

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

COMPARAÇÃO DAS VARIAÇÕES GEOQUÍMICAS BETUME/ÓLEO EXPULSO RECUPERADOS EM DIFERENTES NÍVEIS DE MATURAÇÃO

Franco, N.¹, Machado, G.¹, Penteado, H.² e Kalkreuth, W.¹

¹ UFRGS, Instituto de Geociências, Av. Bento Gonçalves 9500 Bairro Agronomia CEP: 91501-970, POA, RS, noeliaf@yahoo.com

² Petrobrás-Cenpes, Av. 1 Cidade Universitária Ilha do Fundão CEP: 21949-900, Rio de Janeiro, RJ.

Resumo – Experimentos de hidropirólise foram realizados em amostras de rochas geradoras imaturas de duas bacias brasileiras, Bacia Intracratônica (idade Permiana) e Bacia Marginal (idade Cretácea), com o objetivo de determinar as mudanças composicionais, moleculares e isotópicas que ocorrem entre o betume retido na rocha e o óleo expulso com o aumento da evolução térmica da matéria orgânica. Parâmetros geoquímicos usados como indicadores de maturação ($20S/(20S+20R)$ e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$, Tmax) mostraram um aumento da maturação da matéria orgânica contida em ambos tipos de amostras com o aumento do tempo nos experimentos. As relações de biomarcadores usadas para estabelecer a origem da matéria orgânica (hop/ste, %C₂₇ ste e %C₂₉ ste) apresentaram variações significativas com o aumento da maturação. Diferenças importantes também foram encontradas entre a composição dos betumes e óleos expulsos produto do processo de expulsão do óleo ou migração primária. As análises dos cromatogramas obtidos para as amostras da Bacia Intracratônica sugerem que os óleos expulsos a baixos níveis de maturação apresentam um nível de evolução térmica maior que o encontrado para o betume retido na rocha que o expulsou, em contraste, estas diferenças não são observadas nos estágios mais maduros. Para as amostras da Bacia Marginal este comportamento não foi observado claramente.

Palavras-Chave: Hidropirólise; Formação Irati; Bacia Marginal; Bacia Intracratônica

Abstract – Hydrous pyrolysis experiments were performed on immature source rocks from Intracratonic (Permian age) and Marginal (Cretaceous age) basins of Brazil, to study compositional, molecular and isotopic changes in the oil generated during stepwise increase in maturity. Geochemistry parameters used as maturity indicators ($20S/(20R+20S)$, $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$, Tmax) show a significant increase in maturity of the organic matter with the increment of the time. The biomarkers parameters used in the evaluation of the origin of the organic matter (hop/ste, %C₂₇ and %C₂₉ ste) show significant variations related to the stage of maturity. Important differences were observed in the composition of the expelled oil and betume due to the primary migration of the generated oils. At relatively low maturity levels the gas chromatograms of expelled oils indicate a somewhat higher maturity level when compared to the GC of the betume. At higher maturity levels the gas chromatograms indicate the same level of maturity for the expelled oil and betume in samples from the Intracratonic Basin. This pattern was not as well documented in the chromatograms of the Marginal Basin samples.

Keywords: Hydrous Pyrolysis, Irati Formation, Marginal Basin, Intracratonic Basin

1. Introdução

A hidropirólise é uma técnica de simulação dos processos geológicos naturais de geração e expulsão de óleo e gás a partir de uma rocha geradora imatura que permite obter informações sobre os fatores que influenciam a expulsão do óleo e as mudanças composicionais, moleculares e isotópicas associadas a este processo (Lewan, 1985). Neste estudo foram realizados experimentos de simulação do aumento do nível de maturação da matéria orgânica em amostras imaturas de rochas geradoras de petróleo de duas Bacias Brasileiras empregando a técnica de hidropirólise.

O principal objetivo deste estudo é obter maiores informações sobre as diferenças nos principais parâmetros geoquímicos usados na exploração de petróleo que ocorrem entre o betume e o óleo expulso originadas pelo nível de maturação da matéria orgânica no momento da expulsão e não a outros fatores secundários (Lewan, 1985). Para alcançar este objetivo foram determinados os principais parâmetros geoquímicos usados como indicadores de maturação (Ro, Tmax, IH e biomarcadores) e da origem da matéria orgânica (hop/ste, % ste C₂₇ e % ste C₂₉), assim como também foi observado o ordenamento das cadeias de carbono no querogênio através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).

2. Metodologia

As amostras empregadas neste estudo são rochas geradoras imaturas pertencentes a duas Bacias Brasileiras com origem e idades geológicas diferentes; Intracratônica de idade Permiana (Bacia do Paraná, Formação Irati) e Bacia Marginal de idade Cretácea.

A metodologia aplicada consistiu na trituração e peneiração das amostras. A fração entre 1-2 mm foi quarteada e separada em dez frações de 50 g cada uma; nove para a realização dos experimentos de hidropirólise e uma para estabelecer os parâmetros originais da amostra (Franco, 2002). Os experimentos de hidropirólise foram realizados empregando água destilada e condições de temperatura (T) e pressão (P) de 350 °C e 2100 psi, respectivamente, empregando uma taxa de aquecimento de 3.7 °C/min. Os tempos de interação água-amostra nas condições de T e P descritas anteriormente variaram entre 0 e 98 horas com o objetivo de promover o aumento do nível de maturação da matéria orgânica contida em ambos tipos de amostras.

Nas rochas residuais (aquelas após os experimentos de hidropirólise) assim como na rocha original, foram feitas análises de carbono orgânico total (COT), pirólise *Rock-Eval* e extração do betume empregando a técnica de extração *Soxhlet* (48 horas) com diclorometano. Tanto para os betumes como para os óleos expulsos durante a hidropirólise foram realizadas análises de isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$) e de cromatografia líquida de pressão média (CLPM), esta última usada para separar as frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas+asfaltenos (NSO) que compõem os óleos expulsos e os betumes.

As frações de hidrocarbonetos saturados dos betumes e óleos expulsos de ambas amostras foram analisadas empregando as técnicas de cromatografia gasosa (CG) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM). Estas técnicas foram empregadas para determinar as mudanças nos parâmetros geoquímicos usados como indicadores de origem da matéria orgânica, ambiente de deposição e nível de maturação causadas pelo aumento do nível de maturação da matéria orgânica.

Para observar o ordenamento das estruturas aromáticas produzido pelo aumento do nível de maturação foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) com a qual é possível obter informações visuais sobre o tamanho, forma, dispersão, estrutura, e morfologia dos mais diversos materiais. As análises de HRTEM foram realizadas num equipamento JEOL JEM-1200 EXII com tensão de aceleração de 120 kV e resolução nominal de 0.25 nm. Estas amostras foram preparadas pela dispersão ultra-sônica de 3,0 mg da rocha geradora em diclorometano. Após a suspensão foi coletada e depositada num *grid* de cobre com uma fina camada de carbono.

3. Resultados

Na tabela 1 são reportados os valores obtidos dos parâmetros geoquímicos COT, pico S2, taxa de transformação (TT) e refletância da vitrinite (Ro) para as amostras das bacias estudadas, antes e depois da hidropirólise com o aumento do tempo nos experimentos. A tendência à diminuição do conteúdo de carbono orgânico total e do pico S2 observada na tabela mostra que com o aumento do tempo nos experimentos a matéria orgânica presente nas rochas geradoras foi transformada em hidrocarbonetos. Esta transformação é confirmada com o aumento observado nas taxas de transformação da matéria orgânica (TT), calculadas a partir de alguns parâmetros geoquímicos obtidos através da pirólise *Rock-Eval* (tabela 1).

Tabela 1. Valores de COT, S2, TT e Ro obtidos para as amostras originais e após os experimentos de hidropirólise nas bacias estudadas.

Exp.	Tempo a 350°C	Bacia Marginal				Bacia do Paraná				
		COT (%)	S2 (mgHC/g rocha)	TT ¹ (IH+S1/COT)	TT ² (S2)	COT (%)	S2 (mgHC/g rocha)	TT ¹ (IH+S1/COT)	TT ² (S2)	Ro (%)
	**	4,13	14,55	2,39	0,00	17,30	140,39	2,84	0,00	0,26
1	0 horas	3,80	11,36	17,09	2,96	15,90	113,00	17,35	19,51	0,34
2	1:30 horas	3,40	5,56	54,80	61,81	*	*	*	*	*
3	3 horas	3,30	4,72	60,07	67,40	*	*	*	*	*
4	4:30 horas	3,18	3,23	71,72	77,81	*	*	*	*	*
5	9 horas	3,19	2,58	77,54	82,25	8,06	35,87	54,14	74,45	0,52
6	18 horas	3,10	1,41	87,52	90,35	5,16	11,48	73,98	91,82	0,58
7	36 horas	3,10	1,45	86,97	90,07	7,81	14,06	77,46	89,99	n.d.
8	72 horas	2,97	1,02	90,57	92,07	9,39	15,72	83,50	88,80	1,18
9	98 horas	*	*	*	*	9,63	12,56	85,90	91,05	1,18

n.d. = Não determinado

¹TT (taxa de transformação) = [(IH+S1r/COTr)/(IH+S1o/COTo)]x100

* = Experimento não realizado

²TT = [(S2o-S2r)/S2o]x100

** = Amostra original

O comportamento dos principais parâmetros geoquímicos usados para estimar o nível de evolução térmica da matéria orgânica em rochas geradoras, obtidos a partir das técnicas analíticas de pirólise *Rock-Eval* (Tmax, IH) e CG, CG/EM (biomarcadores), é mostrado na figura 1. Na figura, observa-se como estes parâmetros demonstram que foi produzido um aumento na maturação da matéria orgânica contida nas rochas estudadas com o aumento do tempo nos experimentos. Os biomarcadores indicativos de evolução térmica, 20S/(20R+20S) e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$, nos betumes em ambas amostras também apresentaram as mesmas tendências. Por outro lado, os valores obtidos das razões Pr/Ph, Pr/n-C17 e Ph/n-C18 (tabela 2), para os betumes extraídos das duas amostras, que podem ser usados para estimar o nível de evolução térmica não foi observada uma tendência tão clara como as das relações mencionadas anteriormente. Os valores reportados para os óleos expulsos, assim como nos betumes extraídos, também não apresentaram uma tendência clara quanto à influência que o aumento dos tempos nos experimentos poderia ter sobre estas relações.

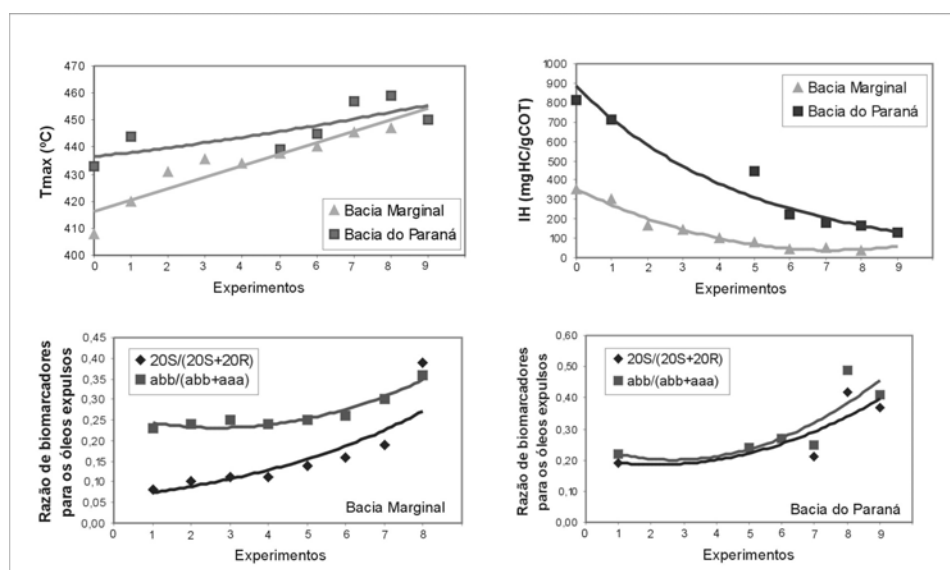


Figura 1: Tendências encontradas para os principais parâmetros geoquímicos indicativos de evolução térmica da matéria orgânica para ambas bacias com o aumento do tempo dos experimentos.

Tabela 2. Valores obtidos das razões Pr/Ph, Pr/n-C17 e Ph/n-C18 para os óleos retidos nas rochas geradoras após os experimentos de Hidropirólise.

Exp.	Bacia Marginal			Bacia do Paraná		
	Pr/Ph	Pr/n-C17	Ph/n-C18	Pr/Ph	Pr/n-C17	Ph/n-C18
1	0,71	0,48	1,65	1,66	2,38	2,58
2	1,86	1,10	0,77	*	*	*
3	1,75	0,90	0,60	*	*	*
4	1,97	0,94	0,53	*	*	*
5	1,97	0,79	0,50	2,76	1,75	1,26
6	1,59	0,93	0,61	2,88	1,36	0,87
7	2,12	0,51	0,28	2,23	0,88	0,67
8	2,04	0,59	0,27	1,92	1,01	0,72
9	*	*	*	3,22	1,02	0,48

* = Experimento não realizado

As variações na composição entre os betumes e óleos expulsos pode ser vista nos diagramas ternários da figura 2. A partir destes diagramas pode-se observar, de maneira geral, como os betumes mostram um enriquecimento relativo da fração mais pesada (NSO), causado pela expulsão preferencial dos compostos mais leves (hidrocarbonetos saturados e aromáticos) durante a migração primária dos óleos gerados; já estes óleos apresentam uma maior concentração dos hidrocarbonetos mais leves e uma diminuição relativa dos mais pesados (NSO), à medida que aumento-se o tempo nos experimentos.

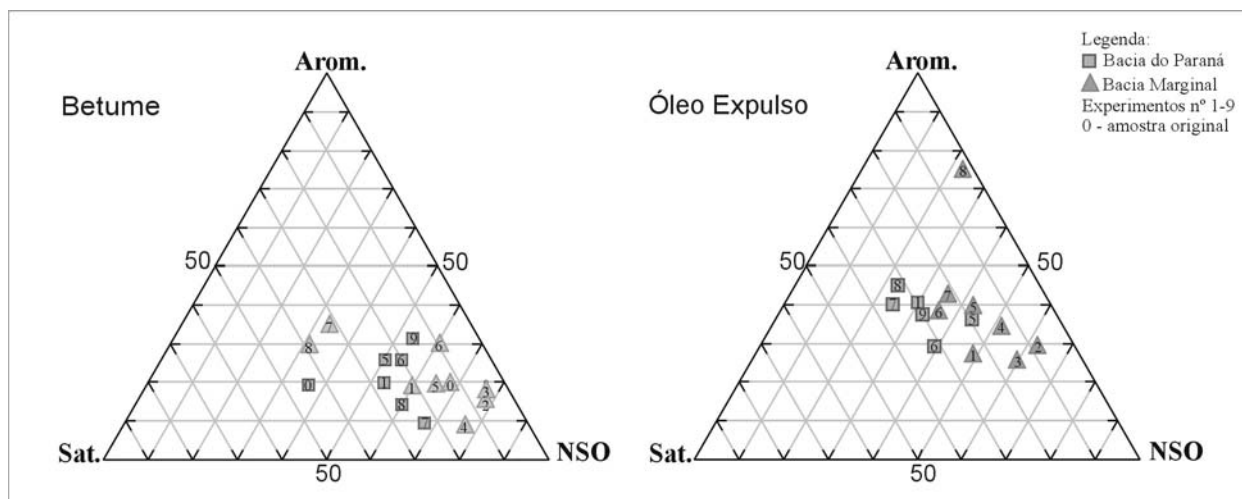


Figura 2: Variação na composição das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas + asfaltenos (NSO) das amostras originais e de seus produtos (betume e óleo expulso) após os experimentos de hidropirólise.

Uma comparação dos cromatogramas gasosos dos betumes extraídos com os dos óleos expulsos no mesmo nível de maturação sugere que para as amostras da Bacia Intracratônica nos estágios de baixo nível de maturação o óleo expulso está mais enriquecido nos n-alcenos de baixo peso molecular que o betume extraído da rocha; isto indicaria que o óleo expulso apresenta uma maturação relativamente maior quando comparada com o betume que ficou retido na rocha que o expulsou. Já nos estágios mais maduros observa-se que os cromatogramas tanto do óleo expulso como do betume apresentam um nível de maturação muito parecido. Este comportamento não foi claramente observado nos cromatogramas da Bacia Marginal.

A figura 3 mostra as tendências encontradas das razões de biomarcadores usadas como indicadores da origem da matéria orgânica para as bacias estudadas, tanto para o betume como para o óleo expulso durante os experimentos de hidropirólise. Nesta figura pode ser observado como a relação de hop/ste aumenta com o incremento do tempo nos experimentos. Por sua vez, as porcentagens de esteranos C27 e C29 apresentaram comportamentos inversos com o aumento do tempo. O aumento relativo observado no esterano C27 pode ser produto do craqueamento térmico do esterano C29, o qual pode ocorrer durante a evolução térmica da matéria orgânica, e que foi evidenciado pela diminuição deste esterano (C29) com o aumento do tempo nos experimentos. Estas variações encontradas nas abundâncias relativas destes esteranos causadas pela maturação poderiam levar a conclusões erradas sobre a verdadeira origem da matéria orgânica.

As variações obtidas do $\delta^{13}\text{C}$ para os óleos expulsos e betumes extraídos nos experimentos de hidropirólise realizados nas amostras da Bacia do Paraná mostram um enriquecimento do isótopo mais pesado (^{13}C) com o aumento do tempo nos experimentos, tanto para o betume como óleos expulsos. Este comportamento é causado pela quebra preferencial das ligações ^{12}C - ^{12}C sobre ^{13}C - ^{12}C durante o aumento da evolução térmica. Por outro lado, também foi observado que os óleos expulsos são isotópicamente mais pesados que os betumes extraídos; neste caso era esperado um comportamento inverso. Para as amostras da Bacia Marginal não foi encontrada uma tendência clara como no caso anterior.

Segundo alguns autores (Tissot e Welte, 1984), as amostras maduras apresentam tais ordenamentos das cadeias aromáticas com o aumento da evolução térmica, ditos ordenamentos foram observados. O ordenamento destas cadeias aromáticas produzido com o aumento da evolução térmica da matéria orgânica promovida com os experimentos realizados foi observado na amostra da Bacia Intracratônica com maior nível de maturação (figura 4).

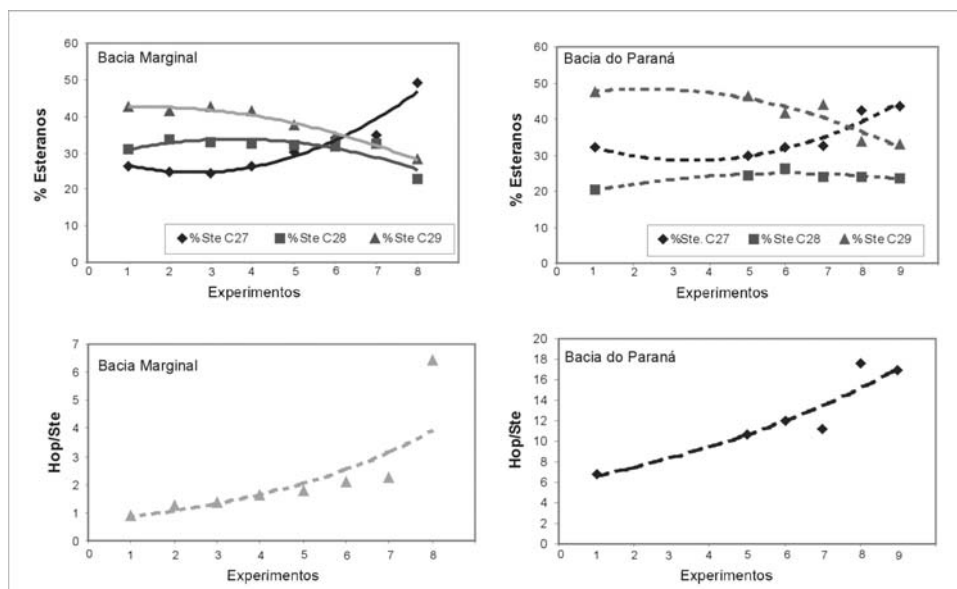


Figura 3: Tendências encontradas de alguns parâmetros geoquímicos usados na determinação da origem da matéria orgânica para os óleos expulsos durante os experimentos.

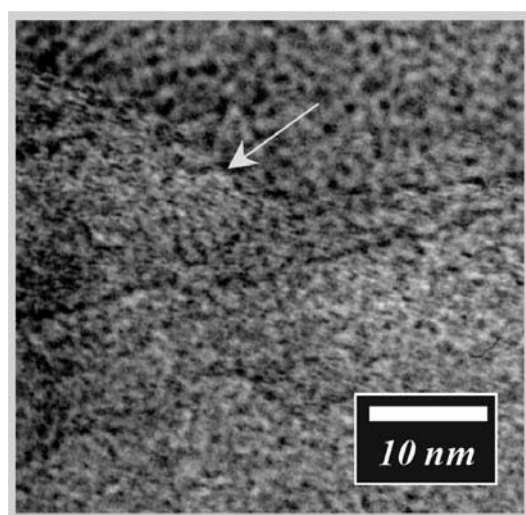


Figura 4: Foto tomada com Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) da amostra da Bacia do Paraná, experimento 9. Condições: a= 2, CA (um)= 70, Spot= 1, AO= 20, Mag. Cl= 500 e tempo de exposição= 8s.

4. Agradecimentos

Este estudo recebeu apoio financeiro do CTPetro-FINEP, projeto n.º 60-00-0026-00. Os autores também agradecem ao Cenpes - Petrobrás pela realização das análises dos parâmetros geoquímicos e pelo fornecimento das amostras da Bacia Marginal.

5. Referências

FRANCO R., N. Simulação da geração e expulsão de óleo através de experimentos de hidropirólise: Um exemplo com o folhelho betuminoso da Formação Irati. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS Brasil. 2002.

LEWAN, M.D. Evaluation of Petroleum Generation by Hydrous Pyrolysis Experiments. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, v. 315A, p. 123-134, 1985.

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