

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Diamantóides como ferramenta na avaliação da maturação térmica de óleos

AUTORES:

Bruno Caldas, Ana Maria Celestino Hovell, Débora de Almeida Azevedo

INSTITUIÇÃO:

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (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.

Diamantóides como ferramenta na avaliação da maturação térmica de óleos

Abstract

Diamondoids are compounds commonly found in oils. Highly stable, they are more resistant to thermal evolution and the extent of secondary cracking of light oils and condensates and in the identification of mixtures of oils from distinct migration pulses. Sixteen samples of oils from Sergipe/Alagoas sedimentary basins of Brazilian continental margin were selected and studied on diamondoids and biomarkers. The oil samples were analysed by gas chromatography coupled to mass spectrometry and analysis of hierarchical group (Cluster) aiming to correlate biomarker and diamondoid parameters. The combination of diamondoid data with biomarker parameters also allowed to rank the oils from one of the sixteen oils (SES45) as the most mature, other two oils (SES14 and ALS27) were classified as medium level of maturity and one oil (CAP1) showed a lower degree of maturation.

Introdução

Os diamantóides ocorrem naturalmente no petróleo e se destacam pela alta resistência ao craqueamento térmico e a biodegradação. Esses hidrocarbonetos policíclicos saturados apresentam estrutura molecular semelhante ao diamante (WINGERT, 1992; LIN e WILK, 1995). Já os biomarcadores são hidrocarbonetos que sofreram pouca ou até mesmo nenhuma alteração em relação às estruturas dos seus precursores biológicos presentes nos organismos vivos que lhes deram origem. Essa característica pode ser usada como ferramenta na avaliação de origem, maturidade térmica e biodegradação de óleos devido às variações de suas concentrações (KILLOPS e KILLOPS, 2005; PETERS et al., 2005). Objetiva-se estudar a distribuição de diamantóides e biomarcadores de amostras de óleos oriundos de uma mesma bacia sedimentar brasileira. As análises integradas de diamantóides e biomarcadores e o seu tratamento estatístico por agrupamento hierárquico (*Cluster*) podem auxiliar no entendimento da dinâmica dos processos de geração, migração e acumulação de hidrocarbonetos em uma bacia sedimentar. Esse conhecimento permite uma avaliação mais acurada do risco exploratório, evitando perdas e conseqüentemente diminuindo custos.

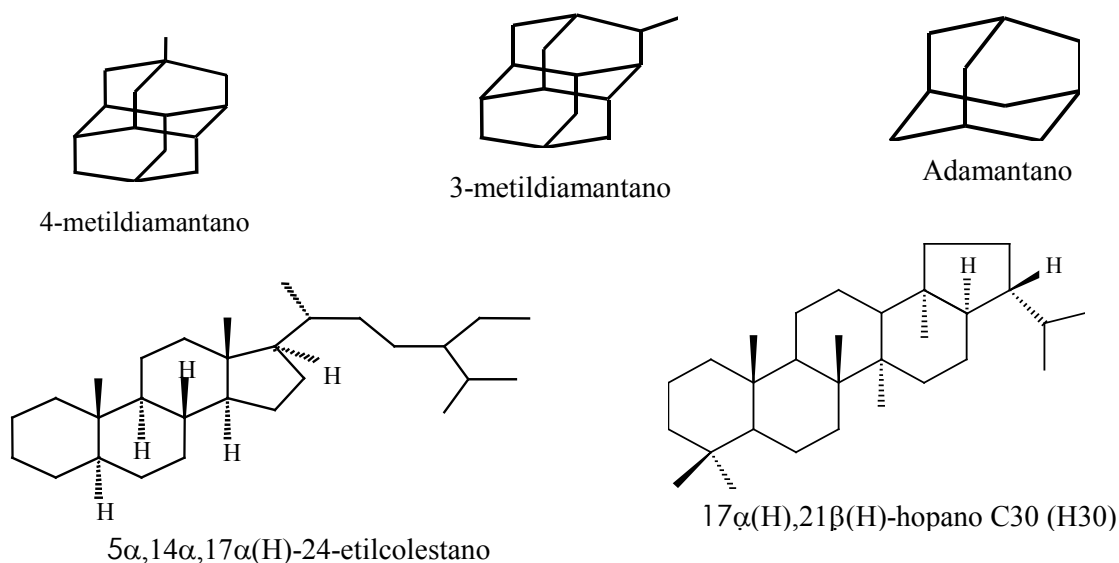


Figura 1: Estruturas químicas de alguns compostos selecionados.

Metodologia

Descrição geológica da Bacia de Sergipe/ Alagoas

Foi realizado o estudo da distribuição de diamantóides e biomarcadores de amostras de óleos oriundos da bacia sedimentar de Sergipe/Alagoas. Esta bacia situa-se na margem continental do nordeste brasileiro, cobrindo cerca de 35.000 Km², dos quais dois terços estão em sua porção marítima. Os primeiros trabalhos exploratórios desta bacia datam da década de 40. Desde então os domínios de terra e de águas rasas dela constituem província petrolífera em avançado estágio exploratório. A reserva atual da bacia inclui 40 milhões de m³ de óleo e 11,5 bilhões de m³ de gás de acordo com dados da ANP, 2001 (BIZZI et al., 2003).

Seleção das amostras

Foram obtidas 16 amostras de óleo da bacia sedimentar de Sergipe /Alagoas da margem continental brasileira. As amostras ALS27, ALS3, ALS8 e RR1 estão localizadas em Alagoas e as amostras CAPI, NAB6, SES14, SES107, SES83, SES108, 6PDM, 4RB19, SES45, 4SES12, 7D14 e 7CB28 estão localizadas em Sergipe.

Separação das amostras

Os óleos crus foram fracionados utilizando-se a técnica de cromatografia em coluna de sílica gel. Aproximadamente, 100 mg de óleo bruto foram pesados e dissolvidos em 5 mL de hexano e acrescentou-se 0,5 mL da mistura de padrões (32,2 ng/μl de n-Dodecano-D₂₆, 32,8 ng/μl de n-Hexadecano-D₃₄, 20,4 ng/μl de n-Dodecano-D₂₆) preparadas previamente. A solução foi adicionada no topo da coluna cromatográfica contendo 2,5 g de sílica gel ativada e foi eluída com hexano (JESUINO, 2005). A fração de hidrocarbonetos saturados (1ª fração) foi eluída com 5 mL de hexano foi recolhida em frascos de 2 mL, totalizando um volume final de aproximadamente 1,5 mL e logo em seguida analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para a detecção dos diamantóides e biomarcadores (JESUINO, 2005).

Condições Cromatográficas

As frações de hidrocarbonetos saturados foram analisadas utilizando um instrumento Agilent Technologies 6890N acoplado a um detector seletivo de massas Agilent Technologies 5973. Foi utilizado para estas programações uma mesma coluna capilar de sílica fundida recoberta com DB-5 (J and W Scientific, 30m x 0,25mm d.i., 0,25μm de espessura de filme). As condições cromatográficas utilizadas para os diamantóides foram temperatura 40°C a 180°C com taxa de aquecimento 3°C min⁻¹, de 180°C a 310°C com aquecimento de 6°C min⁻¹ e isoterma de 310°C durante 10 minutos. Foi realizado uma análise por monitoramento seletivo de íons (MSI), selecionando os seguintes íons: *m/z* 135, 136, 149, 163, 177 (adamantanos); *m/z* 187, 188, 201, 215 (diamantanos) e *m/z* 66 para os padrões internos (n-alcanos perdeuterados). Já para os biomarcadores as condições cromatográficas utilizadas para as análises foram: temperatura 70°C a 170°C com taxa de aquecimento 20°C min⁻¹, de 170°C a 310°C com aquecimento de 2°C min⁻¹ e isoterma de 310°C durante 10 minutos. Foi realizado uma análise por monitoramento seletivo de íons, selecionando os seguintes íons: *m/z* 217, 218, 177 e 259 para os esteranos, *m/z* 191 para terpanos e *m/z* 66 para os padrões internos (n-alcanos perdeuterados). Foi realizada injeção automática de 2 μL da amostra, com divisão de fluxo de 5:1 e o uso hélio como gás carreador, a um fluxo constante de 1,3ml/min para ambas análises.

Quantificação de diamantóides e biomarcadores

Foi realizado através da correlação direta com os padrões deuterados, onde a concentração do padrão foi obtida em relação à massa do óleo determinada antes do procedimento analítico (massa padrão interno / massa do óleo; ng/mg) (PETERS et al., 2005).

Análise estatística multivariada

A técnica de agrupamento hierárquico (cluster) interliga as amostras por suas associações, produzindo um dendograma onde as amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si. A suposição básica de sua interpretação é que quanto menor a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras. Os dendogramas são especialmente úteis na visualização de semelhanças entre amostras ou objetos representados por pontos no espaço (Neto, J. M. M.; 1998 e CORREIA, P.R.M.; 2007). O programa de computador utilizado para realizar esta análise estatística foi o 'UNSCRAMBLER' da empresa CAMO A/S (version 8.0), utilizou-se uma normalização das áreas de cada composto (biomarcadores terpanos e esteranos, e os diamantóides (Adamantanos e diamantanos).

Resultados e Discussão

Foi possível identificar os compostos referentes a cada família de biomarcadores e diamantóides comparando os cromatogramas obtidos por CG/EM no modo de MSI com dados na literatura (TAMANQUEIRA, 2006; AZEVEDO et al., 2008; PETERS et al., 2005), tempo de retenção relativo, ordem de eluição dos compostos e espectros de massas.

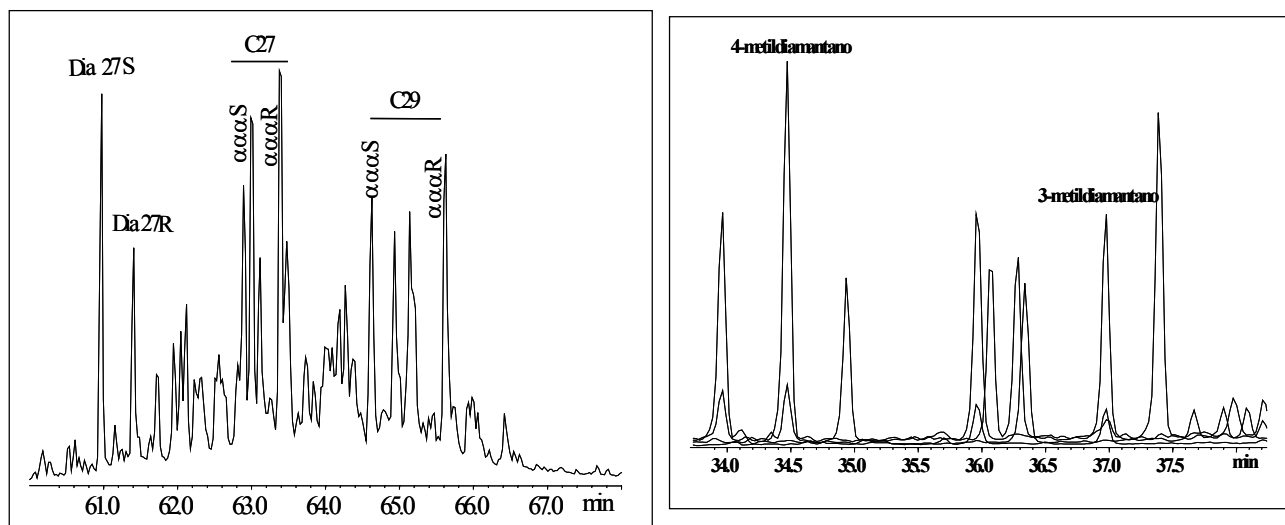


Figura 2: Exemplos de cromatogramas de massas dos biomarcadores (esteranos) e diamantóides (diamantanos) da amostra SES83, respectivamente.

Após a obtenção destes cromatogramas foi possível quantificar os biomarcadores terpanos (terpanos tricíclicos e hopanos), esteranos e os diamantóides. As áreas dos picos cromatográficos dos biomarcadores foram integradas e razões de maturação de biomarcadores tais como a de isomerização $C29\alpha\alpha\alpha\ 20S / (20S+20R)$ e $C29\beta\beta / (\beta\beta+\alpha\alpha)$ foram obtidas (PETERS et al., 2005). Foi realizado uma correlação entre estas razões de isomerização (figura 2) buscando uma interpretação da maturação destes óleos. Entretanto, a diferenciação dos diferentes graus de maturação só pelas correlações entre biomarcadores não é clara, já que algumas amostras encontram-se na faixa de equilíbrio da razão $C29\alpha\alpha\alpha\ 20S / (20S+20R)$ e não alcançaram a faixa da razão $C29\beta\beta / (\beta\beta+\alpha\alpha)$; e outras amostras não alcançaram nenhuma faixa de equilíbrio destas razões.

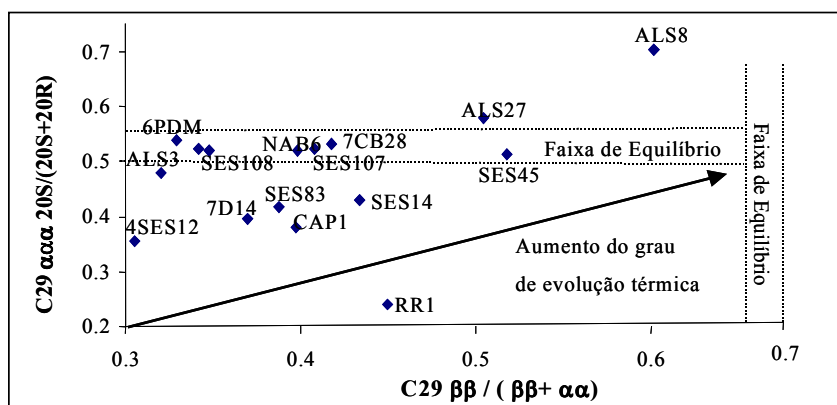


Figura 3: A correlação dos parâmetros de maturação $C29\alpha\alpha\ 20S / (20S + 20R)$ e $C29\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$.

Por outro lado, DAHL *et al.* (1999) propuseram que a correlação entre biomarcadores e diamantóides poderia ser usada para avaliar a maturação térmica. Eles demonstraram que a abundância relativa dos diamantóides no petróleo pode ser usada com sucesso na avaliação da maturação de oleos com graus mais acentuados de evolução térmica. A resistência à estabilidade térmica dos diamantóides leva a um conseqüente aumento da sua concentração durante o craqueamento do óleo, enquanto a concentração dos biomarcadores que são menos resistentes a essas condições diminui. Com o aumento da evolução térmica os biomarcadores são degradados, este fato pode ser observado pela diminuição da concentração do estigmastano ($5\alpha, 14\alpha, 17\alpha(H)$ -24-etil-colestan-20 R). Por outro lado, ocorre um enriquecimento da concentração de diamantóides, neste caso foi usado o somatório do 3-metildiamantano e 4-metildiamantano. Ao analisar a figura 3 observa-se que as 16 amostras formaram 4 grupos totalmente distintos quanto aos graus de maturação e craqueamento. A amostra SES45 é matura e possui alto nível de craqueamento; as amostras SES14 e ALS27 são maduras e possuem um nível médio de craqueamento; a amostra CAP1 é pouco madura e praticamente não craqueada; já as demais amostras são maduras e apresentam um ligeiro nível de craqueamento.

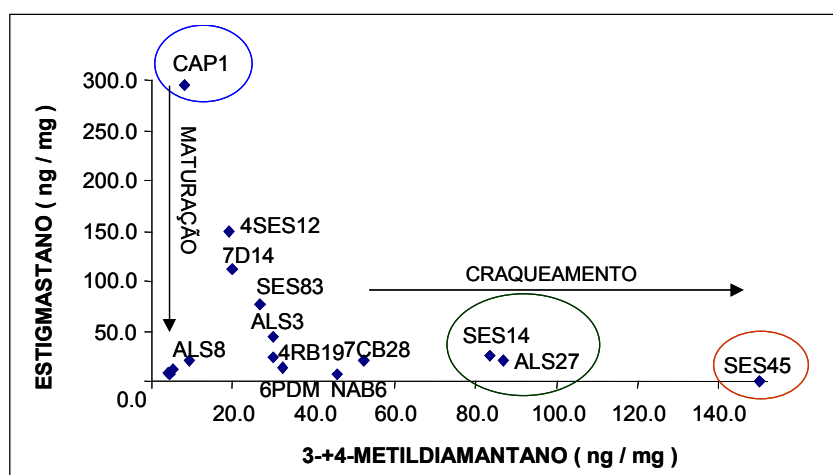


Figura 4: Correlação de maturação entre o biomarcador Estigmastano (ng/mg) e o somatório dos diamantóides 3+4-metildiamantanos (ng/mg).

- Análise multivariada por agrupamento hierárquico de dados (Cluster)

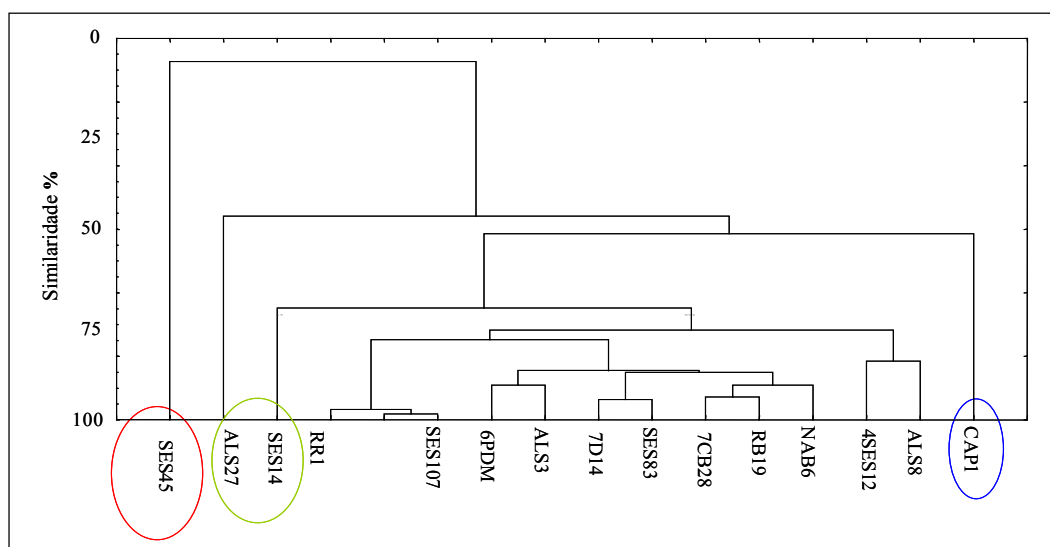


Figura 5: Dendrograma da análise por agrupamento hierárquico (Cluster) usando Distâncias Euclidianas.

A análise de Cluster apresentada na figura 3, mostra que houve uma divisão das 16 amostras de óleos analisadas em dois grupos distintos. A amostra SES45 forma um grupo com características diferentes do outro grupo constituído das demais amostras. Este resultado enfatiza os resultados das correlações diamantóides versus biomarcadores apresentados anteriormente, entre o biomarcador Estigmastano (ng/mg) e o somatório dos diamantóides 3-+4-metildiamantanos (ng/mg) (Figura 2) que mostra a amostra SES45 como madura e com alto nível de craqueamento.

Esta análise permite a obtenção de mais duas informações que vão de encontro com as conclusões obtidas na correlação entre biomarcador Estigmastano (ng/mg) e o somatório dos diamantóides 3-+4-metildiamantanos (ng/mg). A primeira é que a amostra CAP1 ficou no lado oposto da amostra SES45, possuindo características contrárias a da SES45, ou seja, pode-se dizer que ela é a amostra menos madura e craqueada. Já as amostras ALS27 e SES14 ficaram mais perto do outro grupo (amostra SES45) dentre todas as outras do seu grupo, pode-se dizer que estas amostras apresentam graus de maturação e craqueamento mais próximos da amostra SES45.

Conclusões

Foram analisadas 16 amostras de óleos advindas de diferentes localizações da Bacia de Sergipe / Alagoas, visando estabelecer suas origens, graus de maturação e seus níveis de craqueamento. A metodologia de separação, identificação, caracterização e quantificação de diamantóides e biomarcadores destes óleos foram realizados baseando-se em trabalhos da literatura como PETERS et al., 2005, TAMANQUEIRA, 2006 e AZEVEDO et al., 2008. O uso dos parâmetros de biomarcadores na avaliação do grau de maturação revelou-se limitado para avaliação destas amostras, já que elas ficaram dentro do limite de estabilização da maioria dos parâmetros de esteranos e hopanos. Algumas amostras ultrapassaram este limite e, portanto, não podem ser devidamente caracterizadas quanto ao nível de maturação por estas ferramentas, uma vez que estes compostos já não refletem a maturação real do óleo.

Por outro lado, a utilização das correlações entre diamantóides e biomarcadores permitiu a obtenção de resultados mais consistentes. Por exemplo, a utilização do diagrama proposto por DAHL

et al. (1999) permitiu reconhecer a existência de diferentes graus de evolução térmica. Os resultados indicaram que a amostra SES45 apresentou o mais alto grau maturação e craqueamento; as amostras SES14 e ALS27 são maduras e estão no meio da janela de craqueamento; a amostra CAP1 apresentou baixa evolução térmica, sendo considerados mais imaturas das amostras estudadas e as demais amostras encontram-se maduras e pouco craqueadas. A análise quimiométrica por Cluster revelou um resultado muito parecido como o descrito pelas correlações entre diamantóides e biomarcadores (por exemplo, o gráfico proposto por DAHL *et al.* 1999).

Por fim, o estudo destes óleos mostrou que embora sejam de uma mesma Bacia sedimentar, apresentam grau de maturação diferente, isto é, sofreram aquecimento diferenciado no processo de geração. Portanto, o uso integrado das análises de diamantóides e biomarcadores pode ser usado de forma satisfatória pela indústria petrolífera brasileira na avaliação mais refinada da maturidade térmica de óleos.

Agradecimentos

A Agência Nacional do Petróleo , Gás Natural e Biocombustíveis (ANP/PRH01) pela bolsa concedida e pelo financiamento à pesquisa.

Referências Bibliográficas

- Azevedo, D.A., Tamanqueira, J.B., Dias, J.C.M., Carmo, A.P.B., Landau, L., Gonçalves, F.T.T., 2008. Multivariate statistical analysis of diamondoid and biomarker data in selected oil samples from Brazilian basins. *Fuel* 87, 2122-2130.
- Bizzi, A.L., Schobbenhaus, C., Vidotti, M.B., Gonçalves, H.J., 2003. Geologia, Tectônica e Recursos minerais do Brasil. Serviço Geológico do Brasil (CPRM), Livro disponível em formato pdf no site : <http://www.cprm.gov.br/> .
- Correia, M.R.P., Ferreira, C.M.M., 2007. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamentos de dados analíticos. *Química Nova* 30 (2), 481-487.
- Chen, J., Fu, J., Sheng, G., Liu, D., Zhang, J., 1996. Diamondoid hydrocarbon ratios: novel maturity indices for highly mature crude oils. *Organic Geochemistry* 25, 179–190.
- Dahl, J.E., Moldowan, J.M., Peters, K.E., Claypool, G.E., Rooney, M.A., Michael, G.E., Mello, M.R., Kohnen, M.L., 1999. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking. *Nature* 399, 54-56.
- Dahl, J.E., Liu, S.G., Carlson, R.M.K., 2003. Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules. *Science* 299, 96-99.
- Freitas, L.C.S., Cerqueira, J.R., Barbanti, S.M., 2000. Diamondoids as indicators of oil cracking in the Jurua sub-basin, Solimões basin, northern Brazil. In: 7th Latin American congress on organic geochemistry. Foz do Iguaçu, Brasil, p. 33-34.
- Grice, K., Alexander, R., Kagi, R.I., 2000. Diamondoid hydrocarbon ratios as indicators of biodegradation in Australian crude oils. *Organic Geochemistry* 31, 67–73.
- Jesuino, L.S., 2005. Aplicação dos diamantóides na avaliação geoquímica de óleos em bacias sedimentares brasileiras. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- Killops, S.D., Killops, V.J., 2005. Introduction to organic geochemistry. 2nd Edition, Blackwell Publishing Ltd, 2005.
- Lin, R., Wilk, Z.A., 1995. Natural occurrence of tetramantane (C₂₂H₂₈), pentamantane (C₂₆H₃₂), and hexamantane (C₃₀H₃₆) in deep petroleum reservoir. Fuel 74, 1512–1521.
- Mello, M.R., Telnaes, N., Gaglianone, P.C., Chicarelli, M.I., Brassel, S.C., Maxwell, J.R., 1988. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. Organic Geochemistry 13, 31– 45.
- Neto, M.M.J., Moita, C.G., 1998. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. Química Nova 21 (4), 467-469.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersey, Prentice Hall, Inc.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. The biomarker guide: biomarkers and isotopes in the environment and human history. vol.1 and 2, Cambridge, University Press.
- Peters, K.E., Clutson, M.J., Robertson, G., 1999. Mixed marine and lacustrine input to an oil-cemented sandstone Breccia from Brora, Scotland. Organic Geochemistry 30, 237- 248.
- Tamanqueira, J.B., 2006. Caracterização de diamantóides em amostras de bacias sedimentares brasileiras. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence. 2 ed. Berlin, Springer-Verlag.