

**ESTUDO GEOQUÍMICO DE ARENITOS ASFÁLTICOS DA FORMAÇÃO
PIRAMBOIA, BACIA DO PARANÁ, POR OXIDAÇÃO BRANDA,
EXTRAÇÃO TÉRMICA E PIRÓLISE**

TATIANY DE ALMEIDA FORTINI BRITTO

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA E EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO - LENEP**

**MACAÉ - RJ
JULHO - 2014**

ESTUDO GEOQUÍMICO DE ARENITOS ASFÁLTICOS DA FORMAÇÃO PIRAMBOIA, BACIA DO PARANÁ, POR OXIDAÇÃO BRANDA, EXTRAÇÃO TÉRMICA E PIRÓLISE

TATIANY DE ALMEIDA FORTINI BRITTO

Tese apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense, como
parte das exigências para obtenção
do título de Doutor em Engenharia de
Reservatório e de Exploração.

Orientadora: Eliane Soares de Souza, D.Sc.

Coorientadores: Georgiana Feitosa da Cruz, D.Sc.

Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro, D.Sc.

MACAÉ - RJ
JULHO - 2014

ESTUDO GEOQUÍMICO DE ARENITOS ASFÁLTICOS DA FORMAÇÃO PIRAMBOIA, BACIA DO PARANÁ, POR OXIDAÇÃO BRANDA, EXTRAÇÃO TÉRMICA E PIRÓLISE

TATIANY DE ALMEIDA FORTINI BRITTO

Tese apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense, como
parte das exigências para obtenção
do título de Doutor em Engenharia de
Reservatório e de Exploração.

Aprovada em 31 de Julho de 2014

Comissão Examinadora:

D.Sc. Débora de Almeida Azevedo – UFRJ/IQ

D.Sc. Adolfo Puíme Pires – UENF/CCT/LENEP

D.Sc. Antônio Abel G. Carrasquilla – UENF/CCT/LENEP

D.Sc. Alexsandro Araújo da Silva – UERJ

D.Sc. Eliane Soares de Souza - UENF/CCT/LENEP (**Orientadora**)

D.Sc. Georgiana Feitosa da Cruz – UENF/CCT/LENEP (**Coorientadora**)

D.Sc. Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro – UENF/CCT/LENEP (**Coorientador**)

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor da minha vida, por ser meu sustento, minha fortaleza e meu guia;

A toda minha família, em especial meu pai Antônio, minha mãe Edméa e meu esposo André, pelo apoio e dedicação dispensados não só a mim, mas também ao meu filho, nos momentos em que precisei estar ausente;

À minha tia Márcia e minha madrinha Carmem, que sempre se fizeram presentes em minha vida acadêmica, desde os primeiros anos de escolaridade. Obrigada por acreditarem em meu potencial;

Aos meus filhos Marco Antônio e Clarice, presenças decisivas nesta caminhada, sendo anjos de luz a conduzir meus passos e minha fortaleza nos momentos de desânimo;

Às minhas amigas Margareth Fantz e Ana Lúcia França, pelo apoio nos momentos de desânimo e pela confiança depositada em meu trabalho;

A minha orientadora, D.Sc. Eliane Soares de Souza, não só pelo apoio e incentivo, fundamentais para a conclusão desta tese, mas também pela maneira carinhosa e prestativa que sempre me orientou;

Aos meus coorientadores, Georgiana Feitosa da Cruz e Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro, pelo exemplo de conduta e ética profissional e também pela atenção e paciência com as quais me ensinaram. Obrigada pelo voto de confiança;

Aos colegas, professores e funcionários do Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), que de alguma forma, contribuíram para a realização desta pesquisa;

À FINEP e a PETROBRAS, pelo apoio financeiro necessário ao desenvolvimento deste projeto;

À CAPES, pelo suporte financeiro no desenvolvimento deste projeto através de minha bolsa de doutorado.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| RESUMO | xix |
| ABSTRACT | xx |
| CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO | 01 |
| 1.1. Objetivos | 03 |
| CAPÍTULO 2 – REVISÃO DE LITERATURA | 04 |
| 2.1. Sistema Petrolífero Irati-Piramboia | 05 |
| 2.2. Avaliação geoquímica de maturidade termal e biodegradação a partir de compostos biomarcadores do petróleo | 09 |
| 2.2.1. Biomarcadores saturados | 10 |
| 2.2.2. Biomarcadores aromáticos | 16 |
| 2.2.3. Parâmetros geoquímicos de maturidade termal | 20 |
| 2.2.4. Parâmetros geoquímicos de biodegradação | 23 |
| CAPÍTULO 3 - A MOLÉCULA DE ASFALTENO E SUA IMPORTÂNCIA NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO | 29 |
| 3.1. Modelos representativos da estrutura asfáltênicas | 31 |
| 3.2. Precipitação dos asfaltenos em reservatórios | 34 |
| 3.3. Métodos de separação dos asfaltenos do petróleo | 36 |
| 3.4. Caracterização das estruturas asfáltênicas | 42 |
| 3.5. Técnicas para identificação dos compostos de petróleo ocluídos nas estruturas asfáltênicas | 50 |
| 3.5.1. Oxidação química branda dos asfaltenos | 51 |
| 3.5.2. Pirólise dos asfaltenos | 57 |

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS | 64 |
| 4.1. Seleção das amostras | 64 |
| 4.2. Extração da matéria orgânica solúvel (MOS) | 66 |
| 4.3. Separação dos asfaltenos a partir dos extratos oleosos | 67 |
| 4.4. Separação dos componentes da fração maltênica livre | 70 |
| 4.5. Análise dos compostos saturados e aromáticos obtidos da fração maltênica livre | 70 |
| 4.6. Caracterização química dos asfaltenos | 72 |
| 4.7. Análise dos hidrocarbonetos ocluídos em estruturas asfaltênicas | 72 |
| 4.8. Extração térmica e pirólise dos asfaltenos | 74 |
| CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO | 77 |
| 5.1. Verificação da eficiência dos métodos de separação de asfaltenos | 77 |
| 5.2. Isolamento dos asfaltenos | 79 |
| 5.3. Caracterização química dos asfaltenos | 81 |
| 5.3.1. Difração de raios-X | 81 |
| 5.3.2. Espectrometria de infravermelho | 85 |
| 5.4. Caracterização geoquímica dos hidrocarbonetos obtidos dos maltenos livres | 87 |
| 5.4.1. Alcanos e isoprenóides | 89 |
| 5.4.2. Biomarcadores cíclicos saturados | 93 |
| 5.4.3. Biomarcadores aromáticos | 103 |

| | |
|---|------------|
| 5.5. Caracterização geoquímica dos hidrocarbonetos obtidos a partir da oxidação química branda dos asfaltenos | 111 |
| 5.5.1. Alcanos e isoprenóides | 115 |
| 5.5.2. Biomarcadores cíclicos saturados | 119 |
| 5.5.3. Biomarcadores aromáticos | 127 |
| 5.6. Caracterização geoquímica dos hidrocarbonetos obtidos a partir da extração térmica dos asfaltenos | 132 |
| 5.6.1. Alcanos e isoprenóides | 133 |
| 5.6.2. Biomarcadores cíclicos saturados | 137 |
| 5.6.3. Biomarcadores aromáticos | 145 |
| 5.7. Caracterização geoquímica dos hidrocarbonetos obtidos a partir da pirólise dos asfaltenos | 156 |
| 5.7.1. Alcanos e isoprenóides | 157 |
| 5.7.2. Biomarcadores cíclicos saturados | 160 |
| 5.7.3. Biomarcadores aromáticos | 168 |
| 5.8. Comparação entre os principais parâmetros geoquímicos de biodegradação calculados para os maltenos livres, ocluídos, extraídos e pirolisados | 177 |
| CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES | 187 |
| CAPÍTULO 7 – RECOMENDAÇÕES | 188 |
| CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 189 |

APÊNDICES

| | |
|--|-----|
| A – Difractogramas de raios-X | 201 |
| B – Espectros de infravermelho | 205 |
| C – Cromatogramas de íons totais para os maltenos livres | 209 |
| D – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 177,191 e 217 para os maltenos livres | 214 |
| E – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 156, 170, 178, 192, 198, 231 e 253 para os maltenos livres | 221 |
| F – Cromatogramas de íons totais para os maltenos ocluídos | 234 |
| G – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 177,191 e 217 para os maltenos ocluídos | 238 |
| H – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 156, 170, 178, 192, 198, 231 e 253 para os maltenos ocluídos | 242 |
| I – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 85 para os maltenos extraídos | 252 |
| J – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 177,191 e 217 para os maltenos extraídos | 257 |
| K – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 156, 170, 178, 192, 198, 231 e 253 para os maltenos extraídos | 264 |
| L – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 85 para os maltenos pirolisados | 277 |
| M – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 177,191 e 217 para os maltenos pirolisados | 282 |
| N – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 156, 170, 178, 192, 198, 231 e 253 para os maltenos pirolisados | 289 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Localização da Bacia do Paraná (modificado de ZALAN <i>et al.</i> , 1990). | 05 |
| Figura 2 – Migração do óleo da Formação Iratí para o reservatório de arenito da Formação Pirambóia, Bacia do Paraná (modificado de THOMAZ FILHO, 1982). | 06 |
| Figura 3 – Localização dos afloramentos de arenitos asfálticos da Formação Pirambóia, Bacia do Paraná (modificado de THOMAZ FILHO, 1982). | 07 |
| Figura 4 – Localização das principais ocorrências de arenitos asfálticos na borda leste da Bacia do Paraná. Onde: (A) “Alto estrutural de Anhembi” e (B) “Área Jacu” (http://maps.google.com.br). | 08 |
| Figura 5 – Fórmula estrutural da molécula de isopreno (modificado de TISSOT & WELTE, 1984). | 10 |
| Figura 6 – Exemplos de biomarcadores cíclicos e acíclicos presentes no petróleo (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 2005). | 11 |
| Figura 7 – Exemplo da estrutura de um terpano tricíclico (modificado de AZEVEDO <i>et al.</i> , 2009). | 12 |
| Figura 8 – Fórmula estrutural de um terpano tetracíclico (modificado de PETERS <i>et al.</i> , 2005). | 13 |
| Figura 9 – Exemplo da estrutura de um hopanóide (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 2005). | 14 |
| Figura 10 – Estrutura do não-hopanóide gamacerano (modificado de PETERS <i>et al.</i> , 2005). | 15 |
| Figura 11 – Transformação térmica de um esteroide monoaromático em triaromático (modificado de CAÑIPA, 2009). | 17 |
| Figura 12 – Fórmula estrutural da molécula de fenantreno com indicação numérica dos átomos de carbono. | 19 |
| Figura 13 – Escala para determinação de níveis de biodegradação, considerando o consumo dos principais compostos presentes na constituição química do petróleo (adaptado de PETERS & MOLDOWAN, 2005). | 24 |

| | |
|--|----|
| Figura 14 - Estrutura hipotética de um (a) asfaleno e de um (b) querogênio (modificado de BEHAR & VANDENBROUCKE, 1987; MULLINS <i>et al.</i> , 2007) | 29 |
| Figura 15 – Estruturas hipotéticas dos asfaltenos obtidos de amostras de petróleo de diferentes países (modificado de DELGADO, 2006; MULLINS <i>et al.</i> , 2007; SÁNCHEZ, 2011). | 32 |
| Figura 16 - Exemplos de estruturas de asfaltenos tipo (a) continental e (b) arquipélago, encontradas em alguns óleos crus (modificado de MULLINS <i>et al.</i> , 2007). | 33 |
| Figura 17 – Molécula de asfaleno estabilizada por resinas formando micelas (LEONTARITIS, 1988). | 35 |
| Figura 18 - Cromatogramas HTGC (a) de um petróleo cru da Bacia do Uinta, (b) da fração de asfaltenos isolada do óleo cru e precipitado pelo método tradicional e (c) da fração de asfaltenos isolada do óleo cru precipitado pelo método proposto por THANH <i>et al.</i> , 1999 (modificado de THANH <i>et al.</i> , 1999). | 40 |
| Figura 19 – Cromatogramas HTGC (a) da fração de asfaltenos isolada pelo procedimento clássico e (b) da fração de asfaltenos isolada através do procedimento proposto por THANH <i>et al.</i> (1999), (c) Cromatograma de massas obtido da pirólise da fração de asfaltenos do item a e (d) Cromatograma de massas obtido da pirólise da fração de asfaltenos do item b (modificado de THANH <i>et al.</i> , 1999). | 41 |
| Figura 20 – Estruturas hipotéticas dos asfaltenos (a) no óleo cru, (b) na temperatura de corte de 270°C e (c) na temperatura de corte de 420°C (modificado de LIMA, 2008). | 43 |
| Figura 21 - Exemplo de um espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para uma amostra de asfaleno de <i>Maya</i> , México (DOUDA <i>et al.</i> , 2004). | 45 |
| Figura 22 – Padrões de DRX para a amostra de asfaleno A e suas duas subfrações precipitadas com 10 e 20% (v/v) de <i>n</i> -pentano (modificado de QUINTERO, 2009). | 48 |
| Figura 23 – Representação esquemática da vista lateral de um cluster de asfaleno (JAYARAJ <i>et al.</i> , 1996). | 49 |
| Figura 24 - Cromatogramas de massa dos <i>n</i> -alcanos (<i>m/z</i> 85) obtidos a partir do (A) malteno e do (B) produto oxidativo do asfaleno, onde * indica a família dos metil alcanos (modificado de LIAO <i>et al.</i> , 2005). | 52 |

| | |
|---|----|
| Figura 25 – Cromatogramas de massa da fração de saturados obtidos do extrato de acetona (A) e do produto da oxidação do asfalto (B) obtidos de uma amostra de óleo com intenso grau de biodegradação (modificado de LIAO <i>et al.</i> , 2006). | 54 |
| Figura 26 – Configuração do equipamento PI-CG/EM utilizado nos experimentos de extração térmica e pirólise das amostras de asfaltos estudadas neste trabalho. Onde: (1) pirolisador <i>SRA-TEPI</i> , (2) linha de transferência, (3) cromatógrafo gasoso (CG) e (4) espectrômetro de massas (http://www.sranalyzer.com). | 62 |
| Figura 27 – Modelo de interpretação morfoestrutural em perspectiva, com a localização em destaque das amostras coletadas para o trabalho de GARCIA, 2010 (modificado de ARAÚJO <i>et al.</i> , 2003). | 65 |
| Figura 28 – Esquema do procedimento utilizado para separação dos asfaltos. | 69 |
| Figura 29 – Perfil cromatográfico de íons extraídos em m/z 85 dos resíduos obtidos da purificação das amostras de asfaltos AM11 e AM42. | 79 |
| Figura 30 – Padrões de DRX para seis amostras de asfaltos, considerando duplicatas dos grupos A, B e C definidos na Tabela 5. | 82 |
| Figura 31 - Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de asfaltos mais (AM75 e AM03) e menos (AM05 e AM04) biodegradadas. | 86 |
| Figura 32 – Cromatograma de íons totais para a fração de compostos saturados dos $MAL T_{livre}$ para as amostras AM75 (grupo A), AM23 (grupo B) e AM04 (grupo C). | 90 |
| Figura 33 – Espectro de massas do alcano C_{18} , representativo dos hidrocarbonetos lineares, obtido a partir do cromatograma de íons totais da amostra AM23, evidenciado na Figura 32. | 91 |

| | |
|--|-----|
| Figura 34 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em m/z 191 para os MALT _{livre} das amostras AM04, AM23 e AM75 (para identificação dos compostos consultar Tabela 10). | 94 |
| Figura 35 – Espectro de massa representativo da série de hopanos pentacíclicos, obtido a partir do pico H ₃₀ evidenciado no perfil cromatográfico de íons extraídos em m/z 191 para a amostra AM04 da Figura 34. | 94 |
| Figura 36 - Perfis cromatográficos de íons extraídos em m/z 177 para os MALT _{livre} das amostras AM04, AM23 e AM75, onde 25-NH = 17 α (H),21 β (H)-25-norhopano. | 96 |
| Figura 37 – Espectro de massa representativo dos norhopanos pentacíclicos da série do 25-NH, evidenciado no perfil cromatográfico de íons extraídos em m/z 177 da amostra AM75 da Figura 36. | 97 |
| Figura 38 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em m/z 217 para os MALT _{livre} das amostras AM04, AM23 e AM75 (para identificação dos compostos consultar Tabela 11). | 98 |
| Figura 39 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em m/z 253, característico dos esteranos monoaromáticos, para os MALT _{livre} das amostras AM04, AM23 e AM75 (para identificação dos compostos consultar Tabela 13). | 105 |
| Figura 40 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em m/z 231, característico dos esteranos triaromáticos, para os MALT _{livre} das amostras AM04, AM23 e AM75 (para identificação dos compostos consultar Tabela 13). | 106 |
| Figura 41 – Sobreposição de perfis cromatográficos de íons extraídos em m/z 85 para as frações de compostos saturados das amostras MALT11 _{livre} e MALT11 _{ocluido} . | 111 |
| Figura 42 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em m/z 191 para os terpanos tricíclicos e pentacíclicos obtidos dos (a) MALT11 _{livre} e (b) MALT11 _{ocluido} (para siglas consultar Tabela 10). | 112 |
| Figura 43 – Cromatograma de íons totais para a fração de saturados dos MALT _{ocluido} para as amostras AM75, AM23 e AM04. | 115 |
| Figura 44 – Espectro de massas do alcano C ₂₂ , representativo dos hidrocarbonetos lineares, obtido a partir do cromatograma de íons totais da amostra AM75, evidenciado na Figura 43. | 116 |
| Figura 45 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em m/z 191 para os MALT _{ocluido} das amostras AM04, AM23 e AM75 (para identificação dos compostos consultar Tabela 10). | 120 |

| | |
|---|-----|
| Figura 46 – Espectro de massa representativo da série de hopanos pentacíclicos, obtido a partir do pico H ₃₀ evidenciado no perfil cromatográfico de íons extraídos em <i>m/z</i> 191 para a amostra AM04 da Figura 45. | 120 |
| Figura 47 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 177 para os MALT _{ocluido} das amostras AM04, AM23 e AM75, onde 29-NH = 7 α (H),21 β (H)-29-norhopano. | 122 |
| Figura 48 – Espectro de massa representativo dos norhopanos pentacíclicos da série do 29-NH, evidenciado no perfil cromatográfico de íons extraídos em <i>m/z</i> 177 da amostra AM75, Figura 47. | 122 |
| Figura 49 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 217 para os MALT _{ocluido} das amostras AM04, AM23 e AM75 (para identificação dos compostos consultar Tabela 11). | 123 |
| Figura 50 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 253, característico dos esteranos monoaromáticos, para os MALT _{ocluido} das amostras AM75, AM23 e AM04 (para identificação dos compostos consultar Tabela 13). | 127 |
| Figura 51 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 231, característico dos esteranos triaromáticos, para os MALT _{ocluido} das amostras AM75, AM23 e AM04 (para identificação dos compostos consultar Tabela 13). | 128 |
| Figura 52 - Pirogramas da amostra de asfalto AM11 evidenciando a T _{max} (a) para o pico S ₁ e (b) para o pico S ₂ . | 132 |
| Figura 53 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 85 para a fração de compostos saturados dos MALT _{extraído} para as amostras AM75, AM23 e AM04, pertencentes, respectivamente aos grupos A, B e C. | 134 |
| Figura 54 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 191 para os MALT _{extraído} das amostras AM04, AM23 e AM75 (para identificação dos compostos consultar Tabela 10). | 138 |
| Figura 55 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 177 para os MALT _{extraído} das amostras AM04, AM23 e AM75, onde 25-NH = 7 α (H),21 β (H)-25-norhopano. | 140 |
| Figura 56 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 217 para os MALT _{extraído} das amostras AM04, AM23 e AM75 (para identificação dos compostos consultar Tabela 11). | 141 |

| | |
|--|-----|
| Figura 57 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 156 e 170, característico dos dimetil e trimetil naftalenos, para os MALT _{extraído} das amostras AM75, AM23 e AM04 (para identificação dos compostos consultar Tabela 21). | 146 |
| Figura 58 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 178 e 192, característico do fenantreno e dos metil fenantrenos, para os MALT _{extraído} das amostras AM75, AM23 e AM04 (para identificação dos compostos consultar Tabela 22). | 148 |
| Figura 59 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 198, característico dos metil dibenzotiofenos, para os MALT _{extraído} das amostras AM75, AM23 e AM04, onde 38: 4-metil dibenzotiofeno e 39: 1-metil dibenzotiofeno. | 150 |
| Figura 60 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 253 e 231, característicos dos esteranos mono e triaromáticos, respectivamente, para os MALT _{extraído} das amostras AM04, AM23 e AM75 (para identificação dos compostos consultar Tabela 13). | 151 |
| Figura 61 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 85 para a fração de compostos saturados dos MALT _{pirolisado} para as amostras AM75, AM23 e AM04, pertencentes, respectivamente aos grupos A, B e C. | 158 |
| Figura 62 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 191 para os MALT _{pirolisado} das amostras AM04, AM23 e AM75 (para identificação dos compostos consultar Tabela 10). | 161 |
| Figura 63 - Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 177 para os MALT _{pirolisado} das amostras AM04, AM23 e AM75, onde 25-NH = 7 α (H),21 β (H)-25-norhopano. | 163 |
| Figura 64 - Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 217 para os MALT _{pirolisado} das amostras AM04, AM23 e AM75 (para identificação dos compostos consultar Tabela 11). | 164 |
| Figura 65 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 156 e 170, característico dos dimetil e trimetil naftalenos, para os MALT _{pirolisado} das amostras AM75, AM23 e AM04 (para identificação dos compostos consultar Tabela 21). | 169 |
| Figura 66 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 178 e 192, característico do fenantreno e dos metil fenantrenos, para os MALT _{pirolisado} das amostras AM75, AM23 e AM04 (para identificação dos compostos consultar Tabela 22). | 170 |
| Figura 67 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 198, característico dos metil dibenzotiofenos, para os MALT _{pirolisado} das amostras AM75, AM23 e AM04, onde 38: 4-metil dibenzotiofeno e 39: 1-metil dibenzotiofeno. | 171 |

| | |
|---|-----|
| Figura 68 – Perfis cromatográficos de íons extraídos em m/z 253 e 231, característicos dos esteranos mono e triaromáticos, respectivamente, para os $MALT_{\text{pirolisado}}$ das amostras AM04, AM23 e AM75 (para identificação dos compostos consultar Tabela 13). | 172 |
| Figura 69 – Média aritmética e desvio padrão da razão T_{23}/H_{30} , calculada a partir dos maltenos livres, ocluídos, extraídos e pirolisados, para os grupos de amostras A, B e C. | 178 |
| Figura 70 – Média aritmética e desvio padrão da razão Te_{24}/H_{30} , calculada a partir dos maltenos livres, ocluídos, extraídos e pirolisados, para os grupos de amostras A, B e C. | 179 |
| Figura 71 – Média aritmética e desvio padrão da razão $25-NH/H_{30}$, calculada a partir dos maltenos livres, ocluídos, extraídos e pirolisados, para os grupos de amostras A, B e C. | 181 |
| Figura 72 – Média aritmética e desvio padrão da razão H_{29}/H_{30} , calculada a partir dos maltenos livres, ocluídos, extraídos e pirolisados, para os grupos de amostras A, B e C. | 182 |
| Figura 73 – Média aritmética e desvio padrão da razão RMF-9, calculada a partir dos maltenos livres, ocluídos, extraídos e pirolisados, para os grupos de amostras A, B e C. | 183 |
| Figura 74 – Média aritmética e desvio padrão da razão RMD, calculada a partir dos maltenos livres, ocluídos, extraídos e pirolisados, para os grupos de amostras A, B e C. | 184 |
| Figura 75 – Média aritmética e desvio padrão da razão RTA, calculada a partir dos maltenos livres, ocluídos, extraídos e pirolisados, para os grupos de amostras A, B e C. | 185 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 – Distribuição dos gases obtidos da pirólise de uma amostra de asfalto em diferentes temperaturas (modificado de WEISSENBURGER & BORBAS, 2004) | 31 |
| Tabela 2 – Aromaticidade e parâmetros estruturais calculados a partir dos dados de DRX obtidos por QUINTERO (2009) para a amostra de asfalto A e suas subfrações. | 48 |
| Tabela 3 – Amostras de arenitos asfálticos selecionadas para o isolamento dos asfaltos com as respectivas porcentagens da fração de compostos NSO obtidas por GARCIA (2010). | 66 |
| Tabela 4 – Porcentagens de maltenos e asfaltos, em peso, obtidas ao final das extrações <i>Soxhlet</i> . | 78 |
| Tabela 5 – Porcentagens em peso dos maltenos e asfaltos obtidos a partir do fluxograma da Figura 29 para os óleos extraídos das quinze amostras de arenitos asfáltico. | 80 |
| Tabela 6 – Áreas integradas para os difratogramas apresentados na Figura 30. | 83 |
| Tabela 7 – Parâmetros estruturais calculados a partir dos dados de DRX para as amostras de asfalto AM03, AM04, AM05, AM08, AM23 e AM75. | 84 |
| Tabela 8 – Porcentagem em peso de asfaltos e das frações de compostos saturados, aromáticos e resinas obtidas para as amostras de MALT _{livre} . | 88 |
| Tabela 9 – Razões entre áreas dos <i>n</i> -alcanos por hopano para as quinze amostras de MALT _{livre} obtidas pelo monitoramento dos íons-fragmentos <i>m/z</i> 85 e 191. | 92 |
| Tabela 10 - Terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos identificados no perfil cromatográfico de íons extraídos em <i>m/z</i> 191 mostrado na Figura 34. | 95 |
| Tabela 11 - Esteranos regulares e diasteranos identificados nos perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 217 mostrado na Figura 38. | 99 |
| Tabela 12 – Parâmetros geoquímicos de maturidade e biodegradação para biomarcadores saturados cíclicos monitorados através dos íons-fragmentos <i>m/z</i> 177, 191 e 217 para as quinze amostras de MALT _{livre} . | 100 |
| Tabela 13 – Identificação dos picos numerados nos perfis cromatográficos de íons extraídos em <i>m/z</i> 253 e <i>m/z</i> 231 mostrados nas Figuras 39 e 40. | 107 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 14 – Parâmetros geoquímicos de maturidade e biodegradação para fração de aromáticos monitorados através dos ions-fragmentos m/z 156, 170, 178, 192, 198, 231 e 253 para as quinze amostras de MALT _{livre} . | 109 |
| Tabela 15 – Porcentagem em peso de asfaltenos e das frações de compostos saturados, aromáticos e resinas obtidas para as amostras de MALT _{ocluido} . | 114 |
| Tabela 16 – Razões de áreas de n -alcanos por hopano para as nove amostras de MALT _{ocluido} obtidas pelo monitoramento de íons totais e ion-fragmento m/z 191. | 118 |
| Tabela 17 – Parâmetros geoquímicos de maturidade e biodegradação para biomarcadores saturados cíclicos monitorados através dos ions-fragmentos m/z 177, 191 e 217 para as nove amostras de MALT _{ocluido} . | 124 |
| Tabela 18 – Parâmetros geoquímicos de maturidade e biodegradação para fração de aromáticos monitorados através dos ions-fragmentos m/z 156, 170, 178, 192, 198, 231 e 253 para as nove amostras de MALT _{ocluido} . | 130 |
| Tabela 19 – Razões entre áreas dos n -alcanos por hopano para as quinze amostras de MALT _{extraído} obtidas pelo monitoramento dos ions-fragmentos m/z 85 e 191. | 136 |
| Tabela 20 – Parâmetros geoquímicos de maturidade e biodegradação para biomarcadores saturados cíclicos monitorados através dos ions-fragmentos m/z 177, 191 e 217 para as quinze amostras de MALT _{extraído} . | 142 |
| Tabela 21 – Dimetil e trimetil naftalenos identificados nos perfis cromatográficos de íons extraídos em m/z 156 e 170 mostrados na Figura 57. | 147 |
| Tabela 22 – Fenantreno e metil fenantrenos identificados nos perfis cromatográficos de íons extraídos em m/z 178 e 192 mostrados na Figura 58. | 148 |
| Tabela 23 – Parâmetros geoquímicos de maturidade e biodegradação para fração de aromáticos monitorados através dos ions-fragmentos m/z 156, 170, 178, 192, 198, 231 e 253 para as quinze amostras de MALT _{extraído} . | 153 |
| Tabela 24 – Razões entre áreas dos n -alcanos por hopano para as quinze amostras de MALT _{pirolisado} obtidas pelo monitoramento dos ions-fragmentos m/z 85 e 191. | 159 |
| Tabela 25 – Parâmetros geoquímicos de maturidade e biodegradação para biomarcadores saturados cíclicos monitorados através dos ions-fragmentos m/z 177, 191 e 217 para as quinze amostras de MALT _{pirolisado} . | 165 |

Tabela 26 – Parâmetros geoquímicos de maturidade e biodegradação para fração de aromáticos monitorados através dos ions-fragmentos m/z 156, 170, 178, 192, 198, 231 e 253 para as quinze amostras de MALT_{pirolisado}.

174

RESUMO

Britto, Tatiany de Almeida Fortini; Estudo geoquímico de arenitos asfálticos da Formação Piramboia, Bacia do Paraná, por oxidação branda, extração térmica e pirólise; Universidade Estadual do Norte Fluminense; Julho de 2014; Eliane Soares de Souza, D.Sc.; Georgiana Feitosa da Cruz, D.Sc.; Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro, D.Sc.

Devido à diminuição das reservas de óleos leves ao longo das últimas décadas e ao atual crescimento da exploração e produção de petróleos mais pesados, como é o caso dos óleos produzidos a partir dos *tar sands*, muitos pesquisadores têm concentrado seus esforços na tentativa de compreender melhor a constituição química da fração mais pesada do petróleo, remanescente na grande maioria dos óleos biodegradados, cuja macromolécula de asfalteno é a representante, indiscutivelmente, mais complexa e também a menos compreendida. Neste trabalho, quinze amostras de asfaltenos, isoladas de afloramentos de arenitos asfálticos da Formação Piramboia, Bacia do Paraná, com diferentes porcentagens de compostos NSO, foram submetidas à oxidação branda, extração térmica e pirólise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Os resultados das análises comparativas dos compostos saturados e aromáticos presentes nas frações maltênicas livres, ocluídas, extraídas e pirolisadas, monitorados através dos íons-fragmentos m/z 85, 156, 170, 177, 178, 191, 192, 198, 217, 231 e 253, apontaram fortes indícios de biodegradação das estruturas asfaltênicas e confirmaram a já conhecida capacidade protetiva destas estruturas. Através do estudo dos compostos de petróleo ocluídos nas estruturas asfaltênicas, liberados pela oxidação branda e pela extração térmica, muito mais eficiente para a liberação dos compostos aromáticos ocluídos, foi possível perceber que os asfaltenos são capazes de, não apenas ocluir, mas preservar em seu interior, hidrocarbonetos saturados e aromáticos, que mantêm suas características originais, não sendo afetados pela biodegradação. Observou-se que os *n*-alcanos ocluídos foram preservados enquanto nos óleos livres estes se encontravam degradados em sua quase totalidade. Os parâmetros de maturidade termal, que também foram alterados nos maltenos livres com a biodegradação, ficaram preservados na fração maltênica ocluída e extraída, apresentando um perfil característico de óleos pouco evoluídos termicamente. A pirólise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (PI-CG/EM), foi capaz de reconstituir, a partir de amostras de asfaltenos, a composição química original dos óleos severamente biodegradados, exibindo perfis de distribuição com série homóloga de *n*-alcanos de C₁₃ até C₂₉. Biomarcadores saturados e aromáticos também puderam ser identificados nos gases pirolisados de asfaltenos e permitiram constatar fortes indícios de biodegradação das estruturas asfaltênicas, principalmente quando da avaliação dos parâmetros geoquímicos calculados a partir dos terpanos tricíclicos e pentacíclicos, alquilfenantrenos e dibenzotiofenos alquilados.

ABSTRACT

Britto, Tatiany de Almeida Fortini; Geochemical study of the sandstones asphaltic from Piramboia Formation, Paraná Basin, for mild oxidation, thermal extraction and pyrolysis; Universidade Estadual do Norte Fluminense; Julho de 2014;; Eliane Soares de Souza, D.Sc.; Georgiana Feitosa da Cruz, D.Sc.; Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro, D.Sc.

Because of the depletion of reserves of light over the last decades and the current growth of exploration and production of heavy crude oils as is the case the oils produced from tar sands, many investigators have concentrated their efforts on trying to understand more the chemical composition of the heavier fraction of oil remaining in most biodegraded oils, asphaltene macromolecule whose representative is unquestionably more complex and less well understood. In this study, fifteen samples of asphaltenes, isolated outcrops of asphaltic sandstones of Piramboia Formation, Paraná Basin, with different percentages of NSO compounds were submitted to mild oxidation, thermal extraction and pyrolysis gas chromatography mass spectrometry. The results of comparative analyzes of saturated and aromatic compounds present in free maltenes fractions, occluded, extracted and pyrolysed, monitored through the ion fragments m/z 85, 156, 170, 177, 178, 191, 192, 198, 217, 231 and 253, indicated strong evidence of asphaltenes structures biodegradation and confirmed the already known protective capacity of these structures. Through the study of petroleum compounds occluded in asphaltenes structures, released by mild oxidation and thermal extraction, much more efficient for the release of flavor compounds occluded, it is noted that the asphaltenes are capable of not only occlude, but preserve in inside, saturated and aromatic hydrocarbons, which retains its original features and is not impacted by hydrocarbon biodegradation. It was observed that the *n*-alkanes were preserved while occluded in these free oils were degraded almost totally. The parameters of thermal maturity, which were also altered in free maltenes with biodegradation, were preserved in the occluded and extracted maltene fraction, having a characteristic profile of oils extended little thermal. The pyrolysis gas chromatography mass spectrometry (PY-GC/MS), was able to reconstitute from samples of asphaltenes, the original chemical composition of severely biodegraded oils, showing distribution profiles with homologous series of *n*-alkanes from C₁₃ to C₂₉. Saturated and aromatic biomarkers could also be identified in pyrolyzed gases asphaltenes and allowed to observe strong evidence of structure of asphaltene biodegradation, especially when evaluating the different geochemical parameters calculated from the terpanes tricyclic and pentacyclic, alkylphenanthrenes and alkylated dibenzothiophenes.