

Comparação de Métodos para Determinação de Carbono Orgânico Total em Rochas Sedimentares

Julianna Ferreira de Almeida Prata

Bolsista de Iniciação Científica, Licenciatura em Química, UFRJ

Manuel Castro Carneiro

Orientador, Químico, D. Sc.

Maria Ines Couto Monteiro

Co-orientador, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

A determinação de carbono orgânico total (COT) em rochas sedimentares é um dos parâmetros utilizados para caracterização de rochas geradoras de hidrocarbonetos, consistindo em uma ferramenta essencial para a avaliação dos riscos exploratórios, uma vez que a ocorrência de intervalos ricos em matéria orgânica é um pré-requisito básico para formação de acumulações de óleo ou gás. Neste trabalho, foram comparadas duas técnicas analíticas para determinação do teor de COT. A primeira, mais usual, consistiu em um pré-tratamento ácido da amostra seguida da sua combustão em presença de oxigênio, gerando CO₂. A segunda, mais direta, pois não requer pré-tratamento, consistiu em uma etapa de pirólise em atmosfera de He, seguida por uma combustão em meio de oxigênio. Apesar da técnica de ARG apresentar valores ligeiramente mais elevados (16% em média) que a técnica de AEC, ela apresenta uma série de vantagens, quais sejam: não necessita tratamento prévio com ácido clorídrico para remoção de carbonatos, é muito mais rápida, exige menos etapas operacionais e consome menos energia. Além disso, oferece diversos outros parâmetros analíticos sobre a composição e maturidade da rocha geradora. O teste de ortogonalidade indicou uma boa correlação entre ambas as técnicas.

Introdução

A determinação de carbono orgânico total (COT) em rochas sedimentares é um dos parâmetros utilizados para caracterização de fácies orgânicas em rochas sedimentares. O estudo das rochas geradoras e a distribuição das fácies orgânicas associadas a elas, gera uma estratégica avaliação de bacias sedimentares com potencial petrolífero. A caracterização de rochas geradoras de hidrocarbonetos é uma ferramenta essencial para a avaliação dos riscos exploratórios, uma vez que a ocorrência de intervalos ricos em matéria orgânica é um pré-requisito básico para formação de acumulações de óleo ou gás. (Menezes e colaboradores, 2008). Também, a determinação de COT é um importante parâmetro para estudos de caracterização geoquímica de sedimentos contaminados por petróleo (Oliveira e colaboradores, 2005).

O teor de COT pode ser determinado por métodos que se baseiam nos princípios de combustão a seco ou combustão úmida. Ambos apresentam algumas desvantagens, principalmente o de combustão úmida, que exige grande quantidade de reagentes, gerando, por consequência, alta quantidade de resíduos tóxicos que contêm Cr (Faithfull, 2002).

Um método de combustão a seco muito utilizado consiste em se preparar previamente a amostra através de uma lixiviação ácida (HCl) para remover os carbonatos. Em seguida, a amostra é colocada no “Analisador Elementar de Carbono” (AEC), onde ocorre uma reação de oxidação em atmosfera de O₂ a uma temperatura de cerca de 1350°C. O carbono é então, transformado em CO₂, e medido por um detector de infravermelho (IV).

Outro método de combustão a seco, também utilizado para determinação de COT, consiste na análise da amostra em um “Analisador de Rochas Geradoras (ARG)”. Esse analisador também permite a determinação de outros parâmetros que podem ser utilizados para avaliar a riqueza orgânica, tipo de querogênio, maturidade térmica, potencial gerador de uma zona, ou para identificar zonas produtoras de petróleo e gás. O ARG determina quantitativamente o teor de hidrocarbonetos livres (S1) e a concentração de hidrocarbonetos gerados através do craqueamento térmico da matéria orgânica não-volátil (S2) usando um detector de ionização de chama (DIC). A quantidade de dióxido de carbono (CO₂) produzida durante a pirólise do querogênio (S3) é determinada usando um detector de infravermelho (IV). O analisador também determina a temperatura (Tmax) durante a pirólise em que a liberação máxima de hidrocarbonetos ocorre a partir do craqueamento do querogênio. COT é calculado pela soma de S1, S2 e S3.

Objetivo

Este trabalho teve como objetivo comparar os resultados obtidos pelo “Analisador Elementar de Carbono” (AEC) com aqueles encontrados pelo “Analisador de Rochas Geradoras” (ARG) para determinação de COT em rochas sedimentares de reservatórios petrolíferos.

Materiais e métodos

3.1. Equipamento

Foi utilizado o AEC da Leco Corporation (St. Joseph, MI, USA) modelo SC 632. As massas das amostras foram determinadas em uma balança analítica Sartorius, modelo CP124S acoplada ao analisador. A amostra foi submetida à temperatura de 1350°C até sua combustão total (de 4 a 6 min). Foi utilizado o ARG da Weatherford Laboratories (Shenandoah, TX, USA) modelo SRA-TPH/TOC.

3.2. Reagentes e Materiais

Para construção das curvas de calibração, foram utilizados os seguintes padrões primários de solo com certificado de referência: 501-062 da Leco Corporation e 99986 da Weatherford Laboratories. Foram utilizados os seguintes gases: oxigênio 99,8%; hidrogênio 99,995% e hélio 99,999% adquiridos da White Martins e ar comprimido super seco e isento de partículas. Foram analisadas amostras de rocha sedimentar de reservatórios petrolíferos. As amostras foram previamente tratadas com solvente orgânico para eliminação do petróleo, secas e cominuídas (177 µm) no CENPES / Petrobras.

3.3. Determinação de COT pelo “Analisador Elementar de Carbono” (AEC)

Cerca de 250 mg de amostra foi transferida para uma barquinha de cerâmica porosa, e foi adicionada uma solução de HCl 50% (v/v) com volume suficiente para cobrir a amostra. A amostra foi mantida na solução ácida por aproximadamente 12 horas, em capela, com o objetivo de eliminar os carbonatos. Após a acidificação, a amostra foi lavada seis vezes com intervalos de aproximadamente 40 min. A primeira lavagem foi realizada com água destilada a cerca de 100°C e as lavagens subseqüentes com água destilada à temperatura ambiente, eliminando-se assim, os cloretos residuais. Finalmente, a amostra foi seca sob banho de luz (6 lâmpadas de 60 Watts) durante 12 horas, e analisada.

3.4. Determinação de COT pelo “Analisador de Rochas Geradoras” (ARG)

Cerca de 100 mg de amostra foi transferida para um cadinho de aço inoxidável, e este foi colocado no amostrador automático do ARG. A amostra foi mantida isotermicamente a 340°C por 3 minutos. Durante este aquecimento, os hidrocarbonetos livres (S1) foram volatilizados e detectados pelo detector de ionização de chama (DIC). Os resultados foram relatados em mg de S1/g de rocha. O CO₂ livre foi simultaneamente liberado e detectado pela célula de infravermelho e relatado em mg de S3/g de rocha. Após o período isotérmico, a temperatura foi elevada a uma taxa de 25°C / min até 640°C. Entre 340°C e 640°C, os hidrocarbonetos orgânicos foram gerados a partir da degradação pirolítica do querogênio presente na rocha. Esse procedimento é aproximadamente equivalente ao potencial gerador da rocha. Os hidrocarbonetos foram detectados pelo DIC, e relatados em mg de S2/g de rocha. Um pirograma típico é mostrado na Figura 1.

Os resultados obtidos forneceram as seguintes informações:

Pico S1: hidrocarbonetos gerados até 350°C. Corresponde aos hidrocarbonetos livres na rocha e que já haviam sido gerados na natureza;

Pico S2: hidrocarbonetos gerados entre 350°C e 550°C. Representa os hidrocarbonetos que foram gerados pelo craqueamento térmico do querogênio, ou seja, produzidos pela temperatura fornecida pelo equipamento, de maneira artificial;

Valores de Tmax: temperatura na altura máxima do pico S2. Corresponde à temperatura em que ocorre artificialmente a geração da maior quantidade de hidrocarbonetos;

Pico S3: dióxido de carbono (CO₂) liberado entre 250°C e 390°C. Representa a quantidade de oxigênio presente no querogênio.

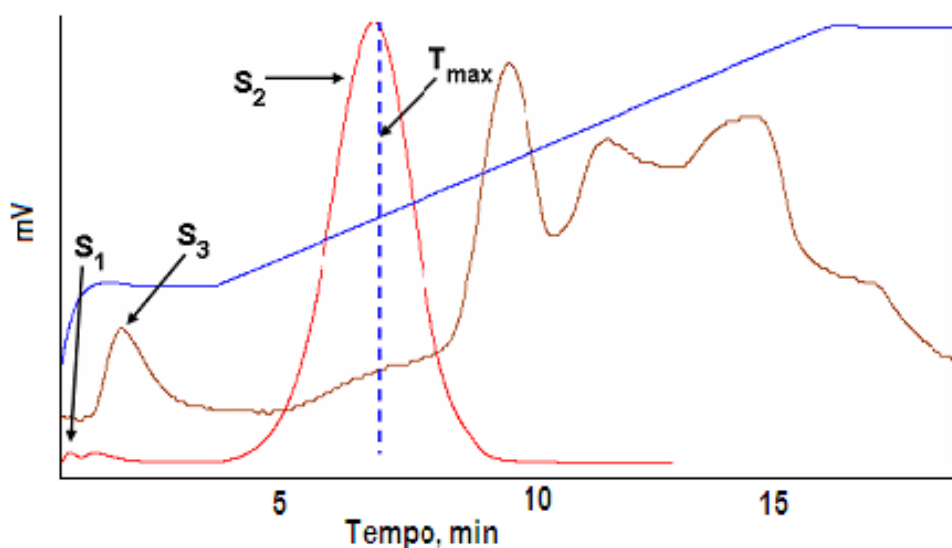


Figura1. Pirograma típico de uma amostra de rocha sedimentar de reservatório petrolífero.

Resultado e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados de COT obtidos pelo AEC e ARG para amostras de sedimentos de reservatórios petrolíferos. Os resultados obtidos pelo AEC foram considerados de referência. Observa-se que para amostras com baixo teor de COT ($\leq 0,86\%$), há uma clara tendência do ARG em fornecer valores superiores (56 a 90%) àqueles obtidos pelo AEC. Por outro lado, quando o teor de COT é mais elevado ($\geq 1,79\%$), os resultados obtidos pelo ARG são semelhantes àqueles obtidos pelo AEC (diferenças entre -3 a 9%).

Tabela 1. Resultados de COT (%) em amostras de sedimentos de reservatórios petrolíferos (n = 3)

Amostra clara	ARG	AEC	Amostra escura	ARG	AEC
a	$0,75 \pm 0,07$	$0,39 \pm 0,01$	a	$1,74 \pm 0,04$	$1,79 \pm 0,04$
b	$0,81 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,01$	b	$1,34 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,02$
c	$0,80 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,01$	c	$1,96 \pm 0,01$	$1,80 \pm 0,04$

A Tabela 2 apresenta os resultados de COT obtidos pelo AEC e ARG para amostras de controle de sedimentos de reservatórios petrolíferos, cujos teores de COT% variaram entre 0,5% a 4%. Os resultados obtidos pela técnica ARG apresentam menores desvios padrão relativos (1,3% em média) do que aqueles obtidos pela técnica AEC (2,4% em média). Por outro lado, a técnica ARG apresenta resultados de COT mais elevados (3 a 28%). Estes resultados preliminares indicam que há uma necessidade de novos experimentos que permitam avaliar melhor a técnica ARG e encontrar as condições ótimas de trabalho.

O teste de ortogonalidade para as médias (n = 5) de COT (%) obtidas para cinco amostras analisadas pelo ARG e AEC (Figura 2) indicou que existe uma boa correlação entre ambas as técnicas. Os teores de COT dessas amostras variaram de 0,5 a 4%.

Tabela 2. Resultados de COT (%) em amostras de controle de sedimentos de reservatórios petrolíferos (n = 5)

Amostra	ARG		AEC	
	COT	s	COT	s
C1	0,620	0,012	0,516	0,034
C2	1,164	0,027	1,132	0,008
C3	2,524	0,029	2,272	0,063
C4	3,912	0,015	3,332	0,033
C5	4,896	0,029	3,840	0,034

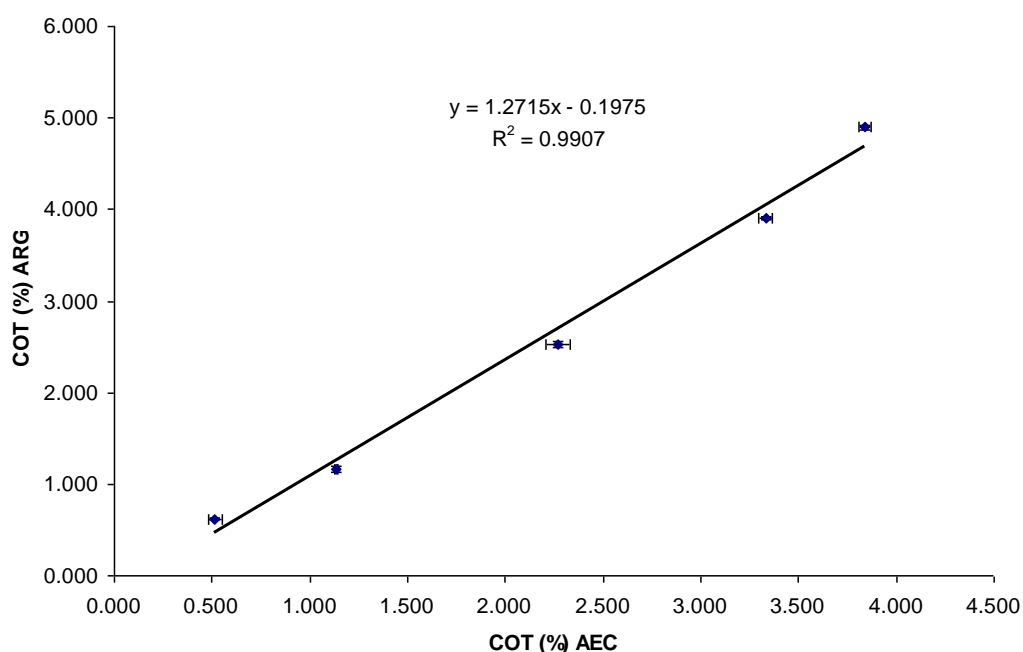


Figura 2. Teste de ortogonalidade aplicado às médias de COT (%) obtidas pelas técnicas de AEC e ARG (n = 5).

Conclusão

Apesar da técnica de ARG apresentar valores ligeiramente mais elevados (16% em média) que a técnica de AEC, ela apresenta uma série de vantagens, quais sejam: não necessita tratamento prévio com ácido clorídrico para remoção de carbonatos, é muito mais rápida, exige menos etapas operacionais e consome menos energia. Além disso, oferecem diversos outros parâmetros analíticos sobre a composição e maturidade da rocha geradora. O teste de ortogonalidade indicou uma boa correlação entre ambas as técnicas.

Agradecimentos

Agradeço ao programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica- PIBIC/CNPq, por conceder a bolsa e aos que trabalham no Centro Tecnológico Mineral – CETEM/COAM, e me ajudaram na execução deste trabalho.

Referências Bibliográficas

ESPITALIÉ, J., DEROO, G., MARQUIS, F. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications - première/deuxième partie. Revue del'Institut Français du Petrole, v.40, p.563-579, 1985.

FAITHFULL, N.T. Methods in agricultural chemical analysis: A practical handbook. New York, USA, 2002, p.79-80.

GONÇALVES, F.T.; ARAÚJO, C.V.; PENTEADO, H.L.de B.; HAMI Jr., GILVAN P.; DA FROTA, E.S.T.; SOLDAN, A.L. Séries Naturais: Aplicação no Estudo da Geração e expulsão do petróleo e no mapeamento de oil-kitchens. B. Geoci. PETROBRAS, RJ, v.11, p.116-131, 1997.

KEENEY D.R. AND BREMNER J.M. Use of the Coleman model 29A analyser for total nitrogen analysis of soils. Soil Science, v.104, p.358-363, 1967.

KOVALENKO, C. G. Assessment of LECO CNS-2000 analyzer for simultaneously measuring total carbon, nitrogen, and sulphur in soil. Communication in Soil Science Plant Analysis, v. 32, p. 2065-2078, 2001.

MAJETOVIC, I. Determination of carbon, hydrogen and nitrogen in soils by automated elemental analysis (dry combustion method). Communications in Soil Science and Plant Analysis, v. 24, p.2213-2222, 1993.

MENEZES, T.R.; MENDONCA FILHO, J.G.; ARAUJO, C.V; SOUZA, I.V.A.F.; MENDONCA, J.O. Facies organica: concenitos, metodos e estudos de casos na industria do petroleo. Revista Brasileira de Geociencias, 38, p.80-96, 2008.

MONTEIRO, M. I. C. Determinação de Carbono Orgânico Total em Amostras de Rocha, CENPES/PETROBRAS. IT 2005 - 009 – 00, Instrução de Trabalho para Determinação de Carbono Orgânico Total, 2005.

OLIVEIRA, E.A.; MENDONCA FILHO, J.G.; MENEZES, T.R.; MACEDO, A.C.O.; AMARAL, G.A. Caracterizacao geoquimica da contaminacao por petroleo e seus derivados na Baia de Guanabara, RJ. 3º Congresso Brasileiro de Petroleo e Gas – IBP, Salvador, Bahia, 2005.