Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Caroline Marchon Caetano

Estudo integrado de parâmetros físico-químicos e geoquímicos de petróleos do Campo de Cexis, da Bacia do Recôncavo

Rio de Janeiro

2018

Caroline Marchon Caetano

Estudo integrado de parâmetros físico-químicos e geoquímicos de petróleos do Campo de Cexis, da Bacia do Recôncavo

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análise de bacias.

Orientador: Prof. Dr. Hernani Aquini Fernandes Chaves

Coorientador (es): Prof. Dr. René Reodrigues e Dr. Henrique Luiz de Barros Penteado

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

C128 Caetano, Caroline Marchon.
Estudo integrado de parâmetros físico-químicos e geoquímicos de petróleos do Campo de Cexis, da Bacia do Recôncavo / Caroline Marchon Caetano. – 2018.
326 f. : il.

Orientador: Hernani Aquini Fernandes Chaves.
Coorientadores: René Rodrigues e Henrique Luiz de Barros Penteado.
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia.

1. Petrologia – Recôncavo, Bacia do (BA) – Teses. 2. Geoquímica - Recôncavo, Bacia do (BA) – Teses. 3. Geociências – Recôncavo, Bacia do (BA) – Teses. 4. Geologia estratigráfica – Recôncavo, Bacia do (BA) – Teses. 5. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – Teses. 6. Biomarcadores – Teses. I. Chaves, Hernani Aquini Fernandes. II. Rodrigues, René. III. Penteado, Henrique Luiz de Barros. IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. VI. Título.

CDU 552.11 (813.8)

Bibliotecária responsável: Fernanda Lobo / CRB-7:5265

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

_____ _____

Assinatura Data

Caroline Marchon Caetano

Estudo integrado de parâmetros físico-químicos e geoquímicos de petróleos do Campo de Cexis, da Bacia do Recôncavo

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análise de bacias.

Aprovada em 07 de dezembro de 2018.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Hernani Aquini Fernandes Chaves (Orientador)

Faculdade de Geologia - UERJ

Prof. Dr. René Rodrigues (Coorientador)

Faculdade de Geologia - UERJ

Dr. Henrique Luiz de Barros Penteado (Coorientador)

Petróleo Brasileiro S.A

Prof. Dr. Egberto Pereira

Faculdade de Geologia - UERJ

Dr. Laury Medeiros de Araújo

Petróleo Brasileiro S.A

Rio de Janeiro

2018

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação aos meus filhos Mateus e Gabriel e aos meus pais Roberto e Angélica, pela compreensão das minhas ausências e pelo suporte para conquistar os meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de destinar os meus cordiais agradecimentos: primeiro a Deus, pelas promessas de vitórias na minha vida; aos meus queridos filhos Mateus e Gabriel, por me darem força para continuar, apesar das dificuldades; aos meus pais Roberto e Angélica, pelo apoio incondicional em toda essa jornada; à Petrobras, pela oportunidade da realização desta dissertação e a liberação dos resultados; aos meus excelentes orientadores Dr. René Rodrigues, Dr. Henrique Luiz de Barros Penteado e Dr. Hernani Aquini Fernandes Chaves; à toda a gerência do E&P-EXP/GEOP/MSP, em especial ao Consultor Sênior Laury Medeiros de Araújo e as colegas de trabalho Juliana Andrade Iemini e Hyalla Queiroz Valente da Silva pelo suporte técnico; aos funcionários do laboratório de geoquímica, da gerência de geoquímica (PDEP/GEOQ), e do laboratório de ensaios de pressão-volume-temperatura (PVT), da gerência de caracterização de rochas e fluidos (PDEP/CRF), ambas do Centro de Pesquisa da Petrobras (CENPES).

O homem encontra Deus atrás de cada porta que a ciência consegue abrir.

Albert Einstein

RESUMO

CAETANO, Caroline Marchon. *Estudo integrado de parâmetros físico-químicos e geoquímicos de petróleos do Campo de Cexis, da Bacia do Recôncavo*. 326 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Neste trabalho, foi realizada a caracterização geoquímica de óleos e dos gases da Bacia do Recôncavo do Campo de Cexis. As técnicas analíticas aplicadas foram: análise PVT; cromatografia líquida; cromatografia gasosa; cromatografia gasosa (*whole oil*), cromatografia gasosa (método Carburane); cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas; e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para razão isotópica. Investigou-se de forma integrada toda a gama composicional do petróleo, desde os gases até as as frações mais pesadas dos óleos, o que abrange as frações gasosas, os hidrocarbonetos leves da fração líquida, incluindo os diamantoides, os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), e por fim os biomarcadores saturados e aromáticos. Compararam-se os dados de grau API com parâmetros geoquímicos das diversas frações do petróleo descritas acima. Na maior parte dos casos, observou-se que os parâmetros moleculares de origem e maturação indicaram baixa correlação com os dados de grau API. Os petróleos estudados foram separados em cinco grupos, com base em análises estatística (*PCA* – análise de componentes principais e agrupamento hierárquico) de dados geoquímicos. Examinaram-se os parâmetros tanto de fonte quanto de maturação dos petróleos do Campo de Cexis, comparando-os com o trabalho de Aguiar (2005). Investigou-se a natureza do processo de acumulação do petróleo, para avaliar as propriedades dos pulsos de migração e preenchimento dos reservatórios. Interpretou-se que as distintas frações do óleo estudadas registraram comportamentos díspares quanto à evolução térmica, sinalizando que esses registros revelam diferentes pulsos de migração que envolvem diferentes fases de geração e expulsão ao longo do soterramento da rocha geradora.

Palavras-chaves: Recôncavo. Cexis. API. Carburane. Diamantoides. HPAs. Biomarcadores.

ABSTRACT

CAETANO, Caroline Marchon. *Integrated study of physico-chemical and geochemical parameters of petrleums from the Cexis oilfield in the Recôncavo Basin, Brazil*. 326 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

In this work a geochemical characterization of oils and gases from the Cexis oilfield in the Recôncavo Basin was carried out. The analytical techniques performed were: PVT analysis; liquid chromatography; gas chromatography; whole oil gas chromatography, gas chromatography of light hydrocarbons (Carburane method); gas chromatography coupled to mass spectrometry; and gas chromatography coupled to mass spectrometry for the isotopic ratio. The entire range of compounds of petroleum was investigated from including gases to the heavier fractions of oils, encompassing the gas fraction, the light hydrocarbons of the liquid fraction, diamondoids, polyaromatic hydrocarbons (PAHs), and finally saturated and aromatics biomarkers. The API gravity data were compared to geochemical parameter from the different petroleum fractions. In most cases, it was observed that the molecular parameters of source and maturation indicated had low correlation with the API gravities. The studied oils was separated into five groups, based on statistical analyses of geochemical data. The source and maturation parameters of the petroleums of the Cexis oilfield were examined and the results were compared to the work of Aguiar (2005). The nature of the process of oil accumulation was investigated to evaluate the properties of the migration pulses and the filling of the reservoirs. It was interpreted that the distinct fractions of the studied petroleums recorded different behaviors with respect to thermal evolution, signaling that these records reveal different pulses of migration involving the different stages of generation and expulsion along the burial history of the source rock.

Keywords: Recôncavo. Cexis. API. Carburane. Diamandoids. PAHs. Biomarkers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Mapa de localização da Bacia do Recôncavo..... 33

Figura 2 – Carta estratigráfica da Bacia do Recôncavo com o sistema petrolífero da bacia destacado..... 36

Figura 3 – Mapa estrutural da Bacia do Recôncavo..... 41

Figura 4 – Sistema Petrolífero da Bacia do Recôncavo..... 46

Figura 5 – Localização do Campo de Cexis com poços amostrados em destaque..... 50

Figura 6 – Diagrama de fases de uma mistura de hidrocarbonetos..... 54

Figura 7 – Célula PVT (D.B. Robinson *Solid Detection System*) e vista destacada do Banho de Ar, contendo a Célula de Equilíbrio PVT..... 56

Figura 8 – Fluxograma analítico das amostras de gás..... 57

Figura 9 – À esquerda, cromatógrafo a gás *Agilent Technologies* (modelo 6890) utilizado nas análises de composição molar das amostras de gás natural. À direita, gerador de gases especiais para o funcionamento do DIC..... 58

Figura 10 – Cromatógrafo a gás *Agilent Technologies* (modelo 6890) acoplado a um espectrômetro de massas *Thermo Scientific* (modelo Delta V Advantage) utilizado nas análises de composição isotópica de carbono das amostras de gás natural..... 60

Figura 11 – Fluxograma analítico das amostras de óleo..... 62

Figura 12 – Esquema da Cromatografia Líquida de Média Pressão..... 63

Figura 13 – Cromatógrafo da marca *Agilent Technologies* (modelo 7890B), empregado para cromatografia gasosa de óleo total..... 66

Figura 14 – Cromatógrafo a gás *Hewlett-Packard* (modelo HP 6890), utilizado para a cromatografia gasosa da fração C_5-C_{20} do óleo pelo método Carburane..... 68

Figura 15 – Cromatógrafo *Agilent* 7890 B (com injetor automático *split/splitless Agilent*) acoplado ao espectrômetro de massas *Agilent* 5977 A MSD, utilizado para análise de biomarcadores da fração saturada e

dos diamantoides do óleo..... 70
Figura 16– Cromatógrafo *Agilent* 6890 N (com injetor automático do tipo com e sem divisão de fluxo *Agilent* 7683 B *Series*) acoplado ao espectrômetro de massas *Agilent* 5975B, empregado para análise dos compostos da fração aromática do óleo..... 72
Figura 17 – Analisador elementar *Thermo Scientific* (modelo *Flash* EA-1112) e espectrômetro de massas Delta *plus* XL *Thermo Finning*, utilizados na determinação da razão isotópica do carbono em óleo total..... 74
Figura 18 – Cromatograma do óleo total..... 79
Figura 19 – Estruturas químicas do Pristano e do Fitano..... 80
Figura 20 – Fragmentograma da fração leve do petróleo, indicando os principais picos de *n*-C_6 a *n*-C_8..... 86
Figura 21 – Gráfico do índice de Isoheptano *versus* Heptano para vários óleos e curvas de evolução térmica para tipos de querogênios alifático e aromático..... 87
Figura 22 – Relação entre o índice de heptano e a reflectância da vitrinita em sedimentos portadores de querogênio aromático. O índice de heptano é independente do tipo de querogênio, pelo menos na região 20-22. Pontos dispersos representam dados de amostras isoladas..... 89
Figura 23 – Trendes de maturação reconhecidos pelos índices de heptano e isoheptano (segmento contínuo) de 34 extratos de querogênios tipo II (alifático) coletados em sete bacias com diferentes estágios de maturação térmica..... 90
Figura 24 – Gráficos exibindo as correlações entre a Reflectância de Vitrinita média e as razões V e J descritas por Schaefer e Littke (1988)..... 91
Figura 25 – Vetores de maturação, biodegradação e fracionamento evaporativo, propostos por Thompson (1987)..... 93
Figura 26 – Gráfico mostrando a relação entre (H) e (F) proposto por Thompson (1987)..... 94
Figura 27 – A razão MPI-1 consiste na versão mais comum do índice de metilfenantreno..... 99
Figura 28 – Correlação do índice metilfenantreno (MPI-1) com refletância de

vitrinita, baseada em xistos e carvões contendo matéria orgânica do tipo III..... 100
Figura 29 – Estrutura química do 1-metilnaftaleno (à esquerda) e do 2-metilnaftaleno (à direita)..... 101
Figura 30 – Estrutura química do Tetracíclico poliprenoide (TPP)..... 106
Figura 31 – Fragmentograma do íon m/z 191, destacando os picos dos principais compostos tricíclicos e pentacíclicos..... 107
Figura 32 – Estrutura química dos compostos Tm e Ts..... 108
Figura 33 – Estrutura química do gamacerano..... 109
Figura 34 – Fragmentograma do íon m/z 217, destacando os principais componentes dos esteranos regulares e diasteranos..... 110
Figura 35 – Intervalos aproximados dos parâmetros de maturidade dos biomarcadores mostrado *versus* refletância vitrinita e generalizada curva de geração de petróleo..... 113
Figura 36 – Equilíbrio entre o 22R (epímero biológico) e o 22S (epímero geológico) para os homohopanos C_{31}-C_{35}..... 114
Figura 37 – Equilíbrio entre 20R (epímero biológico) e 20S (epímero geológico) no C_{29} 5α,14α, 17α (H)-esteranos..... 115
Figura 38 – Procedimento para a designação α e β do posicionamento do hidrogênio ou outros grupos em um biomarcador policíclico..... 116
Figura 39 – Estruturas químicas do diahopano 118
Figura 40 – Fragmentograma de massas adquirido através do monitoramento de íon m/z 231, exibindo os principais picos dos biomarcadores triaromáticos..... 124
Figura 41 – Estrutura geral para os esteroides triaromáticos comuns no petróleo..... 125
Figura 42 – Razão $C_{20}/(C_{20}+C_{28S+R})$ *versus* a taxa de transformação calculada através da redução do potencial gerador (pico S2 da Pirólise Rock Eval)..... 126
Figura 43 – Razão $C_{21}/(C_{21}+C_{26S}+C_{27R}+C_{28S+R})$ *versus* a taxa de transformação calculada através do S_2..... 126
Figura 44 – Proposta da conversão dos esteroides triaromáticos do grupo II para os esteroides triaromáticos do grupo I, pela clivagem da cadeia

lateral, durante a maturação termal..... 128
Figura 45 – Diamantoides, com suas estruturas compostas de carbono e hidrogênio, formados de pequenas subunidades da estrutura do diamante..... 130
Figura 46 – Gráfico entre as razões de MAI (índice de metiladamantano) e MDI (índice de metildiamantano) para os óleos e rochas geradoras das bacias de Tarim, Yinggehai, Qiongdongnan e Zhujiangkou e o diagrama de correlação entre MDI (índice de metildiamantano) e Ro (reflectância da vitrinita) para os óleos da Bacia de Tarim e Erdos..... 132
Figura 47 – Ilustração da curva assintótica caracterizando a correlação entre as concentrações de diamantoides (metildiamantanos) e biomarcadores (estigmastano) para óleos de diferentes maturações térmicas, craqueados e não craqueados, de um sistema petrolífero específico..... 134
Figura 48 – Volume relativo de metano, etano e propano comparado com o aumento da maturidade termal..... 140
Figura 49 – Classificação genética do metano, dada pela razão molecular $C_1/(C_2+C_3)$ e a composição isotópica de carbono do metano, $\delta^{13}C_1$..... 143
Figura 50 – Classificação genética do metano de acordo com o $\delta^{13}C_1$ e a abundância relativa de metano, através da evolução da maturidade térmica..... 144
Figura 51 – Diagrama esquemático mostrando as abundâncias relativas dos hidrocarbonetos líquidos e gasosos em função da evolução térmica do querogênio..... 145
Figura 52 – Identificação do tipo de craqueamento de hidrocarbonetos termogênicos baseada na relação entre a diferença isotópica de carbono etano – propano *versus* a razão etano/propano..... 146
Figura 53 – Gráfico do inverso do número de carbono *versus* razão isotópica de carbono proposto por Chung *et al*. (1988)..... 148
Figura 54 – Mapa de localização do Campo de Cexis..... 155
Figura 55 – Sistema Petrolífero da Formação Candeias..... 159

Figura 56 – Mapa de Taxa de transformação do Querogênio do Mb. Tauá da Fm. Candeias..... 160
Figura 57 – Modelo Deposicional dos turbiditos do Mb. Gomo da Fm. Candeias no Campo de Cexis..... 162
Figura 58 – Seção Geológica Regional do Campo de Cexis..... 163
Figura 59 – Perfil-tipo do Campo de Cexis com as posições dos grupos de óleos nas zonas de produções..... 169
Figura 60 – Resultado da análise de componentes principais dos óleos do Campo de Cexis, com destaque para a elipse de concentração 95% 171
Figura 61 – Resultado da análise de principais componentes dos óleos do Campo de Cexis, com *biplot* que exibe graficamente as informações das variáveis da matriz de dados graficamente..... 172
Figura 62 – Resultado da análise de agrupamento hierárquico, individualizando os grupos de óleos em estudo..... 173
Figura 63 – Gráfico apontando o peso de cada variável (razão) na discretização dos grupos de óleos no Campo de Cexis. 174
Figura 64 – *Scree plot* dos autovalores dos componentes principais representativos das variâncias de parâmetros geoquímicos de óleos do Campo de Cexis..... 177
Figura 65 – Mapa do Campo de Cexis com a distribuição geográfica dos grupos de óleos individualizados..... 178
Figura 66 – Mapa do Campo de Cexis com a distribuição do Grupo 1 de óleos, sua Zona de Produção e o intervalo de profundidades das amostras e mapa do Campo de Cexis com a distribuição do Grupo 2a de óleos, sua Zona de Produção e o intervalo de profundidades das amostras 179
Figura 67 – Mapa do Campo de Cexis com a distribuição do Grupo 2b de óleos, sua Zona de Produção e o intervalo de profundidades das amostras e Mapa do Campo de Cexis com a distribuição do Grupo 2c de óleos, sua Zona de Produção e o intervalo de profundidades das amostras..... 180
Figura 68 – Mapa do Campo de Cexis com a distribuição do Grupo 2d de óleos,

sua Zona de Produção e o intervalo de profundidades das amostras e Mapa do Campo de Cexis com a distribuição do Grupo 2e de óleos, sua Zona de Produção e o intervalo de profundidades das amostras..... 181
Figura 69 – Mapa do Campo de Cexis com a distribuição do Grupo 3 de óleos, sua Zona de Produção e o intervalo de profundidades das amostras e Mapa do Campo de Cexis com a distribuição do Grupo 4 de óleos, sua Zona de Produção e o intervalo de profundidades das amostras 182
Figura 70 – Mapa do Campo de Cexis com a distribuição do Grupo 5 de óleos, sua Zona de Produção e o intervalo de profundidades das amostras..... 183
Figura 71 – Mapa estrutural do topo da zona de produção Candeias 7, indicando a distribuição dos subgrupos do Grupo 2 e apontando a falha que separa o poço CX 8 do Poço CX 7 através do quadrado vermelho..... 185
Figura 72 – Cromatograma *whole oil* de óleo representativo do Grupo 1 do poço CX 13..... 187
Figura 73 – Fragmentograma m/z 191 (terpanos) de óleo representativo do Grupo 1 do poço CX 13..... 187
Figura 74 – Fragmentograma m/z 217 (esteranos) de óleo representativo do Grupo 1 do poço CX 13..... 187
Figura 75 – Cromatograma *whole oil* de óleo representativo do Grupo 2a do poço CX 58..... 188
Figura 76 – Fragmentograma m/z 191 (terpanos) de óleo representativo do Grupo 2a do poço CX 58..... 188
Figura 77 – Fragmentograma m/z 217 (esteranos) de óleo representativo do Grupo 2a do poço CX 58..... 188
Figura 78 – Cromatograma *whole oil* de óleo representativo do Grupo 2b do poço CX 8..... 189
Figura 79 – Fragmentograma m/z 191 (terpanos) de óleo representativo do Grupo 2b do poço CX 8..... 189

Figura 80 – Fragmentograma m/z 217 (esteranos) de óleo representativo do Grupo 2b do poço CX 8..... 189
Figura 81 – Cromatograma *whole oil* de óleo representativo do Grupo 2c do poço CX 54..... 190
Figura 82 – Fragmentograma m/z 191 (terpanos) de óleo representativo do Grupo 2c do poço CX 54..... 190
Figura 83 – Fragmentograma m/z 217 (esteranos) de óleo representativo do Grupo 2c do poço CX 54..... 190
Figura 84 – Cromatograma *whole oil* de óleo representativo do Grupo 2d do poço CX 81D..... 191
Figura 85 – Fragmentograma m/z 191 (terpanos) de óleo representativo Grupo 2d do poço CX 81D..... 191
Figura 86 – Fragmentograma m/z 217 (esteranos) de óleo representativo do Grupo 2d do poço 81D..... 191
Figura 87 – Cromatograma *whole oil* representativo do óleo do Grupo 2e do poço CX 10..... 192
Figura 88 – Fragmentograma m/z 191 (terpanos) de óleo representativo do Grupo 2e do poço CX 10..... 192
Figura 89 – Fragmentograma m/z 217 (esteranos) de óleo representativo do Grupo 2e do poço CX 10..... 192
Figura 90 – Cromatograma *whole oil* de óleo representativo do Grupo 3 do poço CX 84D..... 193
Figura 91 – Fragmentograma m/z 191 (terpanos) de óleo representativo do Grupo 3 do poço CX 84D..... 193
Figura 92 – Fragmentograma m/z 217 (esteranos) de óleo representativo do Grupo 3 do poço CX 84D..... 193
Figura 93 – Cromatograma *whole oil* de óleo representativo do Grupo 4 do poço CX 7..... 194
Figura 94 – Fragmentograma m/z 191 (terpanos) de óleo representativo do Grupo 4 do poço CX 7..... 194
Figura 95 – Fragmentograma m/z 217 (esteranos) de óleo representativo do Grupo 4 do poço CX 7..... 194

Figura 96 – Cromatograma *whole oil* de óleo representativo do Grupo 5 do poço CX 84D..... 195
Figura 97 – Fragmentograma m/z 191 (terpanos) de óleo representativo do Grupo 5 do poço CX 84D..... 195
Figura 98 – Fragmentograma m/z 217 (esteranos) de óleo representativo do Grupo 5 do poço CX 84D..... 195
Figura 99 – Comparação dos fragmentogramas m/z 191 e m/z 217 do grupo 1 de Aguiar (2005) (acima) com os do Grupo 1 definido por esta dissertação (abaixo)..... 198
Figura 100 – Comparação dos fragmentogramas mz/191 e m/z 217 de óleos do grupo 1 e do grupo 1 com alta evolução térmica de Aguiar (2005) com os óleos dos subgrupos 2a e 2b do presente estudo..... 200
Figura 101 – Comparação dos fragmentogramas m/z 191 e m/z 271 de óleos do grupo 1 de alta evolução térmica de Aguiar (2005) com os óleos dos subgrupos 2e, 2c e do Grupo 3 e do subgrupo 2d do presente estudo..... 202
Figura 102 – Gráficos de parafinicidade *versus* aromaticidade e Pristano/Fitano *versus* isótopos de carbono do óleo total..... 206
Figura 103 – Gráficos dos isótopos do carbono do óleo total *versus* as razões Hopanos/Esteranos e Gamacerano/Hopanos em óleos do Campo de Cexis..... 207
Figura 104 – Gráfico confrontando a razão Hopanos/Esteranos contra a razão Tricíclicos/Hopano em óleos do Campo de Cexis 208
Figura 105 – Gráfico da razão Hopanos/Esteranos *versus* o índice de Gamacerano em óleos do Campo de Cexis..... 209
Figura 106 – Gráfico da razão Hopanos/Esteranos *versus* a razão Diasteranos/Esteranos regulares em óleos do Campo de Cexis..... 209
Figura 107 – Gráfico da razão Ts/(Ts+Tm) *versus* a razão Gamacerano/Hopanos em óleos do Campo de Cexis..... 210
Figura 108 – Diagrama ternário com as porcentagens em massa dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e NSO de óleos do Campo de Cexis..... 212

Figura 109 – Gráfico do API contra a porcentagem de saturados sobre aromáticos (%SAT/ARO) de óleos do Campo de Cexis..... 213
Figura 110 – Gráfico do grau API *versus* a profundidade..... 214
Figura 111 – Gráficos de grau API *versus* parâmetros moleculares de óleos do Campo de Cexis..... 217
Figura 112 – Gráfico confrontando as razões Pristano/*n*-C_{17} e Fitano/*n*-C_{18} de óleos do Campo de Cexis..... 218
Figura 113 – Gráfico da razão dos esteranos $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ contra $C_{29}S/(S+R)$ de óleos do Campo de Cexis..... 219
Figura 114 – Gráficos da razão Diahopano/Hopano *versus* índice de Gamacerano em óleos do Campo de Cexis..... 220
Figura 115 – Gráfico da razão Diahopano/Hopano *versus* e razões Tricíclicos/Hopanos em óleos do Campo de Cexis..... 221
Figura 116 – Gráfico da razão Diahopano/Hopano *versus* Hopanos/Esteranos em óleos do Campo de Cexis..... 221
Figura 117 – Gráfico confrontando a razão Ts/(Ts+Tm) contra a razão Tricíclicos/Hopanos dos óleos do Campo de Cexis..... 223
Figura 118 – Gráficos do ˚API contra os *n*-alcanos C_8/C_{10} e os isoalcanos/*n*-alcanos (C_8 a C_{10}) de óleos do Campo de Cexis..... 224
Figura 119 Gráfico da razão do *n*-alcano C_8 sobre o *n*-alcano C_{10} e a razão dos isoalcanos/*n*-alcanos dos compostos de C_8 até C_{10} de óleos do Campo de Cexis..... 225
Figura 120 – Gráfico do índice de Isoheptano *versus* o índice de Heptano aventado por Thompson (1983) com os valores dos óleos do Campo de Cexis, que caem na curva alifática descrita pelo autor..... 227
Figura 121 – Gráfico da parafinicidade *versus* a aromaticidade proposto por Thompson (1987) com valores de óleos do Campo de Cexis..... 228
Figura 122 – Gráficos comparando o grau API com as razões dos hidrocarbonetos poliaromáticos de óleos do Campo de Cexis..... 229
Figura 123 – Gráficos do índice de metilfenantreno contra as razões (2+3)/(1+9) metilfenantreno e metil, dimetil e trimetilnaftaleno de óleos do

Campo de Cexis..... 230

Figura 124 – Gráficos do grau API *versus* as razões de biomarcadores triaromáticos de óleos do Campo e Cexis..... 232

Figura 125 – Gráficos da razão TA I/TA (I+II) *versus* as razões propostas por Iemini *et al*. (2015)..... 232

Figura 126 – Gráficos do grau API *versus* índice de metiladamantano e índice de metildiamantano propostas por Chen *et al*. (1996)..... 233

Figura 127 – Gráfico do índice de metildiamantano *versus* o índice de metiladamantano, propostos por Chen *et al*. (1996), em óleos do Campo de Cexis..... 234

Figura 128 – Gráfico dos compostos (3+4) metildiamantano *versus* C_{29R} esterano sugerido por Dahl *et al*. (1999) com dados de óleos do Campo de Cexis..... 235

Figura 129 – Comparação dos sistemas de preenchimento de petróleos instantâneos *versus* cumulativo..... 237

Figura 130 – Gráfico da umidade (C_{2+}) *versus* isótopo de metano sugerido por Schoell (1983) para gases associados do Campo de Cexis..... 240

Figura 131 – Gráfico indicando a relação entre o isótopo de etano *versus* o isótopo de metano, definindo a proporção de aporte de gases biogênicos nos reservatórios preenchidos por gases termogênicos associados do Campo de Cexis..... 241

Figura 132 – Relação do inverso do número de átomos de carbono do metano, etano, propano e butano *versus* a composição isotópica desses gases proposto por Chung *et al*. (1988) para gases associados do Campo de Cexis..... 242

Figura 133 – Relação entre a composição isotópica do $\delta^{13}C_2$ x $\delta^{13}C_1$ e $\delta^{13}C_3$ relacionada ao grau de maturidade térmica dos gases (Easy%Ro) calculada no programa *GOR isotopes* para gases associados do Campo de Cexis..... 246

Figura 134 – Gráfico do índice de heptano *versus* o índice de isoheptano com a reflectância da vitrinita em óleo (Ro) marcando o trende de

maturação sugerido por Isaksen (2004) com os valores plotados dos óleos do Campo de Cexis..... 248
Figura 135 – Gráfico do índice de heptano *versus* grau API..... 249
Figura 136 – Gráfico do índice de isoheptano *versus* grau API..... 249
Figura 137 – Trende de maturação definido pelos índices de heptano e isoheptano (segmento contínuo) calibrado com 7 extratos de querogênios do tipo II (alifático) coletados no Mar do Norte e dois extratos, de maior evolução (quadrado), mensurados por Thompson (1983)..... 251
Figura 138 – Gráfico com os dados de índice de metildiamantano (MDI) representado pela razão 4-MD/(1-MD+3-MD+4-MD) obtidos por Chen *et al*. (1996) anexando os dados do presente estudo (em vermelho)..... 252
Figura 139 – Diagrama comparando os parâmetros de maturação estudados com a janela de óleo em diferentes faixas de grau de maturação..... 257
Figura 140– Modelo de migração no compartimento Sul da Bacia do Recôncavo..... 259
Figura 141 – Seção geológica do Campo de Cexis indicando a migração dos óleos e o processo de preenchimento dos reservatórios..... 260
Figura 142 – Mapa do Campo de Cexis discriminando os grupos de óleos estudados com a rotas de migração proposta..... 261

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidade de amostras empregadas em cada método analítico em estudo..... 51

Tabela 2 – Razões C_6-C_7 de Thompson (1987) que descrevem processos que afetam hidrocarbonetos leves..... 86

Tabela 3 – Parâmetros geoquímicos baseados em hidrocarbonetos poliaromáticos..... 98

Tabela 4 – Principais compostos triaromáticos adquiridos no íon *m/z* 231..... 124

Tabela 5 – Relação entre as razões de diamantoides MAI e MDI em % e a Ro (%)... 132

Tabela 6 – Principais características de hidrocarbonetos gasosos gerados durante sucessivos estágios de evolução do querogênio..... 149

Tabela 7 – Zonas Produtoras..... 161

Tabela 8 – Tabela discriminando os grupos de óleos do Campo de Cexis, definidos pelas análises estatísticas PCA e Agrupamento Hierárquico..... 168

Tabela 9 – Tabela comparando componentes principais (CP), autovalores e a porcentagem da variância explicada..... 176

Tabela 10 – Comparação entre a composição isotópica de C_1, C_2, C_3 e da umidade (C_{2+}) com a Reflectância da vitrinita equivalente (Req) calculada com base na assinatura isotópica de etano e de propano de gases associados do Campo de Cexis..... 244

Tabela 11 – Dados das amostras de gás 281

Tabela 12 – Dados da análise PVT..... 282

Tabela 13 – Dados de cromatografia líquida 283

Tabela 14 – Dados de biomarcadores saturados 284

Tabela 15 – Dados de cromatografia gasosa *Whole oil* e isótopo de carbono do óleo total 287

Tabela 16 – Dados de cromatografia gasosa (Carburane)..... 288

Tabela 17 – Dados de diamantoides (ppm) 289

Tabela 18 – Dados de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) 290

Tabela 19 – Dados de biomarcadores aromáticos 291

Tabela 20 – Dados de isótopos de carbono e concentração molar do gás..... 292

LISTA DE ABREVIATURA

AG	Água Grande
API	*American Petroleum Institute*
CCC	coeficiente de correlação cofenética
CD	Candeias
CENPES	Centro de Pesquisa da Petrobras
CG	Cromatografia gasosa
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada à Espectometria de massas
CG/EMRI	Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas para razão isotópica
CLMP	Cromatografia líquida de média pressão
CP	componente principal
CPI	*Carbon Preference Index* (Índice de carbono preferencial)
CR	Caruaçu
DCT	Detector por condutividade térmica
DIA	Diasteranos
Diah	Diahopano
DIC	Detector por ionização em chama de hidrogênio
DMDI	índice de dimetildiamantano
DNR	*dimethylnaphthalenes ratio*
EAI	índice de etiladamantano
ECC	Ensaio de Expansão a Composição Constante
FI	Fitano
Fm.	Formação
Gam	Gamacerano
H	Hopanos
HPA	Hidrocarbonetos poliaromáticos
m	metros
MA	Biomarcadores monoaromáticos
MAI	índice de metiladamantano

Mb.	Membro
MDI	índice de metildiamantano
MF	metilfenantrenos
MNR	*methylnaphthalene ratio*
MPI	*Methylphenanthrene index* (Índice de Metilfenantreno)
MSI	monitoramento seletivo de íons
n-C	*n*-parafina
NSO	Compostos com nitrogênio, enxofre e oxigênio
PCA	*Principal Component Analysis* (Análise de componente principal)
PRI	Pristano
P-T	Pressão - Temperatura
PVT	ensaios de pressão-volume-temperatura
Req	reflectância da vitrinita equivalente
RGO	Razão Gás-Óleo
RDMN	Razão de dimetilnaftalenos
RMN	Razões de metilnaftaleno
Ro	Reflectância da vitrinita em óleo
RTMN	Razão de trimetilnaftalenos
TA	Biomarcadores triaromáticos
TET	Terpanos tetracíclicos
Tm	C_{27} 17α-trisnorhopano
TNR	*trimethylnaphthalenes ratio*
TPP	Razão de tetracíclicos poliprenoides
TRI	Terpanos tricíclicos
Ts	C_{27} 18α-trisnorneohopano II
TSR	Redução termoquímica de sulfato
UPGMA	*Unweighted Pair Group Method with Arithmetic Mean*

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	29
1	**CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL**	33
1.1	**Localização da Bacia do Recôncavo**	33
1.2	**Estratigrafia da Bacia do Recôncavo**	34
1.3	**Sequências Sedimentares da Bacia do Recôncavo**	37
1.4	**Arcabouço Estrutural**	40
1.5	**Sistema Petrolífero da Bacia do Recôncavo**	42
1.5.1	Rochas Geradoras	42
1.5.2	Rochas Reservatórios	43
1.5.3	Trapas	43
1.5.4	Rochas Selantes	44
1.5.5	Processos	44
1.5.6	Principais Sistema Petrolífero na Bacia do Recôncavo	46
2	**MÉTODOS ANALÍTICOS**	49
2.1	**Seleção e localização das amostras**	49
2.2	**Análise PVT**	51
2.2.1	Grau API	51
2.2.2	Ensaio de Liberação *Flash*	51
2.2.3	Ensaio de Expansão a Composição Constante	52
2.3	**Análises geoquímicas na fração gasosa**	56
2.3.1	Composição molar do gás	57
2.3.2	Composição isotópica do carbono nos hidrocarbonetos gasosos	59
2.4	**Análises geoquímicas na fração líquida (óleo)**	60
2.4.1	Cromatografia líquida	63
2.4.2	Cromatografia gasosa	64
2.4.2.1	Cromatografia gasosa do óleo total (*whole-oil*)	65
2.4.2.2	Cromatografia gasosa da fração de hidrocarbonetos leves (método Carburane)	66
2.4.3	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)	68
2.4.3.1	Biomarcardores saturados	69

2.4.3.2 Diamantoides 70
2.4.3.3 Biomarcadores aromáticos 71
2.4.3.4 Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's) 72
2.4.4 Determinação da Razão Isotópica de Carbono ($\delta^{13}C$) 73
3 **CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ORIGEM E MATURAÇÃO EM PETRÓLEOS** 75
3.1 **Evolução geral da composição do petróleo com o avanço da maturação da rocha geradora** 75
3.2 **Fração líquida (óleo)** 77
3.2.1 Proporções de saturados, aromáticos e resinas + asfaltenos 77
3.2.2 Distribuição de parafinas lineares e ramificadas em cromatogramas de óleo total 78
3.2.2.1 Parâmetros de fonte 79
3.2.2.2 Parâmetros de maturação 82
3.2.3 Compostos saturados e aromáticos na fração C_6-C_{15} 84
3.2.3.1 Parâmetros de fonte 87
3.2.3.2 Parâmetros de maturação 88
3.2.3.3 Parâmetros de alteração secundária 92
3.2.4 Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's)..... 95
3.2.4.1 Parâmetros de fonte 97
3.2.4.2 Parâmetros de maturação 97
3.2.5 Biomarcadores saturados 102
3.2.5.1 Parâmetros de fonte 103
3.2.5.2 Parâmetros de maturação..... 111
3.2.6 Biomarcadores aromáticos 121
3.2.6.1 Parâmetros de fonte 122
3.2.6.2 Parâmetros de maturação 122
3.2.7 Diamantoides 128
3.2.7.1 Parâmetros de fonte 130
3.2.7.2 Parâmetros de maturação 131
3.2.8 Razão isotópica do carbono em óleo total 135
3.2.8.1 Parâmetros de fonte 136
3.2.8.2 Parâmetros de maturação 137
3.3 **Fração gasosa (gás)** 138

3.3.1 Composição molar do gás 139
3.3.2 Isótopos estáveis de carbono dos hidrocarbonetos gasosos 141
3.3.2.1 Parâmetros de fonte 142
3.3.2.2 Parâmetros de maturação 148
3.4 **Parâmetros globais do petróleo** 151
3.4.1 Grau API do óleo morto 151
3.4.2 Composição molar e densidade do óleo morto 152
3.4.3 Razão gás/óleo (RGO) 153
4 **GEOLOGIA DO CAMPO DE CEXIS NA BACIA DO RECÔNCAVO** 154
4.1 **Localização** 154
4.2 **Contexto Geológico** 154
4.2.1 Estratigrafia da área 156
4.2.2 Geologia Estrutural da área 157
4.3 **Sistema Petrolífero** 158
4.4 **Modelo geológico das zonas de produção** 161
4.5 **Histórico da Produção** 164
5 **TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS** 165
6 **DISCUSSÃO SOBRE OS CROMATOGRAMAS E FRAGMENTOGRAMAS DOS ÓLEOS DO CAMPO DE CEXIS E COMPARAÇÃO DOS GRUPOS DE ÓLEOS DO CAMPO DE CEXIS COM OS GRUPOS DE ÓLEOS DEFINIDOS POR AGUIAR (2005) PARA A BACIA DO RECÔNCAVO** 186
6.1 **Cromatogramas e Fragmentogramas dos óleos do Campo de Cexis** 186
6.2 **Comparação dos grupos de óleos do Campo de Cexis com os grupos de óleos definidos por Aguiar (2005) para a Bacia do Recôncavo** 197
7 **DISCUSSÃO DOS PARÂMETROS DE FONTE E MATURAÇÃO DOS PETRÓLEOS NO CAMPO DE CEXIS** 204
7.1 **Fração Líquida do petróleo** 204
7.1.1 Parâmetros de fonte 204
7.1.2 Parâmetros de maturação 211
7.1.2.1 Proporções de saturados, aromáticos e resinas + asfaltenos 211
7.1.2.2 Parâmetros globais, cromatografia gasosa *Whole oil* e Biomarcadores saturados 213
7.1.2.3 Compostos saturados e aromáticos na fração C_6-C_{15} 223

7.1.2.4 Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's)..... 228
7.1.2.5 Biomarcadores aromáticos 231
7.1.2.6 Diamantoides 233
7.2 **Fração Gasosa do petróleo** 236
7.2.1 Parâmetros de fonte 238
7.2.2 Parâmetros de maturação..... 243
8 **ANÁLISE INTEGRADA DOS DIFERENTES PARÂMETROS DE MATURAÇÃO DO ÓLEO E DO GÁS EM RELAÇÃO À EVOLUÇÃO TÉRMICA DA ROCHA GERADORA** 247
CONCLUSÕES 262
RECOMENDAÇÕES 268
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 269
APÊNDICE A – Tabela 11- Dados das amostras de gás 281
APÊNDICE B – Tabela 12 - Dados da análise PVT 282
APÊNDICE C – Tabela 13 - Dados de cromatografia líquida 283
APÊNDICE D – Tabela 14 - Dados de biomarcadores saturados 284
APÊNDICE E – Tabela 15 - Dados de cromatografia gasosa *Whole oil* e isótopo de carbono do óleo total 287
APÊNDICE F – Tabela 16 - Dados de cromatografia gasosa (Carburane) 288
APÊNDICE G – Tabela 17 - Dados de diamantoides (ppm) 289
APÊNDICE H – Tabela 18 - Dados de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) 290
APÊNDICE I – Tabela 19 - Dados de biomarcadores aromáticos 291
APÊNDICE J – Tabela 20 - Dados de isótopos de carbono e concentração molar do gás 292
APÊNDICE K – Sumários geoquímicos das amostras de óleo 293

INTRODUÇÃO

O estudo geoquímico de óleos e gases consiste em uma importante ferramenta para entender a composição do petróleo, sua origem, evolução térmica e processos de alteração anteriores ou posteriores ao preenchimento do reservatório. Diversos estudos têm sido realizados na Bacia do Recôncavo utilizando-se os parâmetros geoquímicos moleculares e isotópicos do petróleo visando um melhor entendimento dos processos de geração, migração, acumulação e alteração.

Os estudos realizados até o presente em petróleos brasileiros utilizaram parcialmente as informações geoquímicas contidas nas diversas frações do petróleo (gases, hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares) na caracterização de fonte, maturação e alteração. Trabalhos prévios não integraram extensivamente informações sobre as diferentes frações do petróleo, tendo apenas focado em uma delas ou parte delas. Por exemplo, Santos (2015) unicamente examina a fração leve dos hidrocarbonetos saturados, caracterizando a composição e abundância dos hidrocarbonetos (C_5-C_{15}). De modo semelhante, Jesuino (2005) exclusivamente aplica diamantoides na avaliação geoquímica de óleos em bacias sedimentares brasileiras. Aguiar (2005), de forma mais abrangente, investigou a relação entre os parâmetros químicos e físicos dos óleos da Bacia do Recôncavo por meio da caracterização geoquímica. Entretanto, a autora apenas aplica as razões moleculares de biomarcadores saturados, composição isotópica de carbono e parâmetros físicos (densidade, ˚API e viscosidade do óleo).

Para complementar as informações geoquímicas, essa dissertação tem como premissa ampliar as investigações de forma integral, contemplando os parâmetros físico-químicos (˚API, razão gás-óleo-RGO), a composição molar dos gases, parâmetros da cromatografia gasosa de óleo total (CPI, razões de ramificados/*n*-alcanos e pristano/fitano), isotópicos (composição isotópica do óleo total e dos gases), e moleculares (biomarcadores saturados, aromáticos e diamantoides). Entre os biomarcadores, essa dissertação aborda os parâmetros de fonte e maturação já consagrados na literatura, mas também investiga a fração leve dos hidrocarbonetos (C_6-C_{15}), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) e C_1-C_5 na fase gasosa.

Essa dissertação tem como objetivo investigar, de forma integrada, os parâmetros geoquímicos orgânicos obtidos através de várias técnicas analíticas que cubram toda a gama

composicional do petróleo, desde os gases até as frações mais pesadas. Essa gama composicional abrange as frações gasosas, os hidrocarbonetos leves da fração líquida, incluindo os diamantoides, os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), e por fim os biomarcadores saturados e aromáticos.

Por meio da associação de diferentes métodos analíticos, pretende-se avaliar de forma mais ampla os diversos parâmetros geoquímicos de origem, migração e alteração do petróleo. Essas técnicas analíticas abrangem desde análise de ensaios de pressão-volume-temperatura (PVT), empregando os dados de grau API e RGO; cromatografia líquida, que permite individualizar as frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e resinas + asfaltenos; cromatografia gasosa, utilizada para examinar a distribuição de parafinas lineares e parafinas ramificadas em cromatograma de óleo total; cromatografia gasosa com o método Carburane, que possibilita investigar a fração leve dos hidrocarbonetos líquidos; cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, que permite a análise dos diamantoides, hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), biomarcadores saturados e aromáticos; determinação da razão isotópica do carbono em óleo total; além das análises de composição molar e isotópicas dos gases. O estudo integrado desses diversos métodos analíticos visa aprofundar o entendimento do sistema petrolífero atuante no Campo de Cexis, da Bacia do Recôncavo.

Um dos intentos dessa dissertação consiste em analisar se as possíveis variações nos parâmetros observados em petróleos do Campo de Cexis decorrem do processo de maturação termal ou se ocorrem devido ao efeito de fonte, ou ambos, ao longo das várias zonas produtoras deste campo.

Adicionalmente, nesse trabalho através das investigações dos parâmetros de maturação térmica obtidos nas várias frações do petróleo, pretende-se averiguar a natureza do processo de acumulação do petróleo, para avaliar as propriedades dos pulsos de migração e preenchimento do reservatório. Dentro desse escopo, será investigado se as acumulações de petróleo no Campo de Cexis representam uma faixa de maturação restrita da rocha geradora, correspondendo ao aporte de “cargas instantâneas”, ou se as acumulações correspondem ao produto de um processo cumulativo, resultado de vários pulsos de diferentes níveis de maturação.

Este trabalho será apresentado em seis capítulos, além da Introdução, Conclusão e Recomendações. A Introdução refere-se às considerações iniciais, abrangendo a motivação e os objetivos do estudo.

O primeiro capítulo contempla uma revisão da geologia da Bacia do Recôncavo, descrevendo além da localização da bacia, sua estratigrafia, sequências sedimentares, arcabouço estrutural e seus principais sistemas petrolíferos.

O segundo capítulo engloba as técnicas analíticas utilizadas para a obtenção dos dados do trabalho. Neste capítulo, explicita-se como a seleção das amostras foi realizada e ilustra-se em mapa como essas amostras estão distribuídas no Campo de Cexis, na Bacia do Recôncavo. Os métodos analíticos retratados neste capítulo referem-se às análises PVTs e geoquímicas tanto da fração gasosa com da fração líquida.

O terceiro capítulo consiste em um levantamento das principais referências bibliográficas sobre caracterização geoquímica, utilizando parâmetros de origem e de maturação dos petróleos. Essa revisão aborda a evolução geral da composição do petróleo com o avanço da maturação da rocha geradora; as proporções de saturados, aromáticos e compostos polares; a distribuição de parafinas lineares e ramificadas; os estudos sobre a fração leve dos hidrocarbonetos líquidos, os hidrocarbonetos poliaromáticos, biomarcadores saturados e aromáticos; diamantoides, razão isotópica do carbono em óleo total; e ainda contemplando a fração gasosa, com a investigação de sua composição molar e isotópica.

O capítulo quatro aborda a geologia local do Campo de Cexis, detalhando sua localização, contexto geológico, estratigrafia, geologia estrutural e sistemas petrolíferos. Este capítulo também retrata o modelo geológico das zonas de produção e a história da produção do campo.

O capítulo cinco exibe os resultados do tratamento estatístico dos dados dos óleos do Campo de Cexis. Enquanto que, o capítulo seis expõe os cromatogramas e fragmentograma dos óleos dos grupos geneticamente definidos, além de comparar esses grupos com os grupos de óleos descritos por Aguiar (2005).

No capítulo sete, discutem-se os parâmetros de fonte e maturação dos petróleos no Campo de Cexis. O capítulo oito aborda-se a correlação de todas as razões de maturação estudadas com relação à reflectância da vitrinita equivalente e discorre-se sobre as implicações a respeito da natureza do processo de acumulação do petróleo, isto é, se ocorre de maneira cumulativa ou instantânea.

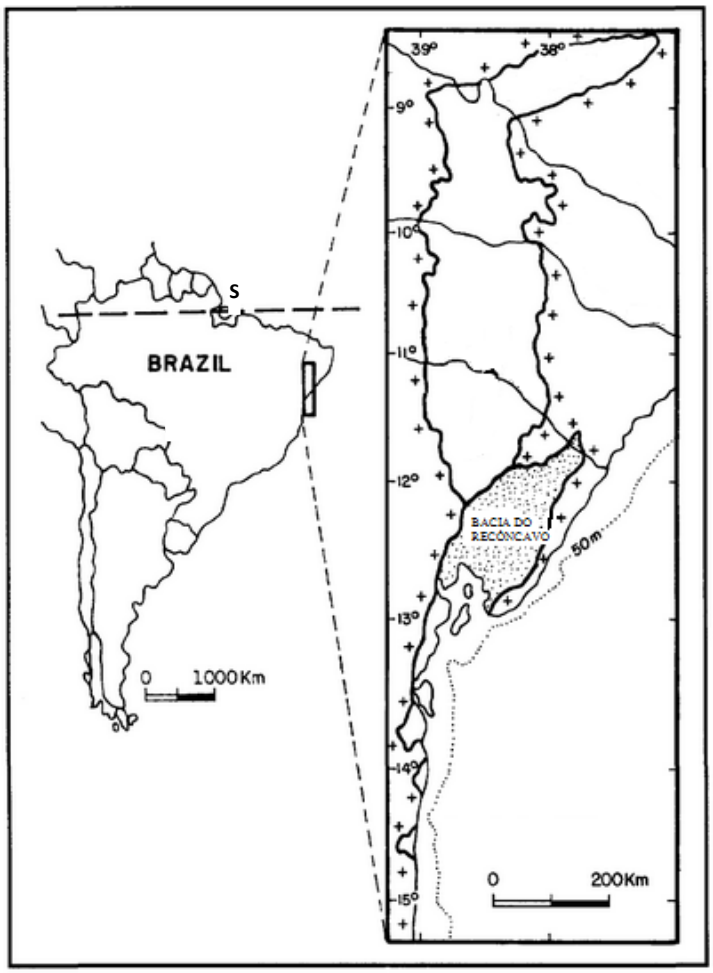
Finalmente, na conclusão expõem-se as principais questões e os seus respectivos resultados, no intuito de dar um desfecho para tudo o que foi debatido nos capítulos anteriores. Nas recomendações, são apontadas sugestões para trabalhos futuros.

1 **CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL**

1.1 **Localização da Bacia do Recôncavo**

A Bacia do Recôncavo encontra-se no nordeste do Brasil, no estado da Bahia, com uma área de cerca de 11.500 km². Possui 6 km de sedimentos nas áreas de maior espessura (Figura 1).

Figura 1 – Mapa de localização da Bacia do Recôncavo



Fonte: Modificado de Braga *et al.*, 1994.

1.2 **Estratigrafia da Bacia do Recôncavo**

Segundo Netto *et al*. (1985), a estratigrafia da Bacia do Recôncavo começou a ser esboçada no séc. XIX, quando Samuel Allport (1860) analisou fósseis não marinhos e Hartt (1868) datou os sedimentos da bacia como cretáceos. Em 1949, Ben Barnes, à frente de uma equipe de geologia de superfície, reconheceu três fases de preenchimento da bacia: a pré-tectônica, a sintectônica, e a pós-tectônica. A introdução do perfil elétrico possibilitou a definição da composição da coluna estratigráfica de Viana *et al*. (1971). E finalmente, a sismoestratigrafia auxiliou na compreensão do arcabouço tectonoestratigráfico da bacia.

Como arcabouço estratigráfico deste estudo, foi utilizada a proposta de Da Silva *et al*. (2007) (Figura 2).

Neste estudo os autores retratam os sedimentos permianos da Formação (Fm.) Afligidos, que abrange o Membro (Mb.) Pedrão, caracterizado por arenitos, lamitos e evaporitos, e os folhelhos do Mb. Cazumba.

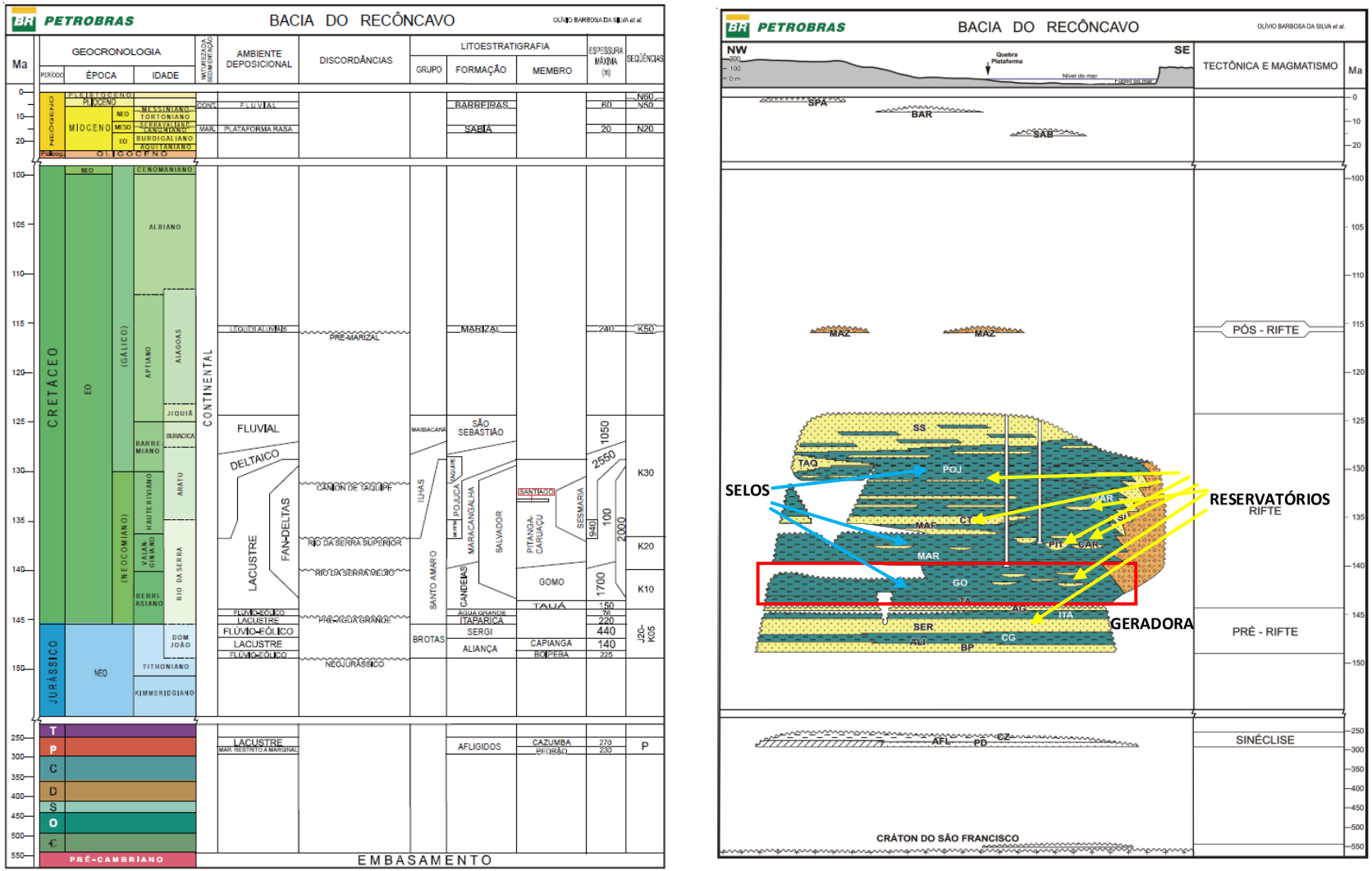
O Grupo Brotas, de idade Neojurássica (andar Dom João), representa-se pelas formações Aliança e Sergi. A Fm. Aliança se divide nos arenitos flúvio-eólicos do Mb. Boipeba e nos folhelhos lacustres do Mb. Capianga. Já a Fm. Sergi é predominantemente composta por arenitos flúvio-eólicos.

O Grupo Santo Amaro, Ilhas e Massacará, todos de idade Eocretácica, encontram-se entre os andares Rio da Serra e Jiquiá. O Grupo Santo Amaro (Rio da Serra – Aratu) engloba as formações Itaparica, Água Grande, Candeias, Maracangalha e Salvador. As formações Itaparica e Água Grande persistem com o padrão de deposição de folhelhos lacustres e arenitos flúvio eólicos, respectivamente. Enquanto as formações Candeias e Maracangalha ostentam folhelhos provenientes de depósitos sedimentares de lago profundo. A Fm. Candeias separa-se em dois membros: Tauá e Gomo, ambos ricos em matéria orgânica. E a Fm. Maracangalha compõe-se dos membros Pitanga e Caruaçu. Destacando-se das demais formações tem-se a Fm. Salvador, com conglomerados fan-deltas que cortam todas as formações da Supersequência Rifte, mais detalhada no item 1.3. O Grupo Ilhas (Rio da Serra - Aratu) contempla as formações Marfim, Pojuca e Taquipe, que consistem em depósitos

deltaicos. Na Fm. Taquipe observa-se uma erosão pronunciada, que dá origem ao Cânion de Taquipe, durante o Mesoaratu. O Grupo Massacará (Neoaratu - Jiquiá) constitui-se apenas pelos arenitos fluviais da Fm. São Sebastião.

No andar Alagoas tem-se a deposição de leques aluvias da Fm. Marizal. Por fim, as formações Sabiá e Barreiras encerram a sedimentação da bacia no Neógeno.

Figura .2 – Carta estratigráfica da Bacia do Recôncavo com o sistema petrolífero da bacia destacado



Fonte: Modificado de Da Silva *et al.* , 2007.

1.3 **Sequências Sedimentares da Bacia do Recôncavo**

Para descrever as sequências tectonosedimentares da Bacia do Recôncavo utilizou-se o trabalho de Da Silva *et al*. (2007), que aborda a Sequência Permiana, as Supersequências Pré-Rifte (Sequência J20-K05), Rifte (Sequências K10, K20 e K30), Pós-Rifte (Sequência K50) e as Sequências do Neógeno (Sequências N20 e N50). As sequências J20-K05, K10, K20 e K30 K50, N20 e N50 são definidas segundo o conceito de sequência de Sloss *et al*. (1949).

Sequência Permiana

Engloba a Formação Afligidos, com os Membros Pedrão e Cazumba, depositada sob paleoclima árido e em contexto de bacia intracratônica. As associações faciológicas destas unidades indicam uma tendência geral regressiva, com transição de uma sedimentação marinha rasa, marginal a bacias evaporíticas isoladas, ambientes de *sabkha* continental e, por fim, sistemas lacustres (AGUIAR e MATO, 1990). Caixeta *et al*. (1994) restringem ao Permiano a deposição da Formação Afligidos (Figura.2).

Supersequência Pré-Rifte

Caracteriza-se por sedimentos relativos aos primeiros estágios de flexura da crosta. Esta deposição pré-rifte compreende três grandes ciclos flúvio-eólicos, da base para o topo: Mb. Boipeba da Fm. Aliança, e formações Sergi e Água Grande. Transgressões lacustres de caráter regional individualizam esses ciclos e são expressas pela sedimentação pelítica tanto do Mb. Capianga da Fm. Aliança, quanto da Fm. Itaparica.

Parte do registro, correspondente às formações Aliança e Sergi (Andar Dom João), tem sido relacionado ao Neojurássico. As formações Itaparica e Água Grande (Andar Rio da Serra inferior) são de idade Eocretácea (Eoberriasiano), como o apontam as análises micropaleontológicas (SILVA *et al.*, 2007).

Supersequência Rifte

Caixeta *et al*. (1994) e Magnavita (1996), dentre outros autores, relacionam o início do rifteamento à transgressão regional que sobrepõe os pelitos lacustres do Mb. Tauá da Fm. Candeias à fácies eólicas presentes no topo da Formação Água Grande. Esta transgressão estaria relacionada não apenas a uma provável umidificação climática, mas também a um

incremento nas taxas de subsidência, com ruptura da crosta ainda sob atividade tectônica moderada.

O Mb. Gomo da Fm. Candeias representa a fase inicial de aprofundamento da bacia, de idade Mesorrio da Serra (Eoberriasiano/Eovalanginiano), depositados em depocentros com altas taxas de subsidência (ARAGÃO *et al.*, 1994). Ao longo do Neorio da Serra (Eovalanginiano/Eohauteriviano), a atenuação da atividade tectônica e o incremento no aporte sedimentar resultaram na redução dos gradientes deposicionais, com o progressivo assoreamento dos depocentros. Neste processo, paleobatimetrias ainda relativamente elevadas mantiveram-se ao tempo de deposição da Fm. Maracangalha, acomodando um grande volume de depósitos relacionados a fluxos gravitacionais (membros Caruaçu e Pitanga). Estes depósitos apresentam litofácies indicativas de processos de ressedimentação de frentes deltaicas (SILVA *et al.*, 2007).

Durante o Neorio da Serra (Valanginiano), registra-se a transgressão, com deposição de folhelhos relacionados à Formação Maracangalha. Para o topo, evidencia-se uma tendência regressiva que está mais bem representada em direção aos baixos regionais, culminando, no Neorio da Serra (Neovalanginiano /Eohauteriviano), com depósitos deltaicos (Membro Catu). Aproximadamente a esta época, a margem flexural teria adquirido estabilidade tectônica (CUPERTINO e BUENO, 2005), marcando o encerramento da fase de expansão da bacia, em função do deslocamento, para leste, dos esforços relacionados à abertura do Atlântico Sul.

O Andar Aratu é marcado pela geometria de rampa da bacia que o caracteriza (SILVA, 1993), onde ciclos deltaico-lacustres sucessivos (Fm. Pojuca) evidenciam um contexto de reduzido gradiente deposicional e baixas taxas de subsidência.

No Neoaratu, formam-se os sistemas deltaicos relacionados à Fm. Pojuca. A porção meridional da bacia (Baixo de Camaçari) e o Cânion de Taquipe tornam-se sítios preferenciais para a deposição lacustre (formações Maracangalha e Taquipe, respectivamente), com fluxos gravitacionais associados (DA SILVA *et al.*, 2007).

Para o topo, o predomínio de fácies fluviais (Fm. São Sebastião) testemunha a fase final de assoreamento do rifte (ARAGÃO *et al.*, 1994). As maiores taxas de subsidência são compensadas, no entanto, por elevadas taxas de aporte sedimentar, resultando em uma sucessão estratigráfica de caráter agradacional, com preservação de espessas seções fluviais. Conglomerados sintectônicos (Formação Salvador) ocorrem ao longo do intervalo, estendendo-se ao Andar Jiquiá.

Supersequência Pós-Rifte

A Supersequência Pós-Rifte representa-se pela Fm. Marizal, de idade Neoalagoas (Neoaptiano). Sua deposição associa-se a sistemas aluviais formados já em uma situação de subsidência termal, caracterizada pela subhorizontalidade das camadas, que se sobrepõem discordantemente a seções estruturadas da fase rifte (SILVA, 1993).

Sequências do Neógeno

Não há registro de depósitos neocretáceos na Bacia do Recôncavo. O Neógeno ocorre subordinadamente, estando representado pela Fm. Sabiá e pelo Grupo (Gr.) Barreiras. A Fm. Sabiá caracteriza-se por folhelhos cinza esverdeados e calcários impuros, cuja deposição relaciona-se a uma transgressão marinha de idade miocênica (PETRI, 1972). O Grupo Barreiras é caracterizado por sistemas de leques aluviais pliocênicos.

Os sedimentos pleistocênicos a holocênicos de praias e aluviões (SPA) compõem a fisiografia atual da Bacia do Recôncavo e recobrem igualmente o embasamento cristalino da borda leste da bacia (DA SILVA *et al*., 2007).

1.4 **Arcabouço Estrutural**

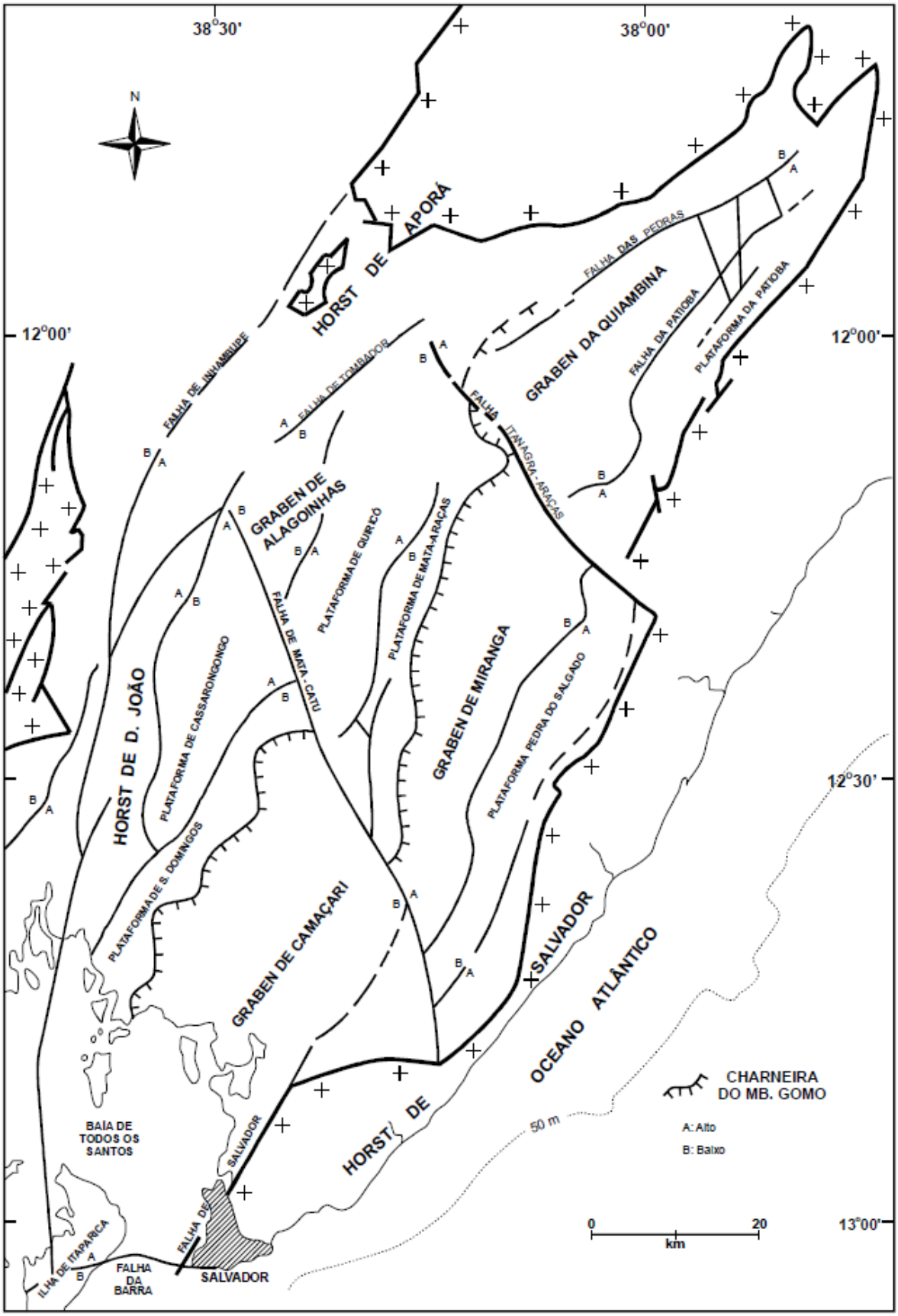
Segundo Silva *et al*. (2007) o arranjo estrutural da Bacia do Recôncavo está associado a esforços extensionais que culminaram na quebra do Supercontinente Gondwana, durante o Eocretáceo, dando origem ao Oceano Atlântico. Sua configuração geral apresenta uma estrutura de meio-gráben, com falha de borda a leste e orientação geral NE-SW, com o mergulho regional das camadas para leste. Os limites da bacia representam-se pelo Alto de Aporá, a norte e noroeste; pelo sistema de falhas da Barra, a sul; pelo Alto de Dom João, a sudoeste; e pelo sistema de falhas de Salvador, a leste (Figura 3).

Interpreta-se como zonas de transferência as feições transversais do rifte, e representam-se pelas falhas de Mata-Catu e Itanagra-Araçás (MAGNAVITA e CUPERTINO, 1987; MILANI e DAVISON, 1988). Essas falhas indicam movimentos cisalhantes horizontais, e através delas, a bacia foi dividida em três compartimentos: Nordeste, Central e Sul.

Cada um desses compartimentos apresenta singularidades, onde se ressaltam: o Baixo de Camaçari, no compartimento Sul; o Baixo de Miranga, no compartimento Central, onde também foi gerada uma grande área negativa, a leste do Alto de Aporá, conhecida com Baixo de Alagoinhas. Entre os dois depocentros, Miranga e Alagoinhas, tem-se a Plataforma de Quiricó; e finalmente, o Baixo de Quiambina, que se encontra no compartimento Nordeste (SANTOS *et al*., 1990).

No Mesoaratu, a reativação da Falha de Paranaguá, juntamente com um provável rebaixamento do nível de base, sob controle climático, deu origem a uma feição erosiva denominada de Cânion de Taquipe, alongada na direção norte-sul e constatada na porção centro-oeste do Recôncavo (AMORIM, 1992).

Figura 3 - Mapa estrutural da Bacia do Recôncavo



Fonte: Modificado de Santos *et al.*, 1990.

1.5 **Sistema Petrolífero da Bacia do Recôncavo**

Conforme Milani *et al*. (2000), um sistema petrolífero ativo compreende a existência e o funcionamento síncronos de quatro elementos (rochas geradoras maturas, rochas-reservatório, rochas selantes e trapas) e processos geológicos dependentes do tempo (geração, migração, acumulação e sincronismo).

1.5.1 Rochas Geradoras

A rocha geradora se traduz no elemento mais imprescindível para o processo de geração de petróleo. Entretanto, para que isso aconteça, faz-se necessário que a rocha seja composta por alto teores de matéria orgânica de boa qualidade e que esta, seja submetida a temperaturas ideais para geração de petróleo. O incremento da temperatura ocorre, geralmente, pelo processo de soterramento, mas também pode ser pela proximidade de uma rocha ígnea intrusiva. Trata-se de rochas com granulometria fina, com conteúdo orgânico rico em hidrogênio, constituídas geralmente por folhelhos ou calcilutitos, depositadas em ambientes redutores, de baixa energia localizados em sítios com alta bioprodutividade (RODRIGUES, 1995; MILANI *et al*., 2000).

As rochas geradoras mais importantes da Bacia do Recôncavo pertencem à Fm. Candeias (GAGLIANONE *et al*., 1985), sendo representadas pelos folhelhos escuros do Mb. Tauá e pelos folhelhos cinza esverdeados do Mb. Gomo (PENTEADO 1999; PENTEADO e BEHAR, 2000).

1.5.2 Rochas Reservatórios

Rochas reservatórios refere-se geralmente a rochas porosas, permeáveis, de granulometria grossa, onde o petróleo se acumula após a migração da rocha geradora. Exemplos mais comuns dessas rochas são arenitos, calcarenitos e conglomerados. A porosidade dos reservatórios convencionais varia entre 5 a 30 %. As rochas reservatórios também englobam rochas muito fraturadas ou que tenham sofrido dissolução.

1.5.3 Trapas

As trapas constituem arranjos geométricos com capacidade de armazenamento e retenção da carga petrolífera migrada da rocha geradora. Os principais tipos de trapas são: estruturais, estratigráficas e mistas (RODRIGUES, 1995).

A Bacia do Recôncavo apresenta tanto trapas estruturais nos reservatórios pré-rifte, onde a migração ocorreu lateralmente, a partir dos folhelhos da Formação Candeias até reservatórios adjacentes, quanto trapas estratigráficas ou combinadas, que estão em contato direto com as rochas geradoras, ou conectadas por pequenas distâncias através de planos abertos por falhas (DE FIGUEIREDO *et al.*,1994).

1.5.4 Rochas Selantes

A rocha selante, também conhecida como capeadora, caracteriza-se pela baixa permeabilidade, alta pressão capilar, sendo geralmente de granulometria fina. A principal propriedade dos selos é impedir que a migração do petróleo avance à superfície. As rochas selantes que constituem os selos perfeitos são as rochas evaporíticas. Folhelhos, siltitos, calcilutitos também constituem selos eficientes, devido à baixa porosidade. Ocasionalmente, alterações diagenéticas ou até mesmo zonas de falhas, com obliteração da porosidade, funcionam como selo para o petróleo.

Na Bacia do Recôncavo, os folhelhos das Fm. Candeias, Maracangalha e Pojuca representam as rochas selantes da bacia.

1.5.5 Processos

Geração, Migração e Acumulações de petróleo

Durante o craqueamento térmico da matéria orgânica, devido à expansão térmica, o petróleo gerado passa a ocupar um espaço/volume maior que o querogênio original na rocha geradora, o que produz um aumento da pressão de poros e, consequentemente, provoca fraturamento da matriz mineral da rocha geradora, possibilitando a expulsão do petróleo, por diferentes rotas, podendo alcançar uma rocha-reservatório ou mesmo a superfície. As rotas usuais em uma bacia sedimentar são fraturas, falhas e rochas carreadoras (MILANI *et al*., 2000).

Simulações do fluxo do fluido (PENTEADO, 1999; PENTEADO e BEHAR, 2000) indicam a existência de dois grandes sistemas de migração. No primeiro, o petróleo migrou para baixo para as camadas pré-rifte da Fm. Água Grande e, depois, alcançaram a Fm. Sergi

por meio dos blocos falhados, migrando em direção aos altos estruturais. No segundo sistema, o petróleo se desloca para cima a partir da Fm. Candeias, preenchendo os turbiditos intercalados nesta formação, assim como os reservatórios superiores da seção rifte por intermédio de falhas.

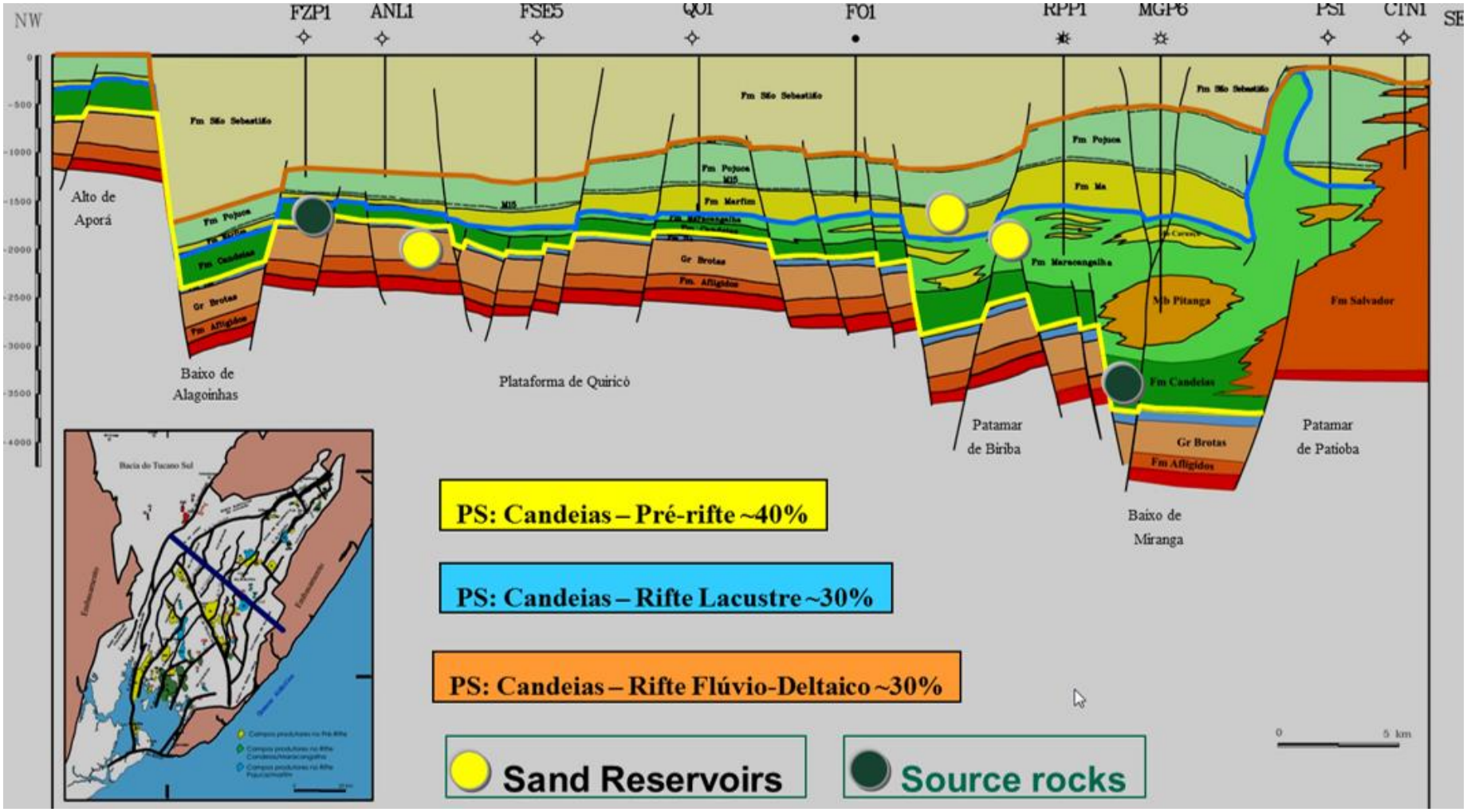
Sincronismo

Trata-se da sequência de eventos que faz com que as rochas geradoras, reservatórios, selantes, trapas e migração se originem e se desenvolvam em uma escala de tempo adequada para a formação de acumulações de petróleo. Se estes elementos e fenômenos não seguirem uma ordem temporal favorável, de nada adiantará a existência defasada de grandes estruturas, abundantes reservatórios e rochas geradoras com elevado teor de matéria orgânica na bacia sedimentar (MILANI *et al*., 2000).

1.5.6 Principais Sistemas Petrolíferos da Bacia do Recôncavo

Como ilustrado na Figura 2, e dito anteriormente, a Fm. Candeias representa a seção geradora da Bacia do Recôncavo. Pela Figura 4 observa-se a distribuição da carga gerada pela Fm. Candeias nas diferentes sequências sedimentares da bacia. A Sequência Pré-Rifte possui 40% do petróleo gerado pela Fm. Candeias, enquanto que na Sequência Rifte, que pode ser dividida em fase lacustre e fase flúvio-deltaica, dispõe de 60 % do petróleo gerado pela Fm. Cadeias, acumulado em cada uma destas fases.

Figura 4 – Sistema Petrolífero da Bacia do Recôncavo



Legenda: Sand Reservoirs – reservatórios arenosos e Source rocks – rocha geradora.

Fonte: Da Silva et al., 2010.

Sistema petrolífero Candeias-Sergi (!)

Conforme observado, as principais rochas geradoras da Bacia do Recôncavo se encontram na Fm. Candeias, depositadas durante o Andar Rio da Serra, num ambiente de lago profundo de água doce/salobra, sob condições anóxicas. As grandes acumulações de petróleo são encontradas nos reservatórios da Fm. Sergi, formados por arenitos fluviais com retrabalhamento eólico, depositados durante o Andar D. João e aprisionados em trapas estruturais. Mello *et al*. (1990) nomearam esse sistema petrolífero como Candeias-Sergi (!).

Neste sistema petrolífero, os petróleos gerados migraram através de contato lateral direto entre a geradora, no bloco baixo e o reservatório, no bloco alto, ou através da própria rocha reservatório, atuando como uma carreadora a médias distâncias até atingir condições de acumulação (MELLO *et a*l., *op. cit*.). O processo de geração-migração ocorreu até o Albocenomaniano (90 M.a.), caracterizando-se como o momento crítico. A preservação ocorreu desde o Albocenomaniano até os dias atuais (COUTINHO, 2008). Na Figura 4 este sistema petrolífero é referido como Sequência Pré-Rifte.

Sistema petrolífero Candeias-Candeias (!)

A Fm. Candeias contém tanto a rocha geradora, como o reservatório e o selo deste sistema petrolífero. Os folhelhos dessa formação possuem teor médio de carbono orgânico total (COT) de 1% e potencial gerador entre 5 e 10 kg HCt de rocha. As trapas são de caráter misto, representadas por falhas e pelo contato da geradora com os turbiditos do Mb. Gomo. Essas falhas contemporâneas ou reativadas após a sedimentação serviram de dutos durante a migração dos hidrocarbonetos. Os reservatórios turbidíticos do Mb. Gomo constituem-se por um conjunto de lentes entrelaçadas de arenitos finos a médios, associados a pequenos níveis de folhelhos e\ou siltitos, que promovem significativas descontinuidades internas nos reservatórios. Os reservatórios ocorrem selados lateral e verticalmente pelos folhelhos do próprio Mb. Gomo e também por variações laterais e verticais das condições permoporosas destes reservatórios. Este sistema petrolífero se enquadra na Sequência Rifte-Lacustre, indicada na Figura 4.

Sistema petrolífero Candeias-Ilhas (!)

Este sistema petrolífero abrange as rochas geradoras do Mb. Gomo da Fm. Candeias e os turbiditos da Fm. Marfim e da Fm. Pojuca. O selo constitui-se nos folhelhos das formações Taquipe e Pojuca. O óleo gerado migra até serem retidos em estruturas dômicas, originadas por falhas de crescimento e compactação diferencial. Este *play* exploratório encontra-se na Sequência Rifte Flúvio-Deltaica, ilustrada na Figura 4. A geração-migração-acumulação iniciou-se no Aptiano, e continua até hoje em algumas partes deste sistema (MAGOON e DOW, 1994). O momento crítico, segundo Mello *et al*. (1994), ocorreu a partir do Cenozoico.

2 **MÉTODOS ANALÍTICOS**

Os métodos analíticos descritos neste capítulo referente as análises geoquímicas e as análises PVT são as técnicas mais tradicionais utizadas na indústria de petróleo e foram fornecidos pelos seus respectivos laboratórios: laboratórios de geoquímica, da gerência de geoquímica (PDEP/GEOQ), e de ensaios de pressão-volume-temperatura (PVT), da gerência de caracterização de rochas e fluidos (PDEP/CRF), ambas do Centro de Pesquisa da Petrobras (CENPES). Os dados dessa dissertação foram retirados do banco de dados da Petrobras e as análises, discutidas nesse capítulo, foram executadas pelo corpo técnico do Cenpes.

2.1 **Seleção e localização das amostras**

O campo de petróleo que o presente trabalho aborda é o Campo de Cexis, que se localiza no Compartimento Sul da Bacia do Recôncavo. Escolheu-se esse campo de petróleo por já possuir dados de gás e contar com o maior número de amostras referentes às técnicas analíticas propostas neste estudo no banco de dados da Petrobras. Além do fato deste campo apresentar uma maior homogeneidade dos óleos analisados, facilitando desta forma sua avaliação dos parâmetros de maturação térmica.

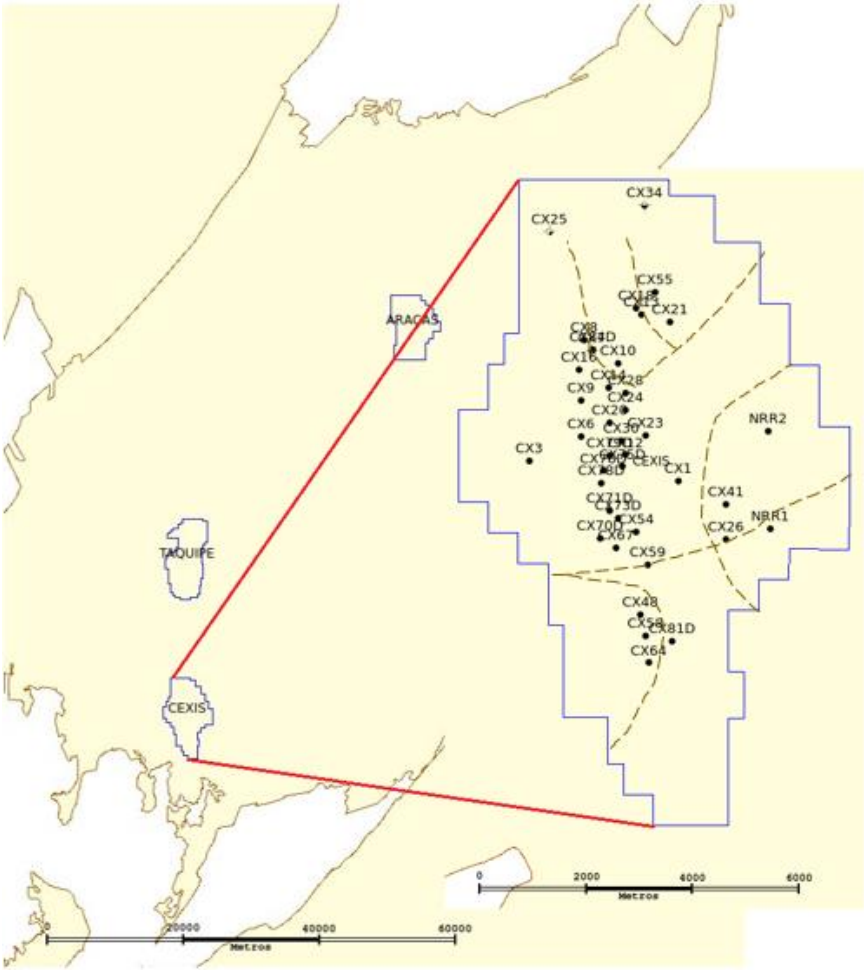
Como mencionado, o banco de dados da Petrobras forneceu os dados das amostras de gás e óleo do campo em estudo. Essas amostras foram analisadas nos laboratórios de geoquímica, da gerência de geoquímica (PDEP/GEOQ), e de ensaios de pressão-volume-temperatura (PVT), da gerência de caracterização de rochas e fluidos (PDEP/CRF), ambas do Centro de Pesquisa da Petrobras (CENPES).

Selecionou-se as amostras do Campo de Cexis, primeiramente verificando quais delas possuíam, para um mesmo intervalo, tanto análises de gás quanto de óleo. Em seguida,

através de uma varredura preliminar do cromatograma do óleo total, descartou-se as amostras que exibiam perda da fração leve dos hidrocarbonetos e as amostras que tinham indicações de ter sofrido biodegradação.

Na Bacia do Recôncavo, a localização do Campo de Cexis e seus respectivos poços, onde foram coletadas as amostras encontra-se na Figura 5. O número total de poços utilizados para este estudo foram 33. Analisou-se 38 amostras de óleo distribuídas em 33 poços e 27 amostras de gás em 25 poços. Apenas 2 amostras (correspondentes ao poço CX-12) com dados de análise PVT foram encontradas no banco de dados da Petrobras (Tabela 8 e Tabelas 11 e 12 dos Apêndice A e B). As análises dessas amostras datam desde 1966, quando poço pioneiro foi perfurado, até 2018, e não se tem um relatório descrevendo a qualidade da amostragem das mesmas.

Figura 5 – Localização do Campo de Cexis com poços amostrados em destaque



Legenda: Falhas.

Fonte: Autora, 2018.

Tabela 1 – Quantidade de amostras empregadas em cada método analítico em estudo

POÇOS	PVT	COMP. MOLAR GASES	ISÓTOPOS CARBONO GASES	BIOMARC. SATURADOS	BIOMARC. AROMÁTICOS	HPAs	CARBURANE	DIAMAN.	W.O	ISÓT. ÓLEO TOTAL
33	2	27	27	38	3	13	15	7	38	38

Legenda: COMP. MOLAR GASES – composição molar dos gases; ISÓTOPOS CARBONO GASES – composição isotópica de carbono dos gases; BIOMARC. – biomarcadores; HPAs – hidrocarbonetos poliaromáticos; DIAMAN. – diamantoides; W.O. – cromatografia gasosa em óleo total; ISÓT. ÓLEO TOTAL – composição isotópica do óleo total.

Fonte: A autora, 2018.

2.2 **Análise PVT**

As análises PVT das amostras em estudo foram realizadas nos laboratórios da gerência de caracterização de rochas e fluidos (CENPES/PDEP/CRF).

A marcha de análise PVT envolve ensaios que lidam com medições volumétricas em função de temperatura e pressão, daí seu acrônimo. Está voltada para avaliação física e química das fases presentes na mistura complexa de constituintes do petróleo.

As propriedades físicas estimadas associadas às composições das fases presentes permitem utilizar simuladores computacionais para prever o comportamento das amostras em outras condições operacionais. Deste modo, torna-se possível representar, por exemplo, o que acontece durante a produção de um reservatório de petróleo, avaliando a viabilidade técnica e econômica de um poço, uma plataforma e um campo.

Normalmente, as análises PVT englobam cinco ensaios principais: liberação *flash*, expansão à composição constante, liberação diferencial, viscosidade pressurizada e teste de separador, além de vários testes auxiliares, como teor de água e grau API. Serão descritos resumidamente, a seguir, alguns destes ensaios, pertinentes ao estudo ora proposto.

2.2.1 Grau API

Para a determinação do grau API, introduzem-se em torno de 2 mL da amostra de petróleo, através de uma seringa, com temperatura controlada, no densímetro digital ANTON PAAR modelo DMA5000M, que se constitui por um tubo oco de vidro em forma de U, no qual força-se oscilações harmônicas. O período da oscilação depende da massa específica da amostra no tubo. A frequência de oscilação deve ser anotada e o valor da massa específica da amostra é calculado com o auxílio das constantes da célula previamente determinadas usando fluidos com massa específica conhecida (água e ar, por exemplo). Essa técnica analítica é descrita através do padrão PE-2P&D-00546.

2.2.2 Ensaio de Liberação *Flash*

Pedersen *et al*. (2006) retrata o Ensaio de Liberação Flash como uma despressurização súbita do fluido de reservatório, da pressão e da temperatura originais em subsuperfície até a pressão atmosférica e temperatura ambiente do laboratório. O volume liberado de gás é contabilizado em um gasômetro e convertido para as condições de referência de 15,6 °C e 1 atm. (condições *standard*). Já a massa produzida de óleo sofre uma conversão em volume mediante avaliação do grau API. A Razão Gás-Óleo (RGO) é calculada usando as informações dos volumes corrigidos.

A razão gás-óleo constitui-se em uma forma de representar a quantidade de frações voláteis presentes no fluido de reservatório, que se separam na fase gasosa quando produzido para as condições de superfície.

Complementando o ensaio com ensaios de cromatografia gasosa e massa molar, obtém-se as composições molares das fases produzidas e calcula-se a composição do fluido de reservatório mediante recombinação matemática. A distribuição molar por número de átomos de carbono do fluido recombinado é obtida matematicamente até o pseudo-componente ou

fração pesada (usualmente C_{7+}, C_{20+} ou C_{30+}). Os componentes usados para descrever a fase gasosa consistem em: CO_2, N_2, C_1, C_2, C_3, iC_4, nC_4, iC_5, nC_5, C_6, C_7, C_8, C_9 e C_{10}. Já os componentes usados para a fração líquida compreende: C_3, iC_4, nC_4, iC_5, nC_5, C_6, C_7, C_8, C_9 , C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14} , C_{15}, C_{16}, C_{17} , C_{18}, C_{19} e C_{20+}.

Em simulações de processos e simulações de composição de reservatórios, pode ser vantajoso caracterizar um número de diferentes fluidos do reservatório para um conjunto único de pseudocomponentes. Isso é prático, por exemplo, quando vários fluxos de processo são enviados para a mesma planta de separação. Muitas vezes há necessidade de realizar simulações em cada fluxo separadamente, assim como no fluxo misto. Se cada composição é representada usando os mesmos pseudocomponentes, os fluxos podem ser facilmente misturados sem ter que aumentar o número de componentes. Alguns componentes devem ser agrupados e representados como pseudocomponentes. Por exemplo, a caracterização do C_{7+} consiste em representar os hidrocarbonetos com sete e mais átomos de carbono (o heptano mais ou C_{7+} fração) como um número conveniente de pseudocomponentes.

2.2.3 Ensaio de Expansão a Composição Constante (ECC)

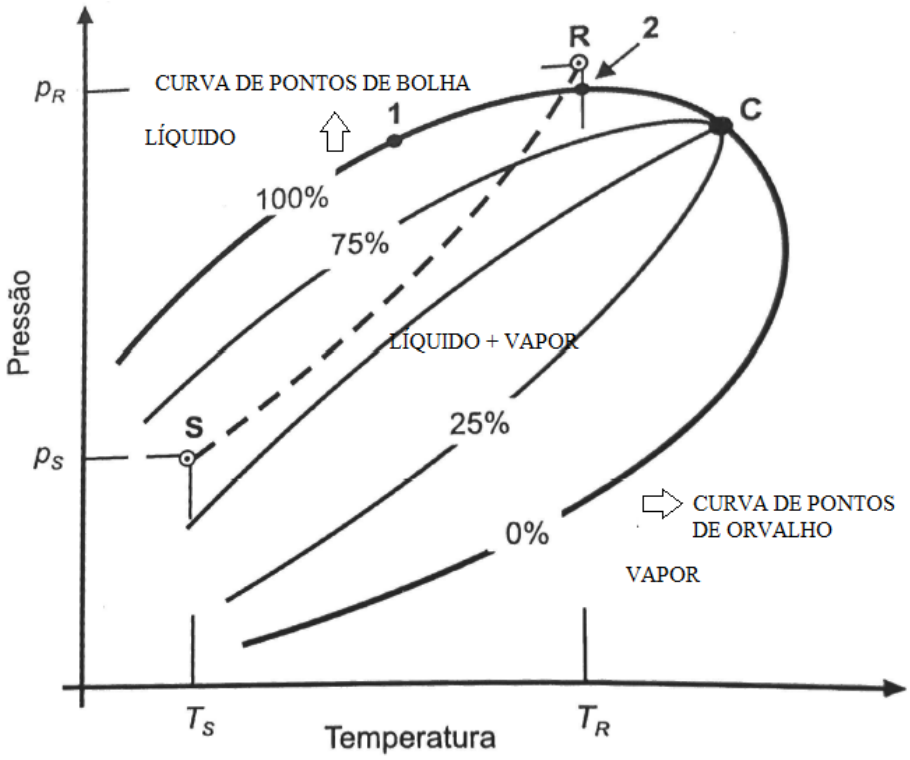
Pedersen *et al*. (2006) relata o Ensaio de Expansão a Composição Constante como uma expansão do fluido, mantendo-se constante a sua composição e a temperatura da amostra, a partir de pressões acima da pressão estática original do reservatório até pressões bem abaixo da pressão de saturação (ponto de bolha ou de orvalho). Neste experimento, determinam-se a pressão de saturação da amostra, o volume relativo (razão entre o volume da amostra a P e T, o volume de referência na pressão de saturação) e também o volume de fase líquida presente.

O comportamento de uma mistura de compostos como o petróleo pode ser representado através de um diagrama de fases. A curva dos pontos de bolha juntamente com a curva dos pontos de orvalho circunscreve uma região de coexistência das duas fases – líquida e vapor, ou seja, uma região na qual as condições de P-T fazem com que os compostos da mistura, que é o petróleo, se fracionem entre uma fase líquida e uma fase gasosa (Figura 6).

De acordo com a posição que ocupa no diagrama de fases, uma mistura líquida pode receber a denominação de óleo saturado ou óleo subsaturado. Se o ponto representativo da mistura se encontra em cima dos pontos de bolha diz-se que o óleo é saturado em gás. Esse é o caso da mistura identificada pelo ponto 1 na Figura 6. Para um fluido submetido a essas condições, qualquer redução de pressão, por menor que seja, acarretará vaporização de uma porção, mesmo infinitesimal, da mistura.

Se a mistura está nas condições representadas pelo ponto R, por exemplo, diz-se que o óleo é subsaturado. Para se iniciar a vaporização da mistura mantendo a temperatura constante é necessário que a pressão seja reduzida até o valor correspondente ao ponto 2 do diagrama, ponto este que se situa sobre a curva dos pontos de bolha. Identifica-se essa pressão em que começa a vaporização da mistura à temperatura considerada como pressão de saturação (ROSA *et al*., 2006).

Figura 6 – Diagrama de fases de uma mistura de petróleo



Fonte: Modificado de Rosa *et al*., 2006.

O Ensaio de Expansão a Composição Constante (ECC) foi realizado em uma célula de equilíbrio PVT (Figura 7). A mesma trata-se de uma peça de vidro cilíndrica transparente,

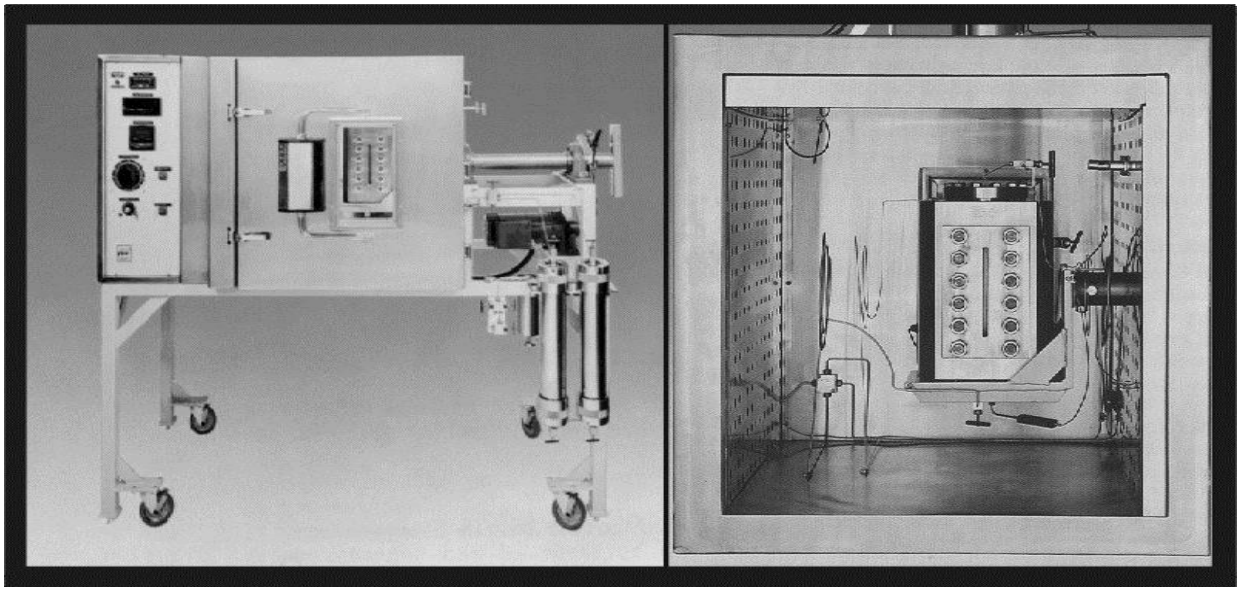
onde os fluidos do processo são encerrados, posicionada no interior de uma camisa de aço, com duas janelas de observação feitas de vidro em lados opostos. O volume típico da célula é de 100 cm^3.

O espaço entre o cilindro de vidro e a proteção de aço fica preenchido por um óleo mineral, que é o fluido de pressurização interna da célula PVT. Usa-se este fluido também para exercer uma tensão de sobrecarga no vidro, igual e oposta a pressão no fluido do processo. A mesma pressão conferida ao interior da peça cilíndrica de vidro, através de um pistão, é transmitida para a sua parte externa. Ou seja, o cilindro de vidro em si não é submetido a um diferencial de pressão. As janelas de observação feitas de vidro e seus selos são projetados para estar em contato somente com o fluido transparente e inerte. Este fato minimiza a frequência de limpeza e substituição dos selos para estes componentes.

Na abertura inferior do cilindro de vidro, está acoplado um sistema magnético misturador, que ao ser ligado promove uma agitação intensa do fluido no interior da célula, promovendo o estado de equilíbrio do fluido investigado. Junto ao misturador, encontra-se o orifício para abastecimento da célula. Outro sistema de agitação existente consiste na oscilação de todo conjunto (cilindro de vidro e camisa de aço) em torno de um eixo. Essa oscilação pode ser realizada com o conjunto na vertical ou na horizontal.

Os volumes, e consequentemente, a pressão dos fluidos em estudo, são controlados por uma bomba de deslocamento de volume variável. Na abertura superior do cilindro encaixa-se um pistão móvel que será responsável pela pressurização da mistura. O óleo mineral que está conectado a uma bomba de deslocamento computadorizada facilita o deslocamento do pistão. Todo o sistema formado pela célula PVT encontra-se no interior de um banho de ar com temperatura controlada.

Figura 7 – Célula PVT (D.B. Robinson *Solid Detection System*) e vista destacada do Banho de Ar, contendo a Célula de Equilíbrio PVT



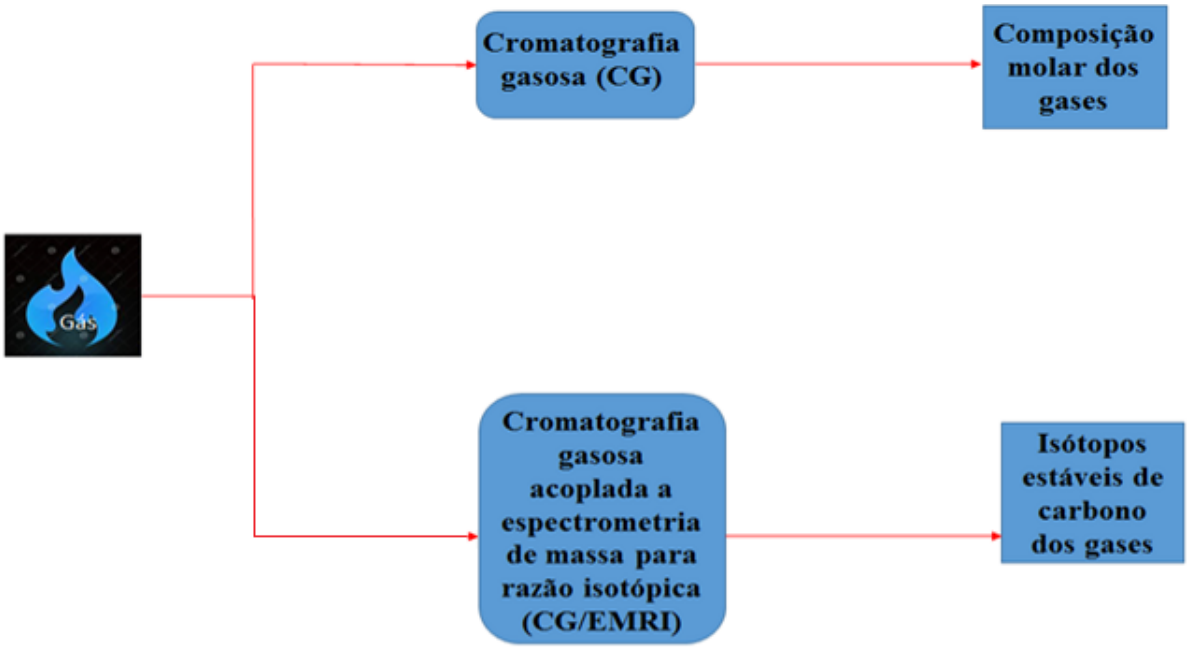
Fonte: www.oilandgasonline.com/doc/db-robinson-associates-ltd-0001

2.3 **Análise geoquímica na fração gasosa**

O protocolo para análise das amostras de gás contempla o emprego da cromatografia gasosa para determinação da composição molar dos gases e da cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa para determinação da razão isotópica dos compostos gasosos.

O protocolo de fluxo das análises das amostras de gás realizadas nessa dissertação encontra-se delineada na Figura 8. Nos subitens subsequentes, será abordada sucintamente o método de cada técnica analítica geoquímica empregada nessa dissertação.

Figura 8 – Fluxograma analítico das amostras de gás



Fonte: Autora, 2018.

2.3.1 Composição molar do gás

As análises de composição molar das amostras de gás foram realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis da gerência da Geoquímica do Cenpes da Petrobras (CENPES/PDEP/GEOQ).

A análise de composição molar dos gases definida por Whiticar *et al*. (1994) permite determinar o percentual molar (% mol/mol) dos principais componentes do gás natural: hélio, hidrogênio, nitrogênio, dióxido de carbono, metano, etano, propano, iso-butano e *n*-butano.

Para a realização desta análise, empregou-se um cromatógrafo a gás, modelo 6890 (*Agilent Technologies*), equipado com um injetor do tipo com e sem divisão de fluxo

(*split/splitless*), um detector por condutividade térmica (DCT) e um detector por ionização em chama de hidrogênio (DIC) (Figura 9).

O DCT baseia-se na diferença de condutividade térmica de um gás quando da passagem de um analito. Por sua vez, o DIC baseia-se na ionização dos hidrocarbonetos em chama de hidrogênio. Os gases necessários ao funcionamento do DIC (hidrogênio e ar sintético) foram fornecidos por um gerador de gases da Parker. Utilizou-se como gás de arraste o argônio, sendo o nitrogênio líquido usado para permitir o início da programação do forno cromatográfico a uma temperatura de -80ºC.

Efetuou-se a introdução das amostras de gás no cromatógrafo de forma manual utilizando uma seringa do tipo *gas tight*, apropriada para evitar vazamentos, que possui a ponta do êmbolo em teflon, garantindo um selo mais efetivo. Os volumes de injeção variaram de acordo com a concentração de hidrocarbonetos esperada na amostra, mas não ultrapassam os 200 µL.

Os resultados foram processados através do *software* Chemstation® após a calibração com o uso de um padrão específico contendo os compostos de interesse.

Figura 9 - À esquerda, cromatógrafo a gás *Agilent Technologies* (modelo 6890) utilizado nas análises de composição molar das amostras de gás natural. À direita, gerador de gases especiais para o funcionamento do DIC

Fonte: A autora, 2018.

2.3.2 Composição do isótopo estável de carbono dos hidrocarbonetos gasosos

Realizaram-se as análises de composição do isótopo estável de carbono das amostras de gás no Laboratório de Isótopos Estáveis da gerência da Geoquímica do Cenpes da Petrobras (CENPES/PDEP/GEOQ).

Como sistema analítico empregou-se um cromatógrafo a gás, modelo 6890 (*Agilent Technologies*), acoplado a um espectrômetro de massas para razão isotópica, modelo Delta V *Advantage* (*Thermo Fisher Scientific*), através de uma interface de combustão, modelo GC-*Combustion* III (*Thermo Fisher Scientific*). Uma foto do sistema analítico empregado é apresentada na Figura 10.

Segundo Ferreira *et al*. (2014), equipou-se o cromatógrafo com um injetor do tipo com e sem divisão de fluxo, aquecido a 200°C. A introdução das amostras ocorreu de forma manual através de seringa específica com capacidade de 10 µL. Programou-se a temperatura do forno para iniciar a 40°C, por 1,5 min., alcançando os 200°C a uma taxa de aquecimento de 30°C/min., permanecendo por 3,2 min., como gás de arraste usou-se hélio, com um fluxo constante de 1,7 mL/min. Para a calibração isotópica, empregou-se um padrão secundário (amostra de gás natural). Fez-se o processamento dos dados através do *software* ISODAT®.

Figura 10 – Cromatógrafo a gás *Agilent Technologies* (modelo 6890) acoplado a um espectrômetro de massas *Thermo Scientific* (modelo Delta V Advantage) utilizado nas análises de composição isotópica de carbono das amostras de gás natural

Fonte: A autora, 2018.

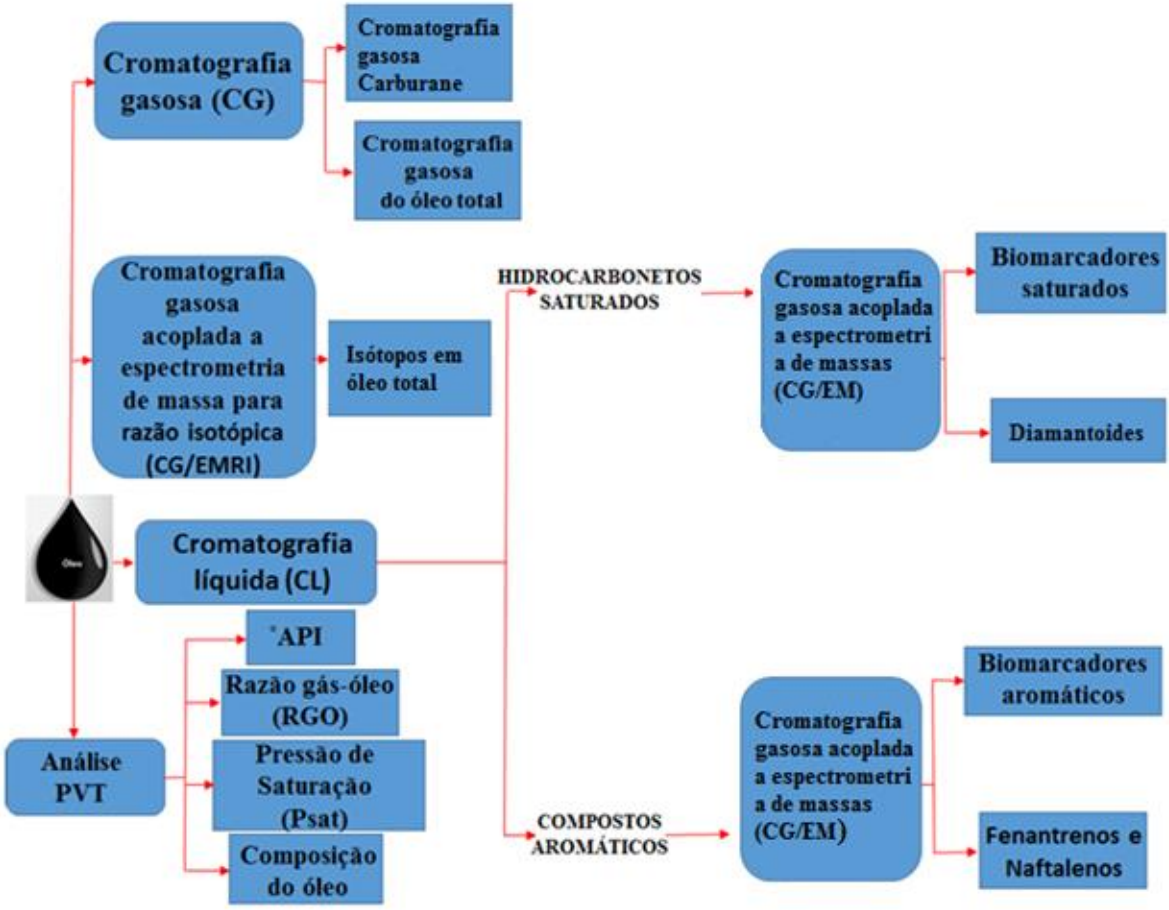
2.4 **Análises geoquímicas na fração líquida (óleo)**

O protocolo para a análise das amostras de óleo (Figura 11) contemplou o emprego da cromatografia gasosa (CG) para análise pelo método Carburane e cromatografia gasosa do óleo total. A técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas para razão isotópica (CG/EMRI) foi utilizada na determinação da razão isotópica do óleo total. A cromatografia líquida possibilitou a separação das frações dos hidrocarbonetos saturados e aromáticos. A fração de hidrocarbonetos saturados é utilizada para as análises de

biomarcadores e diamantoides. Para as frações dos compostos aromáticos, as análises feitas foram as de biomarcadores aromáticos, fenantrenos e naftalenos. A Figura 11 apresenta no fluxograma analítico tanto as análises geoquímicas quanto as análises PVT (descrita no item 2.2) da fração líquida.

As análises PVT possibilitaram a determinação das propriedades físico-químicas do petróleo, como composição do óleo, grau API, RGO, Psat (pressão de saturação). Nos subitens subsequentes, será abordado sucintamente o método de cada técnica analítica geoquímica para a fase líquida do petróleo empregada nessa dissertação.

Figura 11 – Fluxograma analítico das amostras de óleo



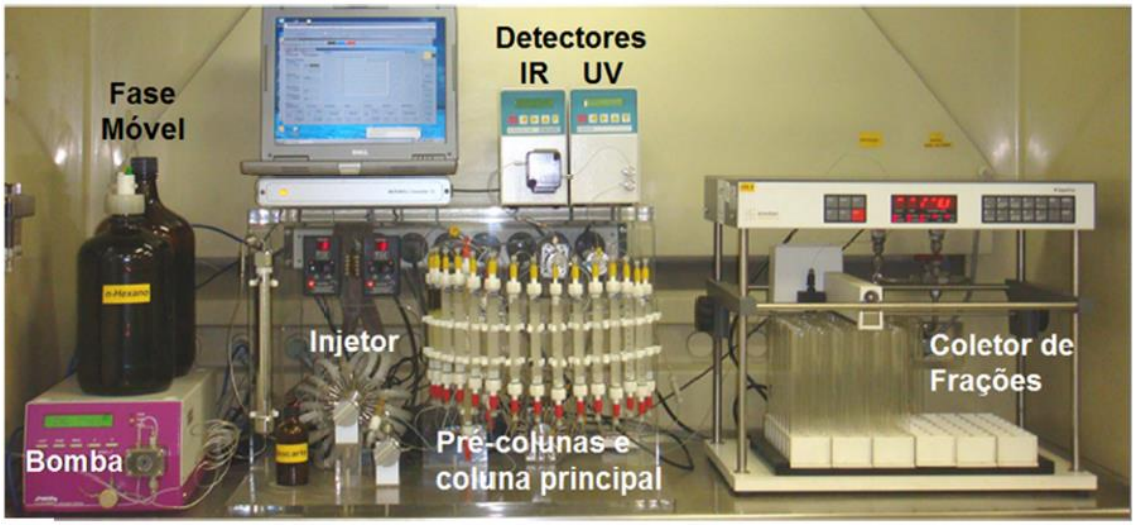
Fonte: Autora, 2018.

2.4.1 Cromatografia Líquida

As análises das amostras de óleo estudadas foram fracionadas no Laboratório de Cromatografia Líquida da gerência de Geoquímica do Cenpes da Petrobras (CENPES/PDEP/GEOQ).

A cromatografia líquida de média pressão (CLMP) (Figura 12) consiste na técnica mais utilizada no laboratório do CENPES. Fundamenta-se nas diferenças de polaridade das frações que constituem o óleo, e permite separá-lo nas frações de hidrocarbonetos saturados (parafinas lineares, ramificadas e cíclicas), hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares (moléculas que incluem em sua estrutura átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio). As substâncias são separadas por partição entre uma fase móvel (solvente *n*-hexano) e uma fase estacionária (coluna de sílica).

Figura 12 – Esquema da Cromatografia Líquida de Média Pressão



Fonte: Silva , 2014.

O equipamento utilizado na CLMP consiste no *Margot Könem Willsch*, modelo MKWMPLC, fabricante *Kanauer*. Ele possui um sistema de injeção manual de até 15 amostras. Pesou-se cada amostra, com aproximadamente 65 mg de óleo, diluída em 1 mL de solvente *n*-hexano (composto apolar) e acrescida com 60 µL de um padrão interno (beta-colano, fluoreno e pireno). Após a diluição, as amostras são injetadas e bombeadas para a pré-coluna, que é preenchida com sílica (termicamente ativada a 200 ˚C por 1h e 600 ˚C por mais

2h), onde ocorre a retenção da fração de resinas e asfaltenos (compostos polares). Retira-se essa fração em um sistema de extração pressurizado com nitrogênio, por meio da injeção de 100 mL de solução 5% de metanol em diclorometano, prosseguindo-se com a evaporação completa do solvente em rotovapor TurboVap 500 e a pesagem da fração em uma balança analítica.

Conforme Silva (2014), envia-se para a coluna principal as frações dos saturados e dos aromáticos, separadas dos compostos polares. Nesta coluna, revestida por sílica (termicamente ativada a 150 ˚C por 3h), os hidrocarbonetos saturados passam com maior facilidade, diminuindo o tempo de retenção desta fração. Registra-se as parafinas pelo sinal do detector IR (índice de refração) através de um pico, que identifica o registro por sinal eletrônico, enquanto que os aromáticos são registrados a partir do sinal gerado no detector UV (ultravioleta), a 254 nm. Ao final deste processo, ocorre o armazenamento em frascos coletores, os primeiros, armazenam as parafinas que trafegam mais rápido, e os demais frascos recolhem os aromáticos, que apresentam maior tempo de retenção. Finalmente, concentra-se essas duas frações em um aparelho rotavapor Turbovap 500 e as pesa.

Sendo assim, conhecidas as massas de cada fração, calcula-se o percentual mássico dessas frações em relação à massa do óleo da amostra.

Por fim, encaminham-se para análises de biomarcadores e de isótopos as amostras separadas em frações de saturados, aromáticos e resinas e asfaltenos.

2.4.2 Cromatografia Gasosa (CG)

As amostras de cromatografia gasosa, cromatografia gasosa *whole oil* e cromatografia gasosa pelo método Carburane foram analisadas no Laboratório de Cromatografia Gasosa da gerência de Geoquímica do Cenpes da Petrobras (CENPES/PDEP/GEOQ).

Segundo Peters *et al*. (2005) a cromatografia traduz-se em um método físico-químico de separação dos componentes de uma molécula. A distribuição dos componentes ocorre entre

duas fases que estão em contato. Uma das fases permanece estacionária (fase estacionária), enquanto a outra move-se através dela (fase móvel). No caso da cromatografia gasosa, a fase estacionária representa-se pela coluna capilar, enquanto que a fase móvel corresponde ao gás de arraste (hélio).

Após separação, realizam-se a identificação e a quantificação de diversos tipos de compostos. A cromatografia gasosa permite verificar se houve perda da fração leve dos óleos, se ocorreram alterações secundárias, tais como biodegradação e contaminação, possibilita também a realização de correlações óleo-óleo e a investigação do comportamento geral de todas as frações do petróleo. Por meio da cromatografia gasosa, obtêm-se as análises de cromatografia gasosa do óleo total e a cromatografia gasosa pelo método Carburane.

2.4.2.1 Cromatografia Gasosa do óleo total (“*Whole Oil*”)

O equipamento utilizado para esta análise trata-se do cromatógrafo da marca *Agilent Technologies*, modelo 7890B, com coluna cromatográfica (DB5-*AGILENT* JeW) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 mm de filme (Figura 13). A amostra com massa de aproximadamente 50 mg foi diluída em 1mL de diclorometano, sendo então homogeneizada por meio de um agitador por vórtex e transferida para uma câmara de vaporização aquecida, a uma temperatura de 300 ˚C.

De acordo com Santos (2015), o gás de arraste (He) com um fluxo constante de 1,3 mL/min. carreou a amostra para a coluna capilar, onde a mudança de temperaturas entre a câmara de vaporização (alta temperatura) e a coluna (baixa temperatura), o peso, a estrutura química, a polaridade e as complexas interações entre as moléculas, fazem com que as maiores moléculas sejam retidas na cabeça da coluna cromatográfica, enquanto as menores seguem o fluxo. As condições cromatográficas iniciaram-se com a temperatura de 40 °C, com gradiente de temperatura de 2,5 °C/min até 320°C. Conforme a temperatura aumenta, ocorre a vaporização das substâncias que, dependendo das suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados, atingindo a saída da coluna em diferentes momentos.

Ao final da coluna cromatográfica, encontra-se um detector por ionização em chama (DIC), aquecido a 340°C, cuja chama queimará os compostos do petróleo que eluem da coluna, provocando um pulso elétrico com intensidade proporcional à abundância destes compostos, possibilitando assim a detecção e identificação de vários compostos.

Figura 13 - Cromatógrafo da marca *Agilent Technologies* (modelo 7890B), empregado para cromatografia gasosa de óleo total

Fonte: Autora, 2018.

2.4.2.2 Cromatografia gasosa da fração de hidrocarbonetos leves (método Carburane)

Analisando o cromatograma obtido da cromatografia gasosa "*whole oil*", pode-se avaliar se o mesmo apresenta evidências de perda da fração leve do óleo, não sendo esse o caso, essa amostra pode ser encaminhada para a cromatografia gasosa carburane. Esse método cromatografico visa viabilizar a resolução necessária para identificar e quantificar a maior

parte dos hidrocarbonetos contidos na fração C_5-C_{20}, incluindo os saturados lineares, ramificados, naftenos e aromáticos (TORRES, 2007; SANTOS, 2015).

Para discriminação dos compostos, utiliza-se o *software* Carburane®, que se trata de um programa de processamento de dados de cromatografia gasosa desenvolvido pelo Instituto Francês de Petróleo (IFPEN), que possibilita a identificação e quantificação dos hidrocarbonetos presentes na fração de interesse da amostra.

Para a análise, de acordo com Torres (2007) e Santos (2015), utilizou-se um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard, modelo HP 6890, com detecção por ionização em chama de hidrogênio (DIC) contendo injetor por vaporização com divisão de fluxo (Figura 14). O equipamento possui uma coluna capilar modelo HP-PONA com 50 m de comprimento, 0,2 mm de diâmetro interno e 0,50 µm de espessura de fase estacionária (*Agilent* JeW).

Pesou-se a amostra com, aproximadamente, 320 mg, adicionando-se um padrão interno (2,4,4-trimetil-1-penteno), com volume próximo a 6 µL e diluiu-se a amostra em 250 µL de dissulfeto de carbono (CS_2). Após essa preparação, levou-se a amostra até o injetor automático, o qual se encontrava com temperatura no momento da injeção igual a 280°C. A rampa de aquecimento apresentou uma temperatura inicial de 35°C, durante os primeiros 10 min, com aumento de temperatura a uma taxa de aquecimento de 1,1°C/min até culminar em 114°C. Em seguida, aumentou-se a temperatura até 213°C, a uma taxa de aquecimento de 1,7°C/min.

Além da coluna analítica principal, também se empregou uma pré-coluna (50 cm da coluna principal) e uma válvula para reversão de fluxo (*backflush*). Estes dois acessórios são os responsáveis pelo descarte da fração *n*-C_{15+} que não é quantificada nesta análise (TORRES, 2007). Por fim, o sistema *Agilent Chemstation* detectou o sinal gerado.

Figura 14 - Cromatógrafo a gás *Hewlett-Packard* (modelo HP 6890), utilizado para a cromatografia gasosa da fração C_5-C_{20} do óleo pelo método Carburane

Fonte: Autora, 2018.

2.4.3 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM)

As amostras de biomarcadores saturados, diamantoides, biomarcadores aromáticos e hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) foram processadas no Laboratório de Biomarcadores da gerência de Geoquímica do Cenpes da Petrobras (CENPES/PEDEP/GEOQ). Um típico sistema de CG/EM executa seis funções:

a) Separar componentes através da cromatografia;
b) Transferir os componentes separados para a câmera de ionização do espectrômetro de massa;

c) Ionizar;

d) Analisar a massa;

e) Detectar os íons por meio do multiplicador de elétron;

f) Adquirir, processar e exibir os dados pelo computador.

A CG/EM pode ser usada para detectar e identificar componentes usando tempos de retenções da CG relativos, padrões de eluição e padrões característicos de fragmentação de espectro de massas das suas estruturas (PETERS e MOLDOWAN *et al.*, 1993).

2.4.3.1 Biomarcadores saturados

A análise das frações de hidrocarbonetos saturados realizou-se em um sistema cromatográfico Agilent 7890 B, equipado com injetor automático do tipo com e sem divisão de fluxo Agilent, operado a 300°C (Figura 15). Conforme Aguiar (2005), a amostra desloca-se por uma coluna capilar (JeW Scientific) de sílica fundida, tipo DB5, com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, contendo uma fina película (0,25 µm) de fase estacionária. A rampa de temperatura foi inicialmente de 55 °C, por 2 minutos, seguida por uma taxa de aquecimento de 20°C/min até a temperatura de 150°C. Após esta fase, impõe-se a taxa de 1,5 °C/min até a temperatura final de 310°C, mantendo-se nesse patamar por 15 minutos.

No espectrômetro de massas Agilient 5977 A MSD, da *Agilent Technologies* (Figura 15), emprega-se ionização por impacto eletrônico a 70 eV. Esse impacto fragmentou as moléculas em íons de diferentes massas, carregados positivamente, os quais ingressaram em um analisador de massas (ex: tipo quadrupolo), onde os monitorou de acordo com sua relação massa/carga (*m/z*). Empregou-se gás hélio como gás de arraste, ao fluxo constante de 1,6 mL/min.

Por último, os fragmentos ionizados da amostra atingiram o detector de massas eletromultiplicador, que transformou estes fragmentos em pulsos elétricos, que sofreram processamento em forma de um cromatograma de massas.

A aquisição de dados efetuou-se no modo de monitoramento seletivo de íons (MSI). Para a análise dos hidrocarbonetos saturados, os principais íons selecionados foram: *m/z* 191 (terpanos) e 217 (esteranos).

Figura 15 - Cromatógrafo *Agilent* 7890 B (com injetor automático *split/splitless Agilent*) acoplado ao espectrômetro de massas *Agilent* 5977 A MSD, utilizado para análise de biomarcadores da fração saturada e dos diamantoides do óleo

Fonte: Autora, 2018.

2.4.3.2 Diamantoides

Para a análise dos diamantoides, diluiu-se a fração de hidrocarbonetos saturados em *n*-hexano, utilizando uma seringa de 1 mL, recolhida num frasco de 2,0 mL e tampada. A amostra foi imediatamente analisada por CG-EM, para evitar perdas.

As análises de diamantoides foram efetuadas no mesmo equipamento das análises de biomarcadores saturados citado no tópico 2.4.3.1 (Figura 15).

Segundo Jesuino (2005), realizou-se uma injeção automática de 1 µL da amostra, com impacto de elétrons a 70 eV, utilizando hélio como gás carreador a uma pressão constante de 10 psi.

A programação de temperatura iniciou com temperaturas entre 50 °C a 80 ºC, com taxa de aquecimento de 15 ºC/min. Prosseguindo, entre 80 °C a 290 °C, com taxa de aquecimento de 2,5 ºC/min, e de 290 a 320 a uma taxa de 25 ºC/min., mantendo-se a 320°C por 25 minutos.

Analisaram-se as amostras por CG-EM, segundo os modos de varredura linear e por MSI. Os íons selecionados foram (*m/z*): 135, 136, 149, 163 e 177 (adamantanos); 187, 188, 201, 215 e 229 (diamantanos) 239, 240 e 253 (triamantanos).

2.4.3.3 Biomarcadores Aromáticos

Realizaram-se as análises das frações de hidrocarbonetos aromáticos em um sistema cromatográfico Agilent 6890 N equipado com injetor automático do tipo com e sem divisão de fluxo Agilent 7683 B *Series*, operado a 300°C e acoplado a um espectrômetro de massas Agilent 5975B (Figura 16), empregando-se ionização por impacto eletrônico a 70 eV. Efetuou-se a separação cromatográfica por meio de coluna capilar de sílica fundida DB-1MS de 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e fase estacionária de 0,25 µm de espessura, da marca JeW Scientific.

De acordo com Rocha *et al*. (2015), em Relatório Interno da Petrobras, a programação de temperatura do forno iniciou-se com temperatura de 150°C por 1 minuto, prosseguindo com uma taxa de aquecimento de 1,5°C/min até a temperatura de 320°C, mantendo-se por 20 minutos. Empregou-se gás hélio como gás de arraste ao fluxo constante de 1,6 mL/min. A aquisição de dados foi efetuada no modo MSI, monitorando-se os seguintes íons (m/z): 231, 253 e 245.

Figura 16 - Cromatógrafo *Agilent* 6890 N (com injetor automático do tipo com e sem divisão de fluxo Agilent 7683 B *Series*) acoplado ao espectrômetro de massas *Agilent* 5975B, empregado para análise dos compostos da fração aromática do óleo

Fonte: Autora, 2018.

2.4.3.4 Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's)

O equipamento utilizado trata-se do mesmo onde foram efetuadas as análises de biomarcadores aromáticos, citado no item 2.4.3.3 (Figura 16). Realizou-se uma injeção automática, do tipo com e sem divisão de fluxo, de 1 µL da amostra, com impacto de elétrons a 70 eV, utilizando como gás de arraste o hélio, com uma velocidade de 33 cm/s.

Conforme Pinheiro (2007), a programação de temperatura iniciou-se com 80 ºC, durante 1 min., depois aumentou-se a temperatura a uma taxa de 1,5 ºC/min. até atingir 230 ºC. Após 1 min., nesta temperatura voltou-se a subir a temperatura a uma taxa de 20 ºC/min. até finalmente chegar a temperatura de 320 ºC. Monitorou-se tais íons (m/z): 178, 192 e 220.

2.4.4 Determinação da Razão Isotópica de Carbono ($\delta^{13}C$)

Efetuaram-se as análises de composição isotópica do óleo total no Laboratório de Isótopos Estáveis da gerência da Geoquímica do Cenpes da Petrobras (CENPES/PDEP/GEOQ).

De acordo com Silva (2014), realizou-se a análise de isótopos de carbono em óleo total através da combustão da amostra estudada em um analisador elementar modelo Flash EA-1112 (*Thermo Scientific)* acoplado a um espectrômetro de massas modelo Delta Plus XL (*Thermo Scientific*) (Figura 17). Após acomodar 200µg de amostra em uma cápsula de estanho, acondicionaram-se as cápsulas em um amostrador automático, onde foram purgadas em fluxo contínuo de hélio. Transferiu-se cada amostra para um tubo de quartzo, onde ocorreu a oxidação. A uma temperatura de 900°C, submeteu-se tal tubo, o mesmo trata-se de um reator de oxidação, que contem óxido de cromo, cobalto e prata. A combustão (*flash combustion*) produz água, CO_2 e outros óxidos. A água formada na oxidação fica retida em um *trap* de anidrônio (perclorato de magnésio). O CO_2 e o N_2 (este último formado no reator de redução, a partir dos óxidos nitrogenados gerados no reator de oxidação) separaram-se em uma coluna cromatográfica, em seguida, foram transferidos para uma interface (denominada conflo®, da *Thermo Scientific*). Nesta unidade, o CO_2 foi diluído em hélio e transferido ao espectrômetro de massas.

No espectrômetro, as moléculas de CO_2 entraram em uma fonte de íons, onde foram bombardeadas com feixe perpendicular de elétrons a 70 eV, formando CO_2^+, que pode apresentar massas 44, 45 ou 46, dependendo da combinação dos isótopos (^{12}C,^{13}C, ^{16}O,^{17}O e ^{18}O). Acelerou-se e coletou-se cada íon formado, em um detector denominado copo de Faraday, através da aplicação de campos magnéticos específicos. Ampliou-se o sinal de cada detector e o valor de $\delta^{13}C$ pôde ser calculado, de acordo com a equação (1):

$$\delta^{13}C = (^{13}C/^{12}C_{\text{amostra}} - {}^{13}C/^{12}C_{\text{padrão}}) \times 100 \qquad (1)$$

O cálculo considera as análises do gás de referência, introduzido na forma de pulsos no início da análise da amostra.

Figura 17 - Analisador elementar *Thermo Scientific*(modelo *Flash* EA-1112) e espectrômetro de massas Delta *plus* XL *Thermo Finning*, utilizados na determinação da razão isotópica do carbono em óleo total

Fonte: Autora, 2018.