

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Análise Geoquímica de Óleos e Betumes do Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia na borda Leste da Bacia do Paraná.

AUTORES:

Karen Crivellani, Antônio Fernando de Souza Queiroz, Jefferson Mortatti, Luiz Carlos Lobato dos Santos, José Roberto Cerqueira, Ilene Matanó Abreu

INSTITUIÇÃO:

UFBA – Universidade Federal da Bahia

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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 8º PDPETRO.

Análise Geoquímica de Óleos e Betumes do Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia na borda Leste da Bacia do Paraná

ABSTRACT

Worldwide, the Bituminous Sandstones or Tar Sands are potential fields of exploration of unconventional oil reserves. Heavy hydrocarbons such, as bitumen, are present in permoporosity these rocks with different physical and chemical characteristics. However, each oil has a particular "signature geochemical" which can be identified by the fingerprint method, together with the biomarkers analysis and stable carbon isotope ratios. The Sandstones of Pirambóia Formation in the Paraná Basin, has as characteristics, high rates of weathering and biodegradation, which hindering the development of research methods in the area of geochemical reservoirs, due to possible loss of these geochemical information due the weathering processes and biodegradation. Thereby, the aim specific of this study is to analyze geochemically bitumen and oils extracted from source rocks and reservoirs of petroleum system Irati-Pirambóia, to determine their geochemical properties and relations between the Irati source rock and the oil present there. The results further subsidize hydrolysis works of asphaltenes fraction, in order to thermally liberate occluded hydrocarbons in their structure and recover the original molecular geochemical information from these strongly degraded samples. Therefore, the analysis is being made and the geochemical characterization of 19 samples of source rocks and reservoirs, collected in 6 outcrops on the eastern edge of the Paraná Basin, in the region of Piracicaba, São Paulo, Brazil. The sequential analytical proposal includes Liquid Chromatography (open column), Whole Oil by Gas Chromatography (GC), biomarkers by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS), and analysis of Carbon stable isotopes in Mass Spectrometer. The results will be interpreted and evaluated in relation to the organic matter source indicators, paleoenvironmental conditions, thermal evolution, biodegradation and other geochemical information. The data generated are of great significance in the development of new technologies for exploration and production of unconventional oil and consequently obtain environmental solutions for these systems.

Key-words: Geochemical reservoirs, Fingerprint, Biological Markers, Molecular Fossils.

INTRODUÇÃO

A Bacia do Paraná na região do Estado de São Paulo possui grandes de reservas de petróleo do tipo não convencionais, apresentando afloramentos de folhelhos pirobetuminosos com conteúdo de matéria orgânica na forma de querogênio ou betume, e que somente por meio do seu aquecimento (pirólise em laboratório ou também denominada como retortagem na indústria) podem ser convertidos em óleo e gás (HUKAI; KUMOTO, 1981). Outro tipo de acumulação não convencional nessa mesma bacia são os arenitos asfálticos da Formação Pirambóia (Permotriássico), principalmente os de granulometria média e de boa permeabilidade e porosidade, os quais foram preenchidos secundariamente por material betuminoso gerado nos folhelhos negros da Formação Irati (Permiano) (ARAÚJO et al., 2004; WASHBURNE, 1930).

Esses arenitos asfálticos, também denominados de *Tar sands*, estão associados a um complexo sistema petrolífero, o Irati-Pirambóia, onde as acumulações estão relacionadas às intrusões das soleiras da Formação Serra Geral em folhelhos negros da Formação Irati. Há indícios que os *sills* e diques acabaram se comportando na bacia como condutos para migração do óleo gerado nos folhelhos da Formação Irati, em direção aos arenitos eólicos da Formação Pirambóia, além de atuarem no sistema como fonte de calor devido às suas altas temperaturas em subsuperfície (WASHBURNE, 1930), resultando em um sistema petrolífero atípico (MAGOON; DOW, 1994).

Processos de alteração secundária do petróleo (aqueles que ocorrem localmente com o óleo já no reservatório) como a biodegradação (alteração do óleo cru por bactérias) e *water washing* (remoção de compostos solúveis em água) (ENGLAND, 1990) foram intensos na Bacia do Paraná, inclusive somados a degradação do óleo gerado na Formação Irati devido a esse “cozimento” artificial e “esterilização dos reservatórios” devido ao calor das intrusivas da Formação Serra Geral (Cretáceo). Nesse aspecto, esses fatores possivelmente resultaram na perda de vários compostos comumente utilizados na caracterização geoquímica, tais como os alcanos normais, isoalcanos, vários cicloalcanos do grupo dos biomarcadores (terpanos e esteranos), além da maioria dos compostos aromáticos. Isso acarreta dificuldades nos estudos geoquímicos para desenvolvimento de novos campos de exploração, quando os objetivos são a determinação do ambiente deposicional de sua rocha geradora, maturação do óleo original, processos de migração, mistura de óleos, níveis de degradação, ou mesmo a correlação com os parâmetros geoquímicos obtidos da rocha geradora.

O termo biomarcadores (SEIFERT; MOLDOWAN, 1981) também conhecido como marcadores ou marcadores biológicos (EGLINTON; CALVIN, 1967; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005), são caracterizados como fósseis moleculares, o que significa que estes compostos foram originados a partir de organismos vivos. Eglinton e Calvin (1967) acreditavam na ideia de que certos produtos naturais durante a diagênese e a catagênese perdiam alguns de seus grupos funcionais, os quais permaneciam intactos, mesmo através das transformações a que é submetida a matéria orgânica no tempo geológico para a formação dos combustíveis fósseis, sendo então possível estabelecer uma relação “precursor-produto”. Biomarcadores são compostos orgânicos complexos compostos por carbono, hidrogênio e outros elementos, que ocorrem em sedimentos, rochas e óleos brutos de petróleo e mostram moléculas orgânicas com pouca ou nenhuma alteração em sua estrutura (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005).

Assim, o objetivo específico deste trabalho é analisar geoquimicamente os betumes e óleos extraídos das rochas geradoras e reservatórios do Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia, para verificar as suas propriedades geoquímicas e as relações entre a rocha geradora Irati e o petróleo presente no reservatório. Os resultados subsidiarão posteriores trabalhos de hidropirólise da fração asfaltenos, com o intuito de liberar termicamente os hidrocarbonetos ocluídos em sua estrutura e recuperar a informação geoquímica molecular original dessas amostras fortemente degradadas.

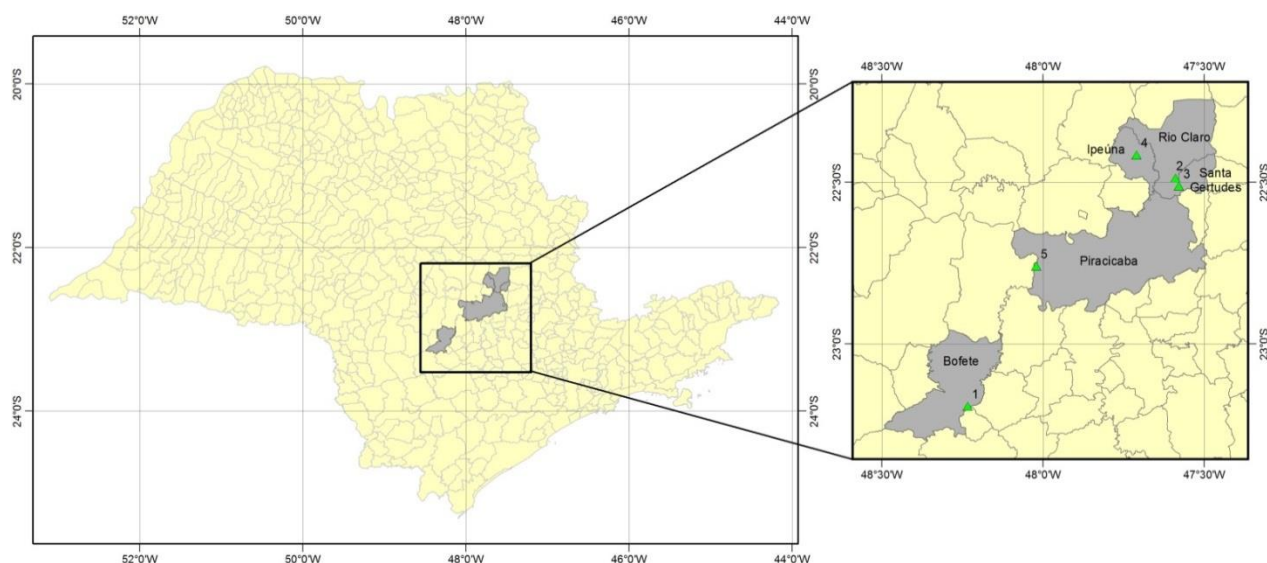
A execução deste projeto será de grande significância no desenvolvimento de novas tecnologias para exploração de petróleo e na consequente necessidade de soluções ambientais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Durante os trabalhos de campo foram coletadas 19 amostras pontuais utilizando-se martelo geológico. Selecionou-se em campo aquelas que continham maior saturação de óleo, sendo 17 amostras de rochas e 2 amostras de óleo coletadas diretamente em rochas expostas. A localização dos 6 pontos amostrados pode ser verificada na Figura 1.

Todas as amostras foram embaladas em papel alumínio para preservação, identificadas e enviadas ao LEPETRO (Laboratório de Estudos do Petróleo) no Instituto de Geociências da UFBA (Universidade Federal da Bahia) para a realização das análises de parâmetros geoquímicos.

Figura 1. Mapa de Localização dos Afloramentos visitados na Bacia do Paraná.



Os procedimentos laboratoriais empregados neste trabalho foram baseados nos métodos geoquímicos desenvolvidos entre os anos de 1970 e 1980, e que estão sendo atualizados e aperfeiçoados atualmente no LEPETRO/IGEO/UFBA.

A sequência analítica proposta inclui analisador elementar de Carbono, Enxofre e Nitrogênio, Cromatografia Líquida (coluna aberta), *Whole Oil* por Cromatografia Gasosa (CG), Biomarcadores por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) e Espectrometria de Massas acoplada com Cromatografia Gasosa para análise de isótopos estáveis de Carbono (Laboratório de Isótopos Estáveis – CENA/USP).

Os estudos dos *fingerprints*, biomarcadores e isótopos fornecem subsídios para inferência de informações geoquímicas, como origem da matéria orgânica, características paleoambientais, grau de evolução térmica, identificação de óleos e relação rocha-óleo/óleo-óleo. Muito importante salientar que informações geoquímicas separadas não são absolutamente confiáveis, necessitando de um maior número de relações possíveis para se obter uma boa interpretação.

Neste trabalho foram identificadas as principais feições dos cromatogramas gerados após as análises de óleo total (*Fingerprint/Whole Oil*), as quais possuem características únicas para cada óleo ou extrato, a depender de suas condições geoquímicas. As principais feições analisadas foram:

- Envelope;
- Pico máximo dos n-alcanos;
- n-alcanos de baixo e de alto pesos moleculares;
- UCM (Mistura Complexa Não-Resolvida);
- Índice Preferencial de Carbono – IPC.

Envelope é uma linha imaginária que une todos os maiores picos do cromatograma; Pico máximo dos n-alcenos é aquele que apresenta a maior abundância relativa; quando comparado aos outros picos do cromatograma, descontando-se o do solvente. A predominância de n-alcenos de baixos ou de elevados pesos moleculares. UCM (Unresolved Complex Mixture) – Área sob a elevação da linha de base do cromatograma (Hump) representando uma mistura complexa de compostos, não resolvida pela coluna cromatográfica. Índice Preferencial de Carbono: IPC – relação ímpar/par dos n-alcenos (TRIGÜIS;SOUZA;OLIVEIRA, 2009).

A biodegradação do petróleo e produtos correlacionados, por exemplo, geralmente é evidenciada pelo aumento característico da linha de base no cromatograma. Essa rampa corresponde a UCM caracterizada por uma mistura complexa de isômeros e homólogos de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos, que não podem ser resolvidos por cromatografia unidimensional com coluna capilar. Com relação aos *fingerprints* de cada óleo, pode-se reuni-los em famílias em função da correlação geoquímica entre os parâmetros analisados nas amostras (TRIGÜIS, SOUZA; OLIVEIRA, 2009). Como parâmetros de biodegradação podem ser utilizados: n-Alcanos, Alcanos Ramificados, Alcanos Monocíclicos Alquilados; Terpanos Bicíclicos; Alquifenóis; Benzenos Alquilados e Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares; Alquibifenil e alquibifenilmetano; Xantonas; Esteranos e Diasteranos (C₂₀-C₂₁ Esteranos; Diasteranos; Hopanos e 25-norhopanos); Hopanóides; Triterpanos Hopanóides Irregulares (28-Norhopanos e 25,28-bisnorhopanos); C₂₈-C₃₄ 30-nor-17 α -hopanos; C(14 α)-homo-26-nor-17 α -hopanos; 8,14-Secohopanos, entre outros (PETERS; WALTERS ; MOLDOWAN, 2005).

Em comparação com equivalentes inalterados, óleos biodegradados têm menor grau API, são mais viscosos, e são mais ricos em enxofre, resinas, asfaltenos, e metais (por exemplo, Ni e V) tornando-os menos desejáveis como matérias-primas para refinarias (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Todos os resultados obtidos durante o desenvolvimento desta investigação científica também serão avaliados e interpretados em relação aos indicadores de fonte da matéria orgânica, maturação, condições paleoambientais e demais parâmetros de correlação geoquímica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Rocha Geradora

Primeiramente, os resultados de COT (Carbono Orgânico Total) indicaram as rochas com potencial de geração de hidrocarbonetos variando entre 0,45 e 4,20%. Folhelhos e calcários da Formação Irati apresentaram-se como bons geradores.

Uma amostra de folhelho cinza coletada na Pedreira Estavias I (Ponto 2 no mapa de localização - Figura 1), foi a que única que apresentou concentrações muito pequenas, com área de pico próxima ao nível de ruído do equipamento. Cabe ressaltar que essa rocha não apresentou bom potencial de geração e apresentou UCM em quantidade bem menor em relação a todas as amostras analisadas neste trabalho.

Em relação as demais amostras de rochas geradoras, entre folhelhos negros e calcários, todos os cromatogramas também apresentaram tipo de envelope em formato de sino, corroborando para hipótese de terem sido gerados em ambientes carbonáticos ou marinho aberto. No caso da Bacia do Paraná, esses ambientes correspondem à história da bacia e das rochas geradoras da Formação Irati.

A relação Pristano/Fitano das amostras de óleos e betumes analisados variou de 0,86 a 1,85, demonstrando diferentes influências de condições redox. A predominância de concentração do

Pristano em quase todas as amostras também corroboram para a hipótese de que as condições de sedimentação durante a formação do óleo eram óxidas, com exceção de uma amostra de folhelho acinzentado (Ponto 2) que apresentou pico máximo de Fitano, sinalizando uma sedimentação em ambiente subóxico.

Os n-alcenos $<nC_{10}$ e $>nC_{37}$ não foram detectados em nenhuma dessas amostras, de forma que, os cromatogramas apresentaram uma série predominante entre os alcanos nC_{10} a nC_{37} . Os picos máximos analisados além do pristano e fitano foram os n- alcanos nC_{25} , que podem estar relacionados com fonte de matéria orgânica de algas não marinhas (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A UCM foi relativamente alta em todas as amostras de rocha geradora, a qual está fortemente relacionada aos processos de biodegradação. A grande maioria dessas amostras apresentaram IPC >1 e apenas uma amostra IPC <1 , de forma que esses óleos e betumes se encontram com níveis de maturidade igual ou superior a janela de geração, podendo também ser considerados como imaturos (PETERS; WALTERS ; MOLDOWAN, 2005).

Rocha Reservatório

Em relação as amostras de arenitos asfálticos da Formação Pirambóia e dos óleos coletados diretamente nos afloramentos de Basalto da Formação Serra Geral, todos os cromatogramas apresentaram tipo de envelope em formato de sino, reafirmando a hipótese desses óleos terem sido gerados em ambientes carbonáticos ou marinho aberto.

A presença do Pristano e Fitano somente foi detectada na amostra de óleo coletada diretamente no basalto exposto na Pedreira Estavias I (ponto 2 no mapa de localização - Figura 1), caracterizada em campo como uma rocha reservatório local. A relação Pristano/Fitano dessa amostra de óleo foi de $0,44 < 1$, o qual pode estar relacionado com ambientes anóxicos, hipersalinos ou carbonáticos (PETERS; WALTERS ; MOLDOWAN, 2005).

Basicamente, os n-alcenos $<nC_{15}$ e $>nC_{37}$ não foram detectados em nenhuma amostra de rocha reservatório, havendo a presença nos cromatogramas de uma série quase que constante entre os alcanos nC_{16} a nC_{37} . Os picos máximos analisados foram os n- alcanos nC_{25} , nC_{26} , nC_{27} , nC_{28} , nC_{31} e nC_{35} , os quais de acordo com a literatura, podem estar relacionados às plantas superiores e algas não marinhas (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A UCM das rochas reservatório apresentou-se em proporções muito semelhantes as rochas geradoras analisadas, também demonstrando fortes processos de biodegradação. O IPC das amostras corresponde a óleos com níveis de maturidade igual ou superior a janela de geração, como também podem ser considerados imaturos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

CONCLUSÃO

Após a extração da matéria orgânica solúvel das rochas geradoras e reservatório e análise do óleo total através da cromatografia gasosa *Fingerprint*, foi possível avaliar previamente alguns parâmetros geoquímicos. Entretanto, ressalta-se que ainda não há respostas geoquímicas consolidadas sobre os dados gerados até o presente momento, mas que estes a princípio, direcionam aos demais procedimentos analíticos e interpretações.

Avaliada as feições dos cromatogramas neste trabalho, foi verificada a perda seletiva da maioria dos hidrocarbonetos leves, condição já esperada em termos de óleos biodegradados. As primeiras indicações de biodegradação do óleo ocorrem normalmente com a remoção seletiva de C_6 - C_{12} de alcanos normais. Com o prosseguimento da biodegradação, hidrocarbonetos saturados fora da faixa inicial vão sendo removidos seletivamente.

Com os principais compostos resolvidos diminuindo, a migração da linha base se torna mais proeminente, característica verificada em quase todas as amostras analisadas.

As principais causas da biodegradação foram fatores como os nutrientes e o ambiente aquoso, tamanho do grão e litologia, baixa temperatura, presença de microorganismos, salinidade, gases ácidos e pH, além da geopressão também são fatores controladores da biodegradação. Além disso, “water washing” também contribuiu para o intemperismo do óleo.

Dessa forma, para um estudo mais aprofundado desse processo, é necessário classificar o grau de biodegradação de cada óleo analisado. Existe uma escala para avaliar a extensão da biodegradação, baseada na abundância relativa das diferentes classes de hidrocarbonetos, sendo imprescindível a separação das frações orgânicas do petróleo (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), para posteriormente serem realizadas as análises de biomarcadores e de isótopos estáveis de carbono.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UFBA pelo apoio institucional e de infraestrutura, a BG E&P Brasil Ltda. pelo apoio financeiro e ao LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA pela realização das análises.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, C.C., YAMAMOTO, J.K., ROSTIROLLA, S.P. **Distribuição espacial e caracterização geológica dos arenitos asfálticos da borda leste da Bacia do Paraná no estado de São Paulo.** Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, 34 (2): 187- 200, 2004.

EGLINTON, G., CALVIN, M.. **Chemical Fossil.** Scientific American, v. 261, pp. 32-43, 1967.

ENGLAND W.A. **The organic geochemistry of petroleum reservoirs.** Organic Geochemistry, 16(1-3):415-425, 1990.

HUKAI, Y.R.; KUMOTO, E.TG. F. F. **Anais do Simpósio sobre Aproveitamento do Xisto.**São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, 1981.

MAGOON, L.B., DOW, W.G. **The petroleum system. In: The Petroleum System – From Source to Trap,** L.B. Magoon & W.G. Dow (eds.), AAPG Memoir 60, chapter 1, p. 3-24, 1994.

PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M. (2005) **The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History**, 2. ed. New York: Cambridge University Press, v.1 e 2.

SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1981. **Palaeoreconstruction by biological markers.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v.45, pp. 783-794.

TISSOT, B.P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence.** 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

TRIGUIS, J.A; SOUZA, de E; OLIVEIRA O.M.C. Apostila do curso: **Geoquímica do Petróleo Utilizada na Exploração, Produção e Meio Ambiente Impactado por Petróleo.** Componente curricular do POSPETRO. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Geociências, 2009.

WASHBURNE, C.W. Petroleum Geology of State of São Paulo. **Boletim do Instituto Geográfico e Geológico**, v. 22, p. 1–282, 1930.