## 3 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ORIGEM E MATURAÇÃO EM PETRÓLEOS

Neste capítulo elabora-se uma revisão bibliográfica com as razões geoquímicas utilizadas neste estudo e cita-se os autores originais de cada uma delas. Além de se descrever os principais ensaios de análise PVT.

# 3.1 Evolução geral da composição do petróleo com o avanço da maturação da rocha geradora

Os petróleos encontrados nas acumulações das rochas reservatório derivam-se do aumento do estresse termal que o querogênio sofre em uma rocha geradora. Com a sedimentação e a subsidência contínua, ocorre um aumento da temperatura e da pressão. Neste ambiente de mudanças físicas, a estrutura do querogênio imaturo não está mais em equilíbrio com o seu entorno. Rearranjos acontecerão sucessivamente para alcançar um maior e mais estável grau de ordenação das moléculas. Esse continuado ajuste do querogênio, devido ao aumento da temperatura e pressão, resulta em uma progressiva eliminação de grupos funcionais e de ligações entre núcleos (incluindo cadeias de átomos de carbono). Uma ampla gama de componentes forma-se, abrangendo hidrocarbonetos de médio a baixo peso molecular, dióxido de carbono, água, sulfeto de hidrogênio, entre outros. Portanto, a geração do petróleo parece ser a consequência necessária para o querogênio se ajustar às novas condições e ganhar maior grau de estabilidade com o avanço do soterramento. Em bacias sedimentares não metamorfizadas, este processo de reagrupamento não acontece até o fim. Para alcançar o estágio do grafite, que se trata de uma configuração estável sob altas temperaturas e pressão, faz-se necessário um nível de metamorfismo regional (TISSOT e WELTE, 1984).

Os rearranjos se processam no querogênio durante os estágios sucessivos da diagênese, catagênese e metagênese através de um equilíbrio termodinâmico. Na diagênese, o querogênio caracteriza-se por uma importante diminuição do oxigênio e um relativo incremento do conteúdo de carbono por consequência do acréscimo da profundidade. Estudos com espectroscopia infravermelha têm demostrado que a diminuição do oxigênio seria uma resposta a uma progressiva destruição de grupos C=O (carbono-oxigênio). Em termos de exploração de petróleo, o querogênio encontra-se imaturo, com geração inicial de petróleos dentro da rocha geradora. Entretanto, grandes quantidades de dióxido de carbono, água e alguns componentes pesados contendo heteroátomos N.S.O. (nitrogênio-enxofre-oxigênio) podem, do mesmo modo, serem produzidos durante a supressão do oxigênio. Dessa forma, em regiões pouco soterradas ou evoluídas termalmente a concentração de hidrocarbonetos saturados em relação aos compostos N.S.O. é mais baixa. A reflectância da vitrinita neste estágio de maturação situa-se abaixo de 0,5 %. (TISSOT e WELTE, 1984).

A catagênese representa o segundo estágio de degradação do querogênio e define-se por uma significativa redução do teor de hidrogênio e da expulsão de petróleos da rocha geradora. Ao longo da catagênese, as principais características observadas na espectroscopia infravermelha são uma permanente redução de cadeias alifáticas, correlativa ao decréscimo da razão H/C (hidrogênio/carbono), além do surgimento de ligações aromáticas C-H (carbono-hidrogênio). No decorrer da catagênese, a reflectância da vitrinita posiciona-se em torno de 0,5 até 2 %. No âmbito da exploração de petróleo, o estágio da catagênese corresponde à principal zona de geração de óleo, bem como marca o início da zona de craqueamento que produz gás úmido, com o rápido acréscimo na proporção de hidrocarbonetos saturados em relação aos aromáticos (TISSOT e WELTE, 1984).

O estágio de metagênese apenas se atinge em áreas muito soterradas ou em locais com alto gradiente geotermal. A subtração do hidrogênio neste estágio se processa de forma lenta a partir do querogênio residual, e geralmente consiste de moléculas menores que dois ou três átomos de carbono. As cadeias alifáticas e as ligações C=O desaparecem e a ligação aromática C=C (carbono-carbono) torna-se a principal ligação remanescente constatada por espectroscopia infravermelho. O início da metagênese equivale a aproximadamente 2 % Ro (reflectância da vitrinita em óleo). Neste estágio, um maior rearranjo dos núcleos aromáticos acontece, o que é claramente constatado pela microdifração eletrônica. Todavia, com a evolução termal ocorre a quebra desses núcleos aromáticos e a consecutiva geração de gás seco. A anisotropia da vitrinita inicia-se a níveis de maturação acima de 2 % Ro. Tanto as

ligações aromáticas C-H quanto a susceptibilidade paramagnética alcançam o máximo na metagênese. No contexto da exploração de petróleo, a metagênese reside inteiramente na zona de gás seco (TISSOT e WELTE, 1984).

# 3.2 Fração líquida (óleo)

## 3.2.1 Proporções de saturados, aromáticos e resinas + asfaltenos

A composição total do petróleo pode ser definida pela presença de quatro grupos de compostos: hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos (compostos N.S.O.) (TISSOT e WELTE, 1984). Esses grupos de compostos são fracionados por meio da técnica analítica de cromatografia líquida descrita no item 2.4.1.

Os hidrocarbonetos saturados consistem em compostos orgânicos que apresentam em sua estrutura carbono e hidrogênio, cujas ligações C-C (carbono-carbono) são simples. Estes compostos podem ser lineares, a exemplo dos *n*-alcanos; ramificados, como os isoprenoides pristano e fitano (Figura 18); e cíclicos (naftenos), como os terpanos e esteranos.

Os hidrocarbonetos aromáticos compreendem os compostos orgânicos que exibem em seus arcabouços anéis com seis átomos de carbono, além de ligações C-C do tipo simples e duplas dispostas em alternância. O composto mais simples desta classe é o benzeno, que possui uma considerável estabilidade devido ao fenômeno de ressonância, que dificulta a saturação de suas ligações químicas. O grupo dos hidrocarbonetos aromáticos compreende o segundo grupo mais importante presente no petróleo. A concentração destes compostos pode variar de 20 a 40 % do peso total da amostra de óleo (TISSOT e WELTE, 1984).

O grupo das resinas e asfaltenos pode variar de 0 a 40 % em óleos não degradados. A concentração destes compostos eleva-se em óleos imaturos, porém tende a diminuir à medida que aumenta a subsidência e, consequentemente, o craqueamento dos petróleos. Em óleos pesados, oriundos de alterações por ação bacteriana, lixiviação e oxidação, resinas e

asfaltenos apresentam concentrações que variam de 25 a 60 %, em virtude da eliminação ou degradação de hidrocarbonetos de menor peso molecular. A presença abundante de resinas e asfaltenos em óleos resulta na alteração de suas propriedades físico-químicas como a densidade específica (grau API) e a viscosidade (TISSOT e WELTE, 1984).

Na literatura, se reconhece que os petróleos da Bacia do Recôncavo são oriundos de rochas geradoras que foram depositadas em um ambiente lacustre doce a salobro. Segundo Aguiar (2005), em ambientes lacustres de água doce, os óleos apresentam maior conteúdo de saturados em relação aos demais grupos constituintes do petróleo, com predominância de hidrocarbonetos parafínicos em relação às estruturas cíclicas. O grupo dos aromáticos é o segundo mais abundante, deixando as resinas e asfaltenos com as menores porcentagens encontradas neste tipo de óleo.

Com o incremento da maturação termal, ocorre um significativo aumento da concentração dos hidrocarbonetos saturados sobre os hidrocarbonetos aromáticos e o grupo das resinas e asfaltenos, resultando em uma tendência de crescimento no conteúdo dos *n*-alcanos.

# 3.2.2 Distribuição de parafinas lineares e ramificadas em cromatogramas de óleo total

A quantificação através da cromatografia gasosa permite avaliar a presença e a abundância relativa de vários compostos, como *n*-alcanos, isoprenoides (principalmente pristano e fitano) e alguns biomarcadores (Figura 18). Geralmente, os cromatogramas apresentam picos predominantes representando as cadeias lineares e picos menores definindo as cadeias ramificadas, cíclicas e compostos aromáticos (AGUIAR, 2005). As parafinas normais e ramificadas são analisadas pela cromatografia gasosa *Whole oil* determinada no item 2.4.2.1.

Figura 18 – Cromatograma do óleo total



Legenda: N C – *n*-parafina; PRI – pristano; e FI – fitano. Fonte: A autora, 2018.

Existem algumas restrições para o uso da distribuição de alcanos normais como indicadores ambientais, em consequência de alterações secundárias durante a diagênese. A biodegradação, o processo de *water washing* (remoção de compostos solúveis em água) e o intemperismo podem remover algumas porções de *n*-alcanos. A maturação pode converter alcanos de maior peso molecular em alcanos de baixo peso molecular (LEYTHAEUSER *et al.*, 1984; MOLDOWAN *et al.*, 1985).

3.2.2.1 Parâmetros de fonte

# n-Parafinas (parafinas normais)

Da distribuição de parafinas normais (Figura 18) provêm informações importantes. Por exemplo, as parafinas de maior peso molecular ( $C_{15}$ - $C_{25}$ ) geralmente estão associadas a óleos de origem continental; parafinas de peso molecular mais baixo ( $C_{12}$ - $C_{17}$ ) prevalecem em óleos de origem marinha; enquanto que características bimodais de distribuição das parafinas aparecem em óleos de transição, indicando tanto contribuição algal (C<sub>17</sub>) quanto de plantas superiores (C<sub>27</sub>) (PHILP, 1985; PETERS *et al.*, 2005). A predominância de *n*-alcanos na faixa de *n*-C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub>, sem o domínio ímpar/par, sugere significativa contribuição de matéria orgânica bacterial (PHILP, op. cit.), que pode ser confirmada pela presença dos hidrocarbonetos ramificados (HAN, 1970).

Segundo Trigüis (1986), com o aumento da evolução térmica, ocorre o craqueamento de hidrocarbonetos de alto peso molecular, aumentando a abundância relativa dos *n*-alcanos da faixa  $C_{15}$ - $C_{17}$ , podendo comprometer a interpretação ambiental. Extratos oriundos de precursores de matéria orgânica terrestre, com baixa maturidade térmica, tendem a apresentar uma concentração maior de alcanos com números ímpares de átomos de carbono em relação aos alcanos com números pares (EGLINTON *et al.*, 1973).

## Pristano/Fitano (PRI/FI)

O pristano (*i*-C<sub>19</sub>) e o fitano (*i*-C<sub>20</sub>) são compostos bastante conhecidos e abundantes em sedimentos e óleos (Figura 18 e 19). A principal fonte destes isoprenoides regulares consiste na clorofila A, presente em organismos fototróficos. Condições redutoras ou anóxicas em sedimentos promovem a quebra da cadeia fitil da clorofila para formar fitol, que sofre redução a dihidrofitol e, posteriormente, a fitano. Em condições óxicas, o fitol também passa pela oxidação a ácido fitênico que, em seguida, se descarboxila gerando o pristeno, que por fim através da redução se transformando em pristano (BROOKS *et al.*, 1969; PETERS *et al.*, 2005).





Fonte: Modificado de Peters et al., 2005.

A razão pristano sobre fitano (PRI/FI) indicada pela equação 2, quando exibe valores <1, sugere anoxia durante a deposição da rocha geradora, principalmente quando acompanhada de alta concentração de porfirinas e enxofre. Por outro lado, quando a razão PRI/FI possui valores > 1, sugere-se a deposição da matéria orgânica em condições óxicas. Altas razões PRI/FI (>3) sugerem aporte de matéria orgânica terrestre, contudo baixos valores (>0,8) retrata muitas vezes ambientes hipersalinos e carbonáticos (DIDYK *et al.* 1978; PETERS *et al.*, 2005).

## Pristano/Fitano

Em estudos de bacias sedimentares da margem continental brasileira, alguns autores propuseram que, em ambientes de água doce e salinos (lacustre de água doce, salino e marinho aberto) ocorram a predominância do pristano, com razão pristano/fitano maior que 1. Já em ambientes marinhos carbonáticos e hipersalinos, ocorre a predominância de fitano, com razão pristano/fitano menor que 1 (MELLO *et al.*, 1988a, b; MELLO e MAXWELL, 1990).

Faz-se necessário ressaltar que a razão PRI/FI tende a aumentar devido ao incremento da maturação termal (TEN HAVEN *et al.*, 1987).

# Índice de carbono preferencial (Carbon Preference Index - CPI)

O CPI representa a abundância de parafinas lineares com números pares de átomos de carbono em relação àquelas com números ímpares. O CPI é influenciado tanto por fonte quanto por maturação. Geradoras imaturas com aporte significativo de matéria orgânica de vegetais terrestres possui uma predominância em parafinas ímpares, particularmente n-C<sub>27</sub>, n-C<sub>29</sub> e n-C<sub>31</sub>. Essa predisposição à concentração de parafinas ímpares com alto peso molecular pode ocorrer devido à descarboxilação de carbonos pares de ácidos graxos presentes em plantas terrestres (AGUIAR, 2005).

Todavia, observa-se uma leve preferência de parafinas pares nos alcanos n-C<sub>24</sub>-n-C<sub>35</sub> que derivam de matéria orgânica marinha, e em geradoras depositadas em condições evaporíticas e carbonáticas hipersalinas. Isso pode estar associado a uma redução direta de ácidos graxos em um ambiente extremamente anóxico, altamente redutor e hipersalino (Aguiar, 2005).

(2)

Portanto, alguns autores afirmam que altos valores de CPI sugerem baixa maturação e/ou aporte de matéria orgânica de vegetais terrestres, enquanto que óleos e geradoras com valores de CPI próximo a 1 indicam predominância de aporte de matéria orgânica marinha e/ou alta maturação termal (MOLDOWAN *et al.*, 1985; PETERS *et al.*, 2005). Em estudos nas bacias da margem brasileira, Mello *et al.* (1988a) mostraram que óleos lacustres apresentavam predominância de *n*-parafinas ímpares sobre as pares (CPI>1), enquanto que os óleos marinhos exibiam prevalência de *n*-parafinas pares sobre as ímpares (CPI<1). O CPI é calculado de acordo com a equação 3:

$$Q_{1} = (n - C_{25} + n - C_{27} + n - C_{29} + n - C_{31}) / (n - C_{24} + n - C_{26} + n - C_{28} + n - C_{30})$$
$$Q_{2} = (n - C_{25} + n - C_{27} + n - C_{29} + n - C_{31}) / (n - C_{26} + n - C_{28} + n - C_{30} + n - C_{32})$$

$$CPI = 0.5 * (Q_1 + Q_2) \tag{3}$$

#### 3.2.2.2 Parâmetros de maturação

# <u>n-Parafinas</u>

A maturação do petróleo também pode ser caracterizada pela distribuição das parafinas. Com o aumento da evolução termal, a distribuição das *n*-parafinas desloca-se na direção dos homólogos de menor peso molecular. Outro fator que pode ser indicado pela distribuição das parafinas é a biodegradação. A biodegradação resulta na depleção de *n*-parafinas prioritariamente a outras classes de compostos, incluindo os isoprenoides acíclicos (PETERS *et al.*, 2005).

Utiliza-se a razão das parafinas n-C<sub>17</sub> sobre a soma das parafinas n-C<sub>17</sub> e n-C<sub>27</sub>, equação 4 para analisar efeitos de maturação térmica e alteração secundária em óleos (PETERS *et al.*, 2005) com uma proposta semelhante ao *slope factor* descrito por Thompson (2010). Altos valores desta razão significam que compostos de médio peso molecular prevalecem em relação aos compostos mais pesados, sugerindo óleos mais maturos termicamente.

$$n - C_{17} / (n - C_{17} + n - C_{27}) \tag{4}$$

## Razão isoprenoides/n-alcanos

As razões isoprenoides/*n*-alcanos mais conhecidas para avaliação de maturação térmica são:

 $Pristano/n-C_{17}$ (5)

## Fitano/n-C18

Essas razões, definidas pelas equações 5 e 6, diminuem com a maturação à medida que os *n*-alcanos são gerados pelo craqueamento do querogênio (TISSOT *et al.*, 1971), sendo usadas para acessar os níveis de maturação térmica dos óleos. Entretanto, diferentes aportes de matéria orgânica e outros processos podem afetar esta relação (ALEXANDER *et al.*, 1981). Apesar disso, a utilização destas razões se mostra bastante vantajosa, principalmente pelo fato destes compostos serem muito mais abundantes em concentração nos óleos comparativamente aos biomarcadores, tendendo então a fornecer estimativas de maturação mais representativas da composição global das acumulações de petróleo (SANTOS, 2015).

Através das razões Pristano/n-C<sub>17</sub> e Fitano/n-C<sub>18</sub> (Figura 18), verifica-se que valores maiores que 1, apresenta imaturidade. Em contrapartida, para razões menores que 1, representaria uma maior evolução térmica. A razão isoprenoides/n-alcanos é usada para avaliar maturação térmica, mas também pode ser afetado por outros processos, tais como aporte de matéria orgânica, migração e biodegradação (PETERS *et al.*, 2005).

#### <u>CPI</u>

O cálculo do índice de carbono preferencial também nos traz informações sobre a evolução termal em hidrocarbonetos (BRAY e EVANS, 1961). Observa-se no cromatograma de óleo total que óleos imaturos apresentam um padrão bimodal de distribuição em *n*-alcanos

(6)

de carbono ímpares-pares, e que essa mesma distribuição declina com o aumento da maturidade termal (PETERS *et al.*, 2005).

Utiliza-se o CPI especificamente para avaliar maturação térmica, mas sempre há de se considerar que o mesmo pode ser afetado por outros processos, tais como aporte de matéria orgânica e biodegradação.

## 3.2.3 Compostos saturados e aromáticos na fração C6-C15

Hidrocarbonetos leves ( $C_4$ - $C_9$ ) não são biomarcadores, porque possuem "esqueletos" muito pequenos para preservar uma evidência única de origem biológica. Sua existência pode estar associada à quebra catagenética de moléculas maiores (PETERS *et al.*, 2005).

Entretanto, Erdman e Morris (1974) e Williams (1974) usaram os hidrocarbonetos leves nos primeiros estudos de correlação de óleos. Em todos estes estudos, os hidrocarbonetos  $C_7$  receberam atenção especial, em parte devido à possibilidade de resolver todos os isômeros completamente, a partir de métodos cromatográficos padrões, e por serem os compostos menos susceptíveis à evaporação durante sua coleta e estocagem. Estes hidrocarbonetos foram posteriormente comparados com hidrocarbonetos  $C_6$  e outros menores.

Poucos estudos focaram em hidrocarbonetos leves, devido à aceitação de que sua origem se dava por craqueamento termal de moléculas maiores, reduzindo, assim, o seu conteúdo de informações geoquímicas. Entretanto, os hidrocarbonetos leves contêm consideráveis informações sobre sua fonte, maturidade termal e história pós-expulsão. Por isso, podem ser usados de forma complementar às informações obtidas pelos biomarcadores (PETERS *et al.*, 2005).

Vários processos secundários podem reduzir a abundância de hidrocarbonetos leves em óleos, tais como biodegradação, *water washing*, redução termoquímica de sulfato e evaporação. Por outro lado, processos como geração tardia, craqueamento em reservatório, migração de fluidos, fracionamento evaporativo e mistura de condensados podem aumentar a concentração de hidrocarbonetos leves (PETERS *et al.*, 2005). Tolueno/*n*-heptano (aromaticidade)

2- + 3-metilhexano/(1-cis-3-dimetilciclopentano + 1-trans-3-dimetilciclopentano + 1-trans-2-

dimetilciclopentano) (parafinicidade) (8)

*n*-heptano/metilciclohexano (parafinicidade)

 $100 \text{ x } n\text{-heptano}/(\Sigma \text{ ciclohexano} + C_7 \text{ HCs}) \text{ (parafinicidade)}$  .(10)

Na Figura 20 pode-se observar o cromatograma da fração dos hidrocarbonetos leves, destacando os picos mais utilizados para análises dos mesmos. A equação 7 é denominada por Thompson (1983) como parâmetro B e descreve a aromaticidade em óleos. A equação 9, definida por F pelo autor, se traduz na parafinicidade (Tabela 2). Essas razões se correlacionam empiricamente com o tipo de querogênio, maturidade e com o fracionamento evaporativo, este último ocorrendo durante a migração dos fluidos. Observa-se que essas razões são fortemente influenciadas por eventos secundários de alteração em reservatórios. As razões H e I (Tabela 2) consistem, respectivamente, no índice de heptano (equação 10) e no índice de isoheptano (equação 8), mais detalhados no item 3.2.3.1.

(7)

(9)

No	Razão	<b>Propriedade</b> Aromaticidade	Processos Fracionamento, <i>water washing</i> , TSR
A	Benzeno/n-hexano		
В	Tolueno/n-heptano	Aromaticidade	Fracionamento, water washing, TSR
Ι	2- + 3- metilhexano/ (1c3- +1t3 - + 1t2- DMCPs)	Parafinicidade	Maturidade, fonte e biodegradação
F	n-Heptano/ metilciclohexano	Parafinicidade	Maturidade e biodegradação
Н	100 x <i>n</i> -heptano/ ( $\Sigma$ ciclohexano + C <sub>7</sub> HCs)	Parafinicidade	Maturidade, fonte e biodegradação

Tabela 2 - Razões C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> de Thompson (1987) que descrevem processos que afetam hidrocarbonetos leves

Legenda: DMCP – Dimetilciclopentano; *c* – cis; *t* – *trans* e HC – hidrocarbonetos; TSR – termal sulfate reduction (redução termoquímica de sulfato).

Fonte: Modificado de Thompson, 1987.



Figura 20 – Cromatograma da fração leve do petróleo, indicando os principais picos de n-C<sub>6</sub> a n-

Legenda: NC – *n*-parafinas; CH – ciclohexano; 2MH – 2-metilhexano; 3MH – 3-metilhexano e MCH – metilciclohexano.

Fonte: A autora, 2018.

As análises de hidrocarbonetos leves são feitas pela cromatografia gasosa, que utiliza o *software* Carburane®, desenvolvido pelo Instituto Francês de Petróleo (IFPEN), o qual permite identificar e quantificar os hidrocarbonetos presentes na fração de interesse da amostra.

Thompson (1983) usou gráficos de índice de heptano (H) *versus* isoheptano (I) (Tabela 2) como indicadores de fonte, maturação termal e biodegradação (Figura 21). O índice de heptano foi definido pelo autor como a percentagem de *n*-heptano relativa ao somatório de [ciclohexano + 2-metilhexano + 1,1 dimetilciclopentano + 3-metilhexano + 1*cis*-3-dimetilciclopentano + 1-*trans*-3-dimetilciclopentano + 1-*trans*-2-dimetilciclopentano + n-heptano + metilciclohexano]. O denominador do índice de heptano também contém 2,3dimetilpentano, 3-etilpentano e 1-*cis*-2-dimetilciclopentano (Figura 20).

Examinando os hidrocarbonetos leves extraídos de amostras de calha e afloramentos, o autor estabeleceu que os índices de heptano e isoheptano seguem diferentes curvas de maturação para querogênios alifáticos e aromáticos. As relações estabelecidas a partir das rochas geradoras podem ser aplicadas em óleos para indicar maturidade relativa e fonte de querogênio. Thompson (1983) concluiu que óleos com menores razões de heptano e isoheptano são biodegradados, enquanto aqueles com valores significativamente mais altos são afetados por craqueamento térmico. Óleos com razões de heptano variando de 18 a 22, 22 a 30 e >30 foram classificados de normal, maturo e supermaturo, respectivamente por aquele autor.



Figura 21 – Gráfico do índice de Isoheptano versus Heptano para vários óleos e curvas de evolução térmica para tipos de querogênios alifático e aromático

Fonte: Modificado de Thompson, 1983.

Geradoras lacustres altamente alifáticas e de fácies orgânica *G. prisca* produzem altas razões de heptano. Geradoras marinhas (tipo II) e pró-deltaicas (tipo II/III) geralmente caem entre as curvas de alifáticos e aromáticos (THOMPSON, 1983).

A redução termoquímica de sulfato (TSR) pode alterar as distribuições de hidrocarbonetos leves. Enquanto a proporção relativa de hidrocarbonetos leves para pesados aumenta com a TSR, há uma diminuição preferencial nos cicloalcanos em relação aos alcanos normais e isoalcanos. Essa alteração resulta em uma diminuição na razão de isoheptano e aumento da razão de heptano (PETERS *et al.*, 2005).

As razões de heptano e isoheptano podem ser usadas para definir classificações gerais de petróleo. Em virtude desses parâmetros possuírem uma influência de fonte muito forte, o seu uso na definição da maturidade térmica é limitado a suítes homogêneas de óleos, que não experimentaram processos significativos de alteração ou fracionamento.

3.2.3.2 Parâmetros de maturação

Em óleos inalterados, a quantidade de hidrocarbonetos leves está relacionada à maturidade termal. Com baixa maturidade, óleos expulsos no início da geração podem conter < 15% de hidrocarbonetos leves, óleos marinhos típicos do pico da geração de óleo, aproximadamente 25-40%, enquanto que condensados com alta maturidade podem alcançar 100% (PETERS *et al.*, 2005).

Thompson (1983) sugeriu a equação 11, que possibilita correlacionar o índice de heptano com a reflectânica da vitrinita:

$$F = 5H - (199,08/R^{0,627})$$
(11)

onde F é igual °Fahrenheit e R significa a reflectância da vitrinita em óleo (Ro). A regressão resolvida utilizando uma série de valores de temperatura em (°F) é dada pela equação 12:

A relação média resultante entre o índice de heptano e a reflectância da vitrinita é demonstrada pela curva contínua na Figura 22.

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 de valores 20-22. Pontos dispersos representam dados de amostras isoladas



Fonte: Modificado de Thompson, 1983.

Baseando-se nos índices de parafinicidade de Thompson e sua relação com o tipo de matéria orgânica no querogênio, Isaksen (2004) empreendeu uma investigação com cerne no querogênio marinho tipo II do *Kimmeridge Clay*, da porção central do Mar do Norte. A calibração da curva de maturação do querogênio, segundo os índices de heptano e isoheptano com os parâmetros de maturação térmica *Rock-Eval* (Tmax) e de reflectância de vitrinita, foi definida por 34 extratos de rochas geradoras tipo II (querogênio alifático) provenientes de sete bacias (Figura 23). A correlação, que incluiu dois extratos de alta evolução térmica de Thompson (1983), foi determinada pela função exponencial, I= 0,2269x e<sup>0,0863H</sup> (R<sup>2</sup>=0,97), onde I corresponde ao índice de isoheptano e H ao índice de heptano. A robustez da correlação dos paleotermômetros (Ro% e Tmax) em relação aos índices de I e H proporcionou um aperfeiçoamento na curva de maturação com a estipulação de cinco estágios de evolução térmica do petróleo: os petróleos imaturos, caracterizados por H<15, I<0,5 e Ro< 0,65 %; os petróleos da janela de geração inicial de óleo, definidos por H entre 15 e 22,5, I

(12)

entre 0,5 e 1,2, e Ro entre 0,86 e 0,85 %; os petróleos da janela de geração tardia de óleo, com H entre 22,5 e 28, I entre 1,2 e 2,2, e Ro entre 0,85 e 1,1 %; os óleos voláteis (RGO entre 300 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> e 570 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) identificados por H entre 28 e 33,5, I entre 2,2 e 4,2, e Ro entre 1,1 e 1,5%. Os condensados (RGO entre 570 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> e 3000 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) e gases úmidos (RGO> 3000 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) assinalados por valores de H>33,5, I>4,2 e Ro>1,5% (Figura 23).

Figura 23 - Trendes de maturação reconhecidos através dos 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. Os dois pontos com maior evolução térmica correspondem aos extratos mensurados por Thompson (1983), a correlação foi estabelecida pela função exponencial expressa por: I=0,2269x e<sup>0,0863H</sup> (r<sup>2</sup>=0,97) (Isaksen, 2004)



Fonte: Modificado de Isaksen, 2004.

Outra importante publicação sobre parâmetros oriundos de hidrocarbonetos leves, principalmente na fração C<sub>7</sub>, é a de Schaefer e Littke (1988), que investigaram as variações de concentração destes compostos no folhelho Posidonia (Toarciano inferior, Bacia Saxônica) a diferentes níveis de maturação térmica, com a reflectância de vitrinita média entre 0,5 % e 1,5 %. Estes autores descreveram correlações entre a reflectância de vitrinita e as várias razões de hidrocarbonetos leves. Particularmente, as razões C<sub>7</sub> parafinas/naftenos (V) (Philippi, 1975) e (2-metilhexano+3-metilhexano)/(1,2-(cis+trans)+1,3-(cis+trans)dimetilpentanos)) (J) (modificado de THOMPSON, 1979), resultaram em bons ajustes lineares com a reflectância de vitrinita (Figura 24).



Figura 24 – Gráficos exibindo as correlações entre a Reflectância de Vitrinita média e as razões V e J descritas por Schaefer e Littke (1988)

Fonte: Schaefer e Littke, 1988.

Geralmente, os parâmetros V e J exibem tendências de crescimento com o aumento da maturidade térmica e estão claramente correlacionados com a reflectância de vitrinita. Regressões lineares foram realizadas para estabelecer uma relação empírica entre a reflectância média da vitrinita (Rm em %) e os parâmetros V e J, respectivamente, produzindo as equações 13 e 14:

$$Rm = 1,0 + 1,8 x \log V$$
(13)

$$Rm = 0.84 + 1.1 x \log J$$
(14)

Hunt (1984) verificou que a relação *n*-parafinas/isoparafinas tende a aumentar com o aumento progressivo da profundidade, na faixa  $C_5$ - $C_7$ . Este autor interpretou que as reações químicas induzidas por baixas temperaturas tenderiam a favorecer a formação de compostos ramificados, em contraste com aquelas decorrentes das mais altas temperaturas, que favoreceriam a formação de parafinas normais.

Além das informações sobre evolução térmica, a partir do confrontamento entre as razões *n*-parafinas/isoparafinas e naftenos/*n*-parafinas nas frações  $C_5$ - $C_{10}$  e  $C_7$ - $C_{10}$ , Santos (2015) também conseguiu distinguir duas famílias principais de óleos e gases condensados, lacustre e marinha. Nos petróleos de origem lacustre, analisando as correlações entre as razões *n* -parafinas/isoparafinas e naftenos/*n*-parafinas em  $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_9$  e  $C_{10}$  com o grau API,

constatou-se que o progressivo aumento de parafinas normais relativamente às isoparafinas e compostos naftênicos acompanhou de maneira geral o aumento no grau API.

# 3.2.3.3 Parâmetros de alteração secundária

Thompson (1987; 1988) e Thompson e Kennicutt (1990) descreveram o fracionamento evaporativo para considerar certas distribuições de hidrocarbonetos leves. O conceito de fracionamento evaporativo consiste em uma modificação do processo de separação de fases descrito por Silverman (1965). Na separação de fase, um fluido originalmente monofásico em reservatório se fraciona em uma fase gasosa e em uma segunda fase líquida residual depletada em compostos voláteis. A fase gasosa enriquecida em voláteis pode migrar preferencialmente para reservatórios mais rasos, onde o decréscimo nas temperaturas e pressões pode induzir a um fracionamento posterior. O processo pode se repetir com a migração da fase gasosa secundária para porções mais rasas. Já o fracionamento evaporativo requer repetidas recargas de metano e gases hidrocarbonetos leves ao óleo residual, de modo que em cada recarga, os óleos residuais se reequilibram em uma fase líquida e uma fase gasosa. Cada fase gasosa sucessivamente separada poderá migrar preferencialmente para formar acumulações sobrejacentes de gases condensados, gerando o condensado retrógrado, como descrito pela separação de fase. A recarga sequencial do fluido residual, com o metano adicional, distingue o fracionamento evaporativo da simples separação de fases.

Este sistema foi empiricamente reproduzido por Thompson (1987) em uma série de experimentos nos quais óleos normais, não-fracionados, foram submetidos a repetidas injeções de metano. Em seguida a cada injeção de gás, as fases gasosas equilibradas foram coletadas e condensadas. Dessa forma, a cada recarga de metano, ocorreu a produção de uma capa de gás, e o óleo residual se tornou progressivamente depletado em parafinas lineares, e enriquecido em aromáticos leves. Em decorrência das diferentes solubilidades das classes de hidrocarbonetos nos gases, as parafinas lineares se particionam preferivelmente na fase gasosa, enquanto os hidrocarbonetos aromáticos tendem a permanecer nos óleos residuais. Por conseguinte, como os óleos residuais se tornam progressivamente enriquecidos em aromáticos

em relação às parafinas, as injeções de metano subsequentes fornecerão gases condensados também ricos em aromáticos comparativamente aos condensados anteriormente formados. Este processo promove uma crescente aromatização de cada fase gasosa subsequente, devido à depleção progressiva de parafinas lineares e alcanos ramificados que ocorre no óleo residual "parental' em cada etapa de injeção de metano. Thompson (1987) usou as equações 7 e 9 para descrever o fracionamento evaporativo. Os gráficos dessas proporções de vários conjuntos de dados resultaram no diagrama B-F que Thompson utilizou para ilustrar diversos processos de alteração (Figura 25).

Além da tendência de aromatização causada pelo fracionamento evaporativo, Thompson (1987) propôs ainda, nos diagramas de parafinicidade e aromaticidade, vetores de alterações composicionais controlados pela maturação térmica, pela biodegradação e pelo processo de *water washing*. Neste último processo, os compostos aromáticos, por serem mais solúveis em água, seriam removidos preferencialmente por frentes de fluxos hidrodinâmicos que literalmente "lavariam" as acumulações de petróleo (Figura 25).





Fonte: Modificado de Thompson, 1987.

A razão *n*-heptano/metilciclohexano (F), que avalia a parafinicidade, é fortemente covariante com dados de índice de heptano (Figura 26) e, portanto, também se trata de um indicador de maturidade. Óleos normais possuem, por definição, índice de heptano entre 18 e

e 22, geralmente associados a valores de (F) entre 0,5 e 0,8, representando níveis de reflectância de vitrinita equivalente, próximos de 0,86-1,05 %. Óleos maturos, definidos por índice de heptano entre 22 e 30, apresentam valores de (F) entre 0,8 e aproximadamente 1,5; óleos supermaturos exibem índice de heptano maior que 30 e (F) maior que 1,5 (THOMPSON, 1987).



Fonte: Thompson, 1987.

Peters *et al.* (2005) relatam que os maiores efeitos relacionados ao fracionamento evaporativo ocorrem em bacias deltaicas, onde as condições inerentes às mesmas são comumente favoráveis para a recarga contínua de metano. Os autores também sugerem que a n-C<sub>7</sub>/MCH (metilciclohexano) depende tanto de fonte quanto de maturação, e afirmam que o intervalo para óleos normais seria mais amplo do que o originalmente definido por Thompson (n-C<sub>7</sub>/MCH=~0,4–0,8 e tolueno/n-C<sub>7</sub>=~0,2–0,6). Por causa dessa dependência de fonte, a área do óleo normal no diagrama B-F (Figura 25) não é universal, mas deveria ser definida para cada sistema petrolífero. Aqueles autores também recomendam que o gráfico B-F (Figura 25) de Thompson deva ser usado em conjunto com outros dados.

Santos (2015) constatou que a maioria dos compostos ramificados e vários naftênicos apresentam pontos de ebulição menores do que das parafinas normais, considerando o mesmo

número de átomos de carbono associado e, ainda, que os compostos aromáticos sempre são aqueles menos voláteis para o mesmo número de átomos de carbono. Observou também que a tendência de aromatização em um dado petróleo diminui progressivamente com o aumento das moléculas de C7 a C10. Este padrão é fortemente sugestivo de que existe um "carreamento" seletivo para a fase gasosa no fracionamento evaporativo dos *n*-heptanos e *n*-octanos, comparativamente aos *n*-nonanos e *n*-decanos, em relação aos compostos aromáticos de mesmo número de átomos de carbono.

Não obstante, Peters *et al.* (2005) sugeriram que os compostos naftênicos também seriam afetados pelo fracionamento evaporativo, já que estes compostos, juntamente com os compostos aromáticos, teriam menor solubilidade em metano em relação às parafinas normais e às isoparafinas. Faz-se necessário ressaltar isso, pois indica que os compostos naftênicos também teriam maior propensão a permanecer na fase líquida do petróleo, ao mesmo tempo que as parafinas lineares teriam maior predisposição a serem carreadas para a fase gasosa durante as injeções de metano.

Santos (2015) concluiu que o fracionamento composicional afeta os compostos de todas as classes (parafinas normais, isoparafinas, naftenos e aromáticos) proporcionalmente a seus pontos de ebulição e fugacidades correspondentes, sendo o fracionamento mais severo para aqueles compostos de menor ponto de ebulição, ou seja, para os compostos ramificados e naftênicos.

## 3.2.4 Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's)

Os hidrocarbonetos aromáticos representados por alquilbenzenos, alquilnaftalenos, alquilfenantrenos e compostos aromáticos sulfurados, não são formalmente considerados como biomarcadores, por terem sofrido alterações significativas na estrutura básica original em relação às suas moléculas precursoras. Portanto, são provenientes de biomarcadores, mas não guardam uma relação inequívoca com os compostos que os originaram. Ainda assim é possível aplicá-los na determinação de diversos parâmetros geoquímicos relacionados, por

exemplo, à origem da matéria orgânica, ao ambiente de deposição e à evolução térmica (HECKMANN *et al.*, 2011).

Os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) pertencem a uma classe de compostos orgânicos caracterizados por suas estruturas químicas com anéis aromáticos ligados entre si (HUANG *et al.*, 2004). Eles ocorrem no óleo, no carvão e em produtos derivados do petróleo. Também podem ser formados durante a combustão incompleta de combustíveis fósseis (PETERS *et al.*, 2005) e alguns deles têm como precursores produtos naturais (BUDZINSKI *et al.*, 1998). Embora os HPAs constituam apenas uma pequena porcentagem do petróleo, eles são de extrema relevância nos estudos geoquímicos por serem mais resistentes à biodegradação, quando comparados a alguns biomarcadores saturados (ALEXANDER, 1999).

Os hidrocarbonetos aromáticos, como o fenantreno e os seus alquilderivados, podem ser encontrados em petróleos e em matéria orgânica sedimentar, sendo oriundos de esteroides e triterpenoides. Devido à grande ocorrência de hidrocarbonetos aromáticos com esqueleto não isoprenoidal em sedimentos, acredita-se que estes possam ser produtos de reações sedimentares (VAN AARSSEN *et al.*, 1992).

Heckmann *et al.* (2011) concluíram que os compostos aromáticos sulfurados são muito úteis na avaliação da evolução térmica da matéria orgânica. Os autore também destacaram a importância da utilização de hidrocarbonetos aromáticos, que são mais resistentes, em amostras supermaturas quando os parâmetros de maturação baseados em biomarcadores saturados, como os esteranos, ficam alterados, fora da faixa de equilíbrio ou, ainda, estes biomarcadores não são mais detectados. Assim, sugeriram que os hidrocarbonetos aromáticos passam a ser uma ferramenta a mais a ser utilizada na avaliação da maturidade de óleos. No entanto, indicaram cautela no uso destes compostos quanto à avaliação da origem.

Os hidrocarbonetos poliaromáticos são analisados por meio da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, descrita no item 2.4.3.

A distribuição dos metilfenantrenos (MF) (Tabela 3) depende da origem da matéria orgânica: marinha, lacustre ou terrestre. As amostras de origem marinha apresentam maior abundância de 9-metil-fenantreno (isômero  $\alpha$ ) [9-MF] e baixa concentração de 3- e 2-MF ( $\beta$ ), enquanto que a presença de 1-MF (isômero  $\alpha$ ) e de 2-MF (isômero  $\beta$ ) pode estar associada ao aporte de matéria orgânica de origem terrestre (HECKMANN *et al.*, 2011).

Os isômeros 2,6- e 2,7-dimetilfenantreno, por outro lado, apresentam maior estabilidade e podem ser encontrados em maiores proporções, em amostras com aporte de matéria orgânica de origem terrestre. Verifica-se que óleos marinhos e extratos de rocha geradora de origem marinha apresentam baixas concentrações destes compostos quando comparados com óleos de origem terrestre (HECKMANN *et al.*, 2011).

3.2.4.2 Parâmetros de maturação

Na Tabela 3, estão indicados os principais hidrocarbonetos poliaromáticos e discriminadas razões.

Siglas <sup>(*)</sup>	Parâmetros	
RMN	2MN/1MN	
REN	2EN/IEN	
RDMN	(2,6-DMN + 2,7-DMN)/1,5-DMN	
RTMN	2,3,6-TMN / (1,4,6-TMN + 1,3,5-TMN)	
RMF	2-MF/1-MF	
IMF	1,5(2-MF+3-MF)/(F+1-MF+9-MF)	
RMD	4-MDBT/F	
RMDBT4/1	4-MDBT/1-MDBT	
RMDBT2,4/1,4	2,4-DMDBT/1,4-DMDBT	
RMDBT4,6/1,4	4,6-DMDBT/1,4-DMDBT	
RTMDBT(38/40)	TMDBT (substância 38)/TMDBT (substância 40)	

Tabela 3 - Parâmetros geoquímicos baseados em hidrocarbonetos poliaromáticos

(\*): RMN = razão 2-metil-naftaleno/1-metil-naftaleno; REN = razão 2-etil-naftaleno/1-etil-naftaleno; RDMN = razão (2,6-dimetil-naftaleno + 2,7-dimetil-naftaleno)/1,5-dimetil-naftaleno; RTMN = razão 2,3,6-trimetilnaftaleno/(1,4,6-trimetil-naftaleno+1,3,5-trimetil-naftaleno); RMF = razão 2-metil-fenantreno/1-metil-fenantreno; IMF = índice de metil-fenantrenos; 3-MF = 3-metil-fenantreno; F = fenantreno; 9-MF = 9-metil-fenantreno; RMD = razão 4-metil-dibenzotiofeno/fenantreno; RDDBT4/1 = razão 2,4-dimetildibenzotiofeno/1-metil-dibenzotiofeno; RDMDBT2,4/1,4 = razão 2,4-dimetildibenzotiofeno/1,4-dimetil-dibenzotiofeno; RTMDBT (38/40) = razão trimetil-dibenzotiofeno (substância 38)/trimetil-dibenzotiofeno (substância 40).

Fonte: Heckmann et al. 2011.

#### Índice de Metilfenantreno (Methylphenanthrene index - MPI)

Várias razões isoméricas dos hidrocarbonetos aromáticos metilados e heteronaftênicos de enxofre foram desenvolvidas como indicadores de maturidade térmica (RADKE *et al.*, 1982a; RADKE e WELTE, 1983; RADKE *et al.*, 1986; RADKE, 1987; RADKE *et al.*, 1990). Entre essas razões, as mais estudadas são as que incluem o 1-, 2-, 3- e 9-MF. Em amostras de óleo pouco evoluídas termicamente, os isômeros 9-MF e 1-MF (Figura 27 e equação 15) compreendem os de maior abundância, sendo o 9-MF o isômero predominante. Com o aumento da evolução térmica, os isômeros 2-MF e 3-MF sofrem um incremento em suas concentrações por causa da maior estabilidade térmica do isômero  $\beta$  sobre o isômero  $\alpha$  (Radke *et al.*, 1986).

Figura 27 – A razão MPI-1 consiste na versão mais comum do índice de metilfenantreno



Fonte: Modificado de Peters et al., 2005.

O MPI-1 é um parâmetro específico para avaliar maturidade, mas deve ser calibrado para cada sistema petrolífero. Pode ser calculado usando áreas dos picos do fenantreno e metilfenantrenos a partir de cromatogramas gasosos ou fragmentograma m/z 178 e 192, respectivamente (PETERS *et al.*, 2005).

Na Figura 28, podem ser vistas as calibrações entre o MPI-1 e a reflectância de vitrinita (Radke e Welte, 1983), que indicam boa correlação linear positiva de MPI-1 e reflectância vitrinita média (Rm)da na janela de geração de óleo (0,65–1,35 % Rm), e correlação linear negativa com maior maturidade (1,35 a 2 % Rm). As duas equações 16 e 17 podem ser usadas para calcular a reflectância da vitrinita (Reflectância da vitrinita calculada -Rc), dependendo de qual dos dois intervalos de reflectância de vitrinita são considerados:

$$Rc = 0.6 MPI-1 + 0.4 (para 0.65-1.35 \% Rm)$$
 (16)

$$Rc = 0.6 MPI-1 + 2.3 (para 1.35-2 \% Rm)$$
 (17)

Figura 28 - Correlação do índice de metilfenantreno (MPI-1) com refletância de vitrinita, baseada em xistos e carvões contendo matéria orgânica do tipo III



Fonte: Modificado de Radke e Welte, 1983.

Alguns inconvenientes podem afetar o uso do índice de metilfenantreno, tais como variações no tipo de matéria orgânica ou na litologia da rocha geradora. Por exemplo, Cassani *et al.* (1988) observaram que MPI-1 altos correspondem a altos teores de conteúdo de carbonato; a migração também pode afetar várias razões de hidrocarbonetos aromáticos (RADKE *et al.*, 1982b).

# Razões de metilnaftaleno -RMN (methylnaphthalene ratio - MNR)

As razões de metilnaftaleno (MNR - equação 18) consistem em um indicador útil para evolução térmica (VAN AARSSEN, 1992). O naftaleno e seus derivados alquilados estão ausentes ou em baixa concentração em sedimentos pouco evoluídos. Todavia, com o incremento da evolução térmica, há um enriquecimento do isômero termodinamicamente mais estável, que corresponde à estrutura alquilada na posição  $\beta$  (HECKMANN *et al.*, 2011).

RMN ou MNR = 2 -metilnaftaleno / 1 -metilnaftaleno(18)

Desta forma, o rearranjo térmico de 1-metilnaftaleno (Figura 29) resulta em um aumento pronunciado na abundância relativa de 2-metilnaftaleno a níveis de maturação acima de 0,9% Rm (PETERS *et al.*, 2005).



Fonte: Peters et al., 2005.

# Razão de dimetilnaftalenos - RDMN (dimethylnaphthalenes ratio - DNR)

Os dez dimetilnaftalenos isoméricos (DMNs) em óleos podem ser separados quantitativamente (ALEXANDER, 1983c), e várias razões destes compostos são úteis como indicadores de maturidade. Esse parâmetro de maturação é utilizado para avaliar estágios de alta maturidade. O cálulo da RDMN ou DNR é indicado na equação 19.

RDMN ou DNR = 
$$(2,6 - DMN + 2,7 DMN)/1,5 DMN$$
 (19)

A relação entre a razão dimetilnaftaleno (RDMN) e a reflectância da vitrinita (Rm) (RADKE *et al.*, 1982b e 1984), tal como a razão metilnaftaleno (RMN), também mostra um pronunciado aumento quando atinge temperaturas acima de ~0,9% Rm.

Alexander *et al.* (1983c) observaram uma diminuição sistemática na abundância de 1,8-dimetilnaftaleno em relação a outros isômeros de dimetilnaftaleno em óleos que apresentavam aumento de maturidade.

## Razão de trimetilnaftalenos – RTMN (trimethylnaphthalenes ratio - TNR)

Os isômeros de trimetilnaftaleno (TMN) podem ser separados por cromatografia gasosa. A razão de trimetilnaftaleno (RTMN ou TNR) se traduz em um indicador de maturidade muito eficaz, usado para caracterizar intervalos de alta evolução térmica (ALEXANDER *et al.*, 1985). A equação 20 que define a razão dos trimetilnaftalenos:

RTMN ou TNR= 
$$2,3,6$$
-TMN/( $1,4,6$ -TMN +  $1,3,5$ -TMN) (20)

O parâmetro TNR-1 apresenta a relação de compostos com diferentes substituições nos anéis aromáticos do naftaleno. Nesta razão, presume-se que os isômeros  $\beta\beta\beta$ -substituídos (2,3,6-trimetilnaftalenos) aumentam em relação aos isômeros  $\alpha\alpha\beta$ -substituídos (1,4,6- e 1,3,5- trimetilnaftalenos) com o aumento da maturação, sugerindo que os isômeros de trimetilnaftalenos com maior grau de  $\alpha$ - substituição, os quais são supostamente menos estáveis, são também os mais susceptíveis às mudanças nas posições da metila com o aumento da maturação. Tal fato é suportado pela ausência do isômero de trimetilnaftaleno  $\alpha\alpha\alpha$ - substituído, altamente reativo, mesmo em sedimentos imaturos (ALEXANDER *et al.*, 1985).

# 3.2.5 Biomarcadores saturados

Segundo Peters *et al.*, (2005), três características distinguem biomarcadores de outros componentes orgânicos: biomarcadores têm estruturas compostas de subunidades isoprenoidais repetidas, indicando que seus precursores são organismos vivos; cada precursor de biomarcador é comum em certos organismos, que podem ser abundantes e bem distribuídos; as principais características estruturais que identificam biomarcadores são que eles se mantêm quimicamente estáveis durante a sedimentação e soterramento incipiente. Dessa forma, apresentam uma relação inequívoca com os compostos naturais presentes nos organismos vivos.

Conhecidos como "fósseis moleculares", os biomarcadores constituem-se em compostos orgânicos complexos com carbono, hidrogênio e outros elementos, encontrados em rochas e sedimentos (ZUMBERGE, 1987a; PETERS *et. al.*, 2005).

Os biomarcadores consistem nos componentes mais importantes da geoquímica de petróleo. Sua distribuição diferenciada em rochas e óleos forma uma espécie de "impressão digital", amplamente utilizada em correlações óleo-óleo e óleo-rocha geradora (PETERS *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2012a). Fornecem informações sobre a natureza da matéria orgânica (bactérias, algas e plantas superiores), as condições ambientais que prevaleceram durante sua deposição (ambientes lacustre, terrestre, marinho), o grau de evolução térmica a que foi submetida, o grau de biodegradação (HUNT, 1980; PETERS *et al.*, 2005; KILLOPS e KILLOPS, 2005), bem como sobre alguns aspectos da mineralogia da rocha geradora e a idade. Combinadas com outras ferramentas da exploração do petróleo, essas informações são usadas para prover interpretações geológicas mais confiáveis que ajudam na resolução de problemas, desenvolvimento e produção de petróleo, além de questões ambientais (PETERS *et al.*, 2005).

Os biomarcadores saturados são individualizados através da técnica analítica conhecida como cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, definida no item 2.4.3.

#### 3.2.5.1 Parâmetros de fonte

A caracterização de ambientes deposicionais das rochas geradoras de petróleo usando parâmetros de biomarcadores tem sido bastante empregada nos últimos anos. Muitos autores têm demostrado que as evidências geoquímicas e as distribuições dos biomarcadores podem fornecer critérios para distinguir rochas geradoras depositadas em diferentes ambientes (MELLO *et al.*, 1988a, b; HOLBA *et al*, 2003; PETERS *et al.*, 2005).

Como mencionado anteriormente, sabe-se que os petróleos da Bacia do Recôncavo são provenientes de rochas geradoras que foram depositadas em um ambiente lacustre doce a salobro (AGUIAR, 2005; COUTINHO, 2008). Quanto a isso, é importante ressaltar que de

acordo com Katz (1995c), lagos apresentam maiores variações espaciais e temporais em salinidade, condições redox, profundidade, temperatura e aporte de matéria orgânica do que ambientes marinhos. Discutie-se a seguir os biomarcadores ou razões de biomarcadores que indicam ambiente lacustre, mas a ausência ou baixos valores destas razões também não impedem amostras de serem classificadas como rochas geradoras depositadas em ambiente lacustres, ou óleos gerados a partir destas rochas.

# **Terpanos**

Os terpanos são gerados a partir da membrana lipídica de bactérias (procariontes) (OURISSON *et al.*, 1982). Hopanoides dessas membranas, tais como bacteriohopanotetrol, originam-se pela ciclização do precursor esqualeno. Esses terpanos bacterianos incluem várias séries homólogas, incluindo componentes acíclicos, bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos (PETERS *et al.*, 2005).

## Terpanos Tricíclicos

Os terpanos tricíclicos (<C<sub>30</sub>) parecem ser oriundos do isoprenoide regular C<sub>30</sub>, tal como triciclohexaprenol (AQUINO NETO *et al.*, 1983), e podem ser constituintes de membranas de procariontes (OURISSON *et al.*, 1982), e também que os terpanos tricíclicos C<sub>19</sub> e C<sub>20</sub> têm como fonte vegetais superiores, Peters *et al.* (2005) sugerem que os C<sub>19</sub>-C<sub>20</sub> tricíclicos possam ser produzidos pela clivagem termal da cadeia lateral alquil de triterpanos.

A razão de tricíclicos  $C_{26}/C_{27}$  é usada como método de suporte para distinguir óleos marinhos de lacustres: altas razões apontam para ambientes lacustres (>1) (ZUMBERGE, 1987a), enquanto razões menores podem indicar ambiente marinho, mas ocorre exceções.

Mello *et al.* (1988) propuseram que a principal importância dos tricíclicos se encontra na sua abundância e não tanto no seu padrão de distribuição. Em uma ampla investigação nas amostras de óleo e rocha das bacias sedimentares brasileiras, foi proposto que os ambientes lacustres salinos (MELLO *et al.*, 1988a e b; e MELLO e MAXWELL, 1990) e marinhos carbonáticos (MELLO *et al.*, 1988 a e b) são caracterizados pela alta abundância dos terpanos tricíclicos na faixa de C<sub>19</sub> a C<sub>35</sub> em relação aos pentacíclicos. Elevadas abundâncias dessas séries, relacionadas aos ambientes lacustres salino e marinho carbonático, parecem ser um resultado de uma condição salina para o ambiente deposicional, entre marinho normal e hipersalino, sugerindo indiretamente que seus precursores são suprimidos pelas condições de hipersalinidade.

Por causa de sua extrema resistência à biodegradação, terpanos tricíclicos permitem a correlação de óleos intensamente biodegradados (SEIFERT e MOLDOWAN, 1979; PALACAS *et al.*, 1986).

# Terpanos tetracíclicos

Terpanos tetracíclicos estão relacionados com precursores hopanoides pentacíclicos de origem microbiana, e podem ter sido originados a partir da clivagem da ligação entre  $C_{17}$  e  $C_{21}$  durante a diagênese precoce ou durante o processo de maturação (AQUINO NETO *et al.*, 1983).

# Razão de tetracíclicos poliprenoides (TPP)

Os tetracíclicos poliprenoides (TPP's) permitem uma melhor diferenciação entre os ambientes lacustres e marinhos (HOLBA *et al.*, 2000; 2003). Altas concentrações relativas de TPP's (Figura 30) em óleos e rochas geradoras indicam deposição em ambientes lacustres de água doce/salobra, enquanto baixas concentrações sugerem deposição em ambiente marinho. Alguns estudos mostraram que correlações entre a razão de TPP's, dada pela razão entre os isômeros  $\alpha$  (alfa) e  $\beta$  (beta) dos poliprenoides tetracíclicos e os 27-norcolestanos (indicador de deposição lacustre), e a porcentagem de C<sub>30</sub> 24-*n*-propilcolestanos (indicador específico de deposição marinha) permitem identificar óleos lacustres, marinhos e óleos com características de mistura das duas origens (HOLBA *et al.*, 2003; PETERS *et al.*, 2005). Óleos marinhos exibem baixas razões de TPP's e altas porcentagens de C<sub>30</sub> 24-*n*-propilcolestanos, enquanto óleos não-marinhos apresentam altas razões de TPP's e não apresentam 24-*n*-propilcolestanos.

A razão de TPP definida por Holba *et al.* (2000) compara a concentração de um dos  $C_{30}$  poliprenoides tetracíclicos com as concentrações de todos os quatro  $C_{26-27}$ -norcolestanos (HOLBA *et al.*, 1998). No entanto, na PETROBRAS, esta razão foi modificada de modo que os  $C_{26-27}$ -norcolestanos foram substituídos pelos diasteranos: Razão dos TPP/Dia 27 (Carlos Carbonezi – comunicação verbal).

#### Figura 30 – Estrutura química do tetracíclico poliprenoide (TPP)



Fonte: González, 2016.

Terpanos Pentacíclicos

## **Hopanos**

Os hopanos consistem nos mais comuns e bem estudados terpenoides cíclicos presentes em sedimentos ricos em matéria orgânica e petróleos. Têm como principal precursor o bacteriohopanotetrol, composto constituinte da membrana celular de organismos procarióticos, mais precisamente de bactérias e cianobactérias (PETERS *et al.*, 2005).

Os hopanos ocorrem principalmente em três formas distintas com relação à estereoquímica:  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -,  $17\beta(H)$ ,  $21\beta(H)$ - e  $17\beta(H)$ ,  $21\alpha(H)$ -hopanos, sendo este último conhecido como moretano. Os hopanos de configuração  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$  C<sub>27</sub>–C<sub>35</sub> encontram-se em petróleos por serem termodinamicamente mais estáveis quando comparados às configurações  $17\beta(H)$ ,  $21\beta(H)$ , características de organismos vivos e  $17\beta(H)$ ,  $21\alpha(H)$ , dos moretanos (PETERS *et al.*, 2005). Durante a diagênese, os hopanoides  $\beta\beta$  são convertidos em hopanos  $\beta\alpha$  e  $\alpha\beta$  (PETERS e MOLDOWAN, 1993) através do esquema de reação proposto por Seifert e Moldowan (1980).

Em relação aos hopanos, fatores que podem indicar um ambiente lacustre são abundância predominante do  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -C<sub>30</sub> hopano, pequenas quantidades de C<sub>29</sub> e C<sub>30</sub>  $17\beta(H)$ , $21\alpha(H)$ -hopanos (moretanos), predominância do hopano Ts sobre o Tm e presença de gamacerano (MELLO *et al.*, 1988; MELLO e MAXWELL, 1990).



Figura 31 – Fragmentograma do íon m/z 191, destacando os picos dos principais compostos tricíclicos e pentacíclicos

Legenda: TRI – terpanos tricíclicos; TET – terpanos tetracíclicos; H – hopanos; TS – C<sub>27</sub> 18α-trisnorneohopano II; TM – C<sub>27</sub> 17α-trisnorhopano e DH – diahopano, M – moretanos; GAM – gamacerano. Fonte: A autora, 2018.

## <u>Razão Ts/(Ts+Tm)</u>

Inicialmente, alguns estudos mostraram que esta razão, descrita pela equação 21:

 $C_{27}$  18 $\alpha$ -22,29,30-trisnorneohopano/( $C_{27}$  18 $\alpha$ -22,29,30-trisnorneohopano +  $C_{27}$  17 $\alpha$ -22,29,30 trisnorhopano) (21)

somente era afetada pela maturação térmica (SEIFERT e MOLDOWAN, 1980). Entretanto, pesquisas posteriores demostraram que a relação entre Ts e Tm também pode ser alterada por condições diagenéticas. Apesar da relação entre Ts/(Ts+Tm) (Figuras 31 e 32) e a litologia ainda não ser bastante clara, vários estudos já indicaram que os valores de Ts/(Ts+Tm) (Figura 3.1) são menores em ambientes hipersalinos e maiores em carbonáticos (WAPLES e MACHIHARA, 1991). Robinson (1987) demostrou que em óleos de origem terrestre, os valores de Tm são maiores que os do Ts, e nos óleos de origem lacustre ao contrário. Outra observação importante foi que a razão Ts/(Ts+Tm) aumenta com Eh (potencial redox) baixos e diminui com maiores valores de pH. (MOLDOWAN *et al.*, 1986).

Estudos de óleos e rochas de bacias sedimentares brasileiras (MELLO *et al.*, 1988a, b) sugeriram que, em ambientes lacustres de água doce, marinhos deltaicos e marinhos siliciclásticos, os valores da razão Ts/(Ts+Tm) são maiores que 1, e em ambientes lacustres

salinos, marinhos evaporíticos e marinhos carbonáticos os valores da razão Ts/(Ts+Tm) são menores que 1.



Figura 32 – Estrutura química dos compostos Tm e Ts

Fonte: González, 2016.

## Índice de gamacerano

A origem do gamacerano (Figura 31) é incerta, mas acredita-se que possa ocorrer através da redução do tetraimanol (gamaceran-3 $\beta$ -ol) (VENKATESAN, 1989). A conversão diagenética do tetraimanol para gamacerano é mais provável pelos processos de desidratação para formar gamacer-2-ene, seguido pela hidrogenação. O tetraimanol consiste em um lipídio que substitui esteroides nas membranas de certos protozoários (OURISSON *et al.*, 1987) e possivelmente de outros organismos. O gamacerano também pode se formar pela sulfurização e subsequente clivagem do tetraimanol (SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1995).

Sinninghe Damsté *et al.* (1995) sugerem, com base no exposto acima, que o gamacerano seja um indicador de estratificação da coluna d'água, e não de hipersalinidade, resolvendo, assim, dois enigmas na geoquímica do gamacerano. Primeiro, explicam porque o gamacerano é, frequentemente, encontrado em ambientes (hipersalinos), que produzem estratificação da coluna d'água devido à diferença de salinidade (haloclino) e, segundo, porque é identificado, também, em sítios lacustrinos, que produzem estratificação por causa da diferença de temperatura da água durante o verão (termoclina).

Faz-se corriqueiro o uso do índice de gamacerano, definida pela equação 22:

 $Gamacerano/(gamacerano+C_{30}hopano)$ 

para distinção composicional de famílias de petróleos, e também para sua correlação (PETERS *et al.*, 2005). Destaca-se que o gamacerano se apresenta mais resistente à biodegradação do que os hopanos (ZHANG DAJIANG *et al.*, 1988), podendo, portanto, se enriquecer por degradação seletiva dos hopanos.

O gamacerano (Figura 31 e 33) foi inicialmente detectado em um óleo lacustre, sendo sua origem inicialmente associada a este ambiente (WAPLES e MACHIHARA, 1991). Entretanto, em estudos posteriores, este composto foi caracterizado em ambientes marinhos carbonáticos e hipersalinos (MOLDOWAN *et al.*, 1985; FU JIAMO *et al.*, 1986) e em ambientes marinhos evaporíticos da margem continental brasileira (MELLO *et al.*, 1988b). Estes estudos mostraram que o gamacerano pode ocorrer em muitas rochas de diferentes origens. Trabalhos realizados nas bacias da margem continental brasileira reportam que ambientes marinhos evaporíticos indicaram alta abundância de gamacerano, ambientes lacustres salinos e lacustres de água doce apresentaram média abundância, e ambientes marinhos carbonáticos e deltaicos mostraram as mais baixas abundâncias (MELLO *et al.*, 1988 a e b).

Figura 33 - Estrutura química do gamacerano



Fonte: González, 2016.

## **Esteranos**

Os esteranos (Figura 34) e outros hidrocarbonetos esteroides (esterenos, diasterenos e diasteranos) são derivados de esteróis, ou cetonas esteroidais, sendo originados de vegetais terrestres superiores e algas. Formam-se diageneticamente a partir dos esteróis presentes em organismos eucariontes (contêm uma membrana que individualiza o seu núcleo), principalmente plâncton e, em menor extensão, em vegetais superiores (SEIFERT e

MOLDOWAN, 1986; VOLKMAN, 1986). Estes biomarcadores são menos resistentes à degradação bacteriana frente aos hopanos (PETERS *et al.*, 1993; PETERS *et al.*, 1996).

Durante a diagênese, estes esteroides transformam-se nos esteranos regulares, nos esteranos rearranjados ou diasteranos e nos 4-metil-esteranos, muito comuns em rochas sedimentares e petróleos. Apresentam oito centros quirais, sendo um a mais na posição  $C_{24}$  para os homólogos  $C_{28}$  e  $C_{29}$  esteranos. Os isômeros mais abundantes consistem nos 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H) e 5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H) 20S e 20R (HUNT, 1996; PETERS *et al.*, 2005).

Animais produzem colesterol, vegetais superiores produzem sitosterol e estigmasterol, enquanto os fungos produzem ergosterol. Estes esteróis serão posteriormente convertidos por meio de processos diagenéticos em sitosterano, estigmastano e ergosterano. As algas marinhas produzem todos os esteranos regulares  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$ , além de algumas sintetizarem  $C_{30}$ esteranos (24-*n*-propilcolestanos) abundantemente (VOLKMAN, 1998).

Figura 34 – Fragmentograma do íon m/z 217, destacando os principais componentes dos esteranos regulares e diasteranos



Legenda: DIA - diasteranos; C 27, 28 e 29 - esteranos regulares.

Fonte: A autora, 2018.
#### Razão Hopanos/esteranos

Tanto os hopanos quanto os esteranos originam-se a partir da ciclização do esqualeno, que se trata de um terpenoide oriundo da condensação de duas unidades "Farnesilpirofosfato". Esta ciclização realiza-se pela enzima "esqualeno-hopeno", constituindo desta maneira os hopanoides (HARVEY e MC MANUS, 1991). Além dos hopanoides, os esteróis também são formados neste processo (RAN *et al.*, 2004).

A razão Hopanos/Esteranos (equação 23) é dada por:

 $(T_{S}+T_{M}+H_{28}+H_{29}+C_{29}T_{S}+DH_{30}+H_{30}+H_{31}S+H_{31}R+H_{32}S+H_{32}R+H_{33}S+H_{33}R+H_{34}S+H_{34}R+H_{35}S+H_{35}R)/(DIA_{27}S+DIA_{27}R+DIA_{27}S2+DIA_{27}R2+DIA_{28}SA+DIA_{28}SB+DIA_{28}RA+DIA_{28}RB+C_{27}S+BB_{29}S+C_{27}\beta\beta S+C_{27}R+DIA_{29}R+C_{28}S+C_{28}\beta\beta R+C_{28}\beta\beta S+C_{28}R+C_{29}\beta\beta R+C_{29}\beta\beta R+C_{29}\beta R+C_{29}\beta R+C_$ 

A razão entre hopanos (Figura 31) e esteranos (Figura 34) pode fornecer informações importantes sobre ambientes deposicionais (WAPLES e MACHIHARA, 1991). Ela é muito empregada em correlações óleo-óleo e óleo-extrato de rocha geradora.

Em geral, altas concentrações de esteranos e baixos valores da razão Hopanos/Esteranos (menor ou igual a 4) indicam deposição de matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas. Ao contrário, baixas concentrações de esteranos e altos valores da razão Hopanos/Esteranos (maior que 7) indicam deposição de matéria orgânica terrestre e/ou microbialmente retrabalhada (MELLO *et al.*, 1988a e b; PETERS *et al.*, 2005).

3.2.5.2 Parâmetros de maturação

Com o processo de subsidência e o consequente aumento da temperatura, os biomarcadores sofrem alterações estruturais, como também degradação diferenciada. O monitoramento dessas alterações estruturais como, por exemplo, isomerização, aromatização, e degradações térmicas (compostos menos estáveis tendem a desaparecer em relação aos mais estáveis) permite estabelecer não só o grau de maturação da matéria orgânica contida nos sedimentos, mas também o grau de evolução térmica dos óleos analisados (DE ARAÚJO, 2007).

A partir do pico da janela de geração de óleo, as moléculas começam a ser quebradas termicamente, de forma que a concentração de biomarcadores começa a decrescer. Logo, a concentração de biomarcadores em uma amostra pode ser indicativa de maturação térmica, uma vez que estas impressões digitais também serão destruídas ao longo da catagênese (VAN GRAAS, 1990; DAHL *et al.*, 1999).

Alguns dos parâmetros de biomarcadores mais confiáveis, tais como razões de isomerização de C<sub>29</sub> esteranos, não são usados para amostras que apresentam maturidades além do pico de geração (Ro ~ 0,9 %), porque essas reações já alcançaram um equilíbrio ou o fim do processo da reação. Van Graas (1990) descreve alguns parâmetros de biomarcadores que são usados em alta maturação termal (ex.: acima do equivalente da reflectância da vitrinita de 1,0%). Esses parâmetros incluem concentração de esteranos e razões de hopanos, tricíclicos/17 $\alpha$ -hopanos, diasteranos/esteranos e Ts/(Ts+Tm).

Relações espaciais estabelecidas entre isômeros, que são moléculas de substâncias orgânicas que apresentam a mesma fórmula molecular, mas possuem propriedades e características estruturais diferentes, têm alta relevância para estudos geoquímicos. Uma vez que os hopanos e esteranos, que constituem duas importantes classes de biomarcadores, contêm em suas estruturas moleculares mais de um centro assimétrico onde se observam diferentes configurações isoméricas condicionadas principalmente pelo efeito da maturação térmica, o efeito da maturação sobre a isomerização de compostos possibilita inferir o estágio de evolução térmica em que um determinado petróleo foi expulso, já que determinadas configurações isoméricas são mais resistentes à maturação térmica que outras (PETERS *et al.*, 2005). As duas isomerizações mais usadas consistem naquelas envolvendo átomos de hidrogênio nos sítios  $C_{22}$  em hopanos, e  $C_{20}$  em esteranos.

Os intervalos aproximados de vários parâmetros de maturação termal de biomarcadores, relativos a janela de geração de óleo, são apresentados na Figura 35. Os parâmetros de maturação dos biomarcadores respondem a diferentes faixas de maturidade e podem ser usados para estimar maturidade dos óleos ou extratos de rochas geradoras em relação à janela de geração de óleo. As estimativas são aproximadas porque a maioria dos parâmetros depende da temperatura e do tempo (estresse térmico) e não da quantidade de

petróleo gerada (Peters e Moldowan, 1993). Variações de reflectância de vitrinita  $\pm 0,1\%$  para as razões de biomarcadores são comuns, e até mesmo maiores variações podem ocorrer.



Figura 35 - Intervalos aproximados dos parâmetros de maturação dos biomarcadores mostrados *versus* reflectância da vitrinita e uma curva generalizada de geração de petróleo (Mackenzie, 1984).

Fonte: Modificado de Peters et al., 2005.

Nota: As barras sólidas indicam o intervalo para cada razão em relação aos estágios de geração do óleo. A razão atinge um valor porcentual constante indicado pelo número no fim da barra. Esse número é um valor máximo para a maioria dos parâmetros, exceto  $18\beta / (18\alpha + 18\beta)$ -oleanano,  $\beta\alpha / (\alpha\beta + \beta\alpha)$  hopanos (C30) e  $\beta\beta$  (( $\beta\beta + \alpha\beta + \beta\alpha$ ) -hopanos, onde os números 10, 5 e 0, respectivamente, são valores mínimos. Para poucas razões, os valores intermediários são mostrados dentro das barras para indicar etapas anteriores de maturidade. No entanto, as barras sólidas não são escalas calibradas e não indicam uma mudança linear em cada parâmetro até o seu valor máximo (por exemplo, o leitor é advertido contra inferir a reflectância da vitrinita de uma dada razão de biomarcador). Todos os valores e intervalos em relação à geração de óleo e reflectância de vitrinita são aproximados e podem variar com a taxa de aquecimento, litofácies e fácies orgânica da rocha de origem

#### Isomerização em Hopanos

A isomerização na posição  $C_{22}$  17 $\alpha$ -hopanos de  $C_{31}$ - $C_{35}$  (22S/(22S+22R) (PETERS *et al.*, 2005) ocorre mais cedo do que em muitas reações de biomarcadores usadas para estimar a maturação térmica do óleo e sedimentos. Esse parâmetro é altamente específico para avaliar óleos até o início da janela de geração de óleo, com reflectância da vitrinita em torno de 0,6 %Ro. A proporção de 22S/(22R+22S) aumenta a valores superiores a 60% com a elevação da evolução térmica, alcançando este valor antes do pico de geração de óleo (Figura 36).

O precursor biológico do hopano contém a configuração 22R, que se converte gradualmente para uma mistura de diastereoisômeros geológicos 22R e 22S (Figura 36). As proporções dos isômeros 22R e 22S podem ser calculadas para todos os homohopanos de C<sub>31</sub> a C<sub>35</sub>. No entanto, os homohopanos C<sub>31</sub> e C<sub>32</sub> são mais usados para calcular a razão 22S/(22S+22R) (PETERS *et al.*, 2005). Isto ocorre porque os homólogos C<sub>33</sub>, C<sub>34</sub> e C<sub>35</sub> apresentam pequenas diferenças nas razões causadas por coeluição de picos de outros compostos.

Figura 36 – Equilíbrio entre o 22R (epímero biológico) e o 22S (epímero geológico) para os homohopanos  $C_{31}$ - $C_{35}$ 



Fonte: Peters et al., 2005.

A razão 22S/(22S+22R) aumenta de 0 a aproximadamente 0,6 (valor de equilíbrio na faixa de 0,57-0,62) durante a maturação térmica. Amostras cuja razão se encontram na faixa de 0,50-0,54 mal entraram na faixa de geração de óleo, enquanto razões entre 0,57-0,62 indicam que a fase principal de geração foi alcançada (SEIFERT e MOLDOWAN, 1980). Óleos expostos a um estresse térmico bem suave aparentemente têm valores abaixo de 0,50 (PETERS *et al.*, 2005).

Cabe ressaltar que alguns estudos mostram que esta razão deve ser usada com cautela, já que outros fatores influenciam a mesma, como por exemplo, sedimentos depositados em ambientes hipersalinos podem apresentar uma série de homohopanos amplamente isomerizados, no  $C_{22}$ , ainda em um estágio inicial de diagênese (MELLO, 1988; PETERS *et al.*, 2005).

# Isomerização em Esteranos

A configuração dos epímeros 20R dos esteranos se manifesta predominante nos precursores presentes em organismos vivos (TISSOT e WELTE, 1984). Esta forma convertese gradualmente para uma mistura dos epímeros 20R e 20S (epímero geológico) durante a maturação (Figura 37). No pico de geração do óleo, a mistura entre as duas configurações isoméricas exibe um leve favorecimento da configuração "S", tendo em vista que esta configuração é mais estável termicamente do que aquela encontrada nos esteróis "R" (TISSOT e WELTE, 1984; PETERS e MOLDOWAN, 1993). Emprega-se esse parâmetro para avaliar óleos, que atingiram, no máximo, reflectância da vitrinita próxima de 0,9 %Ro (Figura 37).

Figura 37 – Equilíbrio entre 20R (epímero biológico) e 20S (epímero geológico) no  $C_{29}$  5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ , 17 $\alpha$  (H)-esteranos



Fonte: Peters et al., 2005.

Desta forma, a razão 20S/(20S+20R) aumenta com o incremento da maturação térmica. Seus valores de equilíbrio são atingidos antes ou durante o pico da "janela de geração do óleo" e variam de zero até aproximadamente 0,55 (SEIFERT e MOLDOWAN, 1986).

A isomerização que ocorre nas posições  $C_{14}$  e  $C_{17}$  dos epímeros 20S e 20R dos esteranos regulares, e passa da configuração biológica  $\alpha\alpha$  para  $\beta\beta$ , gerando um crescimento na razão (S+R)  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  de valores próximos de zero a aproximadamente 0,7 (valores de 0,67 a 0,71 estão na faixa de equilíbrio; SEIFERT e MOLDOWAN, 1986. Esta transformação ainda não é bem conhecida, mas aparentemente dois átomos de hidrogênio próximos mudam

simultaneamente da posição alfa ( $\alpha$ ) para a posição beta ( $\beta$ ) (Figura 38). Já que existem os diastereoisômeros 20S e 20R para cada forma,  $\alpha\alpha \in \beta\beta$  respectivamente, existirão quatro espécies distintas na família dos C<sub>29</sub> esteranos. Este mesmo fato ocorre para os C<sub>27</sub> e C<sub>28</sub> esteranos, mas a identificação dos isômeros é comumente dificultada por coeluições com outros compostos (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

Figura 38 – Procedimento para a designação  $\alpha$ e  $\beta$  do posicionamento do hidrogênio ou outros grupos em um biomarcador policíclico



Fonte: Modificado de Peters et al., 2005.

Gráficos de  $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$  contra 20S/(20S+20R) para os esteranos C<sub>29</sub> são particularmente eficientes em descrever a maturidade termal de rochas geradoras e óleos (SEIFERT e MOLDOWAN, 1986). Esse gráfico pode ser usado para checar um parâmetro de maturação contra o outro. Por exemplo, dados de um óleo que caiam longe da tendência de maturação no gráfico devem ser investigados, porque ou podem se tratam de um erro analítico ou podem indicar amostras que tenham experimentado diferentes taxas de aquecimento em subsuperfície (MACKENZIE e MCKENZIE, 1983) ou diferentes níveis de catalises de argila (HUANG DIFAN *et al.*, 1990).

Experimentos de aquecimentos laboratoriais indicam que a razão  $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$  responde de formas diferentes a diferentes litologias da rocha geradora (PETERS *et al.*, 1990). Fatores como variação de biodegradação e organofácies podem afetar as razões de isomerização dos esteranos. No caso de biodegradação, por exemplo, a remoção seletiva dos epímeros pode resultar no aumento da razão para valores acima de 0,55 (PETERS *et al.*, 2005).

Esta razão pode ser bastante afetada por fatores ambientais (WAPLES e MACHIHARA, 1991). Grandes quantidades de esteranos  $\beta\beta$  são formados no início da diagênese em ambientes hipersalinos. Apesar disso, a razão (S+R)  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$  é muito útil na determinação da maturação em óleos e betumes (PETERS *et al.*, 2005).

#### Tricíclicos/17α-hopanos

O aumento da razão tricíclicos/17 $\alpha$ -hopanos está relacionado a óleos de alta maturação termal (SEIFERT e MOLDOWAN, 1978). A razão aumenta porque proporcionalmente mais tricíclicos hopanos são liberados do querogênio do que hopanos, a níveis maiores de maturação (AQUINO NETO *et al.*, 1983). Terpanos tricíclicos são mais estáveis que muitos outros terpanos e, assim, são geralmente mais abundantes em petróleos altamente maturos (com ~1,3%Ro (Figura 35), independentemente do aporte de matéria orgânica (PETERS *et al.*, 2005).

Os terpanos tricíclicos são geralmente utilizados para correlacionar óleos e extratos de rochas geradoras, predizer as características dos ambientes deposicionais, e avaliar o grau de evolução térmica e biodegradação de óleos (PETERS, 2000).

# Ts/(Ts+Tm)

Durante a catagênese, o  $C_{27}$  17 $\alpha$ -trisnorhopano (Tm) é menos estável que  $C_{27}$  18 $\alpha$ -trisnorneohopano II (Ts) (SEIFERT e MOLDOWAN, 1978) (Figura 32). A razão Ts/(Ts+Tm) depende tanto da fonte quanto da maturação (MOLDOWAN *et al.*, 1986).

A razão Ts/(Ts+Tm) é mais confiável como indicador de maturação quando se avaliam óleos da mesma fonte, de fácies orgânicas compatíveis. A importância relativa da litologia e da oxidação do ambiente deposicional ainda não é clara, embora alguns resultados sugerem efeitos substanciais. A razão Ts/(Ts+Tm) parece ser sensível a reações com argila como catalisador (PETERS *et al.*, 2005). A razão Ts/(Ts+Tm) deve ser usada com cautela, pois Tm e Ts geralmente coeluem com terpanos tricíclicos ou tetracíclicos no Fragmentograma m/z 191, resultando em razões de Ts/(Ts+Tm) espúrias.

A maioria dos estudos sugere que a abundância do 18a(H)-30-norneohopane (C<sub>29</sub>Ts ;Figura 39) em relação ao C<sub>29</sub>  $17\alpha$ -hopano está relacionada com a maturação térmica (SOFER, 1988).

Cálculos de mecânica molecular indicam que o  $C_{29}Ts$  (Figura 18) devem ser mais estáveis que o  $17\alpha$ -30-noropano, que é mais estável que o Tm (KOLACZKOWSKA *et al.*, 1990). Assim, o efeito da maturidade térmica na razão  $C_{29}Ts/C_{29}$  17 $\alpha$ -hopano é um pouco menos impactante do que na razão Ts/(Ts + Tm). Estudos mostram que tanto a razão  $C_{29}Ts/C_{29}$ -hopano como Ts/Tm aumentam com a maturidade térmica, como indicado por outros parâmetros biomarcadores.

### <u>17α-Diahopano /17α-Hopano</u>

Essa razão é expressa pela equação 24. Cálculos de mecânica molecular indicam que compostos da série  $17\alpha$ -diahopano devem ser mais estáveis do a série  $17\alpha$ -hopano. Assim, o aumento da maturidade deve resultar em razões aumentadas de  $17\alpha$ -diahopano para  $17\alpha$ -hopano (H<sub>30</sub>), particularmente na janela de óleo tardio (MOLDOWAN *et al.*, 1991c). Portanto, a razão. Diahopano /17 $\alpha$ -Hopano tendem a aumentar com a maturidade térmica (PETERS *et al.*, 2005).

 $17\alpha$ -Diahopano/ $17\alpha$ -Hopane





Fonte: Modificado de Peters et al., 2005.

(24)

### Diasteranos / Esteranos regulares

Diasteranos, ou esteranos rearranjados, consistem em produtos de um rearranjo molecular dos diasterenos correspondentes. Primeiro ocorre a conversão dos esteroides a diasterenos durante a diagênese por meio de reações catalisadas por sítios ácidos presentes em argilas. Por último, os diasterenos são reduzidos a diasteranos de isomeria  $13\beta$ , $17\alpha$ (H)20S, 20R e  $13\alpha$ , $17\beta$ (H)20S e 20R (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Essa razão, representada pela equação 25, é específica para avaliar óleos no início da janela de óleo e no início da zona pós-matura (Figura 35). Entretanto, depende parcialmente do ambiente de deposição.

 $[C_{27}:13\beta(H)17\alpha(H)20R-colestano(diasterano)+13\beta(H)17\alpha(H)20S-colestano$  $(diasterano)]/[C_{27}:5\alpha,14\alpha,17\alpha-colestano(20R) + 5\alpha,14\alpha,17\alpha-colestano(20S)]$ (25)

Uma vez formados, os diasteranos são mais estáveis que os esteranos regulares (Figura 34). A razão Diasteranos/esteranos aumentam dramaticamente após o pico de geração de óleo, como mostrado por experimentos de hidropirólise (PETERS *et al.*, 1990). Nesses altos

níveis de maturidade, o rearranjo de esteranos a diasteranos pode ser possível mesmo sem argilas, provavelmente devido a reações de troca de hidrogênio que são, reforçadas por água (RULLKÖTTER *et al.*, 1984). Em contrapartida, o aquecimento na faixa pós-matura induz à destruição de biomarcadores, e aumenta a razão diasteranos/esteranos, que pode indicar

melhor sobrevida dos diasteranos sob condições de alta temperatura.

Maturidade termal, litologia e potencial redox do ambiente deposicional da rocha geradora afetam a razão diasteranos/esteranos. Por isso, usa-se essa razão para determinação de maturação somente quando os óleos e os betumes comparados são de uma rocha geradora de mesma fonte de fácies orgânica. Propõe-se que catálise por argilas ácidas seria o mecanismo responsável pela geração de diasteranos (medido no m/z 259) em sedimentos. A catálise ácida faz-se necessária para converter esterenos em esteranos, que são os precursores do diasteranos (KIRK e SHAW, 1975).

Litologias como folhelhos geralmente têm maior disponibilidade de argilominerais ácidos para catalisar, o processo de rearranjo dos esterenos, do que carbonatos. Sendo assim, ambientes com carbonatos e matéria orgânica de fonte hipersalina produziriam quantidades menores de diasteranos do que ambientes deposicionais ricos em folhelhos (lacustre, marinho e deltaico). Muitos exemplos de sedimentos e óleos contendo pequenas quantidades de diasteranos têm sido observados em amostras de ambientes hipersalino e marinho carbonático. Pelo fato dos organismos vivos não biossintetizarem hidrocarbonetos aromáticos em quantidades apreciáveis, acredita-se que a ocorrência onipresente destes compostos é devida às transformações complexas de naftênicos e precursores de produtos naturais olefínicos (HASE e HITES, 1976). Essas transformações acontecem durante a diagênese e a catagênese (ALBRECHT e OURISSON, 1971; JOHNS, 1986; RADKE, 1987). Logo, pode ser difícil estabelecer relações genéticas entre componentes aromáticos em precursores de petróleo e de produtos naturais, pois a aromatização pode alterar significativamente os precursores por alquilação, desalquilação, isomerização e abertura de anel (GARRIGUES *et al.*, 1986; RADKE, 1987; PÜTTMAN e VILLAR, 1987; REGINA *et al.*, 1990; HEPPENHEIMER *et al.*, 1992).

Compostos aromáticos são muito comuns em óleos e rochas geradoras de petróleo e têm o potencial de fornecer informações valiosas com respeito ao ambiente sedimentar de deposição, origem da matéria orgânica da rocha geradora, processos de migração do petróleo, grau de maturação térmica, e podem ser utilizados em correlações óleo-óleo e óleo-rocha geradora (PETERS e MOLDOWAN, 1993; JINGGUI *et al.*, 2005).

O estudo dos biomarcadores aromáticos é promissor devido ao seu potencial de resolução em casos onde os biomarcadores saturados não são completamente conclusivos, tais como amostras muito contaminadas por fluidos de perfuração (> 90% da composição do fluido constitui-se por compostos saturados), amostras com incorporação de betumes, amostras de óleos derramados e amostras que tenham passado por alterações secundárias (PETERS e MOLDOWAN, 1993; ROCHA *et al.*, 2014).

Os hidrocarbonetos esteroides aromáticos permanecem inalterados na maioria dos óleos severamente biodegradados. Portanto, esses compostos são particularmente úteis para determinar correlações e grau de maturação térmica quando hidrocarbonetos saturados são alterados ou completamente removidos (PETERS *et al.*, 2005).

A análise técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foi empregada para caracterizar os biomarcadores aromáticos, tendo a mesma sido descrita no item 2.4.3.

Fan Pu *et al.* (1990) observaram que as concentrações de triaromáticos (TA; Figura 40 e 41) de alta massa molecular poderiam distinguir petróleos de origem lacustre de petróleos de origem marinha, uma vez que observaram maiores concentrações de TA nestes últimos. As razões de esteroides triaromáticos  $C_{26}/(C_{26}+C_{27}+C_{28})$ ,  $C_{27}/(C_{26}+C_{27}+C_{28})$  e  $C_{28}/(C_{26}+C_{27}+C_{28})$  são indicadoras de fonte, mas podem ser susceptíveis a evolução térmica. Albaiges *et al.* (1986) e Moldowan *et al.* (1985) observaram a maior contribuição de  $C_{27}$  TA em petróleos de origem marinha carbonática com relação àqueles de origem marinha normal.

Peters e Moldowan (1993) indicam que razões como triaromáticos  $C_{26}/C_{26}-C_{28}$  e  $C_{27}/C_{27}-C_{28}$  são parâmetros potencialmente efetivos para a indicação da fonte de matéria orgânica em óleos e rochas geradoras. De acordo com Peters *et al.* (2005), a maior concentração de esteroides monoaromáticos  $C_{27}$  e  $C_{28}$  indica ambiente marinho, e a maior concentração de  $C_{29}$  indica ambiente terrígeno. A identificação dos esteroides monoaromáticos requer a utilização de coluna capilar de alta resolução e padrões autênticos específicos. Estudos nas bacias brasileiras corroboraram com a eficiência do uso dessas razões como parâmetro de fonte, e as mesmas podem ser aplicadas como ferramenta adicional na caracterização de sistemas petrolíferos (ROCHA *et al.*, 2015).

# 3.2.6.2 Parâmetros de maturação

Mackenzie (1984) definiu os três principais processos relacionados à maturação observados nos esteroides: I) isomerização configuracional: com o aumento da profundidade, há maior proporção da configuração estrutural mais estável; II) aromatização: com o aumento da maturação, ocorre a aromatização dos anéis ABC da estrutura do esterol, resultando em um esteroide triaromático; III) enriquecimento de componentes de baixo peso molecular, devido a sua maior estabilidade a degradação térmica.

Mackenzie (1984) mostra que, com o aumento da maturação térmica, observa-se um enriquecimento relativo dos compostos triaromáticos de baixo peso molecular dos biomarcadores esteroides triaromáticos  $C_{20}$  e  $C_{21}$  em detrimento dos biomarcadores esteroides triaromáticos de maior peso molecular, como o  $C_{265}$ ,  $C_{27R}$ ,  $C_{28R}$  e  $C_{285}$ .

Estes compostos provavelmente derivam-se de esteroides monoaromáticos. A aromatização dos compostos monoaromáticos (MA) em triaromáticos (TA) envolve a perda de um grupo de metila na junção dos anéis A e B. Razões de maturação que relacionam monoaromáticos e triaromáticos foram amplamente utilizadas na calibração de modelos de bacias (Mackenzie, 1984). Entretanto, evidências sugerem que essas razões podem ser afetadas durante a migração primária e secundária (PETERS *et al.*, 1990), pois a fração mais polar dos esteroides triaromáticos fica retida preferencialmente na rocha, quando comparada à do óleo expulso.

Iemini *et al.* (2015) estudaram amostras de biomarcadores triaromáticos (Figuras 42 e 43) das bacias sedimentares brasileiras no intuito de avaliar a viabilidade do uso dos mesmos como indicadores de maturação térmica em óleos e extratos de rochas gerados por hidropirólise. Os autores usaram duas razões, citadas na literatura como indicadores de maturação térmica, apontadas nas equações 26 e 27:

$$C_{20}/(C_{20}+C_{28S+R}) \tag{26}$$

$$C_{21}/(C_{21}+C_{26S}+C_{27R}+C_{28S+R}) \tag{27}$$

Estes hidrocarbonetos triaromáticos foram escolhidos por serem compostos mais estáveis, menos susceptíveis às alterações secundárias, como por exemplo, biodegradação, perdas por evaporação, entre outros, possibilitando, assim, que sejam usados como parâmetros de maturação (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Os principais compostos triaromáticos adquiridos no monitoramento do íon m/z 231estão listados na Tabela 4 e ilustrados na Figura 40.

Compostos derivados	Abreviação	Número de Carbonos
Pregnano X = etila	C20	20
20-Metil-pregnano (X = 2-propil)	C21	21
Colestano 20S	C26S	26
Colestano 20R +Ergostano 20S (Coeluição)	C26R+C27S	26, 27
Estigmastano 20S (24-Etil-colestano 20S)	C28S	28
Ergostano 20R (24-Metil-colestano 20R)	C27R	27
Estigmastano 20R	C28R	28

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

Fonte: Rocha et al., 2015 - Relatório interno da Petrobras.

Figura 40 – Fragmentograma de massas adquirido através do monitoramento de íon m/z 231, exibindo os principais picos dos biomarcadores triaromáticos



Fonte: Rocha *et al.*, 2015 – Relatório interno da Petrobras.



Figura 41 – Estrutura geral para os esteroides triaromáticos comuns no petróleo

Fonte: Peters et al., 2005.

Existe na literatura diferentes razões de maturação utilizando TA/(MA+TA), como as propostas por Mackenzie *et al.* (1981) e Palacas *et al.* (1986). Portanto, é preciso eleger e utilizar sempre a mesma versão desta razão para ser aplicada em diferentes *sets* de amostras.

Por outro lado, Peters *et al.* (1993) concluem que utilizar razões exclusivas de triaromáticos (cadeia longa *vs.* cadeia curta) apresentam resultados melhores e mais sensíveis em relação àquelas que envolvem os monoaromáticos.

Adicionalmente, experimentos de aquecimento mostram que a razão TA(I)/TA (I+II) aumenta devido à degradação térmica preferencial dos triaromáticos de cadeia longa, através da clivagem (Figura 41) da cadeia lateral durante a evolução térmica (BEACH *et al.*, 1989).

Nas Figuras 42 e 43 observa-se pares de extratos orgânicos e óleos expulsos produzidos em experimentos de maturação artificial (hidropirólise; Iemini *et al.*, 2015). Através dos gráficos das Figuras 42 e 43 constata-se que com o incremento da temperatura dos experimentos, ambas as razões aumentam. Nota-se que os valores constatados para óleo e seu respectivo extrato foram similares. Esse comportamento indica que os parâmetros consistem em excelentes ferramentas auxiliares na avaliação da maturação térmica e, por conseguinte, apresentam potencial promissor para elucidar a história do preenchimento dos reservatórios naturais. Sendo assim sugere-se que, eles podem ser empregados como parâmetros marcadores de diferentes estágios de evolução térmica, aplicados às pesquisas sobre sistemas petrolíferos.

Figura 42 – Razão C<sub>20</sub>/(C<sub>20</sub>+C<sub>28S+R</sub>) *versus* a taxa de transformação calculada através da redução do potencial gerador (pico S<sub>2</sub> da Pirólise Rock Eval)



Fonte: Iemini et al., 2015.





Fonte: Iemini et al., 2015.

### Razão TA(I)/TA(I+II)

Tal como nos monoaromáticos, a origem da cadeia lateral curta dos esteroides triaromáticos é incerta, mas considera-se que os esteroides triaromáticos provavelmente são derivados de esteroides monoaromáticos. A razão TA(I)/TA(I+II) (Figura 44) tem mostrado vantagens em ser mais sensível a maiores temperaturas que outras razões envolvendo esteroides monoaromáticos (Rocha *et al.*, 2015). Experimentos de maturação artificial mostraram que a razão TA(I)/TA (I+II) aumenta devido à degradação térmica preferencial dos triaromáticos de cadeia longa, através da clivagem da cadeia lateral durante a evolução térmica (BEACH *et al.*, 1989). A razão TA(I)/TA(I+II) aumenta de 0 a 100% durante a maturação termal, atingindo valores de reflectância de vitrinita equivalente acima de 1,3 %Ro (Figura 35).

Mackenzie *et al.* (1981a) sugerem que se utilize o  $C_{28}$  esteroide triaromático (20R) como TA (II) e o esteroide triaromático  $C_{20}$  como TA (I) (Figura 35). Essa razão é definida pela equação 28:

 $C_{20}$  esteroide triaromático/( $C_{20}$  esteroide triaromático +  $C_{28}$  esteroide triaromático 20-R) (28)

Peters *et al.* (2005) preferem usar a soma dos esteroides triaromaticos  $C_{26}$ - $C_{28}$  (20S + 20R) como TA (II) e os esteroides triaromaticos  $C_{20}$  e  $C_{21}$  como TA (I), como indicado pela equação (29):

 $(C_{20} \text{ esteroide triaromático} + C_{21} \text{ esteroide triaromático})/[(C_{20} \text{ esteroide triaromático} + C_{21} \text{ esteroide triaromático}) + (\Sigma C_{26}-C_{28} (20S+20R) \text{ esteroides triaromáticos})]$ (29)

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



 $X = H, CH_3, C_2H_5$ 

Fonte: Peters et al., 2005.

#### 3.2.7 Diamantoides

Os parâmetros geoquímicos obtidos de biomarcadores saturados utilizados para avaliação de maturação térmica alcançam seu equilíbrio de conversão térmica em certo nível de maturação, a partir do qual deixam de ter utilidade. Geralmente, as razões de esteranos deixam de ser úteis um pouco além do pico de geração de óleo (Ro ~0,9%) (VAN GRAAS, 1990; CHEN *et al.*, 1996; PETERS *et al.*, 2005). Parâmetros de biomarcadores que são úteis para avaliação de extratos e petróleos com maiores maturações térmicas são  $T_s/(T_s+T_M)$ , razões diasteranos/esteranos, tricíclicos/hopanos, esteranos/hopanos, além dos parâmetros de biomarcadores triaromáticos. Entretanto, a utilidade da grande maioria de índices já publicados não apresenta importância para Ro > ~1,3% (VAN GRAAS, 1990; CHEN *et al.*, 1996; PETERS *et al.*, 2005). Logo, nota-se a necessidade de buscar outros índices compatíveis com níveis de maturação mais elevados.

A corrência de diamantoides em petróleo foi reconhecida pela primeira vez em 1933, quando o adamantano, consistindo de um anel de ciclohexano em uma configuração de gaiola (subunidade do diamante) (Figura 45), foi isolado de um óleo (DAHL *et al.*, 1999).

Wingert (1992) apresentou pioneiramente resultados analíticos de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas para a análise de diamantoides usando óleos da Formação *Smackover*, no Golfo do México.

Lin e Wilk (1995) auxiliaram no reconhecimento de famílias de diamantoides encontradas em petróleos. Esse trabalho foi além dos triamantanos, constatando a existência de tetra-, penta-, e até hexamantanos.

Experimentos de pirólise de querogênio permitiram inferências sobre a influência dos minerais presentes em sedimentos na formação de diamantoides, indicando que sólidos com sítios de maior acidez, como montmorilonita K10 e aluminossilicatos, possuem maior eficiência para a produção de diamantoides (WEI *et al.*, 2006b).

O adamantano é o composto mais simples dos diamantoides, sendo constituído por apenas uma subunidade estrutural do diamante (DAHL *et al.*, 2003). O esqueleto hidrocarbônico do adamantano compreende uma pequena estrutura de gaiola cíclica (Figura 45) que se repete por toda a ligação do cristal do diamante. Já o diamantano consiste em duas subunidades, e é o segundo pseudohomólogo e triamantano é o terceiro, e assim sucessivamente. Eles consistem de uma série de peseudo-homologos com a fórmula geral  $C_{4n+6}$  H<sub>4n+12</sub>, incluindo adamantano, dia-, tri-, tetra-, e pentamantanos (n=1-5, respectivamente) e poliamantanos maiores (WINGERT, 1992; LIN e WILK, 1995).

Dahl *et al.* (1999) propuseram que os diamantoides encontrados no petróleo resultem de um rearranjo do íon de carbono, oriundos de precursores orgânicos convenientes (tais como hidrocarbonetos terpanos de multi-anéis) em minerais argilosos superácidos presentes na geradora durante a geração do óleo, Portanto, os diamantoides seriam derivados indiretamente de organismos vivos.

Os diamantoides são dotados de uma estrutura molecular com uma alta estabilidade térmica não convencional, em relação aos outros componentes do óleo. Essa grande estabilidade dos íons moleculares pode ser atribuída à sua baixa tensão do sistema de encadeamento dos anéis e a habilidade de acomodar bem a perda de um elétron (carbocátion) (WINGERT, 1992).

Os diamantoides são analisados pela técnica analítica da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, descrita no item 2.4.3.

Figura 45 - Diamantoides, com suas estruturas compostas de carbono e hidrogênio, formados de pequenas subunidades da estrutura do diamante



Fonte: Schoell e Carlson, 1999.

# 3.2.7.1 Parâmetros de fonte

Schulz *et al.* (2001) demostraram que os diamantoides, além de importantes parâmetros de maturação, também podem ser utilizados com grande eficiência na avaliação das diferentes fácies orgânicas. Estes autores investigaram as distribuições dos diamantoides em extratos provenientes de folhelhos marinhos siliciclásticos, marinhos carbonáticos e carvões de diferentes maturações, e introduziram novos parâmetros que, aparentemente, não são afetados pelas mudanças da maturação para suas amostras em particular. Esses autores propuseram parâmetros para distinguir as diferentes fácies orgânicas analisadas: DMDI-1 (índice de dimetildiamantano 1), DMDI-2 (índice de dimetildiamantano 2) e EAI (índice de etiladamantano), dadas pelas equações (30, 31 e 32) abaixo:

$$DMDI-1 = 3,4-dimetildiamantano/(3,4-dimetildiamantano + 4,9-dimetildiamantano)$$
(30)  
$$DMDI-2 = 4,8-dimetildiamantano/(4,8-dimetildiamantano + 4,9-dimetildiamantano)$$
(31)  
$$EAI = 2-etiladamantano/(2-etiladamantano + 1-etiladamantano)$$
(32)

Concluíram que as distribuições de dimetildiamantanos e etiladamantanos podem ser usadas para diferenciar matéria orgânica de origens marinha siliciclástica, terrestre e carbonática.

Segundo estes autores, os índices DMDI-1 e 2 não são afetados pela biodegradação, permitindo a correlação entre óleos não biodegradados e óleos muito biodegradados. Já o índice EAI é útil como parâmetro de fonte dentro da janela de geração de óleo.

3.2.7.2 Parâmetros de maturação

Em estágios avançados de maturação (especialmente Ro>1,3%), os diamantoides podem ser os únicos compostos a fornecer informações geoquímicas, quando os biomarcadores tradicionais já não são mais detectados ou não são mais úteis (DAHL *et al.*, 1999).

Chen *et al.* (1996) utilizaram metiladamantanos (MA) e metildiamantanos (MD) identificados por CG-EM para propor dois índices de diamantoides (Figura 46):

$$- MAI = 1-MA/(1-MA+2-MA) (\%) (MAI = indice de metiladamantano)$$
(33)

- 
$$MDI = 4-MD/(1-MD+3-MD+4-MD)$$
 (%) (MDI = índice de metildiamantano) (34)

Estes índices são baseados na ideia de que os hidrocarbonetos mais estáveis ficarão mais concentrados com o avançar da maturação térmica. No caso dos diamantoides, o 1-MA e o 4-MD possuem uma metila em carbonos quaternários, o que torna a estrutura mais estável. Chen *et al.* (1996) demonstraram que não só ambos índices aumentam com a reflectância de vitrinita, assim como a presença de minerais argilosos (com mais sítios ácidos) induzia valores de Ro equivalente adiantados em 0,1 %, em razão do maior efeito catalítico. De acordo com os dados desse estudo, os índices de metiladamantano e metildiamantano apresentam valores iniciais de ~50 % e 30 %, respectivamente, a valores equivalentes de reflectância da vitrinita a ~ 1 % (Tabela 5).

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 das bacias de Tarim e Erdos



Fonte: Chen et al., 1996.

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

MAI (%)	MDI (%)	R <sub>o</sub> (%)
50-70	30-40	1.1–1.3
70-80	40-50	1.3-1.6
80-90	5060	1.6-1.9
> 90	> 60	> 1.9

Fonte: Chen et al., 1996.

Dahl *et al.* (1999) constataram que o aumento da concentração de diamantoides é diretamente proporcional à extensão do craqueamento secundário (o percentual de petróleo líquido convertido em gás e pirobetume), indicando que, sob as condições dos experimentos em estudo, diamantoides não são destruídos nem criados. Ao invés disso, eles são conservados e concentrados, e consequentemente, pode se considerar que ocorrem naturalmente, em um "padrão interno", através do qual a extensão do craqueamento pode ser determinada. A extensão do craqueamento (a porcentagem da conversão de hidrocarbonetos líquidos para gás e pirobetume) é retratada pela equação 35:

[1-(Co/Cc)] x 100

(35)

Onde, Co é a concentração de metildiamantanos na amostra não craqueada (linha base dos diamantoides) e Cc é a concentração do metildiamantano de uma amostra craqueada derivada de um mesmo óleo inicial.

Na natureza, não é possível analisar as concentrações de diamantoides em um óleo antes do craqueamento, então inferiu-se uma linha de base dos diamantoides pela análise de um grupo de óleos não craqueados, não biodegradados e não fracionados de uma mesma fonte. Contudo, é importante ressaltar que cada fonte tem sua própria linha de base que deve ser determinada individualmente (DAHL *et al.*, 1999).

Os biomarcadores, por geralmente possuírem ligações que podem ser facilmente rompidas com o aumento da maturação térmica, apresentam concentrações que diminuem antes do craqueamento da maioria dos componentes dos óleos. Os diamantoides, que apresentam estrutura molecular bastante estável quando comparada às de outros componentes do petróleo, tendem a apresentar concentrações maiores no óleo residual após o craqueamento secundário. Desta forma, o craqueamento intenso de um óleo acarreta a destruição da maioria dos componentes e o aumento da concentração de diamantoides.

Dahl *et al.* (1999) usaram a abundância relativa dos diamantoides para estimar o avanço do processo de craqueamento do óleo. Estes autores sugeriram um método para estimar a maturação térmica de qualquer amostra de hidrocarboneto líquido baseado nas concentrações de estigmastano e diamantoides. O estigmastano consiste em um dos biomarcadores menos estáveis, o  $5\alpha$ ,  $14\alpha$ ,  $17\alpha$ (H)-24-etilcolestano 20R, e sua concentração se aproxima de zero no ponto em que a concentração de diamantoides começa a aumentar. A utilização das concentrações dos 3- + 4-metildiamantanos foi sugerida pelo fato de que estes compostos, os C<sub>15</sub> diamantoides, não são facilmente perdidos por evaporação. Este método é particularmente útil para condensados altamente maturos, onde outros métodos podem não ser confiáveis.

A proposta de uma curva assintótica no gráfico é referida neste texto como gráfico de Dahl (Figura 47), que caracteriza a relação entre a concentração de diamantoides e a de biomarcadores. Utilizado para avaliar a maturação térmica de fluidos de petróleo, este gráfico trouxe notáveis avanços para o entendimento de sistemas petrolíferos. O formato da curva no gráfico resulta da diminuição da concentração de biomarcadores em função da maturação térmica, aumentando a concentração de diamantoides por estes terem maior resistência à degradação térmica. A concentração-base de diamantoides é um atributo de cada sistema petrolífero, podendo variar de 1 a até 10 ppm (DAHL *et al.*, 1999), sendo que há indícios da influência das litofácies das rochas geradoras nesse parâmetro. Faz-se necessário advertir também sobre a possibilidade de que outros fatores afetem as concentrações tanto dos diamantoides quanto dos biomarcadores, por exemplo, biodegradação e fracionamento no reservatório. No entanto, esses fatores podem ser comumente identificados e levados em consideração na curva de diamantoides-biomarcadores, junto com outras informações geológicas.

Os estudos de Dahl *et al.* (1999) permitiram também reconhecer misturas de óleos provenientes de diferentes pulsos de migração. A detecção destas misturas faz-se importante, pois pode resultar em novos conceitos de exploração petrolífera e no melhor entendimento do processo de migração. Óleos que apresentam altas concentrações de diamantoides e de biomarcadores representam misturas de óleos de rochas geradoras de baixa maturação ricos em biomarcadores, e óleos de geradoras de alta maturação, ricos em diamantoides. Esta característica para avaliar misturas pode ser aplicada a muitas partes do mundo onde óleos podem originar de fontes múltiplas, razão pela qual, este método produz informações valiosas sobre craqueamento e processos de misturas que afetam os sistemas petrolíferos.

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



Fonte: Dahl et al., 1999.

A composição isotópica do carbono (C) estável da biomassa, que contribui para a matéria orgânica sedimentar, é controlada pela composição isotópica da fonte de carbono e vários efeitos isotópicos associados à captação de C durante a biossíntese. Estudos realizados por Hayes *et al.* (1993) identificaram os mais significativos fatores que controlam a composição isotópica do carbono durante a biossíntese:

- a) a composição isotópica da fonte do C primário;
- b) o efeito isotópico associado à absorção do C;
- c) o efeito isotópico devido a organismos biossintéticos específicos e aos seus padrões metabólicos;
- d) disponibilidade de C celular.

Existem dois tipos de aplicação de dados de isótopos de carbono em geoquímica do petróleo. O primeiro tipo de aplicação dos dados reside no fato deles serem usados para auxiliar nossa compreensão geral de processo de formação de petróleo e gás. O segundo tipo de emprego dos dados isotópicos de carbono associa-se a efeitos de alteração secundária, ou seja,a solução de problemas relativos à migração e à degradação bacteriana (FUEX, 1977).

Faz-se importante ressaltar que a interpretação dos dados isotópicos depende da compreensão do contexto das amostras de fluidos, do sistema petrolífero e das características do reservatório (PEDENTCHOUK e TURICH, 2018).

Obtém-se a razão isotópica do carbono em óleo total por meio da técnica analítica de cromatografia gasosa acolpada à espectrometria de massas para razão isotópica, descrita no item 2.4.4.1.

Em geral, o  $\delta^{13}$ C de um óleo determina-se pelo  $\delta^{13}$ C de sua fonte de matéria orgânica. Maturidade, migração e alteração têm muito pouca influência sobre os valores de  $\delta^{13}$ C do petróleo (FUEX, 1977).

Os óleos derivados de matéria orgânica terrígena são isotopicamente mais negativos (< -28‰) que os marinhos, pois os principais constituintes das plantas terrestres (lipídios, carboidratos, etc.) são, em sua maioria, isotopicamente mais leves (depletados em <sup>13</sup>C) do que nas plantas marinhas (SILVERMAN, 1967, GALIMOV, 1978). Entretanto, alguns estudos têm demonstrado que as composições em óleos derivados de ambientes lacustres são frequentemente variáveis, decorrentes de diversas variações possíveis na abundância do carbono e no ciclo do carbono nesses ambientes (COLLISTER *et al.*, 1994; MELLO *et al.*, 1994; PICARELLI e ABREU, 2012).

As plantas superiores terrestres apresentam valores de  $\delta^{13}$ C entre -20 ‰ e -35‰. Nas plantas aquáticas, os valores variam entre -10 ‰ e -35 ‰. Já as plantas lacustres possuem menores valores de  $\delta^{13}$ C (mais leves isotopicamente) em relação as plantas marinhas. Portanto, a utilização dos isótopos estáveis de carbono para a determinar o tipo de matéria orgânica precursora e fazer correlação entre óleos e extratos de rochas geradoras se torna viável. Óleos que diferem mais que aproximadamente 2 ‰ são geralmente de diferentes fontes, embora existam algumas exceções (AGUIAR, 2005).

Gráficos de pristano/fitano x razão isotópica de carbono do óleo total são comumente usados para suportar tentativas de correlacionar óleos. Esses gráficos também fornecem algumas informações sobre ambiente deposicional da rocha geradora. O craqueamento do querogênio durante a catagênese envolve a partição de vários tipos de ligações C-C e a expulsão de moléculas menores, particularmente hidrocarbonetos. Observou-se que o carbono liberado no betume por este processo é isotopicamente mais leve do que o carbono oriundo do seu respectivo querogênio (em torno de 1 ‰). O betume é originalmente depletado em <sup>13</sup>C, e essa característica isotópica preserva-se quando as moléculas de hidrocarbonetos são geradas e expulsas do querogênio. Geralmente, com o incremento da maturação observa-se um progressivo aumento do  $\delta^{13}$ C dos petróleos gerados e do metano (TISSOT e WELTE, 1984).

Silverman (1964 e 1967) e Sackett (1968) pontuaram que a produção de metano resulta em fracionamento isotópico. Isso se baseia no fato de que se requer menos energia na ruptura de uma ligação  ${}^{12}C{}^{-12}C$  do que de uma ligação  ${}^{13}C{}^{-12}C$ . Consequentemente, o craqueamento termal que provoca a quebra da ligação  ${}^{12}C{}^{-12}C$  ocorre com mais frequência (STEVENSON *et al.*, 1948; BRODSKII *et al.*, 1959). Dessa forma, o metano gerado se enriquece em  ${}^{12}C$  quando comparado ao hidrocarboneto ou ao querogênio dos quais ele se originou. Devido à produção de metano isotopicamente mais leve, a molécula-fonte é relativamente enriquecida em isótopos pesados ( ${}^{13}C$ ). Com o avanço da maturação, o próprio metano se tornará isotopicamente pesado (mais rico em  ${}^{13}C$ )

Sackett (1968 e 1978) demonstraram que o efeito do fracionamento isotópico diminui na geração de metano com a redução do comprimento da cadeia de carbono na molécula-fonte e com o aumento da temperatura de craqueamento acima de 500° C.

# 3.3 Fração gasosa

Na exploração de petróleo, o uso da geoquímica de gases tem propiciado um melhor o entendimento sobre os processos e elementos dos sistemas petrolíferos. Dentre os pontos cruciais que essa tecnologia ajuda a elucidar durante o processo exploratório, podem ser mencionados: a identificação da origem (biogênica, termogênica e misturas) dos hidrocarbonetos gasosos, do tipo de craqueamento (primário, a partir do querogênio, ou secundário, a partir de outros hidrocarbonetos preexistentes) ou das alterações secundárias sofridas pelo gás, incluindo a biodegradação, vazamento parcial da jazida ou fracionamento isotópico devido à migração secundária. Quase sempre as "assinaturas" geoquímicas dos gases refletem misturas de processos genéticos e pós-genéticos e, na maioria das vezes, é difícil reconhecer a contribuição relativa de cada processo (SANTOS NETO, 2004).

Cabe mencionar que, Levorsen e Berry (1967) definiram os gases hidrocarbonetos como associados e não associados. Os gases associados são os gases produzidos, basicamente, a partir dos petróleos em estado líquido existentes no reservatório, e os gases não associados, consistem em um fase gasosa única, na qual somente o gás está presente. Schoell (1983) descreveu os gases cogenéticos e os não genéticos. Os gases cogenéticos constituem-se nos componentes de um gás primário, quando seus compostos resultam de um mesmo processo biogênico ou termoquímico, em um mesmo nível de evolução térmica. Por outro lado, compostos em um gás que se originam por processos distintos, como resultado da mistura de dois ou mais gases, são considerados não genéticos. Por exemplo, metano biogênico e etano termogênico encontrados em uma mesma acumulação são compostos não genéticos. Desta forma, conclui-se que a presença de compostos não genéticos em uma acumulação de gás indica diferentes fontes, e vice-versa.

### 3.3.1 Composição molar do gás

Embora o metano (CH<sub>4</sub>) seja sempre o maior constituinte dos gases, outros componentes podem estar presentes, tais como etano, propano e butano,  $CO_2$ ,  $H_2S$ , nitrogênio, hidrogênio, argônio, hélio, além de condensados (hidrocarbonetos líquidos dissolvidos no gás, que se separam quando o gás alcança a superfície ou posições mais rasas em subsuperfície) (TISSOT e WELTE, 1984).

A caracterização dos gases naturais depende de um pequeno número de parâmetros, devido ao fato do número de seus compostos ser relativamente pequeno quando comparado com a variedade de moléculas encontradas no óleo. Além disso, o gás seco compõe-se principalmente de metano, com uma ínfima fração de gases que não são hidrocarbonetos (TISSOT e WELTE, 1984).

As proporções relativas de *n*-alcanos  $C_1$ - $C_4$  em uma amostra de gás fornece uma classificação do tipo de gás natural, sendo o metano onipresente em todas as amostras, e possuindo a maior abundância relativa entre os homólogos maiores. A razão molecular de Bernard (1978) é dada pela equação 36 (Figura 49):

$$(\text{vol. }\%) = C_1/(C_2 + C_3)$$
 (36)

sendo ela muito utilizada para caracterizar gases naturais.

Na literatura especializada também se encontram outras razões envolvendo as frações molares de gases hidrocarbonetos, tal como Lorant *et al.* (1998) correlacionaram a composição molecular com a isotópica do carbono estável, no intuito de criar um modelo cinético para a geração de hidrocarbonetos gasosos. Para tal, utilizaram a razão da composição molar do etano sobre a do propano ( $C_2/C_3$ ) (Figura 52). Baseado em dados experimentais obtidos a partir de experimentos de pirólise, esse modelo ilustra como a evolução do craqueamento a partir da rocha geradora e do óleo pode influenciar as composições isotópicas e molares do etano e do propano.

A rocha geradora sapropélica libera inicialmente gás úmido, com abundantes proporções de hidrocarbonetos gasoso úmidos ( $C_1/(C_2 + C_3) = -5$ ). À medida que as rochas

geradoras tornam-se termicamente mais maturas, o teor dos hidrocarbonetos gasoso úmidos diminui continuamente para  $C_1 / (C_2 + C_3) > 20$ . Em geradoras supermaturas, a elevada razão  $(C_1 / (C_2 + C_3) > 50)$ , ocorre porque os hidrocarbonetos gasosos úmidos são subsequentemente craqueados para espécies de menor peso molecular (predominantemente metano) (WHITICAR, 1994).

Conforme mostrado no gráfico da Figura 48 o metano se comporta como o hidrocarboneto gasoso dominante em todos os estágios de geração. A composição do gás torna-se ainda mais rica em metano (gás progressivamente mais seco) com o aumento da maturidade térmica, marcado pelos crescentes valores de reflectância da vitrinita (Ro%). O enriquecimento em metano é traduzido pelos altos valores da razão  $C_1/(C_2+C_3)$ .

Figura 48 – Volume relativo de metano, etano e propano em função de aumento da maturidade termal (Ro%)



Fonte: Whiticar, 1994.

Além das estimativas de maturidade térmica, a combinação de composições molecular e isotópica do carbono estável de um gás hidrocarboneto pode servir para distinguir os gases alterados ou secundários e delinear misturas de gases de diferentes fontes. Inúmeros fatores controlam a distribuição de isótopos do carbono em componentes do gás natural. Os principais incluem as relações isotópicas do material precursor, isto é, o <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C da fonte de compostos orgânicos, e os efeitos isotópicos associados com os processos de formação, expulsão, migração, perdas nas trapas, e destruição de gás natural (WHITICAR, 1994).

#### 3.3.2 Isótopos estáveis de carbono dos hidrocarbonetos gasosos

As assinaturas dos isótopos estáveis de carbono de gás natural estão relacionadas com as condições das fontes de onde os gases são derivados. Entretanto, alterações nas composições moleculares e isotópicas em gases podem resultar de processos secundários, tais como migração, mistura e oxidação (SCHOELL, 1983).

Para a maioria dos depósitos de gás de bacias em todo o mundo, o metano constitui-se sempre no composto isotopicamente mais leve entre os hidrocarbonetos, seguido do etano, propano, etc. Tal distribuição ordenada de razões de isótopos de carbono entre as moléculas gasosas foi explicada e simulada por cálculo teórico (JAMES, 1983) e por experimentos de pirólise (SACKETT, 1978).

Comparativamente aos óleos, os gases migram mais rapidamente e também se mostram mais amplamente distribuídos nas rochas sedimentares. Consequentemente, gases próximos à superfície podem ser utilizados para detectar e classificar ocorrências de petróleo em rochas sedimentares mais profundas. Os gases recuperados/coletados durante a perfuração podem indicar possíveis reservatórios ou auxiliar a prever a presença de depósitos de hidrocarbonetos mais profundos e, eventualmente, caracterizar sua rocha fonte pela estimativa do tipo de querogênio e maturidade térmica (WHITICAR, 1994).

A análise de isótopos de carbono do metano constitui-se na medição de isótopo mais comum para classificar gases naturais (COLOMBO *et al.*, 1965; SACKETT, 1968; SILVERMAN, 1971; STAHL, 1973; GALIMOV, 1974; SCHOELL, 1980, 1988). No entanto, o metano tem muitas fontes potenciais e possui maior mobilidade, por isso torna-se passível de sofrer alteração por meio de efeitos secundários. Portanto, mais ênfase foi investida também em isótopos de carbono de homólogos mais úmidos, tais como etano, propano e o butano (CHUNG *et al.*, 1988; CLAYTON, 1991).

Os gases naturais ocorrem em vários ambientes geológicos. Processos biogênicos geram gases, principalmente em pântanos continentais ou em sedimentos marinhos. Gases naturais de origem biogênica originam-se durante a fase de diagênese da matéria orgânica. Esses gases constituem-se majoritariamente de metano, depletados em <sup>13</sup>C, e não se encontra associados aos óleos. Em estratos mais profundos, os gases naturais produzidos freqüentemente associam-se aos óleos das acumulações. Esses gases profundos resultam de processos de alteração térmica de petróleo e/ou matéria orgânica em rochas geradoras. Em áreas ainda mais maturas, forma-se o gás seco a partir da decomposição do óleo e/ou da matéria orgânica residual, nas rochas geradoras (SCHOELL, 1983).

Os gases primários derivam-se de dois processos principais: a respiração bacteriana (biogênicos) e a alteração termal dos precursores orgânicos líquidos ou sólidos (termogênicos) (SCHOELL, 1983).

#### Gases biogênicos

Os mecanismos de produção de metano mediados por ação bacteriana reconhecidos na natureza consistem basicamente na redução de  $CO_2$  e na fermentação de compostos oriundos de ácidos orgânicos, esse último também chamado de hidrogenação de metila (WHITICAR *et al.* 1986).

Bernard (1978) e Schoell (1983) propuseram diagramas que permitem distinguir o metano biogênico do termogênico baseando-se nas variações composicionais e isotópicas de carbono (Figuras 49 e 50). Neles, as variáveis diagnósticas para a identificação do metano biogênico são as elevadas porcentagens de CH<sub>4</sub> isotopicamente empobrecido em <sup>13</sup>C ( $\delta^{13}$ C < ~ -60 ‰). Além dos valores iniciais dos reagentes, CO<sub>2</sub> ou CH<sub>3</sub>COOH, o tipo de metabolismo, característico de cada grupo específico, ou grupos específicos de bactérias envolvidos no processo, também contribuem para o fracionamento isotópico total. Assim, a assinatura geoquímica final de cada tipo de metano biogênico dependerá basicamente da composição isotópica original dos reagentes e dos processos metabólicos envolvidos.

Figura 49 – Classificação genética do metano, dada pela razão molecular  $C_1/(C_2+C_3)$  e pela composição isotópica de carbono do metano,  $\delta^{13}C_1$ 



Fonte: Bernard et al., 1978.

O consumo microbiano de hidrocarbonetos gasosos por oxidação acarreta alterações na composição do gás, uma vez que os gases alterados apresentam uma composição molecular enriquecida em etano e propano. Isso ocorre porque as bactérias metabolizam o metano mais prontamente. As bactérias também consomem metano <sup>12</sup>C mais rápidamente do que o metano <sup>13</sup>C, o que contribui para o enriquecimento de metano <sup>13</sup>C no gás natural residual (WHITICAR e FABER, 1986).

A combinação de fracionamentos moleculares e isotópicos devidos à alteração microbiana progressiva de um gás natural pode causar mudanças pronunciadas no diagrama de Bernard (Figura 49).

Figura 50 – Classificação genética do metano de acordo com o  $\delta^{13}C_1$  e a abundância relativa de metano, ao longo da evolução da maturidade térmica



Fonte: Modificado de Schoell, 1983.

A concentração de  $C_{2+}$ , sugerida por Schoell (1983) é calculada através da equação 37:

$$C_{2+} = (1 - C_1 / \Sigma C_n) \times 100 \,(\%) \tag{37}$$

onde  $C_n$  é o somatório de todos os hidrocarbonetos de  $C_1$  até  $C_5$  e  $C_1$  denota o conteúdo relativo de metano. Nas análises realizadas nos laboratórios da geoquímica da Petrobras, a quantificação do gás somente é feita até o  $C_4$ . Doravante, utilizaremos o  $C_n$ , como o somatório de  $C_1$  a  $C_4$ .

### Gases termogênicos

Durante a transformação e reorganização catagenética da matéria orgânica, vários hidrocarbonetos de cadeia curta, tais como grupos metila, são clivados de compostos orgânicos de maior peso molecular e subsequentemente saturados para formar os hidrocarbonetos leves de gás natural. O produto formado depende de vários fatores-chave, incluindo o tipo de querogênio (sapropélico *versus* húmico), riqueza de querogênio (COT e razão molar H/C), maturação termal, eficiência de expulsão, e a presença de catalisadores, tais como argilas (WHITICAR, 1994).

O início da geração de quantidades significativas de hidrocarbonetos gasosos termogênicos ocorre a partir da entrada do intervalo gerador na catagênese, que corresponde ao intervalo de maturidade térmica dado pela reflectância da vitrinita (Ro) entre 0,6% e 2,0% (Figura 51). A catagênese engloba a janela de óleo (0,60% < Ro < 1,35%) e a janela de gases úmidos (1,35% < Ro < 2,0%) (SANTOS NETO, 2004).

Figura 51 – Diagrama esquemático mostrando as abundâncias relativas dos hidrocarbonetos líquidos e gasosos em função da evolução térmica do querogênio



Fonte: Modificado de Tissot e Welte, 1978.

Nas fases iniciais da janela de óleo, a proporção de gases apresenta-se relativamente pequena em relação ao óleo, porém aumenta de modo diretamente proporcional com a evolução térmica. Normalmente, os gases da janela de óleo exibem teores de metano menores que os gases puramente biogênicos (CH<sub>4</sub> < 95%), e os valores de  $\delta^{13}C_1$  situam-se aproximadamente entre -50 ‰ e -40 ‰ (Figura 49). Esses hidrocarbonetos gasosos, gerados na janela de óleo, correspondem a gases associados, provenientes do craqueamento primário do querogênio. De acordo com Lorant *et al.* (1998), gases desse tipo podem ser diagnosticados por valores elevados da diferença isotópica de carbono entre etano e propano ( $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$ ) e pelas baixas razões etano/propano (C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>) (Figura 52).

Figura 52 – Identificação do tipo de craqueamento de hidrocarbonetos termogênicos baseada na relação entre a diferença da composição isotópica de carbono nas moléculas de etano e propano *versus* a razão molar etano/propano



Fonte: Modificado de Lorant et al., 1998.

Os querogênios sapropélicos dos tipos I e II geram quantidades significativas de gases hidrocarbonetos a temperaturas superiores a 100°C. Os gases produzidos a uma baixa temperatura (< 0,5 % Ro) são relativamente secos < 5 %  $\Sigma C_2$  + (HUNT, 1980), porém a proporção de hidrocarbonetos superiores aumenta com a evolução térmica durante a janela de óleo (geração de pico de gás natural a 150-160 °C; Figura 51).

Com o aumento da maturação (1,3-2,0 % Ro) ou no intervalo de geração de condensados (> 45 °API), a subsequente transformação do querogênio e a quebra de hidrocarbonetos promove uma maior proporção de hidrocarbonetos de cadeias curtas e de um gás essencialmente rico em metano (Figura 51), aproximadamente a cerca de 200 °C (HUNT, 1980).

Perfis de geração de gás natural a partir do querogênio húmico do tipo III diferenciamse bastante dos querogênios tipos I e II. Considerando-se que a geração significativa de hidrocarbonetos, para esse tipo de querogênio ocorra em níveis mais elevados de maturidade térmica (> 0,7 % Ro) do que para os querogênios sapropélicos (TISSOT e WELTE, 1978).
A partir da entrada da rocha geradora na fase de metagênese (Ro > 2,0 %) (Figura 51), somente o metano pode ser gerado e permanecer estável (TISSOT e WELTE, 1978). Gases dessa fase de evolução termal são conhecidos como gases secos e portam teores de mais de 95 % de metano com valores de  $\delta^{13}$ C > ~ -35 ‰ (SCHOELL, 1983). Mesmo gerados a profundidades elevadas, os gases termogênicos podem migrar para intervalos mais rasos e, inclusive, ficar retidos na fração fina dos solos (SANTOS NETO, 2004).

Existem outras formas simples e rápidas para se verificar a consistência da interpretação quanto à origem dos hidrocarbonetos gasosos, como por exemplo o gráfico do gás natural de Chung *et al.* (1988; Figura 53), o qual fornece um princípio analítico baseado na distribuição relativa das razões isotópicas de carbono. Este gráfico, que confronta a razão isotópica do carbono *versus* o inverso do número de átomo de carbono das moléculas gasosas, foi aplicado tanto aos resultados de experimentos de pirólise como em casos naturais. Considerando as muitas suposições envolvidas, o sucesso aparente deste gráfico sugere que as razões isotópicas de carbono de hidrocarbonetos gasosos são controladas por efeitos isotópicos cinéticos durante a sua formação.

O gráfico da Figura 53 expõe os dados de uma amostra do Golfo do México, onde é sabido haver uma acumulação de gás termogênico com mistura de gás biogênico. A razão isotópica de carbono do metano é excepcionamente leve (-53 ‰) para esta amostra, sugerindo que parte desse metano seja de origem biogênica. Extrapolando as razões isotópicas de carbono do etano, propano e butano no gráfico, obtém-se a composição isotópica teórica do metano termogênico original, que é em torno de -40 ‰. Tal diferença entre o valor real e o teórico do  $\delta^{13}$ C do metano indicam um aporte de um gás biogênico, mais leve, na acumulação.



Figura 53 – Gráfico do inverso do número de carbono versus razão isotópica de carbono proposto por Chung *et al.* (1988)

Fonte: Chung et al., 1988.

#### 3.3.2.2 Parâmetros de maturação

As principais características dos hidrocarbonetos gasosos gerados durante sucessivos estágios de evolução do querogênio são mostradas na Tabela 6. Essa tabela baseia-se no trabalho de Rice e Claypool (1981). Nela, podemos observar que tanto na diagênese quanto na metagênese gera-se gás seco. Todavia, esses dois estágios são facilmente diferenciáveis pelos seus respectivos fracionamentos isotópicos; na diagênese tem-se composição isotópica do carbono estável variando de -90 a -55 ‰, enquanto que na metagênse, a razão isotópica se encontra entre -40 e -20 ‰. A catagênese, que representa o principal nível de maturação para geração de óleo, tem como produtos óleo associado ao gás e gás úmido, com composição isotópica variando de -55 a -30 ‰.

Principais estágios d	le evolução	$C_1 / \Sigma C_n$	$\delta^{13}C_1$	δD
Diagênese	Gás seco	≥ 0.97	-90 to -55	< -180
Catagênese	Óleo associado ao gás	< 0.98	-55 to	< -140
	Gás úmido		-30	
			-40	-150
Metagênese	Gás seco	≥ 0.97	to -20	to 130

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

Fonte: Modificado de Tissot e Welte, 1984.

As informações sobre metano que constam na Tabela 6 são referentes a grandes acumulações de gás. Maiores cuidados devem ser tomados quando se aplicam esses resultados a pequenas quantidades de gás encontradas próximas à superfície, que podem ser alteradas pela ação de microorganismos (TISSOT e WELTE, 1984).

Tang *et al.* (2000) apresentou um modelo matemático para calcular razões isotópicas em hidrocarbonetos gasosos, através de dados teóricos e experimentais. A importância deste trabalho é justificada pelo ajuste de um modelo cinético para a geração de metano a partir do *n*-octadecano, utilizando dados químicos e isotópicos sob condições isotérmicas em sistema fechado. Para uma dada história de temperatura, o modelo ajustado fornece relações quantitativas entre a composição do isótopo de carbono do metano, rendimento total do metano e taxa de geração do metano, que podem ter relevância para a análise do craqueamento de querogênios e óleos.

Vários autores publicaram equações para o cálculo de  $\delta^{13}$ C de cada hidrocarboneto gasoso de acordo com o nível de evolução térmica e com o tipo do querogênio encontrado na geradora correspondente (WHITICAR, 1994). No entanto, essas equações devem ser usadas com ressalvas nas estimativas de maturidade térmica de um hidrocarboneto específico porque, em princípio, as calibrações seriam válidas especificamente para cada tipo de geradora (SANTOS NETO, 2004). Uma estimativa de maturidade muito confiável pode ser obtida através da combinação dos isótopos de carbono do etano e propano, uma vez que o etano e propano nunca são gerados em quantidades significativas por processos bacterianos, e consistem em moléculas menos suscetíveis aos efeitos secundários como oxidação (WHITICAR e FABER, 1986). Em muitos casos, apenas através dos dados de isótopo de carbono do etano e propano é que efeitos secundários podem ser identificados.

A mistura de várias proporções de dois gases resulta em uma mudança linear em sua composição isotópica. Isso pode ser usado para estimar os membros extremos de uma mistura, caso alguns valores intermediários de diferentes proporções de mistura sejam conhecidos. Mistura de gases proporcionam também uma correlação linear em gráficos de  $\delta^{13}C_1$  versus  $C_{2+}$  (Figura 50).

Α mistura de dois de diferentes origens implica gases que os constituintes de um gás não são cogenéticos. Para pares cogenéticos de metano-etano em gases termogênicos, observa-se geralmente que o etano se enriquece em <sup>13</sup>C entre 5 e 10 (‰) comparado ao metano (DEINES, 1980). Essa relação pode, com algumas exceções, ser usada para diferenciar gases de origens mistas. Se o metano biogênico é adicionado a um gás termogênico, o valor de  $\delta^{13}C_1$  muda de acordo com essa adição e o  $\delta^{13}C_2$  remanecente permanece praticamente constante.

Misturas de mais de um tipo de gás em uma amostra de gás natural constituem um fenômeno comum. Geralmente, isso pode ser uma contribuição de gás biogênico, para um gás termogênico de origem sapropélica. O gás biogênico é frequentemente autóctone, formado durante a diagênese e soterrado com a rocha sedimentar. Gases húmicos consistem, geralmente, em componentes alóctones que migraram para cima a partir da seção termogênica. Apesar do mascaramento da composição original do gás por misturas gasosas, muitas vezes torna-se possível reconhecer que o gás representa uma mistura e, portanto, deve ser interpretado com precaução, e determinar os possíveis membros finais da mistura e suas contribuições relativas (WHITICAR, 1994).

Schoell (1983) considera que o metano desempenha um papel importante na migração. No caso da migração a partir de depocentros profundos, em que gás seco foi formado ou está se formando em zonas supermaturas, abaixo das zonas de formação de petróleo, o metano poderia migrar através dessas áreas e, assim, agir como "carreador" de hidrocarbonetos  $C_{2+}$  3.4 Parâmetros globais do petróleo

#### 3.4.1 Grau API do óleo morto

A massa específica dos diferentes tipos de petróleo usualmente se expressa na escala comparativa do *American Petroleum Institute* (escala API). Determina-se esta escala por meio da equação 38:

$$^{\circ}API = [141, 5/(\rho_{0}/\rho_{\alpha})] - 131, 5$$
(38)

em que  $\rho_0$  consiste na massa específica (*density*) do óleo a 60 °F (15,6 °C) a 1 atm e,  $\rho_{\alpha}$  se traduz na massa específica da água nas mesmas condições mencionadas.

De acordo com Peters *et al.* (2005), durante a maturação termal, os componentes pesados no óleo, como os compostos N.S.O., asfaltenos, compostos saturados e aromáticos pesados sofrem um aumento do craqueamento, resultando em um aumento do °API. Entretanto, o °API pode ser afetado por outros fatores também, incluindo o tipo de matéria orgânica, biodegradação, *water washing*, migração do petróleo e evaporação.

Como resultado da evolução da catagênese, ocorre uma forte tendência em acrescer a concentração de *n*-alcanos e isoalcanos em relação a outros tipos estruturais de hidrocarbonetos durante o principal estágio de formação do óleo. Moléculas policíclicas, saturadas e insaturadas, são consideradas menos frequentes neste estágio de evolução quando comparadas a quantidade que elas tinham herdado de moléculas biogênicas de organismos vivos (TISSOT e WELTE, 1984).

Na principal fase de geração de óleo, por conseguinte, quando o craqueamento se torna o processo dominante, os hidrocarbonetos ( $C_6$ - $C_{20}$ ), mais estáveis termicamente, com baixo peso molecular, tendem a prevalecer. Subsequentemente, no estágio avançado de catagênese dos sedimentos (janela regressiva de óleo, Ro entre 1,3 e 2,0 %), somente os gases leves e benzenos subsistem. Proporcionalmente, com o avanço da maturação durante a catagênese quantidades crescentes de hidrocarbonetos leves (saturados e aromáticos) são gerados a partir do querogênio e/ou betumes previamente gerados a esses níveis de maturação (PHILIPPI, 1975).

A temperatura de geração influencia a densidade do óleo, que se trata de uma propriedade fundamental usada para avaliar a qualidade do mesmo. Conforme a temperatura aumenta, a tendência da densidade do óleo é diminuir, ou seja, com o incremento da evolução térmica os hidrocarbonetos se tornam menos densos (ou seja, o grau API aumenta) e menos viscosos. Para normalizar os efeitos da temperatura, em superfície, a densidade do óleo morto é comparada com a água pura a uma temperatura fixa. Essa densidade relativa ou gravidade específica normalmente mede-se a 60 °F (15,6 °C) e é representado por g/ml, g/cc, g/cm<sup>3</sup>.

Define-se a razão gás/óleo (RGO) como a razão entre a vazão de gás natural, medida nas condições-padrão de pressão e temperatura, e a vazão de óleo expressa nas mesmas condições-padrão ou na condição real de pressão e temperatura. Traduz-se na quantidade de gás livre e dissolvido contida em um reservatório em relação à quantidade de óleo, reportada às condições de superfície.

Esta razão pode variar ao longo da vida produtiva do reservatório. Em mecanismos de gás em solução ou capa de gás, a razão gás/óleo pode aumentar com o tempo graças à redução da pressão do reservatório e à alta mobilidade do gás em relação ao óleo. A razão entre a vazão de gás e a de óleo (ou líquido condensado) nas condições de separação é expressa em m<sup>3</sup> de gás a 15,6 °C e 1 atm por m<sup>3</sup> de líquido nas condições de pressão e temperatura do separador. Tal conceito tem sido extrapolado e usado para uma condição termodinâmica qualquer e assim expressando a razão gás/óleo para uma condição de interesse dita *in situ*.

Com o progressivo aumento da maturação da matéria orgânica nas rochas geradoras, a quantidade de petróleo líquido gerado diminui relativamente à de gás gerado, acarretando um aumento da RGO.

# 4 GEOLOGIA DO CAMPO DE CEXIS NA BACIA DO RECÔNCAVO

Neste capítulo aborda-se a Geologia local do campo de petróleo de Cexis, abrangendo a localização do campo, seu contexto geológico, sistemas petrolíferos, modelo geológico das zonas de produção e ainda um breve histórico sobre a produção do campo. Todas as informações expostas neste item foram retiradas de relatórios internos da Petrobras, fornecidos para o desenvolvimento dessa dissertação.

# 4.1 Localização

O Campo de Cexis está situado no município de Candeias, estado da Bahia (Figura 54). Localiza-se na feição estrutural denominada Baixo de Camaçari, no compartimento sul da Bacia do Recôncavo. Está localizado cerca de 46 km a noroeste de Salvador, entre os campos de Candeias, Massuí e Cambacica.





Fonte: Petrobras/UO-BA.

#### 4.2 Contexto Geológico

### 4.2.1 Estratigrafia da área

A coluna estratigráfica empregada para esta dissertação é a proposta por Da Silva *et al.* (2007), ilustrada na Figura 2. No Campo de Cexis a coluna estratigráfica observada compõese na sua base pelos sedimentos Neojurássicos das Formações Aliança e Sergi, sobrepostos pelos sedimentos do Eocretáceo das Formações Itaparica, Água Grande, Candeias, Maracangalha e Pojuca. Como os principais reservatórios do campo concentram-se na Formação Candeias, será discutida apenas a estratigrafia da mesma.

A Formação Candeias é representada por espessa seção de folhelhos cinzaesverdeados a escuros, com intercalações subordinadas de siltitos, calcários e dolomitos, englobando, localmente, corpos de arenitos maciços e/ou estratificados. A formação subdivide-se nos membros Tauá e Gomo.

Os corpos arenosos do Membro Gomo são definidos como complexos turbidíticos de direção NW-SE, com origem a montante do sistema de falhas de Candeias, os quais foram depositados nas partes mais profundas da bacia, acumulando-se preferencialmente em blocos baixos de falhas lístricas contemporâneas à sedimentação. Esses reservatórios estão agrupados em lentes amalgamadas que, empilhadas, promovem descontinuidades laterais. As acumulações de petróleo distribuem-se em reservatórios que, via de regra, apresentam baixas condições permoporosas, sendo possível extrair óleo de intervalos com porosidades em torno de 6 %, desde que estimulados por fraturamento.

Os reservatórios do Membro Gomo da Fm. Candeias são responsáveis por 93 % da produção total de óleo no Campo de Cexis (maio/2015) e segundo Daudt (1997) estão representados pelas zonas Candeias 1 a 13, separadas em duas sequências: superior (CD1 a CD6) e inferior (CD7 a CD13) (Tabela 7). Estas sequências são individualizadas por um

espesso pacote de folhelhos de baixa resistividade, com boa continuidade lateral e espessura média de 110 m na parte central do campo, cuja base corresponde ao Marco "X".

## 4.2.2 Geologia Estrutural da área

O Campo de Cexis está situado em um patamar intermediário entre o Alto de São Domingos e o Baixo de Camaçari, no compartimento sul da Bacia do Recôncavo. O arcabouço estrutural é representado por falhas com direções principais SW-NE, com mergulhos para NW e SE, subparalelas à Falha de Candeias, e por falhas N-NW com mergulhos para leste, em direção ao depocentro da bacia. Ambos sistemas de falhas são lístricas e contemporâneas com a sedimentação. Estas feições se repetem ao longo dos diversos reservatórios do Mb. Gomo.

Ao nível do topo da zona Candeias 7 (Tabela 7), a estrutura apresenta mergulhos da ordem de 12 graus para leste, afetada por falhas sindeposicionais que mergulham na mesma direção, resultando para a zona, cotas que variam de -2.040 m até -2.700 m. Essas falhas podem isolar o reservatório em áreas localizadas. Contudo, observa-se comunicação lateral entre alguns blocos. Falhas transversais, de direção SW-NE, com mergulhos para NW, cortam a estrutura nas áreas noroeste e sul, delimitando blocos estruturalmente mais baixos a noroeste e estruturalmente mais elevados na área sul.

## 4.3 Sistema Petrolífero

No Campo de Cexis, classificam-se três sistemas petrolíferos, todos no Andar Rio da Serra, retratados pelos sistemas Candeias-Maracangalha (!), Candeias-Candeias(!) e Candeias-Água Grande (!). O principal sistema petrolífero do campo corresponde ao sistema Candeias-Candeias (!), no qual foram individualizadas 13 zonas de produção (Tabela 7).

As trapas do Campo de Cexis são de caráter misto. Muitas das falhas, contemporâneas ou reativadas após a sedimentação, serviram de dutos durante a migração dos petróleos (Figura 55).

A condição de principais geradoras da Bacia do Recôncavo atribui-se a intervalos de folhelhos da Fm. Candeias, principalmente os do Mb. Tauá e aos posicionados na porção basal do Mb. Gomo. Na Figura 56 pode-se notar que o Campo de Cexis situa-se muito próximo à "cozinha" de geração do Mb. Tauá, onde a taxa de transformação do querogênio atinge 100%.

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 siltitos, que promovem significativas descontinuidades internas nos reservatórios. O alto grau de cimentação imprime baixas propriedades permoporosas, sendo que as porosidades médias se situam ao redor de 10 %. Porém, há intervalos produtores cuja porosidade não chega a 6 %, que são estimulados por fraturamento. A geometria em forma de lentes amalgamadas desconectadas, que se entrelaçam lateralmente, resulta em descontinuidades internas pronunciadas. Como já comentado, os reservatórios ocorrem selados lateral e verticalmente pelos folhelhos do próprio Membro Gomo, e também por variações laterais e verticais das condições permoporosas destes reservatórios.

Simulações numéricas de geração e expulsão de petróleo (COUTINHO, 2008) posicionam o início da expulsão em torno de 120 M.a. Nesse tempo (Aptiano Inferior), a Bacia do Recôncavo encontrava-se estruturada e os reservatórios de idade Rio da Serra Superior estavam praticamente nas condições em que se encontram atualmente, quando não se leva em consideração a denudação. Sendo assim, houve sincronismo de eventos no Campo de

Cexis, devido à ocorrência de diversas acumulações de óleo e gás em arenitos do Mb. Gomo da Fm. Candeias.



Figura 55 – Sistema Petrolífero da Formação Candeias

Fonte: Modificado de Santos e Braga, 1989.



Figura 56 - Mapa de Taxa de transformação do querogênio do Mb. Tauá da Fm. Candeias

Fonte: Coutinho, 2008.

### 4.4 Modelo geológico das zonas de produção

Os reservatórios existentes no Campo de Cexis são: 1) Caruaçu (CR) – Arenitos da Fm. Maracangalha; 2) Candeias (CD) – Arenitos do Membro Gomo, Formação Candeias; e 3) Água Grande (AG) – Arenito da Formação Água Grande. O campo possui, no total, 15 zonas produtoras depositadas no Andar Rio da Serra, sendo que destas, uma encontra-se na Formação Água Grande, 13 na Formação Candeias e uma na Formação Maracangalha (Tabela 7). Uma vez que que as principais zonas de produção se centralizam nos reservatórios da Formação Candeias, será tratado em particular o modelo geológico dessa formação.

Formação	Membro	Litologia	Nome do Reservatório	Nome da Zona Produtora	Idade da Zona Produtora
Maracangalha	Caruaçu	Arenito	Caruaçu	Caruaçu (CR)	Andar Rio da Serra
Candeias	Gomo	Arenito	Candeias	Candeias (CD) 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12 e 13	Andar Rio da Serra
Água Grande	N/A	Arenito	Água Grande	Água Grande (AG)	Andar Rio da Serra

1 abela / - Zollas Floquiolas	Tabela 7	– Zonas	Produtoras
-------------------------------	----------	---------	------------

Fonte: Petrobras/UO-BA.

Os depósitos do Mb. Gomo da Fm. Candeias no Campo de Cexis compõem, ao lado do Campo de Candeias, os dois sistemas de leques turbidíticos conhecidos no Recôncavo Sul, intimamente relacionados ao sistema de falhas de Candeias (Figura 57).

Por conter os principais reservatórios do campo, o Mb. Gomo foi submetido a um zoneamento estratigráfico mais detalhado, tendo como suportes a análise de perfis elétricos e radioativos, perfis de acompanhamento e de dados de produção. Desta forma, foram identificadas duas sequências arenosas principais (superior – CD1 a CD6 e, inferior – CD7 a CD13), separadas por um intervalo argiloso bem caracterizado em perfis elétricos, cuja base constitui o já referido Marco "X" (Figura 58).

Os arenitos do Mb. Gomo possuem granulometria que varia de fina a média, ocasionalmente grossa; exibem estratificações plano-paralelas e cruzadas, *climbing ripples*,

estruturas deformacionais e de fluidização, podendo ocorrer níveis maciços e gradados, e níveis conglomeráticos. São intensamente cimentados por carbonatos (calcita e /ou dolomita), cujo percentual em lâminas atinge 26 %, e por crescimento sintaxial de quartzo, cujos valores atingem 9 % da composição da rocha. As porosidades dos reservatórios do Mb. Gomo variam de 9 a 18 %.



Figura 57 - Modelo Deposicional dos turbiditos do Mb. Gomo da Fm. Candeias no Campo de Cexis

Legenda: Step – degrau. Fonte: Petrobras/UO-BA.





Fonte: Petrobras/UO-BA.

### 4.5 Histórico da Produção

A primeira ocorrência comercial de petróleos do Campo de Cexis data de fevereiro de 1966, com a perfuração do poço pioneiro 4-CX-1-BA, em cumprimento a um programa exploratório que visava testar áreas adjacentes ao Campo de Candeias. Na época, este poço se mostrou surgente, produzindo dos folhelhos fraturados do Mb. Gomo, situação que perdurou por quase 20 anos. Este fato deu origem ao nome do Campo de Cexis (Candeias Extensão – CX). O principal reservatório produtor de petróleo, em termos de produção acumulada, é a zona Candeias-7 (CD-7), do Membro Gomo da Formação Candeias.

O óleo do Campo de Cexis possui óleo com média de 41° API, em condições de reservatório, constituindo assim um óleo leve e de boa qualidade. A RGO é da ordem de 98,7  $m^3/m^3$ .

# 5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Neste capítulo se discutirá a análise estatística dos dados do Campo de Cexis, por meio do *software* PAST. Investigando os dados geoquímicos e geológicos do campo sentiu-se a necessidade de um respaldo estatístico sobre a interpretação dos mesmos. Então, para se esquadrinhar em detalhe os graus de semelhança entre os óleos do Campo de Cexis utilizando um grande número de parâmetros geoquímicos provenientes das análises de cromatografia gasosa *whole oil*, biomarcadores saturados e isótopos de carbono do óleo total, recorreu-se ao uso de duas técnicas estatísticas: Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis* - PCA) e Agrupamento Hierárquico.

A técnica PCA é empregada para examinar a estrutura de variância e covariância de um conjunto de variáveis a partir de um pequeno número de combinações lineares destas mesmas variáveis. A técnica consiste em reduzir a dimensão original da matriz de dados, facilitando, desta forma, a interpretação da estrutura multivariada (JOHNSON e WICHERN, 1998).

A PCA é uma técnica estatística de análise multivariada que transforma linearmente um conjunto original de variáveis, inicialmente correlacionadas entre si, em um conjunto substancialmente menor de variáveis não correlacionadas que contém a maior parte da informação do conjunto original.

Associada à ideia de redução de massa de dados a PCA, tem como objetivo a menor perda possível da informação. Procura-se redistribuir a variação observada nos eixos originais de forma a se obter um conjunto de eixos ortogonais não correlacionados (HONGYU, 2015). Essa análise fundamenta-se em transformar um conjunto de variáveis originais em outro conjunto de variáveis de mesma dimensão denominadas de componentes principais. A análise de componentes principais muitas vezes revela relações que não estão explícitas na matriz de dados originais. Este método, em geral, é empregado na etapa exploratória do processo de investigação dos dados. Os resultados fornecem informações relevantes da estrutura multivariada e auxiliam no direcionamento das interpretações subsequentes (PINHEIRO, 2007).

A análise PCA agrupa os indivíduos de acordo com sua variação, isto é, os indivíduos são associados segundo suas variâncias, por meio do seu comportamento dentro da população, representado pela variação do conjunto de características que define o indivíduo. A técnica reúne os indivíduos de uma população através da variação de suas características.

Algebricamente, as componentes principais são combinações lineares das p variáveis X1, X2, ..., Xp. Geometricamente, estas combinações lineares representam a seleção de um novo sistema de coordenadas obtido pela rotação do sistema original com X1, X2, ..., Xp como as coordenadas dos eixos. Os novos eixos representam as direções com variabilidade máxima e indicam uma descrição simples da estrutura de covariância. Como propriedade, as novas coordenadas Y1, Y2, ..., Yp não são correlacionadas e estão arrumadas em ordem de variância decrescente (JOHNSON e WICHERN, 1998). A análise produz p autovetores denominados de componentes principais. Cada autovalor fornece a quantidade de variância explicada pelo respectivo componente, de modo que o PC1 tem o maior autovalor, PC2 o segundo maior, e assim por diante (DA SILVA LYRA *et al.*, 2010).

A aquisição dos componentes principais se realiza por meio da diagonalização de matrizes simétricas positivas semidefinidas. Então, podem-se calcular os componentes principais facilmente e utilizá-los em diferentes aplicações nas mais variadas áreas científicas.

A técnica de Agrupamento Hierárquico (*Hierarchical clustering*) consiste em técnicas simples onde os dados são particionados sucessivamente, produzindo uma representação hierárquica dos agrupamentos (EVERITT, 2001). Essa representação facilita a visualização sobre a formação dos agrupamentos em cada estágio onde ela ocorreu, e com que grau de semelhança entre eles. Através da análise do dendograma (diagrama que mostra a hierarquia e a relação dos agrupamentos em uma estrutura), pode-se inferir um número de agrupamentos adequados. A análise de agrupamento hierárquico requer uma matriz contendo as métricas de distância entre os agrupamentos em cada estágio do algoritmo. Essa matriz é conhecida como matriz de similaridades entre agrupamentos.

Para os dados de óleos do Campo de Cexis, implementou-se a Análise de Componentes Principais e a de Agrupamento Hierárquico através do *Software* PAST, na versão 2.16. O programa PAST foi desenvolvido por Øyind Hammer, através do Museu de História Nacional da Universidade de Oslo, Noruega. Empregou-se o método da ligação média entre grupos (UPGMA - *Unweighted Pair Group Method with Arithmetic Mean*). Com um coeficiente de correlação cofenética (CCC) igual a 0,97, o CCC mede o grau de ajuste entre a matriz de dissimilaridade (matriz fenética) e a matriz resultante da simplificação devido ao método de agrupamento (matriz cofenética). Utilizaram-se 18 variáveis, entre elas as razões de biomarcadores saturados, isótopos de carbono do óleo total e dados de cromatografia gasosa (com picos medidos através de suas áreas).

Os dados foram pré-processados através do autoescalonamento, ou seja, a matriz foi centrada na média dos valores e subtraiu-se o valor de cada elemento da matriz da média de cada variável. Em seguida, foi normalizada pelo desvio padrão da variável. Essa transformação foi aplicada com o intuito de permitir que todas as variáveis pudessem exercer influências equitativas nos resultados além de torná-las adimensionais.

As análises de componentes principais e de agrupamento hierárquico revelaram uma subdivisão dos dados em cinco grupos, que foram enumerados de 1 a 5. As amostras foram nomeadas com a numeração referente ao poço de onde foram coletadas, ou seja, a amostra 8 pertence ao poço CX 8. Quando a amostra possui a numeração acompanhada das letras A ou B, significa que as amostras pertencem ao mesmo poço, mas encontram-se em profundidades distintas (Tabela 8 e Figuras 59, 60 e 62). O Grupo 2 abrangeu o maior número de amostras de óleo com características similares. Devido a isso, este grupo foi divido em subgrupos com relativa similaridade entre eles. Esses subgrupos foram denominados de 2a, 2b, 2c, 2d e 2e (Figura 62). Ressalta-se que o subgrupo 2d (81D-A) se encontra no reservatório mais raso e o 2e (10-A) no mais profundo em relação às demais amostras de óleo do Grupo 2.

Poço	Grupo	Prof. Topo	Prof. Base	Tipo de Amostra	Subzona Produtora
25	1	2411.1	2419.1	Petróleo	CARUACU
		,	- 7		ZONA CD 03/CD
13	1	2463	2510	Petróleo	04
18	1	2485	2491	Petróleo	ZONA CD 03
21	1	2477	2505	Petróleo	ZONA CD 04
48	2a	2351	2467	Petróleo	ZONA CD 07
58	2a	2278	2350	Petróleo	ZONA CD 07
64	2a	2245	2278	Petróleo	ZONA CD 07
9_B	2b	2452	2454,5	Petróleo	CANDEIAS-7
12_B	2b	2320,9	2339	Petróleo	CANDEIAS-7
8	2b	2547	2552,5	Petróleo	CANDEIAS-7
10_B	2b	2674	2683	Petróleo	CANDEIAS-7
					ZONA CD 07/CD
9_A	2c	2450	2524	Petróleo	10
12_A	2c	2317	2360	Petróleo	ZONA CD 07
6	2c	2193	2198	Petróleo	ZONA CD 07
14	2c	2499	2517	Petróleo	ZONA CD 07
14	2c	2499	2517	Petróleo	ZONA CD 07
16	2c	2539	2571	Petróleo	ZONA CD 07
20	2c	2347	2370	Petróleo	ZONA CD 07
23	2c	2422	2457	Petróleo	ZONA CD 07
24	2c	2454	2485	Petróleo	ZONA CD 07
28	2c	2573	2597	Petróleo	ZONA CD 07
41	2c	1915	2053	Petróleo	ZONA CR
54	2c	2439	2510	Petróleo	ZONA CD 07
					ZONA CD 07/CD
67	2c	2375	2446	Petróleo	10
70D	2c	2330	2382	Petróleo	ZONA CD 07
71D	2c	2272	2345	Petróleo	ZONA CD 07
75D	2c	2430	2480	Petróleo	ZONA CD 07
76D	2c	2373	2431	Petróleo	ZONA CD 07
78D	2c	2285	2356	Petróleo	ZONA CD 07
79D	2c	2374	2422	Petróleo	ZONA CD 07
81D_A	2d	2100,2	2143,5	Petróleo	ZONA CD 07
10_A	2e	2663	2697	Petróleo	ZONA CD 07
1_B	3	2822	2826	Petróleo	CANDEIAS-11
84D_B	3	2980,5	3020,5	Petróleo	CANDEIAS-11
NRR_2	4	1803	2069	Petróleo	CARUACU
7_A	4	2683,5	2897,5	Petróleo	CANDEIAS-7
7_B	4	2999	3006	Petróleo	CANDEIAS-11
84D_A	5	2949	3022	Petróleo	ZONA CD 11

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

Legenda: Prof. – Profundidade.

O posicionamento dos grupos definidos pelas análises estatísticas (PCA e agrupamento hierárquico) no perfil-tipo do Campo de Cexis pode ser visualizado na Figura 59. Neste perfil-tipo estão listadas as zonas de produção do campo, pelo qual observa-se como os grupos se distribuem em relação as mesmas. Todos os grupos de óleos estabelecidos encontram-se na Formação Candeias, tendo apenas 2 óleos localizados no Membro Caruaçu da Formação Maracangalha: o 41 (subgrupo 2c) e o NRR 2 (Grupo 4). As zonas de produção do Campo de Cexis são numeradas da base para o topo, Candeias 13 a 1 (Fm. Candeias) e Caruaçu (Mb. Caruaçu).



Figura 59 - Perfil-tipo do Campo de Cexis com as posições dos grupos de óleos nas zonas de produções

Fonte: Modificado do Relatório Interno da Petrobras.

Na Figura 60, constata-se que os óleos dos grupos 3, 4 (7A) e 5 foram plotados fora da elipse de concentração dos dados. Esta elipse é calculada assumindo uma distribuição normal bivariada, abrangendo 95 % dos dados analisados. O fato das amostras destes grupos estarem longe da origem do gráfico da análise PCA indica que estes óleos são muito dissimilares em

comparação aos restantes. Quanto maior essa distância, mais diferente das demais amostras é a amostra em questão. A amostra que apresentou um comportamento mais dissimilar foi a do Grupo 5 (84D-A), enquanto que as amostras do Grupo 3 e a do Grupo 4 (7A) se posicionam bem próximo a elipse.

Na Figura 61, verificam-se os resultados da análise PCA com o Biplot. A opção Biplot no software PAST mostra uma projeção dos eixos originais (variáveis) no gráfico de dispersão. Essa é uma das formas de se visualizar os pesos ou os coeficientes da PCA. Através do Biplot, consegue-se verificar as razões (variáveis) que discretizaram cada um dos grupos em estudo. Por meio do exame da Figura 61, nota-se que: no primeiro quadrante do gráfico, o Grupo 1 foi individualizado e as principais razões que foram aplicadas na separação deste grupo foram: Pristano/n-C17 (PRI/NC17), Fitano/n-C18 (PHY/NC18), isótopos do carbono em óleo total (delC13), Pristano/Fitano (PRI/PHY), C26/C25 tricíclicos (26/25 TRI), Hopanos/Esteranos (HOP/STER) e C24 tetracíclico/C26 tricíclico (TET24/26TRI). Além do Grupo 1, neste primeiro quadrante do gráfico também se dispuseram uma amostra do Grupo 2b (8) e duas amostras do Grupo 2c (9A e 14). No segundo quadrante, os óleos dos grupos 2c e 2e foram discriminados por intermédio das razões Diahopano/Hopano (DIAH/H30), Tricíclicos/Hopanos (TRIC/HOP), Norneohopano/Norhopano (NORNEO/H29), Ts/(Ts+Tm) (TS/TS+TM), Diasteranos/Esteranos regulares (DIA/C27AA) e TPP (TPP). Interessante ressaltar que todas estas razões são referentes a parâmetros de maturação, exceto a TPP, que não apresentou grandes variações em relação a todos os grupos em estudo. Outra observação relevante a se destacar é que o subgrupo 2c abarcou o maior número de amostras de todos os grupos definidos (Figura 62). No terceiro quadrante, os óleos dos subgrupos 2a, 2b e 2d, além de uma amostra de óleo (14) do subgrupo 2c foram diferenciados pelas razões  $C_{29}/C_{30}$ (H29/H30), C<sub>21</sub>/C<sub>23</sub> tricíclicos (21/23 TRI), C<sub>32</sub>S(S+R) (H32H32S+R). No quarto quadrante, os óleos do Grupo 4 e uma amostra (41) do subgrupo 2c foram separados pelas razões C<sub>24</sub> tetracíclico/hopanos (TET24/H30) e Gamacerano/Hopano (GAM/H30). Repara-se que o Grupo 4 é muito heterogêneo, com amostras muito distantes umas das outras.











O peso de cada variável (razão) na discretização dos grupos de óleos em estudo através de um gráfico de barras encontra-se representado na Figura 63. Mediante a investigação deste gráfico, constatou-se que as razões com os menores pesos para a diferenciação dos grupos eram exatamente as razões utilizadas na classificação de fonte, tais como: TPP, H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub>, 26/25 Tricíclicos, 21/23 Tricíclicos e Pristano/Fitano. Por outro lado, atentou-se que as razões com maior peso no gráfico da Figura 63 foram aquelas que indicavam parâmetros diretamente relacionados ou afetados pela maturação térmica, como Diasteranos/Esteranos Diahopano/Hopano, Tricíclicos/Hopanos, regulares, Hopanos/Esteranos e Norneohopano/H<sub>29</sub>. Ressalta-se que, apesar da razão Hopanos/Esteranos ser muito utilizada para definir parâmetros de fonte, a mesma se mostra susceptível a alteração devido à alta maturação térmica. Devido ao fato de que, com o avanço da maturação, os esteranos serem mais estáveis do que os hopanos, a razão Hopanos/Esteranos tendem a diminuir em óleos de evolução térmica mais elevada.

O gráfico da Figura 63 também indica que as razões que possuem correlação linear direta e indireta entre si. Por exemplo, todas as razões indicadas por barras que estão na parte positiva do eixo y possuem corelação linaer direta entre si, o mesmo acontece para as razões que estão na parte negativa do eixo y. Entretanto, se relacionarmos uma razão que está na parte positiva do eixo das ordenadas com uma razão que esteja na parte negativa, a correlação linear será inversa.



Figura 63 – Gráfico apontando o peso de cada variável (razão) na discretização dos grupos de óleos no Campo de Cexis

Legenda - HOP/EST: Hopanos/Esteranos; TRIC/HOP: Tricíclicos/Hopanos; H29/H30: C<sub>29</sub> Noropano/C<sub>30</sub> Hopano; GAM/H30: Gamacerano/C<sub>30</sub> Hopano; C<sub>24</sub> tetracíclico/C<sub>26</sub> tricíclico; C<sub>21</sub>/C<sub>23</sub> Tricíclicos; Dia/C27AA: Diasteranos/Esteranos regulares, TPP: terpano poliprenoide; TET24/H30: C24 tetracíclico/Hopano; DIAH/H30: Diahopano/ C<sub>30</sub> Hopano; PHY/NC18: Fitano/*n*-C18; PRI/NC17: Pristano/*n*-C17; PRI/PHY: Pristano/Fitano; H32 S(S+R): C<sub>328</sub> Hopano/(C<sub>328</sub> Hopano + C<sub>32R</sub> Hopano) e ISOTCARBTOT: isótopo de carbono em óleo total.

Com base nos resultados obtidos pela técnica dos componentes principais (CPs), os respectivos autovalores e as respectivas porcentagens da variância, explicadas por cada componente principal, estão apresentados na Tabela 9. Os dois primeiros componentes principais foram responsáveis por 70,65 % da variação total das razões descritas acima, sendo que ao PC1 foram creditados, 58,46 % e o segundo componente principal, o PC2, 12,19 % das variações dos dados. Na Figura 64 ilustra-se por meio de um *scree plot* a sobrepujança do primeiro componente em relação aos demais.

CP	Autovalor Variância (		
1	10.5552	58.464	
2	2.20075	12.19	
3	1.61072	8.9216	
4	0.954027	5.2842	
5	0.630972	3.4949	
6	0.565776	3.1338	
7	0.437113	2.4211	
8	0.282298	1.5636	
9	0.256234	1.4192	
10	0.196276	1.0871	
11	0.128755	0.71315	
12	0.0989069	0.54783	
13	0.0613676	0.33991	
14	0.0300174	0.16626	
15	0.0225116	0.12469	
16	0.0144305	0.079928	
17	0.0054641	0.030265	
18	0.00343346	0.019017	

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



Figura 64 – *Scree plot* dos autovalores dos componentes principais representativos das variâncias de parâmetros geoquímicos de óleos do Campo de Cexis

Fonte: A autora, 2018.

Através da Figura 65, pode-se observar a distribuição geográfica dos grupos de óleos no mapa do Campo de Cexis. O Grupo 1 localiza-se a NNW do campo (Figura 66), os óleos desse grupo encontram-se nas zonas de produção Caruaçu e Candeias (CD) 3 e 4 no intervalo de profundidade das amostras coletadas de 2411 a 2510 m. O Grupo 2 posiciona-se na parte central do campo e está inserido na zona de produção CD-7 (exceto o óleo do poço CX 41 do subgrupo 2c, que se encontra na zona de produção Caruaçu). Os óleos do Grupo 2 foram decompostos nos subgrupos 2a, 2b, 2c, 2d e 2e. O subgrupo 2a se situa na parte sul do Campo de Cexis (Figura 66); esse subgrupo apresenta amostras de óleo no intervalo de 2245 a 2467 m. O subgrupo 2b reside na porção centro-norte do campo (Figura 67), com óleos entre as profundidades de 2321 e 2683 m. O subgrupo 2c jaz na parte centro-leste do Campo de Cexis (Figura 67) e suas amostras de óleo estão nas profundidades entre 1915 a 2597 m. O subgrupo 2d, constituído exclusivamente de um único óleo, encontra-se na parte sul do campo (Figura 68), com profundidades de 2100 a 2143 m. E o subgrupo 2e, que do mesmo modo contém somente um óleo, localiza-se na porção norte do campo (Figura 68), com as profundidades da

coleta de suas amostras de óleo entre 2663 e 2697 m. O Grupo 3 cobre uma área que se superpõe à área do Grupo 2, ocupando tanto a região NE quanto a área central do campo (Figura 69). O Grupo 3 pertence a zona de produção CD-11, com as profundidades dos seus reservatórios variando de 2822 a 3020 m. O Grupo 4 situa-se na parte norte do campo, com uma distribuição espacial NW-SE dos seus óleos (Figura 69). Este grupo compreende tanto as zonas de produções CD-11 e CD-7 como a zona de produção Caruaçu (mais rasa). Por outro lado, o Grupo 5 (Figura 70), também composto de apenas um óleo, encontra-se sobreposto à região NW do Grupo 3. O óleo do Grupo 5 provem da zona de produção CD-11 e a sua amostra está no intervalo de 2949 a 3022 m.

Figura 65 – Mapa do Campo de Cexis com a distribuição geográfica dos grupos de óleos individualizados



Legenda:——• Falhas. Fonte: A autora, 2018.

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 (à esquerda). Mapa do Campo de Cexis com a distribuição do Grupo 2a de óleos, sua Zona de Produção e o intervalo de profundidades das amostras (à direita)



Legenda: --- Falhas.

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 à esquerda). Mapa do Campo de Cexis com a distribuição do Grupo 2c de óleos, sua Zona de Produção e o intervalo de profundidades das amostras (à direita)



Legenda:  $--\cdot$  Falhas.

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 (á esquerda). Mapa do Campo de Cexis com a distribuição do Grupo 2e de óleos, sua Zona de Produção e o intervalo de profundidades das amostras (á direita)



Legenda:  $--\cdot$  Falhas.

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 (à esquerda). Mapa do Campo de Cexis com a distribuição do Grupo 4 de óleos, sua Zona de Produção e o intervalo de profundidades das amostras (à direita)



Legenda:  $--\cdot$  Falhas.


Legenda: — - · Falhas.

Fonte: A autora, 2018.

Nota-se que na parte NNW do Campo de Cexis (Figura 65) existe uma região de sobreposição de óleos dos grupos 2, 3, 4 e 5, onde os poços CX 8, CX 7 e CX 84D encontram-se muito próximos uns dos outros. Todavia, através da análise do agrupamento hierárquico (Figura 62) verifica-se que os fluidos amostrados dos poços CX 8 e CX 7 se apresentam dissimilares (em posições distantes no dendograma da análise de agrupamento hierárquico). Uma possível justificativa para este fato pode ser a existência de uma falha separando o poço CX 8 do poço CX 7, observada no mapa estrutural da zona de produção

Candeias – 7 (Figura 71). Nessa área de sobreposição de óleos, os óleos do Grupo 2 encontram-se nos reservatórios da zona de produção CD-7, enquanto que os dos grupos 3 e 5 posicionam-se na CD-11, já o Grupo 4 possui óleos oriundos do poço CX 7 que compreende tanto a zona de produção CD-7 quanto a CD-11.

Os reservatórios dos óleos do subgrupo 2a parecem estar conectados entre si e isolados por falhas que rodeiam este subgrupo, os separando dos demais (Figura 71). Já o subgrupo 2b, mesmo apresentando familiaridade entre seus fluidos, acha-se distribuído em uma área com diversas falhas internas (Figura 71). O mesmo pode-se dizer sobre o subgrupo 2c, que possui uma grande quantidade de poços, estendendo-se por toda a região central do campo, e que contém várias falhas (Figura 71). A explicação da diferença entre os óleos dos subgrupos 2b e 2c pode estar no fato dos reservatórios do subgrupo 2b, no geral, serem mais profundos do que os do subgrupo 2c (Figura 71). Interpreta-se que a presença abundante de falhamentos no Mb. Gomo favoreceu a migração vertical do petróleo através dos planos de falhas e fraturas de óleos dos subgrupos 2b e 2c, facilitando localmente uma possível mistura e homogeneização dos mesmos nas diferentes profundidades dos seus reservatórios, mas também a presença destas falhas permitiu a preservação de características específicas de grupos como 1 e 2a, em setores localizados.

O subgrupo 2d, apesar de também pertencer à zona de produção CD-7 e geograficamente se localizar perto do subgrupo 2a, foi classificado como um subgrupo a parte, pois a análise de agrupamento hierárquico e PCA apontaram grandes dissimilaridades entre óleos desses subgrupos, o que é ratificado pela análise dos parâmetros moleculares (Figuras 108, 109, 110 e 111). Essas diferenças podem ser atribuídas ao fato do reservatório do subgrupo 2d estar mais raso, em torno de 250m, acima que os reservatórios do subgrupo 2a, sendo o subgrupo 2d aquele posicionado no reservatório mais raso em relação a todos os do Grupo 2 (no CD-7). Destaca-se também que o subgrupo 2d é separado por uma falha dos óleos do subgrupo 2a (Figura 71).

O subgrupo 2e, do mesmo modo que o 2d, ostenta na análise de agrupamento hierárquico (Figura 62) um isolamento dos demais poços do Grupo 2, o que pode ser atribuído ao fato desse óleo se situar em um dos reservatórios mais profundo do grupo na zona de produção CD-7 (Figura 71).



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

Legenda: —·─: Grupo 2a; —·::-Grupo 2b; —:Grupo 2c; —: Grupo 2d; …:·Grupo 2e. Fonte: A autora, 2018.