

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos

AUTORES:

Jean Romei Heckmann¹, Luiz Landau², Debora Almeida Azevedo³

INSTITUIÇÃO:

Bolsista D.Sc.I., jean.heckmann@hotmail.com, ^{1,2}Programa de Engenharia Civil, COPPE, UFRJ,
³Instituto de Química, UFRJ

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

TÍTULO DO TRABALHO

AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DE ÓLEOS BRASILEIROS COM ÊNFASE NOS HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

Abstract

Aromatic compounds are still poorly evaluated in geochemical studies from Brazil sedimentary basins. For this reason, looking for a better understanding of geochemistry, the objective of this work is the analyze and evaluation of 26 oil samples of four Brazilian sedimentary basins: Camamu-Almada, Jequitinhonha, Sergipe-Alagoas and Santos. Aromatic hydrocarbon fractions have been analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry. The results were also compared with previously evaluated saturated hydrocarbons. Maturation parameters using the 4- and 1-methyldibenzothiophenes and trimethyldibenzothiophenes (peaks 3/5) were those that had the best results. For this correlation, the samples were grouped by origin and maturity degree in the following order: Santos thermally more mature among all, followed by Sergipe-Alagoas, Jequitinhonha and finally by last Camamu-Almada samples. Results also showed good correlation with the maturation parameters of C_{29} esteranes. However, data of two of the samples (NAB0006 and SES044) were even better, because they could be classified by maturation. It was not possible by the saturated hydrocarbon fractions that were too cracked. The analysis of the aromatic hydrocarbon fractions was relevant for the samples under study since refining allows a better evaluation of maturity.

Introdução

Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos mais estáveis e resistentes à destruição térmica e biológica do que os demais hidrocarbonetos (Peter *et al.*, 2005). Entretanto, poucos trabalhos têm sido publicados sobre a ocorrência e distribuição de compostos aromáticos em bacias sedimentares brasileiras. A avaliação do nível de maturidade do petróleo tem uma implicação importante para a prospecção de hidrocarbonetos, pois permitem a determinação do possível estágio de maturação, expulsão do petróleo, e a previsão do tipo de hidrocarboneto (Chakhmakhchev *et al.*, 1995). Concentrações relativas da série homóloga de dibenzotiofeno alquilados: metil-, dimetil- e trimetildibenzotiofenos, medido por GC/MS, apresentam ser sensíveis a maturidade. Foram propostos anteriormente parâmetros de maturidade a partir dos compostos aromáticos de enxofre como por exemplo, índice de trimetildibenzotiofeno (TMDBT) correlacionando com a razão 4-MDBT/1-MDBT (MDR4-1), podendo ser utilizado efetivamente para avaliações geoquímicas (Chakhmakhchev *et al.*, 1997).

Neste trabalho foram utilizadas a correlação entre a razão 4-metildibenzotiofeno/fenantreno *versus* a razão pristano/fitano, e juntas proporcionaram uma maneira conveniente e poderosa para inferir o ambiente deposicional da rocha geradora (Hughes *et al.*, 1995).

Compostos aromáticos são ainda pouco avaliados em estudos geoquímicos de petróleo nas bacias sedimentares brasileiras. Por esta razão, procurando uma melhor compreensão geoquímica, o objetivo deste trabalho é avaliar a origem e maturidade de vinte e seis óleos com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos. Os óleos analisados são provenientes de quatro bacias sedimentares brasileiras, denominadas: BS, CA, JE e SE-AL.

Metodologia

Após a realização da análise do fracionamento por cromatografia líquida, as frações dos hidrocarbonetos aromáticos foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. A análise foi realizada por monitoramento seletivo de íons: m/z 178, 184, 198, 212 e 226. Os resultados das frações dos hidrocarbonetos aromáticos foram também comparados com os resultados previamente avaliados das frações dos hidrocarbonetos saturados (Wiedemann, 2006; Araujo, 2007).

Resultados e Discussão

Um dos critérios para a avaliação da origem da matéria orgânica está baseada na correlação entre Pri/Fit *versus* MDR (razão pristano/fitano *versus* razão 4-metildibenzotiofeno/fenantreno; Hughes *et al.*, 1995), figura 1. As razões Pri/Fit apresentam-se na faixa entre 0,11 e 2,31, sendo as amostras 4BS77 e 1BS95 entre os valores mais baixos e mais altos da bacia SE, respectivamente. O maior valor da razão MDR foi de 0,45 para a amostra 3JE491, bacia JE. Hughes *et al.* (1995) apresentam valores para o parâmetro MDR, ou seja: $MDR < 1$ com Pri/Fit < 1 indicando predominantemente ambiente deposicional lacustre, enquanto $MDR < 1$ com Pri/Fit entre 1 a 3 características de ambiente deposicional marinho. As amostras de óleo deste trabalho são ilustradas na figura 1.

A correlação MDR_{4-1} *versus* TMDbTR (pico 3/5) [razão 4-metildibenzotiofeno/1-metildibenzotiofeno *versus* razão trimetildibenzotiofeno (pico 3/5); Chakhmakhev *et al.*, 1995] foi a correlação que melhor separou as amostras de acordo com os níveis de maturidade, como mostrado na figura 2. Em geral, as amostras da bacia BS, são as que apresentaram maior maturação (SA, 17-226, SB e BS56). Já as amostras da bacia CA foram aquelas que tiveram os menores valores para o parâmetro MDR_{4-1} , indicando menores níveis de maturação do grupo de óleos. Para as amostras da bacia SE, não houve grande variação no grau de evolução térmica entre elas, o que tende a ter uma maturidade intermediária.

Conclusões

Os parâmetros de maturação utilizando o 4- e 1-metildibenzotiofenos e trimetildibenzotiofenos (pico 3/5) foram as que tiveram os melhores resultados, quando analisado as frações dos hidrocarbonetos aromáticos. Por essa correlação, as amostras foram agrupadas por grau de maturidade da seguinte forma: óleos da bacia BS foram mais evoluídas termicamente dentre todos, seguidos pelos óleos das bacias SE-AL, JE, e finalmente óleos da bacia CA. Os resultados também mostraram boa correlação com os parâmetros a partir das frações de C_{29} esteranos dos hidrocarbonetos saturados. Entretanto, para duas das amostras, NAB6 e 4BS44, foram ainda melhores, pois estas puderam ser classificadas quanto à maturação, o que não foi possível através dos parâmetros de maturação dos hidrocarbonetos saturados na qual se encontravam demasiadamente craqueadas. A análise da fração dos hidrocarbonetos aromáticos foi relevante para as amostras em estudo pois permitiu um refino e melhor avaliação da maturação térmica dos mesmos.

Agradecimentos

A Deus, pelo conforto em todos os momentos difíceis. Sua presença foi, e será sempre imprescindível.

À minha mãe e irmãos pelo apoio incondicional, pela motivação e por me incentivar em momentos de angústia.

À Lu pelo apoio, motivação, e por depositar em mim muita perseverança.

Ao Professor Luiz Landau pela dedicação em garantir um curso de destaque, infraestrutura, qualidade e para cada pessoa que compõe sua equipe no Laboratório de Métodos Computacionais em Engenharia (LAMCE).

Terno e grande agradecimento de coração a minha orientadora Débora A. Azevedo pela incondicional dedicação e pelas sinceras e importantes observações, que deram rumo ao trabalho desde os primeiros passos.

A ANP/PRH02 pelo apoio financeiro indispensável à realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

Araujo, F.C. 2007. Caracterização Geoquímica de Óleos das Bacias Camamu-Almada e Jequitinhonha, Bahia. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Chakhmakhchev, A.; Suzuki, M., 1995. Aromatic sulfur compounds as maturity indicators for petroleum from the Buzuluk depression, Russia. *Organic Geochemistry* 23, 617-625.

Chakhmakhchev, A., Suzuki, M., Takayama, K., 1997. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments. *Organic Geochemistry* 6, 483-490.

Gonçalves, F.T.T., Bedregal, R.P., Coutinho, L.F.C., Mello, M.R., 2000. Petroleum system of the Camamu-Almada basin: a quantitative modeling approach, In: Mello, M.R. and Katz, B.J. (Eds.). *Petroleum Systems of South Atlantic Margins*, AAPG Memoir 73, pp. 257-271.

Hughes, W.B., Holba, A.G. and Dzou, L.I.P., 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3581-3598.

Peters, K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J.M., 2005. *The Biomarker Guide: Biomarker and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*. 2 ed. v. 2, Cambridge University.

Wiedemann, L.S.M. 2006. Caracterização geoquímica de óleos de bacia sedimentar brasileira. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

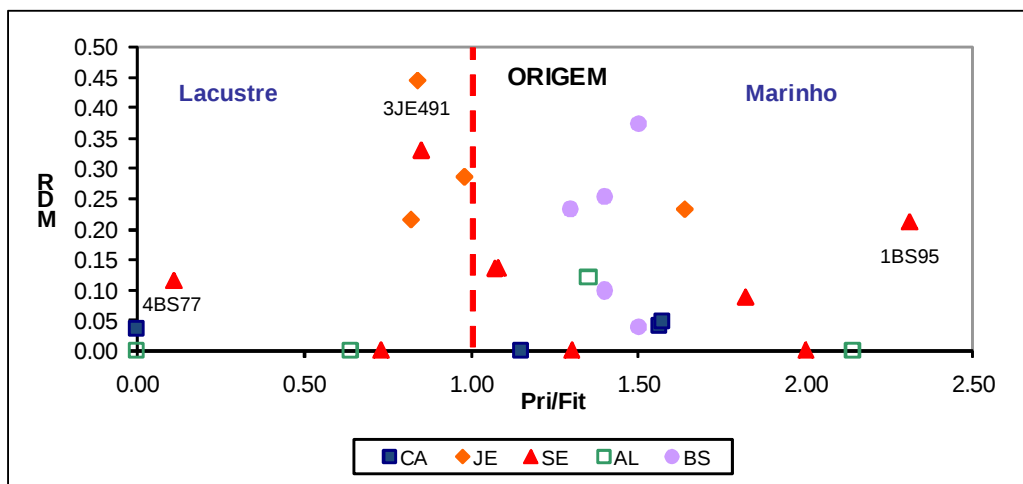


Figura 1: Correlação entre Pri/Fit versus MDR (4-metildibenzotiofeno/fenantreno).

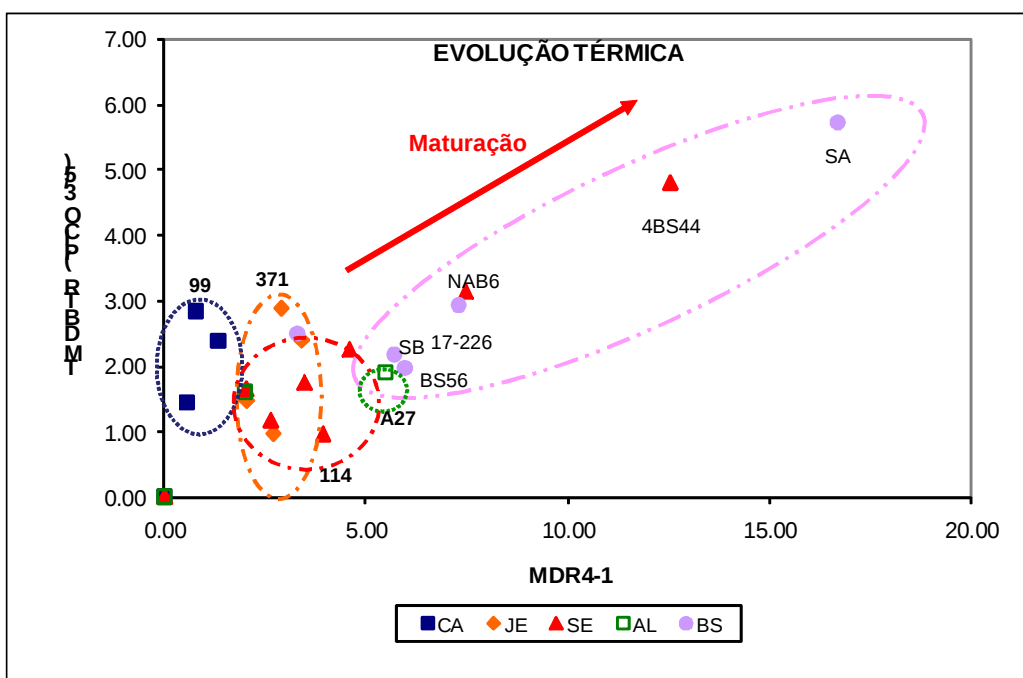


Figura 2: Correlação entre 4-metildibenzotiofeno/1-metildibenzotiofeno versus trimetildibenzotiofenos (pico 3/5).