

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:
PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE**

JEFERSON CAVALCANTE ALVES

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE AMOSTRAS DE PETRÓLEO
PROVENIENTES DA BACIA POTIGUAR, BRASIL**

Salvador
2016

JEFERSON CAVALCANTE ALVES

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE AMOSTRAS DE PETRÓLEO
PROVENIENTES DA BACIA POTIGUAR, BRASIL**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo

Coorientadora: Profa. Dra. Eliane Soares de Souza

Salvador
2016

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca do Instituto de Geociências - UFBA

CUTTER

Alves Cavalcante, Jeferson

Caracterização geoquímica de amostras de petróleo
proveniente da Bacia Potiguar, Brasil / Jeferson Cavalcante Alves -
Salvador, 2016.

72 f. : il. Color.

Orientador: Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo

Co-orientador: Profa. Dra. Eliane Soares de Souza.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Geociências, 2016.

1. Bacia Potiguar. 2. Biomarcadores. 3. Paleoambiente
deposicional. I. Araujo, Rennan Geovanny Oliveira. II. Souza,
Eliane Soares III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de
Geociências. IV. Título.

CDU:

**Caracterização Geoquímica de Amostras de Petróleo Provenientes
da Bacia Potiguar**
por

Jeferson Cavalcante Alves

(Bacharel em Química – Universidade Federal de Sergipe - 2014 - São Cristóvão - SE)

Orientador: **Prof. Dr. Rennan Geovany Oliveira Araujo**
Coorientadora: **Eliane Soares de Souza**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Submetida em satisfação parcial dos requisitos do grau de

MESTRE EM GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO E AMBIENTAL

À Câmara de Ensino de Pós-Graduação e Pesquisa da Universidade Federal da Bahia

APROVAÇÃO

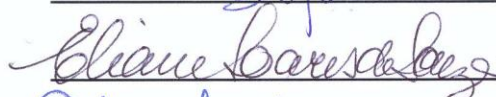
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Rennan Geovany Oliveira Araujo (UFBA)




Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva (UFRN)



Profa. Dra. Eliane Soares de Souza (UENF)



Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz (UFBA)



Prof. Dr. José Roberto Cerqueira

Data da Defesa Pública: 12/04/2016

SALVADOR-BAHIA
Abril/2016

*“Glória e honra a Ti
Cordeiro Santo, Cordeiro Santo
Todo o domínio a Ti
Deus Poderoso, Deus Poderoso”.*

(NIVEA SOARES)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado o dom da vida e pelas oportunidades que Ele tem me concedido como a realização deste trabalho.

À minha esposa por toda confiança depositada em mim, sempre me dando forças para que eu pudesse chegar até aqui.

À minha família: mãe, vó, irmão (a) sogro (a) cunhada (o), primos (as), tios (as) pela compreensão, apoio nos momentos que mais precisei, dedico este trabalho para vocês.

Aos amigos Amanda e Lucas pelas orações, apoio, por tudo!!

Ao Professor Rennan por ter confiado em mim o desenvolvimento desta dissertação, pela sua atenção, apoio, dedicação, pelo orientador pai, amigo que é você. Você é muito ESPECIAL.

À Professora Eliane (coorientadora) pelas conversas para tirar dúvidas e pelas correções sugeridas para o trabalho.

A todos que fazem a família “*Doctor’s House*” (Felipo, Oseas, Silvânio, Sidnei, Samir e João), pelo companheirismo, apoio, meu muito obrigado!!

À Dra Sarah Adriana Rocha Soares, por ter me dado todo apoio nos diversos momentos que precisei durante a execução deste trabalho. Deus te recompense em tudo!

À Dra Claudia Yolanda por sempre estar disposta em tirar as minhas dúvidas. Pelas nossas conversas.

Ao Professor Cerqueira pela sua disposição em sentar comigo para me ajudar em uma parte do meu trabalho, pela orientação e ensinamentos.

Aos professores do POSPETRO, pelos ensinamentos transmitidos.

Ao corpo técnico do LEPETRO, por todas as análises realizadas.

Aos colegas de turma Rocio, Liliane, Joiciane, Camila, Lorena, Cinthia Reial pela amizade!

À Naná, Secretária do POSPETRO, pela sua atenção em todos os momentos.

À Professora Maria Goreti e ao Dr. Alexandre de Jesus, do Laboratório de Análises de Traços, do Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelas análises realizadas para determinação de Ni e V.

Ao Professor Jefferson Mortatti, em nome do Laboratório de Isótopos Estáveis, do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, da Universidade de São Paulo (USP), pelas análises realizadas.

Ao Grupo BG pelo apoio financeiro (hoje adquirida pela *Royal Dutch Shell plc*).

A todas as pessoas que de uma maneira, direta ou indireta, fizeram parte da conclusão deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho é parte do subprojeto “Análises geoquímicas de amostras de petróleo de bacias sedimentares do nordeste brasileiro”, inserido no projeto “Programa de Formação do Centro de Excelência em Geoquímica do Petróleo do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia – GEOQPETROL”. Óleos provenientes da Bacia Potiguar foram caracterizados através de parâmetros geoquímicos para correlacioná-los às suas prováveis rochas geradoras. As amostras foram submetidas a análises de cromatografia gasosa, cromatografia líquida, e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM). Posteriormente, foi realizado o fracionamento das amostras de óleo para avaliar sua composição em termos de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas e asfaltenos (NSO), utilizando a cromatografia em fase líquida. Os valores da fração saturada variaram entre 49,8 e 74,4%. A fração aromática obteve valores entre 14,3 e 28,9%. E finalmente, para os compostos NSO os valores se encontram entre 13,8 e 21,3%. Após a separação, os compostos biomarcadores saturados do petróleo foram analisados por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), para calcular as principais razões diagnósticas de maturidade termal e do tipo do paleoambiente deposicional. As determinações das concentrações de níquel e vanádio nas amostras ocorreram por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com atomização eletrotérmica com forno de grafite (HR CS SS-GF-AAS). Nas amostras de óleos cru foram realizadas análises de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$). Após as análises químicas, foi possível calcular os parâmetros geoquímicos que forneceram informações sobre o tipo do paleoambiente deposicional, no qual foi depositada a matéria orgânica que deu origem a cada amostra de óleo e o nível de maturação térmica alcançado pelas rochas geradoras que compõem a Bacia Potiguar, foram avaliadas também as relações entre os isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e entre as concentrações níquel e vanádio presentes nas amostras de petróleos. Houve a separação das amostras em dois grupos. O grupo 1, formado pelas amostras P1, P2, P5 e P8, deve ter como origem uma rocha geradora depositada em ambiente marinho hipersalino e o grupo 2 formado pelas amostras P3, P4, P6 e P7, teve como origem uma rocha geradora com características de ambiente lacustre de água doce.

Palavras chave: Petróleo, Bacia Potiguar, Biomarcadores, Paleoambiente deposicional

ABSTRACT

This work is part of the subproject "Geochemical analyzes of oil samples of sedimentary basins in northeastern Brazil", part of the project "Training Program Center of Excellence in Geochemistry of Petroleum Geosciences Institute of the Federal University of Bahia - GEOQPETROL". Oils from the Potiguar Basin were characterized by geochemical parameters to correlate them to their probable source rocks. The samples were subjected to gas chromatography analysis, liquid chromatography and coupled to the gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). Subsequently, it was performed the fractioning of oil samples to assess their composition in terms of saturated hydrocarbons, aromatics and resins and asphaltenes (NSO) using liquid chromatography. The saturated fraction ranged between 49.8 and 74.4%. The aromatic fraction obtained values between 14.3 and 28.9%. And finally, for the compounds NSO values are between 13.8 and 21.3%. After separation, the oil saturated compounds biomarkers were analyzed by gas phase chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS), to calculate the main diagnostic reasons of thermal maturity and type depositional palaeoenvironment. The determination of nickel and vanadium concentrations in the samples occurred by atomic absorption spectrometry of high resolution with electrothermal atomization graphite furnace (HR CS SS-GF-AAS). Samples of crude oils were carried out analysis of stable carbon isotopes ($\delta^{13}C$). After chemical analysis, it was possible to calculate the geochemical parameters that provide information about the type of depositional paleoenvironment, which was deposited organic matter that gave rise to each oil sample and the thermal maturity level achieved by the source rocks that make up the Basin RN, were also evaluated relationship between stable carbon isotopes ($\delta^{13}C$) and between nickel and vanadium concentrations present in the oil samples. There was a separation of the samples into two groups. Group 1 was formed by P1 samples, P2, P5 and P8, should have as its origin a generating rock deposited in a marine environment hypersaline and group 2 formed by P3 samples, P4, P6 and P7, originated from one source rock with features freshwater lacustrine environment.

Keywords: Oil, Potiguar Basin, Biomarkers, depositional paleoenvironment

LISTA DE SIGLAS

API: Instituto Americano de Petróleo (do inglês *American Petroleum Institute*).

CG-DIC: Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama

CG-EM: Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas

CRM: Material certificado de referência

DIA: Diasteranos

FAAS: Espectrometria de absorção atômica com chama

GAM/HOP: Razão Gamacerano/Hopano

GF AAS: Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica com forno grafite

HOP/EST: Razão Hopano/Esterano

HR CS - SS - GF AAS: Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização eletrotérmica em forno de grafite

ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

LEPETRO: Laboratório de Estudos de Petróleo/Instituto de Geociências/Universidade Federal da Bahia

m/z: Razão entre a massa do fragmento e a sua respectiva carga

MSI: Monitoramento seletivo de íon

NIST: National Institute of Standards and Technology,

NSO: Composto contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio.

NUPPRAR: Núcleo de Processamento Primário e Reúso de Água Produzida e Resíduo

Pr/Fi: Razão Pristano/Fitano

TET24: Terpanos tetracíclicos

Tm: (17 α (H) - 22, 29, 30-trisnorhopano)

TPP: Tetracíclicos poliprenóides

Ts: (18 α (H) - 22, 29, 30- trisnorneohopano)

UCM: *unresolved complex mixture*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
1.1	GEOLOGIA DA BACIA POTIGUAR E SISTEMAS PETROLIFEROS.....	14
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	OBJETIVO GERAL.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICO.....	20
3	CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE AMOSTRAS DE PETRÓLEO PROVENIENTES DA BACIA POTIGUAR, BRASIL	21
3.1	INTRODUÇÃO	22
3.2	ÁREA DE ESTUDO	23
3.3	MATERIAIS E METODOS	24
3.3.1	Determinação do <i>whole-oil</i> das amostrass de pretóleo em estudo.....	24
3.3.2	Determinação da composição dos óleos em termos de compostos saturados, aromáticos e polares por cromatografia líquida em coluna aberta.....	25
3.3.3	Determinação de compostos biomarcadores por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.....	25
3.3.4	Determinação de Ni e V em Petróleo.....	26
3.3.5	Determinação das razões entre isótopos de carbono das amostras de petróleo....	28
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
3.4.1	Caracterização dos óleos por cromatografia em fase gasosa acoplada a detector de ionização de chama.....	28
3.4.2	Razão Pristano/Fitano (P/F).....	30
3.4.3	Razão P/n-C₁₇ e F/n-C₁₈ para avaliar o nível de biodegradação dos oito óleos analisados.....	31
3.4.4	Determinação da composição dos óleos em termos de compostos saturados, aromáticos e polares por cromatografia líquida em coluna aberta.....	31
3.4.5	Determinação de compostos biomarcadores por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.....	34
3.4.6	Determinação de terpanos.....	34
3.4.7	Determinação de esteranos.....	35
3.4.8	Determinação dos poliprenóides tetracíclicos.....	36

3.5	Parâmetros utilizados para inferir o paleoambiente deposicional das rochas geradoras dos óleos.....	38
3.6	Parâmetros para avaliação da maturidade termal das rochas geradoras.....	43
4	CONCLUSÃO.....	45
	REFERÊNCIAS.....	47
	APÊNDICES A.....	51
	APÊNDICES B.....	55
	APÊNDICES C.....	60
	APÊNDICES D.....	65
	APÊNDICES E.....	70

1 INTRODUÇÃO

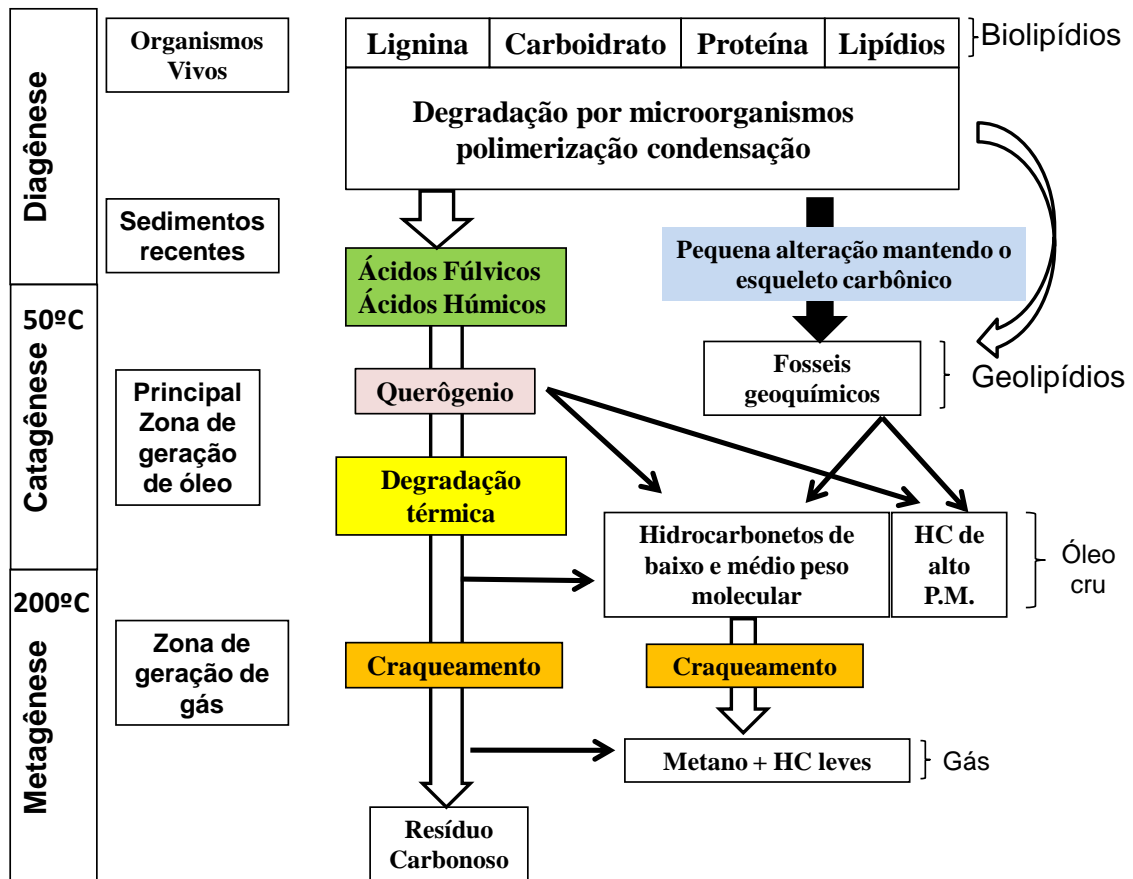
O petróleo é uma mistura complexa de milhares de compostos orgânicos. Ele é gerado a partir de materiais orgânicos através de uma variedade de transformações físicas e químicas sob condições geológicas durante um longo período de tempo (WANG; FINGAS, 2003).

É composto principalmente por carbono e hidrogênio, que constitui uma grande variedade de hidrocarbonetos saturados como os n-alcenos, isoalcenos, cicloalcenos, policicloalcenos, hidrocarbonetos aromáticos, e os não hidrocarbonetos (resinas e asfaltenos) que são macromoléculas que têm em suas estruturas moleculares nitrogênio, enxofre e oxigênio (NSO). No petróleo, os elementos metálicos estão presentes em quantidades traço, sendo o níquel (Ni) e o vanádio (V) em concentrações predominantes, em relação ao ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu), manganês (Mn), chumbo (Pb), entre outros metais, em concentrações menores. Dentre as biomoléculas que compõem o petróleo, os lipídios são os que apresentam um maior grau de semelhança composicional química com o petróleo (WANG; FINGAS 2003; LIBES, 2009; GARCIA et al., 2011).

A transformação físico-química da matéria orgânica durante a história geológica das bacias sedimentares não pode ser considerada como um processo isolado. Essas transformações são controladas por alguns fatores: atividade biológica numa fase precoce, temperatura e pressão (TISSOT; WELT, 1984).

A maturação é o processo pelo qual as biomoléculas são convertidas em petróleo. Isto ocorre ao longo de milhões de anos, onde a matéria orgânica passa por três estágios de evolução denominados de diagênese, catagênese e metagênese, como mostra a Figura 1. Durante este processo os compostos orgânicos originais são transformados em uma mistura mais complexa de hidrocarbonetos e asfaltos.

Figura 1 - Estágios de evolução da matéria orgânica para formação de petróleo e gás



Fonte: Modificado de TISSOT; WELTE, (1984).

Em geoquímica orgânica, a diagenese é o termo definido para as reações químicas, físicas e biológicas que ocorrem após o soterramento da matéria orgânica, a temperaturas inferiores a 50 °C. No processo da diagenese, à medida que a profundidade do soterramento aumenta o sedimento vai sofrendo compactação, fazendo com que o teor de água diminua e a temperatura aumente. Com esta elevação, se restringe cada vez mais a atividade biológica, porém, a energia térmica torna-se suficiente para quebrar as ligações químicas do querogênio (KILLOPS; KILLOPS, 2005). Cerca de 10 a 20% do petróleo são compostos por hidrocarbonetos, que são sintetizados por organismos ou produzidos a partir de matéria orgânica biogênica durante a diagenese. O restante é formado por meio da catagênese, metagênese e da matéria orgânica residual biogênica (LIBES, 2009). A fronteira entre a diagenese e a catagênese, muitas das vezes é correlacionada com o início da geração de óleo (KILLOPS; KILLOPS, 2005).

Ao final dessa etapa, a biomassa de origem sedimentar se transforma em querogênio, constituinte orgânico das rochas sedimentares, insolúvel em solventes orgânicos (TISSOT;

WELTE, 1984). Algumas classes de compostos não são substancialmente alteradas durante a diagênese e, assim, serve como fósseis geoquímicos. Os biomarcadores são gerados durante este processo da diagênese. Estes incluem o produto da degradação da clorofila denominados pristano e fitano, e os hopanos e esteranos (LIBES, 2009).

Na etapa da catagênese, a matéria orgânica sofre alterações térmicas com o soterramento gradativo, o qual aumenta a temperatura, ocorrendo à geração do petróleo em uma faixa de temperatura entre 50 e 150 °C e uma pressão de 300 a 1500 bar, que corresponde a fase principal da “janela de geração do óleo”, ou seja, a fase madura da matéria orgânica (TISSOT; WELTE, 1984; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Nesse estágio, o querogênio gera principalmente hidrocarbonetos líquidos (TISSOT; WELTE, 1984). Com o progressivo soterramento, ligações químicas entre carbono-carbono (C-C) vão sendo rompidas, gerando compostos de menores massas moleculares.

A última fase da evolução da matéria orgânica é a metagênese. Nesse estágio a matéria orgânica está exposta a temperaturas superiores a 200 °C, e atinge valores de pressão elevada (TISSOT; WELTE, 1984). No processo da metagênese há formação principalmente do gás metano, conhecida também como a zona de gás seco. Enquanto que a maiores profundidades, as rochas sofrem à influência do magma e dos efeitos hidrotermais, sendo produzido metano, como também favorecendo a conversão do carbono orgânico em CO₂ e grafite (KILLOPS; KILLOPS, 2005; LIBES, 2009). Nessa etapa, a concentração dos biomarcadores diminui drasticamente ou é totalmente destruída, devido à sua instabilidade sob essas condições (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Os biomarcadores geoquímicos, também conhecidos como marcadores moleculares ou fósseis geoquímicos, são moléculas orgânicas complexas e estáveis, que conservam em suas estruturas básicas partes de suas moléculas precursoras e estão presentes nos petróleos em micrograma por grama ($\mu\text{g g}^{-1}$), e podem ser determinadas, identificadas e quantificadas (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; REYES et al, 2014). O estudo geoquímico molecular das frações do petróleo, baseado na determinação de biomarcadores, auxiliando na identificação e avaliação das rochas geradoras, no melhor entendimento sobre os processos que envolvem sua deposição, formação e preservação da matéria orgânica, além da geração e migração do óleo, visando orientar a exploração para áreas mais favoráveis à existência de acumulações comerciais de óleo e gás. É possível também, por meio da determinação de biomarcadores, estudar e avaliar os processos secundários que ocorrem após o óleo ter sido acumulado no reservatório (COSTA et al., 2013).

Esses compostos estão divididos em acíclicos e cíclicos, dentre os acíclicos encontram-se o pristano e o fitano. A outra classe de compostos biomarcadores do petróleo é formada por compostos cíclicos, os terpanos e esteranos, que pertencem à família dos terpenóides, que são os biomarcadores cíclicos mais comuns encontrados nas amostras de petróleo e nas rochas geradoras de petróleo (TISSOT; WELT, 1984).

Outros componentes que constituem o petróleo, e fornece informações valiosas sobre a condição redox do paleoambiente, é formada pelos elementos metálicos que ocorrem naturalmente no petróleo como complexos organometálicos e se encontram nas frações mais pesadas do petróleo, conhecida como “asfaltenos” (DUYCK et al., 2002; SOUZA et al., 2006).

Os complexos organometálicos são originados a partir da degradação da clorofila contida na matéria orgânica, que foi convertida em petróleo, em porfirina. A clorofila possui o metal magnésio quelado em sua estrutura orgânica porfirínica. Entretanto, durante os estágios de transformação da matéria orgânica em petróleo, o magnésio é substituído por metais como níquel e vanádio, dependendo das condições do paleoambiente deposicional (KILLOPS; KILLOPS, 1993; DITTERT et al., 2009). Os elementos químicos níquel e vanádio, associados às estruturas porfirínicas no petróleo, são considerados metais traço, pois são encontrados a baixas concentrações, normalmente micrograma de metal por grama de óleo (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; QUADROS et al., 2010).

Esses complexos de porfirina são importantes marcadores geoquímicos, pois a medida da concentração relativa, isto é, da razão entre níquel/vanádio no óleo, é de significativa importância na determinação do tipo de paleoambiente deposicional no qual foi depositada a matéria orgânica que deu origem ao petróleo. Essa razão pode ser usada para correlacionar óleo-rocha geradora, ou óleo-óleo (AKINLUA; TORTO; AJAYI, 2007; CHIRINOS, 2013). As porfirinas de níquel predominam em óleos provenientes de rochas geradoras depositadas em paleoambientes mais óxidos. Entretanto, em condições redutoras ocorre à proliferação de bactérias redutoras de sulfato, o que leva a formação de sulfeto de hidrogênio e posteriormente à precipitação de sulfeto de níquel, favorecendo à complexação do íon vanadil (VO^{2+}) livre com a porfirina. Portanto, óleos provenientes de rochas geradoras depositadas em ambientes sub-óxicos apresentarão valores baixos para a razão $\text{V} / (\text{V} + \text{Ni})$, quando comparados com aqueles medidos em óleos cuja origem remete à deposição de matéria orgânica em ambiente redutor (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Para determinação desses elementos metálicos no petróleo, existem várias técnicas analíticas disponíveis, tais como: a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica com forno de grafite (GF AAS), e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica analítica adequada para determinação de vários elementos, em especial os mais refratários em concentração. Uma das principais limitações enfrentados por essa técnica na determinação de níquel e vanádio presentes no petróleo está relacionada ao alto teor de matéria orgânica, que pode levar à extinção do plasma durante a introdução da amostra (SOUZA et al., 2006).

Entretanto, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica com forno de grafite (GF AAS) consegue detectar concentrações 100 vezes menores do que o limite mínimo atingido pela análise por ICP OES, além da introdução desta amostra e determinação de Ni e V após aplicação de um programa de temperatura.

A técnica GF AAS é mais precisa e exata para a medida de concentração dos metais do petróleo, devido à introdução de pequenas quantidades da amostra em tubo de grafite e à aplicação de um programa de temperatura que permite eliminar a interferência da matriz orgânica na determinação dos elementos metálicos (DUYCK et al., 2002; AKINLUA; TORTO; AJAYI, 2006; SOUZA et al., 2006; AMORIM et al., 2007). O uso da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização eletrotérmica em forno de grafite (HR-CS GF AAS) vem contribuindo de forma significativa para a análise de amostras complexas, principalmente através da análise direta da amostra, como petróleo cru, para determinação de Ni e V (DITBERT et al., 2009; QUADROS et al., 2010).

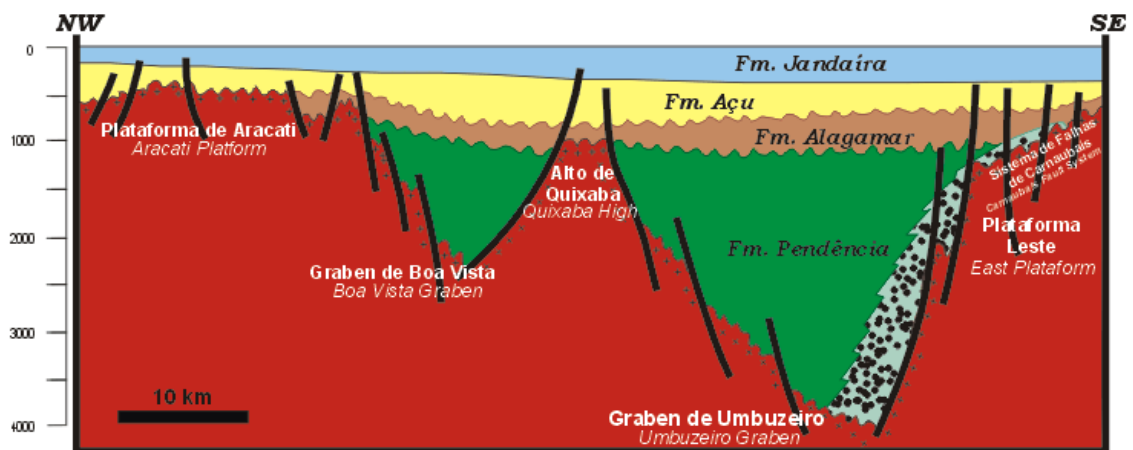
1.1 GEOLOGIA DA BACIA POTIGUAR E SISTEMAS PETROLÍFEROS

A formação da Bacia Potiguar relaciona-se ao processo de estiramento crustal que resultou no rompimento do supercontinente Gondwana e que culminou com a separação entre as placas Sul-Americana e Africana e a formação do Oceano Atlântico (BERTANI; COSTA; MATOS, 1990). O preenchimento da bacia desenvolveu-se de acordo com cada uma das diferentes fases de sua evolução tectônica: fase rifte, fase pós-rifte e drifte nas quais são reconhecidas características de paleoambientes deposicionais continental, transicional e

marinho (GOMES; FERNADES, 1995), conforme ilustrado na carta estratigráfica da bacia (Figura 2, próxima página).

O estágio rifte, ou Supersequência Rifte, é representado pelos depósitos nos grabens de folhelhos lacustres, sedimentos flúvio-deltaicos e fandeltáicos da Formação Pendência e da Formação Pescada, sendo este último registro sedimentar restrito à porção submersa da bacia. O pacote rifte limita-se ao graben central e as movimentações tectônicas são observadas através das falhas na direção aproximada E-W, cortando e deslocando os lineamentos e altos internos orientados na direção SW-NE, conforme pode ser observado na seção esquemática da parte terrestre da bacia, mostrada na Figura 3 (MILANE et al., 2000).

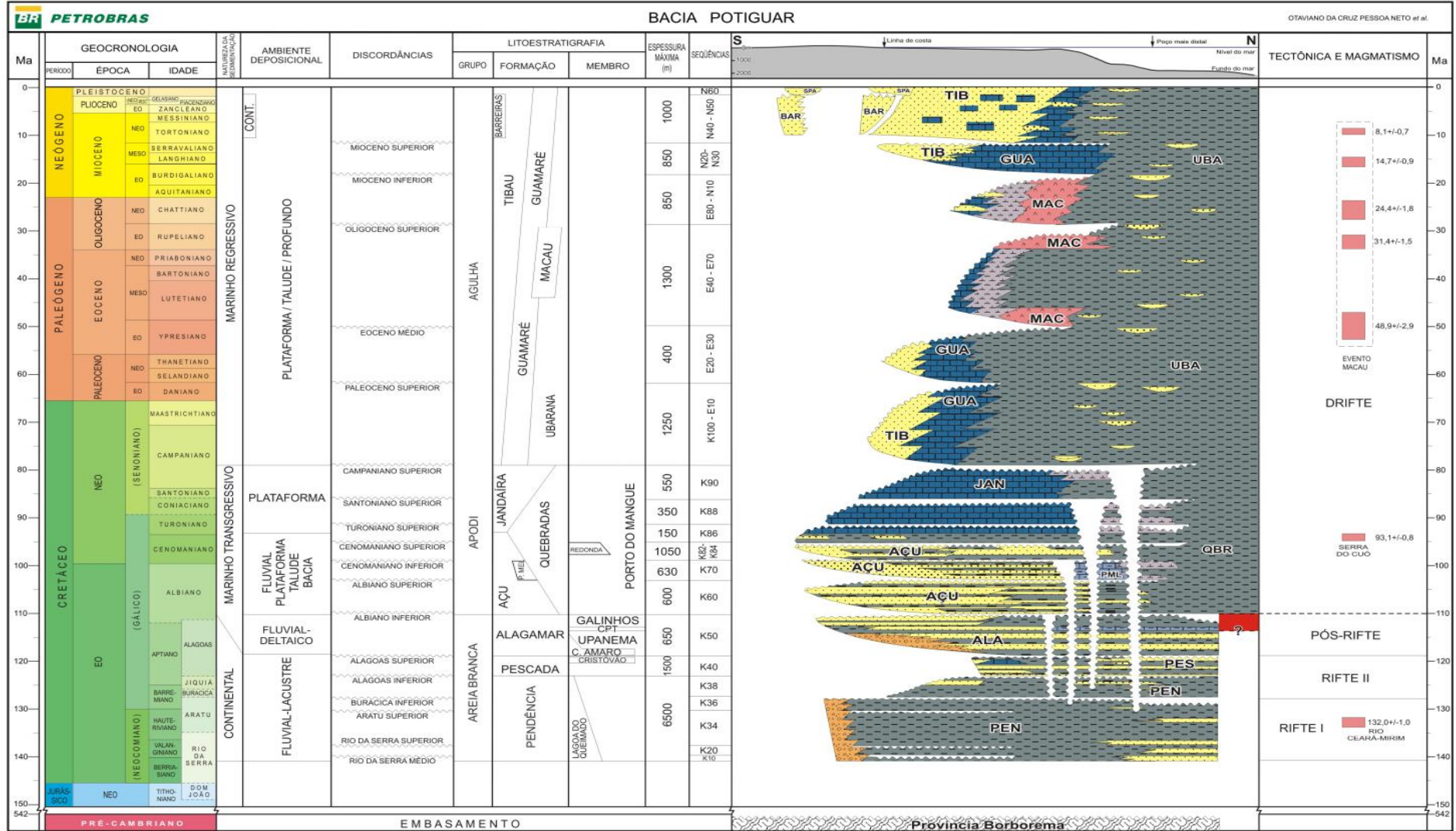
Figura 3 - Seção geológica esquemática da Bacia Potiguar (terra)



Fonte: ANP, 2002.

O estágio pós-rifte, ou Supersequência Pós-Rifte, é caracterizado por um regime tectônico de relativa quietude e pela passagem gradativa de sistemas deposicionais continentais para marinhos. O registro sedimentar compreende os sedimentos transicionais da Formação Alagamar. Essa sequência é constituída por sedimentos fandeltáicos e flúvio-deltaicos (Membros Canto do Amaro e Upanema) e por folhelhos transicionais (Membros Galinhos).

Figura 2 - Carta estratigráfica da Bacia Potiguar



Fonte: PESSOA NETO et al., 2007

Nessa sequência ocorre um evento de máxima transgressão, com os primeiros registros de ingresso do mar sobre o continente, levando à deposição de folhelhos negros, margas e calcilitos com ampla distribuição pela bacia, chamada de Camada Ponta do Tubarão (MILANE et al., 2000; PESSOA NETO et al., 2007). O estágio drifte é caracterizado por uma sequência flúvio-marinha (Formações Açú e Quebradas) recoberta por uma sequência clástica e carbonática (Formação Ponta do Mel). A transgressão máxima é caracterizada pela deposição de folhelhos seguida pela implantação de uma plataforma carbonática (Formação Jandaíra). As sequências marinhas regressivas correspondem a sistemas mistos e são representados pelos sedimentos das Formações Barreirinhas, Tibau, Guamaré e Ubarana (MILANE et al., 2000; PESSOA NETO et al., 2007).

De acordo com Magoon; Dow (1994), Sistema Petrolífero é definido como um sistema natural que compreende os elementos geológicos essenciais, isto é, rocha geradora, rocha reservatório, rocha selante e o soterramento, e ainda, todos os processos relacionados à geração, formação de trapas e caminhos de migração necessários a uma acumulação de petróleo.

Na porção terrestre da Bacia Potiguar há três sistemas petrolíferos comprovados: Pendência-Pendência, Pendência-Alagamar e Alagamar-Açú. A geração de petróleo ocorrem a partir de folhelhos lacustres da Formação Pendência e de folhelhos marinho-evaporíticos, margas e folhelhos lacustres da Formação Alagamar (Membros Camadas, Ponta de Tubarão, Galinhos e Upanema). As rochas reservatórios correspondem aos arenitos presentes nas Formações Pendência, Alagamar e Açú, com destaque para essa última como a mais importante, uma vez que concentra cerca de 70% das reservas de óleo e gás da bacia (GUSHIKEN; SIQUEIRA, 2008).

As rochas geradoras da Formação Pendência ocorrem em toda a bacia e podem atingir 1.500 metros de espessura na sua porção emersa. São constituídas por folhelhos negros ricos em matéria orgânica, com teores de carbono orgânico total (COT) entre 2% e 4% e contendo querogênios dos tipos I e II, os quais foram depositados em ambiente lacustres de água doce. O potencial de geração de hidrocarbonetos (S₂) é de até 35mg HC/g de rocha e os Índices de Hidrogênio (IH) variam de 100 a 700mg HC/g COT. Dados geoquímicos sobre a avaliação da maturidade termal do querogênio contido na Formação Pendência indicam que esta formação foi submetida a condições de temperatura ótimas para geração de petróleo (TRINDADE, 1993).

Rochas geradoras também são encontradas na Formação Alagamar, principalmente na unidade de origem lacustre do Membro Upanema, e nos sedimentos marinho-evaporíticos da Camada Ponta do Tubarão, e nos sedimentos depositados em ambiente marinho restrito do Membro Galinhos (TRINDADE, 1993, BEHAR et al., 2006; MORELATTO; FABIANOVICZ, 2015).

A Formação Alagamar recobre a Supersequência Rife e representa o estágio transicional de continental para marinho da evolução da bacia. A unidade lacustre consiste de folhelhos cinza escuro a preto com teores de carbono orgânico de 4%, valor de potencial de geração de hidrocarbonetos (S₂) de 35 mg HC/g de rocha, querogênio predominante dos tipos I e II e Índice de Hidrogênio (IH) variando de 100 a 700 mg HC/g COT. As unidades Camada Ponta do Tubarão e Galinhos são constituídas por folhelhos negros e margas que apresentam teores de COT em torno de 6%, S₂ com 40 mg HC/g de rocha e valores de IH maiores que 500 mg HC/g COT. Os hidrocarbonetos gerados pela Formação Alagamar apresentam diferentes graus de evolução térmica e estudos geoquímicos demonstraram que as unidades geradoras dessa formação encontram-se imaturas na parte terrestre. Entretanto, na porção marinha essa formação apresenta elevada maturidade termal (TRINDADE, 1993; MILANI et al., 2000; MORELLATO; FABIANOVICZ, 2015).

Os principais reservatórios da bacia são constituídos por arenitos flúvio-deltaicos e turbidíticos da Formação Pendência (Campos de Sanhaçu, Riacho da Forquilha, Livramento, Lorena, Serraria, Upanema e Poço Xavier), por arenitos deltaicos da Formação Alagamar (Campos de Araçari, Pintassilgo, Ponta do mel, Acauã, Sabiá, Sabiá bico-de-osso e Fazenda Pocinho) e por arenitos flúvio-eólicos da Formação Açú (Campos de Canto do Amaro, Mossoró, Pajeú, Salina Cristal, Macau, Cardeal, Colibri, Estreito, Alto do Rodrigues e Guamaré). Na Formação Pendência o selo é constituído por folhelhos estratigraficamente associados aos reservatórios e nas Formações Açú e Alagamar o selo é proporcionado por níveis pelíticos (ANJOS et al., 1990; MORELATTO; FABIANOVICZ, 2015).

Os processos de migração que ocorreram na Bacia Potiguar foram favorecidos pela localização dos sedimentos da Formação Pendência, encaixados nos grabens e controlados por extensos e profundos falhamentos, os quais indicam que a migração do petróleo ocorreu principalmente no sentido vertical em direção aos altos estruturais regionais delimitados durante o refeitamento da bacia (Figura 3). Os óleos gerados na plataforma continental migraram lateralmente em direção à porção terrestre da bacia seguindo os alinhamentos estruturais pré-existent na bacia (SANTOS NETO; MELLO; RODRIGUES, 1990).

Neste contexto, diante das características da Bacia Potiguar em apresentar diferentes tipos de rochas geradoras e conseqüentemente óleos com diferentes características, o presente trabalho tem como finalidade a caracterização geoquímica de amostras de petróleo provenientes dessa bacia, para correlacioná-los às suas respectivas rochas geradoras. Sendo que, neste trabalho, serão usados métodos cromatográficos e a HR-CS SS-GF AAS para determinar os compostos orgânicos e a concentração de Ni e V presente nas amostras de petróleo, respectivamente, para ajudar na elucidação das origens das amostras de petróleo.

Sendo assim, a presente dissertação de mestrado está dividida em quatro tópicos, sendo que parte desses será apresentado em forma de um artigo científico para futura publicação em uma revista indexada do estrato B1 ou superior do Qualis da Coordenação de Afeiçãoamento de Pessoas do Ensino Superior (CAPES), conforme regimento interno do POSPETRO

No capítulo 1, será abordado toda a parte introdutória do trabalho, justificando a importância de ter estudado o tema abordado por esta dissertação. No segundo capítulo, estão presentes os objetivos gerais e específicos que foram cumpridos no decorrer desta dissertação. O capítulo 3 apresenta uma proposta de artigo científico intitulado “Caracterização geoquímica de amostras de petróleo provenientes da Bacia Potiguar, Brasil”. Por fim, o capítulo 4 apresenta as conclusões e as considerações finais de forma resumida.

Em Apêndice são apresentados cromatogramas, tabelas e análises estatísticas que complementam as discussões do capítulo 3.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi caracterizar amostras de petróleo através de parâmetros geoquímicos e correlacioná-los às suas respectivas rochas geradoras, da Bacia Potiguar.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ✓ Caracterizar as amostras de petróleos em função do nível de biodegradação, utilizando os *fingerprints* obtidos por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama;
- ✓ definir o tipo de paleoambiente deposicional no qual foi depositada a matéria orgânica que deu origem a cada tipo de óleo, e o nível de maturidade termal alcançada por essa matéria orgânica, utilizando razões de compostos biomarcadores saturados obtidas por cromatografia em fase gasosa acoplada um espectrômetro de massas;
- ✓ estimar as condições de oxi-redução dos paleoambientes deposicionais das rochas geradoras do sistema petrolífero da Bacia Potiguar, através da medida das relações entre os metais níquel e vanádio, presentes nas amostras desconhecidas de óleo, analisados por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, e comparar com os resultados das razões de biomarcadores;
- ✓ correlacionar os óleos com suas respectivas rochas geradoras, utilizando os resultados das razões de biomarcadores, de níquel e vanádio e de $\delta^{13}\text{C}$, presentes nos óleos, com os dados geoquímicos das principais geradoras da Bacia Potiguar publicados na literatura.

3 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE AMOSTRAS DE PETRÓLEO PROVENIENTES DA BACIA POTIGUAR, BRASIL

RESUMO

Neste trabalho, oito amostras de petróleo provenientes da Bacia Potiguar foram submetidas a análises geoquímicas com o objetivo de se correlacionar quanto à origem de cada amostra de óleo com sua respectiva rocha geradora. As amostras foram submetidas a análises de cromatografia gasosa, cromatografia líquida, e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM). Posteriormente, o óleo foi fracionado em compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, por cromatografia líquida em coluna aberta. Para as frações de compostos saturados foram realizadas as determinações dos compostos biomarcadores do petróleo por GC-EM. Os parâmetros geoquímicos forneceram informações sobre o tipo do paleoambiente deposicional, no qual foi depositada a matéria orgânica que deu origem a cada amostra de óleo e o nível de maturação térmica alcançado pelas rochas geradoras que compõem a Bacia Potiguar. Foram avaliadas também as relações entre os isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e entre as concentrações de níquel e vanádio de cada amostra de óleo. Essas avaliações contribuíram para separar as amostras de óleo em dois grupos distintos. O grupo 1 foi formado pelas amostras P1, P2, P5 e P8 com características de rocha geradora que se depositou em um ambiente marinho hipersalino. Já o grupo 2, foi composto pelas amostras P3, P4, P6 e P7 com características de paleoambiente deposicional lacustre de água doce, que foram elucidadas através dos parâmetros geoquímicos estudados na presente pesquisa científica.

Palavras Chaves: Geoquímica do Petróleo, Bacia Potiguar, Biomarcadores, Paleoambiente deposicional

ABSTRACT

In this study, eight samples of oil from Potiguar were subjected to geochemical analysis in order to correlate as the origin of each oil sample with its respective source rock. The samples were subjected to gas chromatography analysis, liquid chromatography and gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). Posteriormente, the oil was fractionated into saturated compounds, aromatics, resins and asphaltene, liquid chromatography open column. For saturated compounds fractions were performed analyzes of the compounds biomarkers oil by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). The geochemical parameters provided information on the type of depositional paleoenvironment, which was deposited organic matter that gave rise to each oil sample and the thermal maturity level achieved by the source rocks that make up the Potiguar Basin. Also, the relations between the stable carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}$) and between the concentrations of nickel and vanadium from each oil sample. These assessments contributed to separate the oil samples into two distinct groups. Group 1 was formed by P1, P2, P5 and P8 samples with source rock characteristics of that deposited in a hypersaline marine environment. The group 2 comprises the P3, P4, P6 and P7 samples with paleoenvironment depositional characteristics of freshwater lake, which were elucidated by the geochemical parameters studied in this scientific research.

Keywords: Oil Geochemistry, Potiguar Basin, Biomarkers, depositional paleoenvironment

3.1 INTRODUÇÃO

Dentre as bacias sedimentares brasileiras, a Bacia Potiguar formada durante o rompimento do supercontinente Gondwana, que culminou com a separação das placas Sul-Americana e Africana, apresenta diferentes tipos de rochas geradoras e conseqüentemente óleos com diferentes características deposicionais: lacustres, transicional e marinha (BERTANI et al., 1990; GOMES e FERNANDES 1995; SANTOS NETO et al., 1999).

Sabe-se que o petróleo é uma mistura complexa de milhares de compostos orgânicos retirado das bacias petrolíferas. Ele é gerado a partir de materiais orgânicos através de uma variedade de transformações físicas e químicas sob condições geológicas durante um longo período de tempo (WANG; FINGAS, 2003). Nestes óleos, os biomarcadores são identificados e quantificados visando orientar a exploração para áreas mais favoráveis à existência de acumulações comerciais de óleo e gás. Deste modo, o estudo geoquímico orgânico das frações do petróleo, baseado na determinação de biomarcadores, auxilia na identificação e avaliação das rochas geradoras depositadas numa variedade de ambientes (lacustre, transicional ou marinho), como também obtém informações valiosas tais como: a maturidade térmica do óleo, identidade, migração e biodegradação. Além disso, também avalia os processos secundários que ocorrem após o óleo ter sido acumulado no reservatório (MELLO et al., 1988; SPEIGHT 2006; COSTA et al., 2013).

O óleo cru é uma mistura complexa que contém espécies químicas orgânicas e inorgânicas, sendo os metais encontrados ao nível de traço em maior abundância os elementos Ni e V (SOUZA et al., 2006). As informações extraídas através da presença das concentrações dos elementos traço no petróleo bruto e seus derivados estão cada vez mais relevantes para a caracterização geoquímica de rochas geradoras e também para permitir ações corretivas durante o processamento, já que a presença de metais em petróleo pode provocar desativação dos catalisadores no processo de refino, contaminação ambiental e redução da qualidade dos derivados produzidos (QUADROS et al., 2010).

Diante das características da Bacia Potiguar em apresentar diferentes tipos de rochas geradoras e conseqüentemente óleos com diferentes características, este trabalho tem como finalidade a caracterização através de parâmetros geoquímicos de oito amostras de óleo de origem desconhecida para correlacioná-las às suas respectivas rochas geradoras.

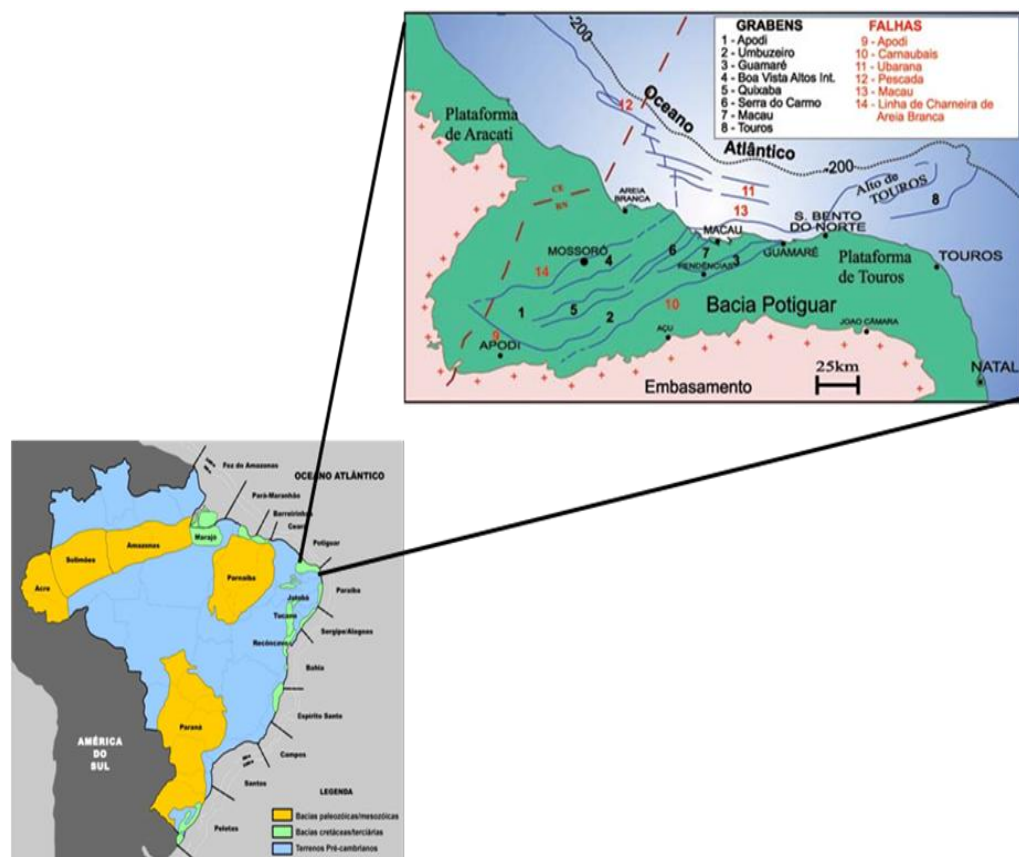
Foram utilizadas análises químicas das amostras de petróleo usando técnicas analíticas tais como: cromatografia líquida, *fingprints* por cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização de chama (CG-DIC), determinação de biomarcadores saturados por cromatografia

gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e a concentração de Ni e V presente na composição do petróleo por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com atomização eletrotérmica com forno de grafite (HR-CS SS-GF-AAS).

3.2 ÁREA DE ESTUDO

A Bacia Potiguar foi formada durante o rompimento do Gondwana, que, nessa parte da América do Sul, começou na transição entre o Aptiano e o Albiano (SANTOS NETO et al., 1999). O limite noroeste da bacia se dá no alto de Fortaleza, com a Bacia do Ceará e no lado leste no Alto de Touros, com a Bacia de Pernambuco-Paraíba, como mostrado na Figura 4 (ARARIPE; FEIJÓ,1994; PESSOA NETO et al., 2007). A Bacia Potiguar compõe o grupo das bacias marginais brasileiras e foi formada a partir do Neo-Jurássico. Essa bacia situa-se na margem equatorial brasileira, ocupando uma área de 48.000 km² (TABOSA et al., 2007).

Figura 4 - Localização da Bacia Potiguar no Brasil



Fonte: Google imagens; Bertani et al (1990).

O preenchimento da bacia desenvolveu-se de acordo com cada uma das diferentes fases de sua evolução tectônica: fase rifte, fase pós-rifte e drifte nas quais são reconhecidas características de paleoambientes deposicionais continental, transicional e marinho (GOMES e FERNANDES, 1995).

O estágio rifte é representado pelos depósitos de arenito flúvio-deltaicos, folhelhos lacustres das Formações Pendência e Pescada (em um intervalo Berriasiano/Eoaptiano). A Formação Alagamar, de idade Neoptiana, recobre o pacote rifte. O Pós-rifte é caracterizado pela deposição de uma sequência flúvio-deltaica, com os primeiros registros de ingressão marinha (Formação Alagamar). Essa fase representa o estágio transicional continental para marinho da evolução da bacia, e consistem de folhelhos negros, margas e calcilutitos. Já o estágio drifte é caracterizado por arenitos fluviais finos a grossos e argilitos de idade albonomaniana (Formações Açu, Ponta do Mel, Quebradas, Jandaíra e Ubarana), recoberta por uma sequência clástica e carbonática regressiva (Formações Ubarana, Tibau e Guamaré) (MILANI et al., 2000; PESSOA NETO et al., 2007).

3.3 MATERIAS E MÉTODOS

Oito amostras de petróleo bruto foram cedidas pelo Núcleo de Processamento Primário e Reúso de Água Produzida e Resíduo (NUPPRAR) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Natal, Natal, RN, sendo coletadas de diferentes poços de petróleo localizados na Bacia Potiguar com origens desconhecidas.

3.3.1 Determinação do *whole-oil* das amostras de petróleo

Foram realizadas as análises do petróleo utilizando um cromatógrafo gasoso com detector de ionização por chama (CG-DIC, modelo 7890B, Agilent), equipado com uma coluna HP-1 (15 m x 0,25 mm x 0,25 µm). As condições de análises foram as seguintes: temperatura do forno de 40 °C, 2 min., 10 °C min⁻¹ até 330 °C, por 12 min. A temperatura do injetor foi de 300 °C e do detector de 330 °C. Hidrogênio com pureza de 99,999% (White Martins, São Paulo) foi usado como gás de arraste e injetado com divisão de fluxo de 20 mL min⁻¹. Foi injetado 1 µL da amostra diluída a partir de um volume final de 1 mL com diclorometano.

Os resultados qualitativos e quantitativos das análises, gerados pelo cromatógrafo em fase gasosa com detector de ionização de chamas, foram processados pelo sistema operacional *Agilent Chemstation*.

3.3.2 Separação da composição dos óleos em compostos saturados, aromáticos e polares por cromatografia líquida em coluna aberta.

Foi determinada a composição geral dos óleos, em função dos percentuais de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e de compostos de nitrogênio, enxofre e oxigênio, mediante fracionamento por cromatografia em fase líquida em coluna aberta. Para o fracionamento foi utilizado uma coluna de vidro de 12 cm que foi empacotada com sílica gel com granulometria de 60 *mesh* (Merck, EUA), sendo ativada para ser utilizada para separação. Mediu-se aproximadamente 20 mg de amostra de petróleo. A fração saturada foi eluída com 25 mL de n- hexano (Merck, EUA), a fração aromática foi eluída com 30 mL de uma mistura de n- hexano/diclorometano (4:1 v v⁻¹), (Merck, EUA) e por fim a fração NSO foi eluída com 40 mL diclorometano/metanol (4:1, v v⁻¹), (Merck, EUA).

As respectivas frações extraídas foram recolhidas em béqueres e deixadas na capela à temperatura ambiente para que todo o solvente fosse evaporado. No dia seguinte as frações foram transferidas quantitativamente para os *vials*, que já estavam rotulados e com as massas pesadas. A transferência ocorreu utilizando diclorometano para dissolver todo o resíduo que se encontrava no fundo do béquer. Os *vials* foram mantidos na capela a temperatura ambiente para todo o solvente evaporar. As frações obtidas foram armazenadas no freezer para posteriores análises.

3.3.3 Determinação de compostos biomarcadores por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometro de massas

Após a separação das frações que compõe o petróleo, as frações de saturados, contendo os compostos biomarcadores do petróleo, foram determinadas usando um cromatógrafo a gás (Agilent Technologies, modelo 7890, Califórnia, Estados Unidos), com detector de espectrometria de massas (Agilent Technologies, modelo 5977a, Califórnia, Estados Unidos) com o objetivo de se calcular as principais razões diagnósticas de maturidade termal e do tipo do paleoambiente deposicional.

A coluna cromatográfica usada foi a modelo DB-5 (60 m x, 0,25 mm x 0,25 μ m). A programação de temperatura do forno foi de 60 °C até 310 °C, com rampa de aquecimento de 2°C/min. A temperatura do injetor foi de 280 °C. A concentração da fração saturada injetada foi de 0,1 mg amostra/1 μ L de hexano, volume de injeção 1 μ L. Foi realizado o monitoramento dos compostos de interesse através de seus íons massas (m/z) no modo de monitoramento seletivo de íons (MSI): m/z 191 para a família do tri, tetra e pentacíclicos terpanos; m/z 217 para a família dos esteranos e m/z 259 para família dos poliprenóides tetracíclicos. Todas as análises foram realizadas no laboratório de cromatografia no Laboratório de Estudos de Petróleo (LEPETRO), do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

3.3.4 Determinação de níquel e vanádio em petróleo

Alíquotas de óleo total foram retiradas das oito amostras, para que se pudesse medir as concentrações dos metais níquel e vanádio por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com atomização eletrotérmica com forno de grafite (HR-CS SS-GF-AAS, modelo ContrAA 700, (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha). Essa análise teve como objetivo inferir sobre as condições de oxiredução dos paleoambientes deposicionais das diferentes rochas geradoras, presentes nos óleos provenientes da Bacia Potiguar.

O referido espectrômetro está equipado com um atomizador de tubo de grafite transversalmente aquecido e uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta intensidade, com uma potência nominal de 300 W, operando em modo *hot-spot* como uma fonte de radiação contínua que emite um espectro contínuo entre 190 e 900 nm, e um monocromador duplo de alta resolução com um detector de carga acoplada (CCD). As medidas foram realizadas no Laboratório de Análises de Traços que se encontra no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

As linhas principais em 341,4770 nm (sensibilidade relativa: 21%) e 318,3982 (sensibilidade relativa: 100%) foram utilizadas para para todas as determinações de níquel e vanádio, respectivamente. A absorção atômica de níquel e vanádio foi medida utilizando o pixel central ± 1 (CP ± 1), devido à melhor sensibilidade e razão sinal-ruído obtidos sob estas condições.

Todas as análises foram realizadas usando tubos de grafite revestidos piroliticamente com um pino integrado na plataforma (Analytik Jena Part No. 407- A81.025). As amostras de

petróleo foram medidas diretamente na plataforma de grafite usando uma micro balança M2P (Sartorius, Gottingen, Alemanha), com precisão de 0,001 mg, e introduzidas no tubo de grafite por uma pinça pré-ajustada, a qual faz parte do acessório de amostragem sólida manual, modelo SSA 5 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha).

Foi utilizado 20 μL da solução de nitrato de paládio (0,1% m v^{-1} Pd), como modificador químico. O gás utilizado para purga foi o argônio com um grau de pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil). Absorvância integrada (área do pico) foi utilizado exclusivamente para a avaliação e a quantificação do sinal. O programa de temperatura de forno de grafite, está descrito no Quadro 1.

Quadro 1 - Condição utilizada do programa de temperaturas do forno grafite, para determinação de Ni e V em petróleo por HR-CS SS - GF AAS.

Etapas	Temperatura °C	Rampa (°C s⁻¹)	Tempo (s) Retenção	Taxa de fluxo de gás (L min⁻¹)
Secagem 1	90	5	50	2
Secagem 2	270	5	20	2
Pirólise	1200 ^a	100	20	2
	1450 ^b			
Atomização	2400 ^a	1500	5 ^a	0
	2600 ^b		6 ^b	
Limpeza	2600	100	4	2

^a Determinação de Ni.

^b Determinação de V.

Fonte: Vale et al. (2008)

Para confirmar a exatidão do método foi realizada a análise do material certificado de referência de metais traço em óleo combustível residual (*Trace metals in residual fuel oil - CRM NIST 1634c*), adquirido no Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (*National Institute of Standards and Technology, NIST*).

3.3.5 Determinação das razões entre os isótopos de carbono das amostras de petróleo

As oito amostras de óleo cru foram analisadas para o cálculo da razão entre os conteúdos de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$), para posterior comparação com os resultados já publicados na literatura, dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados para as rochas geradoras da Bacia Potiguar.

As análises foram realizadas usando cromatógrafo em fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massas (PDZ-Europa, modelo SLG 20-20), no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (USP), na cidade de Piracicaba, São Paulo. A temperatura utilizada para o forno de redução foi de 1000 °C e do forno do cromatógrafo foi de 150 °C.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

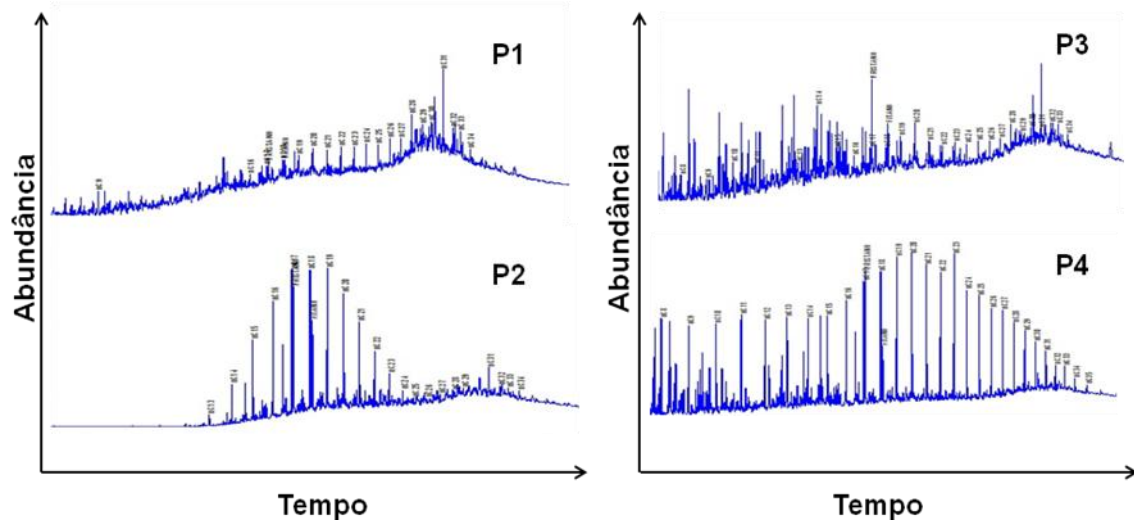
3.4.1 Caracterização dos óleos por cromatografia em fase gasosa acoplada a detector de ionização de chamas

Na determinação por cromatografia em fase gasosa da amostra de óleo cru, também chamada de *fingerprint*, foi gerado um cromatograma, onde as parafinas normais são geralmente os picos predominantes. As isoparafinas ocorrem como numerosos picos entre as parafinas normais, sendo o pristano e fitano os mais importantes sob o ponto de vista geoquímico. As cicloparafinas também podem ocorrer como picos entre as parafinas normais. A seguir será avaliado o resultado obtido para cada uma das oito amostras de petróleo, nomeadas como P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7 e P8, conforme suas características cromatográficas ilustradas nas Figuras 5 e 6.

Examinando os cromatogramas das amostras P1, P2, P3 e P4 (Figura 5) observou-se uma baixa abundância de n-alcanos lineares de baixo peso molecular para todas as amostras, os compostos isoalcanos, cicloalcanos e compostos aromáticos são mais enriquecidos na amostra P3. Para as amostras P2, P3 e P4 foram obtidos valores da razão P/F > 1, sugerindo que as amostras foram geradas em um ambiente de deposição em condição sub-óxico. Com exceção da amostra P1 que o valor obtido da razão P/F < 1, onde não pode ser levado em consideração, por apresenta-se parcialmente biodegradada. As quatro amostras apresentaram uma elevação da linha de base, conhecida por uma mistura complexa não resolvida pela

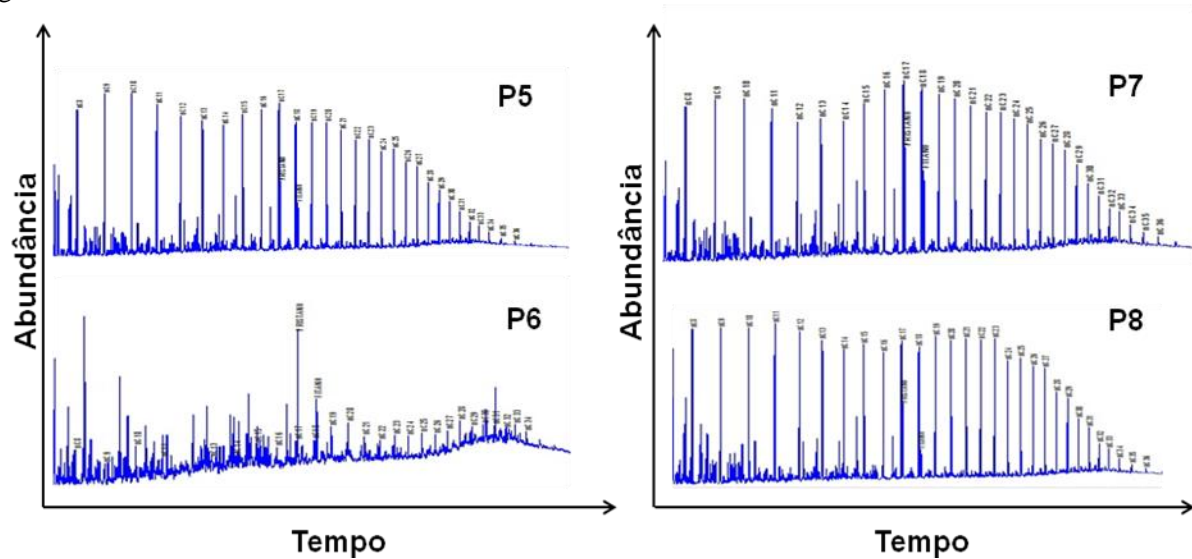
coluna cromatográfica (UCM), as quais são indicativo de óleo biodegradado ou termicamente imatura.

Figura 5 – Cromatogramas das amostras P1, P2, P3 e P4 da determinação de *fingprints*, por cromatografia gasosa.



Fonte: Autor (2014).

Figura 6 – Cromatogramas das amostras P5, P6, P7 e P8 das análises *fingprints*, por cromatografia gasosa



Fonte: Autor (2014).

Os perfis cromatográficos das amostras P5, P7 e P8 (Figura 6) revela uma abundância de n-alcenos lineares de baixo peso molecular e uma menor abundância em termos dos compostos isoalcenos, cicloalcenos e compostos aromáticos. Não apresentaram elevação da

linha de base. Tem características de óleos termicamente evoluídos. Entretanto, o perfil da amostra P6 mostra um cromatograma com uma menor abundância em parafinas normais e enriquecidas em compostos isoalcanos, cicloalcanos e compostos aromáticos. Apresenta uma elevação da linha de base, sugerindo ter passado por processo de biodegradação. Para todas as amostras os valores obtidos da razão P/F > 1, sugerindo que as amostras foram geradas em um ambiente de deposição em condição sub-óxico.

3.4.2 Razão pristano/fitano (P/F)

Os valores obtidos para as razões de pristano e fitano (P/F) dos óleos analisados foram calculados através da relação entre as áreas dos picos correspondentes a esses compostos nos cromatogramas. Os resultados variaram de 0,97 a 2,30 e são apresentados na Tabela 1.

Assim, valores da razão P/F > 1 indicam que a rocha geradora se depositou em um ambiente subóxico, enquanto que os valores da razão P/F < 1 são indicativos de ambiente mais redutor (DIDYK et al., 1978; KILLOPS; KILLOPS 2005). No sumário da avaliação do paleoambiente deposicional das amostras de óleo provenientes da Bacia Potiguar, observou-se que os óleos analisados são, provavelmente, provenientes de rochas geradoras depositadas em paleoambiente com características subóxicas, com exceção da amostra P1.

Tabela 1 - Razão P/F para avaliação do paleoambiente

Amostras	P/F	Tipo de Paleoambiente deposicional
P1	0,97	(óleo biodegradado)
P2	1,23	Subóxico
P3	1,95	Subóxico
P4	2,10	Subóxico
P5	1,36	Subóxico
P6	1,87	Subóxico
P7	2,30	Subóxico
P8	1,20	Subóxico

Fonte: Autor (2014)

3.4.3 Razão P/n-C17 e F/n-C18 para avaliar o nível de biodegradação dos oito óleos analisados

As razões entre a concentração dos n-alcenos C₁₇ e C₁₈ e os isoprenoides, pristano e fitano, fornecem informações sobre o nível de maturidade termal sofrida pelo querogênio, nos quais os processos de craqueamento térmico sobre o querogênio proporcionam um aumento na abundância dos alcanos lineares (BLANCO, 2012). Essas razões também fornecem informações sobre o nível de biodegradação que um óleo pode ter passado após sua acumulação em reservatório, pois os n-alcenos são mais suscetíveis ao ataque microbiano do que os iso-alcenos, pristano e fitano (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Na Tabela 2 são mostrados os valores dessas razões P/n-C₁₇ e F/n-C₁₈ para avaliar o nível de biodegradação dos oito óleos analisados. As amostras P1, P3 e P6 apresentaram características de óleo biodegradadas em relação às outras amostras analisadas.

Tabela 2 - Valores das razões P/n-C₁₇ e F/n-C₁₈ para as amostras selecionadas e respectiva intensidade de biodegradação

Amostras	P/n-C ₁₇	F/n-C ₁₈	Intensidade de biodegradação
P1	1,23	1,06	Biodegradado
P2	1,04	0,85	Não biodegradado
P3	2,28	1,37	Biodegradado
P4	1,21	0,54	Não biodegradado
P5	0,58	0,47	Não biodegradado
P6	2,94	2,01	Biodegradado
P7	0,66	0,29	Não biodegradado
P8	0,74	0,68	Não biodegradado

Fonte: Autor (2014)

3.4.4 Determinação da composição dos óleos em termos de compostos saturados, aromáticos e polares por cromatografia líquida em coluna aberta

A cromatografia líquida em coluna aberta fundamenta-se na separação de componentes de uma mistura baseando-se nas diferenças de polaridade, de tamanho

molecular e de função química existente entre os constituintes de uma amostra complexa (MORRISON; BOYD 2011).

Na Tabela 3 são mostrados os valores médios das análises realizadas em duplicatas, juntamente com seus valores de desvios padrão, para as frações saturadas (SAT), aromáticas (ARO) e os compostos de nitrogênio, enxofre e oxigênio (NSO), que foram separadas através da cromatografia líquida em coluna aberta por fluxo de gravidade. Os valores da fração saturada variaram entre 49,8 e 74,4%. A fração aromática obteve valores entre 14,3 e 28,9%. E finalmente, para os compostos NSO os valores obtidos se encontram entre 10,0 e 21,3%. Na Tabela 4 estão apresentados os valores de percentual de recuperação da amostra ao final da separação (%REC) que variou de 66,4 a 86,4% e os valores referentes ao grau API^o (*American Petroleum Institute*), apresentando valores que ficaram em torno de 18,7 e 35,5°.

Tabela 3 – Resultados das porcentagens das frações de compostos saturados, aromáticos e compostos NSO das amostras de óleo

Amostras	Sat_{rec}	Aro_{rec}	NSO_{rec}	%REC	API °
P1	49,8 ± 1,0	28,9 ± 0,7	21,3 ± 0,3	83,1	18,7
P2	60,1 ± 3,6	19,9 ± 2,8	20,0 ± 0,8	86,4	21,0
P3	63,1 ± 2,7	21,6 ± 2,5	15,2 ± 0,3	79,5	23,7
P4	68,0 ± 3,2	18,2 ± 2,1	13,8 ± 1,2	84,4	30,1
P5	68,7 ± 1,2	15,7 ± 1,5	15,6 ± 2,7	73,9	33,4
P6	62,4 ± 0,2	19,8 ± 0,6	17,8 ± 0,8	78,5	25,1
P7	74,4 ± 0,4	15,5 ± 0,4	10,0 ± 0,8	66,4	35,5
P8	68,8 ± 0,7	14,3 ± 0,6	16,8 ± 1,3	74,6	31,1

SAT_{rec}: saturados recuperados

ARO_{rec}: aromáticos recuperados

NSO_{rec}: resinas e asfaltenos recuperados

Fonte: autor, (2014)

Em função das porcentagens de compostos saturados observadas nas amostras P2, P3, P6 e dos respectivos valores de densidade API (menores que 30 °API), pode-se inferir que essas amostras possuem características de óleos parafínicos / naftênicos. O grupo composto pelas amostras P4, P5, P7 e P8, apresentou características de óleos parafínicos. Os resultados obtidos para a amostra P1 reforçam a hipótese de que esse óleo sofreu um processo de biodegradação. Sendo assim, pode enquadrá-lo na categoria de óleo pesado (°API = 18,7) (TISSOT; WELTE 1984).

Tabela 4 - Parâmetros de razões indicativas de paleoambiente deposicional de rochas geradoras dos óleos avaliado

Amostras	Hop/Est	TPP/(TPP+DIAS)	Gam/Hop	$\delta^{13}\text{C}$	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	V ($\mu\text{g g}^{-1}$)	V/(V+Ni)	DIA27S+DIA27R/C27RS	TET24/TR26
P1	1,76	0,24	0,46	-24,85	$8,2 \pm 0,8$	$5,5 \pm 0,7$	0,40	0,17	0,13
P2	2,17	0,23	0,52	-26,57	$9,4 \pm 0,8$	$4,0 \pm 0,3$	0,29	0,15	0,18
P3	12,34	0,94	0,35	-30,11	$21,2 \pm 1,2$	$0,6 \pm 0,1$	0,02	0,12	0,08
P4	15,90	0,91	0,26	-31,23	$10,4 \pm 1,0$	$0,4 \pm 0,02$	0,03	0,39	0,13
P5	2,26	0,25	0,46	-26,83	$4,9 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,1$	0,20	0,22	0,14
P6	11,79	0,76	0,31	-30,25	$23,6 \pm 2,4$	$0,7 \pm 0,06$	0,02	0,16	0,16
P7	12,50	0,65	0,23	-29,94	$7,8 \pm 0,5$	$0,3 \pm 0,03$	0,03	0,45	0,11
P8	1,68	0,18	0,39	-26,14	$3,5 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,1$	0,25	0,22	0,08

HOP/EST: Razão Hopano/Esterano

TPP/(TPP+DIAS): Tetracíclicos poliprenóides/ (Tetracíclicos poliprenóides + Diasteranos)

GAM/HOP: Razão Gamacerano/Hopano

DIA27S+R/C27RS: Diasteranos R+S/colestano R+S

TET24/TR26: Terpano tetracíclico C₂₄/ Terpano Tricíclico C₂₆ (A/B)

Fonte:Autor (2015).

3.4.5 Determinação de compostos biomarcadores por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

As concentrações dos compostos biomarcadores do petróleo podem ser medidas, partindo-se do conhecimento do íon característicos do fragmento e do tempo de retenção, já estabelecido na literatura para cada classe de compostos (PHILP 1985; PETERS; MOLDOVAN 1993; HAKIMI; ABDULLAH 2013).

A determinação dos biomarcadores da fração dos hidrocarbonetos saturados extraídos dos óleos, que serão usados para avaliar o tipo do paleoambiente deposicional, e o grau de maturação termal das oito amostras de óleo da Bacia de Potiguar, foi realizada empregando-se a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-EM), utilizando-se o modo de determinação por monitoramento seletivo de íons (MSI), dos íons m/z 191, m/z 217, m/z 259.

3.4.6 Determinação de terpanos

Os óleos estudados podem ser distribuídos em dois grupos, pelas características apresentadas na avaliação dos cromatogramas do íon de m/z 191. Nas amostras P1 e P4, mostradas nas Figuras 7 e 8, respectivamente, pode-se observar a presença dos compostos terpanos tricíclicos, terpanos pentacíclicos (hopanos, homo-hopano, nor-hopano e moretano).

O composto hopano foi o mais abundante na maioria das amostras, exceto nas amostras P4 e P7. O grupo formado pelas amostras P1, P2, P5 e P8, representado pelo cromatograma da amostra P1, mostrado na Figura 7, apresentaram uma menor abundância dos compostos terpanos tricíclicos. A maior abundância dos terpanos tricíclicos foi observada nas amostras P3, P4, P6 e P8, conforme cromatograma da amostra P4, representado na Figura 8. Outra característica observada em todas as amostras analisadas foi à presença do composto gamacerano, em proporções variadas.

Devido à leve biodegradação das amostras P1, P3 e P6, não foi observada a presença do 25-nor-hopano, produto de biodegradação normalmente encontrado em óleos com nível mais elevado de biodegradação.

Figura 7 - Cromatograma de massas do íon m/z 191 da amostra de óleo P1

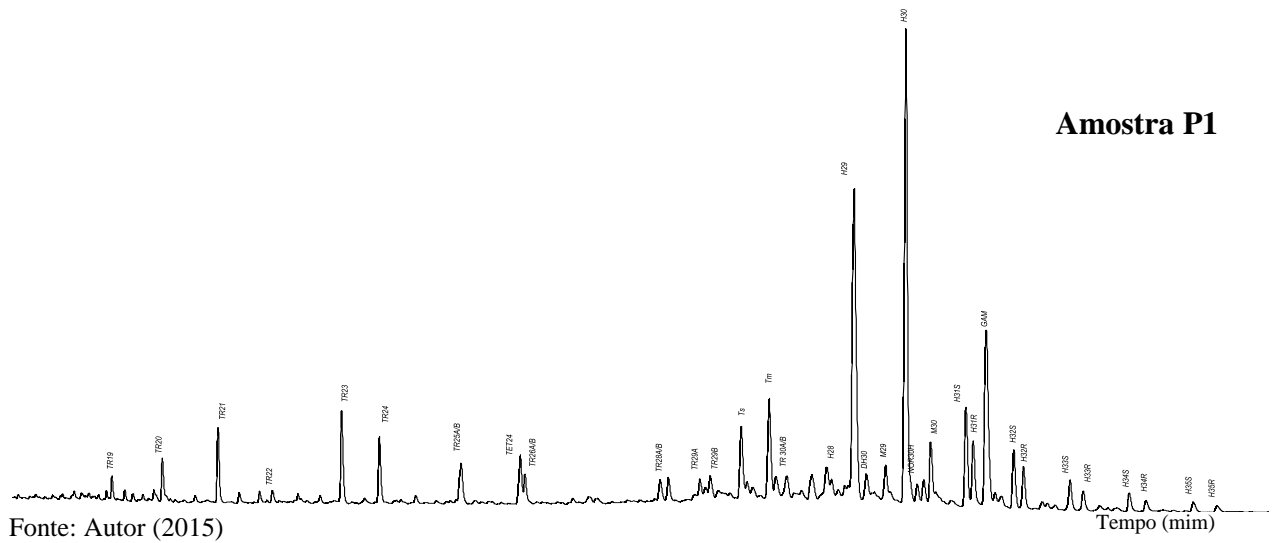
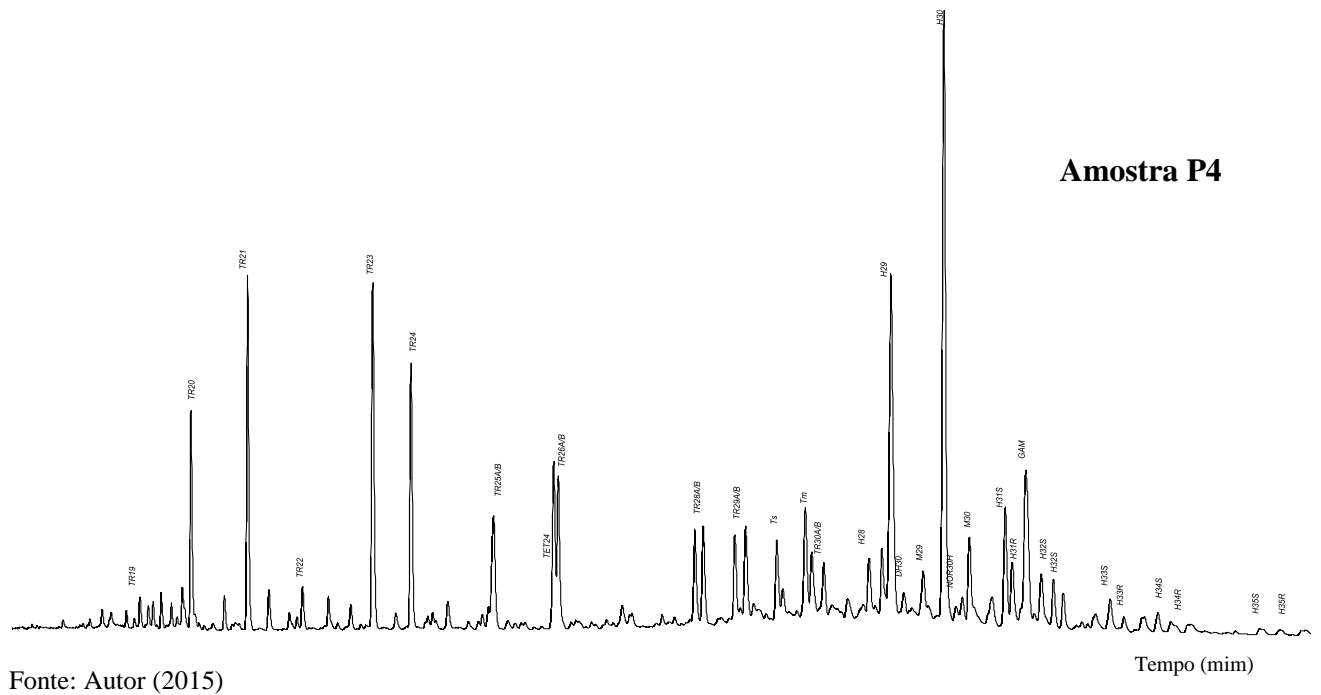


Figura 8 - Cromatograma de massas do íon m/z 191 da amostra de óleo P4

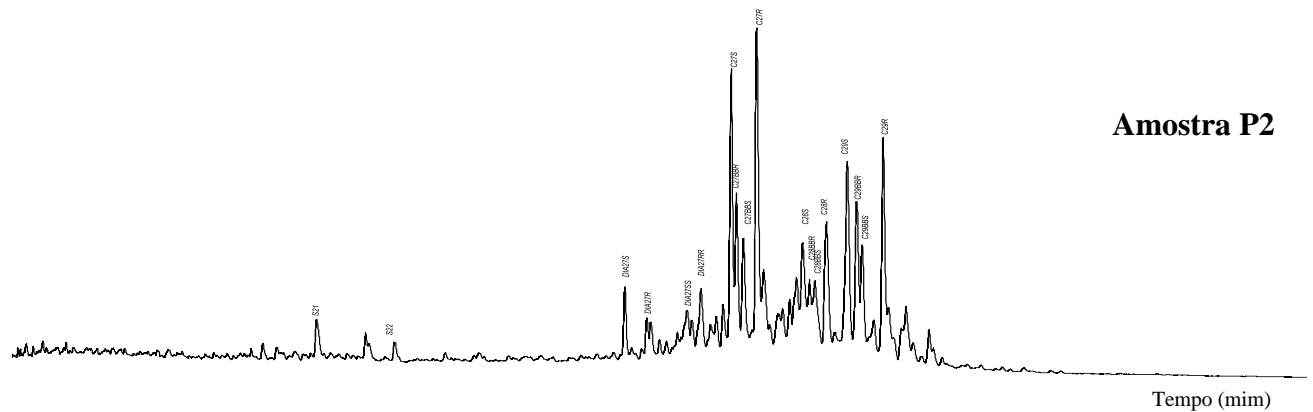


3.4.7 Determinação de esteranos

Na determinação dos cromatogramas dos esteranos para m/z 217, foi possível identificar os compostos diasteranos e esteranos regulares (colestanos, ergostanos, estigmastanos). Para as amostras P1, P2, P5 e P8, representadas pelo cromatograma da

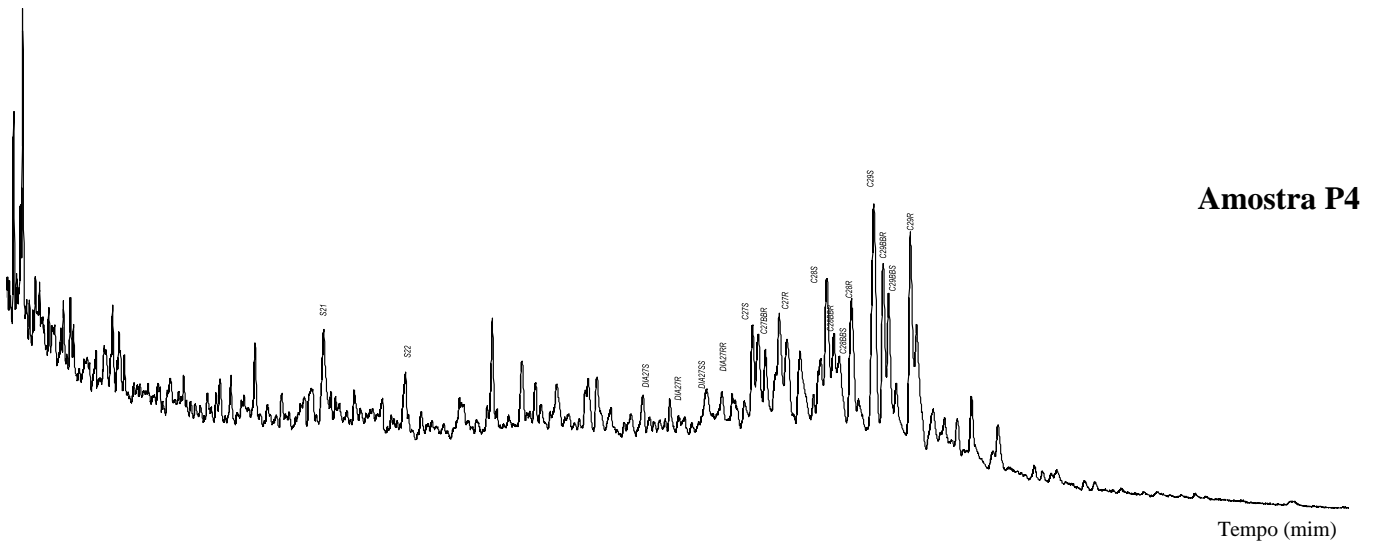
amostra P2, conforme Figura 9. Foram verificadas uma maior abundância dos compostos da família dos colestanos (C27), em relação aos demais esteranos regulares, para esse grupo de amostras. As amostras P3, P4, P6 e P7, representadas pelo cromatograma da amostra P4 mostrado na Figura 10, apresentaram uma maior abundância para os estigmastanos (C29). Em todas as amostras, os esteranos regulares são predominantes em relação ao diasteranos.

Figura 9 - Cromatograma de massas íon m/z 217 da amostra de óleo P2



Fonte: Autor (2015)

Figura 10 - Cromatograma de massas íon m/z 217 da amostra de óleo P4



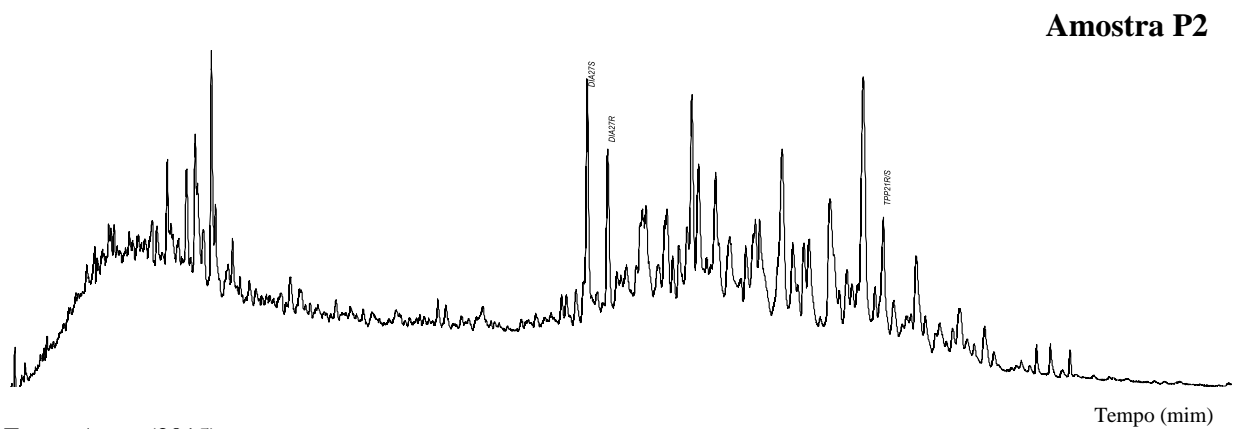
Fonte: Autor (2015)

3.4.8 Determinação de poliprenóides tetracíclicos

Na determinação dos cromatogramas para íon m/z 259, foi possível identificar os diasteranos (DIA) e os poliprenóides tetracíclicos (TPP). As amostras P1, P2, P5 e P7

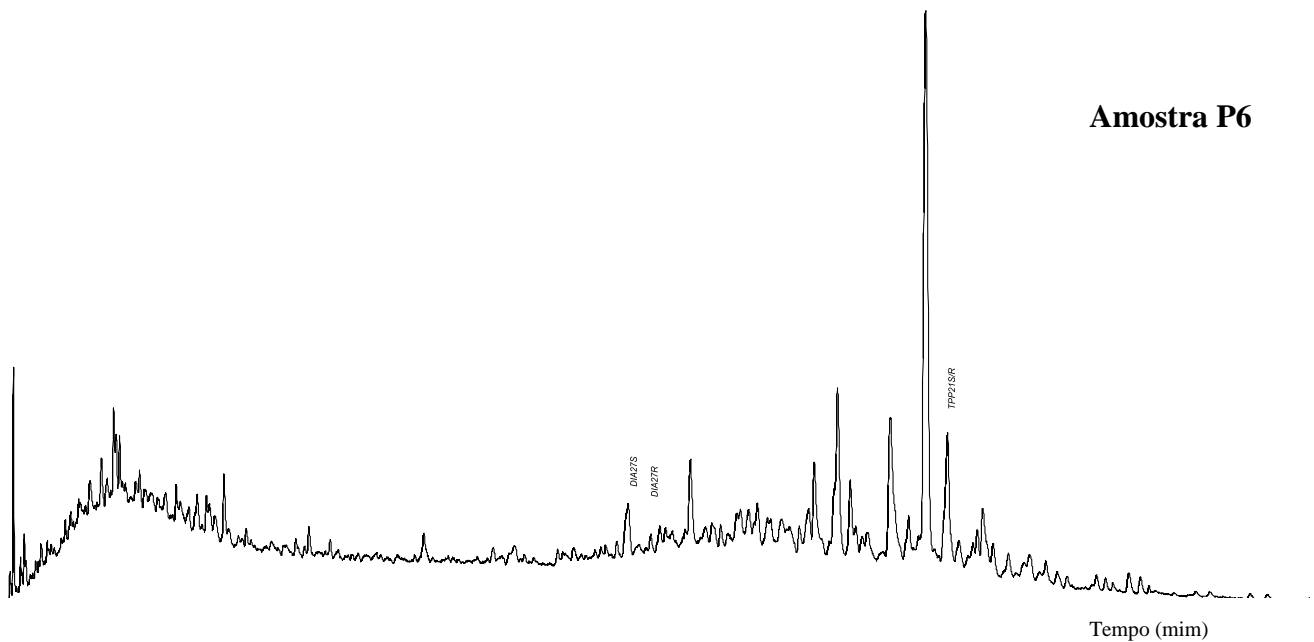
apresentaram os menores valores de abundância dos compostos poliprenóides tetracíclicos, representadas pela amostra P2, Figura 11. Nos resultados das amostras P3, P4, P6 e P7, os valores para a abundância dos compostos poliprenóides tetracíclicos foram maiores, como verificada na amostra P6, representada pela Figura 12.

Figura 11 - Cromatograma de massas íon de m/z 259 da amostra de óleo P2



Fonte: Autor (2015)

Figura 12 - Cromatograma de massas íon de m/z 259 da amostra de óleo P6



Fonte: Autor (2015)

3.5 PARÂMETROS UTILIZADOS PARA INFERIR O PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL DAS ROCHAS GERADORAS DOS ÓLEOS

Com base na análise e interpretação dos cromatogramas, foram determinados parâmetros indicadores de origem dos óleos. Na Tabela 5 estão apresentadas as principais razões dos biomarcadores e dos metais traço (níquel e vanádio) utilizados para interpretação da origem dos óleos em relação aos ambientes de sedimentação de suas rochas geradoras. As concentrações de níquel variaram entre $4,9 \pm 0,5$ e $23,6 \pm 2,4 \mu\text{g g}^{-1}$, e para vanádio entre $0,3 \pm 0,03$ e $5,5 \pm 0,7 \mu\text{g g}^{-1}$.

Tabela 5 - Resultados das razões dos biomarcadores usados para avaliar maturidade termal das amostras de óleo da Bacia Potiguar

Amostras	Ts/Ts+Tm	S/(S+R) C29	$\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$ C29
P1	0,44	0,54	0,38
P2	0,54	0,51	0,35
P3	0,55	0,54	0,31
P4	0,47	0,58	0,35
P5	0,45	0,53	0,39
P6	0,43	0,51	0,31
P7	0,38	0,58	0,33
P8	0,52	0,53	0,38

Ts: (18 α (H) - 22, 29, 30- trisnorneohopano)

Tm: (17 α (H) - 22, 29, 30-trisnorhopano)

C29 20S-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-Estigmastano

C29 20R-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-Estigmastano

C29 $\beta\beta$ R 20R-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-Estigmastano

C29 $\beta\beta$ S 20S-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-Estigmastano

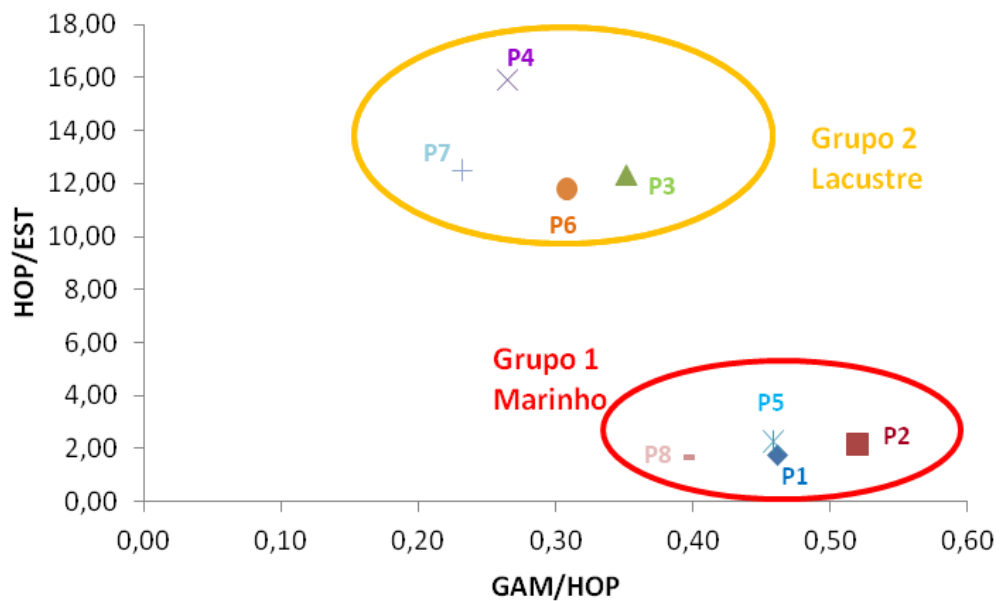
Fonte: Autor (2015).

Para facilitar a avaliação das características das amostras de petróleo, foram plotados os dados da Tabela 5 em gráficos de correlações, como mostrado a seguir. Na Figura 13 que representa o gráfico de correlação entre Hopano/Esterano e Gamacerano/Hopano, observou-se a presença de dois grupos distintos de petróleos.

O grupo 1 composto pelas amostras P1, P2, P5 e P8, possui os menores valores para a razão Hopanos/Esteranos, caracterizando petróleo gerado por rochas geradoras marinhas. O grupo 2, agrupado pelas amostras P3, P4, P6 e P7 apresentaram os maiores valores para as razões Hopanos/Esteranos. Com essa característica sugere-se que a rocha geradora dos óleos

desse grupo foi depositada em um paleoambiente lacustre e que recebeu aporte significativo de matéria orgânica derivada de algas e bactérias. Os altos valores obtidos para a razão Gamacerano/Hopano também sugerem que os óleos do grupo 1 são oriundos de paleoambiente deposicional marinho hipersalino, e aqueles obtidos do grupo 2 direcionam a um paleoambiente lacustre (PETERS E MOLDOWAN 1993, SANTOS NETO et al. 1999).

Figura 13 - Correlação entre os parâmetros de origem GAM/HOP X HOP/EST das amostras de óleo da Bacia Potiguar



Fonte: Autor (2015).

As razões dos compostos tetracíclicos poliprenoides (TPP), são muito utilizadas para diferenciar óleos gerados em ambientes lacustres de óleos gerados de paleoambiente marinho (HOLBA et al. 2003; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

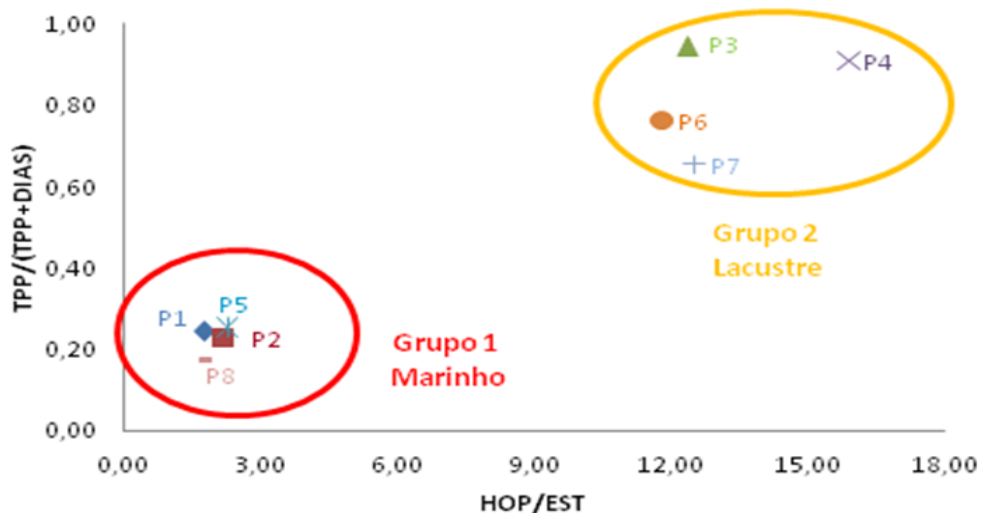
Na Figura 14, pode-se observar no gráfico que os valores maiores da razão Hopano/Esterano correspondem aos valores maiores dos TPP/(TPP+DIAS), que foram classificadas como lacustre, tendo em vista que os TPP são originados de algas lacustres (HOLBA et al. 2003). Observa-se também uma separação nítida entre as duas famílias de petróleos estudadas, caracterizando provavelmente rochas geradoras de paleoambientes deposicionais diferentes.

Segundo Holba et al. (2003), os óleos derivados de rochas que tiveram sua origem em um ambiente lacustre tendem a ter uma alta razão hopano/esterano, devido ao menor teor de esterano, enquanto que amostras de origem marinhas apresentam os menores valores essa

razão. O uso da relação entre os TPP e os diasteranos corroborou com o que foi observado para a relação Hopano/Esterano (HOLBA et al. 2003).

Além das razões diagnósticas entre os compostos biomarcadores, as razões envolvendo a concentração de níquel e de vanádio presentes nas amostras de petróleo, e ainda, razões entre isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) também têm sido usadas como ferramentas para caracterização de óleos. Portanto, têm servido para diferenciar óleos de diferentes origens, bem como classificar e correlacionar famílias de petróleo (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; HAKIMI e ABDULLAH, 2013).

Figura 14 - Gráfico da correlação entre os parâmetros TPP/(TPP+DIAS) X HOP/EST das amostras de petróleo da Bacia Potiguar



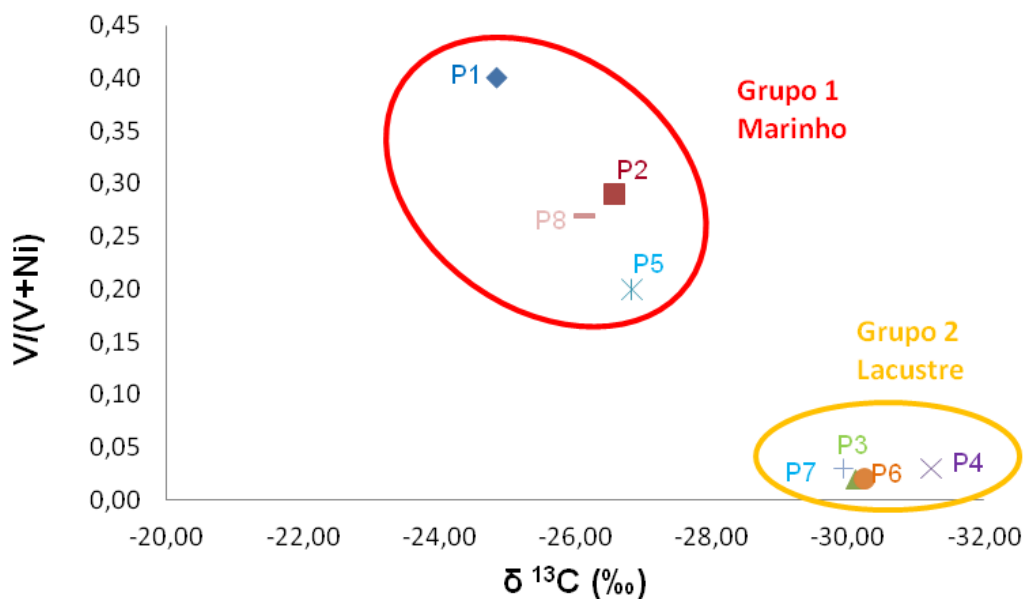
Fonte: Autor (2015).

Na Figura 15, verifica-se um gráfico da correlação entre as razões $V/(V+Ni)$ e $\delta^{13}\text{C}$. Neste gráfico observa-se que também houve a separação das oito amostras de óleo estudadas em dois tipos de petróleo, levando-se em consideração o paleoambiente deposicional característico de suas rochas geradoras.

Os menores valores para a razão do $\delta^{13}\text{C}$ ($< -28\text{‰}$) indicaram que os óleos foram gerados por rochas depositadas em ambientes lacustres de água doce, conforme o grupo 2 representado pelas amostras P3, P4, P6 e P7. Já os maiores valores ($> -28\text{‰}$) indicaram que os óleos são provenientes de uma geradora depositada em ambiente marinho com água salgada como circulado no grupo 1 formada pelas amostras P1, P2, P5 e P8. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos para cada paleoambiente das amostras de óleo desse estudo corroboram com os valores obtidos com o estudo realizado por (SANTOS NETO, 1999),

Os menores valores para razão $V/(V+Ni)$ sugerem que os óleos do grupo 2 são provenientes de um gerador lacustre, enquanto que, os do grupo 1 seriam oriundos de rochas geradoras depositadas em paleoambiente marinho (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Figura 15 - Correlação entre razão dos metais $V/(V+Ni)$ e os valores de $\delta^{13}C$ das amostras de óleo da Bacia Potiguar



Fonte: Autor (2015).

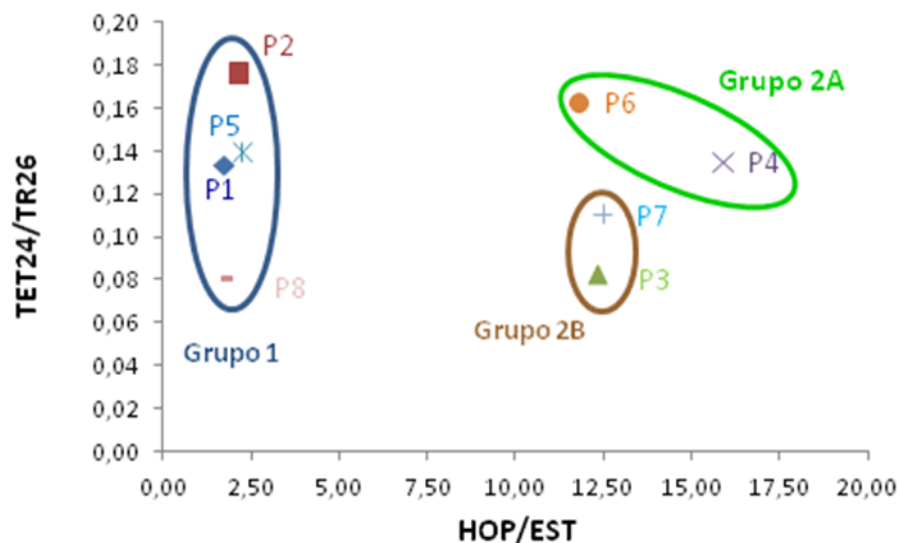
De acordo com o parâmetro de $\delta^{13}C$ e a razão $V/(V+Ni)$, relacionados com a origem das amostras, os óleos lacustres de água doce (grupo 2) teriam sido gerados por folhelhos das formações Pendência e Pescada.

Na Figura 16 está mostrada a correlação entre a razão (TET24/TR26) e a razão (HOP/EST), na qual se pode verificar a separação dos grupos de óleos entre ambiente deposicional marinho e lacustre.

De acordo com Peters et al. (2005), a origem do tetracíclico 24 (TET24) está relacionada à matéria orgânica de origem continental, portanto, pode-se observar que entre os óleos lacustres, as amostras P4 e P6 são as mais enriquecidas nesse componente representada pelo grupo 2A. É provável que esses óleos tenham sido gerados por folhelhos da Formação Pendência (Mello et al. 1988), enquanto que os demais tenham sido gerados por um fácies da Formação Pendência mais distal, ou por folhelhos da Formação Pescada que se depositaram sob os últimos episódios de ambiente flúvio-lacustre da Bacia Potiguar (grupo 2B).

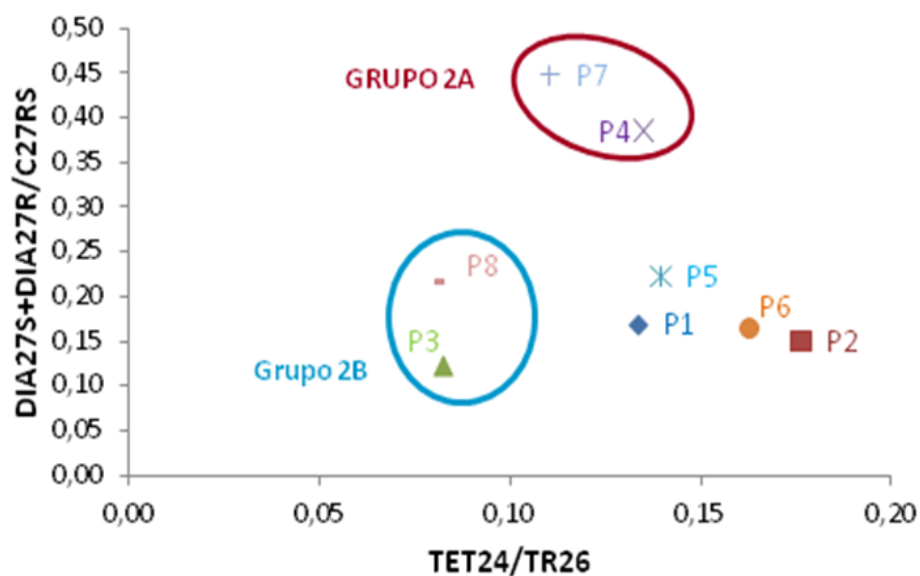
As maiores razões diasteranos/esteranos regulares (DIAS27+DIAS27R/C27RS) obtidas na Figura 17, sugerem uma maior contribuição de argila para o ambiente sedimentar (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Dessa forma, confirma-se o que foi obtido no parâmetro anterior sobre os óleos do grupo 2 A da figura 17.

Figura 16 - Correlação entre razão TET24/TR26 X HOP/EST das amostras de petróleo da Bacia Potiguar



Fonte: Autor (2015).

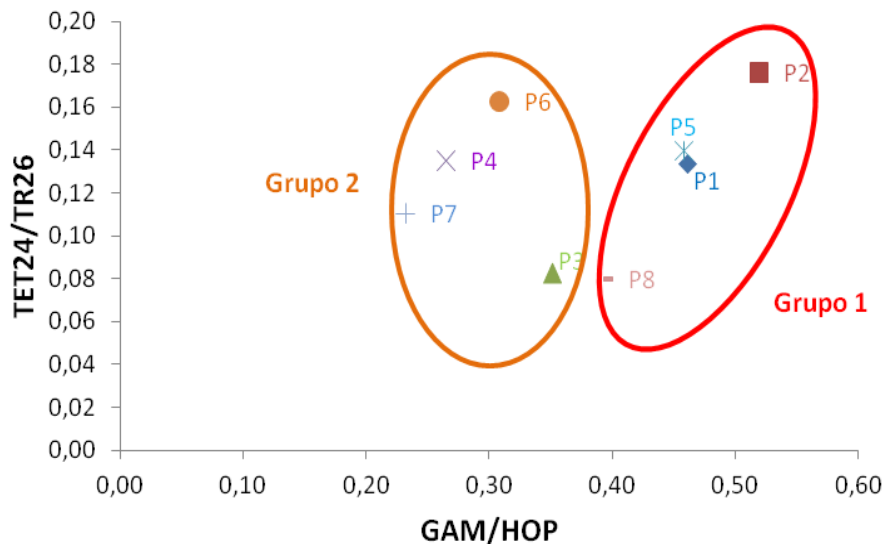
Figura 17 - Correlação entre razão DIA27S+DIA27R/C27RS X TET24/TR26 das amostras e petróleo da Bacia Potiguar



Fonte: Autor (2015).

Observa-se que os óleos do grupo 1 também apresentaram uma variação desses parâmetros (Figura 16 e 17), o que pode representar uma modificação ambiental demonstrando a passagem de um ambiente lacustre para transicional, através das primeiras ingressões marinhas na bacia. Isso pode ser observado pelo aumento da razão Gamacerano/Hopano disposta na Figura 18. De acordo com Mello et al. 1988, esses óleos apresentam características geoquímicas de origem marinha hipersalina, principalmente as indicadas pelas altas razões gamacerano/hopano, teriam sido gerados pela Formação Alagamar (Membro Camadas Ponta do Tubarão).

Figura 18 - Correlação entre razão TET24/TR26 X GAM/HOP das amostras de petróleo da Bacia Potiguar



Fonte: Autor (2015)

3.6 PARÂMETROS PARA AVALIAÇÃO DA MATURIDADE TERMAL DAS ROCHAS GERADORAS

Foram calculados os parâmetros como o T_s/T_{s+T_m} , $S/(S+R)$ C29 $\alpha\alpha\alpha$ e $\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$, citados na literatura e que foram empregados para avaliar a maturidade termal das oito amostras de óleo (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

De acordo com as razões T_s/T_{s+T_m} encontradas nas amostras de petróleo, elas indicam que os óleos em estudo foram originados a partir de uma maturação correspondente ao início da janela de geração de petróleo. Por outro lado, as razões dos esteranos C29 $S/(S+R)$ e $\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$ apresentaram valores que indicam o pico de janela de geração de petróleo.

Essa discrepância entre os parâmetros indicativos de evolução térmica, provavelmente se deve a efeitos de fonte da matéria orgânica, matriz mineral da rocha geradora, ou ainda, problemas de resolução da coluna cromatográfica utilizada para as análises (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Os resultados das análises dos óleos utilizando-se estas razões encontram-se na Tabela 5.

Entretanto, os resultados obtidos no presente estudo não deram informações que pudessem separar as oito amostras em grupos, já que elas apresentaram níveis de maturidade bastante parecidos, fato também observado pelo trabalho realizado por LOPES et al (1999). Por outro lado, também é bem possível que intensa a biodegradação os óleos do grupo 1 tenha afetado a concentração dos esteranos indicativos de maturação.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível avaliar oito amostras de petróleos da bacia Potiguar de origem desconhecida com as diferentes características através de parâmetros geoquímicos, para correlacioná-las às suas respectivas rochas geradoras.

A análise da razão diagnóstica entre pristano e fitano (P/F) dos óleos analisados: P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, obtida por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chamas, indicou que essas amostras foram geradas em paleoambiente deposicional sub-óxico. Com relação a amostra P1, o valor da razão P/F >1 não pode ser levado em consideração na avaliação do tipo de paleoambiente, em função do óleo apresentar-se parcialmente biodegradado.

Pode-se inferir através da utilização das razões de compostos biomarcadores saturados, obtidas por CG-EM, sobre o tipo de paleoambiente deposicional no qual foi depositada a matéria orgânica que deu origem a cada tipo de óleo e sobre o nível de maturidade termal alcançada por essa matéria orgânica. Assim, as amostras P1, P2, P5 e P8 apresentaram características de óleo proveniente de rocha geradora depositada em paleoambiente marinho, as quais mostraram características, provavelmente, originárias da Formação Alagamar. Por outro lado, as amostras P3, P4, P6 e P7 têm características de óleo cuja rocha geradora provavelmente foi depositada em um ambiente lacustre.

Foram estimadas as condições de oxi-redução dos paleoambientes deposicionais das rochas geradoras do sistema petrolífero da Bacia Potiguar, através da medida das relações entre as concentrações dos metais níquel e vanádio, sendo comparados com os resultados das razões de biomarcadores, corroborando com informações geoquímicas das principais geradoras da Bacia Potiguar publicadas na literatura.

Utilizando-se as correlações entre os parâmetros de avaliação do paleoambiente deposicional através das razões: Hop/Est, TPP/(TPP+DIAS), Gam/Hop, $\delta^{13}\text{C}$ e V/(V+Ni), observou-se que os óleos estudados podem ser classificados em dois grupos diferentes. O grupo 1 é formado pelas amostras P1, P2, P5 e P8, as quais apresentaram características de óleo proveniente de rocha geradora depositada em paleoambiente marinho hipersalino, provavelmente, originárias da Formação Alagamar. Os óleos do grupo 2, formado pelas amostras P3, P4, P6 e P7, têm características de óleo cuja rocha geradora foi depositada em um ambiente lacustre de água doce.

Como resultado da correlação entre as razões TET24/TR26 e HOP/EST, também foi possível separar os óleos em dois grupos: marinho e lacustre. Ainda, dentro do grupo de óleos lacustres foi possível diferenciar dois subgrupos, representados pelos óleos P4 e P6 (Grupo 2A). Esses óleos, provavelmente, foram gerados pelos folhelhos da Formação Pendência em sua posição mais continental, hipótese confirmada pela razão Diasteranos/Esteranos regulares, que sugerem maior contribuição de argila.

Os óleos P3 e P7 (Grupo 2B) foram provavelmente, gerados por facies da Formação Pendência, mais distal, ou pelos folhelhos da Formação Pescada, que se depositaram sob os últimos episódios de ambiente flúvio-lacustre da Bacia Potiguar.

Com relação ao grau de maturação termal, não foi possível diferenciar os óleos a partir das informações dadas pelas razões de T_s/T_s+T_m , $S/(S+R)$ C29 $\alpha\alpha\alpha$ e $\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$, pois apresentaram níveis de maturação térmica semelhantes e dentro da “janela de geração” de petróleo.

REFERÊNCIAS

- ANJOS, S. M. C.; SOMBRA, C. L.; SOUZA, R. S.; WALCK, R. N. Potencial de reservatórios profundos da formação Pendência: Bacia Potiguar emersa. **Boletim de Geociência da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 4, p. 509-530, 1990
- ANP - Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustível. Seções geológicas e cartas estratigráficas Disponível em: <http://www.anp.gov.br/brasil-rounds/round4/atividades_exploratorias/cartas_secoes/> Acesso em: 10 set. 2015.
- AKINLUA, A.; TORTO, N. T. R. AJAYI, J. A. O. Oyekunle. Trace metals characterisation of Niger delta kerogens. **Fuel**, v. 86, p. 1358–1364, 2007.
- AQUINO NETO, F. R. Hidrocarbonetos saturados como indicadores geoquímicos moleculares. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 7, p. 79-85, 1984.
- AMORIM, F. A. C.; Welz, B.; Costa, A. C. S.; LEPRI, F. G.; VALE, M. G. R.; Ferreira, S. L. C. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. **Talanta**, v. 72 , p. 349–359, 2007.
- ARARIPE. P. T.; FEIJÓ. F. J. Bacia Potiguar. **Boletim de Geociência da Petrobras**. Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 127-141, 1994.
- BEHAR, F.; PENTEADO, H. L. B.; LORANT, F.; BUDZINSKI, H. Study of biodegradation processes along the Carnaubais trend, Potiguar Basin (Brazil) – Part 1. **Organic Geochemistry**, v.37, p. 1042–1051, 2006.
- BERTANI, R. T., COSTA, I. G., MATOS, R. M. D. Evolução tectono-sedimentar, estilo estrutural e habitat do petróleo na Bacia Potiguar. In: RAJA GABAGLIA, G. P., MILANI, E. J. (Eds.) **Origem e evolução de bacias sedimentares**. Rio de Janeiro: SEREC.CENSUD, 1990. p. 291–310.
- BLANCO, G. M. **Análises das rochas geradoras das formações Constância e Cifuentes (Jurássico superior) através dos parâmetros petrográficos e de geoquímica orgânica: Bacia da margem continental cubana**. 249 f. (Doutorado em Ciências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2012.
- CHIRINOS, J.; OROPEZA, D.; GONZÁLEZ, J.; RANAUDO, M.; RICHARD, E. R.; Determination of Vanadium/Nickel Proportionality in the Asphaltene Fraction of Crude Oil Using Thin-Layer Chromatography with Femtosecond Laser Ablation–Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry. **Energy Fuels**, v.27, p. 2431–2436, 2013.
- COSTA. F. L.; MARTINS, L. L.; DA CRUZ, G. F.; SANTOS, L. C.; SILVA, A. A. Caracterização geoquímica molecular de arenitos asfálticos a partir da desagregação branda de asfaltenos. **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, p. 161-172, 2013.

DIDYK, B. M., Sionelt; B. R. T., Brassel; S. C and G. Edington. Organic geochemical indicators and paleoenvironmental conditions. Sedimentation. **Nature**, v. 272, p. 216- 222, 1978.

DITTERT, I. M., SILVA, J. S. A., ARAUJO, R. G. O., CURTIUS, A. J., WELZ, B., Becker-Ross, H. Direct and simultaneous determination of Cr and Fe in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, p. 537–543, 2009

DUYCK, C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C.L.P.; SZATMARI, P. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions. **Spectrochim. Acta B**, v. 57, p. 1979 – 1990, 2002.

GARCIA, M. de A., RIBEIRO, H. J. P. S., SOUZA, E. S., TRIGUIS, J. A., (2011) “Correlação entre a faciologia e a geoquímica Orgânica dos tar sands da Formação Pirambóia, triássico da Bacia do Paraná, Fazenda Betumita, no Estado de São Paulo”. **Boletim de Geociências**, São Paulo, v. 3, n. 3, p. 357-369, 2011.

GUSHIKEN, M. T.; SIQUIERA, J. B. Características gerais dos projetos de injeção de vapor nos reservatórios produtores de petróleo da formação Açú na Bacia Potiguar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 15, 2008. **Anias... ABAS**, 2008. Disponível em: <aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/download/23407/15493> Acesso em: 03 fev. 2016.

GOMES, N. S.; FERNANDES, S. M. Contribuição à petrologia e diagênese dos hialoclásticos da formação Macau, Bacia Potiguar, RN, Brasil. **Boletim de Geociência da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 9, p. 223-236, 1995.

HAKIMI, M. H.; ABDULLAH, W. H. Geochemical characteristics of some crude oils from Alif Field in the Marib-Shabowah Basin, and source-related types. **Marine and Petroleum Geology**, v. 45, p 304 – 314, 2013.

HOLBA, A. G.; DZOU, L. I .; WOOD, G. D.; ELLIS, L.; ADAM, P.; SCHAEFFER P.; ALBRECHT, P.; GREENE, T.; HUGHES, W. B. Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 441- 469, 2003.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. **Introduction to Organic Geochemistry**, ed. 2. Blackwell Publishing. p. 408, 2005.

LIBES, S. M., **Introduction to Marine Biogeochemistry**, 2 ed. Coastal Carolina University, Conway, SC, USA: Elsevier, 2009. 928 p.

LOPES, J. A. D.; SANTOS NETO, E. V.; MELLO, M. R.; KOIBE, L.; MARSAIOLI, A. J.; REIS, F. DE A. M. 3-Alkyl and 3-carboxyalkyl steranes in marine evaporitic oils of the Potiguar Basin, Brazil. **Chemical Geology**, v. 158, p. 1–20, 1999.

MAGOON, L. B.; DOW, W. G. The petroleum system: from source to trap. **American Association of Petroleum Geologists Memoir**, v. 60, p. 655, 1994.

MELLO, M. R.; GAGLIONOME, P. C.; BRASSELL, S. C.; MAXELL, R. J. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. **Marine and Petroleum Geology**, v.5, p. 205-223, 1988.

MILANI, E. J.; RANGEL, H. D.; BUENO, G. V.; STICA, J. M.; WINTER, W. R.; CAIXETA, J. M.; NETO, O. C. P. Bacias Sedimentares Brasileiras – Cartas Estratigráficas. **Boletim Geociência da Petrobras**. Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 183-205, 2007.

MILANI, E. J.; BRANDÃO, J. A. S. L.; ZALÁN, P. V.; GAMBOA, L. A. P. Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, 2000.

MORELLATO, R.; FABIANOVICZ, R. Bacia Potiguar. **Sumário geológico e setores em ofertas**: Bacia Potiguar. Disponível em: <www.brasil-rounds.gov.br>. Acesso em: 20 out. 2015.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química orgânica**. 16 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian, 2011.

PESSOA NETO, O. C.; SOARES, U. M.; SILVA, J. G. F.; ROESNER, E. H.; FLORENCIO, C. P.; SOUZA, C. A. V. Bacia Potiguar. **Boletim de Geociência da Petrobras**. Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 357-369, 2007.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The biomarker guide, biomarkers and isotopes in the environment and human history**. ed. 2, v.1, Cambridge University Press, 2005.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide**: interpreting molecular fossil in petroleum and ancient sediments. New Jersey: Prentice Hall Englewood Cliffs, 1993.

PHILP, R. P. Fossil Fuel Biomarkers Applications and Spectra (Methods in geochemistry and geophysics 23). New York: Elsevier Science Publishers, p. 306, 1985.

QUADROS, D. P. C.; CHAVES, E. S.; LEPRI, F. G.; BORGES, D. L. G.; WELZ, Bernhard.; BECKER-ROSS, H.; CURTIUS, A. J. Evaluation of Brazilian and Venezuelan Crude Oil Samples by Means of the Simultaneous Determination of Ni and V as Their Total and Non-volatile Fractions Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Energy Fuels**. v. 24, p. 5907–5911, 2010.

REYES, C. Y. ; MOREIRA, ICARO T.A. ; OLIVEIRA, D. A. ; MEDEIROS, N. C. ; Marcos Almeida ; Fernanda Wandega ; SOARES, S. A. R. ; OLIVEIRA, OLIVIA M. C. . Weathering of Petroleum Biomarkers: Review in Tropical Marine Environment Impacts. **OALib**, v. 1, p. 1-13, 2014.

RODRIGUES, R.; FRANÇOLIN, J. B.; LIMA, P. H. Avaliação geoquímica preliminar da Bacia Potiguar terrestre. Relatórios Técnico da Petrobras – Cenpes. Rio de Janeiro, 1983.

SANTOS NETO, E.V.; MELLO, M.R.; RODRIGUES, R. Caracterização geoquímica dos óleos da Bacia Potiguar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36, Natal, Brasil, 1990. **Anais...** p. 974– 985 (in Portuguese), 1990.

SANTOS NETO, E. V. S.; HAYES, J. M.; TAKAKI, T. Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and Upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, Northeastern Brasil. **Org. Geochemistry**. v. 28, n. 6, p. 361-381, 1999.

SOUZA, R. M.; MELIANDE, A. L. S.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q. Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions. **Microchemical Journal**. v. 82, p. 137–141, 2006.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. ed. 4, Taylor & Francis Group, LLC, p. 955, 2006.

TABOSA, W. F.; AMARO, V. E.; VITAL, H. Análise do ambiente costeiro e marinho, a partir de produtos de sensoriamento remoto na região de São Bento do Norte, NE Brasil. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 25, 2007.

TISSOT B.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence: a new approach to oil and gas exploration**. 2 ed. New York: Heidelberg: Springer Verlag, 1984. p. 699.

TRINDADE, L. A. F. Caracterização geoquímica da migração e misturas de petróleo nas Bacias Potiguar e Sergipe-Alagoas, Brasil. **Boletim Geociência da Petrobras**. Rio de Janeiro, v.7, p. 173-177, 1993.

WANG, Z.; SCOTT, A. STOUT.; FINGAS, M. Forensic Finger printing of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification. **Environmental Forensics**. v.7, p. 105-146, 2007.

WANG, Z., M. F. Fingas. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. **Marine Pollution Bulletin**, v. 47, p. 423–452, 2003.

WAPLES, D. W.; MACHIHARA, T. Biomarker for geologists - practical guide to the application steranes and triterpanes in petroleum geology. **AAPG. Methods in Exploration**, v.9, p.91, 1991.

APÊNDICE A

Cromatogramas obtidos das análises (*whole-oil*) por CG-DIC, realizadas no laboratório de cromatografia no Laboratório de Estudos de Petróleo (LEPETRO)/IGEO/UFBA

Figura A1 - Cromatogramas da amostra de petróleo P1 da bacia Potiguar

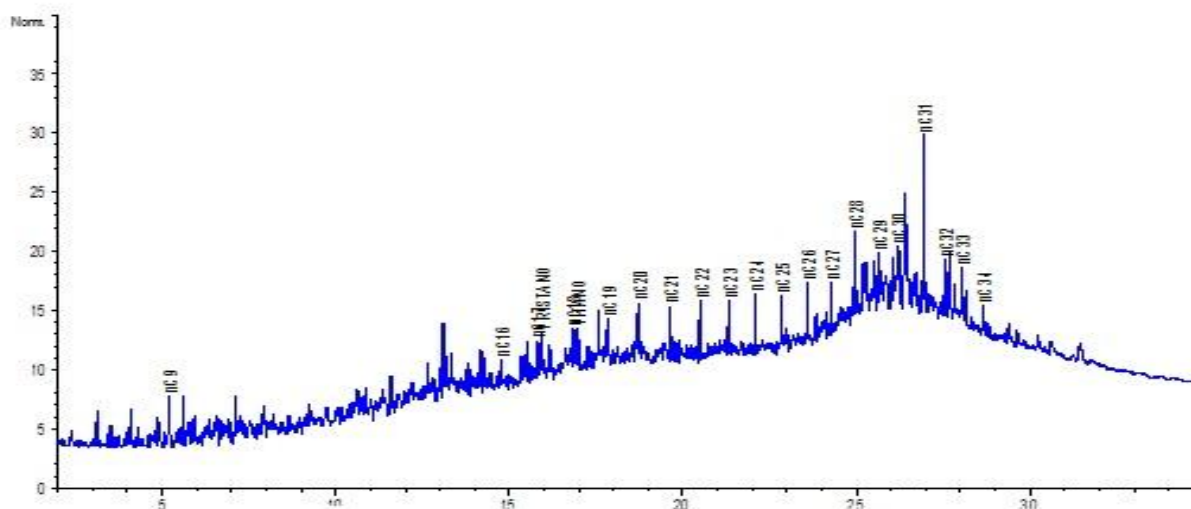


Figura A2 - Cromatogramas da amostra de petróleo P2 da bacia Potiguar

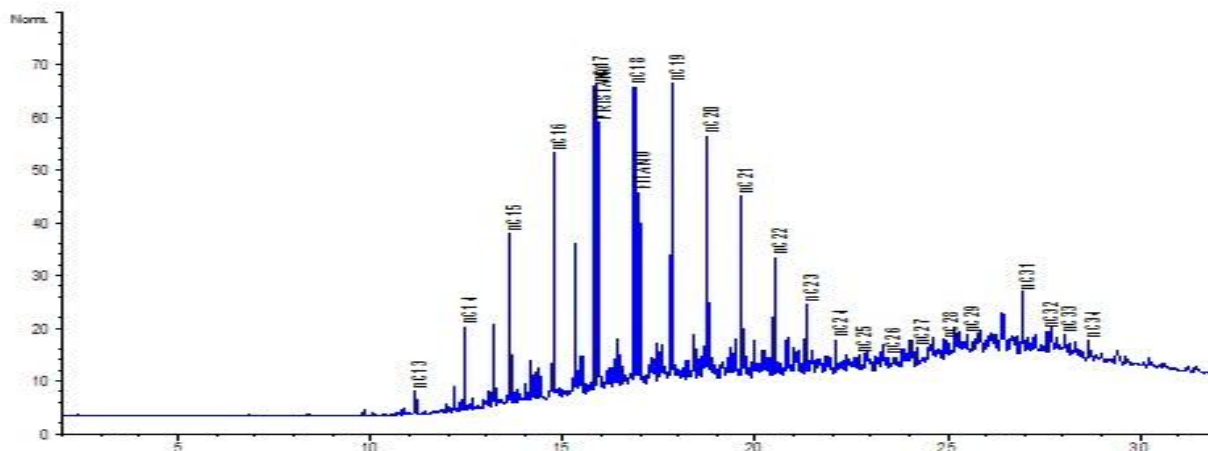


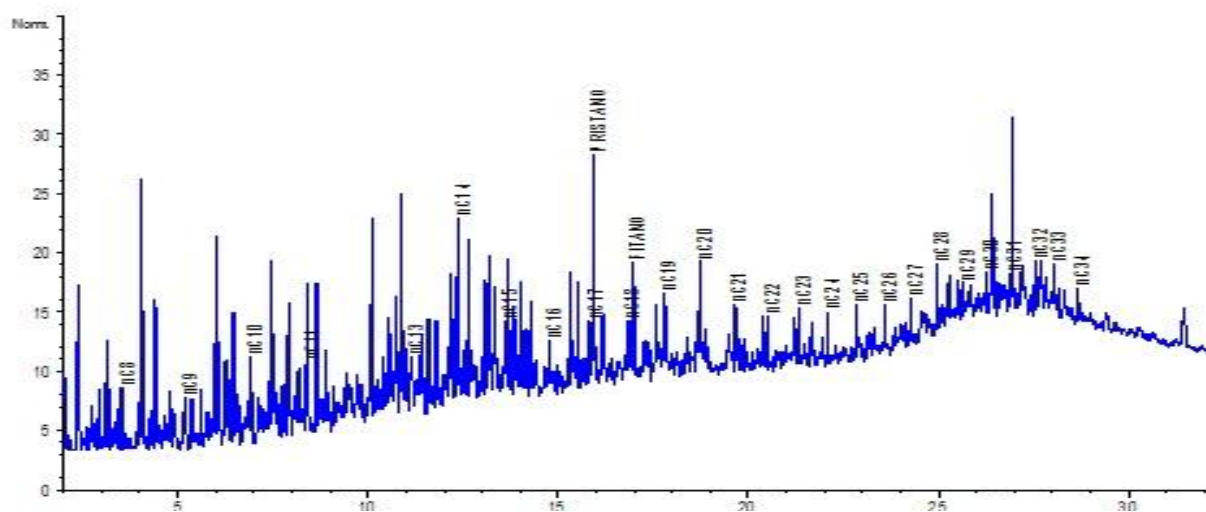
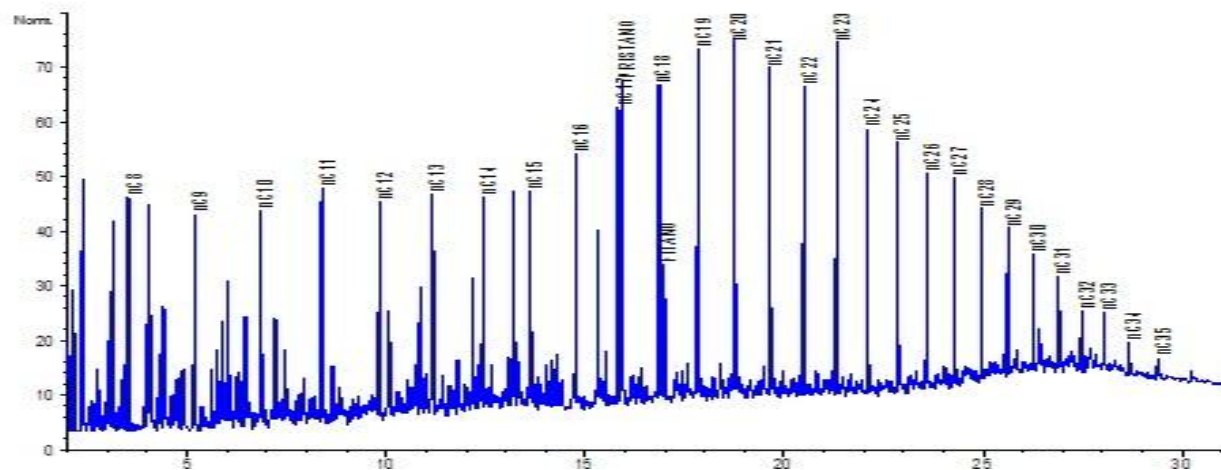
Figura A3 - Cromatogramas da amostra de petróleo P3 da bacia Potiguar**Figura A4** - Cromatogramas da amostra de petróleo P4 da bacia Potiguar

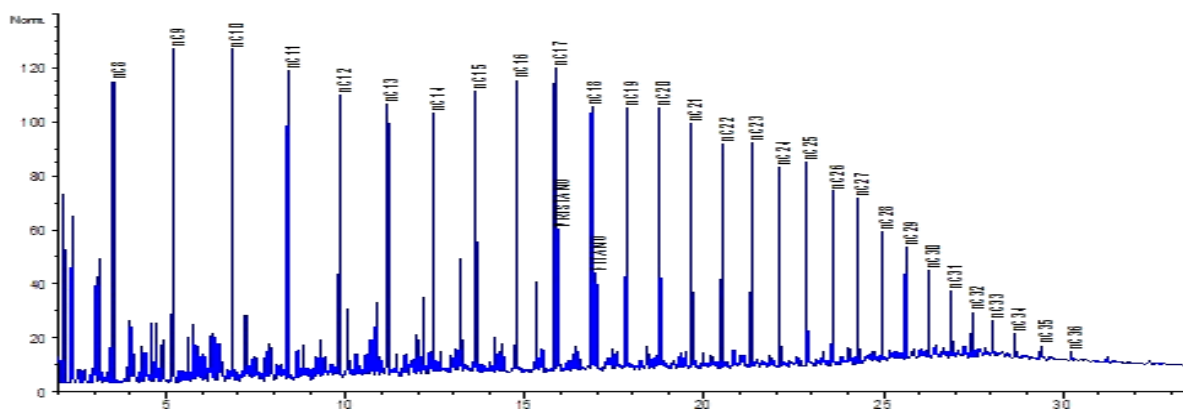
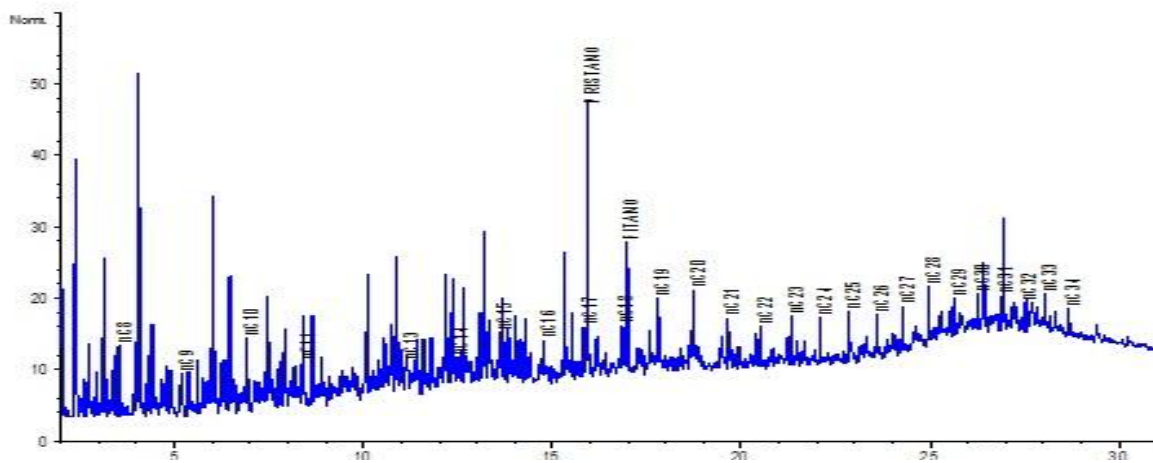
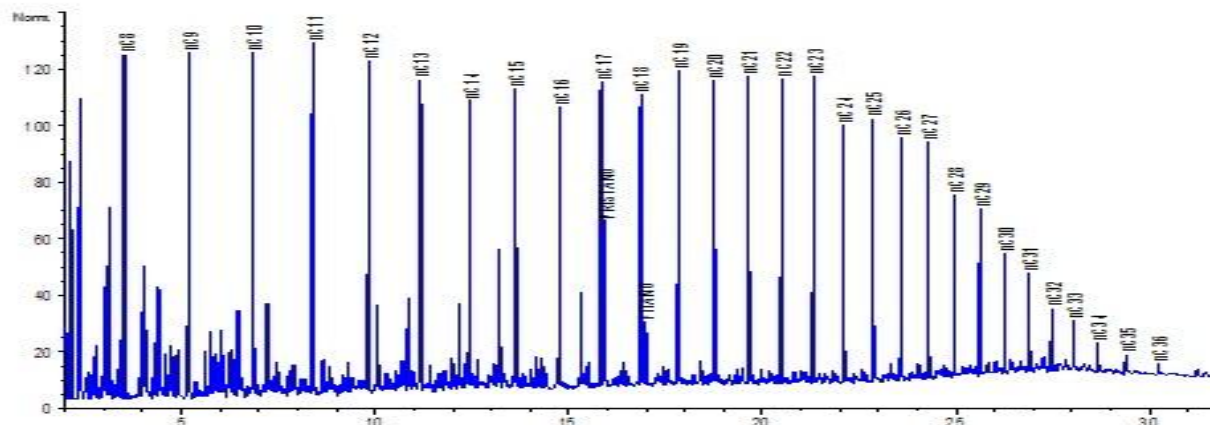
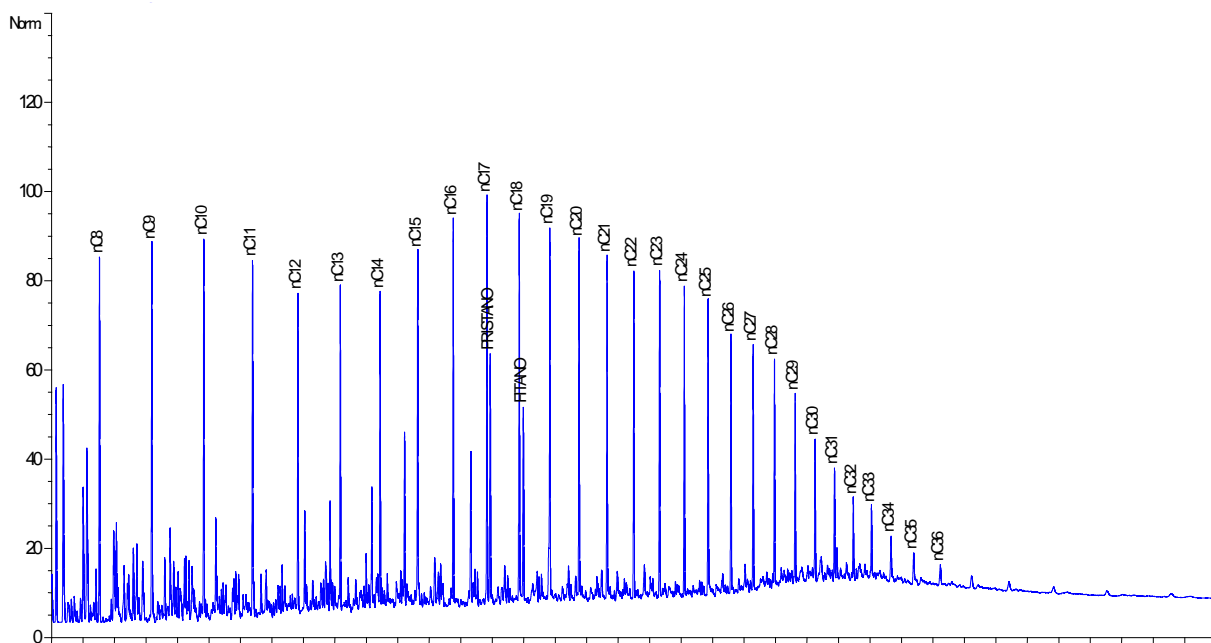
Figura A5 - Cromatogramas da amostra de petróleo P5 da bacia Potiguar**Figura A6** - Cromatogramas da amostra de petróleo P6 da bacia Potiguar

Figura A7 - Cromatogramas da amostra de petróleo P7 da bacia Potiguar**Figura A8** - Cromatogramas da amostra de petróleo P8 da bacia Potiguar

APÊNDICE B

Cromatogramas e identificação dos compostos biomarcadores de massas m/z 191, das amostras de óleos da Bacia Potiguar

Tabela B1 - Identificação dos compostos detectados na fração de hidrocarbonetos saturados do íon m/z 191 das amostras de óleos da Bacia de Potiguar

Abreviaturas	Compostos	Formula Molecular	Massa Molecular
TR19	Terpano Tricíclico C ₁₉	C ₁₉ H ₃₄	262
TR20	Terpano Tricíclico C ₂₀	C ₂₀ H ₃₆	276
TR21	Terpano Tricíclico C ₂₁	C ₂₁ H ₃₈	290
TR22	Terpano Tricíclico C ₂₂	C ₂₂ H ₄₀	304
TR23	Terpano Tricíclico C ₂₃	C ₂₃ H ₄₂	318
TR24	Terpano Tricíclico C ₂₄	C ₂₄ H ₄₄	332
TR25	Terpano Tricíclico C ₂₅ (A/B)	C ₂₅ H ₄₆	346
TET24	Terpano Tetracíclico C ₂₄	C ₂₄ H ₄₂	330
TR26	Terpano Tricíclico C ₂₆ (A/B)	C ₂₆ H ₄₈	360
TR28	Terpano Tricíclico C ₂₈ (A/B)	C ₂₈ H ₅₂	388
TR29	Terpano Tricíclico C ₂₉ (A/B)	C ₂₉ H ₅₄	402
Ts	18α(H),21 β(H)-22,29,30-trisnorhopano C ₂₇	C ₂₇ H ₄₆	370
Tm	17α(H),21β(H)-22,29,30- trisnorhopano C ₂₇	C ₂₇ H ₄₆	370
TR30	Terpano Tricíclico C ₃₀ (A/B)	C ₃₀ H ₅₆	416
H28	17α(H),18α(H),21 β(H)-28,30-bisnorhopano	C ₂₈ H ₄₈	384
H29	17α(H).21 β(H)-30-norhopano	C ₂₉ H ₅₀	398
DH30	17α(H)-diahopano C ₃₀	C ₃₀ H ₅₂	412
M29	17α(H),21 β(H)-norhopane	C ₂₉ H ₅₀	398
H30	17α(H),21 β(H)-hopano	C ₃₀ H ₅₂	412
NOR30H	17 α (H)-30-nor-29-homohopano	C ₃₀ H ₅₀	412
M30	17 β(H),21α(H) – moretano – C ₃₀	C ₃₀ H ₅₂	412
H31S/R	17 α (H),21 β(H)-30-homohopano	C ₃₁ H ₅₄	426
GAM	Gamacerano	C ₃₀ H ₅₂	412
H32S/R	17 α (H),21 β(H)-30,31-bishomohopano	C ₃₂ H ₅₆	440
H33S/R	17 α (H),21 β(H)-30,31 ,32-trishomohopano	C ₃₃ H ₅₈	454
	17 α (H),21β(H)-30,31 ,32,33-tetrakishomohopano	C ₃₄ H ₆₀	468
H34S/R			
	17 α (H),21β(H)-30,31 ,32,33,34-pentakishomohopano	C ₃₅ H ₆₂	482
H35S/R			

Fonte: Autor (2015)

Figura B1- Cromatogramas dos biomarcadores da fração saturada de íon selecionado m/z 191 para amostras de óleos P1 provenientes da Bacia Potiguar

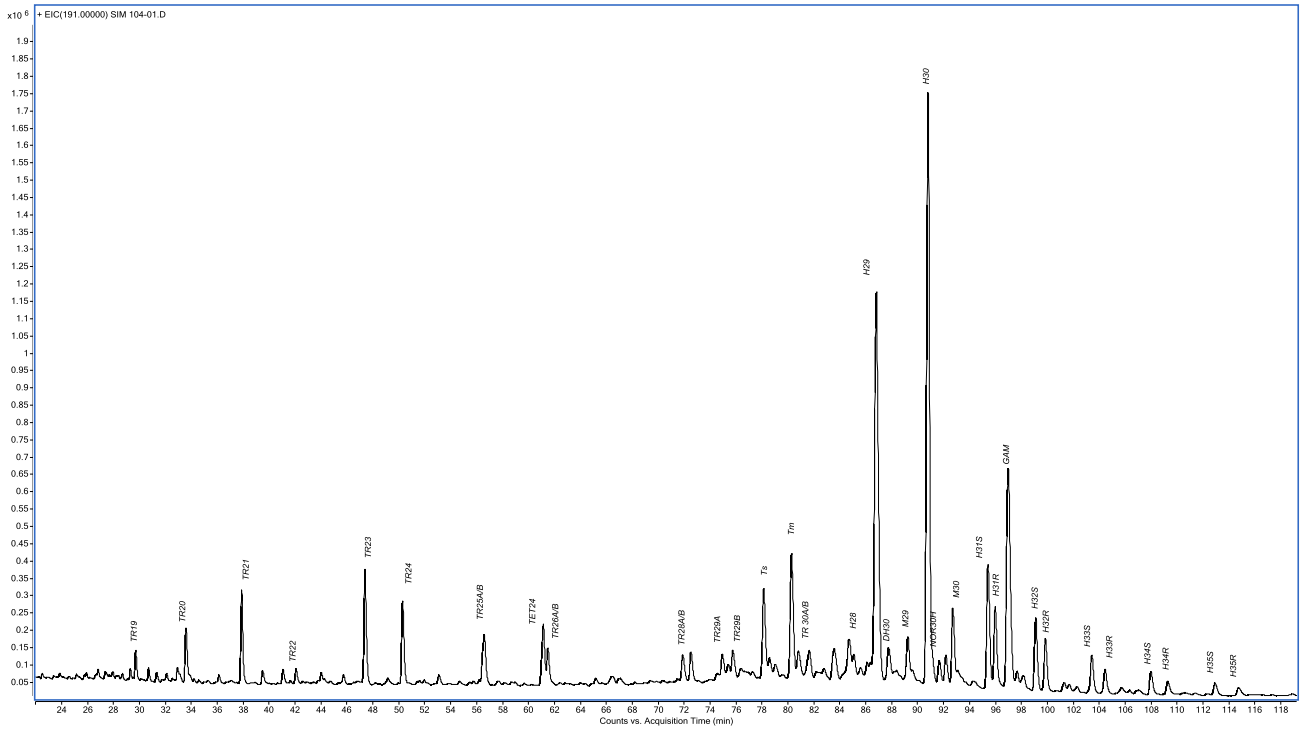


Figura B2- Cromatogramas dos biomarcadores da fração saturada de íon selecionado m/z 191 para amostras de óleos P2 provenientes da Bacia Potiguar

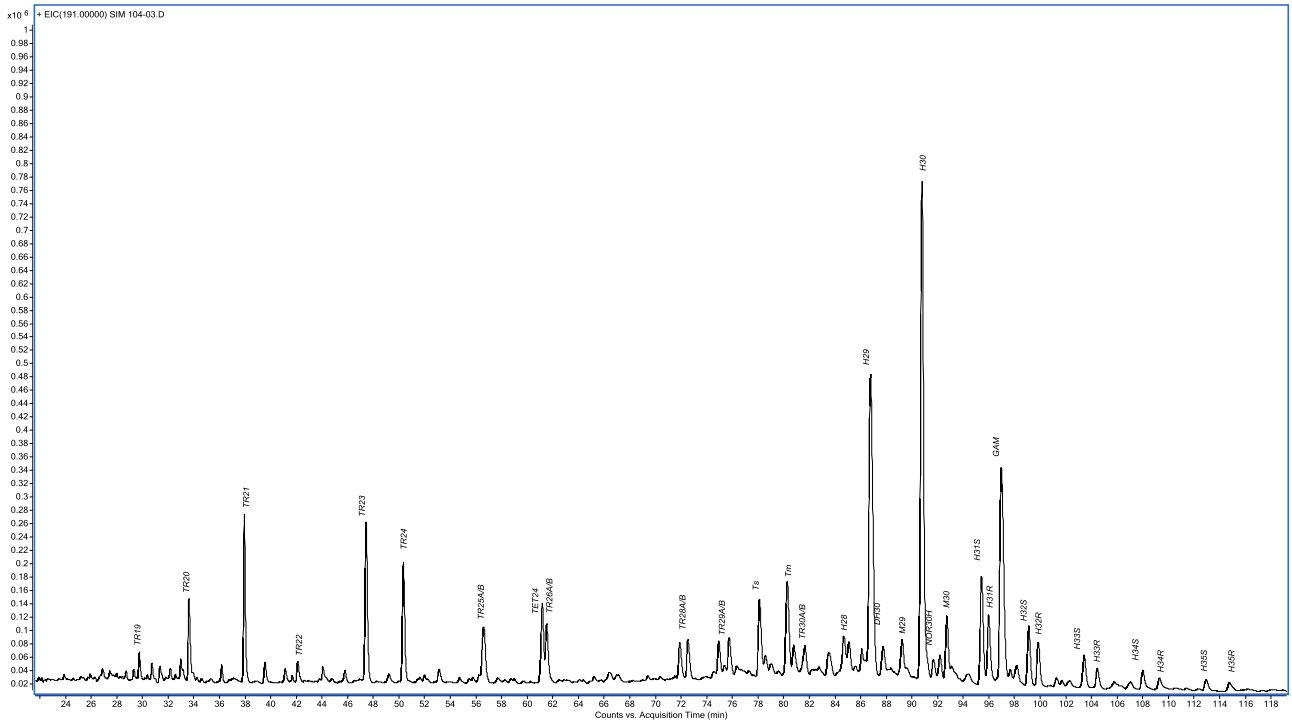


Figura B3- Cromatogramas dos biomarcadores da fração saturada de íon selecionado m/z 191 para amostras de óleos P3 provenientes da Baía Potiguar

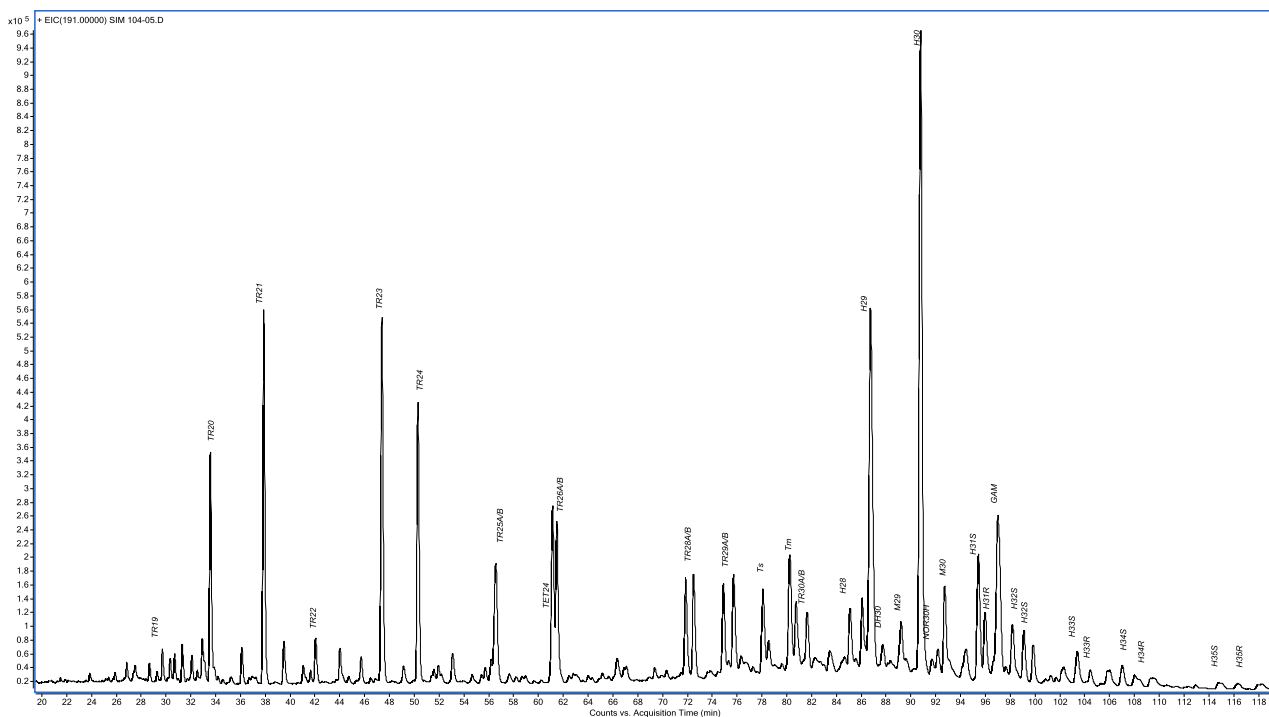


Figura B4- Cromatogramas dos biomarcadores da fração saturada de íon selecionado m/z 191 para amostras de óleos P4 provenientes da Baía Potiguar

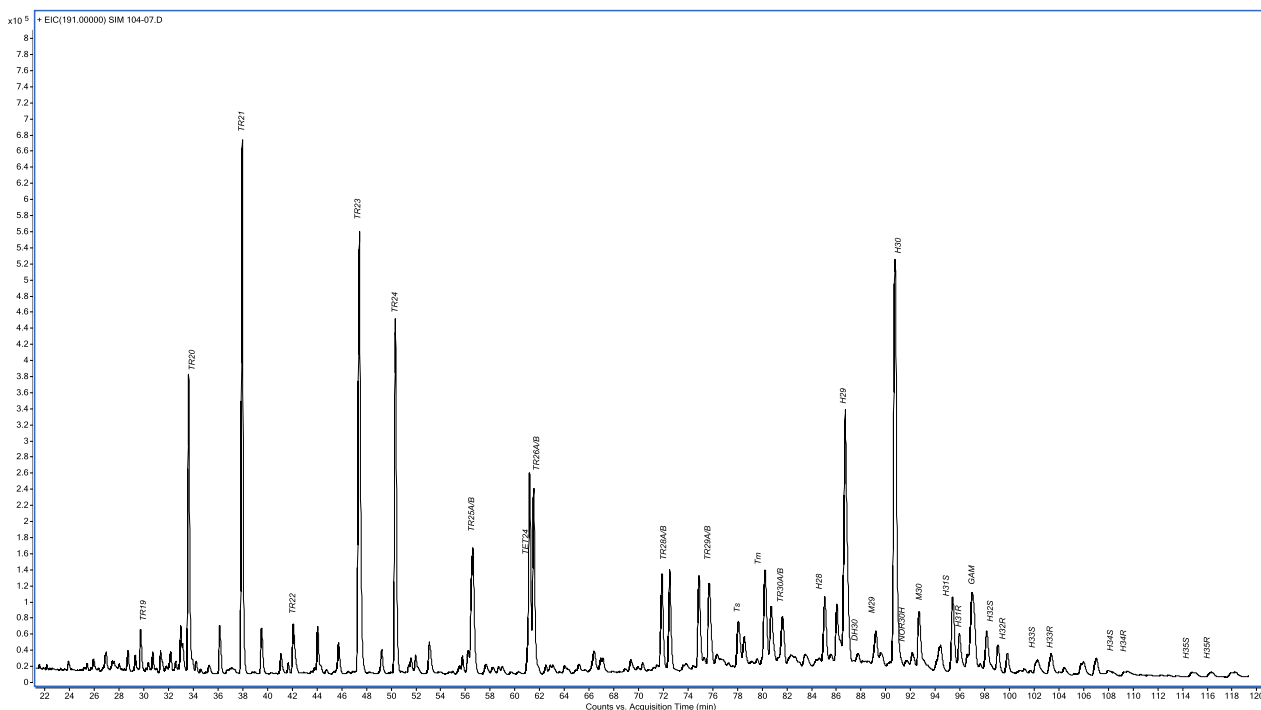


Figura B5- Cromatogramas dos biomarcadores da fração saturada de íon selecionado m/z 191 para amostras de óleos P5 provenientes da Bacia Potiguar

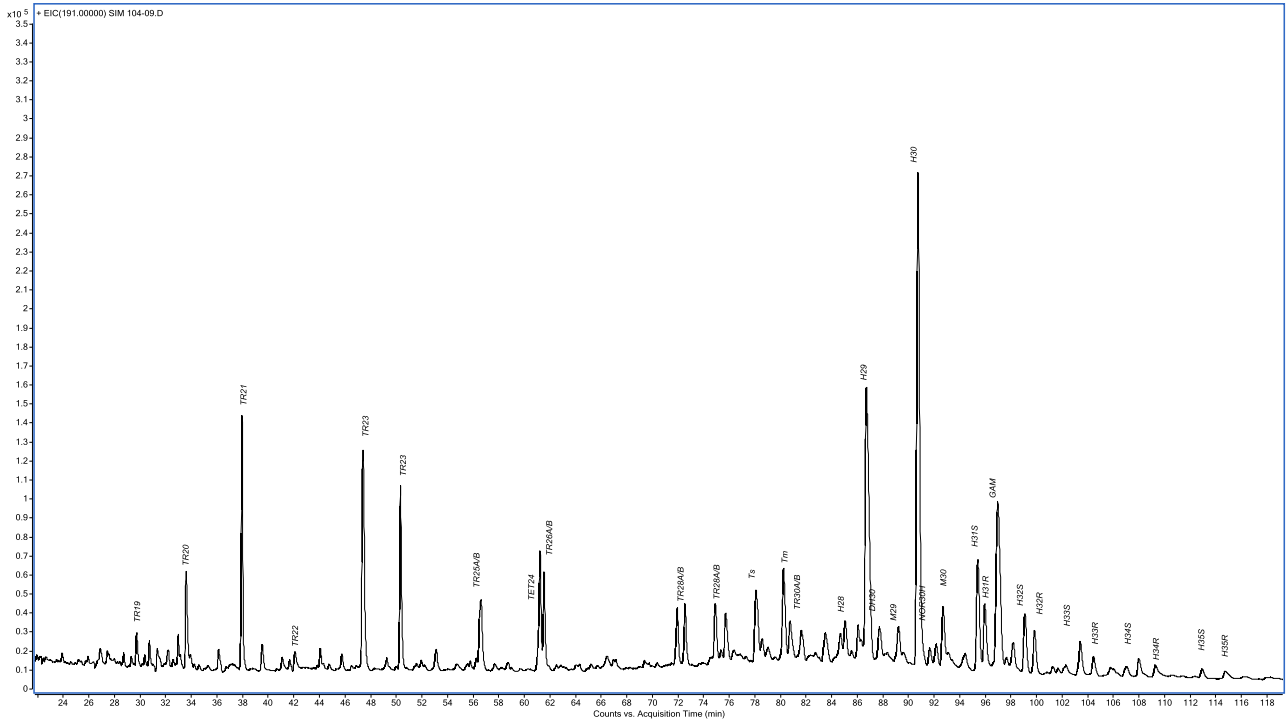


Figura B6- Cromatogramas dos biomarcadores da fração saturada de íon selecionado m/z 191 para amostras de óleos P6 provenientes da Bacia Potiguar

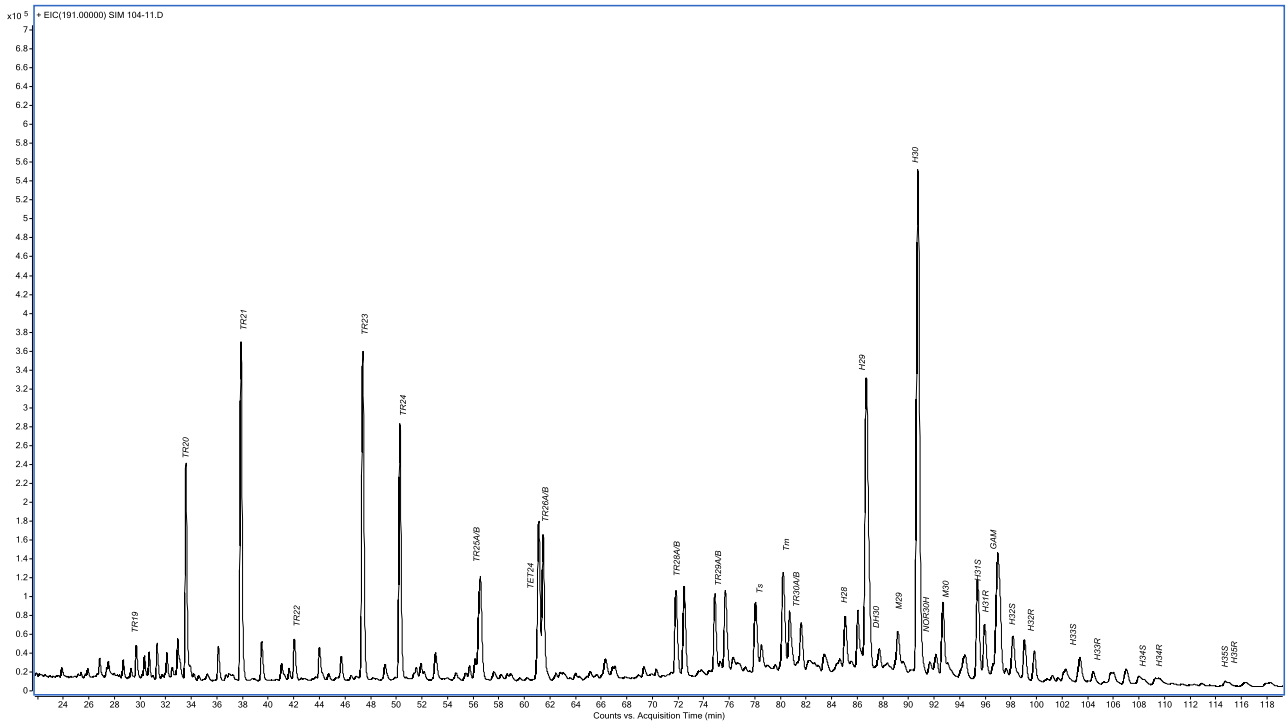


Figura B7- Cromatogramas dos biomarcadores da fração saturada de íon selecionado m/z 191 para amostras de óleos P7 provenientes da Bacia Potiguar

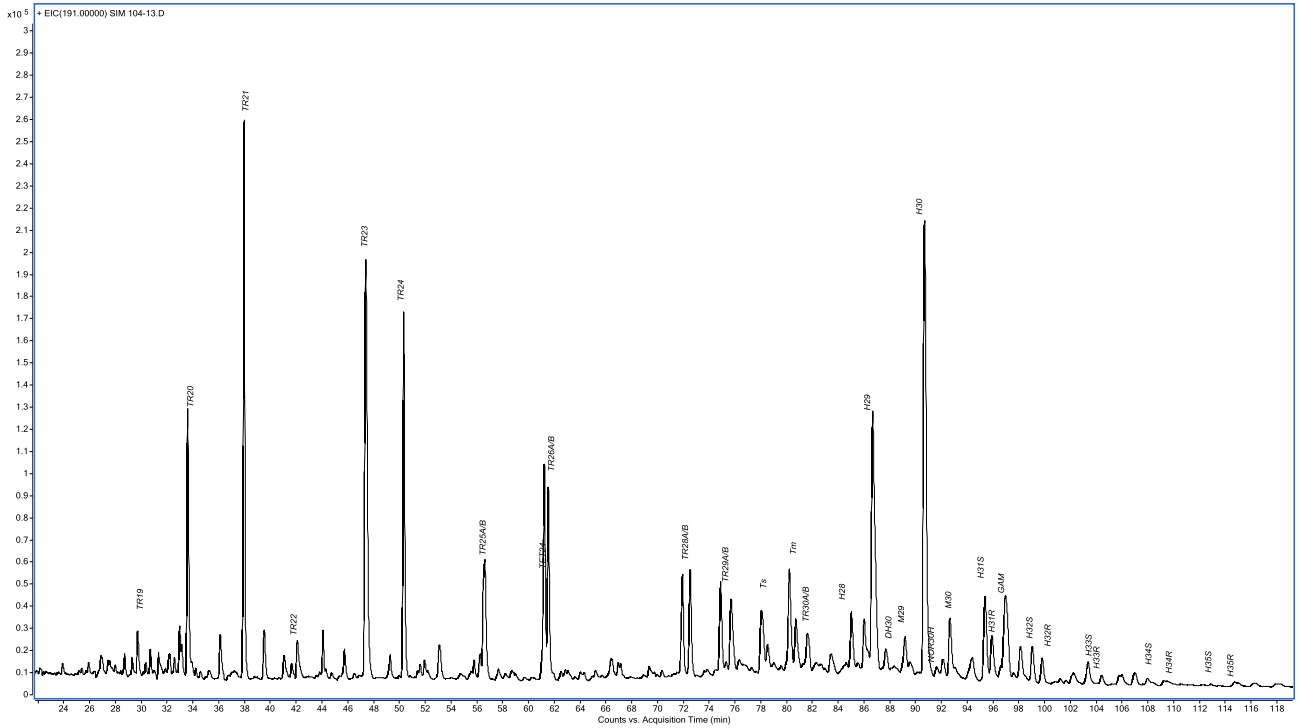
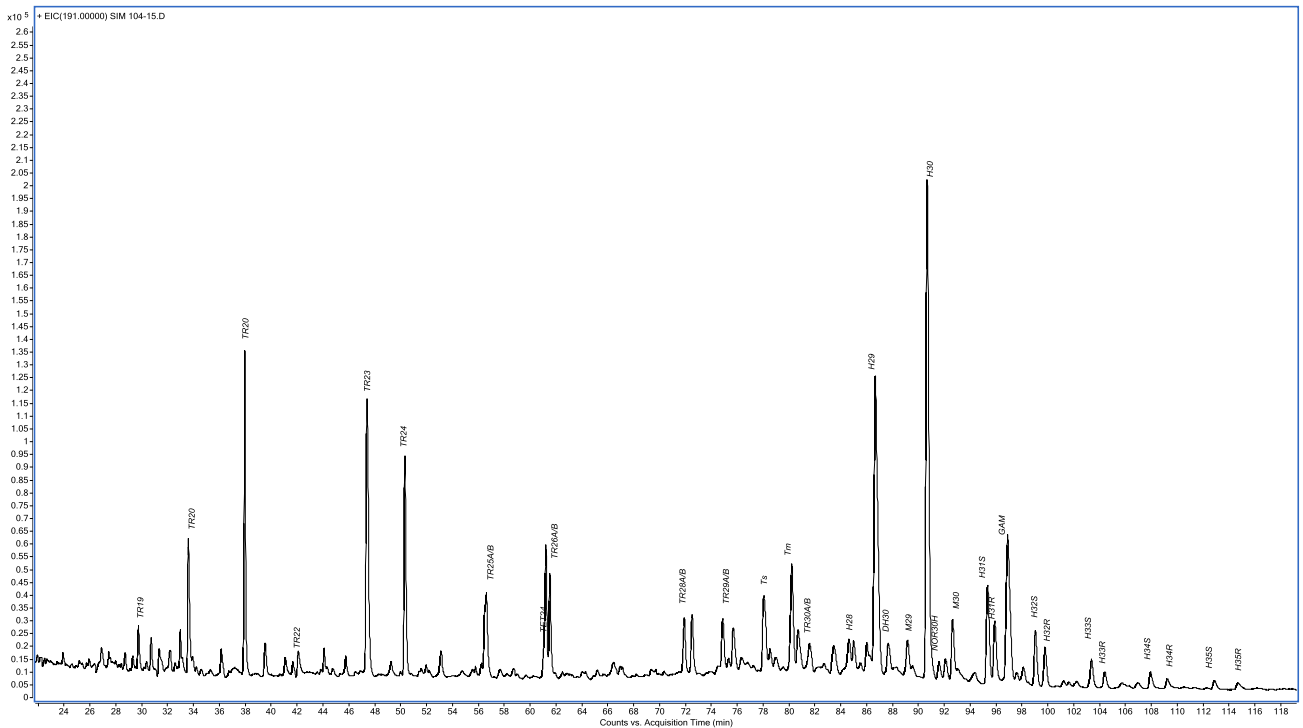


Figura B8- Cromatogramas dos biomarcadores da fração saturada de íon selecionado m/z 191 para amostras de óleos P8 provenientes da Bacia Potiguar



APÊNDICE C

Cromatogramas e identificação dos compostos biomarcadores de massas m/z 217, das amostras de óleos provenientes da Bacia Potiguar

Tabela C1 - Identificação dos compostos biomarcadores detectados na fração de hidrocarbonetos saturados com íon m/z 217 das amostras de óleos da Bacia Potiguar

Abreviaturas	Compostos	Formula Molecular	Massa molecular
DIA27S	C27 20S-13β(H), 17a(H)-Diasterano	C ₂₇ H ₄₈	372
DIA27R	C27 20R -13β(H), 17a(H)- Diasterano	C ₂₇ H ₄₈	372
DIA27SS	C27 20S-13α(H), 17β(H)- Diasterano	C ₂₇ H ₄₈	372
DIA27RR	C27 20R-13α(H), 17β(H)- Diasterano	C ₂₇ H ₄₈	372
C27S	C27 20S-5α(H), 14a(H), 17a(H)-Colestano	C ₂₇ H ₄₈	372
C27BBR	C27 20R -5α(H), 14β(H), 17~(H)- Colestano	C ₂₇ H ₄₈	372
C27BBS	C27 20S-5α(H), 14β(H), 17β(H)- Colestano	C ₂₇ H ₄₈	372
C27R	C27 20R-5a(H), 14a(H), 17a(H)- Colestano	C ₂₇ H ₄₈	372
C28S	C28 20S-5α(H), 14a(H), 17a(H)-Ergostano	C ₂₈ H ₅₀	386
C28BBR	C28 20R-5α(H), 14β(H), 17β(H)- Ergostano	C ₂₈ H ₅₀	386
C28BBS	C28 20S-5a(H), 14β(H),17β(H)- Ergostano	C ₂₈ H ₅₀	386
C28R	C28 20R-5α(H), 14a(H), 17a(H)- Ergostano	C ₂₈ H ₅₀	386
C29S	C29 20S-5α(H), 14u(H), 17a(H)-Estigmastano	C ₂₉ H ₅₂	400
C29BBR	C29 20R-5α(H), 14β(H), 17β(H)- Estigmastano	C ₂₉ H ₅₂	400
C29BBS	C29 20S-5α(H), 14β(H), 17β(H)- Estigmastano	C ₂₉ H ₅₂	400
C29R	C2920R-5α(H), 14a(H), 17a(H)- Estigmastano	C ₂₉ H ₅₂	400

Fonte: Autor (2015)

Figura C1 - Cromatogramas de íon selecionado m/z 217 para a amostra de óleo P1 provenientes da Baía Potiguar

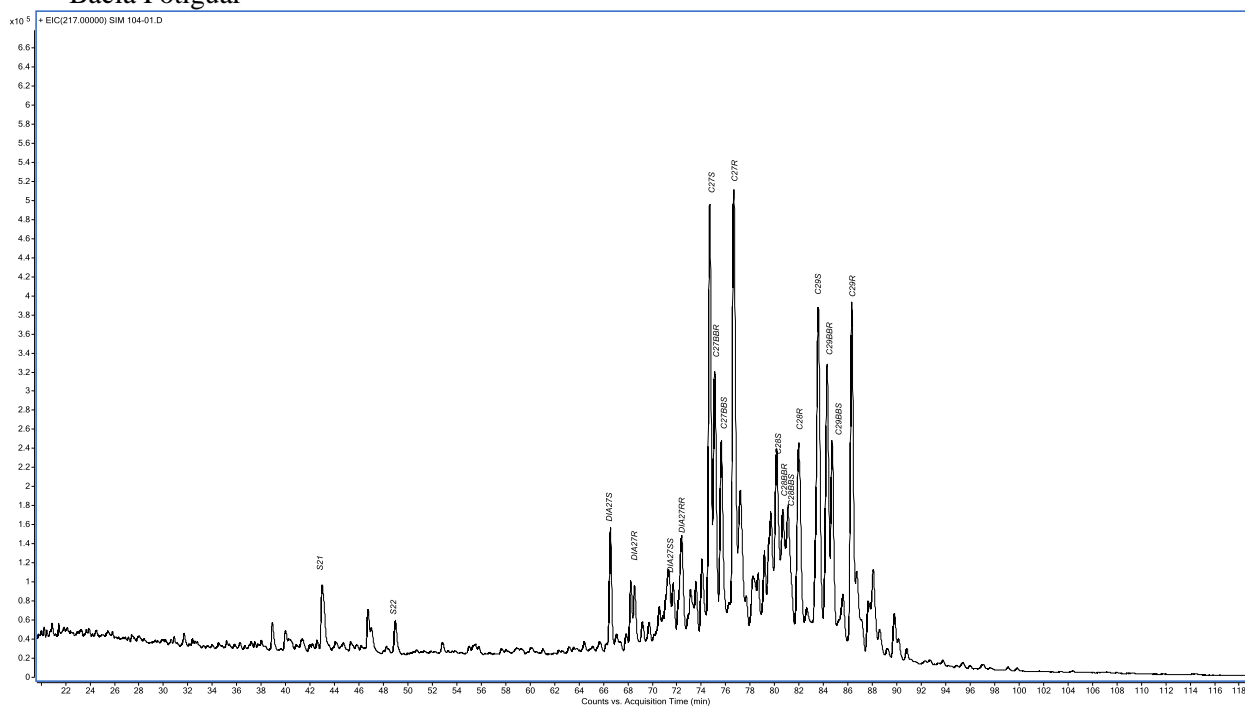


Figura C2 - Cromatogramas de íon selecionado m/z 217 para a amostra de óleo P2 provenientes da Baía Potiguar

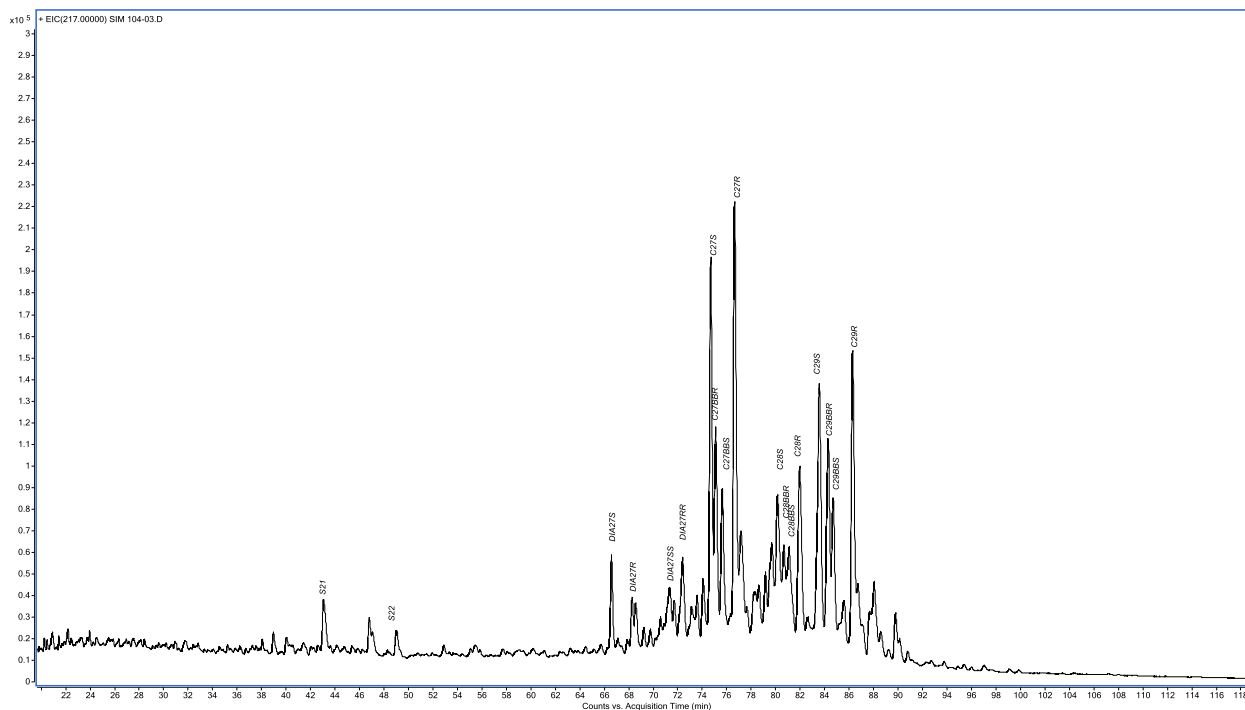


Figura C3 - Cromatogramas de íon selecionado m/z 217 para a amostra de óleo P3 provenientes da Baía Potiguar

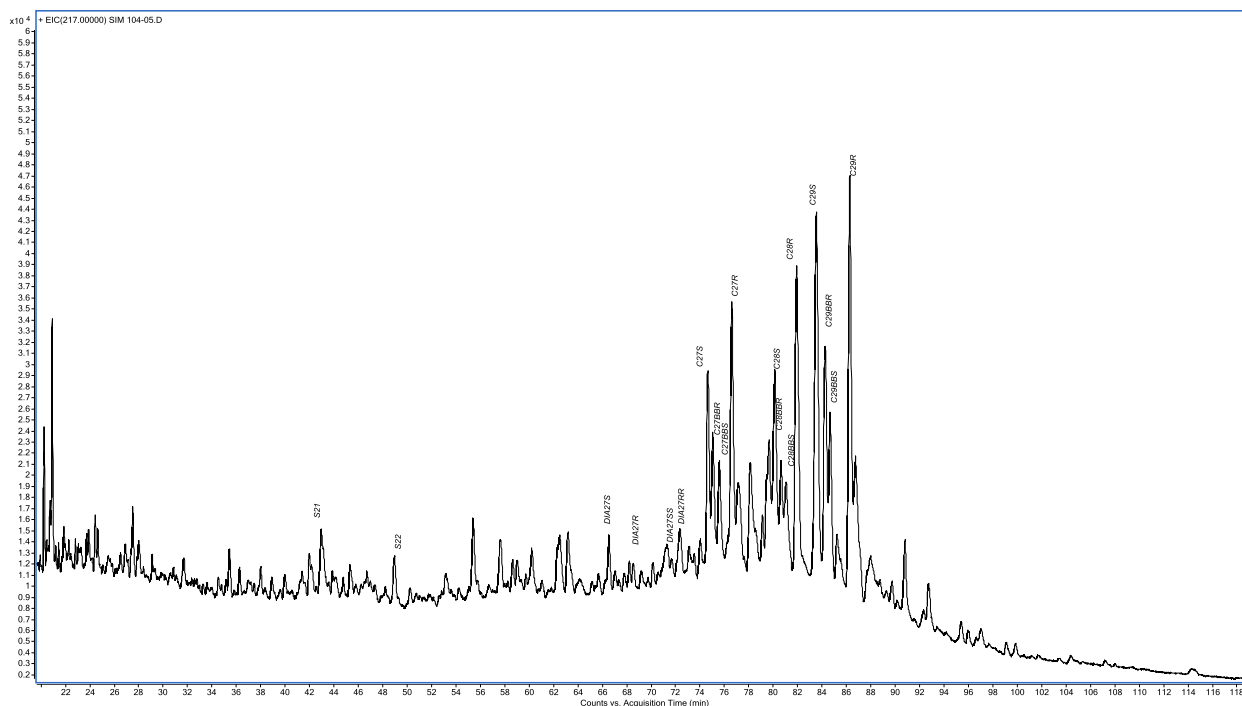


Figura C4 - Cromatogramas de íon selecionado m/z 217 para a amostra de óleo P4 provenientes da Baía Potiguar

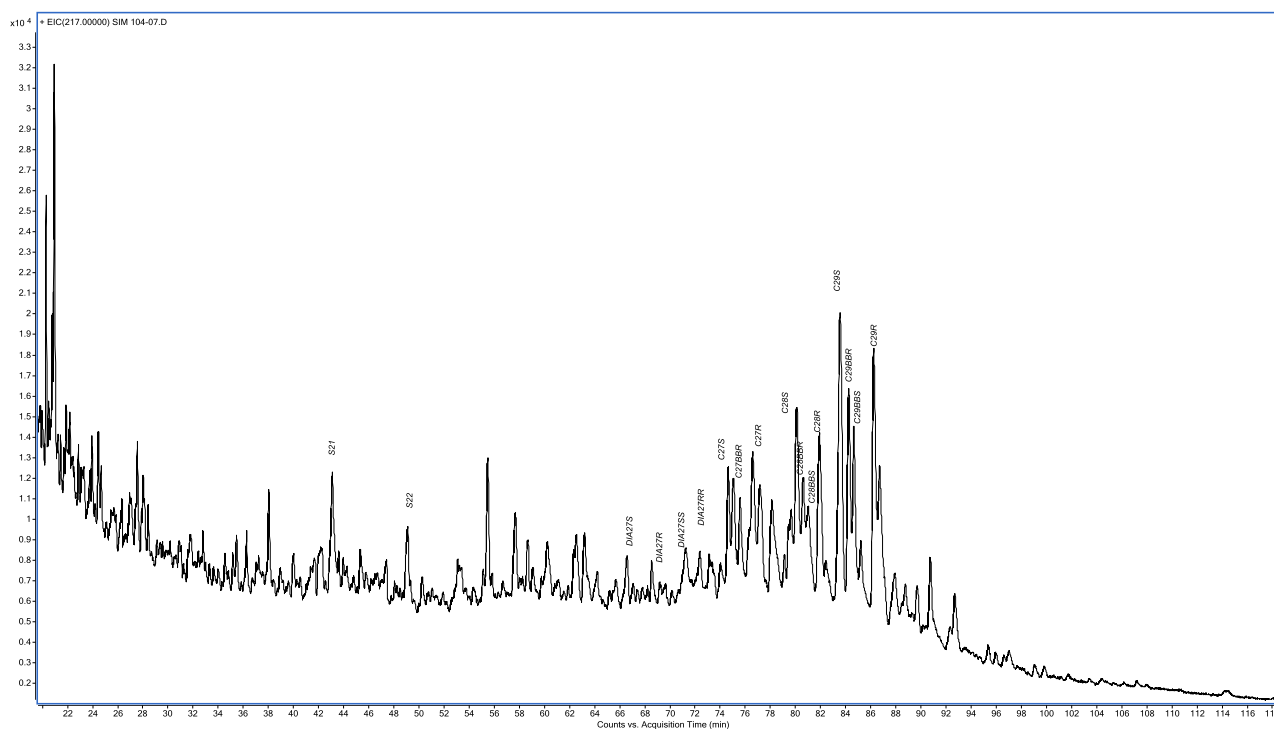


Figura C5 - Cromatogramas de íon selecionado m/z 217 para a amostra de óleo P5 provenientes da Baía Potiguar

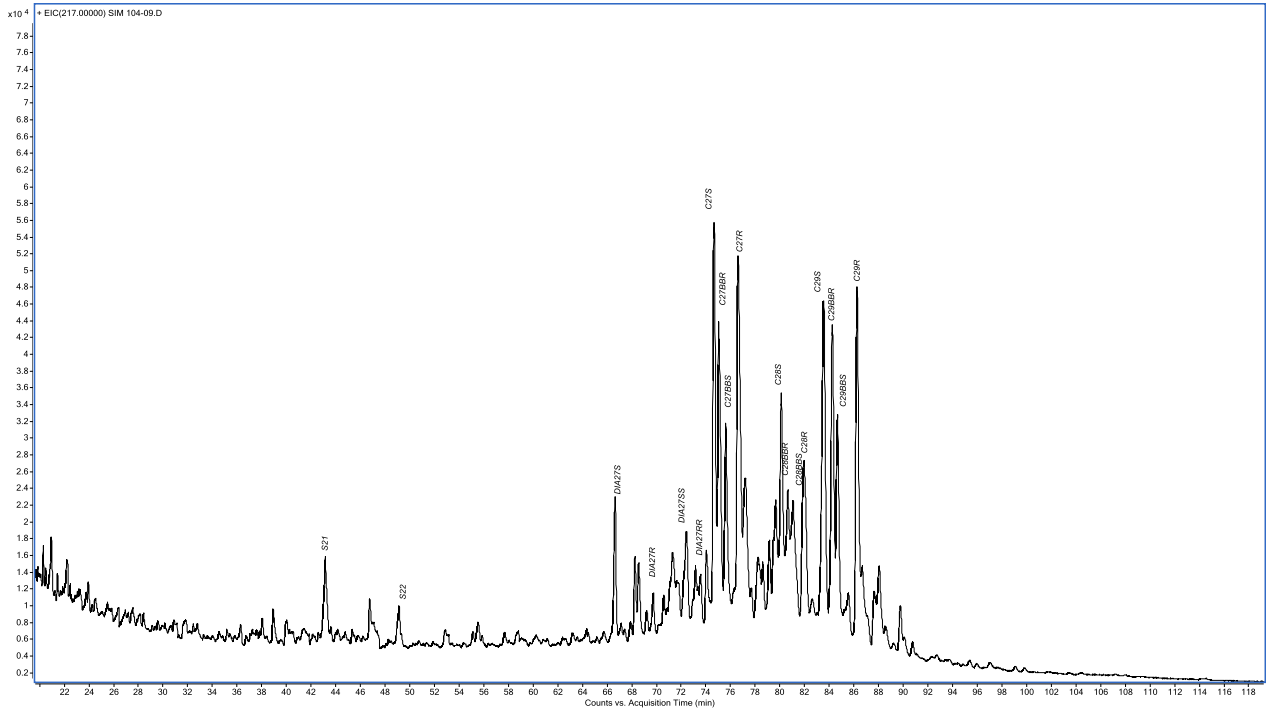


Figura C6 - Cromatogramas de íon selecionado m/z 217 para a amostra de óleo P6 provenientes da Baía Potiguar

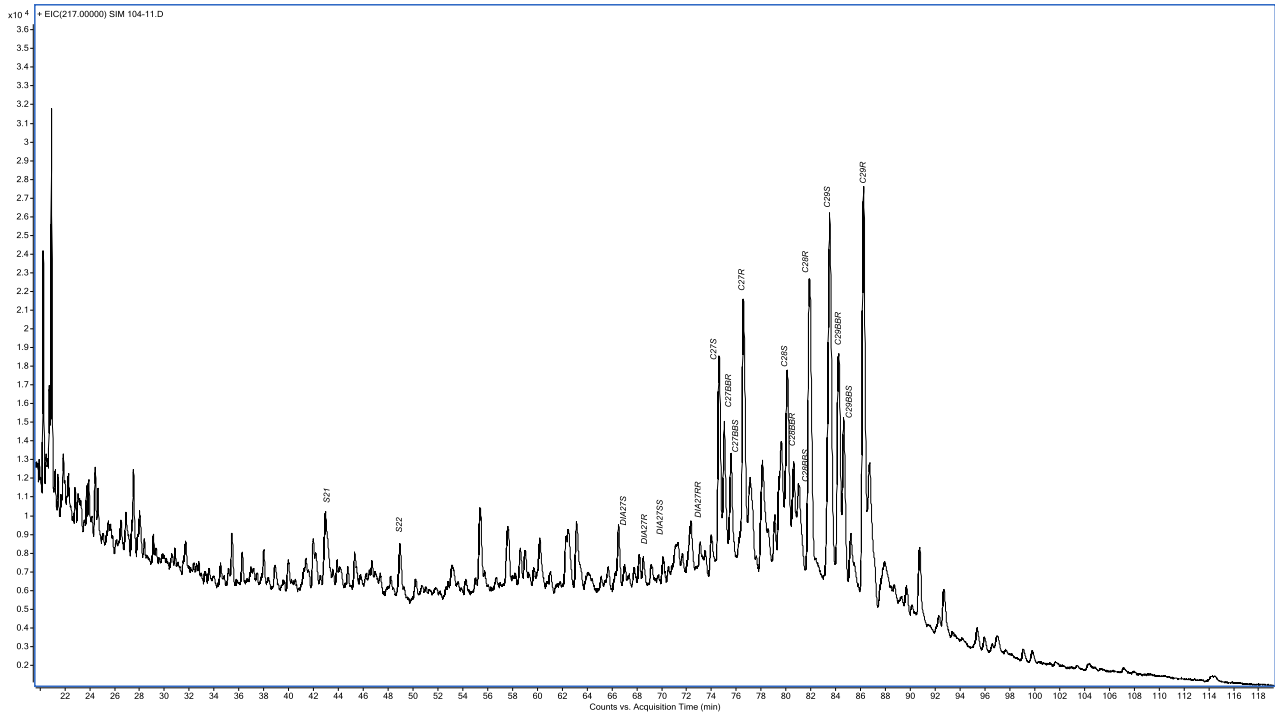


Figura C7 - Cromatogramas de íon selecionado m/z 217 para a amostra de óleo P7 provenientes da Baía Potiguar

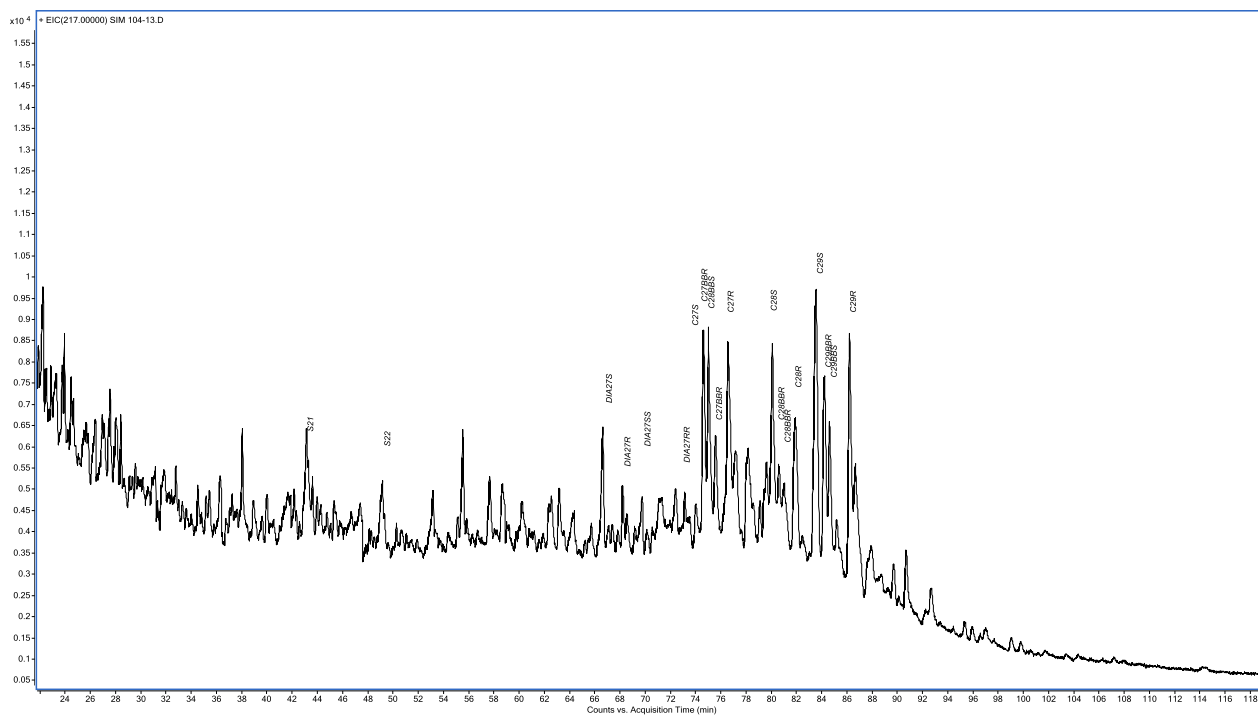
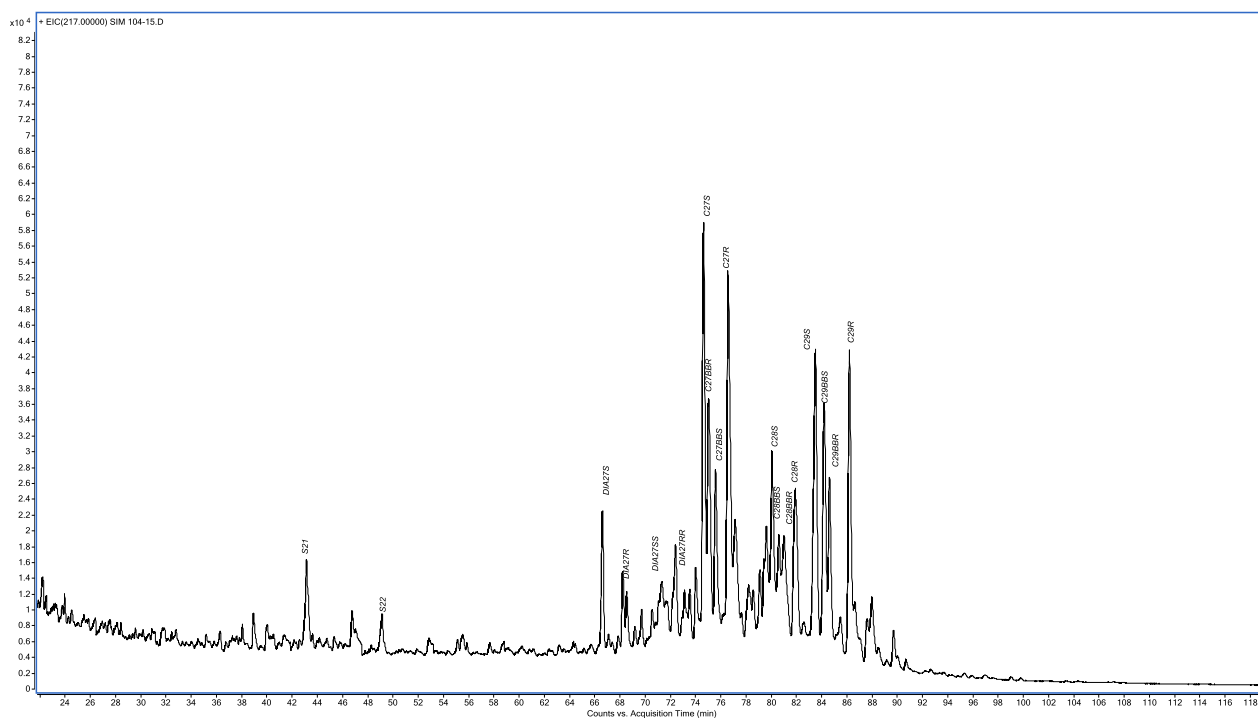


Figura C8 - Cromatogramas de íon selecionado m/z 217 para a amostra de óleo P8 provenientes da Baía Potiguar



APÊNDICE D

Cromatogramas e identificação dos compostos biomarcadores de massas m/z 259, das amostras de óleos provenientes da Bacia Potiguar

Tabela D1. Identificação dos compostos detectados na fração de hidrocarbonetos saturados do íon m/z 259, das amostras de óleo da Bacia Potiguar.

Abreviaturas	Compostos	Formula Molecular	Massa Molecular
DIA27	C27 20S-13 β (H), 17a(H)-diasterano (R/S) C ₂₇	C ₂₇ H ₄₈	372
TPP	Poliprenóides Tetracíclico C ₃₀	C ₃₀ H ₅₄	414

Fonte: Autor (2015)

Figura D1. Cromatogramas de íon selecionado m/z 259 para a amostra de óleo P1 provenientes da Bacia Potiguar.

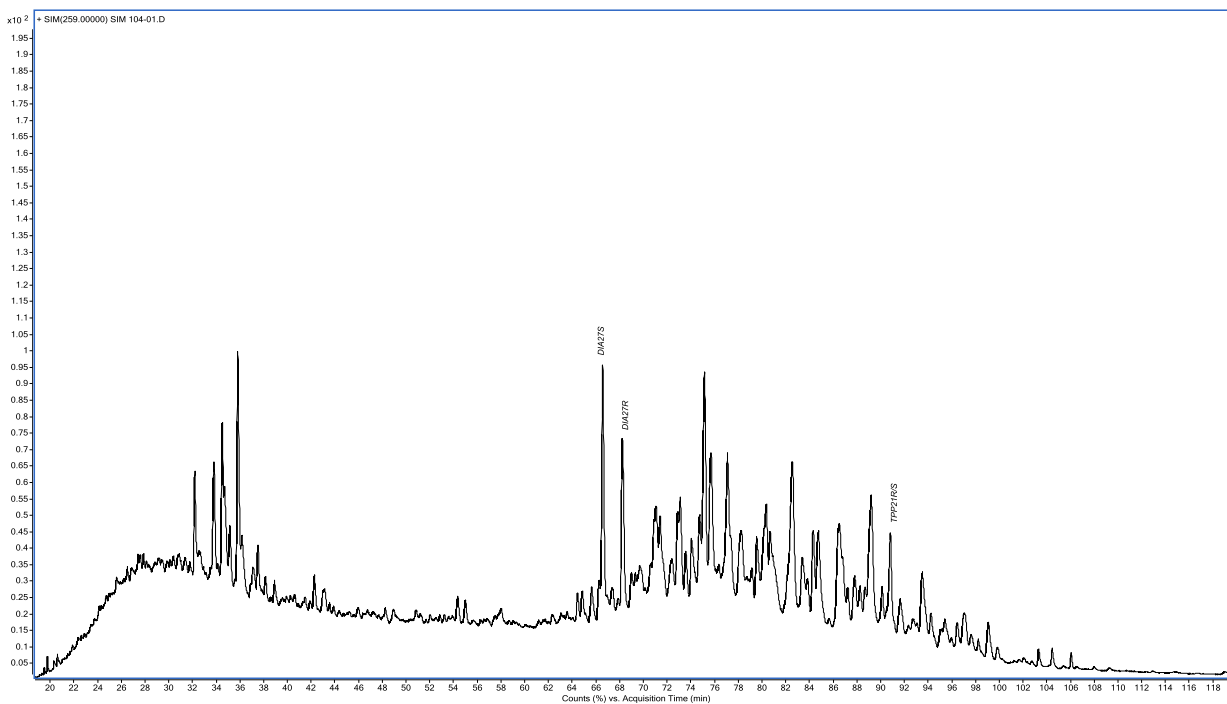


Figura D2. Cromatogramas de íon selecionado m/z 259 para a amostra de óleo P2 provenientes da Bacia Potiguar.

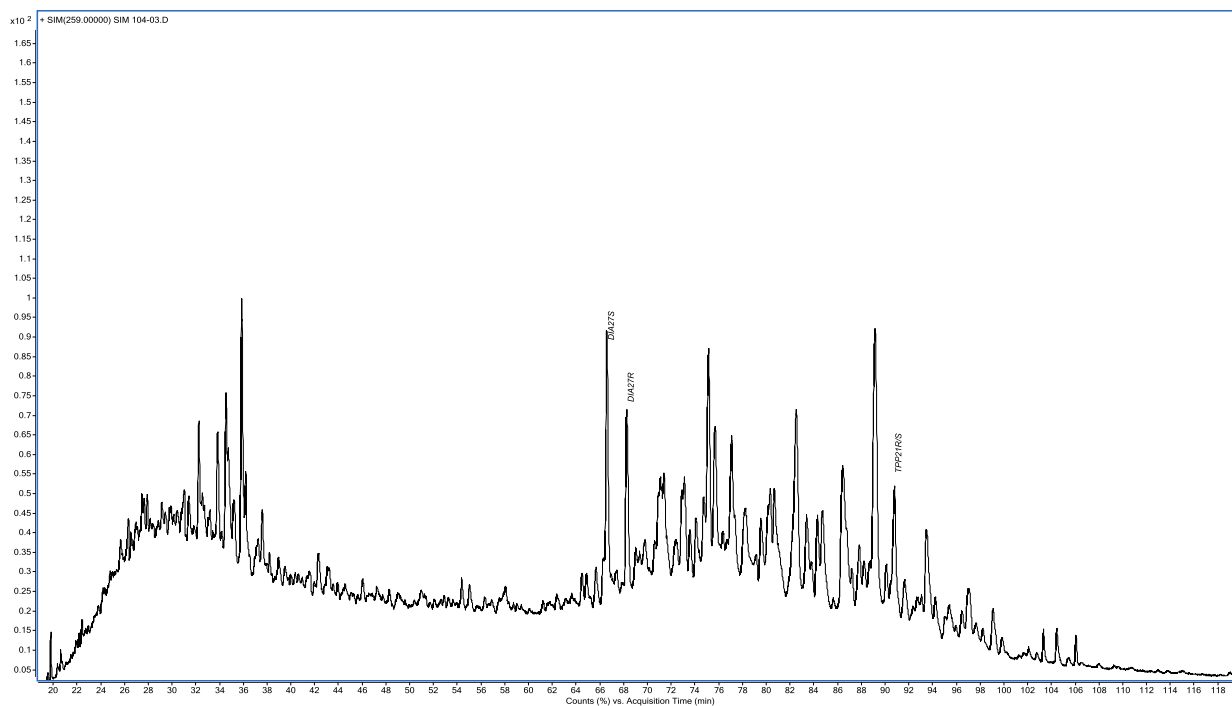


Figura D3. Cromatogramas de íon selecionado m/z 259 para a amostra de óleo P3 provenientes da Bacia Potiguar.

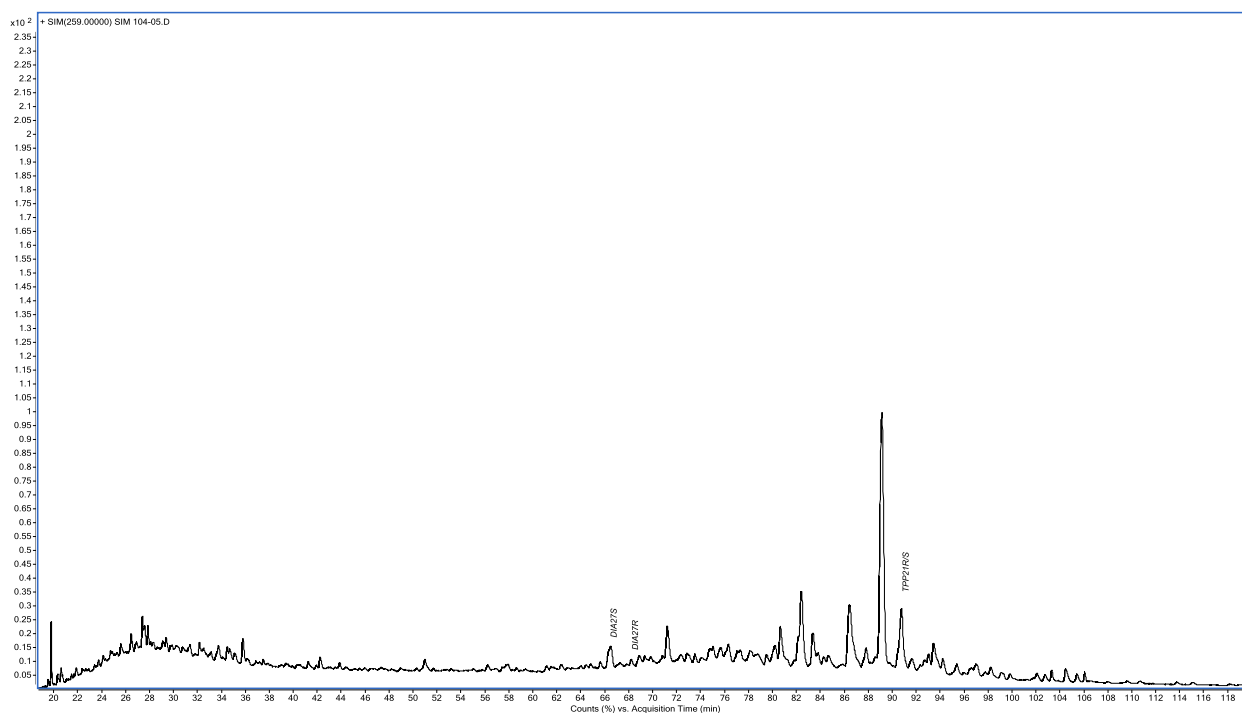


Figura D4. Cromatogramas de íon selecionado m/z 259 para a amostra de óleo P4 provenientes da Bacia Potiguar.

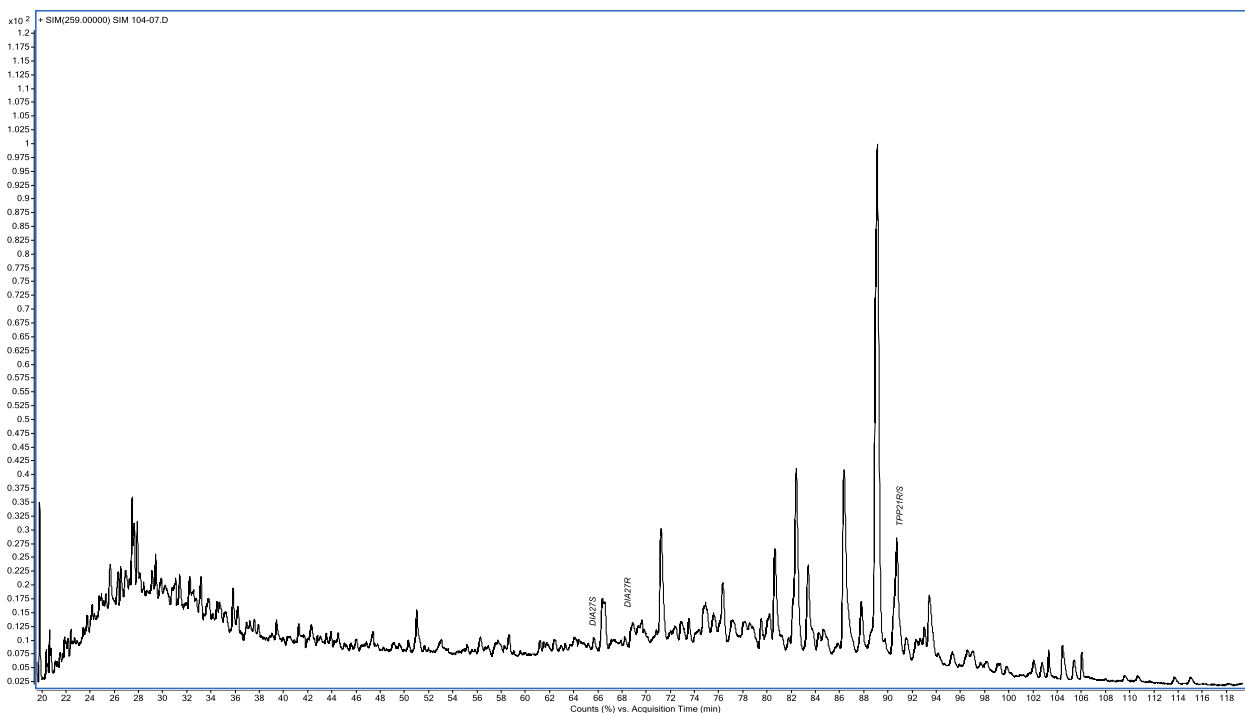


Figura D5. Cromatogramas de íon selecionado m/z 259 para a amostra de óleo P5 provenientes da Bacia Potiguar.

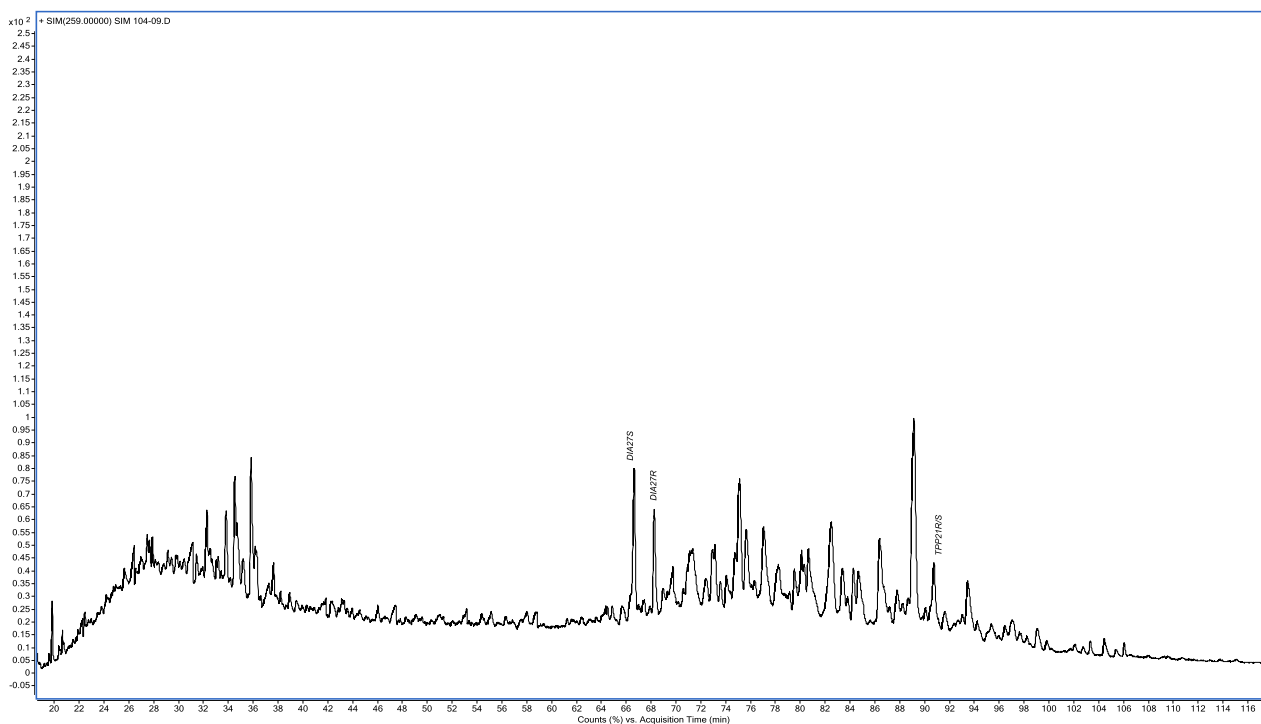


Figura D6. Cromatogramas de íon selecionado m/z 259 para a amostra de óleo P6 provenientes da Bacia Potiguar.

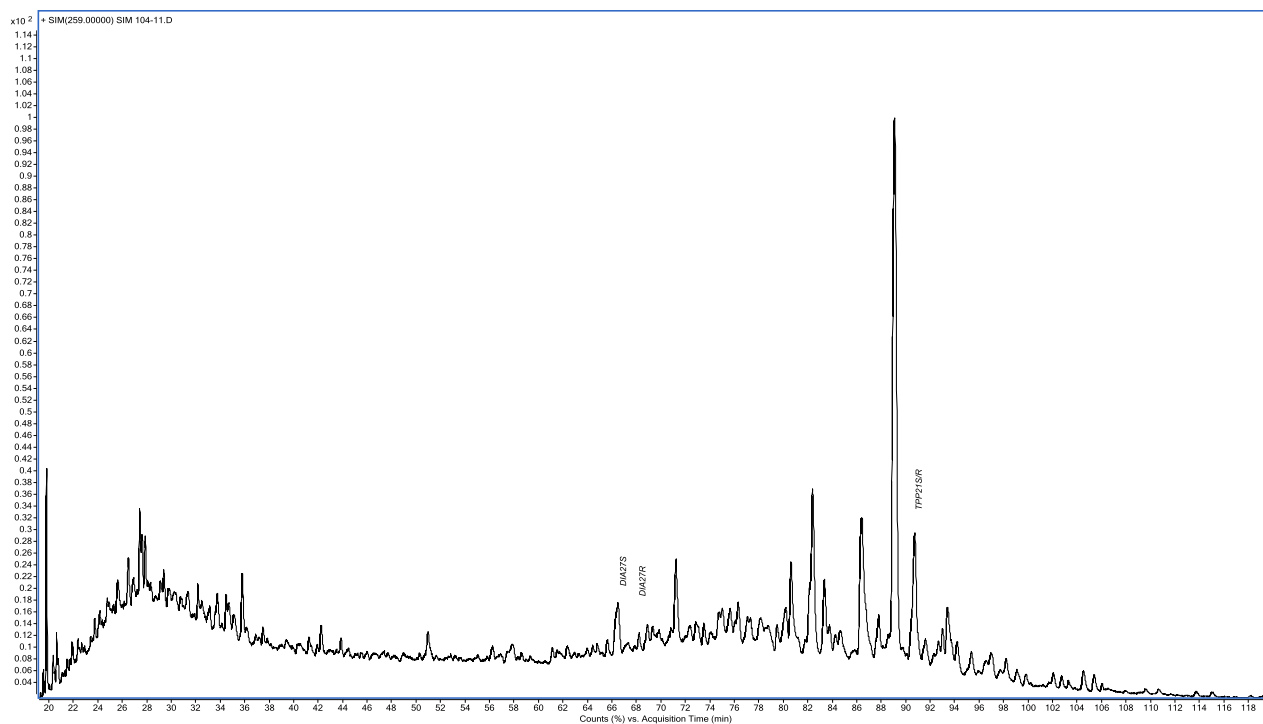


Figura D7. Cromatogramas de íon selecionado m/z 259 para a amostra de óleo P7 provenientes da Bacia Potiguar.

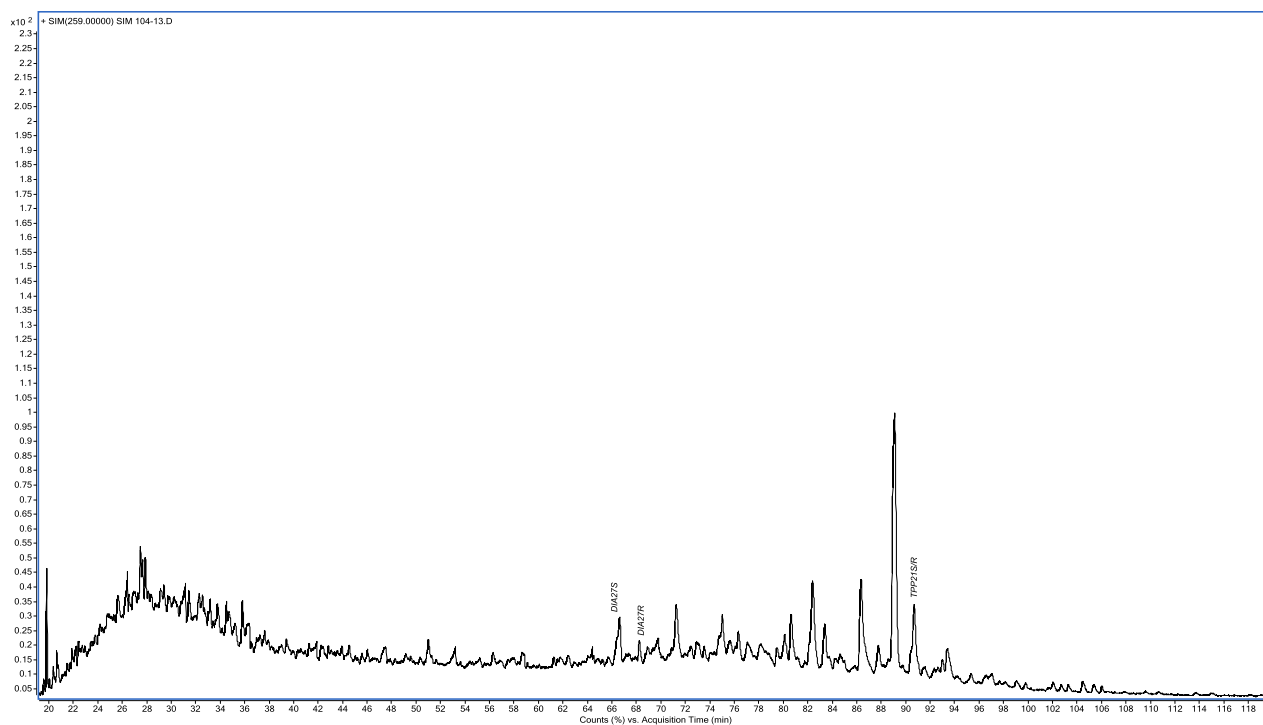
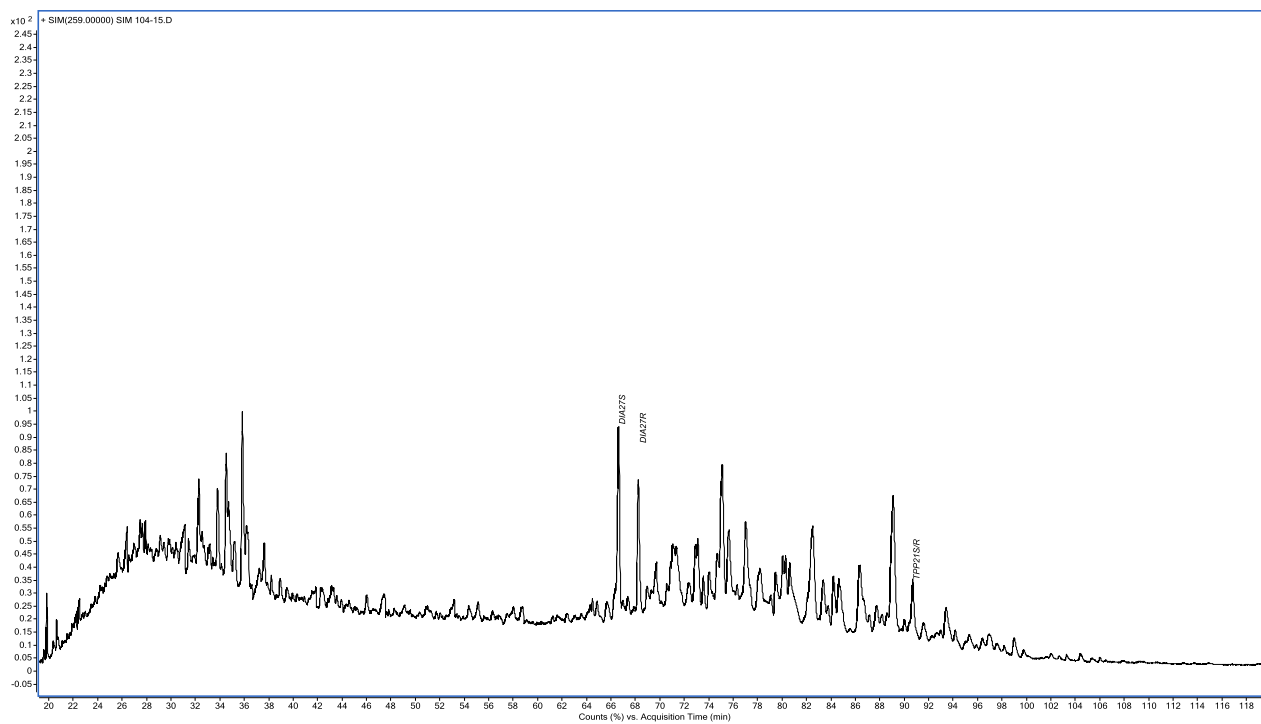


Figura D8. Cromatogramas de íon selecionado m/z 259 para a amostra de óleo P8 provenientes da Bacia Potiguar.



APÊNDICE E

Determinação de Ni e V em amostras de óleos provenientes da Bacia Potiguar por HR-CS SS-GF AAS

Determinação de níquel e vanádio em óleos da Bacia Potiguar por HR CS SS - GF AAS

Condições da análise:

Modificador químico: 0,1% m v⁻¹ Paládio (20 µL)

Equipamento: HR-CS SS - GF AAS (modelo ContrAA 700, Analytik Jena, Jena, Alemanha)

Determinação de níquel: comprimento de onda = 341.4770 nm (Sensibilidade relativa: 21%)

Regressão linear: $A_{\text{int}} = 0.12081x + 0.0032$ $R^2 = 0.99982$

Determinação de vanádio: comprimento de onda = 318.3982b nm (Sensibilidade relativa: 100%)

Regressão linear: $A_{\text{int}} = 0.2226x + 0.0034$ $R^2 = 0.99971$

Pixels avaliados: CP ± 1

SRM NIST 1634c – Metais traço em oleo combustivel residual (*Trace metals in residual fuel oil*)

Tabela E1 - Resultados da determinação da concentração total de Ni e V em amostras de petróleo por HR-CS SS – GF AAS.

Amostra	Concentração de níquel, µg g ⁻¹ (n = 5)	Concentração de vanádio, µg g ⁻¹ (n = 5)
P1	8,2 ± 0,8	5,5 ± 0,7
P2	9,4 ± 0,8	4,0 ± 0,3
P3	21,2 ± 1,2	0,6 ± 0,1
P4	10,4 ± 1,0	0,4 ± 0,02
P5	4,9 ± 0,5	1,3 ± 0,1
P6	23,6 ± 2,4	0,7 ± 0,06
P7	7,8 ± 0,5	0,3 ± 0,03
P8	3,5 ± 0,3	1,2 ± 0,1
SRM NIST 1634c*	17,7 ± 0,6	27,2 ± 2,1

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3)

* SRM NIST 1634c: valores certificados: Ni: 17,5 ± 0,21 mg kg⁻¹ V: 28,5 ± 0,40 mg kg⁻¹