

ESTUDO DA ALTERAÇÃO COMPOSICIONAL DE PETRÓLEO EM
EXPERIMENTOS DE GEOCROMATOGRAFIA UTILIZANDO ARENITO

DAVID HENRIQUE LIMA DIAS

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA E EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO

MACAÉ - RJ
NOVEMBRO - 2021

ESTUDO DA ALTERAÇÃO COMPOSICIONAL DE PETRÓLEO EM EXPERIMENTOS DE GEOCROMATOLOGRAFIA UTILIZANDO ARENITO

DAVID HENRIQUE LIMA DIAS

Monografia apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Engenheiro de Exploração e Produção de Petróleo.

Orientadora: Georgiana Feitosa de Cruz, D.Sc.

MACAÉ - RJ
NOVEMBRO - 2021

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
3	Metodologia	8
3.1	Seleção das amostras	8
3.2	Caracterização Petrofísica dos Plugs	8
3.3	Fluorescência de Raios-X (FRX)	8
3.4	Difração de Raios-X (DRX)	9
3.5	Determinação da Permeabilidade	9
3.6	Experimento de Geocromatografia	10
3.7	Cromatografia Líquida convencional	11
3.8	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chamas (CG-DIC)	11
3.9	Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)	12

1 *Introdução*

A descoberta e exploração de um reservatório de hidrocarbonetos compreende uma atividade de risco devido ao elevado grau de incerteza na definição de parâmetros críticos para a exploração do reservatório. (NIKRAVESH, 2004; SANCEVERO, 2007).

Ao longo dos anos com a descoberta do pré-sal e os crescentes investimentos na indústria do petróleo no País, tornou-se imprescindível a geração de novas tecnologias para que os erros fossem evitados e as decisões cada vez mais assertivas num processo de exploração e produção, evitando prejuízos econômicos. Nesse contexto, as áreas da geologia, geoquímica e petrofísica são pioneiras no processo, pois abrangem os primeiros estudos na cadeia de exploração de petróleo. Assim, a caracterização química e mineralógica das rochas é de grande importância no entendimento dos processos geológicos que lhe deram origem para melhor conhecimento da qualidade do reservatório de hidrocarbonetos, considerando os caminhos migratórios que lhe deram origem.

Durante todo o processo de deslocamento do petróleo, desde a sua expulsão até sua acumulação, o mesmo fica sujeito às interações com a rocha carreadora e, como consequência, podem ocorrer possíveis modificações na sua composição (LARTER et al., 2000). O processo de interação rocha-fluido que provoca estas referidas mudanças composicionais e o fracionamento sofrido pelo petróleo através de seu caminho de migração, denomina-se geocromatografia. Neste processo as rochas atuam como a fase estacionária de uma coluna cromatográfica e, por isso, quando o petróleo migra (fase móvel) ele pode sofrer partição (KROSS et al., 1991).

As interações rocha-fluido e fluido-fluido podem ser regidas pelos processos de adsorção, dessorção, partição, troca iônica e retenção por massa (KROSS et al., 1991). Segundo Pan et al. (2002), o petróleo começa a sofrer perdas logo na sua expulsão devido, principalmente, a retenção de asfaltenos, o qual se acredita ter maior afinidade com o querogênio presente na rocha geradora, seguido pelos hidrocarbonetos aromáticos e pelos saturados, de menor afinidade. O resultado deste fracionamento e

a produção de petróleos deficientes em componentes leves e com alta concentração de componentes aromáticos leves e hidrocarbonetos naftênicos. Ou seja, ocorre um aumento na aromaticidade com o progressivo aumento do fracionamento (TRINDADE, 1992).

Nas análises geoquímicas de óleos, principalmente naqueles muito evoluídos termicamente, nem sempre é possível estabelecer as correlações óleo/rocha ou óleo/óleo em função das modificações sofridas pelo óleo durante a fase de migração e/ou sua permanência no reservatório (SOARES, 2005). Com isso, torna-se muitas vezes inviável, devido à baixa confiabilidade dos resultados, o estudo dessa correlação para avaliar a qualidade do óleo do reservatório com base, por exemplo, nas características da rocha geradora. Assim, além de poder comprometer a qualidade do óleo que migra, a alteração da composição afeta diretamente o ganho econômico ao explorar essa formação.

Em adição, a adsorção dos componentes do petróleo na matriz rochosa (processo geocromatográfico) provoca não só a alteração na sua composição química, como também leva a perda de massa, o que interfere diretamente na modelagem de fluxo, governada pela Lei de Darcy, e principalmente na conservação de massa (SYLTA, 1991). Isto é uma das justificativas da tentativa incessante de melhor compreender os processos migratórios.

Dessa forma, o entendimento do processo migratório torna-se importante, por exemplo, para se determinar com exatidão o caminho percorrido pelo petróleo e assim auxiliar na busca de novas jazidas. Além disso, este entendimento também auxilia na correlação assertiva do óleo produzido e sua rocha geradora ou ainda no conhecimento do histórico de preenchimento do reservatório (BONILLA & ENGEL, 1986; ZHANG et al., 2013; LARTER et al., 2000). Portanto, neste trabalho se propõe estudar as alterações da composição do petróleo considerando a distância de migração e a interação com os minerais da rocha utilizada como leito carreador durante o processo geocromatográfico e compreender todos os processos que interferem na migração dos hidrocarbonetos das rochas geradoras aos reservatórios.

2 *Revisão Bibliográfica*

Um sistema petrolífero é composto pelo arranjo de rochas na subsuperfície que abragem as características ideais para geração, acúmulo e preservação dos hidrocarbonetos. A rocha geradora deve possuir matéria orgânica em quantidade e qualidade adequadas e submetida ao estágio de evolução térmica necessário para degradação do querogênio. Nessa condição e com apropriada pressão, haverá produção de hidrocarbonetos que serão expulsos da rocha e posteriormente migrarão para a rocha reservatório.

A acumulação de petróleo proveniente numa bacia sedimentar foi alvo de estudo inicialmente no final do século XIX com a criação da “Teoria Anticlinal”, proposta por T. Sterry Hunt em 1861. De acordo está teoria, o petróleo se desloca em ambiente saturado de água impulsionado por forças de flutuação, que agem verticalmente, e se acumula nas porções mais elevadas de anticlinais (Souto, 1994).

O petróleo pode fluir por várias centenas de quilômetros desde a rocha geradora. A física do fluxo de fluido dita que essa migração ocorre e forma focada, com uma pequena parte do leito carreador em uso. Assim, realizar medidas diretas dos condutores de migração secundário do óleo por perfuração ou análises geofísicas se torna inviável. Consequentemente, a geoquímica atua na análise da composição do óleo que chega ao reservatório para identificar possíveis mudanças químicas na fração do óleo e relacionar a sua produção à rocha geradora de origem.

Nas análises geoquímicas de óleos, principalmente naqueles muito evoluídos termicamente, nem sempre é possível estabelecer as correlações óleo/rocha ou óleo/óleo em função das modificações sofridas pelo óleo durante a fase de migração e/ou sua permanência no reservatório. A incorporação, por exemplo, de biomarcadores no processo de migração secundária altera a assinatura geoquímica destes óleos dificultando a correlação direta de parâmetros geoquímicos da rocha geradora com o óleo (Soares, 2005).

Tissot e Welte (1984), indicaram três aspectos relevantes no que diz respeito às

mudanças químicas composicionais entre o betume da rocha reservatório e o óleo do reservatório: a distribuição de hidrocarbonetos na zona de contato entre a gerador e reservatório; a composição bruta de óleos crus versus betume da rocha fonte e o fenômeno da correlação na rocha geradora de óleo.

Para Krooss et al. (2013) a explicação e interpretação da mudança composicional do petróleo e betume tem sido um dos maiores desafios estabelecidos para a geoquímica orgânica. Os três fatores que geralmente são considerados como responsáveis pela composição do petróleo na subsuperfície são:

1. Diferença genética, devido a influência de diferentes materiais presentes na geradora e diferente estágio de maturidade em combinação com processos de mistura durante a migração.
2. Alteração microbial ou termal na rocha reservatório, biodegradação em reservatórios com temperaturas acima de $70 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.
3. Efeitos fracionais durante a migração, uma consequência da migração de uma mistura mais ou menos homogênea de componentes de petróleo

Contudo, o estudo da composição do petróleo provavelmente nunca será completamente delimitado e finalizado, visto que, na maioria dos casos os fatores acima não podem ser diferenciados inequivocadamente.

No que diz respeito ao processo de mudança composicional dos hidrocarbonetos no processo de migração, a ideia de fracionamento do tipo cromatográfico é relativamente antiga e tem sido estudada desde o século passado (Krooss et al., 2013). D. T. Ray (1897) em um tratado sobre a origem dos estados petrolíferos da Pensilvânia enfatizou um trabalho experimental em que observou a facilidade em trocar a cor do óleo e torná-lo semelhante a cor dos óleos da Pensilvânia num processo em que saturou um calcário tal qual um calcário Trenton com os óleos característicos daquela amostra de rocha. Ademais, ressaltou a facilidade com que os compostos de enxofre e compostos insaturados podem ser removidos do petróleo pelo uso do cloreto de alumínio (Krooss et al., 2013).

Essa passagem é observado com um dos primeiros registros da ideia de geocromatografia. Um sistema que consiste em duas ou mais fases imiscíveis, das quais uma ou mais representa a fase estacionária e pelo menos uma delas a fase móvel que representa um ambiente geocromatográfico. Nos anos seguintes, o processo de separação ou perda de massa nesse tipo de processo geológico, ao qual será tratado

como “geocromatografia”, foi investigado, estudado e postulado por diversos autores. Variados termos foram usados neste contexto:

- Filtragem (Day 1987; Mileshina et al. 1959; Mileshina & Safanova 1963)
- Alterações de realocação por adsorção (Hodgson & Baker 1959)
- Cromatografia ascendente (Smith et al 1959)
- Cromatografia geológica (Nagy 1960)
- Cromatografia como um processo geológico natural (Ritchie 1966)
- Geocromatografia (Seifert & Moldowan 1981; Carlson & Chamberlin 1986)

De acordo Krooss et al (2013) o principal problema em torno do estudos do processo geocromatográfico se deu em torno de indentificar as condições de migração do fluido e de subsuperfície que resultaria nos efeitos do fracionamento do óleo semelhante aos obtidos em laboratório. Dessa forma, a pesquisa seguiu principalmente duas linhas:

1. Estudo de casos históricos: Coletando dados e informações de sistemas naturais a partir de poços em situações geológicas definidas (Seifert & Moldowan 1981; Leythaeuser et al. 1983, 1984; Macko & Quick 1986).
2. Abordagens experimentais (Roper et al. 1958; Safronova et al. 1972; Safronova 1981; Chakhmakhchev & Stepanova 1976; Chakhmakhchev et al. 1981, 1982, 1985; Carlson & Chamberlain 1986; Bonilla 1985; Bonilla & Engel 1986, 1988; Brothers 1989).

Krooss et al. (2013) classifica abaixo os tipos de interação de solutos e fase estacionária que causa a retenção e fracionamento no caso particular do processo geocromatográfico:

1. Adsorção cromatográfica, baseada na interação entre soluto e superfície sólida;
2. Partição cromatográfica, separação devido a partição de solutos entre a fase estacionária e móvel;
3. Cromatografia de troca iônica, envolvendo a troca de íons entre uma solução eletrolítica e uma fase estacionária funcionalizada;
4. Cromatografia por exclusão de tamanho, usando propriedades estéricas de solutos e fase estacionária para separação cromatográfica;

5. Cromatografia de interação hidrofóbica, aproveitando a interação hidrofóbica de solutos anfífilos especialmente com fases estacionárias designadas.

Roper et al. (1958) observaram que amostras com superfície parcialmente saturada com óleo, são suficientemente capazes de produzir os efeitos da cromatografia gás-líquido quando os efeitos da difusão longitudinal estão ausentes. Este efeito resultou em uma taxa de fluxo diferente para cada componente quando uma mistura de componentes foi eluída com uma substância parcialmente pura.

Chakhmakhchev & Stepanova (1976) estudaram a influência dos efeitos cromatográficos de adsorção na composição do óleo durante o processo de migração secundária e utilizaram uma modelagem experimental que mostrou que praticamente todas as frações de hidrocarbonetos e compostos heteroatômicos são adsorvidos com diferente intensidade em rochas secas ao ar e úmidas em diferente composição litológica.

Carlson & Chamberlain (1986) investigaram o quanto a presença de determinado biomarcador poderia auxiliar na definição das taxas de migração. Foi calculado a contribuição quantitativa dos recursos de Energia Livre de Adsorção (AFE) e assim as regras foram desenvolvidas para que fosse possível a predição dos dados cromatográficos relativos às taxas de migração para compostos biomarcadores relacionados.

Bonilla & Engel (1986) analisaram os efeitos da migração simulada em laboratório na distribuição cromatográfica e a estabilidade da composição do carbono isotópico constituintes de hidrocarbonetos de óleo cru e folhelhos ricos em matéria orgânica. Os resultados indicaram que uma redistribuição das frações de hidrocarbonetos alifáticos C_{15+} em favor do menor peso molecular ocorre com o aumento da distância de migração. Com aumento da distância de migração, os valores de $\delta^{13}C$ para as frações de hidrocarbonetos aromáticos permaneceram relativamente inalterados. Para os alifáticos e frações NSO, entretanto, foi observado uma leve depleção nos valores de C^{13} com o aumento da distância de migração. Esse fenômeno, em alguns casos, pode se tornar acentuado com o aumento da distância de migração e deve ser considerado nas correlações entre óleo-óleo e óleo-rocha. Em 1987, os resultados foram confirmados num outro estudo com o uso da Cromatografia Líquida de Alta Performance (HLPC).

Brothers et al. (1990) analisaram os efeitos do fluxo de fluido através do meio poroso na distribuição de compostos orgânicos presentes em óleo cru sintético.

Macko & Quick (1986) apresentaram os primeiros resultados na examinação de um núcleo contínuo de 100m da rocha geradora Kimmeridge do Mar do Norte. A variabilidade nos conteúdos de hidrocarbonetos, querogênio e COT, asfaltenos e seus

respectivos conteúdos de isótopo de carbono foram documentados.

3 Metodologia

Com o objetivo de simular a passagem de óleo no processo migratório e assim observar e analisar possível modificação composicional nas frações de hidrocarbonetos o procedimento foi realizado com as etapas abaixo.

3.1 Seleção das amostras

Foram selecionados um arenito e um carbonato para os experimentos de fluxo em meio poroso e uma amostra de petróleos proveniente da Bacia de Santos, para avaliar a influência das propriedades petrofísicas e a qualidade do óleo, respectivamente, na variabilidade composicional do óleo após o processo de geocromatografia.

3.2 Caracterização Petrofísica dos Plugs

Para a caracterização petrofísica, inicialmente mediu-se a altura e o diâmetro dos plugs, em triplicata, utilizando um paquímetro digital modelo Marathom 8 inch (200 mm). Em seguida, as amostras foram colocadas em estufa a uma temperatura de 60 °C durante 24 horas para garantir que as mesmas ficassem completamente secas para posterior medida de sua massa e análises petrofísicas. Para as análises de difração e fluorescência de raios-X utilizou-se plugs de 2 cm e plugs de 3 e 8 cm para as demais análises petrofísicas.

3.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises de FRX foram realizadas em um espectrômetro de FRX por energia dispersiva modelo S2 RANGER versão 4.1.0, com potência do tubo de Raios-X fixada em 3 W, tensão do tubo de 30 kV e corrente de 100 μ A, como objetivo identificar a

composição química elementar (representada na forma de óxidos) dos meios porosos onde foram simulados o fluxo de hidrocarbonetos, e assim estudar a interferência destes elementos no fracionamento do óleo durante o processo de geocromatografia.

3.4 Difração de Raios-X (DRX)

Para obtenção do difratograma por DRX, as amostras provenientes da fluorescência foram fragmentadas e trituradas com a ajuda de um almofariz até que assumissem a textura de pó. Em seguida foram peneiradas em uma peneira de 270 mesh e acondicionadas em um recipiente em forma de disco, o qual foi introduzido em um difratômetro modelo D2 PHASER, com os registros sendo realizados no intervalo de exposição 2θ de 0° a 90° , radiação de 30 kV e 10 mA, recepção igual a 0,10 mm, fendas de divergência de 1 o , modo varredura passo a passo de 0.02° e tempo de amostragem de 6 s por passo. O difratograma obtido para cada amostra e os respectivos picos foram comparados com valores preexistentes de cada fase mineral através do software EVA, realizando assim a identificação dos minerais presentes em cada subunidade. Para uma análise quantitativa dos minerais encontrados, aplicou-se o método Rietveld com utilização do software GSAS para realizar o refinamento dos dados e sua quantificação. Para alimentação do software GSAS utilizou-se informações cristalográficas dos minerais já reconhecidos através do software EVA e atualizadas pelo ICDD (International Center for Diffraction Data).

3.5 Determinação da Permeabilidade

Para determinação da permeabilidade a amostra, medida e pesada, foi colocada em uma célula de confinamento (core holder) acoplada a um permeâmetro a gás. A pressão correspondente a cada vazão foi registrada para medida da permeabilidade. Foi utilizado uma pressão de confinamento em torno de 1000 psi e o gás de injeção foi o N_2 . Foram efetuados registros com diversos pontos de vazão e pressão, para elaboração de uma planilha de dados, os quais foram aplicados na Lei de Darcy para fluxo linear para o cálculo da permeabilidade total.

3.6 Experimento de Geocromatografia

O procedimento consistiu em posicionar a amostra dentro de um viton no interior do Benchtop Relative Permeameter, um sistema acoplado que inclui uma bomba de fluido de injeção, dois acumuladores de garrafa (1), um core-holder (2), um sistema de medição de pressão (3) e um conjunto de provetas graduadas (4), todo o sistema está interligado com um computador com o software CYDAR, que é utilizado para controlar o experimento (Figura 1).

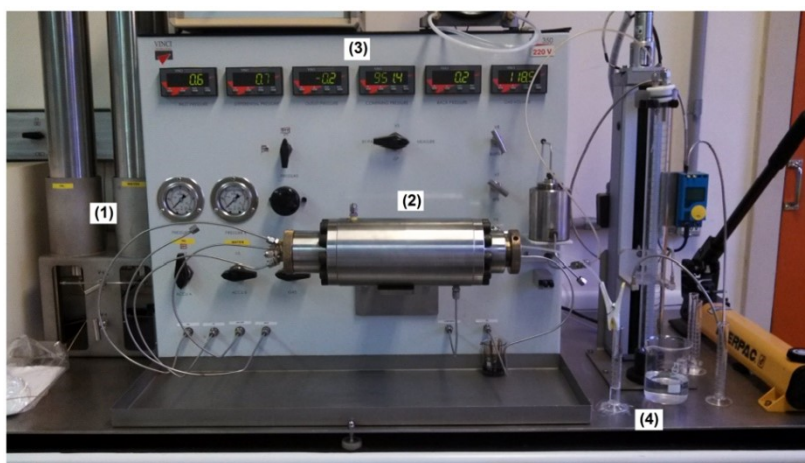


Figura 1: Sistema de injeção de óleo sob pressão utilizado na simulação de migração de óleo em meio poroso.

Depois que a amostra foi posicionada, preencheu-se dois cilindros do equipamento, um com água de formação sintética preparada para saturar a amostra, e o outro com óleo da Bacia de Santos. A primeira injeção feita no sistema foi com a água de formação proveniente do primeiro cilindro para “lavar” o testemunho e garantir a uniformidade do processo geocromatográfico. Ao finalizar a injeção de água, iniciou-se a injeção de óleo com uma vazão de 0,1 mL/min. Na extremidade contrária da injeção 2 mL do volume de óleo migrado foi coletado em provetas de 10 mL, até completar a injeção de cinco vezes o volume poroso do testemunho. Isto foi adotado para garantir que todos os caminhos migratórios possíveis fossem percorridos pelo óleo. Ao todo foram realizadas 7 coletas para posterior caracterização geoquímica molecular. A duração total do experimento para os dois plugs foi de aproximadamente 12 horas (em média 6 horas para cada plug). Uma planilha foi confeccionada contendo medidas de pressão diferencial e volume migrado em relação ao tempo. Foram feitos registros do exato momento onde ocorreu o breakthrough do óleo (momento onde a frente de óleo atravessa o testemunho por completo pela primeira vez), para efeito de comparação

com a literatura. A pressão de confinamento foi mantida em torno de 1000 psi e a vazão de injeção foi mantida constante em 0,1 mL/min.

3.7 Cromatografia líquida convencional

Os óleos obtidos do experimento de simulação de fluxo em meio poroso foram pesados e submetidos ao fracionamento em coluna cromatográfica de sílica gel 60 (230-400 mesh; Merck), previamente ativada em estufa a 120 °C durante 12 horas, utilizando n-hexano para obtenção dos hidrocarbonetos saturados (F1); n-hexano:diclorometano (8:2 v/v) para os hidrocarbonetos aromáticos (F2) e diclorometano:metanol (9:1 v/v) para os compostos polares (F3). Após evaporação do solvente, as frações obtidas foram pesadas para determinação das porcentagens de compostos saturados, aromáticos e polares e da porcentagem de recuperação total. Por fim, as frações foram transferidas quantitativamente para frascos de cor âmbar, devidamente etiquetados, utilizando-se n-hexano para a fração F1 e diclorometano para a fração F2 para posteriores análises por cromatografia gasosa.

3.8 Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chamas (CG-DIC)

Os óleos produzidos durante o experimento de simulação de fluxo em meio poroso foram injetados em cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chamas para obtenção do fingerprint e cálculo de alguns parâmetros geoquímico moleculares. As análises por CG-DIC foram realizadas em um cromatógrafo em fase gasosa Agilent 6890N, com o detector do tipo ionização em chama com ar sintético, H₂ e N₂ como gases de chama, e com uma coluna capilar de sílica fundida HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm). A programação de temperatura do forno foi de 40 °C a 320 °C (2,5 °C/min) e mantido em isoterma a 320 °C por 18 min. A temperatura do injetor foi de 280 °C e do detector de 340 °C. O gás de arraste utilizado foi o hélio, com injeção sem divisão de fluxo. Foi injetado aproximadamente 10 mg do óleo total de cada uma das amostras diluídas em diclorometano na concentração de 0,02 mg/µL.

3.9 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)

As frações de hidrocarbonetos saturados (F1) e aromáticos (F2) foram analisadas em um cromatógrafo a gás Agilent 6890N acoplado a um espectrômetro de massas Agilent 5973, utilizando coluna capilar de sílica fundida DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). As condições de análise foram: i) análise de hidrocarbonetos saturados: programação de temperatura do forno de 200 °C a 320 °C, numa taxa de aquecimento de 22 °C/min, mantendo-se a isoterma à 320 °C por 25 minutos. A temperatura do injetor foi de 320 °C; ii) análise de hidrocarbonetos aromáticos: programação de temperatura de 12 °C/min a 110 °C, posteriormente, 320 °C por 3 minutos. A temperatura do injetor foi de 320 °C, tendo He como gás de arraste para ambas as análises e ionização por impacto de elétrons (70 eV). As amostras foram analisadas utilizando modo fullscan e monitoramento seletivo dos íons (Selected Ion Monitoring - SIM). Os picos detectados nos cromatogramas para as amostras de interesse foram integrados e as razões entre suas áreas foram usadas para cálculo dos parâmetros geoquímicos moleculares.

