

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Aplicação da micropirólise rápida na avaliação geoquímica orgânica da bacia sedimentar de Sergipe-Alagoas

AUTORES:

Samia T. Andrade Maciel; Alberto Wisniewski Jr.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Sergipe – UFS

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6ºPDPETRO.

Aplicação da micropirólise rápida na avaliação geoquímica orgânica da bacia sedimentar de Sergipe - Alagoas

Abstract

The sedimentary basin of the Sergipe-Alagoas has been well explored regarding to the study of its geological formation. However, their geochemical characterization can be better evaluated by analysis of the pyrolyzate, obtained by the crude oil microscale flash pyrolysis process associated with gas chromatography coupled with mass spectrometer (GC-MS). In this study was possible develop and optimize a off-line microscale pyrolysis system in laboratory and establish the necessary temperature (between 500-510°C) for the crude oil pyrolysis. A crude oil sample CP140 was characterized by selective ion monitoring (SIM) by the ions with respect mass/charge (m/z) relation: 177, 191, 217, 231 and 259, according to the following biomarkers: hopanes, terpanes (tricyclic, tetracyclic and pentacyclic), steranes, 4-methyl sterane, diasterano.

Introdução

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, que pode incluir compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos (Speight, 2002). É uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água com odor característico e cor variável (Araujo, 2007; Regato, 2008). O petróleo tem origem a partir da matéria orgânica depositada nas baías sedimentares. A avaliação geoquímica do petróleo possui um papel importante, que auxiliam a compreensão do desenvolvimento dos processos e a solução de problemas relacionados a exploração (Peters e Fowler, 2002).

Neste contexto, a identificação de biomarcadores ou marcadores biológicos, conhecidos como compostos orgânicos que ocorrem como misturas complexas em petróleo, extratos de rochas ou sedimentos, cujas estruturas moleculares apresentam uma estrutura inequívoca com compostos naturais presentes em organismos vivos (Wiedemann, 2006), apresentam uma relação precursor/produto, que pode fornecer informações a cerca da origem, da evolução térmica e do histórico de migração do petróleo (Peters e Moldowan, 1993).

Os biomarcadores estão divididos em classes, correlacionadas a estrutura dos materiais de origem. Alguns dos mais estudados são: n-alcenos, isoprenóides, esteranos, terpanos e hopanos (Bordanave, 1993; Killops e Killops, 2004).

Diversos estudos buscam diferentes possibilidades para a avaliação geoquímica de reservas de petróleo. A avaliação da bacia Sergipe-Alagoas, através de ácidos carboxílicos, ácidos esteróicos e ácidos hopanóicos reforçam a idéia que biomarcadores ácidos contem alguns detalhes sobre o processo de diagênese e precursores que nem sempre podem ser obtidos através das frações neutras (Rodrigues *et al.*, 2000). O óleo desta mesma bacia também foi estudado no que diz respeito a identificação da presença de biomarcadores neutros como n-alcenos e isoprenóides, esteranos, terpanos tricíclicos e pentacíclicos (Rocha *et al.*, 2007; Santos *et al.*, 2007).

Em função da complexidade da composição de óleos e querogênios, a pirólise analítica apresenta-se como uma alternativa simples e rápida para a caracterização de amostras geoquímicas (Silvério e Barbosa, 2008).

Sistemas de pirólise analítica *off-line* tem demonstrado uma ampla gama de aplicações, como por exemplo, na determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) em xisto (Fabbri e Vassura, 2006). Com base nesta técnica e nas possibilidades de aplicações, como no reportado por Pan *et al.* (2009), no estudo da pirólise de querogênio em sistema fechado, sob diferentes condições, das quais possibilitaram determinar que condições influenciam diretamente na maturação da matéria orgânica e que se propõe o estudo geoquímico orgânico da bacia sedimentar Sergipe – Alagoas.

Metodologia

Baseado nos trabalhos desenvolvidos anteriormente em escala piloto, acerca de pirólise de biomassa, na obtenção e caracterização química de misturas de hidrocarbonetos como biocombustíveis e que se vislumbrou a redução para escala de bancada, para um sistema rápido e de baixo custo, para a aplicação na caracterização de matéria orgânica em função da composição de seu pirolisato (Wiggers *et al.*, 2009a; Wiggers *et al.*, 2009b; Wisniewski Jr *et al.*, 2009). O trabalho foi dividido em duas etapas:

A primeira consistiu no desenvolvimento do sistema *off-line* de micropirólise rápida, confeccionado em laboratório, através da utilização de um tubo de vidro borosilicato (100 mm X 4 mm), o qual foi enrolado uma resistência de Níquel-Cromo com capacidade para atingir 500 °C em frações de segundo, que foi determinada através da potência e tensão aplicada. Uma das extremidades do tubo é acoplada a uma linha de nitrogênio, com fluxo constante de 1,5 mL min⁻¹, e na outra extremidade foi acoplado um cartucho contendo material adsorvente, funcionando como *trap* para o pirolisato.

Na segunda etapa, verificou-se a aplicabilidade do sistema *off-line* para a micropirólise. Com o sistema operando, foi depositado 10 mg de petróleo em um pedaço de lã de vidro e a mesma foi transferida para o interior do tubo de vidro no início da secção da resistência. O sistema de nitrogênio foi acionado para a purga do sistema. O tubo contendo material adsorvente, previamente ativado foi acoplado na outra extremidade e o sistema de resistência foi acionado durante um período de 30 segundos. Os ensaios iniciais foram realizados empregando-se carvão ativo como material adsorvente, previamente ativado em mufla a temperatura de 250 °C. Após os ensaios de micropirólise, os compostos retidos no adsorvente foram eluidos com solvente 0,8 mL de diclorometano (DCM) e submetidos a análise por CG-EM.

As condições cromatográficas foram estabelecidas e estão descritas na tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros cromatográficos do cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas da marca Shimadzu, modelo QP5050A

1. Coluna	DB - 5MS (5% difenil, 95% dimetil polisiloxano) com 30 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm
2. Programação da Rampa	60 °C (3,0 min); 7 °C até 310 °C (14,0 min)
3. Temperatura do Injetor	250 °C
4. Modo de Operação	Splitless/Split (1:50) – 1,0 min
5. Gás de arraste	Hélio (99,999% de pureza)
6. Fluxo do gás de arraste	1,20 mL.min ⁻¹ (71,8 kPa)
7. Modo de Ionização	Ionização por elétrons a 70 eV, MSI
8. Temperatura da Interface	300 °C
9. Volume de injeção	1 µL
10. Tempo de Análise	52,71 min

Resultados e Discussão

O estudo do perfil geoquímico orgânico da bacia sedimentar Sergipe – Alagoas iniciou-se através da construção do sistema de micropirólise. Inicialmente, dois tubos de vidro, um para a percolação da amostra e o outro para suporte do termopar (tipo K) foram envolvidos com uma resistência elétrica de 8 Ω . Em seguida, foi necessário a confecção de um controlador de voltagem (*dímer*), para regular a tensão variável entre 0 e 110 V, que suportasse altas correntes, já que os equipamentos comerciais de baixo custo possuem esta limitação. O sistema todo foi então envolto em duas frações de argila, de forma sobreposta, para isolar termicamente o sistema de micropirólise *off-line*, empregando também lã de vidro nas cavidades e extremidades, evitando ao máximo a troca de calor com o ambiente.

A temperatura foi monitorada através de um conjunto composto por multímetro e um termopar (tipo K), dispositivo elétrico com larga aplicação para medição de temperatura através da diferença de voltagem entre duas placas metálicas. Assim, conseguiu-se manter uma temperatura estável de 500 °C durante os 30 segundos necessários para micropirólise. Uma quantidade de lã de vidro (silanizada) foi adicionada ao tubo de modo a envolver o carvão ativo, adsorvente apolar que reteve o petróleo durante a micropirólise. Em seguida pesou-se a amostra de petróleo e a mesma foi depositada para um pedaço de lã de vidro e transferida para o interior do tubo de vidro no início da secção da resistência. Logo após, acionou-se a purga de nitrogênio durante 30 s e iniciou-se o processo de pirólise num tempo estipulado de 3 min.

Ao fim da pirólise, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente com um *cooler* adaptado. O pirolisato foi então eluído com diclorometano em volume proporcional a massa inicial pesada de petróleo, numa proporção de 10 mg de petróleo para 0,8 mL de diclorometano. Vale ressaltar que este procedimento é realizado com a utilização de leve fluxo de nitrogênio (1,5 mL min⁻¹) para que se tenha a total ausência do oxigênio, pois a sua presença acarretaria em uma reação de combustão, reação que prejudicaria a pirólise. A micropirólise foi avaliada e otimizada através dos resultados obtidos pela cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC–EM).

A amostra de petróleo CP140, coletada da região em estudo, foi submetida a micropirólise onde foi avaliada a presença de biomarcadores realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas no modo de monitoramento seletivo de íons (MSI). Foram monitorados os íons com relação *m/z*: 177, 191, 217, 231 e 259. Em função de serem os íons característicos para a identificação dos seguintes classes de biomarcadores: hopano, terpanos (tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos), esterano, 4-metil-esterano, diasterano.

Os picos referente as moléculas de biomarcadores presentes no fragmentograma do óleo CP140 foram identificados através do tempo de retenção no modo MSI. Os mesmos picos foram encontrados no fragmentograma do pirolisato desta mesma amostra. Como ambas as soluções das amostras, do petróleo bruto e de seu pirolisato, foram preparadas nas mesmas proporções, foi possível realizar a comparação entre as áreas dos picos referentes aos biomarcadores em ambas as amostras, podendo assim observar o aumento ou diminuição deste biomarcadores após a pirólise.

Tabela 2 – Correlação dos biomarcadores no pirolisato x óleo cru.

Tempo de Retenção	Área - Óleo CP140	Área - Pirolisato	Presença de biomarcadores no pirolisato em relação ao petróleo cru (%)	Íons <i>m/z</i>
13.21	16488	46347	281,10	177

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

13.99	7716	22442	290,85	177
14.09	5115	14439	282,29	177
14.47	16411	47368	288,64	177
14.59	19199	55559	289,38	177
18.78	8129	22217	273,31	191
20.29	34378	25225	73,38	177
25.71	41067	13171	32,07	191
26.08	36053	9627	26,70	191
27.75	16883	15057	89,18	191
28.42	14637	11721	80,08	191
28.96	18338	57679	314,53	191
30.34	11596	18662	160,93	259
31.33	30636	70989	231,72	191
32.00	14931	47073	315,27	191
33.40	6841	26403	385,95	191
34.37	3296	13669	414,71	191
34.46	6995	27380	391,42	191
35.53	15248	46491	304,90	191
35.88	10158	29567	291,07	191
37.24	7908	13855	175,20	191
37.32	13188	41418	314,06	191
37.71	13994	54734	391,12	191
38.56	5348	21498	401,98	191
38.64	12345	27985	226,69	191
39.54	12829	22923	178,68	191
39.96	31262	103229	330,21	191
40.96	24560	106614	434,10	191
42.27	4328	20163	465,87	191
42.84	11117	30252	272,12	191

Com base nos resultados da tabela apresentada acima, foi observado que a amostra de petróleo CP140 é constituída em grande parte por biomarcadores do tipo terpano tricíclicos e tetracíclicos e em menor proporção por hopanos. A relação percentual entre a área do pirolisato e a área do óleo apresentou, em sua maioria, um aumento de 160 %, ou seja, houve uma maior concentração dos biomarcadores após a pirólise, pois as macromoléculas do petróleo se quebraram liberando moléculas menores.

Conclusões

Conseguiu-se desenvolver e otimizar um sistema off-line de micropirólise rápida em laboratório e estabelecer uma temperatura entre 500 – 510 °C durante 30 s para a pirólise do petróleo, que permitiu a identificação de biomarcadores que apresentam fragmentos com razão carga/massa 191, cujo fragmento corresponde a classe dos terpanos. Foi obtida uma relação percentual entre área do pirolisato e a área do óleo com um aumento de 160%.

Futuramente serão realizados testes como: micropirólise rápida em sistema fechado, trap combinado de sílica/carvão ativo, utilização catalisadores verificando sua influência no perfil químico do pirolisato. Será avaliada a composição química do pirolisato e sua relação com a geoquímica orgânica da bacia Sergipe-Alagoas.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa PIBIC concedida.

Referências Bibliográficas

ARAUJO, F. C. **Caracterização geoquímica de óleos das bacias Camamu-Almada e Jequitinhonha, Bahia.** Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2007.

BORDENAVE, M.L. **Applied petroleum geochemistry.** Editions Technip, Paris, 524 p., 1993.

CARMO, A.M., STANKIEWICZ, B.A., MASTALERZ, M., PRATT, L.M. *Factors controlling the abundance of organic sulfur in flash-pyrolyzates of Upper Cretaceous kerogens from Sergipe Basin, Brazil.* **Organic Geochemistry**, 26, 587-603, 1997.

FABBRI, D., VASSURA, I. *Evaluating emission levels of polycyclic aromatic hydrocarbons from organic materials by analytical pyrolysis.* **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 75, 150-158, 2006.

GONZÁLES-VILA, F.J., AMBLÈS, A., del RIO, J.C., GRASSET, L. *Characterisation and differentiation of kerogens by pyrolytic and chemical degradation techniques.* **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 58-59, 315-328, 2001.

KILLOPS, S.D., KILLOPS, V.J. **An Introduction to Organic Geochemistry**, 2ª Edição, Blackwell Publishing Ltd, United Kingdom, 393 p., 2005.

LOVE, D.G.; SONIBARE, O.O.; SNAPE, C.E.; MEREDITH, W.; UGUNA, C. *Geochemical characterisation of heavily biodegraded tar sand bitumens by catalytic hydropyrolysis.* **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 86, 135-140, 2009.

PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M. **The Biomarker Guide. A Interpreting Molecular Fossil in Petroleum and Ancient Sediments.** Prentice-Hall, Inc. New Jersey, EUA, 363 p., 1993.

PETERS, K.E., FOWLER, M.G. *Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management.* **Organic Geochemistry**, 33, 5-36, 2002.

REGATO, S. B. **Caracterização geoquímica de óleos selecionados da bacia Sergipe-Alagoas.** UFRJ, COPPE, 2008.

ROCHA, T.A., SANTOS, L.A.S., DE LIMA, S.G., FILHO, M.G.R., BATISTA, N.C., LOPES, J.A.D., NETO, J.M.M., REIS, F.A.M. *Caracterização de Biomarcadores neutros em óleos da bacia petrolífera SERGIPE – ALAGOAS. XLVII Congresso Brasileiro de Química*, Rio Grande do Norte, Brasil, 2007.

RODRIGUES, D.C., KOIKE, L., REIS, F. de A.M., ALVES, H.P., CHANG, H.K., TRINDADE, L.A., MARSAIOLI, A.J. *Carboxylic acids of a marine evaporitic oils from Sergipe – Alagoas Basin, Brazil*. **Organic Geochemistry**, 31, 1209-1222, 2000.

SANTOS, L.A.S., ROCHA, T.A., DE LIMA, S.G., MAGALHÃES, J.L., BATISTA, N.C., LOPES, J.A.D., REIS, F.A.M. *Síntese e identificação de Biomarcadores esterânicos em petróleos da bacia SERGIPE-ALAGOAS*. **XLVII Congresso Brasileiro de Química**, Rio Grande do Norte, Brasil, 2007.

SILVÉRIO, F.O., BARBOSA, L.C.A., PILÓ-VELOSO, D. *A pirólise como técnica analítica*. **Química Nova**, 31, 1543-1552, 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN; T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836p.

SNAPE, C.E., MEREDITH, W., RUSSELL, C.A., COOPER, M., LOVE, G.D., FABBRI, D. *The potential of HYPY-GC-MS for fingerprinting petroleum source rocks and coals*. **Fuel Chemistry Division Preprints**, 48(1), 16, 2003.

SPEIGHT, J.G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. John Wiley & Sons, United State, 461 p., 2002.

STOTT, A.W., ABBOTT, G.D. *Rapid quantification of biomarkers during kerogen microscale pyrolysis*. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 31, 227-237, 1995.

WIEDEMANN, L. S. M. **Caracterização geoquímica de óleos da bacia sedimentar brasileira**. UFRJ, COPPE, 2006.

WIGGERS, V. R. ; WISNIEWSKI, A. JR. ; MADUREIRA, L. A. S. ; BARROS, A. A. C. ; MEIER, H. F. . Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant. **Fuel**, 88, 2135-2141, 2009a.

WIGGERS, V. R. ; MEIER, H. F. ; WISNIEWSKI JR, A ; BARROS, A. A. C. ; MACIEL, M. R. W. . Biofuels from continuous fast pyrolysis process of soybean oil: a pilot plant study. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6570-6577, 2009b.

WISNIEWSKI JR, A ; WIGGERS, V. R. ; SIMIONATTO, E. L. ; MEIER, H. F. ; BARROS, A. A. C. ; MADUREIRA, L. A. S. . Biofuel from waste fish oil pyrolysis: Chemical composition. **Fuel**, v. 89, p. 563-568, 2010.