Figura 4-7 - Evolução térmica da matéria orgânica, a partir dos processos geológicos. CH: carboidratos, AA: amino ácidos; AF: ácido fúlvico; AH: ácidos húmicos; L: lípidos; HC: hidrocarbonetos; N,S,O: compostos NSO (chamados também como não hidrocarbonetos e correspondem as resinas mais os asfaltenos). Tomado de Franco, 2007.



Para simular os processos geológicos de geração de hidrocarbonetos em condições de laboratório, a partir de matéria orgânica complexa (como os descritos na Figura 4-1), é preciso elevar a temperatura e modificar os tempos de hidropirolização, até obter os produtos de interesse. (RUSHDI et al, 2011; BEHAR et al, 2010, CACCAMO et al, 2010; PAN et al, 2010-2008; FRANCO et al, 2012-2003; SCHLEPP et al, 2001; LEWAN, 1979;).

Ao realizar uma revisão das pesquisas para hidropirólise de asfaltenos, a fim de conhecer as condições analíticas usadas por outros pesquisadores, se encontraram poucos artigos publicados ou disponibilizados. Portanto foram procuradas investigações feitas para hidropirólise do querogênio, pela semelhança geoquímica com os asfaltenos. No caso da temperatura, os testes geralmente são realizados a 300 ou 330 graus Celsius. No que se refere ao tempo de reação, o mais freqüente é às 72 horas. A Tabela 4-4 mostra as condições de temperatura, de tempo de reação e da proporção matriz/água usada em várias pesquisas para querogênio e substâncias orgânicas semelhantes ao asfalteno.

Tabela 4-4 – Condições de temperatura, pressão e proporção amostra/água utilizados por vários pesquisadores em provas de hidropirólização. Elaborada a partir das referências consultadas.

Pesquisador	Temperatura (°C)	Tempo (Horas)	Proporção Matriz/Água (mg/mL)	Matriz
Behar, Roy; Jarvie, 2010	315	72	---	Querogênio
Pan, Geng, Zhong; Liu, 2010	240 a 360 (Δ20)	72	0.023 0.034	Querogênio
Kotarba, Curtis; Lewan, 2009	330	72	933	Querogênio
Pan, Geng, Zhong, Liu; Yu, 2008	240 a 360 (Δ20)	72	0.023 0.034	Querogênio
Lockhart, Meredith, Love; Snape, 2008	310. 320. 350	24	0.022	Querogênio
Larsen; Hu, 2006	325	72	---	Querogênio Argila xistosa
Lewan, Kotarba, Curtis, Więclaw; Kosakowski, 2006	300 a 360	36 a 108	1000	Querogênio
Schlepp, Elie, Landais; Romero, 2001	250 a 350	72	1000/excesso	Betume. Asfalteno
Schreiber, Philpz, Benali, Helman, Peiia De La, Marfil, Landais, Cohen; Kendal. 2001	280. 310. 330. 350. 365	72	2000	Querogênio
Koopmans, Carson, Sinninghe; Lewan, 1998	200. 240. 270. 280	72	---	Querogênio
Seewald, Benitez-Nelson; Whelan, 1998	300. 330. 360	72	22	Querogênio Sedimento
Stalker, Larter; Farrimond, 1998	315	72	100	Querogênio
Mishra, Samanta, Gupta, Thomas; Misra, 1996	300	6. 28. 72. 96	800	Querogênio
Siskin; Katritzky, 2010	330	72	---	Matéria orgânica complexa Querogênio
Fowler; Brooks, 1987	300. 330	24. 72	40 a 50	Asfalteno. Tar Sand
Jones; Douglas, 1987	250. 300	72	6 a 13	Asfaltenos

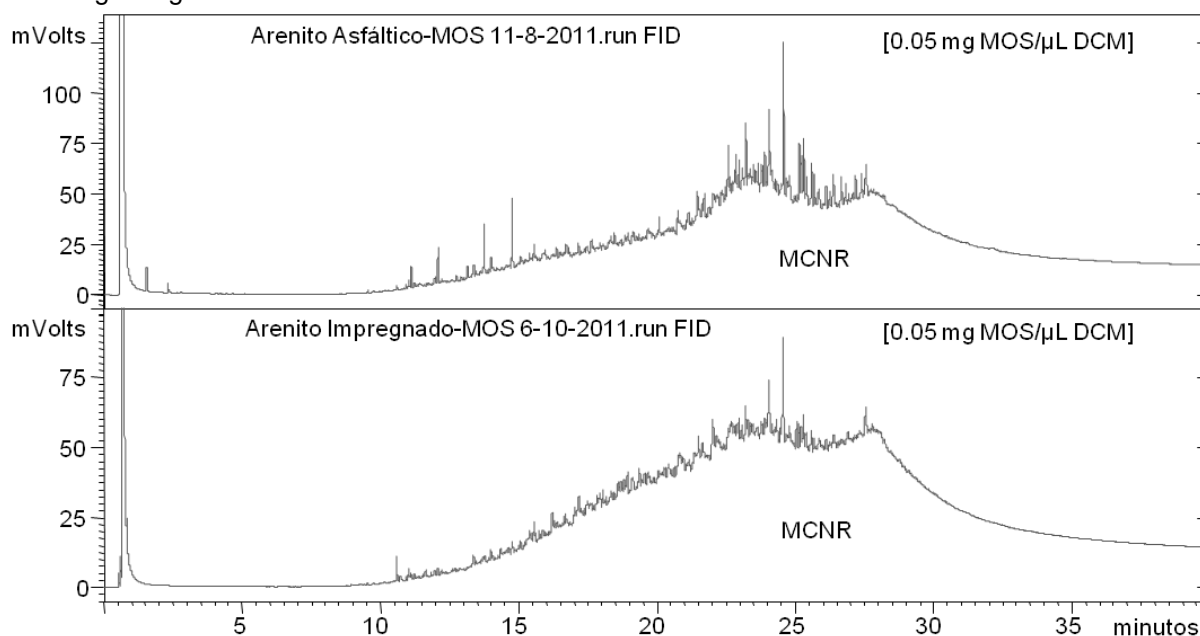
4.4 RESULTADOS PARCIAIS E CONCLUSÕES

Estão em processo os testes de hidropirólise para os asfaltenos provenientes de duas amostras de arenito: um arenito asfáltico tipo *Tar Sand*, da Fm. Pirambóia, bacia do Paraná e um arenito impregnado de óleo degradado, da Fm. Ilha ou Candeias, na região do Diápiro de Cinzento, bacia do Recôncavo. As análises estão sendo realizadas no Laboratório de Estudos do Petróleo do Núcleo de Estudos Ambientais da Universidade Federal da Bahia (LEPETRO/NEA/UFBA).

Os testes hidropirólíticos são realizados a 330 °C, durante 72 horas e em uma proporção asfaltenos/água de 1:3. Ao início de cada reação e prévio ao fechamento do reator, se adicionam gotas de diclorometano para facilitar a total solubilidade dos asfaltenos na fase aquosa quente e a alta pressão. Devido à capacidade do reator de 250 mL, foi necessária a obtenção de grandes quantidades de asfaltenos, fato que implicou grande trabalho analítico.

Os testes preliminares para a cromatografia gasosa (Figura 4-8) indicam que as amostras de matéria orgânica extraída dos arenitos apresentam um elevado grau de degradação pela ausência dos alcanos normais, pela mínima abundância dos isoprenoides, pristano e fitano e pela elevada presença de misturas complexas não resolvidas pela cromatografia, MCNR.

Figura 4-8 – Cromatograma para o perfil de n-alcanos e isoprenoides da matéria orgânica solúvel presentes em arenitos. Aspecto dos alcanos antes do processo de hidropirólise de asfaltenos. MOS: matéria orgânica solúvel; DCM: diclorometano; MCNR: misturas complexas não resolvidas pela cromatografia gasosa.



Para a correlação dos compostos e parâmetros geoquímicos dos óleos gerados da hidropirólise de asfaltenos, se têm disponibilizadas quatro amostras de óleo preservado. O estudo geoquímico desde óleos esta fora do alcance do presente trabalho.

A hipótese da hidropirólise de asfaltenos, baseada nas semelhanças geoquímicas com o querogênio, permite obter os compostos originais do petróleo, com o qual é factível determinar parâmetros no intuito geoquímico e no âmbito tecnológico, possibilitando desenhar estratégias de processamento dos óleos com elevado teor de asfaltenos.

REFERÊNCIAS

ALBOUDWAREJ, Hussein; FELIX, Joao (John); TAYLOR, Shawn; BADRY, Rob; BREMNER, Chad; BROUGH, Brent; SKEATES, Craig; BAKER, Andy; PALMER, Daniel; PATTISON, Katherine; BESHRY, Mohamed; KRAWCHUK, Paul; BROWN, George; CALVO, Rodrigo; TRIANA, Jesús Alberto Cañas; HATHCOCK, Roy; KOERNER, Kyle; HUGHES, Trevor; KUNDU, Dibyatanu; de CÁRDENAS, Jorge López; WEST, Chris. La importancia del petróleo pesado. **Oilfield Review**, p. 38-59, 2006.

AZEVEDO, D.; FREITAS, T.; BASTOS, D.. Avaliação geoquímica de biomarcadores ocluídos em estruturas asfálticas. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1770-1776, 2009.

BALBONOT, M.. **Avaliação do potencial de geração de hidrocarbonetos na Bacia de Santos integrando parâmetros geoquímicos e petrográficos**. 2008. Graduação (Monografia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

BARKER, C. E.; LEWAN, M.D.. **The effect of supercritical water on vitrinite reflectance as observed contact metamorphism and pyrolysis experiments**. Disponível em: <http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/44_2_ANAHEIM_03-99_0411.pdf>. Acesso em: 12 abr, 2010.

BATISTA, R. J.; ROCHA, P. S.; ARAÚJO, L. E.. **Campos Maduros de petróleo - Definição para efeitos regulatórios**. Salvador: Unifacs, 2010.

BEHAR, F.; LEWAN, M.D.; LORANTA, F.; VANDENBROUCKEA, M.. Comparison of artificial maturation of lignite in hydrous and nonhydrous conditions. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 575–600, 2003.

BEHAR, F.; ROY, S.; JARVIE, D.. Artificial maturation of a Type I kerogen in closed system: Mass balance and kinetic modelling. **Organic Geochemistry**, n. 41, p. 1235-1247, 2010.

CACCAMO, J.; VILLALBA, M.G.; REATEGUI, K.. **Efecto del tiempo y la temperatura de maduración artificial de turbas sobre la composición y distribución de biomarcadores**. Disponível em:

<<http://www.coordinv.ciens.ucv.ve/investigacion/genci/sitios/10/archivos/Q7A-208.pdf>>. Acesso em: 26 abr, 2010.

CHIABERGE, S.; GUGLIELMETTI, G.; MONTANARI, L.; SALVALAGGIO, M.; SANTOLINI, L.; SPERA, S.; CESTI, P.. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments. **Energy Fuels** v. 23, p. 4486–4495, 2009.

FOWLER, M. G. and BROOKS, P. W.. Organic Geochemistry of Western Canada Basin Tar Sands and Heavy Oils. 2. Correlation of Tar Sands Using Hydrous Pyrolysis of Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 1, p. 459-467, 1987.

FRANCO, N.. **Caracterização geoquímica e petrográfica dos produtos da hidropirólise (rocha hidropirolisada, betume e óleo expulso) em rocha geradora de petróleo das bacias do Paraná (Fm. Irati), Brasil e Puertollano, Espanha**. 2007. 189 f. Tese (Doutorado em Geociências). Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2007.

FRANCO, N.; KALKREUTH, W; PENEADO, H.. Diferenças geoquímicas entre óleos retidos e expulsos baseados em experimentos de hidropirólise – um exemplo com o folhelho betuminoso da formação Irati. **2º congresso brasileiro de P&D em petróleo & gás. Rio de Janeiro, 15 - 18 de jun, 2003**.

FRANCO, N.; KALLREUTH, W.; PERALBA, R. M. do C.. Geochemical characterization of solid residues, bitumen and expelled oil based on steam pyrolysis experiments from Irati oil shale, Brazil: A preliminary study. **Fuel**, v. 89, p. 1863–1871, 2010.

GONÇALVES, M.C.; SILVA da, S.C.. **Petróleo pesado e ultrapesado. Reservas e produção mundial**. Disponível em: <<http://www.tnpetroleo.com.br/revista/anterior/edicao/57>>. Acesso em: 17 jun, 2010.

HUNT, J.M.. **Petroleum geochemistry and geology**. The maple-Vail book manufacturing group. USA, 1979.

JONES, D.M.; DOUGLAS, A.G.. Hydrocarbon Distributions in Crude Oil Asphaltene Pyrolyzates. 1. Aliphatic compounds. **Energy & Fuels**, n. 1, p. 468-476, 1987.

KIDENA, K.; ADACHI, R.; MURATA, S.; NOMURA, M.. Hydrous pyrolysis of two kinds of low-rank coal for relatively long duration. **Fuel**, v. 87, p. 388–394, 2008.

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

KOTARBA M.J., CURTIS J.B.; LEWAN M.D.. Comparison of natural gases accumulated in Oligocene strata with hydrous pyrolysis gases from Menilite Shales of the Polish Outer Carpathians. **Organic Geochemistry**, v. 40, p. 769–783, 2009.

LARSEN, J.W.. **A physical organic chemist looks at hydrous pyrolysis**. Disponível em: <http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/44_2_ANAHEIM_03-99_0393.pdf>. Acesso em: 24 fev, 2011.

LARSEN, J.W.; AIDA, M.T.. Kerogen Chemistry 1. Sorption of Water by Type II. Kerogens at Room Temperature. **Energy & Fuels**, number 18, 1603-1604, 2004.

LARSEN, J.W.; HU, J.. Kerogen Chemistry. 8. Hydrous Pyrolysis of Rundle Kerogen: Source of the Oxygen in CO₂ and Mineral Catalysis. **Energy & Fuels**, n. 20, p. 278-280. 2006.

LEWAN, M. D.. **Nomenclature for pyrolysis experiments involving H₂O**. Disponível em: <<http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Volumes/Vol37-4.pdf>>. Acesso em: 21 fev, 2011.

LEWAN, M. D.; ROY, S.. Role of water in hydrocarbon generation from Type-I kerogen in Mahogany oil shale of the Green River Formation. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 31-41, 2011.

LEWAN, M. D.; WINTERS, J.C.J.; MCDONALD, H.. Generation of Oil-Like Pyrolyzates from Organic-Rich Shales. **Science**, v. 203, n. 2; p. 897-899, march, 1979.

LEWAN, M.D.. **Water as a source of hydrogen and oxygen in petroleum formation by hydrous pyrolysis**. Disponível em: <http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/37_4_WASHINGTON%20DC_08-92_1643.pdf>. Acesso em: 12 abr, 2010.

LEWAN, M.D.. Experiments on the role of water in petroleum formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 59, n. 17, p. 3691 – 3723, 1997.

LEWAN, M.D.; KOTARBA, M.J.; CURTIS, J.B.; WIĘCLAW, 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**, v. 70, p. 3351–3368, 2006.

LOCKHART, R.S.; MEREDITH, W.; LOVE, G.D.; SNAPE, C.E.. Release of bound aliphatic biomarkers via hydrolysis from Type II kerogen at high maturity. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 1119–1124, 2008.

MANSUY, L.; LANDAIS, P.. Importance of the Reacting Medium in Artificial Maturation of a Coal by Confined Pyrolysis. 2. Water and Polar Compounds. **Energy & Fuels**, v. 9, p. 809-821, 1995.

MICHELS, R. and LANDAIS, P.. Influence of Pressure and the Presence of Water on the Evolution of the Residual Kerogen during Confined, Hydrous, and High-pressure Hydrous Pyrolysis of Woodford Shale. **Energy & Fuels**, v. 9, p. 204-215, 1995.

MICHELS, R.; LANDAIS, P.; TORKELESON, B.E.; PHILIP, R.P.. Effects of effluents and water pressure on oil generation during confined pyrolysis and high-pressure hydrous pyrolysis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 59, n. 8, p. 1589–1604, 1995.

MISHRA, C. S.; SAMANTA, U; GUPTA, A; THOMAS, N. J.; MISRA, K. N.. Hydrous pyrolysis of a Type III source: fractionation effects during primary migration in natural and artificially matured samples. **Org. Geochem**, v. 25, n. 8, p. 489-505, 1996.

NOVAES, R. C. S.. **Campos maduros e áreas de acumulações marginais de petróleo e gás: uma análise da atividade econômica no Recôncavo baiano**. 2010. 179 f. Dissertação (Mestrado em Energia). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

PAN, C.; GENG, A.; ZHONG, N.; LIU, J.; YU, L.. Kerogen Pyrolysis in the Presence and Absence of Water and Minerals. 1. Gas Components. **Energy & Fuels**, n. 22, p. 416–427, 2008.

PAN, C.; GENG, A.; ZHONG, N.; LIU, J.. Kerogen pyrolysis in the presence and absence of water and minerals: Steranes and triterpenoids. **Fuel**, v. 89 p. 336–345, 2010.

PAN, C.; GENG, A.; ZHONG, N.; LIU, J.; YU, L.. Kerogen pyrolysis in the presence and Absence of water and minerals: Amounts and compositions of bitumen and liquid hydrocarbons. **Fuel**, v. 88 p. 909–919, 2009.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. and SUNDARARAMAN, P.. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey Phosphatic and Siliceous members. **Org. Geochem**. v. 15, n. 3, p. 249-265, 1990.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M.. **The biomarker guide, biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history**. v. 2. Cambridge University Press, 2005.

PETRÓLEO, Agência Nacional Do. Glossário - **ANP**. Disponível em: <www.anp.gov.br/?id=582>. Acesso em: 01 set, 2011.

PRIMIO di, R.; HORSFIELD, B.; GUZMAN-VEGA, M.A.. Determining the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltene. **Nature**. v. 406, n. 13, p. 173-176, 2000.

RUSHDI, A. I.; SIMONEIT, B. R. T.. Hydrothermal alteration of sedimentary organic matter in the presence and absence of hydrogen to tar then oil. **Fuel**, v. 90, p. 1703-1716, 2011.

SCHLEPP, L.; ELIE, M.; LANDAIS, P.; ROMERO, M.A.. Pyrolysis of asphalt in the presence and absence of water. **Fuel Processing Technology**, v. 74, p. 107–123, 2001.

SCHREIBER, B.C.; PHILPZ, R.P.; BENALI, S; HELMAN, M.L.; PEIIA de la, J.A.; MARFIL, R.; LANDAIS, P.; COHEN, A.D.; KENDAL, C.G.St.C.. Characterisation of organic matter formed in hypersaline carbonate/evaporite environments: hydrocarbon potential and biomarkers obtained through artificial maturation studies. **Journal of Petroleum Geology**, v. 1, n. 24, p. 309-338, 2001.

SEEWALD, J.S.; BENITEZ-NELSON, B.C.; WHELAN, J.K.. Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 9, p. 1599–1617, 1998.

SEIFEKT, W. K.; MOLDOWAN, J. M.. Paleoreconstruction by biological markers. **Geochimica et cosmochimica Acta**, v. 45, p. 783 – 794, 1981.

SILVA da, C.G.. **Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná**. 2007. 238 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2007.

SISKIN, M.; KATRITZKY, A.R.. **Reactivity of Organic Compounds in Hot Water: Geochemical and Technological Implications**. Disponível em: <www.sciencemag.org>. Acesso em: 23 abr, 2010.

SONIBARE, Oluwadayo O.; SNAPE, Colin E.; MEREDITH, Will; UGANA, Clement N.; LOVE, Gordon D.. Geochemical characterisation of heavily biodegraded tar sand bitumens by catalytic hydrolysis. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 86, p.135-140, 2009.

STALKER, L.; LARTER, S. R.; FARRIMOND, P.. Biomarker binding into kerogens: evidence from hydrous pyrolysis using heavy water (D₂O). **Organic Geochemistry**, v. 28, n. 3/4, p. 239-253, 1998.

TISSOT, B.P., WELTE, D.H.. **Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration**. Consejo nacional de ciencia y tecnología. México, 1982. Tomos 1 e 2.

TOMIC, J.; BEHAR, F.; VANDENBROUCKE, M.; TANG, Y.. Artificial maturation of Monterey kerogen (Type II-S) in a closed system and comparison with Type II kerogen: implications on the fate of sulfur. **Organic Geochemistry**, v. 23, n. 7, p. 647-660, 1990.

TRIGUIS, J.A.. **Na Organic Geochemical Investigation Of Heat-Effectuated Sediments In The Parana Basin (Brazil)**. 1986. Doutorado(8) - University of Newcastle Upon Tyne, Inglaterra, 1986.

TRIGUIS, J.A.; SOUZA de, E.; OLIVEIRA de, O.M.. **Apostila do curso: Geoquímica do petróleo utilizada na exploração, produção e meio ambiente impactado por petróleo**. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Geociências. Abril, 2010.

VANDENBROUCK, M.; LARGEAU, C.. Kerogen origin, evolution and structure. **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 719–833, 2007.

WILKINS, R.W.T.; GEORGE, S.C.. Coal as a source rock for oil: a review. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, p. 317– 361, 2002.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As informações encontradas nos estudos de asfaltenos são de ampla aplicação no alvo físico-geoquímico, ambiental e industrial, abrindo assim, uma inesgotável janela de pesquisa e conhecimento.

A precipitação e separação de asfaltenos com n-hexano em sistema de refluxo, mostraram ser eficientes, segundo os dados da média obtida para as amostras avaliadas no presente trabalho.

Segundo apresentado nas microfotografias realizadas nas amostras de asfaltenos antes e depois da limpeza, a limpeza com n-hexano em sistema soxhlet foi eficiente.

A hidropirólise de asfaltenos permite recuperar informações do intuito geoquímico, aceitas como válidas na correlação e estudo de óleos imaturos ou degradados. Os hidrocarbonetos, biomarcadores e demais compostos produto do hidrocraqueamento asfalténico, apresentam semelhanças geoquímicas com os gerados a partir do querogênio, tanto na natureza durante milhões de anos, quanto em nos estudos feitos em laboratório.

Os resultados preliminares da cromatografia gasosa, para a matéria orgânica solúvel obtida dos arenitos sugerem ausência dos hidrocarbonetos saturados lineais e isoprenoides e, portanto possivelmente dos biomarcadores, fato que indica alto grau de degradação dos óleos retidos nos arenitos Pirambôia e Marizal.

Na atualidade está em curso a hidropirólise dos asfatenos provenientes do arenito betuminoso e o arenito impregnado de óleo degradado. A análise e a correlação dos produtos da hidropirólise serão publicadas proximamente, em artigos e eventos de interesse científico e tecnológico.

Sugere-se continuar com as provas de hidropirólise de asfaltenos, com o propósito de gerar e transferir o conhecimento encontrado a comunidade científica e a indústria interessada nos óleos pesados ou degradados.

Sugere-se fomentar o uso do reator hidropirólizador como ferramenta geoquímica, para futuros estudos da maturidade de folhelhos, de asfaltos, de betúmes e na oxidação da matéria orgânica complexa ou degradada.

No alvo ambiental, se sugere utilizar a hidropirólise como ferramenta de correlação óleo/óleo e na geração de estratégias e tecnologias para a recuperação das áreas impactadas por atividades petrológicas.

No intuito industrial é possível o estudo das incrustações asfálticas e dos resíduos de fundo mediante a hidropirólise, portanto se sugere propiciar pesquisas neste campo em parceria das entidades pertinentes.

É de lembrar que no Brasil há grandes quantidades de óleo pesado ainda armazenado nos reservatórios, portanto os estudos feitos a partir dos asfaltenos vão favorecer a disponibilização e uso destes recursos, gerando assim parcerias técnico-científicas de uso prático na rotina petrologica.

O fato de propiciar pesquisas inovadoras, do alvo da petroquímica, propicia que a indústria se interesse pelo apoio e parceria com as faculdades e institutos que tem como escopo a geoquímica do petróleo e disponibilizando assim recursos técnicos, científicos e econômicos.

REFERÊNCIAS

AKBARZADEH, K.; HAMMAMI A.; KHARRAT A.; ZHANG, D.; ALLENSON, S.; CREEK, J.; KABIR, S.; JAMALUDDIN, A.; MARSHALL, A.G.; RODGERS, R.P.; MULLINS, O.; SOLBAKKEN, T. Los asfaltenos: problemáticos pero ricos en potencial. **Oilfield Review**. Otoño de 2007.

ALAYÓN, M. Cuaderno FIRP S369-PP. Modulo de enseñanza en fenomenos interfaciales. Plan piloto en especialidades químicas. **Asfaltenos**: ocurrencia y floculación. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Laboratorio Formulacion, Interfaces, Reología y Procesos. Mérida - Venezuela, p. 3-17, 2004.

ALBOUDWAREJ, Hussein; FELIX, Joao (John); TAYLOR, Shawn; BADRY, Rob; BREMNER, Chad; BROUGH, Brent; SKEATES, Craig; BAKER, Andy; PALMER, Daniel; PATTISON, Katherine; BESHRY, Mohamed; KRAWCHUK, Paul; BROWN, George; CALVO, Rodrigo; TRIANA, Jesús Alberto Cañas; HATHCOCK, Roy; KOERNER, Kyle; HUGHES, Trevor; KUNDU, Dibyatanu; de CÁRDENAS, Jorge López; WEST, Chris. La importancia del petróleo pesado. **Oilfield Review**, p. 38-59, 2006.

ALI, F.A.; GHALOUM, N.; HAUSER, A.. Structure Representation of Asphaltene GPC Fractions Derived from Kuwaiti Residual Oils. **Energy & Fuels**, n. 20, p. 231-238, 2006.

ANGLE, C. W.; LONG, Y.; HAMZA, H.; LUE, L.. Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions. **Fuel**, Canada, v. 85, p. 492-506, 2006.

AZEVEDO, D.; FREITAS, T.; BASTOS, D.. Avaliação geoquímica de biomarcadores ocluídos em estruturas asfálticas. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1770-1776, 2009.

BALBONOT, M.. **Avaliação do potencial de geração de hidrocarbonetos na Bacia de Santos integrando parâmetros geoquímicos e petrográficos**. 2008. 86 f. Monografia (Graduação em Geologia). Escola de Geologia. Universidad Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

BARKER, C. E.; LEWAN, M.D.. **The effect of supercritical water on vitrinite reflectance as observed contact metamorphism and pyrolysis experiments**. Disponível em:
<http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/44_2_ANAHEIM_03-99_0411.pdf>. Acesso em: 12 abr, 2010.

BARTH, T.; SEIM, M.; CHRISTY, A. A. and KVALHEIM, O. M.. Maturity trends in asphaltenes from pyrolysed source rocks and natural coals--multivariate modelling of diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectra. **Org. Geochem.** n. 3, v. 2, p. 139-158, 1995.

BATISTA, R. J.; ROCHA, P. S.; ARAÚJO, L. E.. **Campos Maduros de petróleo - Definição para efeitos regulatórios**. Salvador: UNIFACS, 2010.

BECKER, J. R.. **Crude oil, waxes, emulsions and asphaltenes**. Penn Well books. Section III, p. 209-250, 1997.

BEHAR, F.; LEWAN, M.D.; LORANTA, F.; VANDENBROUCKEA, M.. Comparison of artificial maturation of lignite in hydrous and nonhydrous conditions. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 575–600, 2003.

BEHAR, F.; LORANT, F. and LEWAN, M.D.. Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 1–22, 2008.

BEHAR, F.; ROY, S.; JARVIE, D.. Artificial maturation of a Type I kerogen in closed system: Mass balance and kinetic modelling. **Organic Geochemistry**, n. 41, p. 1235-1247, 2010.

BORGES, B.C.; ACEVEDO, S.. Caracterización estructural de distintas fracciones aisladas del crudo extrapesado Carabobo. **Revista latinoamericana de metalurgia y materiales**. n. 27, v. 2, p. 83-94, 2007.

BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; GROENZIN, H.; LIRA-GALEANA, C.; MULLINS, O.C.. The Overriding Chemical Principles that Define Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 972-978, 2001.

CACCAMO, J.; VILLALBA, M.G.; REATEGUI, K.. **Efecto del tiempo y la temperatura de maduración artificial de turbas sobre la composición y distribución de biomarcadores**. Disponível em:

<<http://www.coordinv.ciens.ucv.ve/investigacion/genci/sitios/10/archivos/Q7A-208.pdf>>. Acesso em: 26 abr, 2010.

CARVALHO, C.C.V.; MOREIRA, L.C.; PEREIRA, A.; CHRISTIAN, E.C.A.; SEIDI, P.R.. Influência de métodos de extração na estrutura de asfaltenos. **2º congresso brasileiro de P&D em petróleo & gás**. Rio de Janeiro, 15 - 18 de jun, 2003.

CHIABERGE, S.; GUGLIELMETTI, G.; MONTANARI, L.; SALVALAGGIO, M.; SANTOLINI, L.; SPERA, S.; CESTI, P.. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments. **Energy Fuels** v. 23, p. 4486–4495, 2009.

CHRISTY, Alfred A.; DAHI, Birger and KVALHEIM, Olav M.. Structural features of resins, asphaltenes and kerogen studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy. **Fuel**, v. 68, 1989.

CORREA, C.A.. **Marcadores biológicos, extracción y usos**. Disponível em: <<http://www.eafit.edu.co/revistas/ingenieria-ciencia/Paginas/Revista1.aspx>>. Acesso em: 24 abr, 2010.

CURTIS, JOHN B.; KOTARBA, MACIEJ J.; LEWAN, MICHAEL D.; CLAW, DARIUSZ WIE.. Oil/source rock correlations in the Polish Flysch Carpathians and Mesozoic basement and organic facies of the Oligocene Menilite Shales: insights from hydrous pyrolysis experiments. **Organic Geochemistry** v. 35, p. 1573–1596, 2004.

DAMSTÉ, J. S. S.; KENIG, F.; KOOPMANS, M. P.; KÖSTER, J.; SCHOUTEN, S.; HAYES, J.M.; LEEUWK, J. W. De.. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 9, p. 1895-1900, 1995.

DELGADO, J.G. Cuaderno FIRP S369-A. **Asfaltenos**: composición, agregación, precipitación. Laboratorio de formulación, interfases reología y procesos. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Mérida-Venezuela, 2006.

DIECKMANN, V.; CACCIALANZA, R.; GALIMBERTIA, R.. Evaluating the timing of oil expulsion: about the inverse behaviour of light hydrocarbons and oil asphaltene kinetics. **Organic Geochemistry** v. 33, p. 1501–1513, 2002.

DOMINGUEZ, Z.; POLEY, J.V.; AZEVEDO, D.. Caracterización y clasificación geoquímica de asfaltitas cubanas. **Quimica Nova**, v. 31, n. 6, p. 1330-1335, 2008.

DUNN, Kai; YEN, Teh Fu.. A plausible reaction pathway of asphaltene under ultrasound. **Fuel Processing Technology**, v. 73, p. 59-71, 2006.

EGLINTON, T.I. and DOUGLAS, A.G.. Quantitative Study of Biomarker Hydrocarbons Released from Kerogens during Hydrous Pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 2, p. 81-88, 1988.

EHRENBERG, S.N.; SKJEVRAK, I. and GILJE, E.. Asphaltene-rich residues in sandstone Reservoirs of Haltenbanken province, mid-Norwegian continental shelf. **Marine and Petroleum Geology**, v. 12, p. 53-69, 1995.

FOWLER, M. G. and BROOKS, P. W.. Organic Geochemistry of Western Canada Basin Tar Sands and Heavy Oils. 2. Correlation of Tar Sands Using Hydrous Pyrolysis of Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 1, p. 459-467, 1987.

FRANCO, N.. **Caracterização geoquímica e petrográfica dos produtos da hidropirólise (rocha hidropirolisada, betume e óleo expulso) em rocha geradora de petróleo das bacias do Paraná (Fm. Irati), Brasil e Puertollano, Espanha**. 2007. 189 f. Tese (Doutorado em Geociências). Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2007.

FRANCO, N.; KALKREUTH, W; PENEADO, H.. Diferenças geoquímicas entre óleos retidos e expulsos baseados em experimentos de hidropirólise – um exemplo com o folhelho betuminoso da formação Irati. **2º congresso brasileiro de P&D em petróleo & gás. Rio de Janeiro**, 15 - 18 de jun, 2003.

FRANCO, N.; KALLREUTH, W.; PERALBA, R. M. do C.. Geochemical characterization of solid residues, bitumen and expelled oil based on steam pyrolysis experiments from Irati oil shale, Brazil: A preliminary study. **Fuel**, v. 89, p. 1863–1871, 2010.

GARCÍA, J.A.; SÁNCHEZ, J.A.; GUZMÁN, M.A.. Esteranos y terpanos como marcadores biológicos en la prospección petrolera. **Revista de la Sociedad Química de México**, v. 43, Núm. 1, 1-6, 1999.

GENG, A.; LIAO, Z.. Kinetic studies of asphaltene pyrolyses and their geochemical applications. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 1529–1541, 2002.

GONÇALVES, M.C.; SILVA da, S.C.. **Petróleo pesado e ultrapesado. Reservas e produção mundial**. Disponível em: <<http://www.tnpetroleo.com.br/revista/anterior/edicao/57>>. Acesso em: 17 jun, 2010.

GONZALEZ, C.; ESCOBAR, G.; LÓPEZ, L.; LO-MÓNACO, S.; LO-MÓNACO, G.; LUQUE, S.; ROJAS, C.; GARCÍA, J.A.; RODRÍGUEZ, N.; LUGO, P.; GANN, A.. **Pesos moleculares de asfaltenos de crudos y bitúmenes como indicadores de origen y madurez**. Disponível em: <<http://scholar.google.com.co/>>. Acesso em: 14 mar, 2010.

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

GÜRGEY, K.. Geochemical effects of asphaltene separation procedures: changes in sterane, terpane, and methylalkane distributions in maltenes and asphaltene co-precipitates. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 5-7, p. 1139-1147, 1998.

HARRELL, J.A.; LEWAN, M.D.. Sources of mummy bitumen in ancient egypt and palestine. **Archaeometry**, v. 44, n. 2, p. 285–293, 2002.

HEROD, A.A.; BARTLE, K.D.; KANDIYOTI, R.. Characterization of Heavy Hydrocarbons by Chromatographic and Mass Spectrometric Methods: An Overview. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 2176-2203, 2007.

HUNT, J.M.. **Petroleum geochemistry and geology**. The Maple-Vail Book Manufacturing Group. 640f. USA, 1979.

HUSEBY, B.; OCAMPO, R.; BAUDER, C.; CALLOT, H.J.; RIST, K. and BARTH, T.. Study of the porphyrins released from the Messel oil shale kerogen by hydrous pyrolysis experiments. **Org. Geochem**, v. 24, n. 6/7, p. 691-703, 1996.

JONES, D.M.; DOUGLAS, A.G.. Hydrocarbon Distributions in Crude Oil Asphaltene Pyrolyzates. 1. Aliphatic compounds. **Energy & Fuels**, n. 1, p. 468-476, 1987.

JONES, D.M.; DOUGLAS, A.G. and CONNAN. J.. Hydrous pyrolysis of asphaltenes and polar fractions of biodegraded oils. **Org. Geochem**. v. 13, n. 4-6, p. 981-993, 1988.

KAPLAN, I. R.; GALPERIN, Y.; LU, S. T.; LEE, R. P.. Forensic environmental geochemistry: differentiation of fuel-types, their sources and release time. **Organic geochemistry**, v. 27, n. 5-6, 1997.

KEYM, M.. **Asphaltenes as geochemical markers: A case study from the Norwegian North Sea**. 2008. 272 f. Disertation (Doktors der Naturwissenschaften). Technischen Universität Berlin. Berlin, 2008.

KIDENA, K.; ADACHI, R.; MURATA, S.; NOMURA, M.. Hydrous pyrolysis of two kinds of low-rank coal for relatively long duration. **Fuel**, v. 87, p. 388–394, 2008.

KÖK, M. V. and PAMIR, M. R.. Pyrolysis and combustion studies of fossil fuels by thermal analysis methods - REVIEW. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 35, p. 145-156, 1995.

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

KOOPMANS, M. P.; RIJPSTRA, W. I. C.; KLAPWIJK, M. M.; LEEUW, J. W. de; LEWAN, M.D.; SINNINGHE, D.. A thermal and chemical degradation approach to decipher pristane and phytane precursors in sedimentary organic matter. **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 1089-1104, 1999.

KOTARBA M.J., CURTIS J.B.; LEWAN M.D.. Comparison of natural gases accumulated in Oligocene strata with hydrous pyrolysis gases from Menilite Shales of the Polish Outer Carpathians. **Organic Geochemistry**, v. 40, p. 769–783, 2009.

LARSEN, J.W.; AIDA, M.T.. Kerogen Chemistry 1. Sorption of Water by Type II. Kerogens at Room Temperature. **Energy & Fuels**, n. 18, p. 1603-1604, 2004.

LARSEN, J.W.; HU, J.. Kerogen Chemistry. 8. Hydrous Pyrolysis of Rundle Kerogen: Source of the Oxygen in CO₂ and Mineral Catalysis. **Energy & Fuels**, n. 20, p. 278-280, 2008.

LARSEN, J.W.. **A physical organic chemist looks at hydrous pyrolysis**. Disponível em: <http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/44_2_ANAHEIM_03-99_0393.pdf>. Acesso em: 24 fev, 2011.

LARTER, S.R.; APLIN, A.C.. Reservoir geochemistry: methods, applications and opportunities. **Geochemistry of reservoir, geological society special publication**, n. 86, 1995.

LEHNE, E.; DIECKMANN, V.. The significance of kinetic parameters and structural markers in source rock asphaltenes, reservoir asphaltenes and related source rock kerogens, the Duvernay Formation (WCSB). **Fuel**, v. 86, p. 887–901, 2007.

LEHNE, E.. **Geochemical study on reservoir and source rock asphaltenes and their significance for hydrocarbon generation**. 2008. 362 f. Dissertation (Doktor der Naturwissenschaften). Technischen Universität Berlin. Berlin, 2008.

LEHNE, E.; DIECKMANN, V.; PRIMIO, di 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**, v. 40, p. 604–616, 2009.

LEWAN, M. D.. **Nomenclature for pyrolysis experiments involving H₂O**. Disponível em: <<http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Volumes/Vol37-4.pdf>>. Acesso em: 21 fev, 2011.

LEWAN, M. D.; ROY, S.. Role of water in hydrocarbon generation from Type-I kerogen in Mahogany oil shale of the Green River Formation. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 31-41, 2011.

LEWAN, M. D.; WINTERS, J.C.J.; MCDONALD, H.. Generation of Oil-Like Pyrolyzates from Organic-Rich Shales. **Science**, v. 203, n. 2; p. 897-899, march, 1979.

LEWAN, M.D.. **Water as a source of hydrogen and oxygen in petroleum formation by hydrous pyrolysis**. Disponível em: <http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/37_4_WASHINGTON%20DC_08-92_1643.pdf>. Acesso em: 12 abr, 2010.

LEWAN, M.D..Experiments on the role of water in petroleum formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 59, n. 17, p. 3691 – 3723, 1997.

LEWAN, M.D.; KOTARBA, M.J.; CURTIS, J.B.; WIĘCLAW, 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**, v. 70, p. 3351–3368, 2006.

LIAO, Z.; GRACIAA, A. G.; CHROSTOWAKA, A; CREUX, P.. A new low-interference characterization method for hydrocarbons occluded inside asphaltene structures. **Applied Geochemistry**, v. 21, p. 833-838, 2006a.

LIAO, Z.; ZHOU, H.; GRACIAA, A; CHROSTOWSKA, A.; CREUX, P.; GENG, A.. Adsorption/Occlusion Characteristics of Asphaltenes: Some Implication for Asphaltene Structural Features. **Energy & Fuels**. v. 19, p. 180-186, 2005.

LIAO, Z; GENG, A.; GRACIAA, A.; CREUX, P.; CHROSTOWSKA, A.; ZHANG, Y.. Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene structures and their geochemical significance, as exemplified by two Venezuelan oils. **Organic Geochemistry**. v. 37, p. 291-303, 2006b.

LIAO, Z.; GENG, A.; GRACIAA, A.; CREUX, P.; CHROSTOWSKA, A.; ZHANG, Y.. Simple kinetic model or petroleum formation. Part II: oil - gas cracking. **Marine And Petroleum Geology**. v. 12, n. 3, p. 321-340, 1996.

LIMA, C. C. U. De; BOAS, G. Da S. V.. A arquitetura deposicional da formação Marizal (cretáceo inferior) na bacia do Recôncavo, Bahia. **Revista Brasileira de Geociências**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 4, p. 729-736, dez, 2000.

LOCKHART, R.S.; MEREDITH, W.; LOVE, G.D.; SNAPE, C.E.. Release of bound aliphatic biomarkers via hydrolysis from Type II kerogen at high maturity. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 1119–1124, 2008.

LUBISCO, N.M.L.; VIEIRA, S.; SANTANA, I.. **Manual De Estilo Acadêmico: Monografias, Dissertações e Teses**. 4ª edição revista e ampliada. Salvador EDUFBA. 146 f. Universidade Federal da Bahia, 2008.

LUO, P.; WANG, X.; GU, Y.. Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 291, Canada, p. 103-110, 2010.

MAGNIER, C.; HUC. A. Y.. Pyrolysis of asphaltenes as a tool for reservoir geochemistry. **Org. Geochem.** v. 23, n. 10, p. 963-967, 1995.

MANSUY, L.; LANDAIS, P.. Importance of the Reacting Medium in Artificial Maturation of a Coal by Confined Pyrolysis. 2. Water and Polar Compounds. **Energy & Fuels**, v. 9, p. 809-821, 1995.

MÁRQUEZ, G.; ALEJANDRE, F. J.; BENCOMO, M. R.. Influencia de asfaltenos y resinas en la viscosidad de petróleos bituminosos utilizables como pinturas asfálticas de imprimación. **Materiales de Construcción**, v. 56, n. 281, p. 41-49, 2006.

MARTIN-GIL, J.M.; NAVAS-GRACIA, L.M.; GÓMEZ-SOBRINO, E.; CORREA-GUIMARAES, A.; HERNÁNDEZ-NAVARRO, S.; SÁNCHEZ-BÁSCONES, M.; RAMOS-SÁNCHEZ, M. del C.. Composting and vermicomposting experiences in the treatment and bioconversion of asphaltens from the Prestige oil spill. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1821–1829, 2008.

MENDOZA, J.L.; CASTELLANOS, I.V.; ORTIZ, A.; BUENROSTRO, E.; DURÁN, C de los A.; LÓPEZ, S.. Study of monolayer to multilayer adsorption of asphaltenes on reservoir rock minerals. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** v. 340, p. 149–154, 2009.

MEREDITH, Will; RUSSELL, Christopher A.; COOPER, Mick; SNAPE, Colin E.; LOVE, Gordon D.; FABBRI, Daniele; VANE, Christopher H.. Trapping hydrolysis products on silica and their subsequent thermal desorption to facilitate rapid fingerprinting by GC–MS. **Organic Geochemistry**, v. 35, p. 73-89, 2004.

MICHELS, R. and LANDAIS, P.. Influence of Pressure and the Presence of Water on the Evolution of the Residual Kerogen during Confined, Hydrous, and High-

pressure Hydrous Pyrolysis of Woodford Shale. **Energy & Fuels**, v. 9, p. 204-215, 1995.

MICHELS, R.; LANDAIS, P.; TORKELSON, 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**. v. 59, n. 8, p. 1589–1604, 1995.

MICHELS, R.; LANGLOIS, O.; RUAU, O.; MANRUY, L.; ELIE, M. and LANDAIS, P.. Evolution of Asphaltenes during Artificial Maturation: A Record of the Chemical Processes. **Energy & Fuels**, v. 10, p. 39-48, 1996.

MISHRA, C. S.; SAMANTA, U; GUPTA, A; THOMAS, N. J.; MISRA, K. N.. Hydrous pyrolysis of a Type III source: fractionation effects during primary migration in natural and artificially matured samples. **Org. Geochem**, v. 25, n. 8, p. 489-505, 1996.

MONTERO, J.C.. **Geoquímica orgánica de la Formación Pedregoso (Mioceno Temprano), Cuenca Central de Falcón, Venezuela**. 2006. 22 f. Proyecto de Trabajo de Grado (Maestría en Geoquímica). Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela, 2006.

MUKHOPADHYAY, Prasanta K.; WADE, John A.; KRUGE, Michael A.. Organic facies and maturation of Jurassic/Cretaceous rocks, and possible oil-source rock correlation based on pyrolysis of asphaltenes, Scotian Basin, Canada. **Org. Geochem**, v. 22, n. 1, p. 85 104, 1995.

MULLINS, Oliver C.; SHEU, Eric Y.; HAMMAMI, Ahmed; MARSHALL, Alan G.. **Asphaltenes, Heavy oils, and Petroleomics**. Springer Science+Business Media, LLC. New York, USA, 2007.

MURGICH, J.; ABANERO, J.A.. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand. **Energy & Fuels**, n. 13, p. 278-286, 1999.

NALI, M.; CACCIALANZA, G. GHISELLI, C. and CCHIARAMONTE, M.A.. Tmax of asphaltenes: a parameter for oil maturity assessment. **Organic Geochemistry**, n. 31, p. 1325-1332, 2000.

NGUYEN, X.T.; HSIEH, M. and PHILP, R.P.. Waxes and asphaltenes in crude oils. **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 119-132, 1999.

NOVAES, R. C. S.. **Campos maduros e áreas de acumulações marginais de petróleo e gás: uma análise da atividade econômica no Recôncavo baiano**. 2010. 179 f. Dissertação (Mestrado em Energia). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

NYTOFT, H.P.; BOJESEN-KOEFOED, J.A.; CHRISTIANSEN, F.G.. C₂₆ and C₂₈-C₃₄ 28-norhopanes in sediments and petroleum. **Organic Geochemistry**, v. 31, 2000.

ORTEGA, N.; BORGES, B.; URBINA de NAVARRO, C.; CONDE, M.. Estudio morfológico de asfaltenos venezolanos extraídos del crudo Zuata y Morichal. **Acta Microscopica**, v. 16, n. 1-2, (Supp.2), 2007.

OSPINO-CARO, T.G.. **Aspectos generales del daño de formación por depositación de asfaltenos en yacimientos de petróleo**. 2009. 41 f. Trabajo Dirigido de Grado (Ingeniería de Petróleos). Escuela de Procesos y Energía. Ingeniería de Petróleos. Universidad Nacional de Colombia Facultad de Minas. Medellín, Colombia, 2009.

PAN, C.; GENG, A.; ZHONG, N.; LIU, J.; YU, L.. Kerogen Pyrolysis in the Presence and Absence of Water and Minerals. 1. Gas Components. **Energy & Fuels**, n. 22, p. 416–427, 2008.

PAN, C.; GENG, A.; ZHONG, N.; LIU, J.. Kerogen pyrolysis in the presence and absence of water and minerals: Steranes and triterpenoids. **Fuel**, v. 89 p. 336–345, 2010.

PAN, C.; GENG, A.; ZHONG, N.; LIU, J.; YU, L.. Kerogen pyrolysis in the presence and Absence of water and minerals: Amounts and compositions of bitumen and liquid hydrocarbons. **Fuel**, v. 88 p. 909–919, 2009.

PEPPER, A. S.; CORVIT, P. J.. Simple kinetic model or petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen. **Marine And Petroleum Geology**. v. 12, n. 3, p. 291-319, 1995a.

PEPPER, A. S.; CORVIT, P. J.. Simple kinetic model or petroleum formation. Part III: Modelling and open system. **Marine And Petroleum Geology**. v. 12, n. 4, p. 417-452, 1995b.

PEPPER, A. S.; DODD, T.A.. Simple kinetic model or petroleum formation. Part II: oil-gas cracking. **Marine And Petroleum Geology**. v. 12, n. 3, p. 321-340, 1995c

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. and SUNDARARAMAN, P.. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey Phosphatic and Siliceous members. **Org. Geochem**. v. 15, n. 3, p. 249-265, 1990.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M.. **The biomarker guide, biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history**. Cambridge University Press. v. 2, 2005.

PETRÓLEO, Agência Nacional Do. **Glossário - ANP**. Disponível em: <www.anp.gov.br/?id=582>. Acesso em: 01 set, 2011.

PHILP, R. P.; BAKEL, A.; GALVEZ-SINIBALDI, A and LIN, U. H.. A comparison of organosulphur compounds produced by pyrolysis of asphaltenes and those present in related crude oils and tar sands. **Org. Geochem**. v. 13, n. 4-6, p. 915-926, 1988.

PIERP, N.; JACQUOT, F.; MILLE, G.; PLANCHE, J. P. and KISTER, J.. GC-MS identification of biomarkers in road asphalts and in their parent crude oils.

Relationships between crude oil maturity and asphalt reactivity towards weathering. **Org. Geochem.** v. 25, n. 1/2, p. 51-68, 1996.

PINEDA-FLORES G., BOLL-ARGÜELLO, G.; MESTA-HOWARD, A.M.. Biodegracación de asfaltenos por un consorcio microbiano aislado del petróleo crudo "Maya". **Revista Internacional Contaminación Ambiental.** v. 18, n. 2, p. 67-73, 2002.

PINEDA-FLORES, G.; MESTA-HOWARD A.M.. Petroleum asphaltenes: generated problematic and possible biodegradation mechanisms. **Revista latinoamericana de microbiología,** v. 43, n. 3, 2001.

PINHEIRO, C.. **Aplicação dos hidrocarbonetos poliaromáticos como parâmetros de maturação.** 2007. 230 f. Dissertação (Mestrado em ciências em Engenharia Civil). Pós-Graduação de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

PREMOVIC, Pavle I.; JOVANOVIC, Ljubisa S.. Are vanadyl porphyrins products of asphaltene/kerogen thermal breakdown?. **Fuel** . v. 76, n. 3, p. 267-272, 1997.

PRIMIO di, R.; HORSFIELD, B.; GUZMAN-VEGA, M.A.. Determining the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltenes. **Nature.** v. 406, n. 13, p. 173-176, 2000.

QUINTERO, L. C. N.. **Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros.** 2009. 207 f. Tese (Doutorado em Ciências). Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

QUINTERO, Lina Constanza Navarro; SEIDL, Peter Rudolf; TASIC, Ljubica; LEAL, Katia Z.; MENEZES, Sonia M. C.; NUNES, Erika C. A.. Caracterização de subfrações de asfaltenos de resíduos de vácuo obtidas usando misturas heptano-tolueno (heptol). **4º PDPETR - ABPG,** Campinas, SP, n. 1-7, p. 21-24, out, 2007.

RUSHDI, A. I.; SIMONEIT, B. R. T.. Hydrothermal alteration of sedimentary organic matter in the presence and absence of hydrogen to tar then oil. **Fuel,** v.90, p. 1703-1716, 2011.

SÁNCHEZ, María Del Rosario. **Avaliação do uso de biomarcadores ocluídos como uma ferramenta no estudo geoquímico de óleos colombianos biodegradados.** 2011. 225 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio De Janeiro, 2011.

SANTAMARÍA OROZCO, D.M.; AMEZCUA ALLIERI, M.A.; CARRILLO HERNÁNDEZ, T. de J.. Generación de petróleo mediante experimentos de pirólisis: revisión sobre el conocimiento actual. **Boletín de la Sociedad Geológica mexicana,** v. 61, n. 3, 2009.

SANTAMARÍA-OROZCO, D.M.. Pirólisis como herramienta para la predicción de la composición del petróleo. **I Simposio sobre técnicas aplicadas en la**

exploración petrolera. Asociación mexicana de geólogos petroleros A.C., Delegación México. p. 21-25, 1998.

SARDIÑAS, Z. D.. **Caracterização Geoquímica de Asfaltitas Cubanas.** 2008. 273 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil). Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

SCHLEPP, L.; ELIE, M.; LANDAIS, P.; ROMERO, M.A.. Pyrolysis of asphalt in the presence and absence of water. **Fuel Processing Technology**, v. 74, p. 107–123, 2001.

SCHREIBER, B.C.; PHILPZ, R.P.; BENALI, S; HELMAN, M.L.; PEIIA de la, J.A.; MARFIL, R.; LANDAIS, P.; COHEN, A.D.; KENDAL, C.G.St.C.. Characterisation of organic matter formed in hypersaline carbonate/evaporite environments: hydrocarbon potential and biomarkers obtained through artificial maturation studies. **Journal of Petroleum Geology**, v. 1, n. 24, p. 309-338, 2001.

SEEWALD, J.S.; BENITEZ-NELSON, B.C.; WHELAN, J.K.. Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 9, p. 1599–1617, 1998.

SEIFEKT, W. K.; MOLDOWAN, J. M.. Paleoreconstruction by biological markers. **Geochemica et cosmochimica Acta**, v. 45, p. 783 – 794, 1981.

SILVA da, C.G.. **Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná.** 2007. 238 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2007.

SILVA da, D.; AZEVEDO, D.. **Estudo e Caracterização de Asfaltenos de Petróleos Brasileiros.** Disponível em: <<http://sec.sbq.org.br/cd29ra/resumos/T0427-1.pdf>>. Acesso em: 24 abr, 2010.

SILVA, D. B. da; SILVA, T. F.s da; AZEVEDO, D. de A.. **Comparação de Biomarcadores “livres” versus ocluídos em asfaltenos de óleos brasileiros.** Disponível em: <<http://sec.sbq.org.br/cd29ra/resumos/T0427-1.pdf>>. Acesso em: 24 abr, 2010.

SILVA, Taís F.; AZEVEDO, Débora A.; RANGEL, Mário D.; FONTES, Rosane A.. Effect of biodegradation on biomarkers released from asfaltenes. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 1249-1257, 2008.

SISKIN, M.; KATRITZKY, A.R.. **Reactivity of Organic Compounds in Hot Water: Geochemical and Technological Implications.** Disponível em: <www.sciencemag.org>. Acesso em: 23 abr, 2010.

SOFER, Z. V. I.. Hydrous pyrolysis of Monterey asfaltenes. **Org. Geochem.** V. 13, n. 4-6, p. 939-945, 1988.

SONIBARE, Oluwadayo O.; SNAPE, Colin E.; MEREDITH, Will; UGANA, Clement N.; LOVE, Gordon D.. Geochemical characterisation of heavily biodegraded tar sand bitumens by catalytic hydrolysis. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 86, p. 135-140, 2009.

SOUSA de, M.; GONZALEZ, G.; LUCAS, E.F.. Estudo da interação asfalteno-resina em diferentes sistemas-modelo. **1º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 25 -28 de Nov, 2001.

STALKER, L.; LARTER, S. R.; FARRIMOND, P.. Biomarker binding into kerogens: evidence from hydrous pyrolysis using heavy water (D₂O). **Organic Geochemistry**, v. 28, n. 3/4, p. 239-253, 1998.

STOTT, A.W. and ABBOTT, D.G.. Rapid quantification of biomarkers during kerogen microscale pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 31, p. 227-237, 1995.

TENSES, N.; SPEERS, G.C.; STEEN, A.; DOUGLAS, A.G.. Hydrous pyrolysis of asphaltenes. Petroleum geochemistry in exploration of the Norwegian shelf. **Norwegian Petroleum Society**. p. 287-292, 1985.

THEUERKORN, K.; HORSFIELD, B.; WILKES, H.; PRIAMO di, R.; LEHNE, E.. reproducible and linear method for separating asphaltenes from crude oil. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 929–934, 2008.

TISSOT, B.P., WELTE, D.H.. **Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration**. Consejo nacional de ciencia y tecnología. México, 1982. Tomos 1 e 2.

TOMIC, J.; BEHAR, F.; VANDENBROUCKE, M.; TANG, Y.. Artificial maturation of Monterey kerogen (Type II-S) in a closed system and comparison with Type II kerogen: implications on the fate of sulfur. **Organic Geochemistry**, v. 23, n. 7, p. 647-660, 1990.

TRIGUIS, J.A.. **An Organic Geochemical Investigation Of Heat-Effectuated Sediments In The Parana Basin (Brazil)**. 1986. 217 f. Thesis (Doctor of Philosophy). Organic Geochemistry Unit Department of Geology. University of Newcastle Upon Tyne, Inglaterra, 1986.

TRIGUIS, J.A.; SOUZA de, E.; OLIVEIRA de, O.M.. **Apostila do curso: Geoquímica do petróleo utilizada na exploração, produção e meio ambiente impactado por petróleo**. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Geociências. Abril, 2010.

VANDENBROUCK, M.; LARGEAU, C.. Kerogen origin, evolution and structure. **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 719–833, 2007.

WANG, Z.; FINGAS, M.F.. Development of oil hydrocarbon fingerprint and identification techniques. **Marine population bulletin**, n. 47, p. 423-452, 2003.

WANG, Z.; STOUT, S.A.. Oil spill environmental forensics. Fingerprint and source identification. **Academic Press**, Elsevier Inc., 2007.

WAPLES, D.W.. **Geochemistry in petroleum exploration**. International human resources development corporation. Boston, 1985.

WEI, Z.; MOLDOWAN, J. M.; PAYTAN, A.. Diamondoids and molecular biomarkers generated from modern sediments in the absence and presence of minerals during hydrous pyrolysis. **Organic Geochemistry**, v. 37, p. 891-911, 2006.

WEI, Z.; MOLDOWAN, J. M.; ZHANG, S.; HILL, R.; JARVIE, D. M.; WANG, H.; SONG, F.; FAGO, F.. Diamondoid hydrocarbons as a molecular proxy for thermal maturity and oil cracking: Geochemical models from hydrous pyrolysis. **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 227-249, 2007.

WILKINS, R.W.T.; GEORGE, S.C.. Coal as a source rock for oil: a review. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, p. 317– 361, 2002.

XIANMING, X.; WILKINS, R. W. T.; ZUFA, L.; JIAMO, F.. A preliminary investigation of the optical properties of asphaltene and their application to source rock evaluation. **Organic Geochemistry**, v. 28, n. 11, p. 669-676, 1998.

YASAR, Muzaffer; TRAUTH, Daniel M.; KLEIN, Michael T.. Asphaltene and Resid Pyrolysis. 2. The Effect of Reaction Environment on Pathways and Selectivities. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 504-509, 2001.

ZÁRATE-DEL VALLE, P.; RUSHDI, A.; SIMONEIT, B.R.T.. Hydrothermal petroleum of Lake Chapala, Citala Rift, western Mexico: Bitumen compositions from source sediments and application of hydrous pyrolysis. **Applied Geochemistry**, v. 21, p. 701–712, 2006.

ZHOU, J.; LI, S. and ZHONG, N.. Study on hydrolysis of sedimentary organic matter and geochemical information of hydrolysis products. **Journal of fuel chemistry and technology**, v. 35, Issue 6, December, 2007.

ANEXOS

THE ALAGO'S WORKSHOP AND CONGRESS - 2010



ALAGO
Latin American Association of Organic Geochemistry

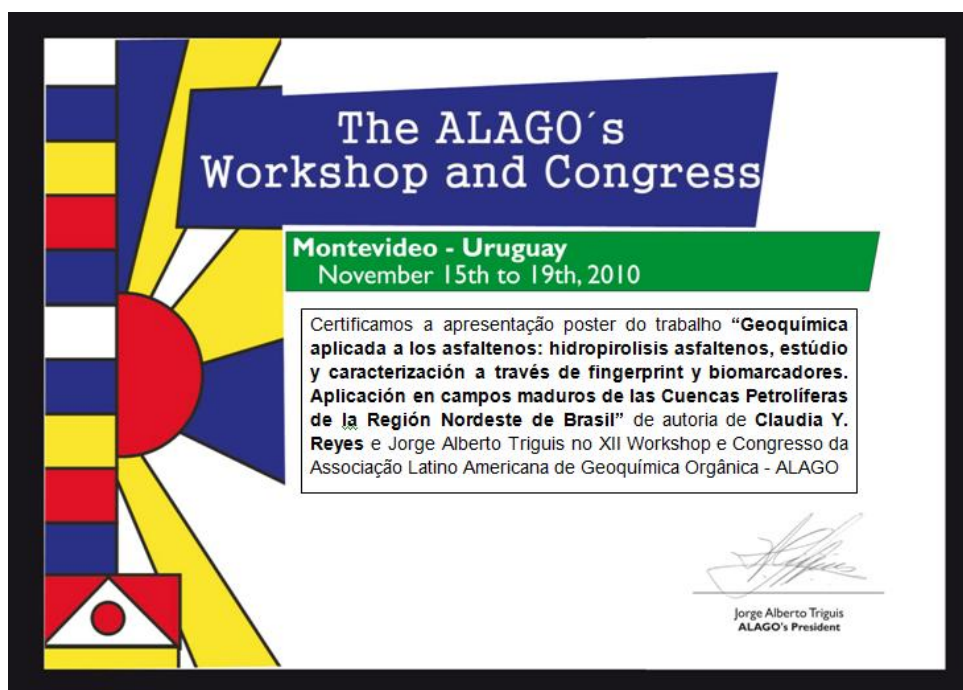
Home Board of Directors **Scientific Program** Events Publications Newsletter Membership

Scientific Program

STUDENT SESSION - POSTER
11/15/2010

New technology in Brazil for cleaning of oil spill at sea: application of chemical dispersants A.F.S. Queiroz: I.F. Cruz: I.A. Triguís


Geoquímica aplicada a los asfaltenos, hidropirólisis asfaltenos, estudio y caracterización a través de fingerprint y biomarcadores. Aplicación en campos maduros de las Cuencas petrolíferas de la Región Nordeste de Brasil C.Y. Reyes
J.A. Triguís



**The ALAGO's
Workshop and Congress**

Montevideo - Uruguay
November 15th to 19th, 2010

Certificamos a apresentação poster do trabalho **"Geoquímica aplicada a los asfaltenos: hidropirólisis asfaltenos, estudio y caracterización a través de fingerprint y biomarcadores. Aplicación en campos maduros de las Cuencas Petrolíferas de la Región Nordeste de Brasil"** de autoria de **Claudia Y. Reyes** e Jorge Alberto Triguís no XII Workshop e Congresso da Associação Latino Americana de Geoquímica Orgânica - ALAGO


Jorge Alberto Triguís
ALAGO's President

RIO OIL & GAS CONFERENCE 2012



HYDROUSPYROLYSIS OF ASPHALTENES - A BETTER UNDERSTANDING OF ASPHALTENES IN THE PIPELINES CLEANING PROCESS AND ITS MOLECULAR SIMILARITY WITH KEROGEN

HIDROPIRÓLISE DE ASFALTENOS - UM MELHOR ENTENDIMENTO DOS ASFALTENOS PARA A LIMPEZA DE DUTOS E DA SUA SEMELHANÇA MOLECULAR COM O QUEROGÊNIO

RESUMO

A pesquisa foi realizada através da hidropirólise em amostras de asfaltenos, provenientes de óleos pesados ou biodegradados e de arenitos asfálticos da Formação Pirambóia da Bacia do Paraná e arenitos impregnados com óleo biodegradado da Bacia do Recôncavo. Com a caracterização dos produtos dos asfaltenos pirolisados, mediante cromatografia líquida e gasosa (n-alcenos, pristano, fitano e biomarcadores), foi possível um melhor entendimento das propriedades dos asfaltenos. Estes compostos são caracterizados pela sua complexidade e alto peso molecular, além de uma elevada aromaticidade. Isto ocasiona uma diminuição da viscosidade dos óleos, aumento da densidade (grau API), consequentemente aumentando os custos de beneficiamento dos óleos no âmbito industrial, além de poderem ocasionar entupimento e processos corrosivos nas tubulações, tanques, barcos etc.

Palavras-chave: Hidropirólise, asfaltenos, óleos pesados, óleos degradados, areia betuminosa, *fingerprint*, biomarcadores saturados.

JUSTIFICATIVA

Esta pesquisa teve como justificativa o estudo dos produtos obtidos de asfaltenos hidropirolizados a fim de facilitar a recuperação e avaliação das informações geoquímicas dos óleos obtidos através desse processo. Os hidrocarbonetos gerados da quebra térmica das complexas estruturas dos asfaltenos são praticamente equivalentes aos gerados a partir do querogênio, em condições naturais. A aplicação desta investigação inclui o estudo dos reservatórios de óleos pesados ricos em asfaltenos, a avaliação das incrustações asfálticas que são depositadas nas tubulações e ductos, nas zonas de processamento, armazenamento e transporte do óleo cru, a fim de desenhar estratégias tecnológicas para a limpeza destes maquinários e no tratamento e processamento das incrustações. É também utilizada no âmbito da geoquímica ambiental, na avaliação das áreas impactadas pelas atividades da indústria petrolífera, na correlação óleo/óleo e na definição de tecnologias de mitigação e recuperação do entorno afetado.

Os asfaltenos se caracterizam pela complexidade química que inclui a presença de estruturas aromáticas e heteroátomos como nitrogênio, enxofre e oxigênio e metais como níquel e vanádio. Química e estruturalmente, os asfaltenos são semelhantes ao querogênio, portanto ao se estudar um asfaleno, se está obtendo as informações geoquímicas originais de um determinado óleo. As propriedades físico-químicas inerentes da composição dos asfaltenos provocam alta resistência a processos degradativos e de elevada complexidade nos processamentos industriais. Desta forma torna-se fundamental serem investigadas estratégias analíticas que permitam entender e descrever a geoquímica dos asfaltenos. A hidropirólise é uma destas ferramentas tecnológicas. As amostras selecionadas para a pesquisa tinham um elevado grau de biodegradação, e portanto, alto teor de asfaltenos (acima de 10%).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram hidropirolizadas duas amostras de asfaltenos obtidos de um arenito asfáltico da Fm. Pirambóia (Bacia do Paraná) e de um arenito de óleo degradado da Fm. Marizal (Bacia do Recôncavo). Estes óleos, pelo seu elevado nível de

biodegradação, não apresentavam n-alcenos e isoprenóides, além de um elevado teor de compostos NSO, o que dificultava inicialmente um entendimento dos parâmetros geoquímicos desses óleos. A hidropirólise reproduziu o óleo gerado sem as feições de biodegradação que podem mascarar os parâmetros geoquímicos originais. Em um reator de aço, foram colocados asfaltenos e água, em proporção de 1:6 deixando um espaço livre do reator (em torno de 60%), para conter os produtos gasosos e a expansibilidade da água. O hidropirólizador foi aquecido a 330°C e a reação se manteve durante 72 horas. Os hidrocarbonetos obtidos foram determinados mediante cromatografia líquida em coluna aberta, cromatografia gasosa com detector de chama ionizante e cromatografia gasosa acoplada a detector de massas.

CONCLUSÕES PRELIMINARES

As amostras originais das quais foram separados os asfaltenos, apresentaram uma elevada biodegradação caracterizada pela perda dos alcanos normais e dos isoprenóides pristano e fitano, além da presença de misturas complexas não resolvidas pela cromatografia gasosa. A cromatografia líquida avaliou a biodegradação, apresentando o teor dos compostos NSO (resinas e asfaltenos). Os asfaltenos, além de passíveis de reproduzirem o óleo original, podem facilitar a recuperação de informações relacionadas com o *input* da matéria orgânica, ambiente deposicional, maturidade e degradação do óleo. As informações geoquímicas obtidas da hidropirólise de incrustações asfálticas, permite desenhar estratégias tecnológicas que facilitem a limpeza de acessórios e maquinaria relacionados com a indústria do petróleo.

REFERÊNCIAS

AKBARZADEH, K.; HAMMAMI A.; KHARRAT A.; ZHANG, D.; ALLENSON, S.; CREEK, J.; KABIR, S.; JAMALUDDIN, A.; MARSHALL, A.G.; RODGERS, R.P.; MULLINS, O.; SOLBAKKEN, T.. Los asfaltenos: problemáticos pero ricos en potencial. Chevron **Energy Technology Company** - Oilfield Review. Otoño de 2007.

ALI, F.A.; GHALOUM, N.; HAUSER, A.. Structure Representation of Asphaltene GPC Fractions Derived from Kuwaiti Residual Oils. **Energy & Fuels**, v 20, p231-238. 2006.

BARTH, T.; SEIM, M.; CHRISTY, A.A. and KVALHEIM, O.M.. Maturity trends in asphaltenes from pyrolysed source rocks and natural coals--multivariate

modelling of diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectra. **Org. Geochem.** Vol. 23, No. 2, pp. 139-158, 1995.

DELGADO, J.G.. ASFALTENOS: composición, agregación, precipitación. **Cuaderno FIRP S369-a**. Modulo de enseñanza en fenómenos interfaciales en español. Laboratorio de formulacion, interfases reología y procesos. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Mérida-Venezuela. Versión # 1. 2006.

FOWLER, M. G. and BROOKS, P. W.. Organic Geochemistry of Western Canada Basin Tar Sands and Heavy Oils. 2. Correlation of Tar Sands Using Hydrous Pyrolysis of Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v1, p459-467, 1987.

SCHLEPP, L.; ELIE, M.; LANDAIS, P.; ROMERO, M.A.. Pyrolysis of asphalt in the presence and absence of water. **Fuel Processing Technology**, v74, p107–123, 2001.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M.. The biomarker guide, biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history. Volume 2. **Cambridge University Press**. 2005.