

DIFERENÇAS GEOQUÍMICAS ENTRE ÓLEOS RETIDOS E EXPULSOS BASEADOS EM EXPERIMENTOS DE HIDROPIRÓLISE – UM EXEMPLO COM O FOLHELHO BETUMINOSO DA FORMAÇÃO IRATI

Franco, N.¹; Kalkreuth, W.¹ e Penteado, H.²

¹ Instituto de Geociências, UFRGS, Porto Alegre, noeliaf@yahoo.com

² Cenpes-PETROBRÁS, Rio de Janeiro

Resumo – Experimentos de hidropirólise foram realizados em amostras imaturas do folhelho betuminoso da Formação Irati, Bacia do Paraná, com o propósito de determinar as mudanças composicionais, moleculares e isotópicas que ocorrem tanto no óleo retido como no expulso durante o aumento da evolução térmica da matéria orgânica. Os parâmetros geoquímicos usados como indicadores, tais como Tmax, IH, Ts/(Ts+Tm), ste C₂₉ 20S/(20S+20R) e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$, entre outros, mostraram um aumento da evolução térmica da matéria orgânica contida nas amostras, com o aumento do tempo ao qual foi exposta a matéria orgânica na temperatura máxima (350°C). Por outro lado, as relações de biomarcadores usadas para estabelecer a origem da matéria orgânica (hopanos/esteranos, %C₂₇ ste e %C₂₉ ste), apresentaram variações significativas com o aumento da maturação. O incremento nos tempos dos experimentos de hidropirólise, promoveu uma maior transformação da matéria orgânica em óleo, assim como também uma maior eficiência de expulsão do mesmo pela rocha, observada pelo aumento das relações de transformação (TR) e eficiência de expulsão (EE), calculadas a partir da pirólise *Rock Eval*. Diferenças importantes também foram encontradas entre a composição dos óleos retidos e expulsos, produto do processo de expulsão do óleo ou migração primária. Os óleos retidos mostraram um enriquecimento relativo dos compostos mais pesados (NSO), enquanto os óleos expulsos apresentaram um enriquecimento nos compostos saturados e aromáticos. Os cromatogramas gasosos dos óleos expulsos a baixos níveis de maturação mostraram um nível de evolução térmica maior que o encontrado para o óleo retido na rocha que o expulsou. Em contraste, estas diferenças de nível de maturação não foram observadas nos cromatogramas dos óleos retidos e expulsos nos estágios mais maduros da rocha geradora.

Palavras-Chave: Hidropirólise; Irati; Geoquímica Orgânica.

Abstract – Hydrous pyrolysis experiments were performed on immature samples from the Irati oil shale, Paraná Basin to study compositional, molecular and isotopic changes in the oil generated during stepwise increase in maturity. The analyses included both the expelled oil and the oil left behind in the rock matrix (retained oil). Geochemistry parameters applied such as Tmax, HI, the biomarker ratios of Ts/(Ts+Tm), ste C₂₉ 20S/(20R+20S) and $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ show a significant increase in maturity related to the time the organic matter was exposed to the maximum temperature applied (350°C). On the other hand, biomarker used in the evaluation of the origin of the organic matter such as the hopane/sterane ratio, and the concentration of C₂₇ and C₂₉ steranes show significant variations related to the stage of maturity. It could be demonstrated that with increasing duration time at maximum temperature (350°C) expulsion efficiencies (EE) and transformation ratios (TR) increase based on evaluation of Rock Eval parameters. Important differences were observed in the composition of the expelled and retained oil. The retained oils were found to be enriched in components of heavier molecular weight (NSO), whereas the expelled oil had higher quantities of saturated and aromatics components. At relatively low maturity levels the gas chromatograms of expelled oils indicate a somewhat higher maturity level when compared to the GC of the retained oil in the rock. At higher maturity levels the gas chromatograms indicate the same level of maturity for the expelled and retained oil.

Keywords: Hydrous Pyrolysis, Irati, Organic geochemistry.

1. Introdução

A hidropirólise é uma técnica utilizada para simular em laboratório os processos geológicos naturais de geração e expulsão de óleo e gás, a partir de uma rocha geradora imatura, permitindo obter informações sobre os fatores que influenciam a expulsão do óleo e das modificações da composição associadas a este processo.

Os produtos da hidropirólise (óleo retido na rocha geradora ou betume, óleo expulso e gás) são um excelente meio de investigação das mudanças composicionais que ocorrem no óleo retido ou betume e no óleo com o aumento da maturação das rochas geradoras. Tem-se verificado que a composição dos extratos das rochas geradoras difere consideravelmente da composição dos óleos encontrados nos reservatórios. Tais mudanças na composição têm sido freqüentemente atribuídas à retenção preferencial de certos compostos, principalmente resinas e asfaltenos (NSO), na matéria orgânica e/ou nos poros da rocha geradora, quando ocorre a expulsão ou migração primária do óleo. Leythaeuser et al. (1988) e Sandvik et al. (1992) entre outros, estudaram este efeito da migração primária sobre amostras de rochas geradoras de diferentes localidades.

Além das variações encontradas na composição do extrato e do óleo no reservatório, outras mudanças também estudadas são as que ocorrem nas razões de biomarcadores usadas como indicadores de níveis de maturação, as quais têm sido mais simples de estabelecer para extratos de rochas geradoras com diferentes graus de evolução térmica do que para óleos, devido à dificuldade de encontrar óleos expulsos por uma mesma rocha em diferentes estágios de maturação. Por este motivo, têm-se realizado experimentos com hidropirólise (Abbott et al., 1990 e Peters et al., 1990) que permitem a obtenção de óleos de uma mesma rocha geradora em diferentes níveis de maturação.

Nosso estudo tem como objetivos principais, (1) promover o aumento da maturação em amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati, Bacia do Paraná, usando a técnica de hidropirólise, (2) determinar as mudanças no conteúdo de carbono orgânico total (COT) e parâmetros calculados a partir da pirólise *Rock Eval*, assim como as variações na composição dos óleos retidos e expulsos, com o incremento do tempo nos experimentos de hidropirólise e (3) determinar e comparar as mudanças das razões de biomarcadores indicativos de níveis de maturação, dos óleos retidos e expulsos durante a hidropirólise, com o aumento da evolução térmica.

2. Metodologia

Para alcançar os objetivos estabelecidos neste trabalho, utilizou-se a seguinte metodologia experimental: as amostras do folhelho betuminoso da Formação Irati, Bacia do Paraná, foram trituradas e peneiradas, recolhendo-se a fração entre 1 e 2 mm. Esta fração foi quarteada e separada em oito frações de 50 g cada uma; sete para a realização dos experimentos de hidropirólise e uma para estabelecer os parâmetros originais da amostra. Os experimentos de hidropirólise foram feitos empregando água deionizada, e condições de temperatura e pressão de 350 °C e 2100 psi, respectivamente. Na tabela 1 são apresentadas as condições experimentais sob as quais foram realizados os experimentos.

Tabela 1. Condições experimentais dos sete experimentos de hidropirólise realizados. *Ao atingir a temperatura máxima, o equipamento foi desligado.

Exp.	Taxa de aquecimento (°C/min)	T máxima (°C)	P máxima (psi)	Tempo para atingir a temperatura máxima (h)	Tempo de reação na temperatura máxima (h)
1	3,7	350	2100	1h:30min	*
2	0,9	350	2100	6	*
3	3,7	350	2100	2	9
4	3,7	350	2100	2	18
5	3,7	350	2100	2	36
6	3,7	350	2100	2	72
7	3,7	350	2100	2	98

Nas rochas residuais (aquelas após os experimentos de hidropirólise), foram feitas análises de carbono orgânico total (COT), pirólise *Rock Eval*, e extração dos óleos retidos na rocha geradora, empregando a técnica de extração *Soxhlet*. Tanto para os óleos retidos como para os óleos expulsos durante a hidropirólise, foram realizadas análises de isótopos estáveis ($\delta^{13}C$) e de cromatografia líquida de pressão média (*MPLC*), esta última usada para separar as frações saturadas, aromáticas e heterocomponentes (NSO) que compõem os óleos expulsos e retidos.

As frações saturadas foram analisadas empregando as técnicas de cromatografia gasosa (*GC*) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (*GC-MS*). Estas técnicas foram empregadas para determinar as mudanças nos parâmetros geoquímicos (usados como indicadores de origem da matéria orgânica, ambiente de deposição e nível de maturação), causadas pela simulação de geração e expulsão de óleo com a técnica de hidropirólise.

Para determinar as mudanças dos parâmetros geoquímicos nas amostras hidropirolisadas, foram determinados os mesmos parâmetros na amostra original, não hidropirolisada.

3. Resultados

3.1. Carbono orgânico total (COT) e Pirólise *Rock Eval*

Na figura 1 pode se observar o comportamento dos parâmetros geoquímicos carbono orgânico total (COT), pico S2, Tmax e índice de hidrogênio (IH), obtido com o aumento do tempo nos experimentos.

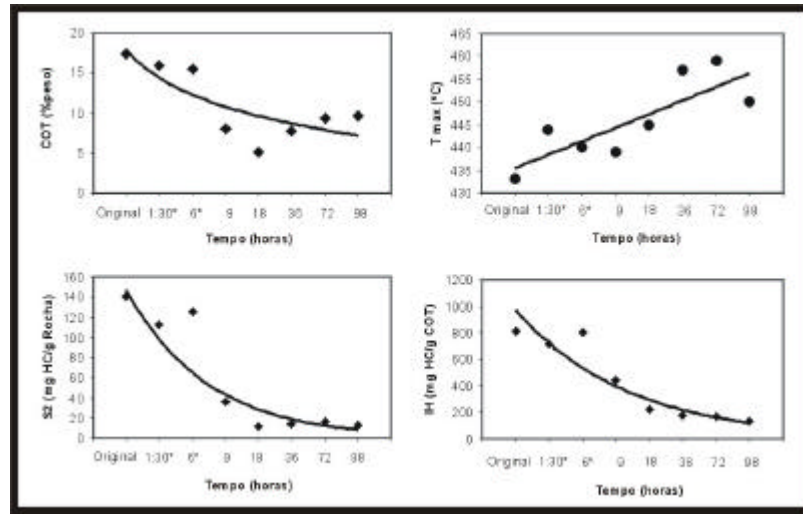


Figura 1. Variações obtidas para os parâmetros COT, S2, Tmax e IH com o aumento do tempo da hidropirólise.

*Tempo para atingir a temperatura máxima (350°C) e logo ser desligado o equipamento. Os demais tempos representam o tempo em que a amostra foi mantida na temperatura máxima.

A tendência à diminuição do conteúdo de carbono orgânico total (COT) que se observa na figura 1 pode ser explicada baseada no fato de que a porcentagem de COT representa a abundância de matéria orgânica presente nos sedimentos, que será transformada em hidrocarbonetos com o aumento da evolução térmica da mesma. Portanto, é de se esperar que, com o aumento do tempo da hidropirólise, esta porcentagem diminua. Por sua vez, o pico S2, que representa o potencial de geração de hidrocarbonetos derivados do craqueamento térmico do querogênio, também diminui com o aumento do tempo nos experimentos, o qual pode ser devido ao craqueamento de parte da matéria orgânica presente no querogenio, durante os experimentos de hidropirólise.

O parâmetro Tmax, empregado como um indicativo do nível de maturação de rochas geradoras, aumenta com o incremento do tempo nas experiências. Este comportamento é esperado, e representa um aumento na evolução térmica da matéria orgânica presente nas amostras hidropirolisadas, já o índice de hidrogênio (IH) o qual pode ser usado como um parâmetro para estimar a evolução térmica da matéria orgânica (Peters, 1986), devido à tendência do mesmo a diminuir com o aumento da maturação, mostrou uma diminuição.

O comportamento obtido para o índice de produção (IP), razão de transformação (TR) e eficiência de expulsão (EE) é mostrado na figura 2.

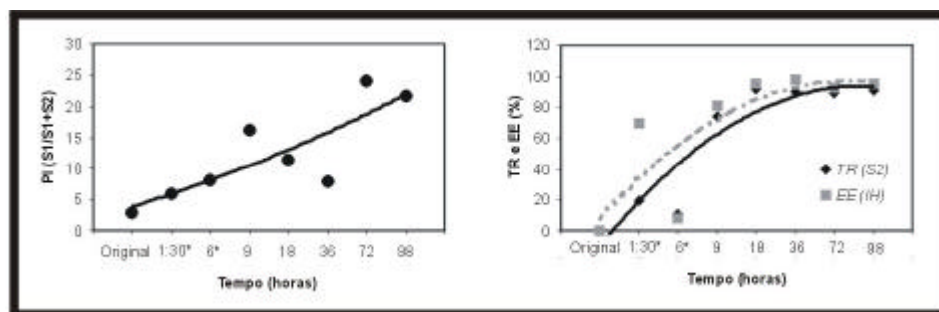


Figura 2. Tendências obtidas para o índice de produção (IP), eficiências de expulsão (EE) e razão de transformação (TR) com o aumento do tempo da hidropirólise. *Tempo para atingir a temperatura máxima (350°C) e logo ser desligado o equipamento. Os demais tempos representam o tempo que a amostra foi mantida na temperatura máxima.

A tendência a aumentar observada nestas razões (figura 2), comprova que à medida que foi incrementado o tempo dos experimentos, houve uma maior transformação da matéria orgânica em óleo (TR e IP). Por sua vez, este aumento na transformação da matéria orgânica foi acompanhado por um incremento da eficiência de expulsão da rocha (EE).

3.2. Composição dos óleos retidos e expulsos durante os experimentos de hidropirólise

O comportamento das frações saturadas, aromáticas e NSO, encontrado tanto para os óleos expulsos como para os retidos nas rochas geradoras, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise, pode ser apreciado nos diagramas ternários da figura 3.

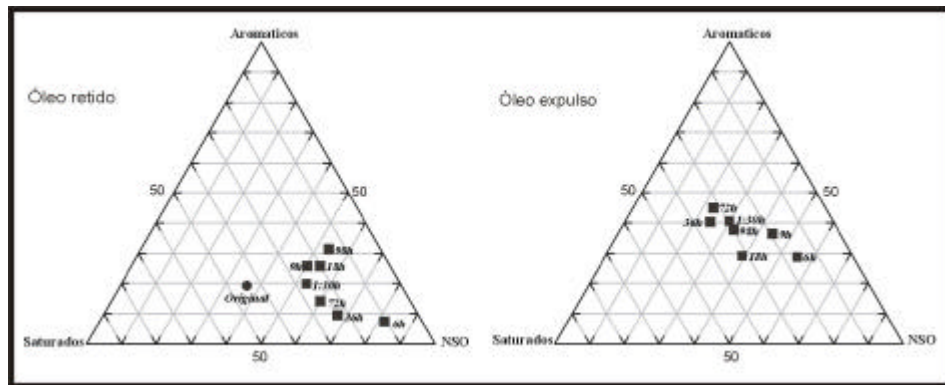


Figura 3. Diagrama ternário mostrando o comportamento das frações saturadas, aromáticas e NSO nos óleos retidos e expulsos, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise.

A partir destes diagramas podem-se observar como os óleos retidos, mostram uma tendência ao aumento da fração NSO e uma diminuição da fração saturada, no entanto, os óleos expulsos apresentam, uma diminuição da fração mais pesada (NSO) e um aumento das frações saturadas e aromáticas, com uma maior concentração da fração aromática sobre a saturada, à medida que foi aumentado o tempo nos experimentos.

3.3. Distribuição dos n-alcenos

Na figura 4 são apresentados e comparados os cromatogramas gasosos obtidos a partir dos óleos retidos e expulsos nos experimentos 1 e 6. Ao comparar os cromatogramas do óleo expulso pela rocha geradora com os do óleo retido na rocha, observa-se, que nos estágios de baixo nível de maturação da amostra, correspondente ao experimento 1, o óleo expulso está mais enriquecido nos n-alcenos de baixo peso molecular que óleo retido na rocha, isto indicaria, que estes óleos apresentam uma maturação relativamente maior quando comparada com o óleo retido que foi extraído da rocha que o expulsou. Já para o experimento 6, que representa um estágio mais maduro observa-se, que os cromatogramas tanto do óleo expulso como do retido apresentam um nível de maturação muito parecido.

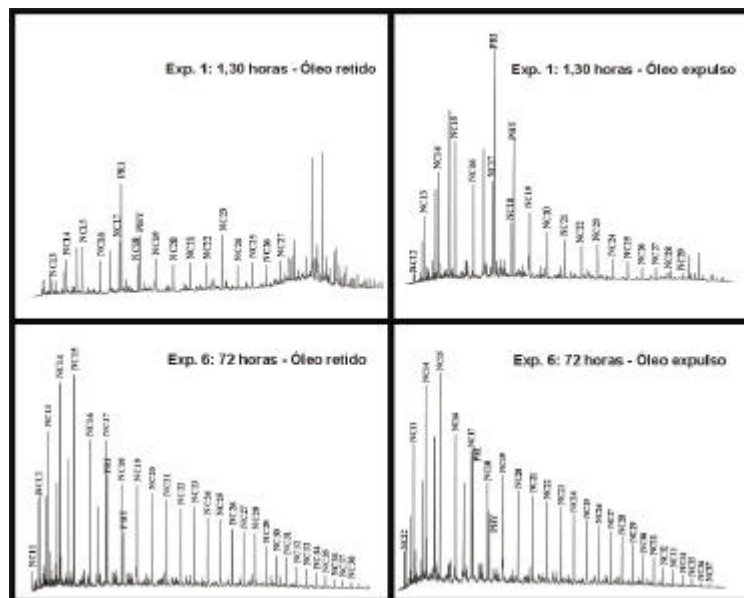


Figura 4. Cromatogramas da fração saturada dos óleos retidos e expulsos nos experimentos 1 e 6.

3.4. Biomarcadores

A figura 5 mostra as tendências encontradas para as razões de biomarcadores usadas como indicadores da origem da matéria orgânica, tanto para o óleo retido como para o expulso durante os experimentos de hidropirólise. Na figura 5 pode ser observado como a relação de hopanos/esteranos aumento com o incremento do tempo nos

experimentos, entanto que as porcentagens de esteranos C27 e C29 apresentaram comportamentos inversos, com o aumento dos tempos.

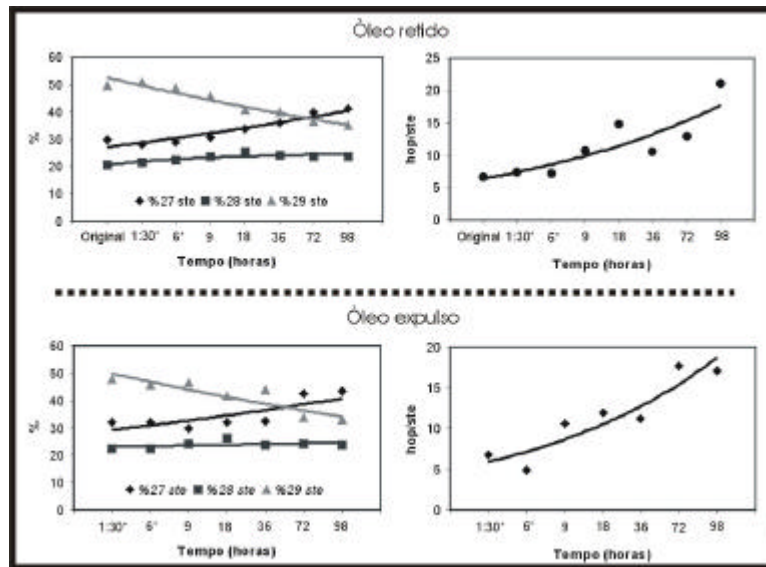


Figura 5. Comportamento dos biomarcadores indicadores de origem da matéria orgânica, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise.

O aumento relativo observado do esterano C27 pode ser produto do craqueamento térmico do esterano C29, o qual ocorre durante a evolução térmica da matéria orgânica, e que pode ser evidenciado por sua diminuição (esterano C29) com o aumento do tempo nos experimentos. Por outro lado, estas variações nas abundâncias causadas pela maturação poderiam levar a conclusões erradas sobre a verdadeira origem da matéria orgânica.

O efeito da maturação sobre as relações de biomarcadores usadas como indicadores de nível de maturação pode ser observado na figura 6. Na figura, pode-se observar como estas relações aumentam com o incremento dos tempos nos experimentos, o qual é esperado, devido à isomerização para a forma mais estável do esterano C29.

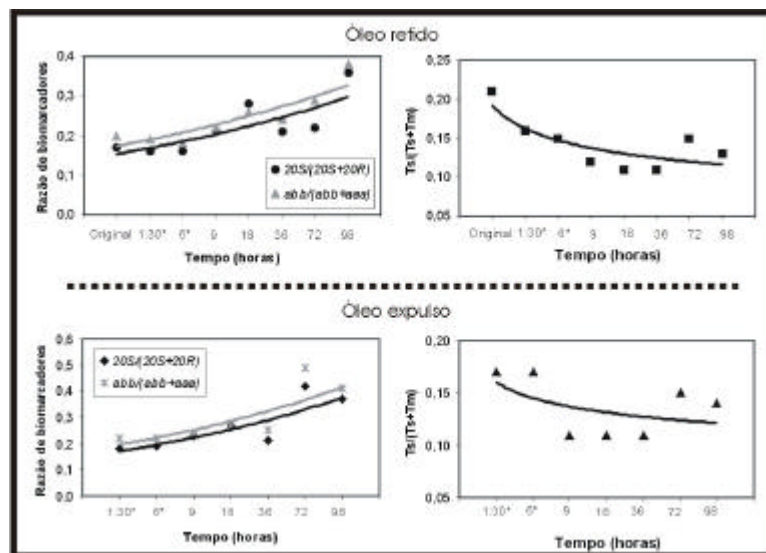


Figura 6. Comportamento dos biomarcadores indicadores de evolução térmica da matéria orgânica, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise.

3.5 Isótopos estáveis de Carbono ($\delta^{13}\text{C}$)

A figura 7 mostra as variações obtidas do $\delta^{13}\text{C}$ para os óleos retidos e expulsos nos experimentos de hidropirólise. Na figura pode-se observar que as tendências encontradas a partir da análise isotópica mostram um enriquecimento do isótopo mais pesado (^{13}C) com o aumento do tempo nos experimentos, tanto para os óleos retidos como expulsos. Este comportamento é causado pela quebra preferencial das ligações $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ sobre $^{13}\text{C}-^{12}\text{C}$, durante o aumento da evolução térmica. Por outro lado também foi observado que os óleos expulsos são isotopicamente mais pesados que os óleos retidos.

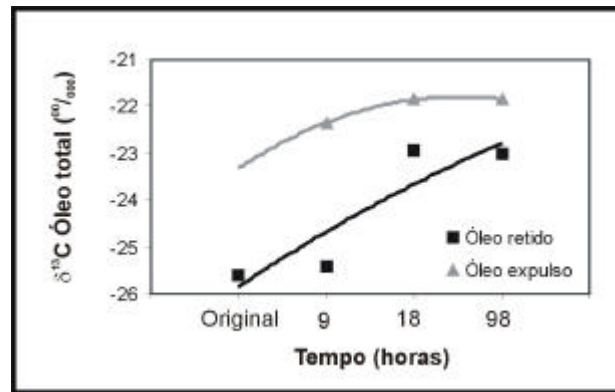


Figura 7. Variação da composição isotópica obtida para os óleos retidos e expulsos com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise.

4. Conclusões

Os resultados obtidos através da simulação de geração e expulsão de óleo em amostras do folhelho betuminoso da Formação Irati, usando a técnica de hidropirólise, sugerem as seguintes conclusões:

O aumento no tempo na temperatura máxima (350°C) promove um incremento do nível de evolução térmica da matéria orgânica contida nas amostras, permitindo uma maior transformação da mesma em óleo, além de aumentar a eficiência de expulsão do óleo da rocha (EE). Por outro lado, ficou evidenciada a retenção preferencial dos compostos mais pesados (NSO) na rocha geradora e o enriquecimento dos óleos nas frações mais leves (saturados e aromáticos).

Óleos expulsos a baixos níveis de evolução térmica da matéria orgânica apresentam cromatogramas que mostram um maior nível de maturação, quando comparados com os cromatogramas dos óleos retidos nas rochas que os expulsaram. Encontrando-se uma diminuição nestas diferenças de nível de maturação, entre óleo expulso e retido com o aumento da evolução térmica da rocha geradora.

Os parâmetros de biomarcadores usados para determinar o ambiente de deposição (hop/ste, % de esteranos C₂₇ e C₂₉) são significativamente afetados pela evolução térmica da matéria orgânica.

Finalmente os resultados sugerem de forma geral, que os parâmetros geoquímicos usados comumente para a caracterização de rochas geradoras e óleos em reservatórios, assim como para estabelecer correlações óleo-rocha geradora, são afetados significativamente com o nível de maturação. Portanto, devem sempre ser levadas em conta as possíveis mudanças nestes parâmetros, causadas pela evolução térmica.

5. Agradecimentos

Este estudo recebeu apoio financeiro da Agencia Nacional do Petróleo (ANP) e CTPetro - FINEP, projeto N° 60-00-0026-00.

6. Referências

- ABBOTT, G. D., WANG, G. Y., EGLINTON, T. I., HOME, A. K. PETCH, G. S. The kinetics of steranes biological marker release and degradation processes during the hydrous pyrolysis of vitrine kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, v. 54, p. 2451-2461, 1990.
- LEYTHAEUSER, D., SCHAEFFER, R. G., RADKE, M. Geochemical effects of primary migration of petroleum in Kimmeridge source rocks from Brae field area, North Sea. I: Gross composition of C₁₅₊ soluble organic matter and molecular composition of C₁₅₊ saturated hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, V. 52, p. 701-713, 1988.
- PETERS, K. E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *The American Association of Petroleum Geologists.*, v. 70, n. 3, p. 318-329, 1986.
- PETERS, K. E., MOLDOWAN, J. M., SUNDARARAMAN, P. Effects of Hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members. *Organic Geochemistry*, v. 15(3), p. 249-265, 1990.
- SANDVIK, E.I., YOUNG, W. A., CURRY, D. J. Expulsion from hydrocarbon sources: the role of organic absorption. In. *Advances in Organic Geochemistry 1991* (Edited by Eckardt C.B., Maxwell J.R., Larter S.R. & Manning D.A.C.) *Organic Geochemistry*, v. 19, p. 77-87, 1992.