

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE PARÂMETROS FÍSICOS EM FUNÇÃO DA  
COMPOSIÇÃO GLOBAL E MATURAÇÃO DE ÓLEOS LACUSTRES DA BACIA DO  
RECÔNCAVO

Hélen Gomes Maria de Aguiar

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA  
CIVIL.

Aprovada por:

---

Prof. Luiz Landau, D.Sc.

---

Dr. Henrique Luiz de Barros Penteadó, Ph.D.

---

Dr. Eugênio Vaz dos Santos Neto, Ph.D.

---

Prof. Nelson Francisco Favilla Ebecken, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2005

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

AGUIAR, HÉLEN GOMES MARIA DE

Análise do Comportamento de Parâmetros Físicos em Função da Composição Global e Maturação de Óleos Lacustres da Bacia do Recôncavo [Rio de Janeiro] 2005

XXVI, 252 p. 29,7 cm

(COPPE/UFRJ/CENPES/PETROBRAS, M.Sc., Engenharia Civil, Sistemas Petrolíferos, 2005)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Caracterização geoquímica de óleos lacustres da Bacia do Recôncavo para o entendimento das principais propriedades físicas (densidade e viscosidade).

I. COPPE/UFRJ II. Título ( série )

*“...As idéias estão no chão,  
você tropeça e acha a solução...”*

*Titãs*

*Dedico este trabalho aos meus pais Edisio e Maria  
e ao meu marido Marlos.*

## - AGRADECIMENTOS -

*Gostaria de agradecer a todos aqueles que direta ou indiretamente apoiaram e incentivaram o desenvolvimento deste trabalho. Dedico agradecimentos especiais:*

- A Deus, pelo apoio em todos os momentos...sem ele nada disso seria possível;*
- Aos meus queridos pais, Edisio e Maria, por terem sempre acreditado no meu trabalho, e por depositarem em mim tanta confiança;*
- Ao prof. Dr. Luiz Landau, por proporcionar a todos os seus alunos um curso extremamente qualificado, e principalmente por contribuir de forma tão importante para minha formação profissional;*
- Ao Ph.D. Henrique Penteado, pela orientação, dedicação, compreensão e paciência, qualidades que foram imprescindíveis para o bom andamento do trabalho. Agradeço a ele a grande contribuição científica e pessoal, que agora fazem parte da minha bagagem profissional;*
- Ao Dr. Luiz Antônio Trindade, gerente da Gerência de Geoquímica, pela oportunidade de realizar meu trabalho em um centro de excelência, com infra-estrutura de alta tecnologia e profissionais extremamente qualificados;*
- A todos os funcionários e colegas do CEGEQ;*
- A todos os funcionários colegas de turma do LAMCE;*
- Ao Radler e todos os técnicos do LADETEC, pelas análises de cromatografia na última hora;*
- Ao meu irmão Junior, pelo "apoio técnico" nos momentos em que mais precisei;*
- Aos meus grandes amigos de todos os momentos, Luciana, Renata, Bárbara e Ricardo;*
- Aos meus amigos que me ajudaram em vários sentidos durante minha estadia no CENPES: Alessandra, Aninha, Érica, Elizandra, Fatinha, Gustavo, Joelma e Lissandra*
- Ao meu marido por toda a força durante todo o trabalho, por dividir as alegrias nos bons momentos e pelo apoio nas horas de tristeza.*

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE PARÂMETROS FÍSICOS EM FUNÇÃO DA  
COMPOSIÇÃO GLOBAL E MATURAÇÃO DE ÓLEOS LACUSTRES DA BACIA DO  
RECÔNCAVO

Hélen Gomes Maria de Aguiar

Julho/2005

Orientadores: Henrique Luiz de Barros Penteadó

Luiz Landau

Programa: Engenharia Civil

Neste trabalho foi feita a caracterização geoquímica de óleos lacustres da Bacia do Recôncavo com base em técnicas analíticas com a finalidade de estabelecer a relação entre os parâmetros químicos (composição em frações, aspecto do cromatograma gasoso, razões moleculares de biomarcadores, composição isotópica do carbono) e físicos (densidade, grau API e viscosidade) de óleos. Os óleos estudados foram divididos em oito grupos de acordo com as semelhanças em parâmetros geoquímicos, principalmente de biomarcadores. As famílias de óleos assim reconhecidas foram analisadas a fim de verificar o comportamento dos parâmetros físicos e da composição global, em particular com o aumento da maturação do óleo e da temperatura no reservatório. De modo geral, os parâmetros moleculares de origem e maturação derivados de biomarcadores de óleos apresentam baixa correlação com as propriedades físicas globais do óleo, como viscosidade e densidade. Foram estabelecidas relações matemáticas de mistura de propriedades físicas e de biomarcadores de frações dos óleos a fim de entender o comportamento global de sua viscosidade.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CHANGES OF THE PHYSICAL PARAMETERS IN FUNCTION OF GLOBAL COMPOSITION AND THERMAL MATURATION OF LACUSTRINE OILS OF RECÔNCAVO BASIN, BRAZIL

Hélen Gomes Maria de Aguiar

July/2005

Advisors: Henrique Luiz de Barros Penteado

Luiz Landau

Department: Civil Engineering

In this work a geochemical characterization of lacustrine oils of Recôncavo Basin was made based on analytical techniques with the purpose of investigating the relationship between chemical (composition of fractions, aspect of the gas chromatogram, molecular ratios of biomarkers, carbon isotopic composition) and physical (density, API gravity and viscosity) parameters of oils. The oils have been grouped in eight families according to similarities in geochemical parameters, mainly biomarkers ratios. The eight oil families recognized have been analyzed in order to verify the behavior of the physical parameters as a function of the global composition, in particular with the increase of the maturation of the oil and the temperature in the reservoir. Generally, the molecular parameters of origin and maturation derived from biomarkers present low correlation with global physics properties of the oil, such as viscosity and density. Mathematical relations of mixture of physical properties and biomarkers of oil fractions have been established in order to understand the global behavior of its viscosity.

# ÍNDICE

<b>PÁGINA DE ASSINATURAS.....</b>	<b>i</b>
<b>FICHA CATALOGRÁFICA.....</b>	<b>ii</b>
<b>DEDICATÓRIA.....</b>	<b>iii</b>
<b>AGRADECIMENTO.....</b>	<b>iv</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>vi</b>
<b>ÍNDICE.....</b>	<b>vii</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>xi</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>xxiv</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>xxvi</b>
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Objetivo.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Motivação.....</b>	<b>3</b>
<b>1.3 Histórico.....</b>	<b>4</b>
<b>1.4 Apresentação do trabalho.....</b>	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO 2: GEOLOGIA REGIONAL E DO PETRÓLEO DA BACIA DO RECÔNCAVO</b>	
<b>2.1 Introdução.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Histórico.....</b>	<b>5</b>
<b>2.3 Localização da Bacia do Recôncavo.....</b>	<b>6</b>
<b>2.4 Geologia regional e evolução tectônica.....</b>	<b>7</b>
<b>2.5 Estratigrafia da Bacia do Recôncavo.....</b>	<b>12</b>
<b>2.6 Sistemas petrolíferos.....</b>	<b>13</b>



2.6.1	Introdução.....	13
2.6.2	Definição.....	14
2.6.3	Elementos essenciais.....	14
2.6.3.1	Rocha geradora.....	14
2.6.3.2	Rocha reservatório.....	15
2.6.3.3	Rocha selante.....	16
2.6.3.4	Rocha de soterramento.....	16
2.6.4	Processos.....	16
2.6.5	Sistema Petrolífero na Bacia do Recôncavo.....	20

### **CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS PARA AS ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS GEOQUÍMICOS E FÍSICOS**

3.1	Introdução.....	21
3.2	Seleção das amostras.....	21
3.3	Preparação das amostras.....	23
3.3.1	Métodos analíticos.....	23
3.4	Grau API.....	25
3.5	Viscosidade.....	26
3.6	Ponto de fluidez.....	27
3.7	Porcentagem de parafinas.....	27
3.8	Teor de enxofre.....	27
3.9	Cromatografia Líquida.....	28
3.10	Cromatografia Gasosa.....	30
3.11	Cromatografia gasosa em alta temperatura (CGAR-AT).....	33
3.12	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de massas (GC-EM).....	34
3.13	Isótopos Estáveis de Carbono.....	36

### **CAPÍTULO 4: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE ÓLEOS LACUSTRES**

4.1	Introdução.....	39
4.2	Fatores controladores do desenvolvimento de rochas geradoras lacustres.....	41
4.3	Bacias <i>rift</i> continentais.....	42

4.4	Processos lacustres que afetam a preservação de matéria orgânica.....	45
4.5	Fatores geoquímicos diferenciadores entre ambientes lacustres e marinhos....	48
4.6	Principais características geoquímicas dos ambientes lacustres.....	52

## **CAPÍTULO 5: DISCUSSÃO DOS RESULTADOS GEOQUÍMICOS DE ÓLEOS**

5.1	Introdução.....	62
5.2	Método de trabalho.....	62
5.3	Caracterização geológica e geoquímica das amostras de óleo.....	63
5.4	Classificação geoquímica das famílias dos óleos lacustres.....	72
5.5	Anomalia observada no grupo 3.....	87
5.6	Discussão dos resultados para as amostras selecionadas.....	89
5.6.1	Seleção das amostras.....	89
5.6.2	Discussão dos resultados das análises geoquímicas.....	91

## **CAPÍTULO 6: DISCUSSÃO DOS DADOS DE PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ÓLEOS**

6.1	Introdução.....	98
6.2	Densidade.....	99
6.3	Viscosidade.....	102
6.4	Teor de Parafinas.....	105
6.5	Ponto de Fluidez.....	106
6.6	Resinas, asfaltenos e teor de enxofre.....	107
6.7	Óleos com elevado teor de parafinas do tipo cera.....	110
6.8	Relação entre as propriedades físicas de óleos da Bacia do Recôncavo.....	113
6.9	Resultados para as amostras de óleo em estudo da Bacia do Recôncavo.....	118

## **CAPÍTULO 7: INTEGRAÇÃO DOS PARÂMETROS GEOQUÍMICOS E FÍSICOS DOS ÓLEOS**

7.1	Introdução.....	125
7.2	Integração dos resultados de parâmetros geoquímicos com os parâmetros físicos dos óleos.....	125

7.2.1	Parâmetros geoquímicos indicadores de origem.....	125
7.2.2	Parâmetros geoquímicos indicadores de maturação.....	127
7.3	<b>Comportamento das famílias de óleos frente à viscosidade e o grau API.....</b>	<b>129</b>
7.4	<b>Fatores que condicionam as diferenças de grau API e viscosidade dos óleos..</b>	<b>132</b>
7.4.1	Grau API.....	132
7.4.2	Viscosidade.....	134
7.5	<b>Análise da composição química dos óleos e sua relação com as viscosidades.....</b>	<b>135</b>
7.6	<b>Discussão dos resultados de composição <i>versus</i> viscosidades dos óleos.....</b>	<b>149</b>
<b>CAPÍTULO 8: CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>		<b>159</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>		<b>163</b>
<b>ANEXOS.....</b>		<b>182</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Localização, limites e arcabouço estrutural da bacia, no nível da seção pré-rift (modificado de SANTOS <i>et al.</i> , 1990).....	<b>6</b>
Figura 2.2: Seção geológica esquemática, que apresenta a morfologia de meio-gráben da bacia, com depocentro situado a leste (modificado de FIGUEIREDO, 1994).....	<b>7</b>
Figura 2.3: Evolução tectono-sedimentar da Bacia do Recôncavo (modificado de SANTOS <i>et al.</i> , 1990).....	<b>9</b>
Figura 2.4: Carta estratigráfica simplificada da Bacia do Recôncavo (modificado de CAIXETA <i>et al.</i> , 1994).....	<b>11</b>
Figura 2.5: Perfil geoquímico apresentando a posição estratigráfica dos depósitos lacustres de água doce ricos em matéria orgânica, do Membro Gomo (Formação Candeias) do Cretáceo Inferior (modificado de MELLO <i>et al.</i> , 1994).....	<b>15</b>
Figura 2.6: Modelo esquemático da migração e acumulação de petróleo; A figura A indica trapas estruturais; a figura B, trapas estratigráficas ou combinadas; e a figura C, inversões estruturais (modificado de FIGUEIREDO <i>et al.</i> , 1994).....	<b>18</b>
Figura 2.7: Seção geológica esquemática representando os <i>plays</i> exploratórios da Bacia do Recôncavo (modificado de SANTOS <i>et al.</i> , 1990).....	<b>19</b>
Figura 2.8: Carta de eventos para o sistema petrolífero GOMO-MARFIM(!) da Bacia do Recôncavo (modificado de MELLO <i>et al.</i> , 1994).....	<b>20</b>
Figura 3.1: Fluxograma dos procedimentos realizados nos laboratórios.....	<b>24</b>

Figura 3.2: Densitômetro digital ANTON PAAR, modelo DMA-602.....	25
Figura 3.3: Viscosímetro DL 15 KP.....	26
Figura 3.4: Descrição esquemática do cromatógrafo líquido MPLC.....	28
Figura 3.5: Cromatógrafo Knauer MPLC.....	29
Figura 3.6: Diagrama do tipo ternário.....	30
Figura 3.7: Descrição esquemática do cromatógrafo a gás.....	32
Figura 3.8: Cromatógrafo a gás Hewllet-Packard, modelo HP 6980.....	33
Figura 3.9: Diagrama esquemático do cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas.....	34
Figuras 3.10: Cromatógrafo a gás HP 6980Series acoplado a um espectrômetro de massas Agilent 5930.....	35
Figura 3.11: Espectrômetro de massas modelo MAT 252 Thermo Finningan para a análise da composição isotópica do carbono em óleos.....	38
Figura 4.1: Exemplos de importância relativa de rochas geradoras lacustres e não lacustres. Brasil: 85% lacustre; China: 95% lacustre e Indonésia: 90% lacustre (modificado de KATZ, 1990).....	39
Figura 4.2: Distribuição mundial de seqüências de rochas geradoras lacustres (modificado de KATZ, 1990).....	40

Figura 4.3: Seção esquemática da geometria estrutural geral de um <i>rift</i> continental (modificado de LAMBIASE, 1990).....	<b>43</b>
Figura 4.4: Concentração de oxigênio dissolvido ao longo de uma coluna d'água em lagos com alta (a) e baixa (b) produtividade primária (modificado de ESTEVES, 1988).....	<b>45</b>
Figura 4.5: Variação da solubilidade do oxigênio com a temperatura (a) e a salinidade (b) (modificado de KATZ, 1990).....	<b>46</b>
Figura 4.6: Esquema dos processos de degradação da matéria orgânica em condições óxicas e anóxicas (modificado de DEMAISON & MOORE, 1980).....	<b>46</b>
Figura 4.7: Perfis de estratificação de temperatura e oxigênio dissolvido através da profundidade, no lago Tanganyika (modificado de HUC, <i>et.al.</i> , 1990).....	<b>48</b>
Figura 4.8: Diagrama triangular composicional (porcentagens de <i>n</i> + isoalcanos, cicloalcanos e aromáticos + NSO) para os vários tipos de óleo (modificado de TISSOT & WELTE, 1984).....	<b>51</b>
Figura 4.9: Exemplo de cromatogramas gasosos de óleos gerados em ambientes lacustre (a) e marinho (b), respectivamente.....	<b>52</b>
Figura 4.10: Cromatograma gasoso de um óleo derivado de ambiente lacustre de água doce e estrutura do alcano n-C <sub>23</sub> .....	<b>53</b>
Figura 4.11: Origem diagenética do pristano e do fitano a partir do fitol (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).....	<b>54</b>
Figura 4.12: Cromatograma gasoso de um óleo derivado de ambiente lacustre de água doce.....	<b>54</b>

Figura 4.13: Fragmentograma m/Z 191 da fração de alcanos totais de um óleo derivado de ambiente lacustre de água doce, com distribuição dos terpanos tricíclicos de C <sub>19</sub> até C <sub>30</sub> e estrutura e clivagem dos terpanos tricíclicos.....	<b>55</b>
Figura 4.14: Esquema de origem dos hopanos a partir do bacteriohopanotetrol (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).....	<b>56</b>
Figura 4.15: Fragmentograma m/Z 191 da fração de alcanos totais de um óleo derivado de ambiente lacustre de água doce, apresentando C <sub>30</sub> hopano, sua estrutura e clivagem.....	<b>56</b>
Figura 4.16: Fragmentograma m/Z 191 da fração de alcanos totais de um óleo derivado de ambiente lacustre de água doce, apresentando gamacerano, sua estrutura e clivagem.....	<b>57</b>
Figura 4.17: Esquema de origem dos esteranos a partir dos esteróis encontrados na membrana celular de organismos eucarióticos (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).....	<b>58</b>
Figura 4.18: Diagrama triangular mostrando a proporção inicial da composição de esterol de acordo com os organismos e seu ambiente de sedimentação (modificado de TISSOT & WELTE, 1984).....	<b>58</b>
Figura 4.19: Fragmentograma m/Z 217 parcial da fração de alcanos totais de um óleo derivado de ambiente lacustre de água doce, apresentando C <sub>27</sub> – C <sub>29</sub> esteranos, e suas estruturas.....	<b>59</b>
Figura 4.20: Estruturas do C <sub>30</sub> desmetilesterano (a) e dinosterano (b).....	<b>60</b>
Figura 5.1: Mapa da Bacia do Recôncavo, indicando a localização dos óleos em estudo....	<b>64</b>
Figura 5.2: Diagrama esquemático representando as porcentagens médias de saturados, aromáticos e compostos NSO para as amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.....	<b>65</b>

Figura 5.3: Diagrama triangular representando as porcentagens de saturados, aromáticos e compostos NSO para as amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.....	<b>65</b>
Figura 5.4: Histograma relacionando os grupos com as unidades estratigráficas de reservatório.....	<b>66</b>
Figura 5.5: Distribuição das parafinas em óleos em função da maturação: (a) cromatograma de caráter bimodal – maturação inicial; (b) perda do caráter bimodal – maturação intermediária; (c) Cromatograma rico em leves – maturação avançada (modificado de GAGLIANONE & TRINDADE, 1988).....	<b>67</b>
Figura 5.6: Fragmentograma m/z 191 para um óleo, indicando os triterpanos mais abundantes C <sub>29</sub> e C <sub>30</sub> e o gamacerano.....	<b>68</b>
Figura 5.7: Diagrama triangular representando a distribuição dos esteranos homólogos C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> e C <sub>29</sub> para as amostras de óleos da Bacia do Recôncavo.....	<b>69</b>
Figura 5.8: Cromatogramas gasosos de dois óleos biodegradados dos campos de Cassarongongo (a) e Miranga (b).....	<b>70</b>
Figura 5.9: Fragmentogramas m/z 191 de dois óleos biodegradados dos campos de Cassarongongo (a) e Miranga (b).....	<b>70</b>
Figura 5.10: Fragmentogramas m/z 177 de dois óleos biodegradados dos campos de Cassarongongo (a) e Miranga (b).....	<b>71</b>
Figura 5.11: Fragmentogramas m/z 217 de dois óleos biodegradados dos campos de Cassarongongo (a) e Miranga (b).....	<b>72</b>
Figura 5.12: Cromatogramas gasosos referentes aos 8 grupos de óleos.....	<b>74</b>



Figura 5.13: Mapa de localização de óleos pertencentes ao grupo 1.....	<b>75</b>
Figura 5.14: Exemplos de fragmentogramas de massas m/z 191 e m/z 217 de óleos do grupo 1. Para identificação dos compostos, consultar anexo 1.....	<b>76</b>
Figura 5.15: Exemplos de fragmentogramas de massas m/z 191 e m/z 217 de óleos com alta evolução térmica do grupo 1. Para identificação dos compostos, consultar o anexo 1.....	<b>76</b>
Figura 5.16: Mapa de localização das amostras pertencentes ao grupo 2.....	<b>77</b>
Figura 5.17: Exemplos de fragmentogramas de massas m/z 191 e m/z 217 de óleos do grupo 2. Para identificação dos compostos, consultar o anexo 1.....	<b>77</b>
Figura 5.18: Mapa de localização das amostras pertencentes ao grupo 3.....	<b>78</b>
Figura 5.19: Exemplos de fragmentogramas de massas m/z 191 e m/z 217 de óleos do grupo 3. Para identificação dos compostos, consultar o anexo 1.....	<b>79</b>
Figura 5.20: Mapa de localização das amostras pertencentes ao micro-grupo 4.....	<b>79</b>
Figura 5.21: Exemplos de fragmentogramas de massas m/z 191 e m/z 217 de óleos do micro-grupo 4. Para identificação dos compostos, consultar o anexo 1.....	<b>80</b>
Figura 5.22: Mapa de localização das amostras pertencentes ao micro-grupo 5.....	<b>81</b>
Figura 5.23: Exemplos de fragmentogramas de massas m/z 191 e m/z 217 de óleos do micro-grupo 5. Para identificação dos compostos, consultar o anexo 1.....	<b>81</b>
Figura 5.24: Mapa de localização das amostras pertencentes ao micro-grupo 6.....	<b>82</b>

Figura 5.25: Exemplos de fragmentogramas de massas m/z 191 e m/z 217 de óleos do micro-grupo 6. Para identificação dos compostos, consultar o anexo 1.....	<b>83</b>
Figura 5.26: Estruturas do diahopano Dia30 (a) e trisnorhopano C <sub>29</sub> Ts (b).....	<b>83</b>
Figura 5.27: Mapa de localização das amostras pertencentes ao micro-grupo 7.....	<b>84</b>
Figura 5.28: Exemplos de fragmentogramas de massas m/z 191 e m/z 217 de óleos do micro-grupo 7. Para identificação dos compostos, consultar o anexo 1.....	<b>84</b>
Figura 5.29: Mapa de localização das amostras pertencentes ao micro-grupo 8.....	<b>85</b>
Figura 5.30: Exemplos de fragmentogramas de massas m/z 191 e m/z 217 de óleos do micro-grupo 8. Para identificação dos compostos, consultar o anexo 1.....	<b>86</b>
Figura 5.31: Fragmentogramas de massas m/z 191 e m/z 217 para um extrato de rocha geradora da formação Candeias e um óleo representante do grupo 3. Dados da pirólise Rock-Eval da amostra de rocha geradora: IH (índice de hidrogênio) e T <sub>máx</sub> (temperatura máxima de geração de óleo na pirólise).....	<b>88</b>
Figura 5.32: Gráfico entre a porcentagem de esteranos em C <sub>29</sub> em relação aos esteranos totais <i>versus</i> a razão C <sub>29</sub> 20S/(20S+20R).....	<b>92</b>
Figura 5.33: Equilíbrio entre os isômeros 20R (isômero biológico) e 20S (isômero geológico) para o C <sub>29</sub> 5α(H), 14α(H), 17α(H).....	<b>92</b>
Figura 5.34: Gráfico entre a razão Ts/(Ts+Tm) <i>versus</i> a razão H <sub>29</sub> /C <sub>29</sub> Ts.....	<b>93</b>
Figura 5.35: Gráfico da porcentagem de saturados <i>versus</i> a razão tricíclicos/hopanos das amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.....	<b>94</b>

Figura 5.36: Gráfico entre a razão hopanos/esteranos <i>versus</i> a razão tricíclicos/hopanos das amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.....	<b>95</b>
Figura 5.37: Gráfico entre as razões pristano/n-C <sub>17</sub> <i>versus</i> fitano/n-C <sub>18</sub> das amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.....	<b>96</b>
Figura 5.38: Gráfico da razão Hopanos/Esteranos <i>versus</i> a razão Tricíclicos/Hopanos das amostras de óleo do grupo 1 da Bacia do Recôncavo.....	<b>97</b>
Figura 5.39: Gráfico entre o grau API <i>versus</i> a razão de esterano em C <sub>29</sub> $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ das amostras de óleo do grupo 1 da Bacia do Recôncavo.....	<b>97</b>
Figura 6.1: Gráfico entre temperatura (em °C) <i>versus</i> densidade (em g/cm <sup>3</sup> ) para amostras de óleo do campo de Rio Pojuca.....	<b>100</b>
Figura 6.2: Gráficos representando a variação do grau API com a viscosidade (em P), a porcentagem de enxofre e a porcentagem de resinas e asfaltenos (modificado de KINGHORN, 1983).....	<b>100</b>
Figura 6.3: Mapa da Bacia do Recôncavo apresentando as variações dos valores de grau API dos óleos.....	<b>101</b>
Figura 6.4: Mudanças de viscosidade de alguns óleos pesados em função da temperatura (modificado de TISSOT & WELTE, 1984).....	<b>103</b>
Figura 6.5: Mapa da Bacia do Recôncavo apresentando as variações dos valores de viscosidade dos óleos a 48,8 <sup>o</sup> C (em cP).....	<b>105</b>
Figura 6.6: Molécula de asfaleno (modificado de SPEIGHT, 1998).....	<b>108</b>
Figura 6.7: Molécula de resina (modificado de SPEIGHT, 1998).....	<b>108</b>

Figura 6.8: Possíveis estruturas micelares das resinas e asfaltenos no óleo (adaptado de TISSOT & WELTE, 1984). (a) Asfaltenos completamente dispersos em uma quantidade suficiente de resinas e hidrocarbonetos aromáticos. (b) Associações asfaleno-asfaleno, em óleos que possuem, insuficiência de resinas e hidrocarbonetos aromáticos quando comparados aos asfaltenos.....**109**

Figura 6.9: Cromatograma gasoso de alta temperatura para amostras de óleos provenientes de ambientes marinho (a), lacustre salobro (b) e lacustre doce (c) (modificado de HSIEH & PHILP, 2001).....**112**

Figura 6.10: Relação entre densidade específica (ou grau API) e viscosidade de alguns óleos pesados; R+A significa resinas + asfaltenos (modificado de TISSOT & WELTE,1984).....**113**

Figura 6.11: Gráfico entre os valores de porcentagem de enxofre *versus* grau API para amostras pertencentes ao campo Candeias.....**114**

Figura 6.12: Gráfico entre os valores de porcentagem de resinas + asfaltenos *versus* grau API para amostras pertencentes a diferentes campos da bacia.....**115**

Figura 6.13: Gráfico entre os valores de ponto de fluidez *versus* grau API para amostras pertencentes ao campo de Candeias.....**115**

Figura 6.14: Gráfico entre porcentagem de parafinas pesadas (na fração C<sub>20+</sub>) *versus* viscosidades dinâmicas a 36,6<sup>0</sup>C para amostras de óleo pertencentes ao campo de Rio Pojuca.....**116**

Figura 6.15: Gráfico entre porcentagem de parafinas pesadas (na fração C<sub>20+</sub>) *versus* grau API para amostras de óleo de diversos campos da Bacia do Recôncavo.....**117**

Figura 6.16 Gráfico entre porcentagem de parafinas pesadas (na fração C <sub>20+</sub> ) <i>versus</i> ponto de fluidez para amostras de óleo de diversos campos da Bacia do Recôncavo.....	<b>117</b>
Figura 6.17 Gráfico entre temperatura <i>versus</i> densidade para dois óleos do campo de Rio Pojuca (API de 32,79 <sup>0</sup> e 38,48 <sup>0</sup> ) e interpolação para o cálculo da variação da densidade com a temperatura de um óleo com grau API intermediário (35,2 <sup>0</sup> ).....	<b>119</b>
Figura 6.18: Gráfico entre Temperatura (em °C) <i>versus</i> viscosidade (em cP) para cinco amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.....	<b>122</b>
Figura 6.19: Gráfico entre grau API <i>versus</i> viscosidades calculadas a 48,8 <sup>0</sup> C (em cP) para as amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.....	<b>122</b>
Figura 6.20: Gráfico entre os valores de viscosidade dinâmicas a 48,8 <sup>0</sup> C (em cP) e porcentagem de saturados.....	<b>123</b>
Figura 6.21: Gráfico entre os valores de viscosidade dinâmicas a 48,8 <sup>0</sup> C (em cP) e porcentagem de resinas + asfaltenos.....	<b>123</b>
Figura 7.1: Gráficos entre parâmetros geoquímicos indicadores de origem (Ts/(Ts+Tm); Pristano/fitano; Esteranos/Hopanos e Índice de gamacerano) <i>versus</i> Grau API para os óleos em estudo.....	<b>126</b>
Figura 7.2: Gráficos entre parâmetros geoquímicos indicadores de origem (Ts/(Ts+Tm); Pristano/fitano; Esteranos/Hopanos e Índice de gamacerano) <i>versus</i> Viscosidade dinâmica a 48,8 <sup>0</sup> C (em cP) para os óleos em estudo.....	<b>127</b>
Figura 7.3: Gráficos entre parâmetros geoquímicos indicadores de maturação (C <sub>29</sub> Ts/H <sub>29</sub> ; C <sub>29</sub> 20S(20S+20R); Tricíclicos/Hopanos e C <sub>29</sub> αββ/(αββ+ααα)) <i>versus</i> Grau API para os óleos em estudo.....	<b>128</b>

Figura 7.4: Gráficos entre parâmetros geoquímicos indicadores de maturação ( $C_{29}Ts/H_{29}$ ;  $C_{29} 20S(20S+20R)$ ; Tricíclicos/Hopanos e  $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ ) *versus* Viscosidade dinâmica a a  $48,8^{\circ}C$  (em cP) para os óleos em estudo.....**129**

Figura 7.5: Gráficos entre as razões  $C_{29}\beta\beta/C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ , Tricíclicos/Hopanos,  $C_{29} 20S(20S+20R)$  e Esteranos/Hopanos *versus* Grau API para as famílias de óleos.....**130**

Figura 7.6: Gráficos entre as razões  $C_{29}\beta\beta/C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ , Tricíclicos/Hopanos,  $C_{29} 20S(20S+20R)$  e Esteranos/Hopanos *versus* Viscosidade dinâmica a a  $48,8^{\circ}C$  (em cP) para as famílias de óleos.....**131**

Figura 7.7: Gráfico entre grau API *versus* porcentagem de saturados para os óleos em estudo da Bacia do Recôncavo.....**132**

Figura 7.8: Gráfico entre grau API *versus* porcentagem de resinas e asfaltenos para os óleos em estudo da Bacia do Recôncavo.....**133**

Figura 7.9: Gráfico entre grau API *versus* porcentagem de enxofre para os óleos em estudo da Bacia do Recôncavo.....**133**

Figura 7.10: Gráfico entre grau API *versus* porcentagem de compostos leves ( $C_{20-}$ ) para os óleos em estudo que possuem perfil do cromatograma gasoso decrescente totalmente preservado da Bacia do Recôncavo.....**134**

Figura 7.11: Gráfico entre grau API *versus* % de asfaltenos de óleos genéricos.....**141**

Figura 7.12: Cromatograma gasoso de uma amostra de óleo da Bacia do Recôncavo representando as frações leves $C_6 - C_{20}$ e pesadas $C_{20+}$ .....	<b>143</b>
Figura 7.13: Gráfico entre temperaturas de destilação (em $^{\circ}C$ ) e viscosidades cinemáticas a $50^{\circ}C$ (em cSt) para vários cortes de óleos brutos.....	<b>146</b>
Figura 7.14: Gráfico entre a viscosidade calculada a $100^{\circ}C$ e 350bar na última etapa <i>versus</i> a viscosidade calculada a $100^{\circ}C$ e 350bar na primeira etapa (em cP) para as amostras de óleo em estudo.....	<b>148</b>
Figura 7.15: Gráfico entre a viscosidade calculada do óleo total a $100^{\circ}C$ e 350bar na última etapa <i>versus</i> log da viscosidade da fração pesada $C_{20+}$ ( $\eta_3$ ) (em cP) a $100^{\circ}C$ e 350bar para as amostras de óleo em estudo com menor proporção de perda de leves.....	<b>149</b>
Figura 7.16: Efeito provocado pelo gás dissolvido, nos valores de viscosidade e grau API (modificado de NORTH, 1985).....	<b>150</b>
Figura 7.17: Gráfico entre a viscosidade calculada $\eta_m$ do óleo total a $100^{\circ}C$ e 350bar (em cP) <i>versus</i> o teor de asfaltenos das amostras de óleo com menor proporção de perda de leves.....	<b>150</b>
Figura 7.18: Diferenças de viscosidade para os diferentes cortes de petróleo.....	<b>151</b>
Figura 7.19: Gráfico entre o número de átomos de carbono <i>versus</i> as viscosidades dinâmicas a $25^{\circ}C$ de parafinas lineares (dados retirados de Handbook of Chemistry and Physics).....	<b>152</b>

Figura 7.20: Cromatograma gasoso de alta temperatura apresentando a abundância de hidrocarbonetos de elevado peso molecular de um óleo pesado do campo de Dom João (modificado de TRINDADE <i>et al.</i> , 1996).....	<b>153</b>
Figura 7.21: Comparação entre os cromatogramas gasosos de alta temperatura (a) e normais (b) para os dois óleos analisados de menores viscosidades.....	<b>154</b>
Figura 7.22: Comparação entre os cromatogramas gasosos de alta temperatura (a) e normais (b) para os dois óleos analisados de maiores viscosidades.....	<b>155</b>
Figura 7.23: Cromatogramas gasosos de alta temperatura para os quatro óleos analisados, indicando a <i>UCM</i> .....	<b>156</b>
Figura 7.24: Gráfico entre o produto das razões normalizadas $(n-C_{15}/n-C_{27}) \times (Di/H_{30}/H_{30})$ versus viscosidade dinâmica a 48,8 <sup>0</sup> C (em cP).....	<b>157</b>



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Amostras selecionadas para o estudo.....	23
Tabela 4.1: Principais características diferenciadoras de ambientes marinhos e lacustres, modificada de KELTS, 1988.....	50
Tabela 5.1: Formações dos reservatórios e valores de grau API para as amostras de óleo em estudo.....	90
Tabela 6.1: Exemplos de valores do teor de parafinas do tipo cera para diferentes óleos, encontrados em diversas bacias (retirado de HSIEH & PHILP, 2001).....	106
Tabela 6.2: Resultados de viscosidades dinâmicas e cinemáticas em três temperaturas diferentes para as amostras de óleo da Bacia do Recôncavo (T= temperatura e V= viscosidade).....	118
Tabela 6.3: Temperaturas em $^{\circ}\text{C}$ e viscosidades dinâmicas em cP ajustadas para as amostras de óleo da Bacia do Recôncavo (T=temperatura e V=viscosidade).....	120
Tabela 6.4: Funções exponenciais ajustadas para os óleos em estudo da Bacia do Recôncavo.....	121
Tabela 7.1: Equações de leis de mistura para cálculo de viscosidade dinâmica a partir das frações mássicas dos componentes.....	136

Tabela 7.2: Valores obtidos de viscosidades dinâmicas a 373,15K por extrapolação e pela fórmula de KANTI <i>et al.</i> Modificada por WERNER (1996).....	<b>140</b>
Tabela 7.3: Valores de grau API e porcentagem de asfaltenos para diversos óleos.....	<b>141</b>
Tabela 7.4: Valores de grau API e porcentagens de asfaltenos calculadas para as amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.....	<b>142</b>
Tabela 7.5: Valores das porcentagens das frações leves C <sub>20-</sub> , pesadas C <sub>20+</sub> e asfaltenos para as amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.....	<b>143</b>
Tabela 7.6: Valores de viscosidades dinâmicas calculadas através da fórmula de GRUNBERG & NISSAN (1949) modificada, valores de viscosidades dinâmicas a 100 <sup>0</sup> C calculados na etapa 1 (que devem estar próximos aos valores da coluna anterior) e valores da viscosidade da fração pesada C <sub>20+</sub> estimada para os óleos da Bacia do Recôncavo.....	<b>147</b>

# ANEXOS

**ANEXO I:** Identificação dos compostos biomarcadores.....182

**ANEXO II:** Dados utilizados para a confecção dos gráficos do capítulo 6.....185

**ANEXO III:** Sumários geoquímicos para as amostras de óleo da Bacia do Recôncavo em estudo.....188

## **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO**

A Geoquímica do Petróleo é a aplicação de princípios químicos para o estudo da origem, migração, acumulação e alteração do petróleo (óleo e gás; HUNT, 1996), além do entendimento da história termal de bacias e composição de fluidos que as atravessam. Está relacionada à evolução geológica de substâncias orgânicas componentes das rochas sedimentares: a formação do querogênio (matéria orgânica sedimentar fossilizada), seguida de sua decomposição em petróleo, migração dos fluidos, e transformações dos óleos e gases nos reservatórios (HUC, 2003). As ferramentas da geoquímica são medidas técnicas, modelos conceituais e numéricos construídos diretamente da extrapolação de dados dos experimentos laboratoriais (HUC, 2003).

A composição de um óleo resulta de muitos fatores, como natureza da matéria orgânica original, a história térmica, migração, evolução e alteração do petróleo, entre outros. Geralmente, a matéria orgânica e a história geológica particular do ambiente deposicional tendem a formar óleos diferentes, enquanto a migração ou os processos de alteração do óleo tendem de certo modo a uniformizar a composição dos óleos (DURAND, 2003). Entretanto, não é possível detectar um processo único que seja claramente responsável pela composição molecular dos óleos.

A natureza da rocha geradora determina em grande parte a composição do petróleo gerado. Os sedimentos depositados em ambientes lacustres tendem a gerar óleos parafínicos com elevada fração de parafinas pesadas, enquanto uma rocha geradora marinha carbonática tende a produzir óleos mais ricos em asfaltenos. Outros fatores geoquímicos e geológicos, incluindo a maturação térmica, biodegradação, migração e mistura de diferentes tipos de petróleo, influenciam a composição de um fluido no reservatório (TISSOT & WELTE, 1984).

Existem correlações entre a abundância de alguns hidrocarbonetos (ou classe de hidrocarbonetos), alguns elementos (como o enxofre) e propriedades físicas do óleo cru (como densidade e viscosidade). Essas correlações na maioria das vezes, independem do tipo de ambiente de deposição da rocha geradora ou história geológica da bacia (TISSOT & WELTE, 1984).

Existem também problemas na produção devido a presença da fração pesada no petróleo, mesmo que em pequena quantidade, exerce influência sobre o comportamento de fases do petróleo ou do gás natural nas condições de operação de produção, transporte e refino. A natureza química, a quantidade e a interação desta fração com os outros constituintes do petróleo podem alterar algumas propriedades físicas do óleo. Pode-se tomar como exemplo o ponto de orvalho de um gás natural, ou a precipitação de parafinas em petróleos sujeitos a ambientes frios (transporte de petróleo em águas profundas) ou ainda a desestabilização e deposição de asfaltenos no reservatório, na coluna de produção e em linhas de transporte, devido a alterações nas composições e condições termodinâmicas de temperatura e pressão durante a produção de petróleo.

Entre os constituintes na fração pesada de petróleo que vêm despertando interesse e atenção mundialmente estão os asfaltenos e as parafinas pesadas. Já foram realizados tanto trabalhos experimentais como teóricos com bastante sucesso, revelando a complexidade de comportamentos destas frações e dos fenômenos envolvidos, e sugerindo a necessidade de estudos mais detalhados sobre os mecanismos pelos quais os asfaltenos e parafinas pesadas influenciam os parâmetros que definem a fluidez de um óleo, como sua densidade e viscosidade.

## **1.1 Objetivo**

O objetivo do presente trabalho é investigar a relação entre os parâmetros químicos e físicos dos óleos por meio de caracterização geoquímica. Entende-se por parâmetros químicos a composição em frações, aspecto do cromatograma gasoso, razões moleculares de biomarcadores, composição isotópica de carbono, e por parâmetros físicos densidade, grau API e viscosidade. Serão pesquisadas funções matemáticas que relacionam adequadamente os parâmetros entre si, de óleos pertencentes à mesma família.

Para este estudo, foram selecionados óleos da Bacia do Recôncavo. Além da grande disponibilidade de dados físicos e químicos de óleos desta bacia, provenientes de diversos campos de produção, a escolha desta série de óleos se deve também ao fato de que todos têm a mesma origem (óleos gerados a partir de rochas geradoras depositadas em ambientes lacustres de água doce; GAGLIANONE & TRINDADE, 1988). Desta forma, na análise da

relação entre composição química e propriedades físicas, as diferenças composicionais relacionadas à existência de rochas geradoras depositadas em diferentes ambientes não interfeririam na interpretação dos dados. Adicionalmente, são raros os casos de óleos da Bacia do Recôncavo que apresentam biodegradação. Este processo de ação bacteriana leva à alteração da composição química dos óleos, consequentemente modificando as propriedades físicas de uma forma não aplicável a óleos não biodegradados.

## **1.2 Motivação**

A caracterização adequada dos constituintes do petróleo é uma informação indispensável para a determinação do comportamento termodinâmico, e por isso, muito importante para todas as operações de produção do petróleo, desde as estimativas das reservas existentes até os projetos para sua produção, transporte, refino e distribuição dos seus produtos.

Os dados de mobilidade dos óleos em função de suas peculiaridades químicas e da maturação térmica são de grande importância no planejamento da exploração e exploração das acumulações, pois o valor econômico do petróleo se deve em grande parte à sua composição, e por outra parte à possibilidade de seu escoamento e produção.

É também de grande importância a correlação entre a composição dos óleos e o estágio de maturação da rocha geradora que o originou. Esta correlação permite a reconstituição das rotas de migração dos óleos a partir das rochas geradoras e a estimativa do *timing* de geração e expulsão por técnicas de modelagem de bacias, permitindo uma maior precisão no estágio de perfuração.

Com a caracterização das propriedades físicas do óleo (principalmente densidade e viscosidade), pode ser alcançada uma diminuição dos riscos exploratórios, através da simulação direta do comportamento do óleo, assim como uma otimização da modelagem das acumulações, aumentando a produção em jazidas já descobertas.

### **1.3 Histórico**

As variações nas propriedades e composição do petróleo que podem ser relacionadas a geologia de supostas seqüências geradoras constituem dados importantes na geração do petróleo.

Nos anos recentes, os hidrocarbonetos de alto peso molecular nos óleos crus e extratos de rochas geradoras têm recebido menos atenção quando comparados aos de menor peso molecular ( $<C_{40}$ ). Entretanto, muitos problemas no reservatório e durante a produção estão associados a esses compostos que possuem quantidades significantes de informações úteis para o propósito de correlação, caracterização de ambientes deposicionais, e outras propriedades do óleo.

Mundialmente, os constituintes da fração pesada de petróleo que vêm despertando interesse são os asfaltenos e parafinas pesadas. Os petróleos brasileiros produzidos nas jazidas de maiores reservas no país contêm quantidades apreciáveis de asfaltenos, junto com parafinas de alto peso molecular.

### **1.4 Apresentação do trabalho**

Este trabalho será apresentado em oito capítulos. O primeiro capítulo consiste na introdução, apresentando o objetivo e a motivação do trabalho. O segundo capítulo apresenta uma revisão da geologia da Bacia do Recôncavo, assim como de seu sistema petrolífero. O terceiro capítulo engloba as técnicas analíticas realizadas para a obtenção dos dados do trabalho. O quarto capítulo contém uma revisão bibliográfica sobre ambientes lacustres e suas principais características geoquímicas. Os capítulos 5, 6 e 7 mostram respectivamente os resultados dos parâmetros geoquímicos, físicos e a integração entre os dois. Finalmente, no capítulo 8 apresentam-se as conclusões e sugestões para futuros trabalhos.

## **CAPÍTULO 2: GEOLOGIA REGIONAL E DO PETRÓLEO DA BACIA DO RECÔNCAVO**

### **2.1 Introdução**

Para o entendimento do sistema petrolífero, é necessária a integração de dados geoquímicos com as informações da geologia da bacia, pois a investigação de um sistema petrolífero enfatiza a relação genética entre um *pod* de rocha geradora ativa e o petróleo na rocha reservatório, através de análises geoquímicas, estratigráficas e estruturais (MAGOON, 1990). O conceito de sistema petrolífero é de fundamental importância para a investigação dos elementos essenciais e processos que compõem uma acumulação petrolífera, assim como também caracterizar e prever novas acumulações petrolíferas.

Neste capítulo, será abordada a geologia regional da Bacia do Recôncavo, apresentando seu ambiente tectônico e seus principais processos geológicos, e também o sistema petrolífero atuante na bacia.

### **2.2 Histórico**

A exploração de petróleo na Bacia do Recôncavo teve início em 1937, sendo que o primeiro poço produtor foi perfurado em 1939, no campo de Lobato.

A Bacia do Recôncavo é uma das principais bacias produtoras de petróleo na área terrestre do Brasil e uma das mais prolíferas do mundo. Já foi descoberto um volume de 1,08 bilhão de m<sup>3</sup> de óleo, produzidos 212 milhões, o que corresponde a uma fração recuperada de 19,6%. Outros 33 milhões de m<sup>3</sup> de óleo ainda permanecem na forma de reservas exploráveis provadas. Hoje, possui 88 campos de óleo e gás, 5.694 poços perfurados e 1.048 poços exploratórios. O maior campo é o de Água Grande, descoberto em 1951, localizado ao longo da falha transcorrente de Mata-Catu. Sua produção provém de arenitos Neo-Jurássicos flúvio-aluviais das formações Sergi e Água Grande (ROCHA *et al.*, 2002).

A Bacia do Recôncavo é considerada madura, e atualmente a atividade exploratória, aliada à otimização dos projetos de recuperação terciária em vários campos antigos, vem evitando a queda na produção, principalmente em partes mais profundas da bacia, onde a exploração era pequena. Atualmente, a bacia vem produzindo cerca de 50.000 bbl/dia, e a produção



tem declinado a uma taxa de apenas 3,5% ao ano (CAIXETA *et al.*, 1994; ROCHA *et al.*, 2002). Caso as reservas sejam mantidas aos níveis atuais, a Bacia do Recôncavo poderá produzir ainda 100 milhões de barris de petróleo.

### 2.3 Localização da Bacia do Recôncavo

A Bacia do Recôncavo está localizada no nordeste do Brasil, no estado da Bahia, próxima a Salvador, com uma área de cerca de 11.500 Km<sup>2</sup>. É limitada na parte sul pela Falha da Barra, que a separa da Bacia de Camamu; nas partes sudeste e leste, pelo Sistema de Falhas de Salvador; na parte nordeste pelo embasamento cristalino; na parte norte e noroeste, pelo Alto de Aporá e Falha de Inhambupe, onde há a separação com a Bacia do Tucano; e na parte oeste pelo sistema de falhas de Maragogipe (GHIGNONE & ANDRADE, 1970; CAIXETA *et al.*, 1994) (figura 2.1).



Figura 2.1: Localização, limites e arcabouço estrutural da bacia, no nível da seção pré-rift (modificado de SANTOS *et al.*, 1990).



Na fase *pré-rift*, durante o Neojurássico, instalou-se uma depressão, em meio a um relevo pouco acentuado, onde houve uma sedimentação dos tipos eólica, flúvio-deltaica e lacustre intercaladas, essencialmente continental (MILANI *et al.*, 1987; CAIXETA *et al.*, 1994).

Na fase *rift*, durante o Eocretáceo, a depressão se compartimentou e formou uma fossa estreita e alongada, de subsidência acentuada, onde hoje se encontram as Bacias do Recôncavo e Tucano Sul (NETTO & OLIVEIRA, 1985). Nesta estrutura, houve deposição de novos sedimentos flúvio-lacustres. Sobre esta estrutura de *rift-valley*, formaram-se lagos profundos com sedimentação heterogênea durante a deposição das rochas do Grupo Santo Amaro (Andar Rio da Serra). No Grupo Ilhas, durante o andar Aratu, predominam sedimentos de águas rasas, indicando que o lago estava assoreado, com a deposição de sedimentos flúvio-deltaicos e leques sub-aquosos das Formações Marfim e Pojuca (figuras 2.3 e 2.4) (MILANI *et al.*, 1987; CAIXETA *et al.*, 1994).

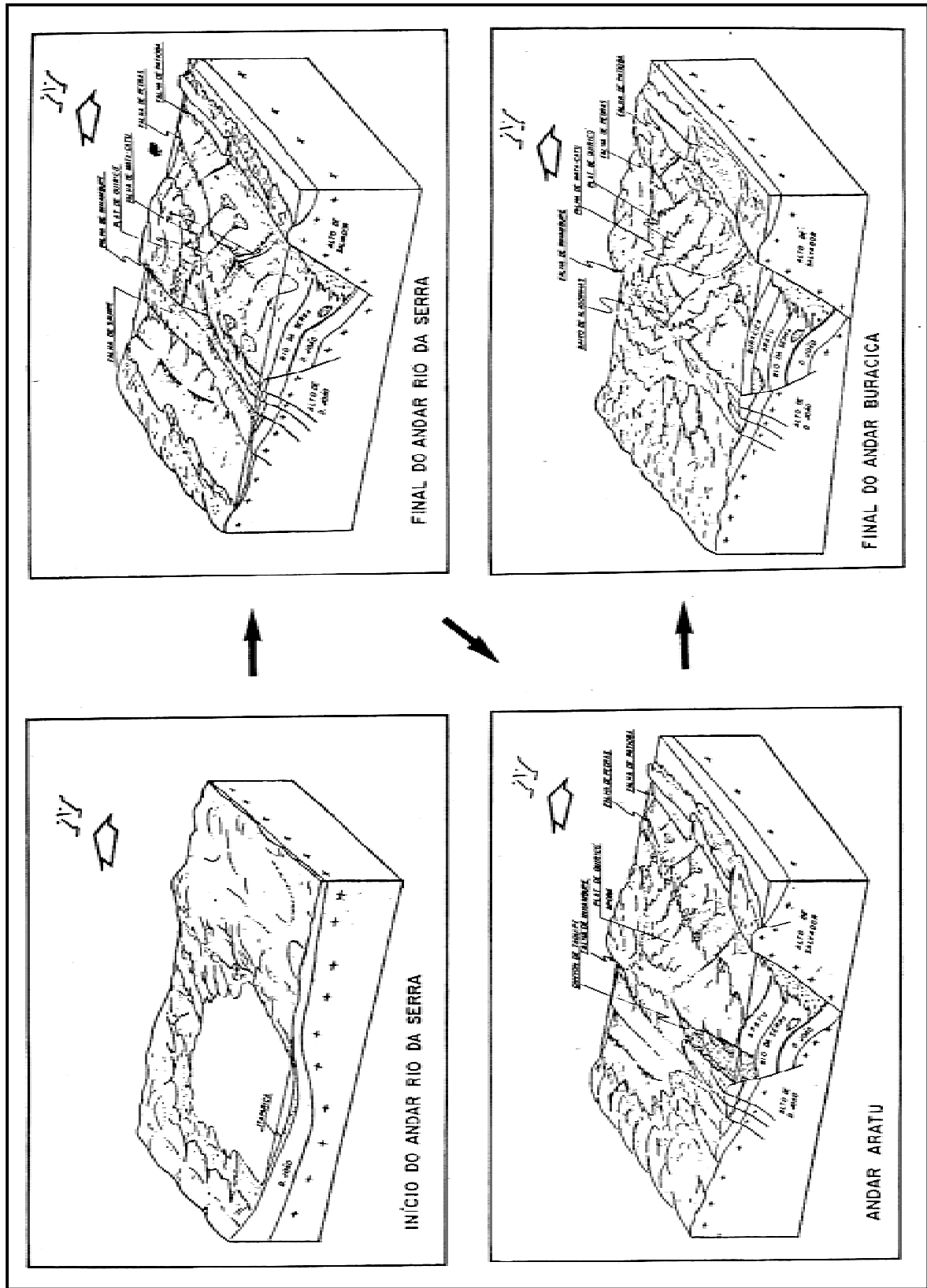


Figura 2.3: Evolução tectono-sedimentar da Bacia do Recôncavo (modificado de SANTOS *et al.*, 1990)

A história de sedimentação da fase *rift* na bacia se encerra com uma deposição de fácies fluviais, que caracteriza a Formação São Sebastião. Sobre estes sedimentos, ocorrem leques aluviais (Formação Marizal), depositados simultaneamente à sedimentação salífera das bacias costeiras do leste brasileiro. Assim, a Bacia do Recôncavo ficou caracterizada como um aulacógeno, ou *rift* abortado (SANTOS *et al.*, 1990).

O fim da seqüência *rift* foi marcado por uma discordância generalizada nos Andares Jiquiá Superior-Alagoas Inferior, que separa a seqüência *rift* da *pós-rift*. A subsidência geral *pós-rift* produziu o basculamento da margem continental para o oceano, que foi preenchida por uma cunha espessa de sedimentos marinhos (CHANG *et al.*, 1990), o que não ocorreu na Bacia do Recôncavo. Sedimentos de pouca espessura do Mioceno e do Plioceno-Quaternário são encontrados localmente na bacia.



Figura 2.4: Carta estratigráfica simplificada da Bacia do Recôncavo (modificado de CAIXETA *et al.*, 1994).

## 2.5 Estratigrafia da Bacia do Recôncavo

O limite entre as fases *pré-rift* e *rift* tem sido posicionado na discordância entre os pelitos lacustres do Membro Tauá (Formação Candeias) e os arenitos flúvio-eólicos subjacentes da Formação Água Grande.

A coluna estratigráfica apresentada na figura 2.4 é o modelo atual, caracterizada por 16 unidades litoestratigráficas diferentes (CAIXETA *et al.*, 1994). São elas:

↳ Embasamento – composto principalmente de granulitos e migmatitos, de idade Arqueana.

↳ Formação Afligidos (Permiano) – subdividida em dois membros: Membro Pedrão, composto por arenitos intercalados com camadas finas de lamitos; e o Membro Cazumba, composto por folhelhos vermelhos intercalados com níveis sílticos.

↳ Formação Aliança (Neojurássico-Andar D. João) – subdividida em dois membros: Membro Boipeba, constituído por arenitos avermelhados, de finos a conglomeráticos; e Membro Capianga, constituído por folhelhos vermelhos com algumas intercalações de arenitos finos.

↳ Formação Sergi (Neojurássico-Andar D. João) – composta por arenitos, de finos a conglomeráticos, com intercalações de folhelhos vermelhos e cinza esverdeados.

↳ Formação Itaparica (Neocomiano-Andar Rio da Serra) – composta por folhelhos e siltitos com algumas intercalações com arenitos finos.

↳ Formação Água Grande (Neocomiano-Andar Rio da Serra) – composta por arenitos grossos a finos.

↳ Formação Candeias (Neocomiano-Andar Rio da Serra) – subdividida em dois membros: Membro Tauá, composto por folhelhos cinza-escuros, ricos em matéria orgânica; e Membro Gomo, composto por folhelhos cinza esverdeados, intercalados a biocalcarenitos, calcilutitos e arenitos turbidífticos.

↳ Formação Maracangalha (Andares Rio da Serra a Jiquiá) – subdividida em três membros: Membro Pitanga, composto por arenitos muito finos, maciços, sílticos e

argilosos, que está intimamente relacionado ao Membro Maracangalha; e Membro Caruaçu, composto por camadas lenticulares de arenitos finos a médios.

↳ Formação Salvador (Andares Rio da Serra a Jiquiá) – composta por conglomerados e arenitos.

↳ Formação Marfim (Andar Rio da Serra) – composta por arenitos finos a médios intercalados a camadas de folhelhos cinza-esverdeados.

↳ Formação Pojuca (Andar Aratu a Jiquiá) – composta por arenitos, de muito finos a médios, às vezes sílticos, calcíferos e folhelhos cinzas.

↳ Formação Taquipe (Andar Aratu) – composta por folhelhos cinzas, arenitos muito finos a finos, siltitos e margas.

↳ Formação São Sebastião (Andares Aratu a Jiquiá) – subdividida em três membros (Paciência, Passagem dos Teixeiras e Rio Joanes), caracterizada por intercalações de arenitos grossos, amarelo-avermelhados, com siltitos e folhelhos.

↳ Formação Marizal (Andar Alagoas) – composta por arenitos e conglomerados, e também por siltitos, folhelhos e calcário.

↳ Formação Sabiá (Mioceno) – composta por folhelhos cinza-esverdeados, intercalados com arenitos finos e calcários.

↳ Formação Barreiras (Plioceno Quaternário) – composta por arenitos grossos e conglomerados, intercalados com lamitos.

## **2.6 SISTEMAS PETROLÍFEROS**

### **2.6.1 Introdução**

O conceito de sistema petrolífero é o fundamento para a investigação dos elementos essenciais e processos que permitem a formação de uma acumulação petrolífera, sendo capaz também de caracterizar e prever novas acumulações de petróleo (MAGOON & DOW, 1994). Para o entendimento dos sistemas petrolíferos, tem-se aplicado um enfoque multidisciplinar, envolvendo geoquímica, sedimentologia, geofísica e microestratigrafia (MELLO *et al.*, 1994).



O estudo de um sistema petrolífero tende a estabelecer uma relação entre um *pod* de uma rocha geradora e o petróleo presente na rocha reservatório, através de pesquisas geoquímicas, estratigráficas e estruturais dos elementos essenciais e dos processos (MELLO *et al.*, 1994). A investigação deste permite a caracterização em tempo e espaço, do caminho do petróleo a partir da rocha geradora até a trapa. Permite também a caracterização das acumulações de petróleo, através da descrição dos fatores carga, migração e trapeamento (DEMAISON & HUIZINGA, 1994).

## **2.6.2 Definição**

Um sistema petrolífero é definido segundo MAGOON & DOW (1994) como um sistema natural que compreende um *pod* de rocha geradora ativa, que inclui todos os elementos geológicos e processos que são necessários para que uma acumulação de petróleo exista.

Nesta definição, o termo sistema descreve os elementos e processos que formam a unidade funcional capaz de criar acumulações de petróleo. Os elementos essenciais incluem a rocha geradora, a rocha reservatório, a rocha selo e a sobrecarga (soterramento). Os processos são a formação da trapa e a geração-migração-acumulação de petróleo. Estes elementos essenciais e processos devem ocorrer em um tempo e espaço suficientes para que a matéria orgânica contida na rocha geradora possa ser convertida em petróleo e acumulada em um reservatório. Por conseguinte, é denominado de momento crítico o ponto que melhor representa no tempo a geração-migração-acumulação da maior parte do petróleo.

## **2.6.3 Elementos essenciais**

### **2.6.3.1 - Rocha Geradora**

A rocha geradora deve conter um teor mínimo de carbono orgânico total entre 0,5 – 1,0%, estar submetida a um estágio de evolução térmica necessário para transformação do querogênio em petróleo e ter medidas de espessura e extensão lateral adequadas.

A maior parte da geração de petróleo da Bacia do Recôncavo está relacionada à Formação Candeias, especialmente o Membro Gomo, caracterizado por folhelhos lacustres negros e euxínicos, do Cretáceo Inferior (GAGLIANONE & TRINDADE, 1988; DANIEL *et al.*,

1989; SANTOS *et al.*, 1990). O teor de carbono orgânico total dos folhelhos negros chega a 10%. Em alguns intervalos, o potencial gerador de hidrocarbonetos excede 60mg HC/g rocha, com valores de índice de hidrogênio acima de 700 mg HC/g COT, que correspondem a um querogênio do tipo I, podendo ser substanciado por altos volumes de óleo comparado aos de gás (MELLO *et. al.* 1994) (figura 2.5).

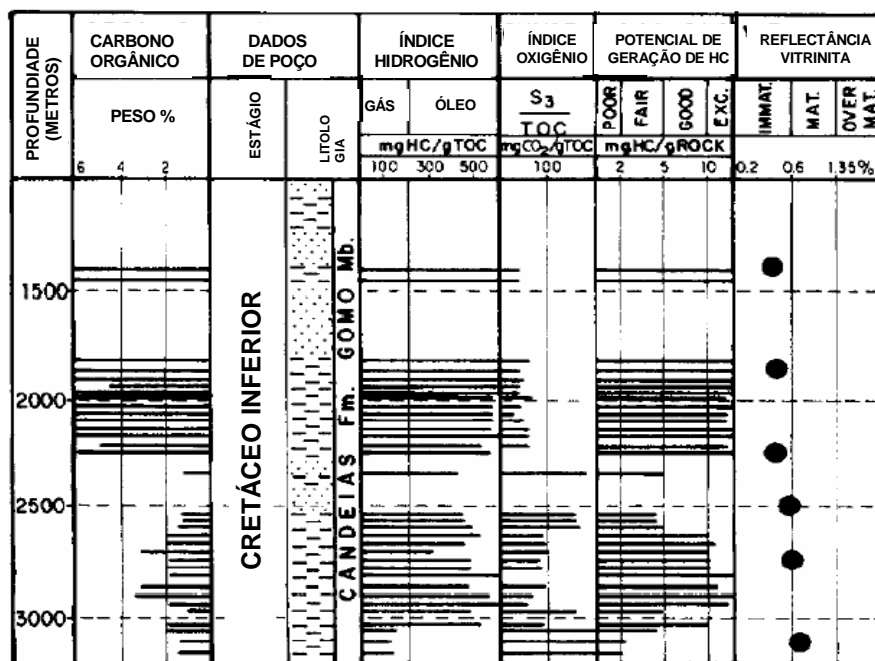


Figura 2.5: Perfil geoquímico apresentando a posição estratigráfica dos depósitos lacustres de água doce ricos em matéria orgânica, do Membro Gomo (Formação Candeias) do Cretáceo Inferior (modificado de MELLO *et. al.*, 1994).

Adicionalmente, existem também os folhelhos da Formação Pojuca, que apresentam elevados valores de potencial gerador, mas se apresentam em estágio imaturo por quase toda a bacia (SANTOS *et al.* 1990).

### 2.6.3.2 - Rocha reservatório

A rocha reservatório deve possuir permeabilidade e porosidade adequadas para a acumulação do petróleo e posterior exploração.

Os reservatórios principais da Bacia do Recôncavo estão localizados nas seguintes formações (SANTOS *et al.*, 1990):

↳ Formações Sergi, Água Grande e Aliança (Membro Boipeba), caracterizados por arenitos flúvio-eólicos, onde os arenitos fluviais são finos e conglomeráticos e os eólicos muito finos a médios;

↳ Formação Candeias (Membro Gomo), onde são caracterizados por arenitos relacionados a fluxos gravitacionais subaquosos, finos a grossos;

↳ Formação Maracangalha (Membro Caruaçu), por arenitos muito finos a finos;

↳ Formação Marfim, com arenitos flúvio-deltaicos;

↳ Formação Pojuca, com arenitos deltaicos.

### **2.6.3.3 - Rocha selante**

A rocha selante, também conhecida como capeadora, tem a função de manter o petróleo retido nas trapas e para isso, deve possuir baixa permeabilidade e alta pressão capilar.

As rochas que funcionam como selos são caracterizadas por folhelhos sobrepostos ou intercalados aos reservatórios. Na Bacia do Recôncavo, trata-se principalmente dos folhelhos das formações Itaparica, Candeias, Maracangalha e Pojuca.

### **2.6.3.4 - Rochas de soterramento**

Na Bacia do Recôncavo, as rochas de soterramento incluem depósitos *sin-rift* do Neocretáceo e uma fina camada superficial de sedimentos *pós-rift* (MELLO *et al.*, 1994).

## **2.6.4 Processos**

O início da geração de petróleo na Bacia foi durante o Aptiano (Andar Jiquiá), definida através de análises de reflectância de vitrinitas e estudos sobre a subsidência térmica (FIGUEIREDO *et al.*, 1994).

Segundo PENTEADO (1999), o início da geração de petróleo foi no final da fase *rift*. Na fase *pós-rift*, após a deposição de sedimentos, posteriormente erodidos, a conversão das rochas geradoras das porções mais profundas do gráben de Camaçari se finaliza. A maturação das rochas geradoras avança pelas porções mais profundas do gráben, o que é evidente em todo o começo do Terciário.

Em relação à migração e acumulação do óleo na Bacia do Recôncavo, FIGUEIREDO *et al.* (1994) descrevem três modelos básicos:

1 - Trapas estruturais no nível de reservatórios *pré-rift*, onde a migração ocorre lateralmente, a partir dos folhelhos da Formação Candeias até reservatórios adjacentes (figura 2.6 A);

2 - Trapas combinadas ou estratigráficas, que estão em contato direto com as rochas geradoras, ou conectadas por pequenas distâncias através de planos abertos por falhas (figura 2.6 B);

3 - Inversões estruturais, cujo modelo sugere uma migração a longa distância e vertical, através de planos de falhas (figura 2.6 C).

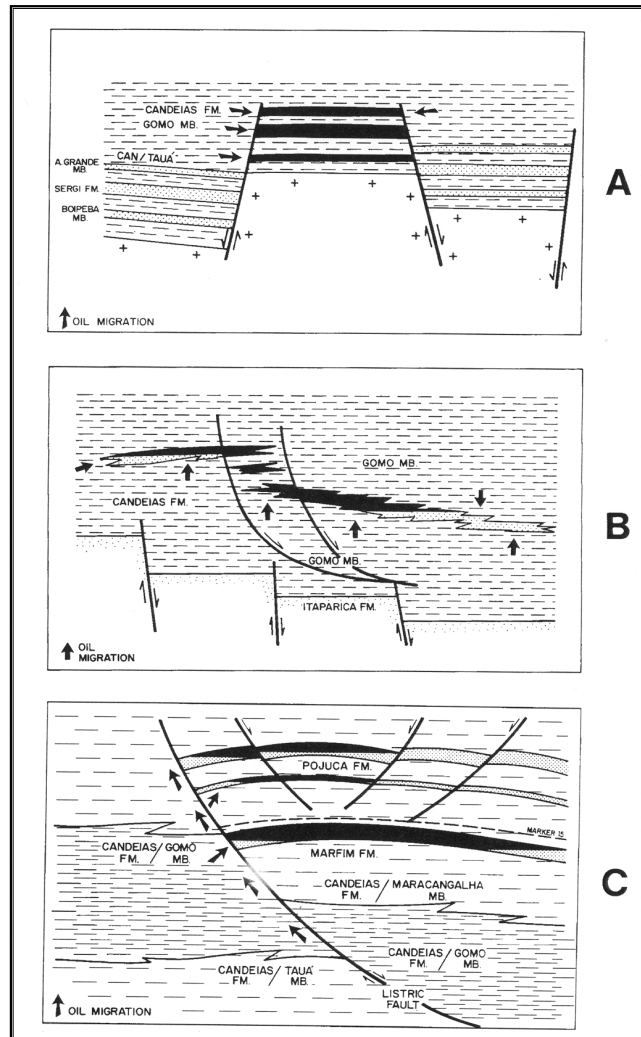


Figura 2.6: Modelo esquemático da migração e acumulação de petróleo; A figura A indica trapas estruturais; a figura B, trapas estratigráficas ou combinadas; e a figura C, inversões estruturais (modificado de FIGUEIREDO *et al.*, 1994).

Por outro lado, as acumulações de petróleo podem ser agrupadas em três sistemas básicos, que representam os principais *plays* exploratórios (Figura 2.7):

↳ Sistema *pré-rift* - sistema onde ocorre a migração direta da geradora para os reservatórios, quando estes estão situados em bloco alto;

↳ Sistema *rift-Candeias* - apresenta condições de trapas estratigráficas, com acumulações a leste da charneira do Gomo. As maiores acumulações de gás não associado estão presentes neste sistema;

↳ Sistema *rift*-Ilhas - é caracterizado pela presença de estruturas dômicas, originadas por falhas de crescimento e compactação diferencial.

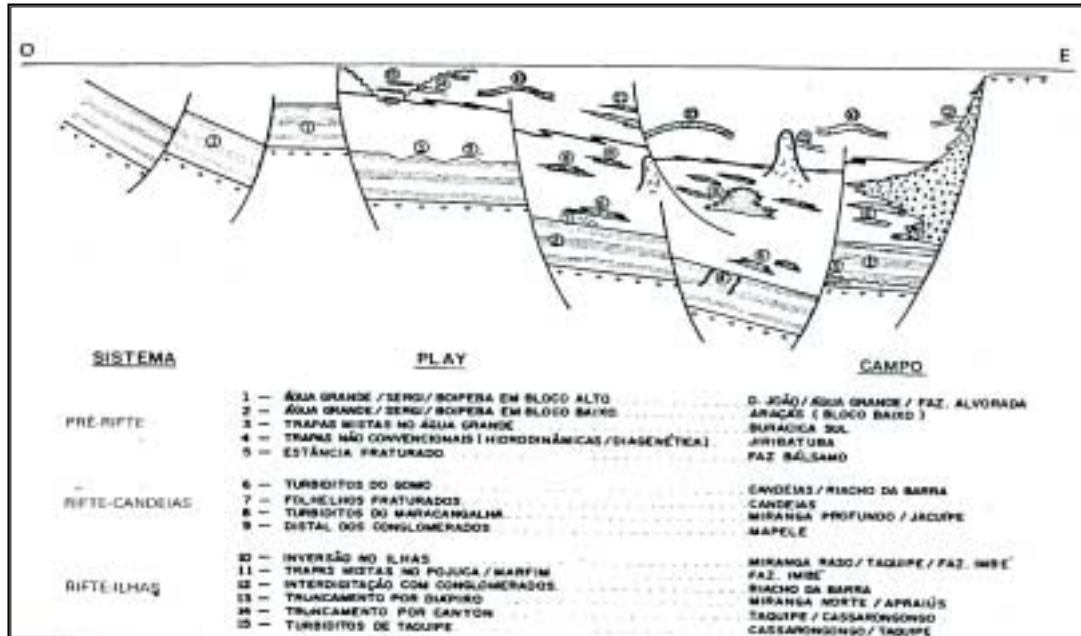


Figura 2.7: Seção geológica esquemática representando os *plays* exploratórios da Bacia do Recôncavo (modificado de SANTOS *et al*, 1990)

Os resultados da modelagem de expulsão e migração do óleo segundo PENTEADO (1999), caracterizam dois principais sistemas de migração:

- No primeiro sistema, o petróleo é gerado por rochas do Membro Tauá (porção basal da Formação Candeias) e migra para os reservatórios subjacentes da formação Água Grande.
- O segundo sistema compreende a migração lateral do petróleo das rochas geradoras do Membro Gomo, até intercalações turbidíticas.

O óleo gerado na formação Candeias (Membro Gomo) está acumulado em reservatórios sobre e sotopostos, sugerindo uma migração a longa distância. Isso torna comum na bacia as várias zonas produtoras empilhadas verticalmente. Um exemplo desta acumulação múltipla pode ser visto no campo de Araçás, onde o óleo se encontra na Formação Sergi, no

Arenito Água Grande e em mais dez reservatórios diferentes das Formações Marfim e Pojuca (FIGUEIREDO, 1994).

### 2.6.5 Sistema Petrolífero na Bacia do Recôncavo

A carta de eventos do sistema petrolífero (figura 2.8) permite a integração dos elementos essenciais e processos do sistema, e também o tempo de preservação e o momento crítico.

Um exemplo de sistema petrolífero na Bacia do Recôncavo é o Gomo-Marfim (!), formado durante as seqüências de evolução *pré-rift* e *sin-rift* (MELLO *et al.*, 1994).

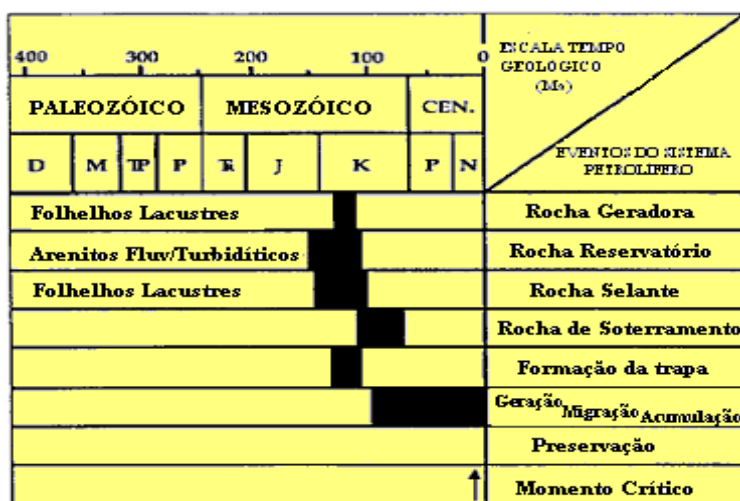


Figura 2.8: Carta de eventos para o sistema petrolífero GOMO-MARFIM(!) da Bacia do Recôncavo (modificado de MELLO *et al.*, 1994).

A geração-migração-acumulação, iniciada no início do Aptiano, continua até hoje em algumas partes deste sistema. Sendo assim, o tempo de preservação não é representado, e espera-se que grande parte do petróleo esteja preservado, e comparativamente, uma pequena parte tenha sido biodegradada ou perdida (MAGOON & DOW, 1994). O momento crítico está representado na figura como sendo Cenozóico (MELLO *et al.*, 1994).

## **CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS PARA AS ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS GEOQUÍMICOS E FÍSICOS**

### **3.1 Introdução**

Este capítulo consta da descrição resumida das técnicas analíticas utilizadas para a obtenção dos dados dos parâmetros físicos e dos parâmetros geoquímicos e sua aplicação. Os dados de grau API e viscosidade são obtidos nos laboratórios de avaliação do petróleo, os dados de porcentagem de enxofre nos laboratórios da química, ambos do CENPES. Os dados de porcentagem de parafinas e ponto de fluidez são obtidos na UN-BA. Os resultados da análise de cromatografia gasosa de alta temperatura foram obtidos no LADETEC/UFRJ. As análises de cromatografia líquida de média pressão, cromatografia gasosa do óleo total, biomarcadores (CG-EM) e razão isotópica de carbono são realizadas pelos laboratórios do setor de geoquímica do CENPES.

### **3.2 Seleção das amostras**

A partir de 192 amostras de óleo da Bacia do Recôncavo, contidas no banco de dados, foram selecionadas 56 amostras. Os principais critérios de seleção englobaram a variação do grau API, cobertura geográfica e distribuição estratigráfica das amostras. Foram tomados alguns fatores limitantes na escolha, como os dados de viscosidades, destilação e a quantidade existente das amostras na oleoteca (tabela 3.1).



<b>Amostras</b>	<b>Formação</b>	<b>Membro</b>	<b>Grau API</b>
3N	FM. Taquipe		
1RU2	FM. Candeias	MB. Gomo	
7FZ2	FM. Agua Grande		
7FE1	FM. Itaparica		16,7
7FL	FM. Agua Grande		21,8
7FZ2	FM. Candeias	MB. Gomo	22,0
7AS	FM. Agua Grande		23,1
1A	FM. Pojuca		24,5
7FZ4	FM. Itaparica		25,9
1FL1	FM. Agua Grande		26,7
3RU1	FM. Candeias	MB. Gomo	28,0
7B	FM. Agua Grande		28,8
7FL5	FM. Agua Grande		28,8
1FL2	FM. Agua Grande		29,0
3R	FM. Candeias	MB. Gomo	29,0
7C10		MB. Gomo	29,2
7FL4	FM. Agua Grande		29,6
7M	FM. Agua Grande		30,0
7P	FM. Agua Grande		30,0
7G1	FM. Pojuca	MB. Santiago	30,3
7FZ3	FM. Candeias	MB. Gomo	30,4
3RU	FM. Candeias	MB. Gomo	31,6
1RU1	FM. Candeias	MB. Gomo	31,9
7FZ1	FM. Candeias	MB. Gomo	32,1
1RC3	FM. Salvador	MB. Sesmaria	32,2
7RO	FM. Itaparica		32,2
7FL13	FM. Itaparica	MB. Tauá	32,6
3FZ	FM. Agua Grande		33,0
1N	FM. Candeias		33,0
7C4		MB. Gomo	34,5
7T4	FM. Taquipe		34,5
7FE2	FM. Agua Grande		34,7
1FR			34,8
7FE3	FM. Agua Grande		35,2
7S	FM. Marfim		35,2
7RV1	FM. Itaparica		35,5
1RC1	FM. Salvador	MB. Sesmaria	36,0
7C3		MB. Gomo	36,7
1B1	FM. Candeias		37,9
3BV	FM. Candeias	MB. Gomo	38,0
7J			38,4
7C5		MB. Gomo	39,0
4F	FM. Itaparica		39,0
3MM	FM. Maracangalha	MB. Caruaçu	39,0
1L	FM. Candeias	MB. Gomo	39,1
1RT	FM. Candeias		39,3
7RV	FM. Agua Grande		39,6
1S	FM. Agua Grande		40,0

Amostras	Formação	Membro	Grau API
7A6	FM. Itaparica		40,3
7C6		MB. Gomo	40,7
7C22			41,5
7C12		MB. Gomo	41,6
4C2	FM. Candeias	MB. Gomo	42,6
4C1	FM. Candeias	MB. Gomo	44,8
7C2		MB. Gomo	44,9
7C1		MB. Gomo	59,0

Tabela 3.1: Amostras selecionadas para o estudo.

### 3.3 Preparação das amostras

#### 3.3.1 Métodos analíticos

As análises geoquímicas de óleos e rochas geradoras são fundamentais para a realização de uma avaliação de um sistema petrolífero. Através destas análises, torna-se possível o desenvolvimento de um programa de exploração, com maior chance de encontrar óleo e gás e completar a produção do poço (MELLO & MAGOON, 1996).

A geoquímica orgânica tornou-se uma importante ferramenta para caracterização do petróleo em termos de características da rocha geradora, evolução termal, caminhos de migração, e por toda a história geológica (MELLO *et al.*, 2000).

A utilização das técnicas geoquímicas permite correlacionar os óleos entre si e com rochas geradoras identificadas, correlações essas que podem levar a conclusões a respeito dos tipos de hidrocarbonetos presentes em uma província produtora, e seus graus de evolução térmica (MELLO & MAGOON, 1996).

A seguir, serão abordadas as técnicas analíticas envolvidas no trabalho (figura 3.1). São elas:

- ↳ Determinação das propriedades físicas (grau API, viscosidade, ponto de fluidez, porcentagem de parafinas e porcentagem de enxofre);
- ↳ Cromatografia líquida;
- ↳ Cromatografia gasosa e cromatografia gasosa em alta temperatura;
- ↳ Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas;

↳ Determinação isotópica de carbono do óleo total.

A integração de todas as análises é apresentada no fluxograma da figura 3.1. A amostra de óleo é primeiramente submetida às análises de determinação das propriedades físicas. As análises geoquímicas realizadas diretamente na amostra de óleo são a cromatografia gasosa, cromatografia gasosa de alta temperatura, a determinação dos isótopos estáveis de carbono e a cromatografia líquida de média pressão. A cromatografia líquida separa o óleo nas suas três principais frações, saturados, aromáticos e compostos polares. A fração de hidrocarbonetos saturados é utilizada para a análise de biomarcadores, que é feita pela cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

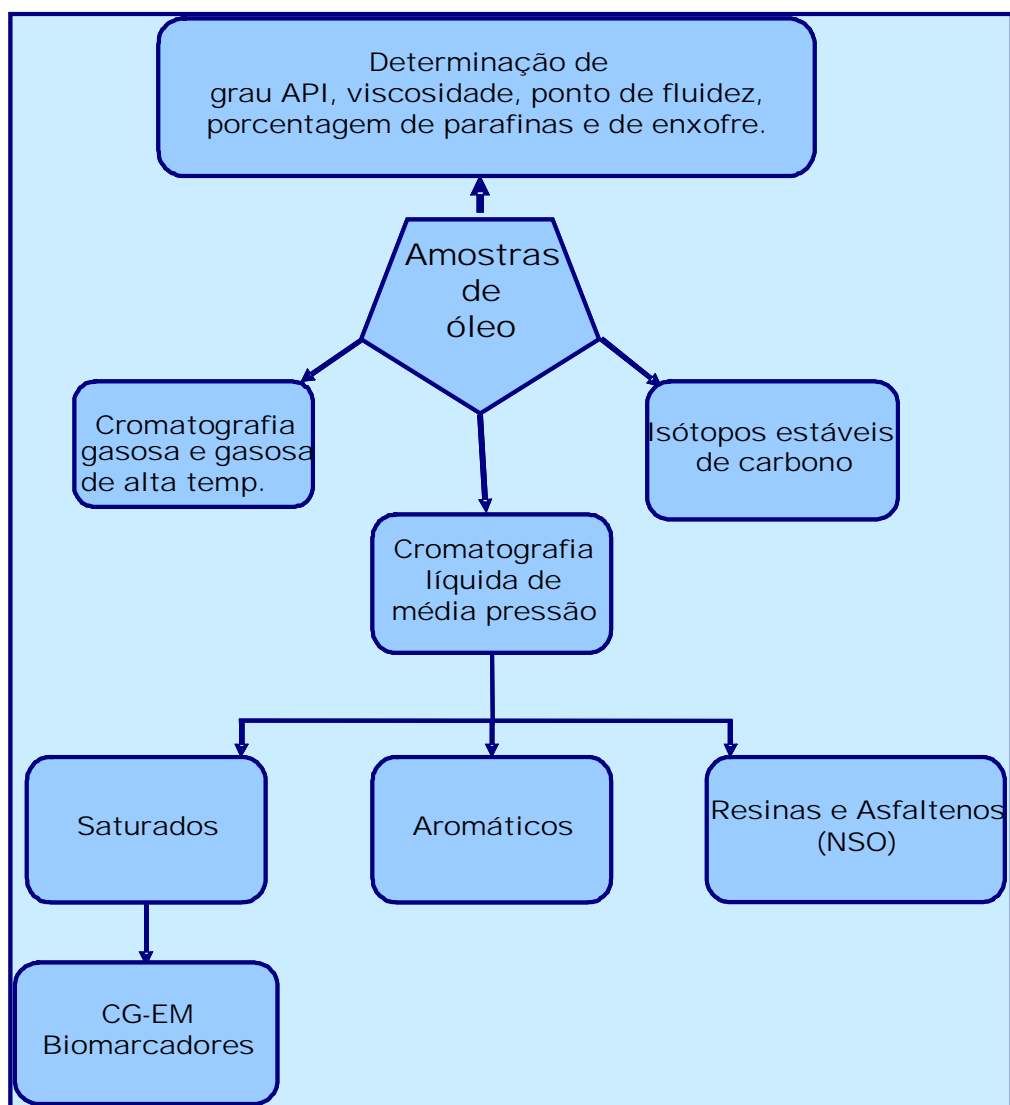


Figura 3.1: Fluxograma dos procedimentos realizados nos laboratórios.

### 3.4 Determinação do grau API

O grau API é uma forma de expressar a densidade relativa de um óleo ou derivado. A escala API varia inversamente com a densidade relativa do óleo. Ou seja, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API e vice-versa. O grau API é maior para um petróleo mais leve. Petróleos com grau API superior a 30<sup>0</sup> são considerados leves; com grau API entre 22 e 30<sup>0</sup> são médios; entre 10 e 22<sup>0</sup> são pesados; e igual ou abaixo de 10<sup>0</sup> são extrapesados. Os óleos que apresentam um maior valor de grau API têm maior valor no mercado, porque a qualidade do óleo é melhor, exige menor custo de refino e produz derivados de valor maior.

Nos laboratórios de avaliação do petróleo na Petrobras/CENPES, o grau API é determinado com um densitômetro digital ANTON PAAR, modelo DMA-602 (figura 3.2). Uma pequena parte da amostra (geralmente menos que 1 mL) é introduzida dentro da célula de amostragem, com auxílio de uma seringa adequada, e com temperatura controlada. Um tubo oco em forma de U é forçado em oscilação harmônica. O período de oscilação depende da densidade da amostra no tubo. A frequência de oscilação deve ser anotada, e a densidade da amostra é calculada com auxílio das constantes da célula previamente determinadas pela medição das frequências de oscilação, quando a célula é preenchida com fluidos de calibração de densidade conhecida (água e ar). A norma utilizada é a ISO 12185, e os resultados são obtidos em Kg/m<sup>3</sup>, a uma temperatura de referência de 15 ou 20<sup>0</sup>C. A densidade medida a 15<sup>0</sup>C (60<sup>0</sup>F) pode ser convertida em grau API através da fórmula:  $^{\circ}API = (141,5/\rho) - 131,5$  (equação 1), onde  $\rho$  é a densidade expressa em g/cm<sup>3</sup>.



Figura 3.2: Densitômetro digital ANTON PAAR, modelo DMA-602.

### 3.5 Viscosidade

A viscosidade de um líquido mede sua resistência ao escoamento sob tensão. O espaçamento pequeno entre as moléculas e as forças intermoleculares contribuem para a resistência ao escoamento. A viscosidade de um petróleo aumenta com o tamanho das moléculas, com um maior conteúdo de resinas e asfaltenos, e com aumento do teor de enxofre (TISSOT & WELTE, 1984).

A determinação da viscosidade é feita através da medida do tempo de escoamento de um volume da amostra de petróleo através de um tubo de vidro previamente calibrado, por capilaridade. A quantidade de amostra é definida por uma marcação no tubo. O ensaio segue a norma ASTM D-445. O equipamento utilizado é viscosímetro DL 15 KP (figura 3.3).

A viscosidade cinemática ( $\nu$ ) é determinada pelo produto entre o fator de calibração do tubo (C) e o tempo (t) que mede o escoamento do fluido, sendo expressa em  $\text{mm}^2/\text{s}$ .

$$\nu = C \times t \text{ (equação 2)}$$

O fator de calibração C é obtido pela norma ASTM 446.

A viscosidade dinâmica pode ser calculada a partir da viscosidade cinemática através da fórmula:  $\mu = \nu \times \rho$ , sendo sua unidade o Pa.s.



Figura 3.3: Viscosímetro DL 15 KP

Como resultado de vários métodos para determinação de viscosidade, torna-se necessária a interconversão entre várias escalas, por exemplo, a conversão entre Saybolt e viscosidade

cinemática, através da equação: Viscosidade cinemática =  $a \cdot \text{Saybolt seg} + (b / \text{Saybolt seg})$ , onde a e b são constantes.

A unidade de viscosidade Saybolt Universal é o tempo em segundos requerido para 60 mL de petróleo fluir, a uma temperatura constante, através de um orifício calibrado.

### **3.6 Ponto de fluidez**

O ponto de fluidez do petróleo é um índice da menor temperatura em que o mesmo pode ser utilizado para certas aplicações. A caracterização de elevados valores de ponto de fluidez em óleos tem revelado uma ampla faixa de hidrocarbonetos até  $C_{120}$  (CARLSON *et al.*, 1993, HSIEH *et al.*, 2000).

De acordo com a norma ASTM D 97-04, o ponto de fluidez é determinado da seguinte forma: depois de um aquecimento preliminar, a amostra é resfriada e suas características de escoamento são examinadas a cada  $3^{\circ}\text{C}$ . A menor temperatura em que o movimento da amostra é observado é registrado como ponto de fluidez (em  $^{\circ}\text{C}$ ).

### **3.7 Porcentagem de parafinas**

O conteúdo de parafinas do tipo cera de óleos e asfaltos é determinado pelo método UOP 46-85, que faz uma estimativa do conteúdo dessas parafinas no óleo e em asfaltos. O conteúdo de ceras é um valor empírico dependente das condições em que a cera foi separada do material original. Nesse método, o conteúdo de ceras é definido como a porcentagem em massa do material precipitado com cloreto de metileno quando uma solução livre de asfalto é resfriada a  $-30^{\circ}\text{C}$ . O menor limite de detecção é 5% em massa.

### **3.8 Teor de enxofre**

A determinação da porcentagem em massa de enxofre é feita pela norma ASTM D 1552-03, onde a amostra previamente pesada em uma barquinha de cerâmica especial é levada à combustão a  $1371^{\circ}\text{C}$  em atmosfera de oxigênio. O enxofre é oxidado a dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), que é medido em um detector infra-vermelho. Um microprocessador calcula a

porcentagem em massa de enxofre relativa ao peso da amostra. O sinal obtido no detector é integrado a um fator de calibração pré-determinado.

### 3.9 Cromatografia Líquida

Este processo tem a finalidade de separar os componentes dos óleos e extratos de rocha (betume) em três frações. São elas as parafinas (normais, ramificadas e cíclicas), os compostos aromáticos e os compostos polares (resinas + asfaltenos – compostos NSO, que contêm respectivamente nitrogênio, enxofre e oxigênio). A determinação da quantidade das três frações pode nos levar a indicações sobre a origem da matéria orgânica contida nas amostras, seu estágio de evolução térmica e, sobre os processos de migração e geração e expulsão.

A separação é feita através da passagem da amostra (compostos orgânicos) diluída em um solvente, que será a fase móvel, por uma coluna de sílica (inorgânica), que será a fase estacionária. As diferentes frações irão percolar a coluna com diferentes velocidades devido às interações moleculares entre os compostos carregados pela fase móvel com a fase estacionária (figura 3.4).

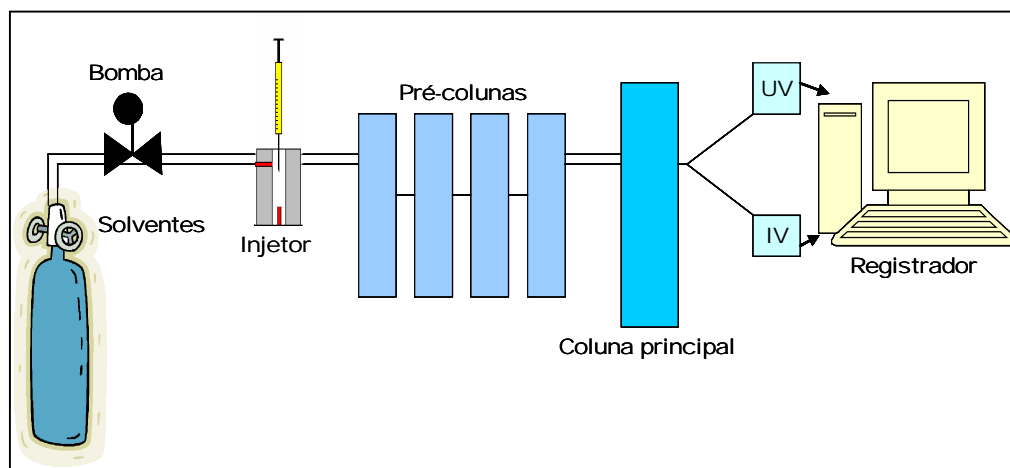


Figura 3.4: Descrição esquemática do cromatógrafo líquido MPLC.

Na Gerência de Geoquímica da Petrobras/CENPES, a análise é feita em um equipamento Knauer MPLC (figura 3.5), de média pressão. O amostrador comporta 15 amostras e a injeção é feita automaticamente. Cada amostra é diluída com *n*-hexano (aproximadamente

1 mL) e acrescidas de 50  $\mu$ L do padrão colestano. Depois de injetadas, as amostras são bombeadas para pré-colunas preenchidas com sílica (70% sílica fina e 30% sílica mais grossa) e previamente umedecidas com hexano pelo aparelho. Os compostos polares (resinas + asfaltenos) ficam retidos nessa pré-coluna, passando apenas os hidrocarbonetos, que são encaminhados a uma coluna principal. Na coluna principal, as parafinas passam com mais facilidade, com menor tempo de retenção. Existem dois frascos coletores específicos, um para as parafinas e outro para os aromáticos. As duas frações são posteriormente concentradas em aparelho Turbovap 500. As parafinas são registradas como um pico pelo sinal do detector UV (ultravioleta), que faz o registro por sinal eletrônico, e os aromáticos são registrados como dois picos concomitantes, gerados pelo sinal gerado no detector IR (índice de refração), que faz o registro pela diferença de polaridade do solvente. Os compostos polares que ficam retidos nas pré-colunas são pressurizados com etanol, extraídos, concentrados e armazenados em frascos separados, para cálculo de composição.

A quantidade relativa destes componentes depende do tipo de óleo, estágio de evolução térmica e estágio de alteração (GAGLIANONE & TRINDADE, 1988). Frequentemente, faz-se um diagrama ternário com os três componentes, para plotar as amostras, indicando qual componente aparece em maior quantidade na composição das amostras (Figura 3.6).

As analogias de composição indicam a origem dos óleos ou extratos de rochas das diversas amostras.



Figura 3.5: Cromatógrafo Knauer MPLC.



Quando necessário, a fração de parafinas lineares pode ser separada da fração de cíclicas e ramificadas pela técnica de aduto de uréia. A técnica consiste em adicionar cristais de uréia, que retêm as parafinas normais, enquanto as cíclicas e ramificadas permanecem em solução. Finalmente, as amostras com as frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos separadas são encaminhadas para análises de biomarcadores, isótopos ou cromatografia gasosa, conforme os objetivos do estudo.

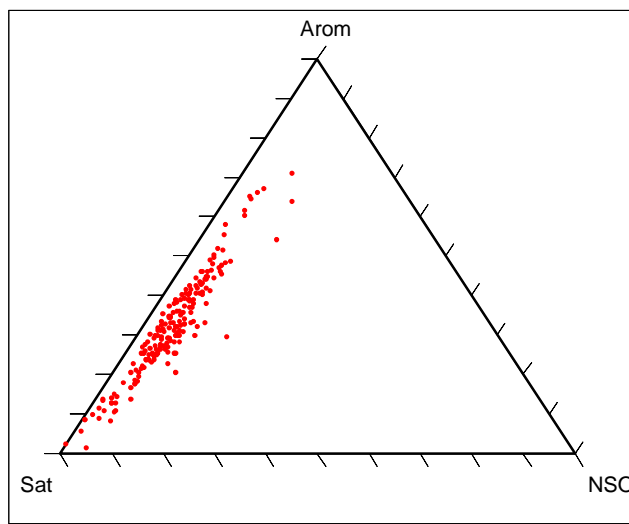


Figura 3.6: Diagrama do tipo ternário.

### 3.10 Cromatografia Gasosa

A técnica de cromatografia gasosa permite a separação, identificação e quantificação dos compostos mais abundantes em um petróleo, ou seja, as parafinas (principalmente as lineares e as ramificadas) e os aromáticos. A quantificação das parafinas permite a análise da distribuição das mesmas para avaliar a presença e abundância relativa de vários compostos, como *n*-alcanos, isoprenóides (principalmente pristano e fitano) e alguns marcadores biológicos (como esteranos e terpanos). Geralmente, os cromatogramas apresentam picos predominantes representando as cadeias lineares e picos menores representando cadeias ramificadas, cíclicas e compostos aromáticos.

A distribuição de parafinas normais pode prover informações importantes. Os óleos (ou extratos de rochas) de origem continental apresentam predominância das parafinas de maior peso molecular ( $C_{15}$ - $C_{25}$ ); nos os óleos de origem marinha predominam as parafinas de peso

molecular mais baixo ( $C_{12}$ - $C_{17}$ ); e os óleos de transição apresentam características bimodais de distribuição de parafinas, com dois máximos, um na faixa de parafinas de baixo peso molecular e outro na faixa de parafinas de alto peso molecular.

A maturação dos óleos também pode ser caracterizada pela distribuição das parafinas. Com o aumento da evolução termal, a distribuição das  $n$ -parafinas fica deslocada na direção dos homólogos de menor peso molecular. Outro fator indicador de maturação e que também indica as características das fácies orgânicas é a quantidade de parafinas ímpares e pares. Com a predominância de parafinas ímpares, mais imaturo será o material analisado, e, provavelmente, proveniente de sedimentos clásticos. Já com predominância de parafinas pares, o material tende a ser mais maturo e provavelmente proveniente de fácies carbonáticas (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Outro fator que pode ser indicado pela distribuição das parafinas é a biodegradação. A biodegradação resulta na depleção de  $n$ -parafinas prioritariamente a outras classes de compostos, incluindo os isoprenóides acíclicos.

Exemplos de isoprenóides acíclicos são o pristano, proveniente da oxidação e descarboxilação do fitol (que juntamente com a porfirina é resultado da hidrólise da clorofila), e o fitano, proveniente da redução do fitol (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Ou seja, em um ambiente oxidante, a tendência é a formação do pristano, e em ambiente redutor, a formação de fitano. Sendo assim, analisando o cromatograma gasoso, podemos relacionar o pico do pristano com o pico do fitano e inferir a origem da amostra analisada. Para uma maior razão entre pristano e fitano, o óleo tende a ser proveniente de um ambiente mais oxidante, o que pode indicar origem continental, com predominância das parafinas mais pesadas (entre  $C_{15}$  e  $C_{25}$ ). No caso de ambiente mais redutor, seria indicada a origem marinha, com predominância de parafinas menos pesadas (entre  $C_{12}$  e  $C_{17}$ ) (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

O pristano e o fitano podem também ser indicadores da maturação. Através das razões pristano/ $n$ - $C_{17}$  e fitano/ $n$ - $C_{18}$ , podemos verificar que quando maiores que 1, o material analisado mostra-se imaturo. Por outro lado, para razões menores que 1, o material tende a ser de maior evolução térmica.

Para a análise de óleo total (figura 3.7) *Whole oil*, deve ser injetado  $1\mu\text{L}$  da amostra diluída em diclorometano no cromatógrafo a gás Hewlett-Packard, modelo HP 6890A (figura 3.7 e 3.8). O injetor é do tipo *split-splitless*, que permite o controle da vazão de amostra injetada, dependendo do tipo de amostra (óleo ou extrato, mais ou menos diluído), mantido a  $300^{\circ}\text{C}$ . Cada grupo de moléculas semelhantes é vaporizado e arrastado pelo gás inerte hélio, passando por um tubo capilar de metilsilicone J&W DB5 de 30m de comprimento e 0,25mm de diâmetro interno, contendo uma fina película de fase estacionária. O tempo de saída dos grupos de compostos depende da afinidade que estes têm com a fase estacionária. As moléculas mais voláteis (leves) tendem a sair primeiro. Por isso, trabalha-se com uma rampa de aquecimento de  $40^{\circ}$  a  $320^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , permitindo que os mais pesados saiam gradativamente com o aumento da temperatura. Ao sair da coluna, as moléculas são detectadas por um detector de ionização de chama (FID), mantido a  $340^{\circ}\text{C}$ , registrando picos para os grupos de moléculas. Para cada amostra, o tempo de análise é de 130 minutos.

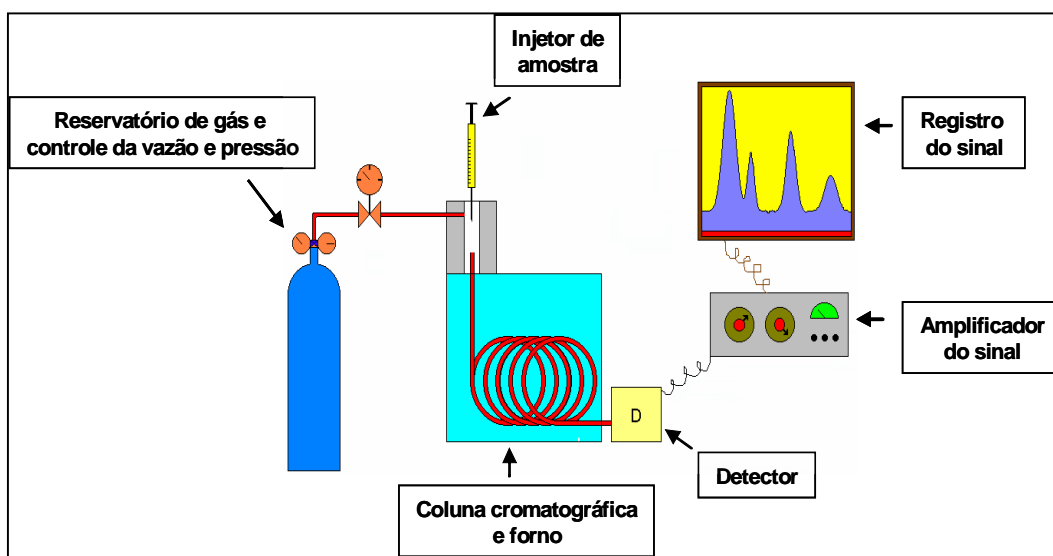


Figura 3.7: Descrição esquemática do cromatógrafo a gás.

Para a fração de saturados, o procedimento é o mesmo, mas é injetado  $0,5\mu\text{L}$  de amostra diluída em *n*-hexano, com injetor *on-column*, tubo capilar de metilsilicone J&W DB1 de

30m de comprimento e mesmo diâmetro de fase estacionária. A rampa de temperatura é a mesma, e o tempo de análise é de 110 minutos.



Figura 3.8: Cromatógrafo a gás Hewlett-Packard, modelo HP 6890A.

### 3.11 Cromatografia gasosa em alta temperatura (CGAR-AT)

A cromatografia gasosa de alta temperatura permite a identificação de hidrocarbonetos de elevado peso molecular, entre  $C_{40}$ - $C_{120}$  em óleos e alguns extratos de rocha geradora (LIPSKY & DUFFY, 1986; PHILP, 1994; HEATH *et al.*, 1997; MUELLER & PHILP, 1998; NGUYEN *et al.*, 1999). Na maioria dos óleos esses compostos se estendem até  $C_{70}$  e poucos óleos tem apresentado um alcance de  $C_{70}$ - $C_{120}$ . A quantificação desses componentes de elevado peso molecular pode ser correlacionada com propriedades físicas do óleo, como ponto de fluidez, ponto de névoa ou viscosidade (NGUYEN *et al.*, 1999).

Na análise de cromatografia em fase em alta temperatura, injetou-se no cromatógrafo uma alíquota de 1  $\mu$ L das amostras preparadas em ciclohexano em concentrações entre 0,0118 e 0,0130g/mL, utilizando um sistema de injeção sem divisão de fluxo (0,2 min) de válvula fechada.

Foi utilizado um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard (Palo Alto, CA, USA) modelo 5890 Série II, detector de ionização de chama (DIC), injetor on-column para análises de C-80 e C-120. O gás carreador utilizado foi o  $H_2$  (velocidade média linear de 50cm/s, pressão

constante). O injetor a 350<sup>0</sup>C e o detector a 450<sup>0</sup>C, com programação de temperatura de 60<sup>0</sup>C//10<sup>0</sup>C/min//400<sup>0</sup>C.

### 3.12 Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CGEM)

É uma ótima ferramenta para caracterização fina de fácies orgânicas em termos de *input* da matéria orgânica original e ambiente deposicional. Pode também promover evidências geoquímicas para correlação entre óleos e entre fluidos migrados e rochas geradoras, assim como para detecção de paleobiodegradação e efeitos de contaminação.

O método consiste em separar os hidrocarbonetos em uma coluna capilar no cromatógrafo, e carrear os grupos para uma câmara de íons, onde as moléculas são bombardeadas e formam íons carregados positivamente. O analisador de massa separa e mede a massa dos íons por suas razões massa/carga ( $m/z$ ) (figura 3.9). Como o modo de fragmentação é característico para cada composto, o espectro contribui para identificação (BORDENAVE, 1993).

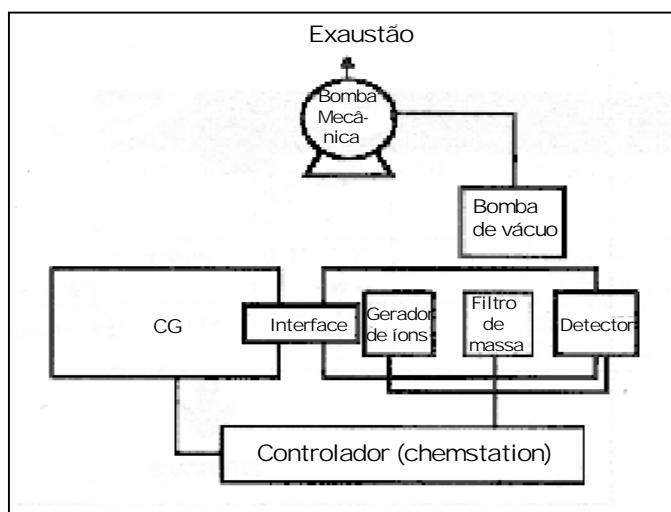


Figura 3.9: Diagrama esquemático do cromatógrafo a gás acoplado com o espectrômetro de massas.

Esta técnica é a principal ferramenta para análise dos biomarcadores. Os fragmentogramas mais utilizados são o  $m/z$  191 (terpanos) e  $m/z$  217 (esteranos), pois apresentam as famílias mais abundantes de biomarcadores policíclicos saturados, em uma faixa de C<sub>27</sub> – C<sub>35</sub>.

Outros fragmentogramas típicos podem ser o  $m/z$  123 (série dos secohopanos),  $m/z$  177 (terpanos desmetilados),  $m/z$  231 (metil-esteranos) e  $m/z$  259 (esteranos rearranjados).

Normalmente, as amostras analisadas são frações de saturados, ou de aromáticos provenientes da cromatografia líquida. A amostra deve ser diluída com aproximadamente 100 $\mu$ L de *n*-hexano. É feita a injeção automática de 1 $\mu$ L de amostra pelo injetor HP 7683Series, mantido a 300<sup>0</sup>C. Esta é arrastada pelo gás de arraste inerte hélio até o cromatógrafo HP 6890Series, que permanece no modo *splitless* (figura 3.10). A amostra passa por uma coluna capilar J&W, de sílica fundida, tipo DB5, com 60m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno, contendo uma fina película (0,25 $\mu$ m) de fase estacionária. A rampa de temperatura é de 55<sup>0</sup> a 320<sup>0</sup>C, sendo que de 55<sup>0</sup> a 150<sup>0</sup>C, fase um gradiente de 20<sup>0</sup>C/min e de 150<sup>0</sup> a 320<sup>0</sup>C, de 1,5<sup>0</sup>C/min. Os compostos mais leves saem primeiro, e com o aumento da temperatura, os mais pesados começam a sair.



Figura 3.10: Cromatógrafo a gás HP 6890Series acoplado a um espectrômetro de massas Agilent 5973.

Cada um dos componentes é transferido a uma interface, a 310<sup>0</sup>C, localizada entre o cromatógrafo e o espectrômetro de massas. No espectrômetro Agilent 5973, a amostra passa primeiramente por uma fonte de íons, onde recebe um “bombardeio” de elétrons com energia de 70eV, ocorrendo a formação dos íons moleculares. Depois, a amostra é encaminhada a um analisador quadrupolo, onde pode ser analisado um íon específico ou um conjunto de íons através de suas razões massa/carga. Por último, a amostra atinge o

detector de massas eletromultiplicador, que transforma os íons moleculares (ou fragmentos) em corrente elétrica, que ao ser enviada para a estação de trabalho emite o registro como cromatograma de massa. A análise dura 140 minutos.

### 3.13 Isótopos Estáveis de Carbono

Cada átomo possui um número específico de prótons (carga +1), balanceado por um número equivalente de elétrons (carga -1). Os prótons são encontrados no núcleo do átomo, juntamente com os nêutrons, enquanto os elétrons aparecem na eletrosfera. A soma do número de prótons com o número de nêutrons fornece a massa atômica. Átomos que possuem um mesmo número de prótons, mas um número de nêutrons diferente, são chamados de isótopos.

Os átomos de carbono apresentam 6 prótons, mas existem 3 isótopos de carbono que contêm 6, 7 e 8 nêutrons, e possuem massas atômicas de 12, 13 e 14 respectivamente. Os isótopos 12 e 13 são estáveis e o isótopo 14 é instável, e sofre decaimento radioativo. Então, é utilizada a razão  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  para representar o fracionamento isotópico em processos bioquímicos.

Os resultados da composição isotópica total de carbono são expressos na forma  $\delta^{13}\text{C}$ , onde  $\delta$  é obtido pela fórmula  $\delta = [(R_a - R_p)/R_p] \times 10^3$ , onde  $R_a$  e  $R_p$  referem-se à razão isotópica  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  da amostra e do padrão, respectivamente. Portanto, os valores medidos representam o desvio em relação ao padrão (padrão internacional NBS 19 oil).

Nos sedimentos, o carbono está presente na matéria orgânica, em produtos termicamente alterados ou em carbonatos (BORDENAVE, 1993). O  $^{12}\text{C}$  está presente em maior quantidade na matéria orgânica, e o  $^{13}\text{C}$  nos carbonatos. De acordo com BORDENAVE (*op. cit.*), a maior causa do fracionamento isotópico entre  $\text{CO}_2$  da atmosfera ou do meio aquoso e a matéria orgânica é a fotossíntese.

O resultado da composição isotópica na matéria orgânica e no petróleo dela derivado depende da origem caminho metabólico da fotossíntese. As plantas superiores terrestres envolvem valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre -20 e -35‰. Nas plantas aquáticas, o valor é estimado entre -10 e -35‰, sendo que as plantas lacustres possuem menor valor de  $\delta^{13}\text{C}$  (mais leves

isotopicamente) em relação às plantas marinhas. Assim, a determinação isotópica torna-se uma ferramenta eficiente para determinar o tipo de matéria orgânica e óleos, e conseqüentemente na procura da correlação entre óleos ou entre óleos e extratos de rochas geradoras.

Para a determinação isotópica de carbono de um extrato orgânico, ou óleo, deve ser feita uma combustão no analisador elementar (figura 3.11). Pesam-se cerca de 200µg de amostra, em cápsulas de estanho. Estas cápsulas são acondicionadas em um amostrador automático, onde são purgadas em fluxo contínuo de hélio. A amostra é transferida para dentro de um tubo vertical de quartzo, onde ocorre a oxidação. Este tubo contém óxido de cromo, óxido de cobalto e prata. A temperatura é de 900<sup>0</sup>C, e o hélio é enriquecido temporariamente com oxigênio puro e ocorre a oxidação da amostra pela reação “flash combustion”. São formados então CO<sub>2</sub>, água e compostos nitrogenados. Os compostos nitrogenados devem ser eliminados, em específico o N<sub>2</sub>O, que tem massa 44 e pode interferir no pico do CO<sub>2</sub> (que também apresenta massa 44). Então, a amostra passa por um forno de redução a 680<sup>0</sup>C, contendo cobre e óxido de cobre, onde os compostos nitrogenados são eliminados. Posteriormente, a água formada na oxidação fica retida em um *trap* de anidrônio (perclorato de magnésio). O CO<sub>2</sub> e o N<sub>2</sub> são separados em uma coluna cromatográfica e transferidos para uma interface (denominada conflo). Nesta unidade, o CO<sub>2</sub> é diluído com hélio e transferido ao espectrômetro de massas MAT 252 da Finnigan. No espectrômetro, as moléculas de CO<sub>2</sub> entram em uma fonte de íons, onde são bombardeadas com feixe perpendicular de elétrons a 70eV, formando CO<sub>2</sub><sup>+</sup>. O íon CO<sub>2</sub><sup>+</sup> pode apresentar massa 44, 45 ou 46, dependendo da combinação dos isótopos (C<sup>12</sup>/C<sup>13</sup> e O<sup>16</sup>/O<sup>18</sup>). Cada íon formado é encaminhado a um coletor pré-determinado, através de campos magnéticos específicos. O resultado é então ampliado e comparado com o resultado do gás de referência, para o cálculo de δ.





Figura 3.11: Espectrômetro de massas modelo MAT 252 Thermo Finnigan para análise da composição isotópica do carbono em óleos.

Os resultados das análises isotópicas são ferramentas importantes para a interpretação de problemas referentes a origem, geração, migração e alteração do petróleo.

## CAPÍTULO 4: AMBIENTES LACUSTRES

### 4.1 Introdução

Neste capítulo serão abordadas as principais características geoquímicas e de desenvolvimento dos sistemas lacustres. Pelo fato dos óleos da Bacia do Recôncavo, em sua maioria, serem originados de rochas geradoras depositadas em ambientes deposicionais lacustres, torna-se importante o conhecimento das características geoquímicas destes ambientes.

Mundialmente, as rochas geradoras lacustres são responsáveis por uma porcentagem menor de óleo gerado em relação às rochas geradoras marinhas. O desenvolvimento dos registros de rochas geradoras de origem não marinha foi dado principalmente por dois fatores: o aumento dos campos de óleos da China e a descoberta sucessiva de campos em bacias *rift* continentais mesozóicas no continente africano e ao longo das margens da África e América do Sul (DEAN & FOUCH, 1983; BJOROY *et al.*, 1988).

Atualmente, alguns países apresentam uma maior proporção de rochas geradoras de origem lacustre. Por exemplo, no Brasil os sedimentos lacustres depositados em bacias *rift* Eocretácicas da margem continental originaram cerca de 85% das reservas (MELLO & MAXWELL, 1990). Podem também ser observadas reservas de petróleo de origem lacustre na Indonésia, China, Leste dos Estados Unidos, Sumatra, Oeste da África (margem continental) e Austrália (KATZ, 1990) (figura 4.1).

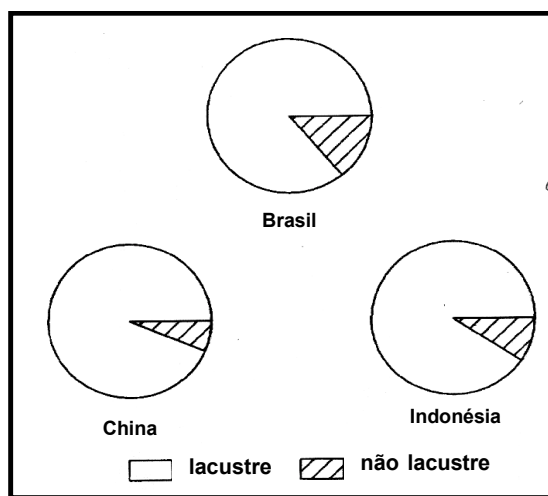


Figura 4.1: Exemplos de importância relativa de rochas geradoras lacustres e não lacustres: Brasil: 85% lacustre; China: 95% lacustre, e Indonésia: 90% lacustre (modificado de KATZ, 1990).

Um lago é um corpo aquoso que ocupa uma depressão na crosta terrestre, maior do que uma lagoa ou açude. Os lagos constituem sistemas dinâmicos com taxas de mudanças maiores que as dos sistemas marinhos. Essas mudanças podem ser registradas nos sinais geoquímicos da matéria orgânica, carbonatos lacustres e na biota (KELTS, 1988). Rochas geradoras lacustres podem ser formadas em bacias no estágio de lago e quando ativas podem gerar óleo e/ou gás. As unidades geradoras, reservatório e trapa dos campos chineses, africanos, da América do Sul e Estados Unidos foram depositados em grandes bacias lacustres (figura 4.2) (DEAN & FOUCH, 1983).



Figura 4.2: Distribuição mundial de seqüências de rochas geradoras lacustres (modificado de KATZ, 1990)

No Brasil, a Bacia do Recôncavo é um exemplo de bacia lacustre, com sistema petrolífero do Cretáceo Inferior, envolvendo sistemas deltaicos até fluviais, promovendo ambientes ideais para a investigação de características geoquímicas de rochas geradoras de petróleo (TRINDADE *et al.*, 1994).

## 4.2 Fatores controladores do desenvolvimento de rochas geradoras lacustres

Para formar rochas geradoras lacustres é necessário primeiramente que o ambiente do lago tenha tamanho suficiente para permitir uma acumulação significativa de matéria orgânica. Deve também possuir um ambiente tectônico que permita soterramento suficiente e maturação para geração de petróleo. Apesar de existirem onze tipos (e sub-tipos) de lagos, apenas dois são relevantes à ocorrência de rochas geradoras de petróleo. São eles os lagos tectônicos e os lagos fluviais (POWELL, 1986). Estes tipos de lagos possuem maior probabilidade de manter preservado o registro estratigráfico e possuir uma quantidade significativa em volume de sedimentos. Assim, em relação às rochas marinhas, as rochas geradoras lacustres tendem a apresentar uma menor extensão geográfica e maior grau de variabilidade na composição e no potencial gerador (KATZ, 1995).

O desenvolvimento das rochas geradoras lacustres pode ser caracterizado principalmente pela distribuição de grandes seqüências lacustres no tempo e no espaço, pela produtividade primária e pela preservação orgânica no ambiente lacustre. Podem ocorrer variações na qualidade das rochas geradoras por vários processos, dentre eles as mudanças no nível do lago, potencial de preservação e processos associados a redistribuição de matéria orgânica nas bacias (KATZ, 1995). Rochas geradoras de qualidade intermediária podem se desenvolver com alta preservação e produtividade reduzida. Rochas geradoras de baixa qualidade podem se desenvolver com baixa preservação e produtividade mais alta (KATZ, 1990).

As principais condições ótimas para sedimentação rica em matéria orgânica nos ambientes lacustres são (MELLO & MAXWELL, 1990):

- ↳ águas profundas;
- ↳ clima quente e úmido constante;
- ↳ estratificação do corpo aquoso;
- ↳ baixa concentração de sulfato;
- ↳ alta concentração de nitrato dissolvido;
- ↳ condições anóxicas nas águas do fundo, e

↳ moderada a alta taxa de sedimentação.

Mas existem três fatores críticos que têm sido identificados para a deposição de sedimentos ricos em carbono orgânico: anoxia, que limita as reações de oxidação, responsáveis pela degradação da matéria orgânica na coluna d'água ou sedimentos rasos; produtividade orgânica, estimulada por alto fluxo de nutrientes, que minimiza a capacidade oxidante do corpo d'água; sedimentação lenta, ou acumulação lenta de clásticos ou carbonatos, que de outra maneira, diluem a matéria orgânica (CARROLL & BOHACS, 2001; HARRIS *et al.*, 2004).

O tipo de matéria orgânica preservada nos lagos é controlado pelo clima, tamanho e profundidade do lago, topografia, área de drenagem, entre outros (KELTS, 1988). A matéria orgânica pode ser exclusivamente autóctone (produzida dentro do lago) até quase toda proveniente de fora do lago (MEYERS & ISHWATARI, 1993).

Nos lagos ocorrem maiores proporções de íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , e as águas podem variar de doce a hipersalina. Essa variação pode ser caracterizada principalmente pela composição das rochas na área de drenagem e pelo balanço hidrológico do lago. Em um mesmo lago, ao longo da coluna d'água, a salinidade varia conforme a profundidade do lago e o padrão de estratificação e circulação. Para um lago mais raso, a salinidade tende a ser mais homogênea, e para um lago mais fundo, tende a ocorrer uma concentração de sais na parte mais funda do lago (WETZEL, 1983, KELTS, 1988, ESTEVES, 1988).

A salinidade influencia a diversidade de organismos no ecossistema, pois a maioria dos seres vivos tende a diminuir a produtividade primária com um aumento da salinidade. Mas existem também os organismos que são adaptados às condições de elevada salinidade, que predominam nos lagos hipersalinos (KATZ, 1990), favorecendo uma elevada bioprodutividade como observada por exemplo na Formação Alagamar, Bacia Potiguar (CURIAL *et al.*, 1990).

### **4.3 Bacias *rift* continentais**

Vários estudos revelam que as bacias *rift* contêm uma quantidade desproporcionalmente elevada de petróleo, baseado em sua área e volume de sedimento, comparando-se com

outras bacias petrolíferas. Em parte, tal fato é resultado de excelentes rochas geradoras encontradas em muitas destas bacias (KATZ, 1995b).

Segundo BURKE (1980), um *rift* é uma depressão alongada sobre uma placa onde a litosfera tem uma ruptura em extensão, resultante de esforços tensionais, limitada por falhas normais e paralelas.

O rifteamento continental é a fase inicial da seqüência que conduz à completa ruptura de uma crosta e a geração do assoalho oceânico (VEEVERS, 1981). A duração da fase *rift*, acompanhada por vulcanismo e sedimentação predominantemente não marinha, depende da magnitude da perturbação termal ou taxa de estiramento (ALLEN & ALLEN, 1990).

A unidade estrutural básica das bacias *rift* continentais é o meio-*gráben*. Cada meio-*gráben* é uma estrutura distinta, que afeta o modelo de deposição. Devido à diferença entre os limites das falhas nos lados *downdip* e *updip*, a bacia toma forma assimétrica (figura 4.3).

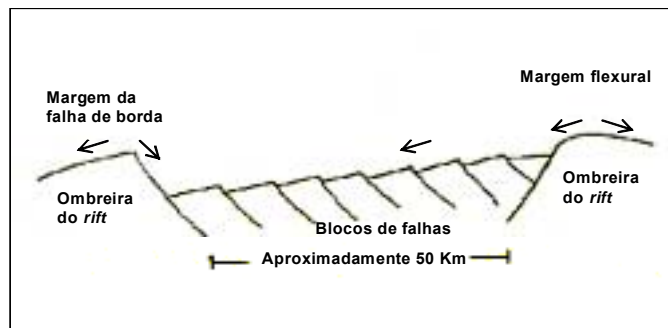


Figura 4.3: Seção esquemática da geometria estrutural geral de um *rift* continental (modificado de LAMBIASE, 1990).

Muitos sistemas *rift* são formados por uma série de meio grábens arranjados de maneira adjacente, com mergulhos em direções opostas, ligados a uma estrutura mais alta do que o fundo da bacia (mas não tão alta quanto as bordas do *rift*) denominada zona de acomodação ou zona de transferência.

A natureza do preenchimento sedimentar de uma bacia *rift* depende da zona climática, do modelo de elevação das margens do *rift*, da taxa de subsidência de *rift valleys* centrais determinando níveis aluviais e profundidades de água do lago, e da evolução tectônica de

sistemas de falhas extensionais. As características dos depósitos iniciais dos *rifts* são predominantemente não marinhas, incluindo depósitos fluviais, lacustres (água doce ou evaporítico) e depósitos eólicos (ALLEN & ALLEN, 1990).

A ocorrência e as características das maiores seqüências lacustres em bacias *rift* continentais são controladas principalmente pela mudança topográfica gerada durante a evolução tectono-estratigráfica da bacia.

A alta produtividade de óleo e/ou gás, em muitas destas bacias, tem como uma das principais causas a presença de excelentes rochas geradoras de petróleo. Em muitas bacias *rift* continentais, as rochas geradoras são formadas principalmente por margas e folhelhos lacustres. Essas bacias incluem as maiores províncias geradoras de hidrocarbonetos do mundo, abrangendo bacias do Cretáceo superior nas margens do Atlântico Sul (África e América do Sul), bacias do Cretáceo inferior ao superior na África oriental e central, bacias Paleozóicas do oeste da China, e bacias Terciárias do leste da China e sudeste da Ásia (HARRIS *et al.*, 2004).

Os depósitos da fase *rift* podem se desenvolver segundo uma seqüência evolutiva de ambientes:

- ↳ depósitos fluviais na fase inicial do *rift*;
- ↳ sedimentos lacustres de água profunda em bacias profundas e alongadas;
- ↳ sedimentos lacustres depositados em ambientes rasos, com taxas de sedimentação equivalentes ou superiores à subsidência tectônica, e
- ↳ sedimentos deltaicos e fluviais preenchendo completamente a bacia *rift*.

Embora muitos sistemas *rift* tenham em comum sua história deposicional, a natureza das rochas geradoras e dos produtos gerados apresenta variações consideráveis. Essas variações são manifestadas no nível de enriquecimento, tipo e distribuição de matéria orgânica e características dos hidrocarbonetos produzidos (KATZ, 1995b).

Existem bacias onde o rifteamento foi abortado antes do começo da expansão do assoalho oceânico e do desenvolvimento da margem passiva. São os chamados *rifts* abortados (ALLEN & ALLEN, 1990).

#### 4.4 Processos lacustres que afetam a preservação de matéria orgânica

O grau de preservação da matéria orgânica depende da concentração de oxigênio na coluna d'água e na interface água/sedimento (DEMAISON & MOORE, 1980). A concentração de oxigênio é um dos parâmetros mais importantes para o controle dinâmico dos ecossistemas lacustres. A variação da concentração de oxigênio dissolvido na água é controlada principalmente pela interação entre a solubilidade do oxigênio na água, atividades biológicas e o padrão de estratificação e circulação da massa d'água (WETZEL, 1983, ESTEVES, 1988). Como o transporte de oxigênio por difusão molecular não é eficiente, a distribuição do oxigênio nos lagos tende a ser afetada pelo padrão de estratificação e circulação (ESTEVES, *op. cit.*) (figura 4.4).

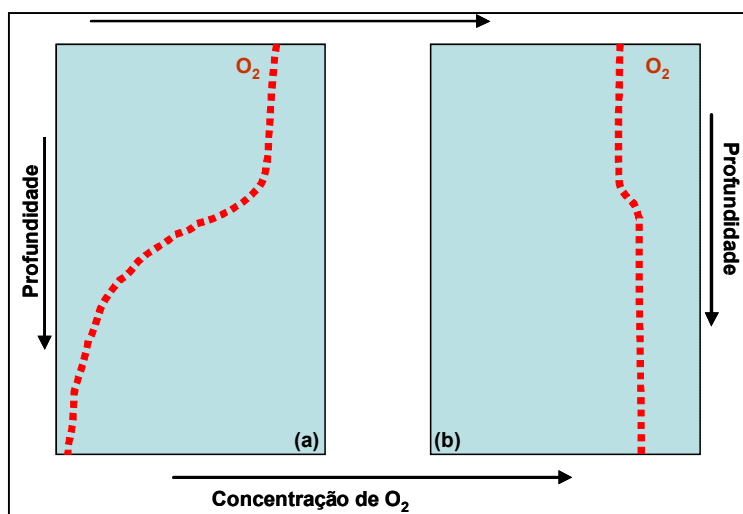


Figura 4.4: Concentração de oxigênio dissolvido ao longo de uma coluna d'água em lagos com alta (a) e baixa (b) produtividade primária (modificado de ESTEVES, 1988).

A quantidade de oxigênio na coluna d'água é função da temperatura, salinidade e taxa de renovação de oxigênio. A solubilidade do oxigênio diminui com o aumento da temperatura e salinidade (figura 4.5). A renovação de oxigênio é resultado preferencialmente da mistura das águas dos lagos do que da difusão molecular, exceto nas proximidades da interface ar/água (HUTCHINSON, 1957).



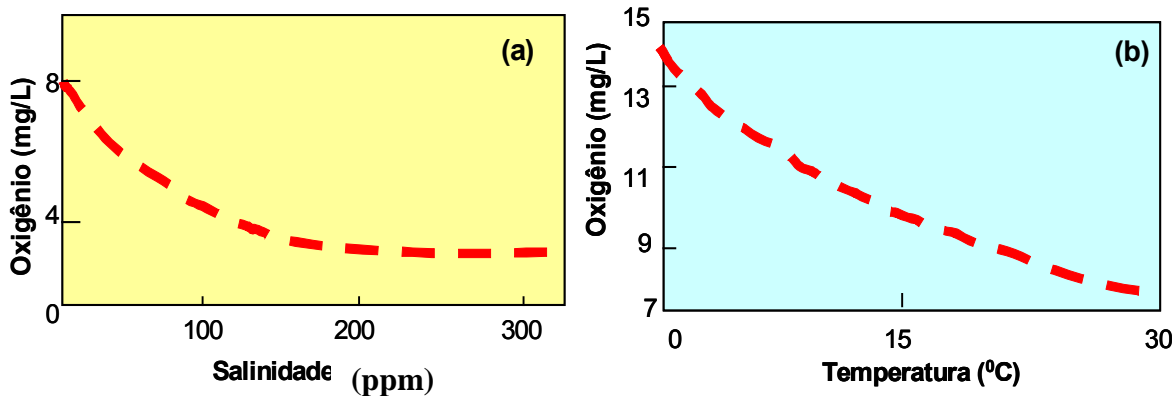


Figura 4.5: Variação da solubilidade do oxigênio com a salinidade (a) e a temperatura (b) (modificado de KATZ, 1990).

Em ambientes óxicos, a matéria orgânica é degradada por bactérias aeróbicas e metazoários. Já em ambientes anóxicos, a matéria orgânica é degradada por bactérias anaeróbicas que utilizam nitrato e sulfato como agentes oxidantes, resultando um produto final pobre em hidrogênio (figura 4.6).

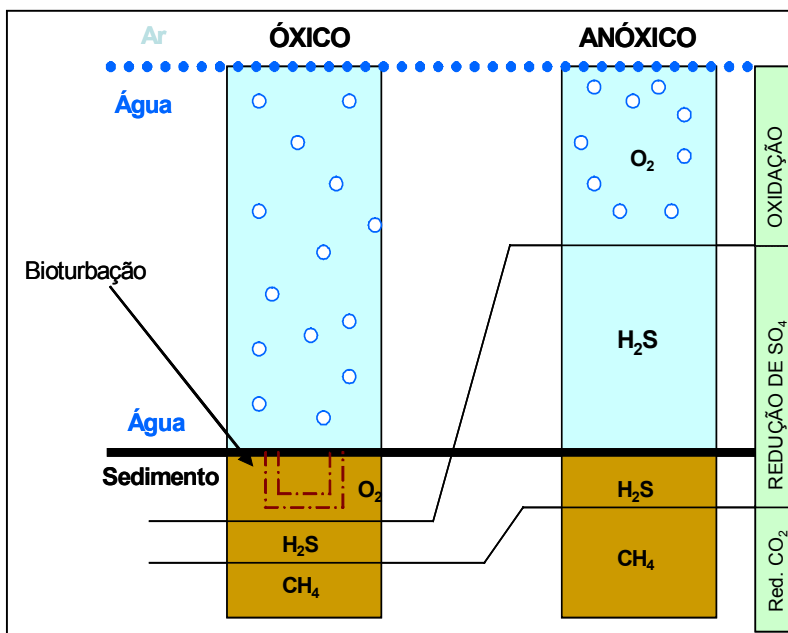


Figura 4.6: Esquema dos processos de degradação da matéria orgânica em condições óxicas e anóxicas (modificado de DEMAISON & MOORE, 1980).

Na ausência dos agentes oxidantes, a matéria orgânica pode ser parcialmente decomposta pelas bactérias metanogênicas. A metanogênese, juntamente com a oxidação por oxigênio livre, pode ser a causadora da decomposição da maior parte da matéria orgânica produzida em sistemas lacustres de água doce, pois a disponibilidade de sulfato é baixa (GONÇALVES, 1997).

A preservação da matéria orgânica pode também ser alterada pelo tempo de trânsito da biomassa ao longo da coluna d'água e pelo tempo de permanência na interface água/sedimento (DEMAISON & MOORE, 1980, KATZ, 1990). O tempo de trânsito da biomassa é consequência da profundidade e do contraste de densidade entre a água e a matéria orgânica, e o tempo de permanência na interface água/sedimento é alterado pela taxa de sedimentação (KATZ, 1990, GONÇALVES, 1997). LOGAN, *et al.* (2002) descobriram que após o aparecimento do sistema digestivo, o tempo de trânsito da matéria orgânica diminuiu, o que é indicado pelo aumento da preservação de esqueletos lipídicos de algas no início do Cambriano, refletindo o aumento do transporte da matéria orgânica através da lâmina d'água. A taxa de sedimentação pode exercer influência positiva ou negativa na concentração de matéria orgânica nos sedimentos. Depende do equilíbrio entre a taxa de acumulação do material orgânico e sua diluição pela matriz clástica (DEMAISON & MOORE, 1980, SCHOLLE & ARTHUR, 1980, PEDERSEN & CALVERT, 1990, GUZZO, 1997).

A matéria orgânica é sedimentada em bacias lacustres pelo mesmo mecanismo das bacias marinhas. Pelo fato de muitos lagos serem rasos quando comparados às bacias marinhas, a eficiência de transferir a matéria orgânica da água de superfície para superfície de sedimentação é maior. Então, o potencial de preservação é maior (KELTS, 1988).

A qualidade e a extensão da preservação orgânica são controladas por características químicas da água e colunas sedimentares, natureza da biosfera e dinâmica física do sistema de lago. A destruição da matéria orgânica na água e na coluna sedimentar é um processo gradual, e resulta principalmente dos processos de oxidação e metanogênese. Então, uma boa preservação é favorecida em condições de diminuição destes processos. A oxidação pode ser diminuída quando o conteúdo de oxigênio da coluna d'água e a taxa de reabastecimento são baixas (como em lagos hipersalinos), com diminuição do tempo de

exposição em ambientes óxicos ou altas taxas de sedimentação; a metanogênese é reduzida em ambientes que apresentam elevado gradiente geotermal ou alta taxa de sedimentação, onde a atividade bacteriana é mínima, ou ainda, em ambientes lacustres com elevado conteúdo de sulfato (KATZ, 1990).

Os lagos do *rift* do leste africano são propostos como um modelo recente de comparação para o sistema *rift* do Neocretáceo do Atlântico sul (HUC *et al.*, 1990). Baseado nesses exemplos de lagos tropicais africanos modernos, as condições favoráveis para a preservação da matéria orgânica estão relacionadas a rochas geradoras lacustres depositadas em ambientes profundos, neutros a moderadamente alcalinos. O clima também exerce uma forte influência, e é caracterizado pela ausência de variações sazonais significativas na temperatura do ar (HUC *op. cit.*). O intemperismo químico garante uma quantidade de nutrientes dissolvidos suficiente para promover elevadas taxas de produtividade primária nos lagos. Intervalos de clima seco, quando os lagos estão baixos e preferivelmente salinos, tornam mais difícil a acumulação de matéria orgânica capaz de produzir óleo (TALBOT, 1988). Um exemplo de estratificação nos lagos africanos é apresentado na figura 4.7, onde estão as estratificações de temperatura e oxigênio no lago Tanganyika como um sistema dinâmico, onde existem microorganismos consumidores de oxigênio, e por isso não é obedecida a tendência da figura 4.5 (b).

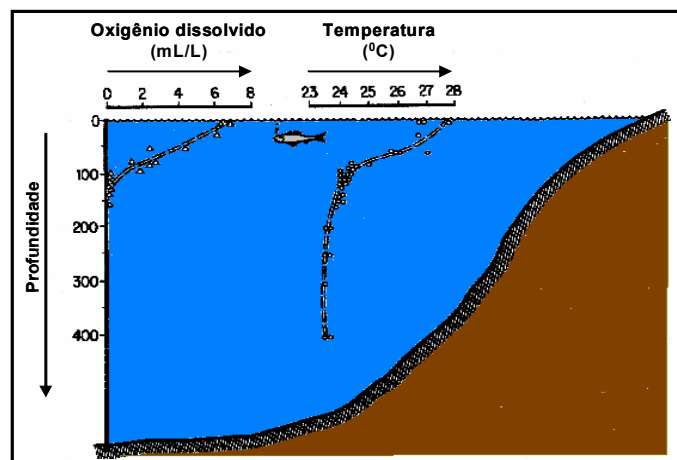


Figura 4.7: Perfis de estratificação de temperatura e oxigênio dissolvido através da profundidade, no lago Tanganyika (modificado de HUC *et al.*, 1990)

#### **4.5 Fatores geoquímicos diferenciadores entre ambientes lacustres e marinhos**

A caracterização de um sistema lacustre é mais complexa quando comparada à de sistemas marinhos, devido a maior variedade de condições deposicionais. Poucos indicadores de sistemas lacustres são universais devido a essa variedade de fatores controladores, como salinidade, química de redução e oxidação, profundidade da água, latitude, altitude, temperatura, entre outros (HOLBA *et al.*, 2003).

Apesar de a maior parte dos elementos associados à sedimentação em mar aberto ser a mesma em bacias lacustres, existem algumas diferenças. Por exemplo, a distribuição de fácies se limita a dezenas de quilômetros nos lagos, enquanto nos oceanos ocupa centenas de quilômetros (SILVA, 1993). A área superficial limitada dos lagos diminui a formação de ondas, fazendo com que os níveis de energia sejam menores do que nas bacias marinhas. E também, por serem sistemas mais fechados (logo, apresentam razão entre áreas de drenagem e do lago alta), as bacias lacustres apresentam taxa de sedimentação cerca de 10 vezes maior do que nas bacias marinhas (SLY, 1978).

A tabela 4.1 sumariza algumas características principais diferenciadoras de ambientes lacustres e marinhos.

Aspectos	Ambientes lacustres	Ambientes marinhos
<b>Reservatório aquoso</b>	Limitado, variado	Muito grande, uniforme
<b>Salinidade</b>	Muito variável 10 – 10 <sup>3</sup> mg TDS/L	35‰
<b>pH</b>	Variável 3,0-11,0	8,3 em águas de superfície 7,7 em águas de fundo
<b>Taxa de sedimentação</b>	Rápida	Modesta
<b>Tamanho</b>	Altamente variável, acima de 80.000Km <sup>3</sup>	Muito grande, mas nas áreas de rochas geradoras, é similar ao lacustre
<b>Tectônica</b>	Eventos de bacia ou rifteamento controlado por falhas.	Espalhamento oceânico e subsidência da margem continental.
<b>Geodinâmica</b>	Inclui variações de altitude e mudanças súbitas.	Nível do mar, ambiente mais epirogenético e mudanças mais lentas.
<b>Matéria orgânica</b>	Algas, bactérias, plantas superiores	Algas marinhas ou plantas superiores
<b>Produtividade</b>	Muito alta	Razoável
<b>Potencial de preservação</b>	Alto, com altas taxas de sedimentação. Anoxia, baixo teor de sulfato	Requer altas taxas de sedimentação ou anoxia
<b>Química</b>	Altamente variável	Uniforme, Na-Cl
<b>Biomarcadores</b>	Presença de botriococano, elevada concentração de TPP.	Presença de C <sub>30</sub> esterano, baixa concentração de TPP.
<b>Querogênio</b>	Varia entre tipos I e III, amorfa, baixo teor de enxofre	Tipo II, algálico, aporte terrestre variável, alto teor de enxofre.

Tabela 4.1: Principais características diferenciadoras de ambientes marinhos e lacustres (modificado de KELTS, 1988).

Os ambientes marinhos incluem ambientes costeiros, plataformas continentais e ambientes de oceanos abertos, cada qual com suas diferentes produtividades e ambientes deposicionais. Os ambientes lacustres podem incluir lagos de água doce, lagos salinos ou hipersalinos, como *sabkhas* e *playa lakes* (VOLKMAN, 1988).

A matéria orgânica marinha, em sua maioria, corresponde a querogênio do tipo II, e origina óleos do tipo parafínico-naftênico ou aromático-intermediário (figura 4.8). A quantidade de hidrocarbonetos saturados nos óleos gira em torno de 30 – 70%. Os hidrocarbonetos

aromáticos estão em torno de 25 – 60%. As resinas e asfaltenos são relativamente abundantes em óleos mais imaturos. O conteúdo de enxofre pode alcançar valores mais altos em alguns óleos, em condições mais anóxicas. Quando a matéria orgânica autóctone é preservada no sedimento (condições anóxicas), nas camadas mais fundas, o enxofre é extraído do sulfato por bactérias sulfato-redutoras (TISSOT & WELTE, 1984).

A matéria orgânica não marinha depositada em ambientes deltaicos, marginais ou marinho aberto, corresponde a querogênio do tipo III, ou em casos mais raros, tipo I. Origina óleos do tipo parafínico ou às vezes parafínico-naftênico (figura 4.8). A quantidade de hidrocarbonetos saturados varia entre 60 – 90%, e os aromáticos entre 10 – 30%. O conteúdo de enxofre tende a ser mais baixo do que nos ambientes marinhos, menor que 0,5%. As resinas e asfaltenos estão abaixo de 10%, mas em óleos mais imaturos, podem alcançar 20%, fazendo com que os óleos possuam tendência de apresentar baixa viscosidade e elevado grau API (TISSOT & WELTE, 1984).

A matéria orgânica algálica lacustre (10 a 70% de lipídios) e matéria orgânica enriquecida de lipídios por ação microbiana correspondem ao querogênio do tipo I. O potencial gerador de óleo e gás deste tipo de querogênio é elevado, gerando óleos com muitas cadeias alifáticas e poucos núcleos aromáticos e resinas e asfaltenos comparados aos outros tipos de matéria orgânica.

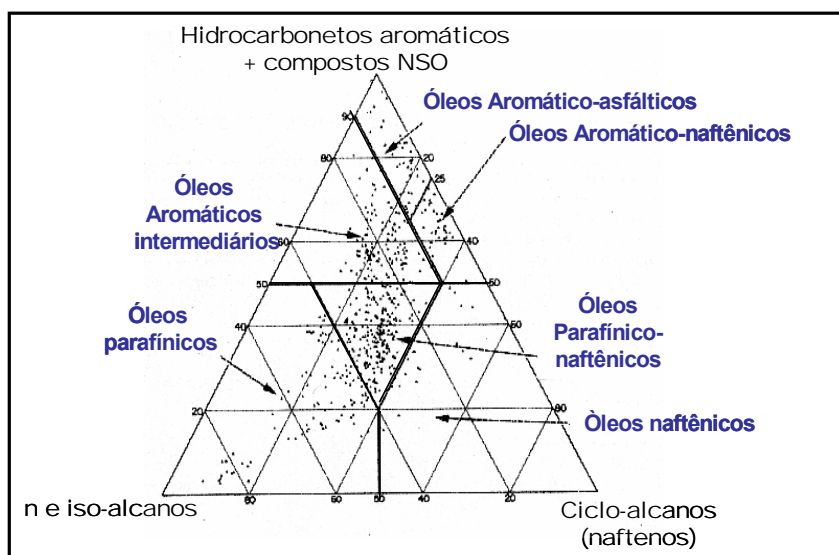


Figura 4.8: Diagrama triangular composicional (porcentagens de *n* + isoalcanos, ciclo-alcanos e aromáticos + NSO) para os vários tipos de óleo (modificado de TISSOT & WELTE, 1984).

As diferenças composicionais entre óleos marinhos e lacustres se refletem nos cromatogramas gasosos (figura 4.9 (a) e (b)) e nos marcadores biológicos, que serão discutidos a seguir.

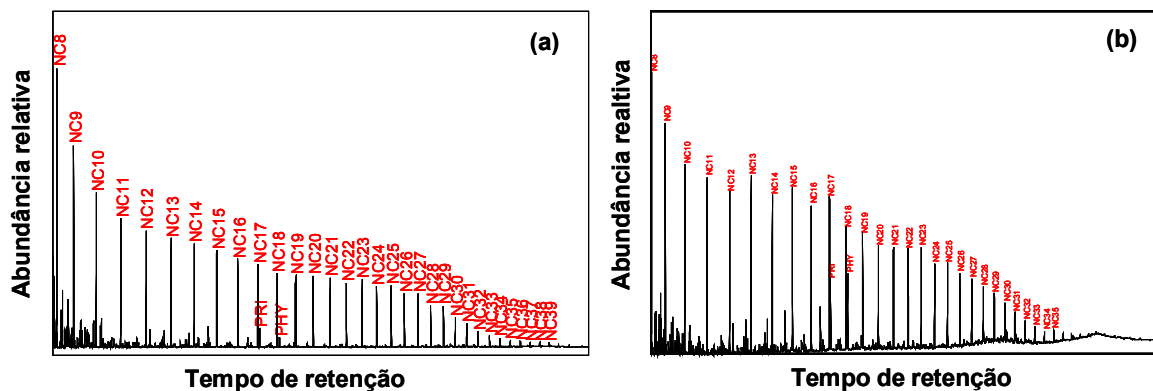


Figura 4.9: Exemplo de cromatogramas gasosos de óleos gerados em ambientes lacustre (a) e marinho (b), respectivamente.

#### 4.6 Principais características geoquímicas dos ambientes lacustres

Em ambientes lacustres de água doce, os óleos apresentam principalmente as seguintes características geoquímicas:

- ↳ maior conteúdo de saturados;
- ↳ maior abundância de alcanos com elevado peso molecular ( $>C_{23}$ ):

Os *n*-alcanos podem ser utilizados como biomarcadores por serem abundantes e de fácil detecção (por cromatografia gasosa). São originados a partir de vegetais superiores e organismos pelágicos e bentônicos, como fitoplânctons e bactérias. Sendo assim, os óleos provenientes de ambientes deposicionais lacustres e marinhos deltaicos tendem a apresentar distribuição de alcanos com predomínio das cadeias longas e uma nítida predominância de *n*-alcanos ímpares sobre os pares, como indicado na figura 4.10 (PETERS & MOLDOWAN, 1983).

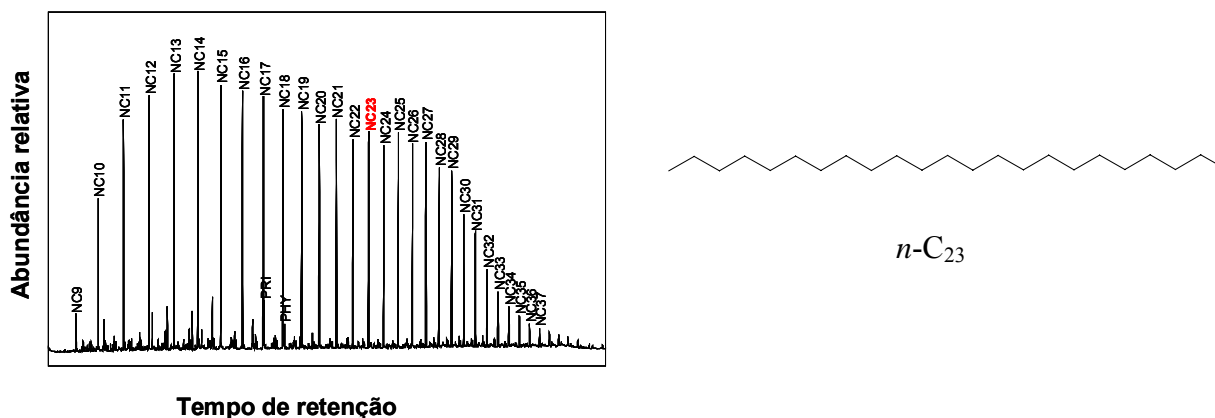


Figura 4.10: Cromatograma gasoso de um óleo derivado de ambiente lacustre de água doce e estrutura do alcano  $n\text{-C}_{23}$ .

Existem alguns obstáculos para a utilização da distribuição de alcanos normais como indicadores ambientais, devido a sua alteração causada por processos secundários durante a diagênese. A biodegradação, o processo de *water washing* (remoção de compostos solúveis em água) e intemperismo, podem remover algumas porções de  $n$ -alcanos. A maturação pode converter alcanos de maior peso molecular em alcanos de baixo peso molecular, sem preferência entre alcanos ímpares ou pares (MOLDOWAN *et al.*, 1985). A migração primária pode favorecer as cadeias mais curtas de alcanos (LEYTHAEUSER *et al.*, 1984).

↳ predominância de parafinas ímpares sobre as pares:

A preferência por parafinas com número ímpar ou par de carbonos na cadeia pode refletir o ambiente de deposição da rocha geradora. Uma preferência por parafinas ímpares de alto peso molecular indica contribuição de plantas terrestres superiores (ALBRECHT & OURISSON, 1971). A descarboxilação de ácidos graxos de cadeia par, presentes na cera das folhas de plantas terrestres, é considerada um marcador de contribuição terrestre (COOPER & BRAY, 1963).

↳ elevada razão pristano/fitano ( $\text{pri}/\text{fit} > 1$ ):

O pristano e o fitano são preferencialmente formados a partir do fitol, que é a cadeia lateral da clorofila encontrada em organismos fotossintéticos, através de processos de oxidação e de redução (BROOKS *et al.*, 1969; MELLO *et al.*, 1988) (figura 4.11)



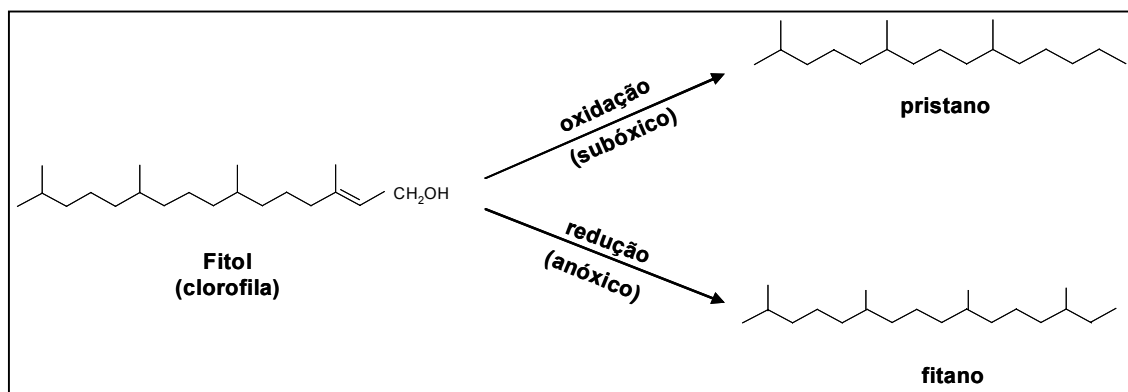


Figura 4.11: Origem diagenética do pristano e do fitano a partir do fitol (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993)

Ambos podem ser detectados por cromatografia gasosa, conforme a figura 4.12:

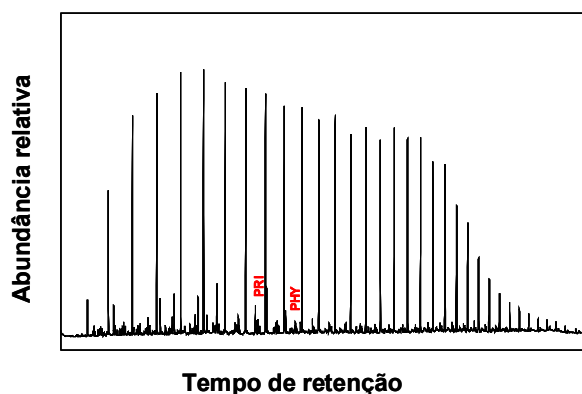


Figura 4.12: Cromatograma gasoso de um óleo derivado de ambiente lacustre de água doce.

A razão pristano/fitano pode ser indicativa de processos de oxidação durante o início da decomposição da clorofila, com altas razões podendo indicar um ambiente terrestre oxidante. Pode sofrer interferência da maturação, que torna seu valor mais alto (CONNAN, 1974). Então, como indicadora de paleoambiente, a razão pristano/fitano deve ser usada em paralelo a outros dados que a corroboram (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

↳ baixa concentração de terpanos tricíclicos:

A série dos terpanos tricíclicos, abrangendo a faixa de  $\text{C}_{19}$ - $\text{C}_{30}$ , é encontrada na maioria dos óleos e dos betumes (SEIFERT *et al.*, 1978, AQUINO NETO *et al.*, 1983). São derivados

de precursores bacterianos poliprenóides (isoprenóides regulares  $C_{30}$  (AQUINO NETO *op. cit.*)), que constituem a membrana celular de organismos procarióticos (OURISSON *et al.*, 1982). Sua importância está relacionada à sua abundância (figura 4.13).

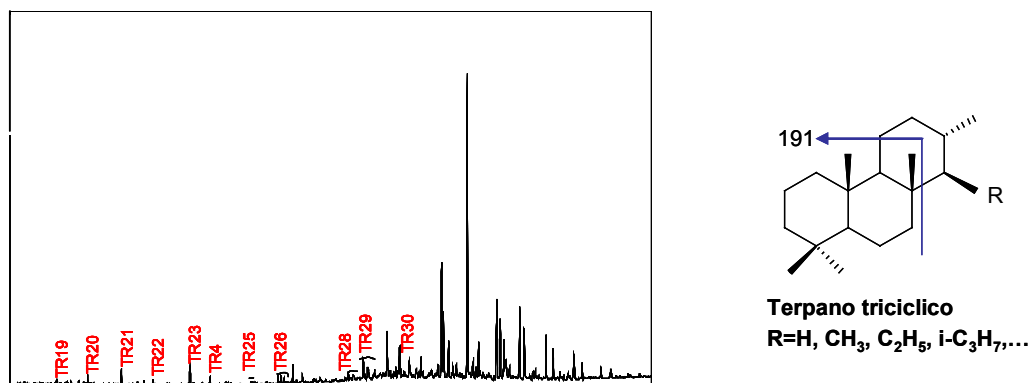


Figura 4.13: Fragmentograma m/z 191 da fração de alcanos totais de um óleo derivado de ambiente lacustre de água doce, com distribuição dos terpanos tricíclicos de  $C_{19}$  até  $C_{30}$  e estrutura e clivagem dos terpanos tricíclicos (para a identificação dos compostos, consultar ANEXO 1).

Os terpanos tricíclicos podem ser usados como indicadores de fonte, pois são resistentes a biodegradação e maturação. Podem também ser utilizados na correlação óleo-óleo ou óleo-rocha geradora e como indicadores de maturação (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

↳ média concentração de  $C_{30}$  hopano em relação ao  $C_{29}$  hopano:

Os hopanos são um subgrupo dos terpanos pentacíclicos, contendo de 27 a 35 átomos de carbono em uma estrutura naftênica. São derivados de precursores presentes nas membranas das bactérias (PETERS & MOLDOWAN, 1993) (figura 4.14), sendo que o principal precursor é o bacteriohopanotetrol (figura 4.14). Sua importância para uma avaliação ambiental está relacionada a sua abundância (figura 4.15).

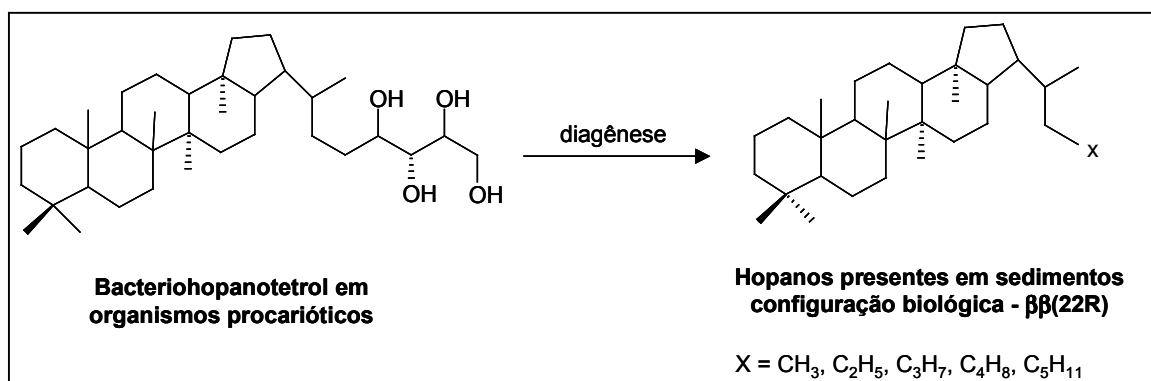


Figura 4.14: Esquema de origem dos hopanos a partir do bacteriohopanotetrol (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).

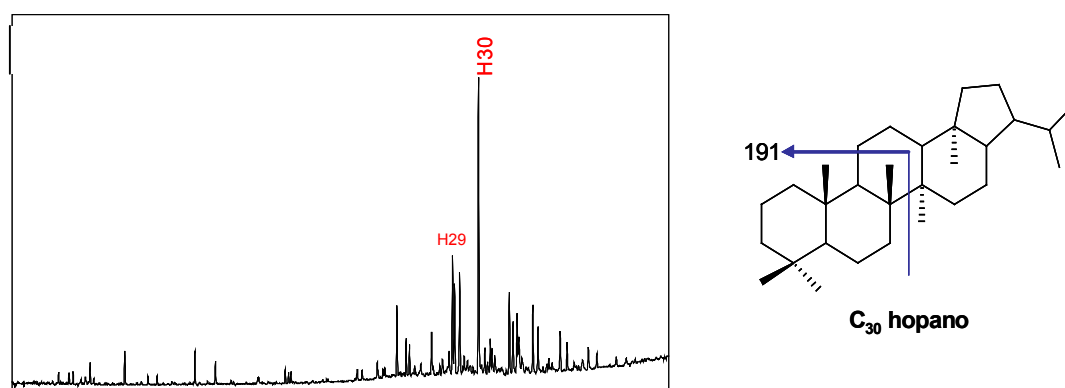


Figura 4.15: Fragmentograma m/z 191 da fração de alcanos totais de um óleo derivado de ambiente lacustre de água doce, apresentando C<sub>30</sub> hopano, sua estrutura e clivagem.

↳ baixa a média abundância relativa de gamacerano ( $gam/H_{30} < 0,4$ ):

O gamacerano é um terpano pentacíclico (figura 4.16), e pode ser derivado da redução do tetrahimanol, um lipídio presente nas membranas de um protozoário não marinho (WHITEHEAD, 1974), bactérias fototróficas (KLEEMANN *et al.*, 1990) e possivelmente outros organismos (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

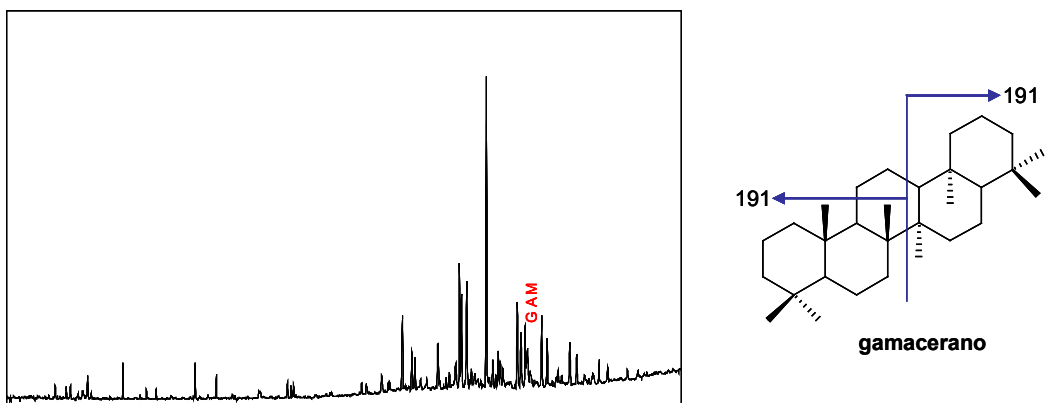


Figura 4.16: Fragmentograma m/z 191 da fração de alcanos totais de um óleo derivado de ambiente lacustre de água doce, apresentando gamacerano, sua estrutura e clivagem.

O gamacerano pode ser um bom indicador de salinidade no ambiente deposicional, diagnóstico para episódios hipersalinos durante a deposição da rocha geradora (MELLO *et al.*, 1988, MOLDOWAN *et al.*, 1985, TEN HAVEN *et al.*, 1985), mas não deve ser utilizado para distinção entre ambientes marinho e não marinho, pois ocorre em diferentes ambientes e é mais resistente a biodegradação do que os hopanos (MOLDOWAN *et al.*, 1985).

↳ C<sub>34</sub>>C<sub>35</sub> homohopanos:

Os homohopanos são hopanos com mais de 30 átomos de carbono na cadeia. São derivados do bacteriohopanotetrol e outros hopanóides polifuncionais comuns em microorganismos procarióticos (OURISSON *et al.*, 1979). A abundância elevada de C<sub>35</sub> homohopano pode ser devido à extensa atividade bacteriana no ambiente deposicional, e geralmente está associada com carbonatos ou evaporitos marinhos. Podem ter suas abundâncias alteradas pela maturação (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

↳ predominância de C<sub>29</sub> esteranos:

Os esteranos são derivados diageneticamente dos esteróis, presentes nos organismos eucarióticos (figura 4.17). Apesar da existência dos componentes C<sub>21</sub>, C<sub>22</sub> e C<sub>30</sub>, os mais comuns nas rochas sedimentares são os componentes regulares C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

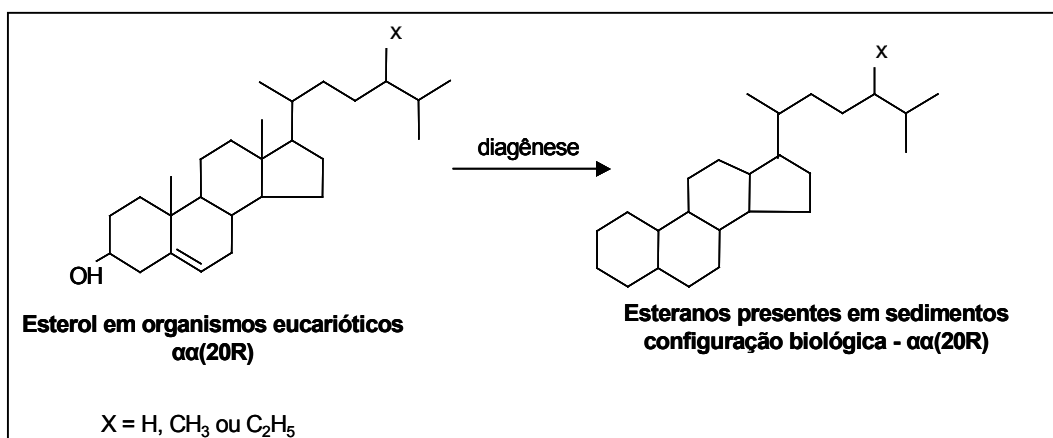


Figura 4.17: Esquema de origem dos esteranos a partir dos esteróis encontrados na membrana celular de organismos eucarióticos (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Os esteranos regulares C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> são derivados de plantas superiores, animais e algas. As proporções relativas de cada um dependem do tipo de matéria orgânica presente nos sedimentos. A predominância de C<sub>29</sub> esterano em relação ao C<sub>27</sub> e C<sub>28</sub> pode indicar uma contribuição terrestre (PETERS & MOLDOWAN, 1993) (figura 4.18).

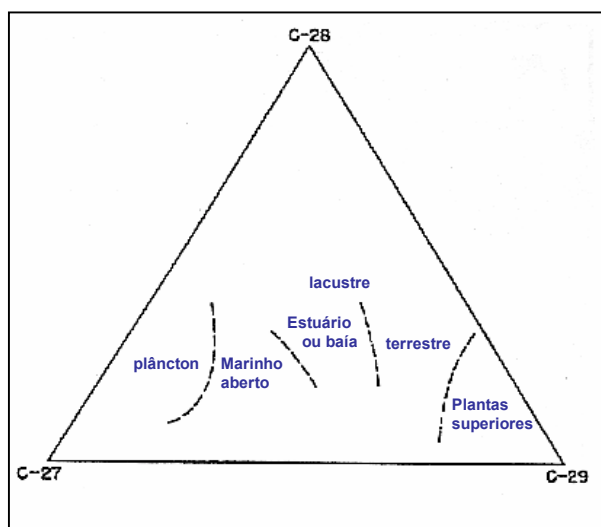


Figura 4.18: Diagrama triangular mostrando a proporção inicial da composição de esterol de acordo com os organismos e seu ambiente de sedimentação (modificado de TISSOT & WELTE, 1984).

Seu significado está relacionado à sua abundância (figura 4.20)

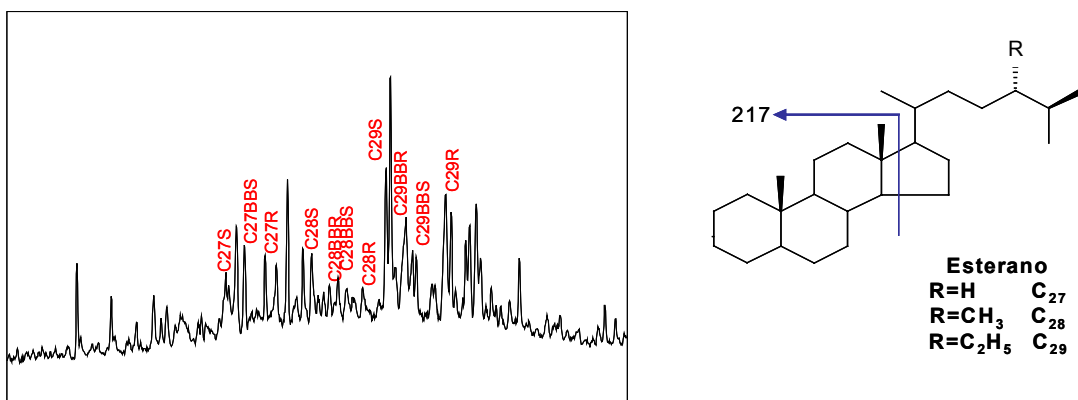


Figura 4.19: Fragmentograma m/z 217 parcial da fração de alcanos totais de um óleo derivado de ambiente lacustre de água doce, apresentando C<sub>27</sub> – C<sub>29</sub> esteranos, e suas estruturas.

Os esteranos são menos resistentes a biodegradação do que os hopanos, dependendo do tipo de biodegradação, condições ambientais e as populações de microorganismos presentes (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

↳ baixa concentração de C<sub>27</sub>ααα esteranos:

O C<sub>27</sub>ααα pode indicar uma dominância de fitoplâncton marinho, por isso tende a aparecer em baixa proporção nas amostras com características lacustres (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

↳ ausência de C<sub>30</sub> desmetilesteranos e dinosteranos:

O C<sub>30</sub> desmetilesterano (figura 4.21 (a)) é a ferramenta mais poderosa na identificação do aporte de matéria orgânica marinha para a rocha geradora (MOLDOWAN *et al.*, 1985). Sua análise requer o método de cromatografia gasosa acoplada a dois espectrômetros de massa em série (m/z 414 – 217), porque são pouco comparáveis aos compostos relacionados que apresentam tempos de retenção similares em cromatografia gasosa, como C<sub>27</sub> – C<sub>29</sub> esteranos e alguns C<sub>30</sub> 4-metil esteranos (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Sendo assim, não aparecem em amostras provenientes de ambientes lacustres por serem derivados de precursores presentes em algas crisófitas, que são exclusivas de ambientes marinhos (MOLDOWAN *et al.*, 1985).

Os dinosteranos (figura 4.21 (b)) são derivados do dinosterol ou dostanol, e são específicos para aporte de dinoflagelados (WITHERS, 1983). Têm sido registrado em petróleos de idade inferior ao Triássico (SUMMONS *et al.*, 1988).

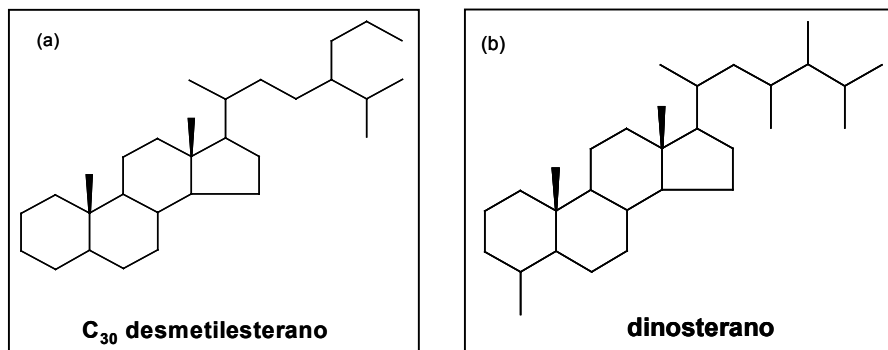


Figura 4.20: Estruturas do C<sub>30</sub> desmetilesterano (a) e dinosterano (b).

↳ alta razão hopanos/esteranos (hop/est>9):

Representa a razão entre os 17 $\alpha$ (H)hopanos regulares e os esteranos. Reflete o *input* de procarióticos (bactérias) contra organismos eucarióticos (principalmente algas e plantas superiores), na rocha geradora. Quando alta, essa razão sugere um *input* microbiana significativa ou retrabalhamento microbiana, embora possa ser alterada pela maturação (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

↳ Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  tendem a ser mais negativos que -28‰, o conteúdo de enxofre varia de baixo a médio:

Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  podem ser aplicados como indicadores do ambiente deposicional ou como ferramenta de correlação entre óleos ou óleo e rocha geradora (SOFER, 1984).

Os óleos derivados de matéria orgânica terrígena são isotopicamente mais negativos que os óleos marinhos, pois os principais constituintes das plantas terrestres (lipídios, carboidratos, etc.) são, em sua maioria, isotopicamente mais leves (depletados em  $^{13}\text{C}$ ) do que nas plantas marinhas. Essa distinção reflete a composição isotópica do carbono usado para fotossíntese: plantas marinhas podem usar complexos de carbonatos, enquanto as plantas terrestres utilizam o dióxido de carbono atmosférico, com baixo  $\delta^{13}\text{C}$  (TISSOT & WELTE, 1984).

A maioria do enxofre presente em óleos e betumes é proveniente de reações diagenéticas entre a matéria orgânica depositada e as espécies aquosas de sulfeto. Mas uma parte do enxofre pode ser proveniente de aminoácidos da matéria orgânica original presente nos sedimentos (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Os sulfetos são produzidos pela redução dos sulfatos por bactérias, principalmente em sedimentos marinhos anóxicos (altamente redutores). A maioria dos querogênios e óleos lacustres apresentam baixo conteúdo de enxofre, pois os sedimentos lacustres não contém sulfato suficiente para um enriquecimento de enxofre na composição da matéria orgânica (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Não se deve considerar que todos os óleos lacustres apresentam características geoquímicas idênticas. Muitos dos atributos geoquímicos destes óleos dependem da salinidade das águas dos lagos (MELLO *et al.*, 1988; MELLO & MAXWELL, 1990; KATZ, 1995). Com relação aos isótopos estáveis de carbono, alguns estudos têm demonstrado que as composições em óleos derivados de ambientes lacustres são freqüentemente variáveis, devido às múltiplas variações possíveis na abundância do carbono e no ciclo do carbono nesses ambientes (FREEMAN *et al.*, 1990; COLLISTER *et al.*, 1994; SANTOS NETO *et al.*, 1998; ZUMBERGE *et al.*, 2000).



## **CAPÍTULO 5: DISCUSSÃO DOS RESULTADOS GEOQUÍMICOS DOS ÓLEOS**

### **5.1 Introdução**

A diferenciação e avaliação dos paleoambientes deposicionais de rochas geradoras de petróleo utilizando parâmetros moleculares têm aumentado em importância e aplicação nos últimos anos. As evidências geoquímicas e de distribuição de biomarcadores podem promover um critério de distinção entre óleos derivados de rochas geradoras depositadas em diferentes ambientes (ambientes lacustres de água doce, salinos e hipersalinos, marinho carbonático, marinho deltaico, etc.; MELLO *et al.*, 1987).

Neste capítulo será apresentada a interpretação dos resultados geoquímicos referentes a amostras de óleo da Bacia do Recôncavo, disponíveis no banco de dados do CENPES, provenientes de 52 campos e 173 poços petrolíferos. Foram estudados principalmente o paleoambiente de deposição das geradoras e o grau de maturação térmica, a partir de análises de cromatografia gasosa, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas para alguns compostos de biomarcadores, e parâmetros geoquímicos gerais globais.

### **5.2 Método de trabalho**

Para uma classificação dos óleos em famílias, é necessário um estudo de correlação, ou seja, uma comparação entre os óleos, com a observação de parâmetros elementares, moleculares e isotópicos, utilizando as técnicas de cromatografia gasosa, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e determinação da razão isotópica de carbono.

Uma das melhores ferramentas para a correlação são os biomarcadores, principalmente as classes de esteróides e terpenóides (TISSOT & WELTE, 1984). De acordo com PETERS & MOLDOWAN (1993), os parâmetros globais poderiam ser usados para diferenciar várias famílias de óleos em uma bacia, e os biomarcadores poderiam determinar as variações de fácies na rocha geradora de cada família, resultando no reconhecimento de subgrupos regionais.

A aplicação dos biomarcadores deve ser feita com cuidado, pois os mesmos podem ser alterados por efeitos de geração, maturação ou biodegradação. A abundância relativa e as concentrações de compostos específicos aumentam ou diminuem de acordo com a alteração

ocorrida (MELLO *et al.*, 1988). Algumas características moleculares podem ainda ser alteradas por transformações pós-genéticas, como expulsão, migração, biodegradação, *water washing* e craqueamento termal (CURIALE, 1994). Sendo assim, tornou-se necessária a determinação dos dados mais confiáveis que respondam às relações genéticas neste estudo.

### 5.3 Caracterização geológica e geoquímica das amostras de óleo

Foi tomado um total de 192 amostras de óleo, que abrangem toda a extensão da Bacia do Recôncavo (figura 5.1), com o objetivo de caracterizá-las em relação aos seus parâmetros geoquímicos disponíveis no banco de dados, para classificação em diferentes famílias.

De modo geral, as características geoquímicas das amostras de óleo da Bacia do Recôncavo se mostraram similares para todas as amostras, e indicam origem a partir de rochas geradoras depositadas em ambiente lacustre, cujas características principais foram abordadas no capítulo 4. A origem lacustre dos óleos pode ser reconhecida principalmente pelos seguintes fatores: elevado conteúdo de saturados (50-90%), abundância relativa de alcanos com elevado peso molecular ( $>C_{23}$ ), predominância de parafinas ímpares sobre as pares, elevada razão pristano/fitano (1,5-2,3), média concentração de  $C_{30}$  hopano em relação ao  $C_{29}$  hopano (razão  $C_{29}/C_{30}$  hopanos entre 0,3-0,8), baixa a média abundância relativa de gamacerano (razão gamacerano/ $H_{30}$  entre 0,07-0,8),  $C_{34}>C_{35}$  homohopanos, predominância de  $C_{29}$  esteranos sobre seus homólogos com 27 e 28 átomos de carbono, baixa concentração de  $C_{28}\alpha\alpha\alpha$  esteranos (entre 6-24%), ausência de  $C_{30}$  desmetilesteranos e dinosteranos, elevada concentração de TPP (entre 0,5 - 0,98) e alta razão hopanos/esteranos (entre 3-50). Os valores de  $\delta^{13}C$  tendem a ser mais negativos que -28‰ e o conteúdo de enxofre varia de baixo a médio (0,006-0,1%).

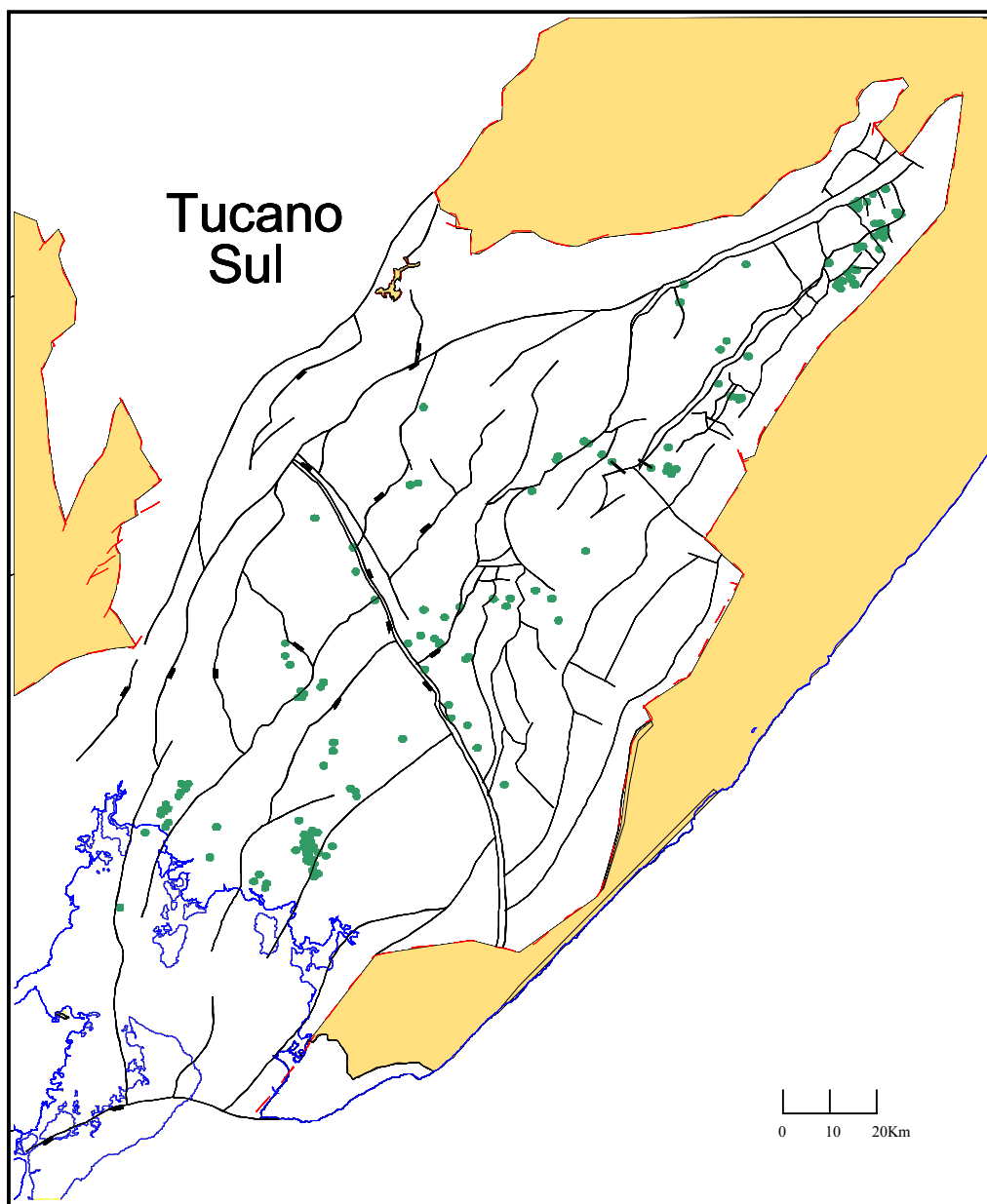


Figura 5.1: Mapa da Bacia do Recôncavo, indicando a localização dos óleos em estudo.

Os resultados de cromatografia líquida para os óleos indicam que todos tendem a ser parafínicos. A porcentagem de parafinas (48,2 – 90,2%) é maior que a de aromáticos (6,4 – 37,3%) e de compostos polares (NSO: 2,8 – 30,5%), como pode ser visto pela média das porcentagens destes componentes para todos os óleos (figura 5.2).

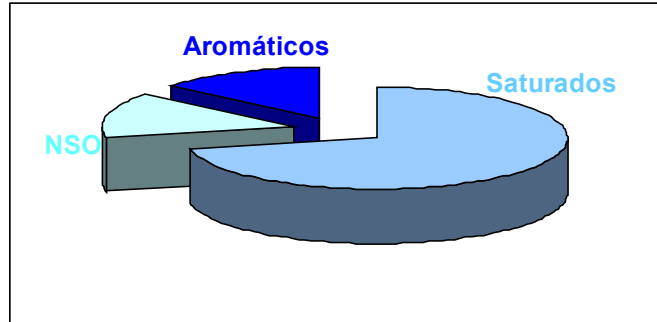


Figura 5.2: Diagrama esquemático representando as porcentagens médias de saturados, aromáticos e compostos NSO para as amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.

O diagrama triangular para os dados de saturados, aromáticos e compostos polares (NSO) apresenta a tendência dos óleos de possuir maior porcentagem de saturados (figura5.3).

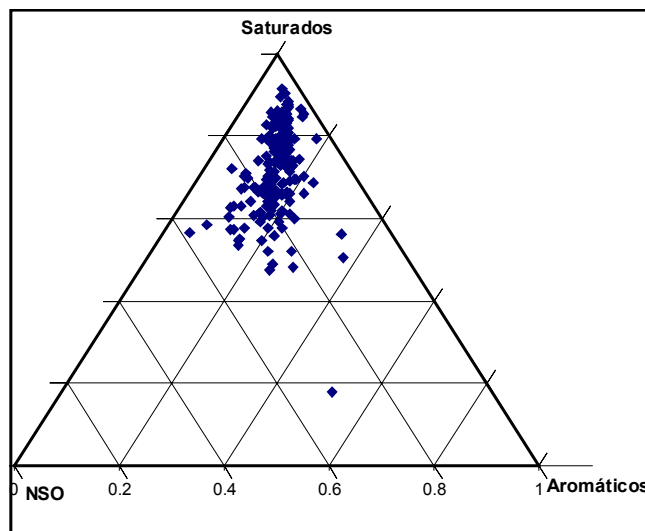


Figura 5.3: Diagrama triangular representando as porcentagens de saturados, aromáticos e compostos NSO para as amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.

Os valores isotópicos de carbono variam de -32,1 a -28,1‰, sendo os menos negativos indicativos de óleos de maior grau de maturação (GAGLIANONE & TRINDADE, 1988). Os óleos localizados principalmente nas formações Água Grande, Itaparica, Sergi e alguns na formação Candeias apresentam valores isotópicos entre -28,1 e -29,9‰, o que pode significar que as amostras localizadas nessas formações tendem a ser mais evoluídas. Já as

amostras localizadas nas formações Pojuca, Marfim, Taquipe e algumas na formação Candeias, apresentam valores variando entre -32,1 e -30,1‰ (figura 5.4).

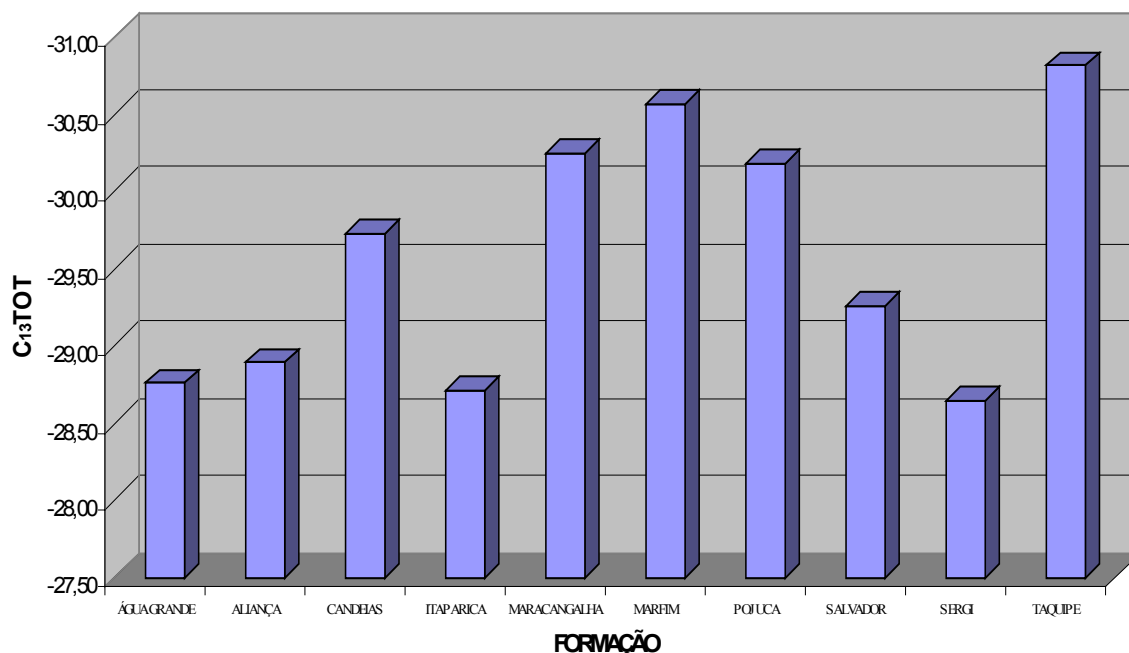


Figura 5.4: Histograma relacionando os grupos com as unidades estratigráficas de reservatório.

Os cromatogramas gasosos também podem apresentar diferenças em seus padrões, indicando diferença entre os níveis de evolução dos óleos. De acordo com GAGLIANONE & TRINDADE (1988), os óleos continentais perdem o caráter bimodal das parafinas normais, apresentam diminuição das parafinas ímpares e tornam-se enriquecidos em parafinas mais leves com o avanço da maturação. As amostras menos maduras tendem a apresentar uma distribuição bimodal (figura 5.5 (a)). Com o avanço da maturação, a distribuição deixa de ser bimodal e ocorre uma predominância ao redor das parafinas entre C<sub>15</sub> – C<sub>27</sub> (figura 5.5 (b)). Os óleos mais maduros apresentam distribuição rica em leves, com tendência a queda nas mais pesadas (figura 5.5 (c)). Entretanto alguns dos óleos em estudo apresentam cromatogramas com perda das parafinas mais leves, provavelmente por evaporação, o que dificulta a diferenciação dos padrões.

A razão pristano/fitano para os óleos em estudo é maior que 1, que é indicativo de condições óxicas. A evolução térmica altera a razão: com o aumento da evolução, a razão

também aumenta. Então, os óleos de maior evolução tendem a apresentar os maiores valores para esta razão. A preferência por parafinas pares ou ímpares também é um fator indicativo de ambiente deposicional da rocha geradora. Uma preferência por parafinas ímpares de elevado peso molecular indica contribuição de plantas terrestres. Ou descarboxilação de ácidos graxos presentes nas plantas terrestres (ALBRECHT & OURISSON, 1971). A predominância das parafinas pares indica uma redução dos ácidos graxos em ambiente extremamente anóxico, redutor e hipersalino (COOPER & BRAY, 1963; KVENVOLDEN, 1967; MOLDOWAN *et al.*, 1985).

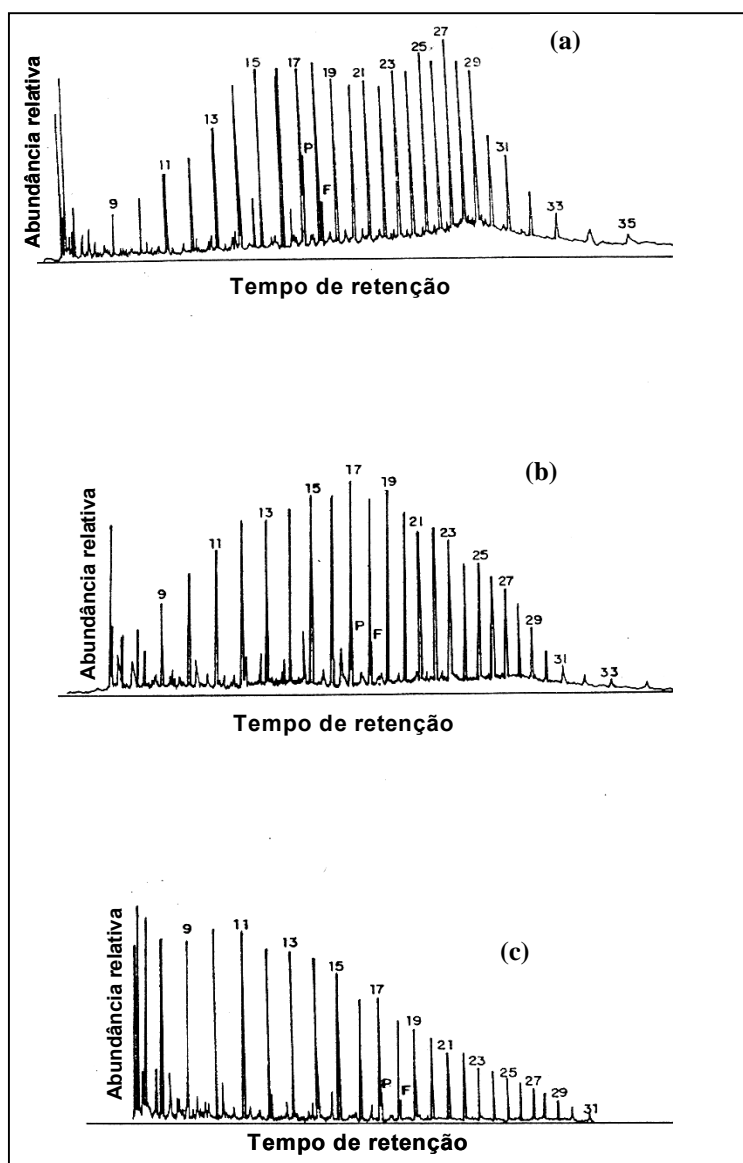


Figura 5.5: Distribuição das parafinas em óleos em função da maturação: (a) cromatograma de caráter bimodal – maturação inicial; (b) perda do caráter bimodal – maturação intermediária; (c) Cromatograma rico em leves – maturação avançada (modificado de GAGLIANONE & TRINDADE, 1988).

Com a observação dos terpanos, verifica-se que entre os óleos analisados o triterpano mais abundante é o hopano ( $C_{30}$ ), seguido do norhopano ( $C_{29}$ ). O gamacerano aparece em abundâncias variáveis nos óleos, provavelmente como um fator indicativo de maturação, por ser mais resistente que outros terpanos (figura 5.6). Os óleos mais evoluídos tendem a ser mais pobres em terpanos, ao contrário dos menos evoluídos (conforme GAGLIANONE & TRINDADE, 1988).

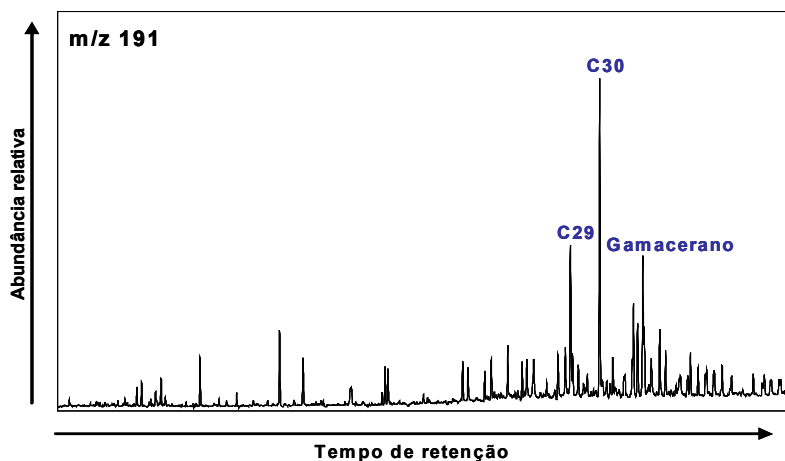


Figura 5.6: Fragmentograma  $m/z$  191 para um óleo, indicando os triterpanos mais abundantes  $C_{29}$  e  $C_{30}$  e o gamacerano.

Em relação aos esteranos, geralmente a distribuição de esteranos reflete principalmente a variação do aporte algal, e de vegetais superiores nas rochas geradoras, e pode ser usada para diferenciar as fácies geradoras. Para as amostras em estudo, não aparecem muitas variações na distribuição dos esteranos, o que pode indicar que as amostras são provenientes de fácies geradoras similares (figura 5.7).

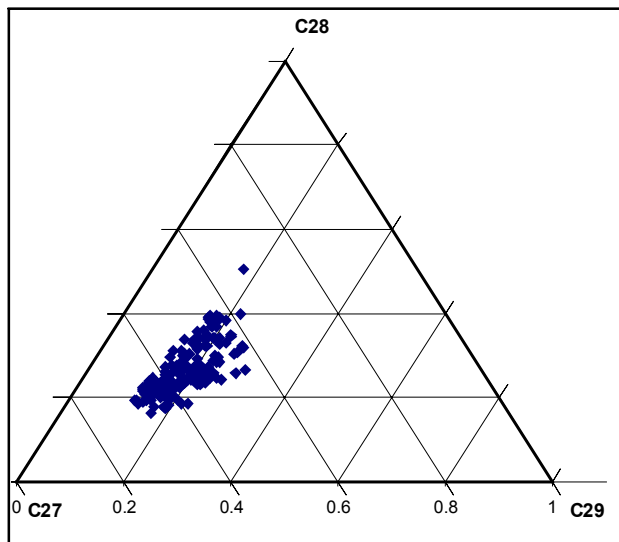


Figura 5.7: Diagrama triangular representando a distribuição dos esteranos homólogos C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> para as amostras de óleos da Bacia do Recôncavo.

A grande maioria dos óleos em estudo não apresenta características de biodegradação, que poderia ser vista na diminuição primeiramente dos alcanos normais, seguidos de cicloalcanos e aromáticos, além de outros parâmetros suscetíveis a mudanças durante a biodegradação (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Entretanto, há dois óleos na Bacia do Recôncavo que apresentam evidências de biodegradação, localizados nos campos de Cassarongongo e Miranga, que não foram incluídos nesse estudo. Suas principais características geoquímicas são apresentadas nas figuras 5.8 (a) e (b), 5.9 (a) e (b), 5.10 (a) e (b) e 5.11 (a) e (b).

No cromatograma da figura 5.8 (a), apresentando um óleo do campo de Cassarongongo, pode-se observar a ausência dos alcanos normais mais leves, e uma elevada abundância relativa dos isoprenóides pristano e fitano, além de outros iso-alcanos. As razões pristano/*n*-C<sub>17</sub> e fitano/*n*-C<sub>18</sub> são muito altas (1,05 e 1,00 respectivamente), o que pode ser indicativo de uma diminuição das parafinas em relação aos isoprenóides causada pela biodegradação, já que os isoprenóides são mais resistentes do que os alcanos (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Já no cromatograma da figura 5.8 (b), apresentando um óleo do campo de Miranga, observa-se uma depleção das parafinas e dos isoprenóides (pristano e



fitano), acompanhada da presença de uma mistura complexa não resolvida (*UCM*), que eleva a linha de base do cromatograma, o que é uma característica de óleos biodegradados.

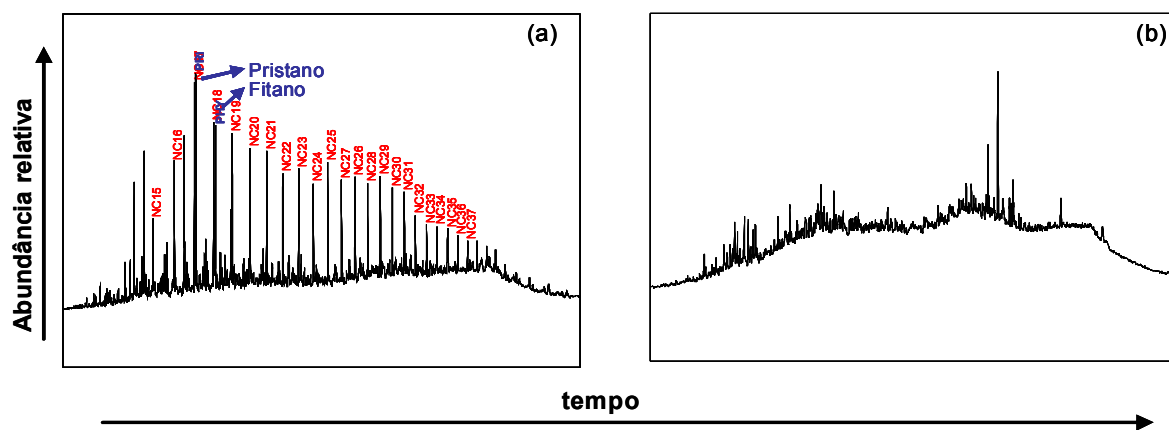


Figura 5.8: Cromatogramas gasosos de dois óleos biodegradados dos campos de Cassarongongo (a) e Miranga (b).

Na figura 5.9 são apresentados os fragmentogramas de terpanos ( $m/z$  191) para os dois óleos. Ambos apresentam abundância relativa moderada de tricíclicos e elevada de gamacerano. Os tricíclicos são altamente resistentes à biodegradação, assim como o gamacerano (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

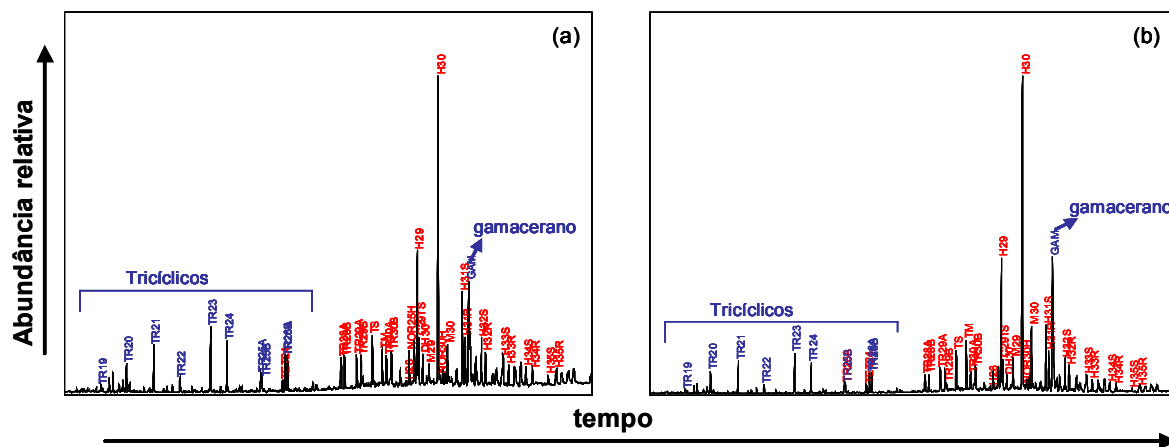


Figura 5.9: Fragmentogramas  $m/z$  191 de dois óleos biodegradados dos campos de Cassarongongo (a) e Miranga (b).

Com a degradação dos hopanos, pode haver a formação de hopanos desmetilados. O aparecimento do 25-norhopano é uma característica típica de presença de biodegradação intensa. Essa série de compostos é resultante da remoção de um grupo metil da posição C-10 dos hopanos pelas bactérias (PETERS & MOLDOWAN, 1983). Esta série é melhor visualizada no fragmentograma  $m/z$  177 (figura 5.10 (a) e (b)).

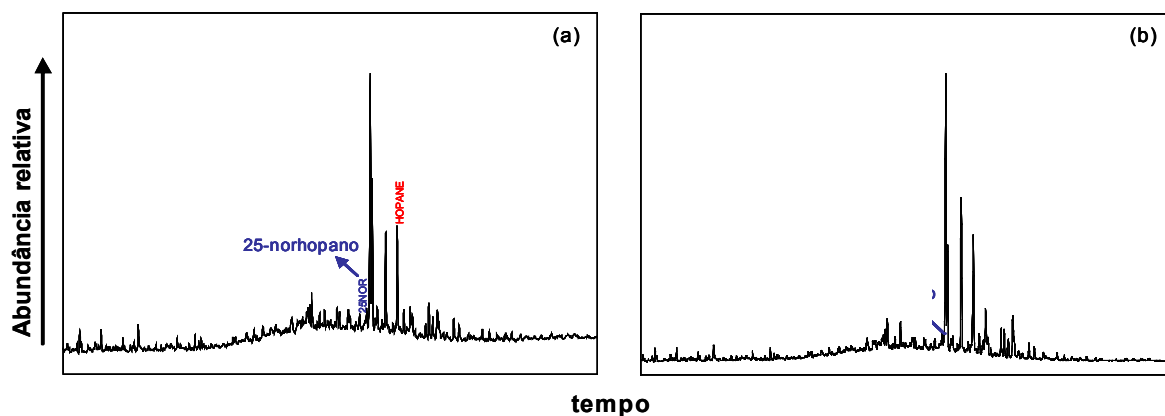


Figura 5.10: Fragmentogramas  $m/z$  177 de dois óleos biodegradados dos campos de Cassarongongo (a) e Miranga (b).

Observa-se que no óleo do campo de Cassarongongo ocorre a presença do 25-norhopano, mas no óleo de Miranga não. A biodegradação sem formação do hopano desmetilado já foi registrada para vários óleos (SEIFERT & MOLDOWAN, 1979; GOODWIN *et al.*, 1983; CONNAN, 1984; SEIFERT *et al.*, 1984; MOLDOWAN *et al.*, 1992; PETERS & MOLDOWAN, 1993), sugerindo a existência de dois caminhos de biodegradação para os hopanos: um caminho onde o 25-norhopano começa a ser formado antes da alteração dos esteranos, e outro caminho, onde os esteranos são alterados antes dos hopanos, e o 25-norhopano não é formado (PETERS & MOLDOWAN, *op. cit.*). No caso do óleo de Cassarongongo, no qual se observa uma coexistência de *n*-alcanos (os compostos mais suscetíveis à biodegradação) com o 25-norhopano (indicativo de avançado estágio de biodegradação), é possível que uma etapa anterior de biodegradação severa do óleo no reservatório tenha sido seguida por um episódio de recarga por óleo não biodegradado.

Os fragmentogramas de esteranos ( $m/z$  217) são apresentados nas figuras 5.11 (a) e (b). Observa-se uma presença mais acentuada dos isômeros  $C_{27}\alpha\alpha\alpha R$  e  $C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ . Os isômeros  $\alpha\alpha\alpha 20R$  são mais resistentes do que os  $\alpha\alpha\alpha 20S$  (PETERS & MOLDOWAN, 1993), por

isso tendem a apresentar uma abundância maior do que os  $\alpha\alpha\alpha 20S$  em caso de biodegradação que afete os esteranos. Entretanto, no que se refere as amostras em questão, não há evidências claras de que a biodegradação tenha afetado significativamente os esteranos.

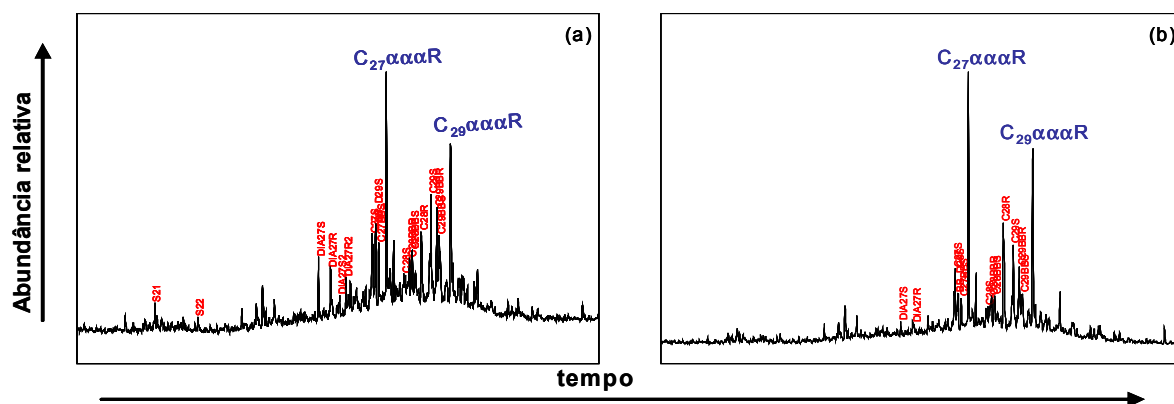


Figura 5.11: Fragmentogramas m/z 217 de dois óleos biodegradados dos campos de Cassarongongo (a) e Miranga (b).

A biodegradação é um fator crítico nos estudos de maturação e correlação, pois pode afetar os parâmetros utilizados na interpretação. A estimativa da maturação baseada em tripterpanos é afetada em amostras muito biodegradadas, onde os hopanos e moretanos começam a ser degradados. O primeiro efeito da biodegradação, na maioria dos casos, é nos esteranos, que são degradados na ordem  $C_{27}$  esteranos,  $C_{28}$  esteranos e  $C_{29}$  esteranos (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

#### 5.4 Classificação geoquímica das famílias dos óleos lacustres

Foram identificados três grandes grupos e cinco micro-grupos de óleos, denominados grupos 1, 2 e 3, e micro-grupos 4, 5, 6, 7 e 8, com base nos resultados de terpanos (fragmentograma m/z 191) e esteranos (fragmentograma m/z 217). A separação inicial dos grupos de óleos é evidenciada principalmente pelas diferenças na distribuição de esteranos. Os cromatogramas gasosos não foram um bom parâmetro para a divisão, pois a grande maioria das amostras apresenta cromatograma de aspecto bimodal ou do tipo “caixote” (como por exemplo, o cromatograma apresentado na figura 5.12, grupo 1). Além disso, a

ausência dos hidrocarbonetos mais leves como consequência da evaporação durante o longo período de armazenamento dificultou a visualização dos tipos de cromatograma (figura 5.10).

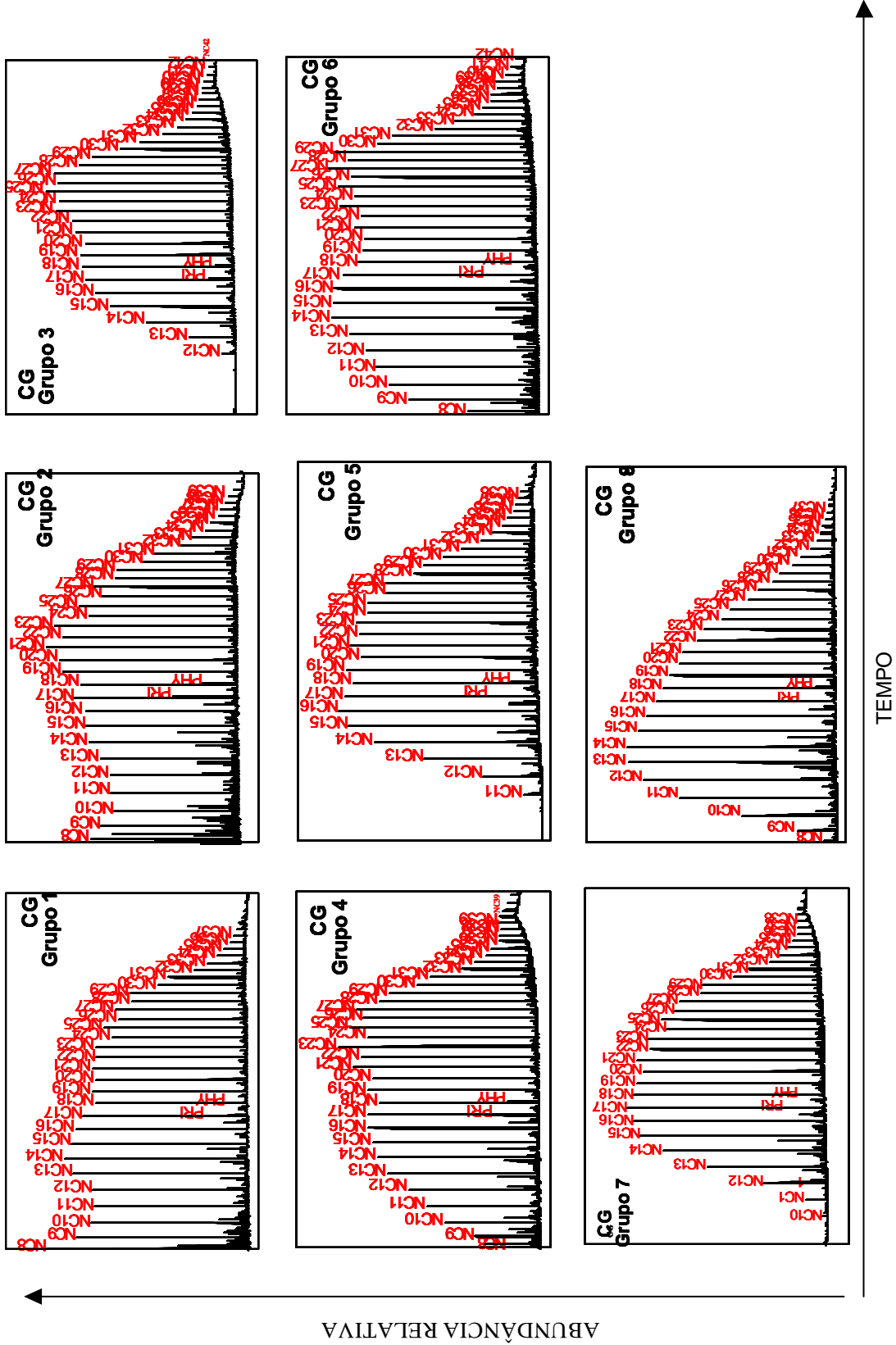


Figura 5.12: Cromatogramas gasosos referentes aos 8 grupos de óleos

### **Grupo 1**

O grupo 1 contém 96 amostras de óleo, localizadas em campos que cobrem toda a área da bacia (figura 5.13). As formações que contêm tais óleos são Sergi, Água Grande, Itaparica e Aliança, do *pré-rift*, e Candeias e Pojuca, do *rift*.

O grupo todo é caracterizado pela predominância de C<sub>29</sub> esteranos e baixa concentração relativa de diasteranos (figura 5.14). Das 96 amostras, 36 localizadas em um mesmo campo e duas em outros campos, apresentam elevado nível de evolução térmica. Este fato é representado principalmente pela baixa concentração de esteranos, além dos parâmetros de hopanos como elevada concentração de tricíclicos, presença de tricíclicos estendidos e maior índice de gamacerano (como definido em capítulo 4, item 4.6) (figura 5.12).

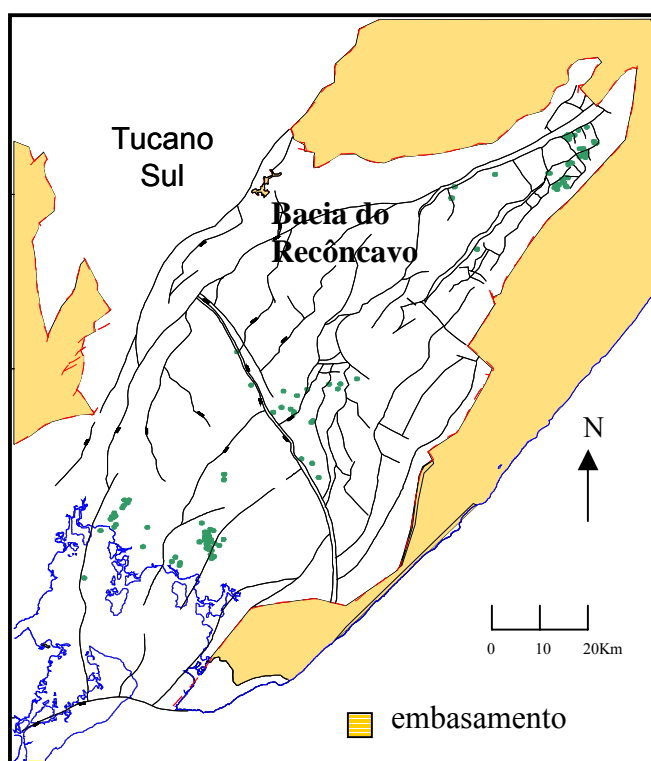


Figura 5.13: Mapa estrutural de localização das amostras de óleos pertencentes ao grupo 1.

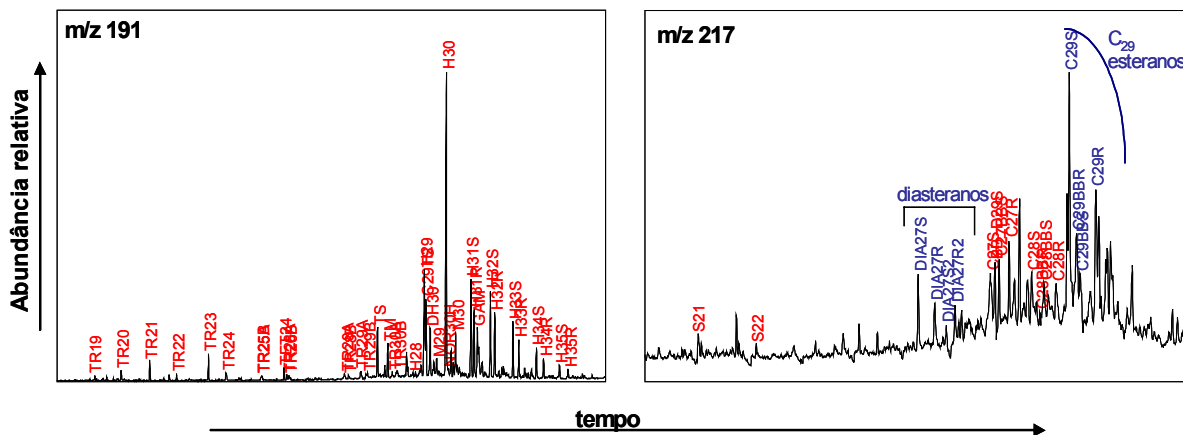


Figura 5.14: Exemplos de fragmentogramas de massas  $m/z$  191 e  $m/z$  217 de óleos do grupo 1. Para identificação dos compostos, consultar anexo 1.

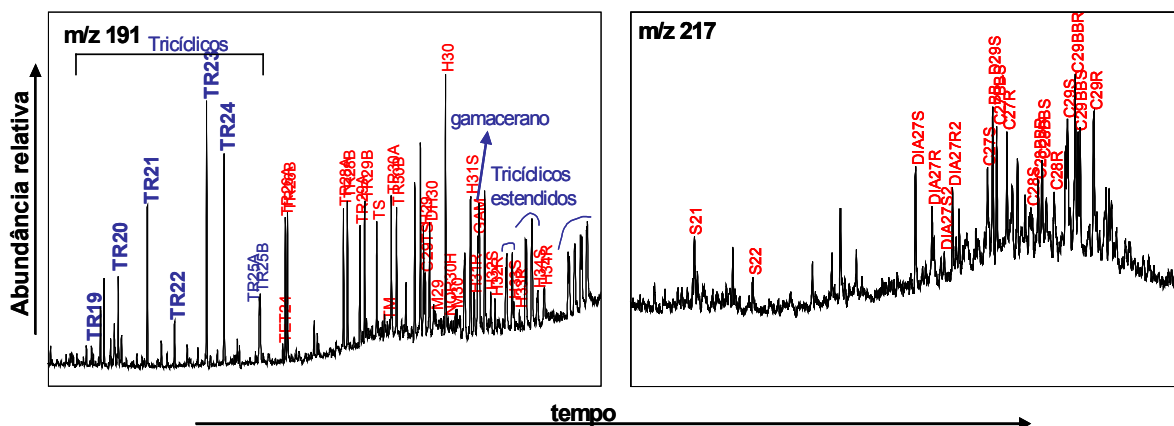


Figura 5.15: Exemplos de fragmentogramas de massas  $m/z$  191 e  $m/z$  217 de óleos com alta evolução térmica do grupo 1. Para identificação dos compostos, consultar o anexo 1.

## Grupo 2

O grupo 2 contém 14 amostras localizadas a nordeste da bacia, na Formação Candeias, no início do *rift* (figura 5.16).

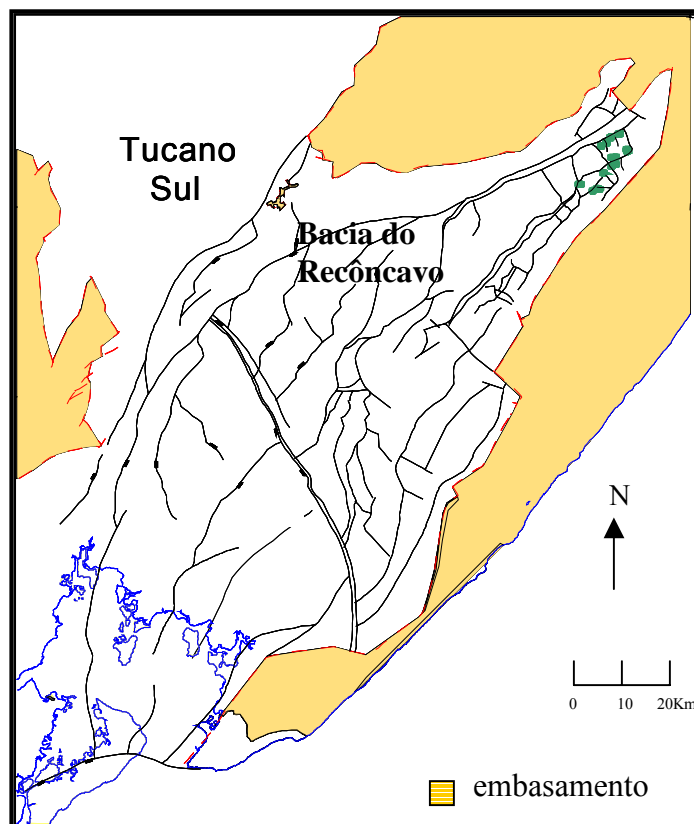


Figura 5.16: Mapa estrutural de localização das amostras de óleos pertencentes ao grupo 2.

Os óleos são caracterizados principalmente por uma abundância relativa maior de diasteranos e predominância de  $C_{27}\alpha\alpha R$  e  $C_{29}\alpha\alpha S$  esteranos (figura 5.17).

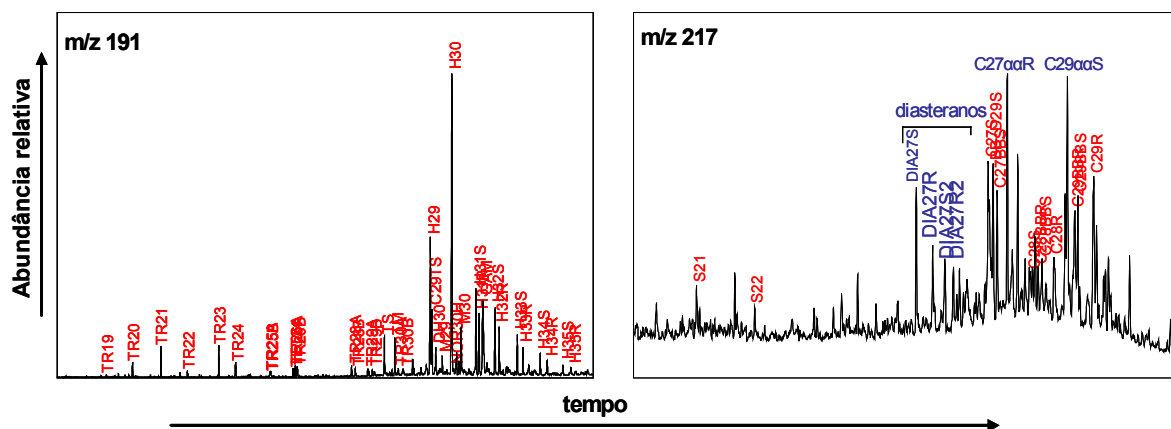


Figura 5.17: Exemplos de fragmentogramas de massas  $m/z$  191 e  $m/z$  217 de óleos do grupo 2. Para identificação dos compostos, consultar o anexo 1.



### Grupo 3

O grupo 3 contém 15 amostras localizadas principalmente nos compartimentos sul e nordeste da bacia. As formações contendo óleos desse grupo são Itaparica e Sergi, no *pré-rift*, Candeias no início do *rift* e Pojuca, Taquipe e Marfim no meio do *rift* (figura 5.18).

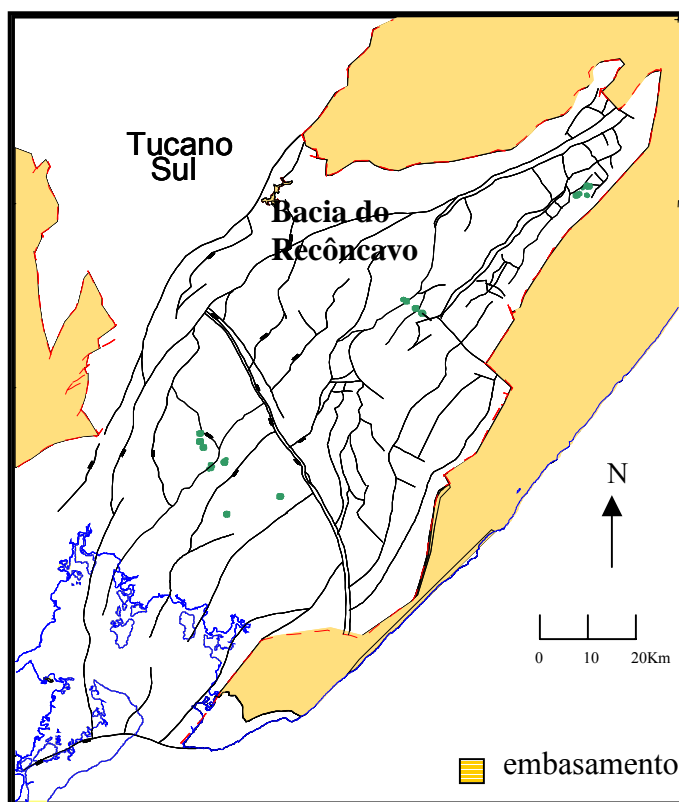


Figura 5.18: Mapa estrutural de localização das amostras de óleos pertencentes ao grupo 3.

As amostras são caracterizadas por baixa concentração relativa de diasteranos, predomínio de  $C_{27}\alpha\alpha R$  sobre  $C_{29}\alpha\alpha R$  esteranos, e baixa concentração de  $\alpha\beta$  esteranos. Entre os hopanos, o grupo 3 se distingue por apresentar maiores índices de gamacerano, maiores razões de tricíclicos normais e estendidos, que podem indicar elevada evolução térmica (figura 5.19).

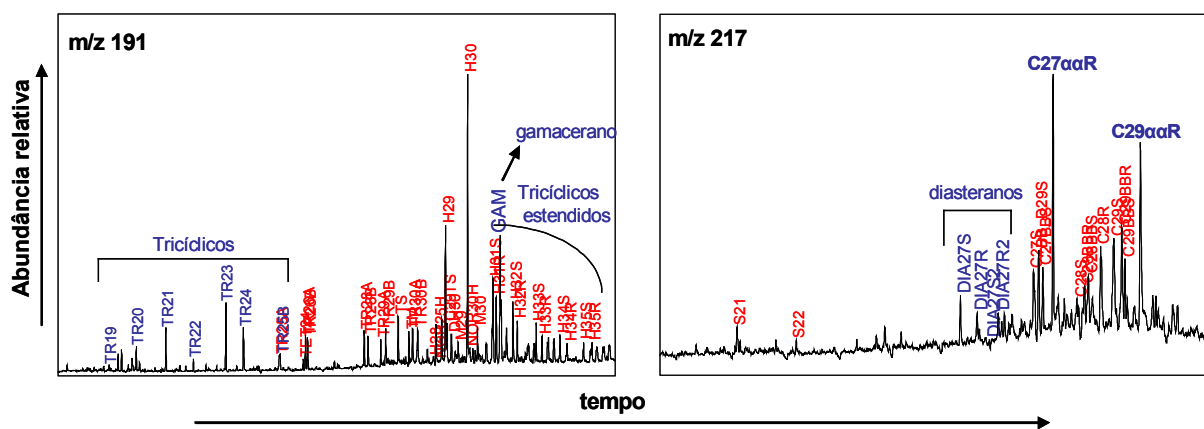


Figura 5.19: Exemplos de fragmentogramas de massas m/z 191 e m/z 217 de óleos do grupo 3. Para identificação dos compostos, consultar o anexo 1.

#### Micro-grupo 4

O micro-grupo 4 contém 4 amostras localizadas a sudoeste da bacia, na formação Candeias (figura 5.20).

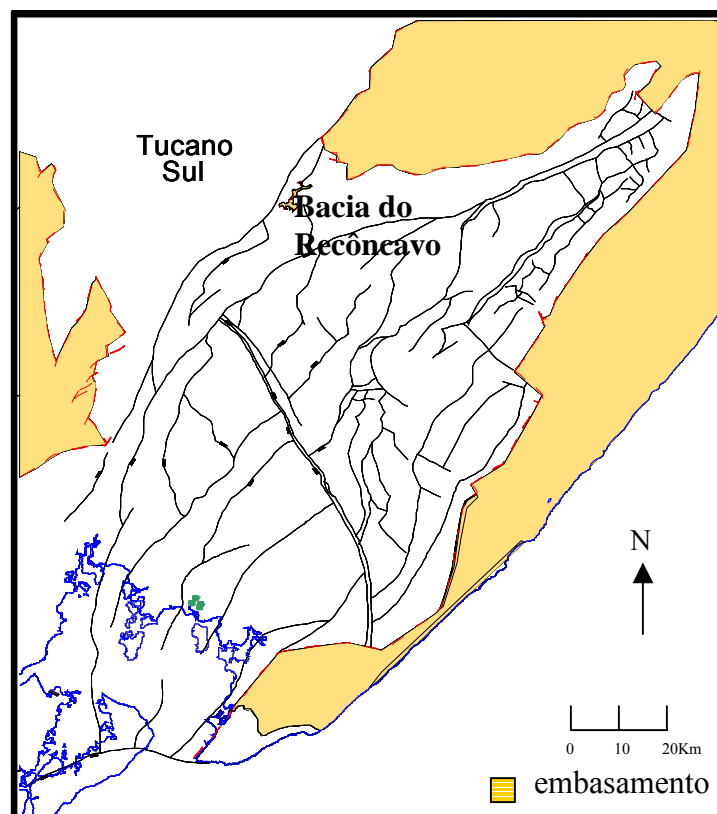


Figura 5.20: Mapa estrutural de localização das amostras de óleos pertencentes ao micro-grupo 4.

Nestas amostras os compostos  $C_{27}\alpha\alpha\alpha S$  e  $C_{29}\alpha\alpha\alpha S$  não se destacam proeminentemente em relação a seus homólogos com 27 e 29 átomos de carbono, respectivamente. Os diasteranos estão presentes em baixas proporções. Em relação aos hopanos, apresenta abundância relativa média de gamacerano (figura 5.20).

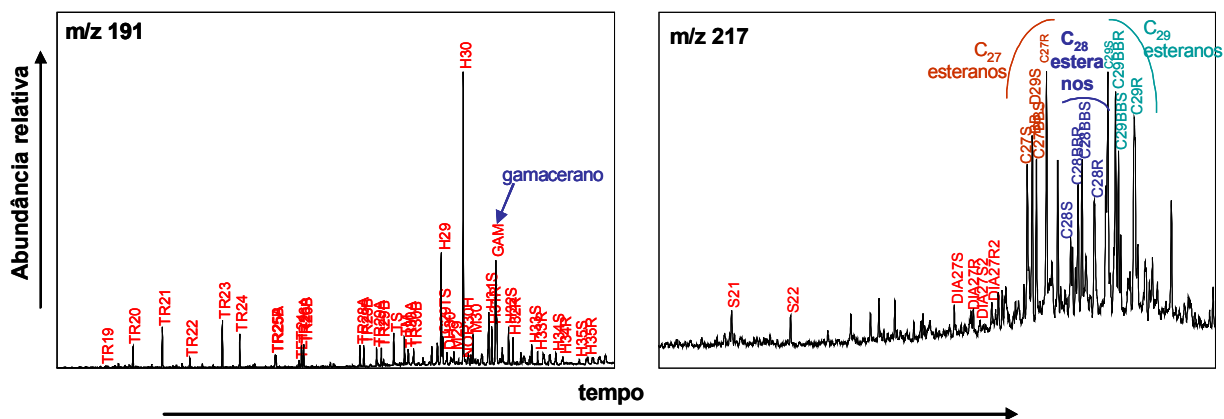


Figura 5.21: Exemplos de fragmentogramas de massas  $m/z$  191 e  $m/z$  217 de óleos do micro-grupo 4. Para identificação dos compostos, consultar o anexo 1.

### Micro-grupo 5

O micro-grupo 5 contém 4 amostras, uma no compartimento sul e as demais no compartimento central da bacia. Os reservatórios nos quais se encontram estes óleos pertencem às formações Pojuca e Candeias (figura 5.21).

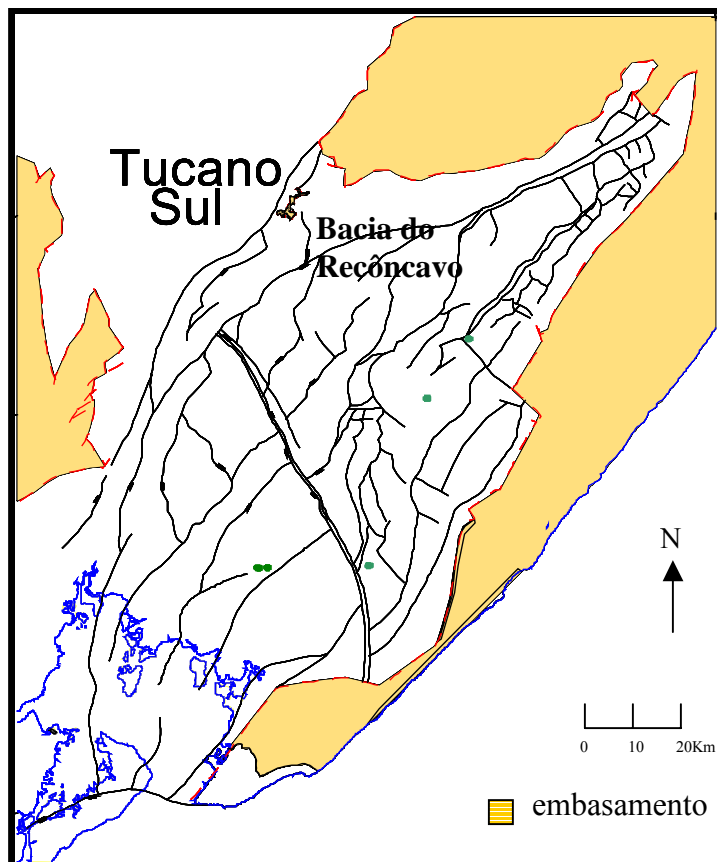


Figura 5.22: Mapa estrutural de localização das amostras de óleos pertencentes ao micro-grupo 5.

As amostras apresentam alta concentração de diasteranos e predominância de  $C_{27}$  esteranos. Em relação aos hopanos, possuem nível médio de tricíclicos e de gamacerano (figura 5.20).

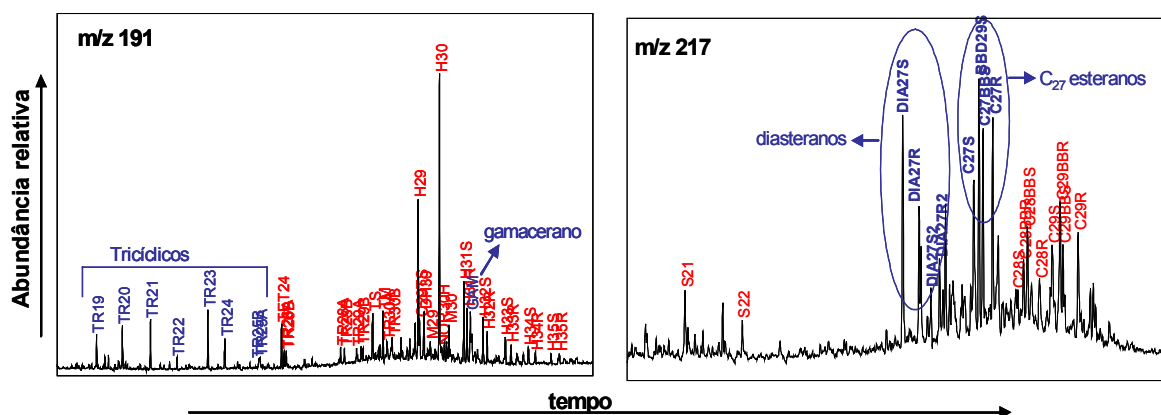


Figura 5.23: Exemplos de fragmentogramas de massas  $m/z$  191 e  $m/z$  217 de óleos do micro-grupo 5. Para identificação dos compostos, consultar o anexo 1.

### **Micro-grupo 6**

O micro-grupo 6 contém 4 amostras em campos no centro da Bacia. As formações cujos reservatórios contêm esses óleos são Água Grande e Itaparica (figura 5.23)

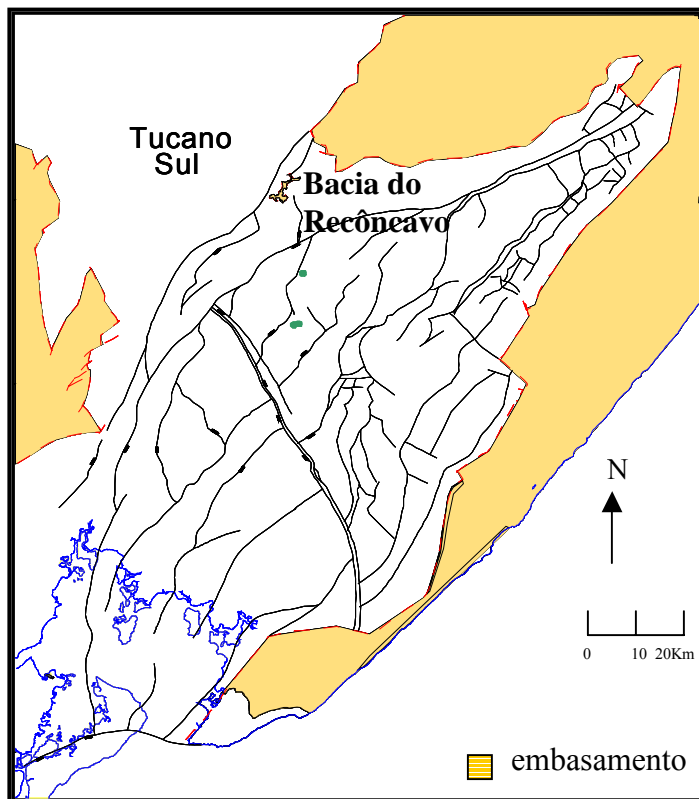


Figura 5.24: Mapa estrutural de localização das amostras de óleos pertencentes ao micro-grupo 6.

Estes óleos apresentam elevada concentração de diasteranos e de  $C_{27}$  e  $C_{29}$  em relação aos  $C_{28}$  esteranos (figura 5.24). Em relação aos hopanos, apresenta baixa proporção de tricíclicos e alta proporção de  $C_{29}$ Ts (18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano) e Dia30 (17 $\alpha$ (H)-diahopano) (figura 5.25).

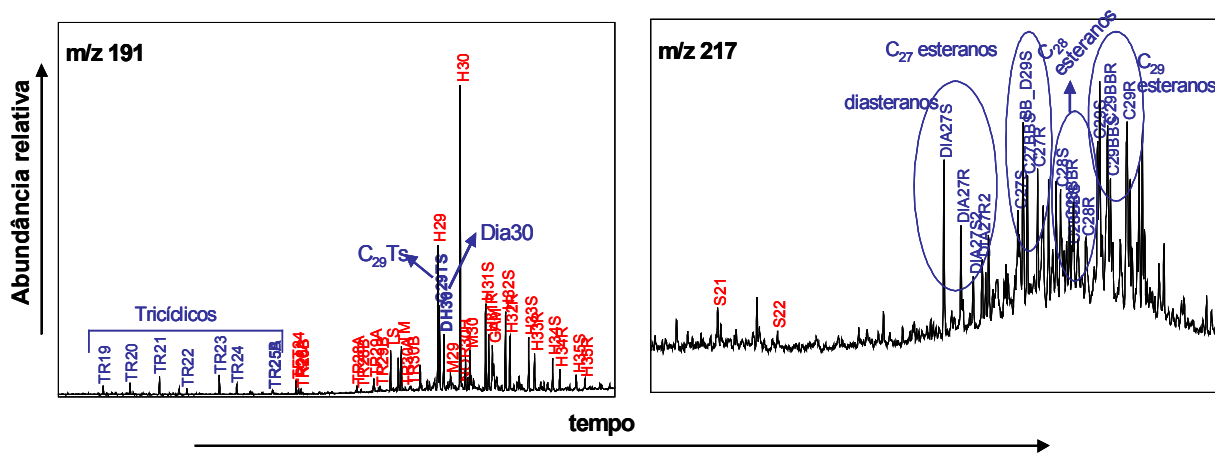


Figura 5.25: Exemplos de fragmentogramas de massas  $m/z$  191 e  $m/z$  217 de óleos do micro-grupo 6. Para identificação dos compostos, consultar o anexo 1.

A ocorrência do 30-diahopano (figura 5.25 (a)) nos óleos pode ser relacionada à precursores hopanóides de bactérias. É sugerido que o diahopano é derivado de aporte bacteriano em sedimentos contendo argila, tendo sua formação favorecida pela deposição em ambientes sob condições de menor intensidade de anoxia a subóxicas (PETERS & MOLDOVAN, 1993).

O  $C_{29}Ts$  (figura 5.25 (b)) também é dependente do ambiente de deposição, e os óleos depositados sob condições de menor intensidade de anoxia a subóxicas apresentam menor abundância deste composto do que rochas geradoras depositadas sob condições anóxicas (PETERS & MOLDOVAN, 1993).

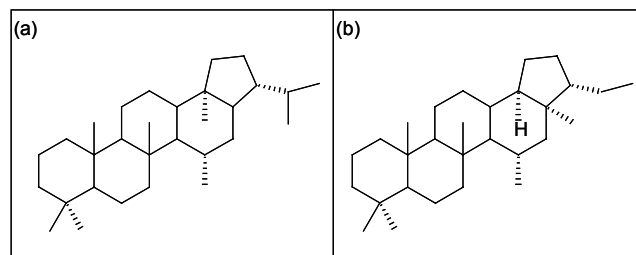


Figura 5.26: Estruturas do diahopano Dia30 (a) e trisnorhopano  $C_{29}Ts$  (b).

### Micro-grupo 7

O micro-grupo 7 contém 4 amostras localizadas nas partes nordeste e central da bacia, nas formações Salvador, Marfim e Pojuca (figura 5.26).

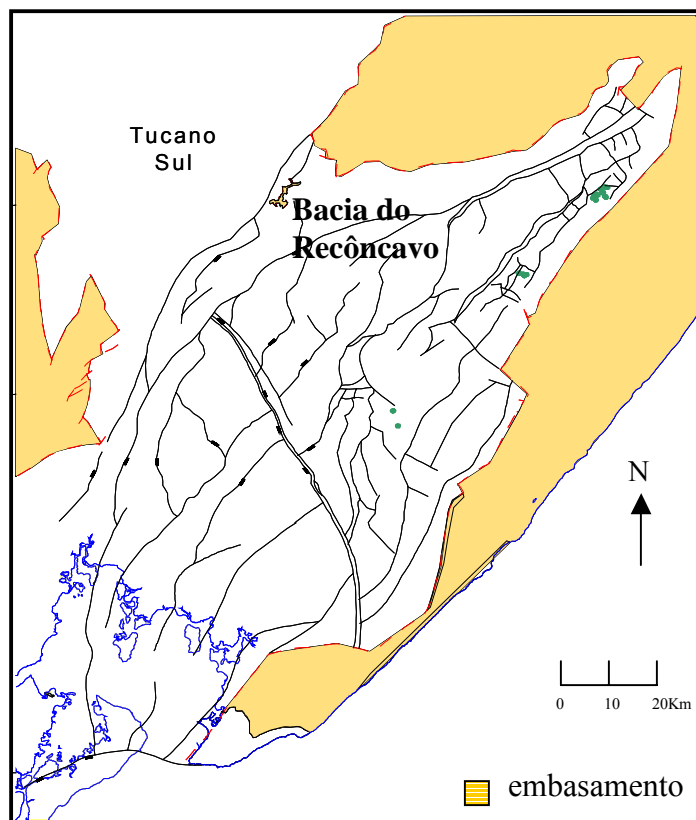


Figura 5.27: Mapa estrutural de localização das amostras pertencentes ao micro-grupo 7.

Estas amostras são caracterizadas pela predominância de C<sub>29</sub> esteranos em relação aos outros isômeros, H<sub>29</sub> alto em relação ao H<sub>30</sub>, baixo índice de gamacerano e baixa proporção de tricíclicos (figura 5.25).

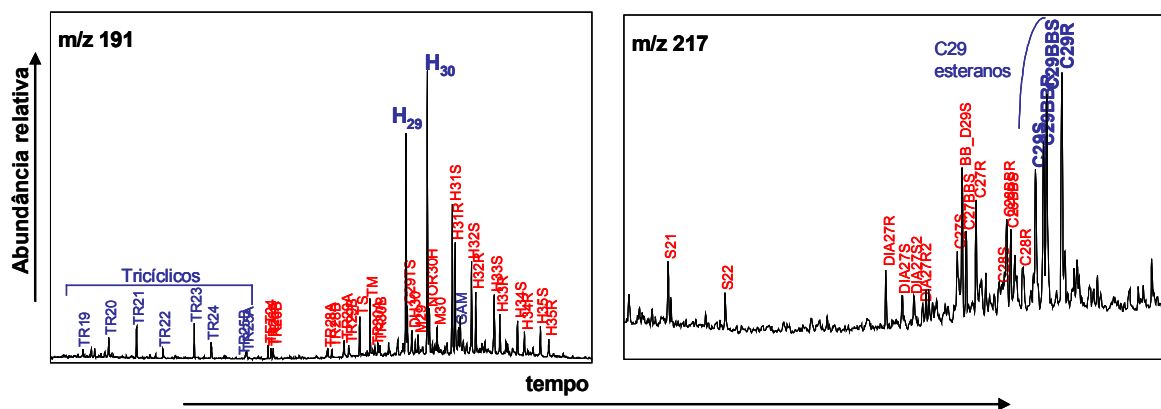


Figura 5.28: Exemplos de fragmentogramas de massas m/z 191 e m/z 217 de óleos do micro-grupo 7. Para identificação dos compostos, consultar o anexo 1.

### **Micro-grupo 8**

O micro-grupo 8 contém 10 amostras em campos que abrangem toda a extensão da bacia (figura 5.28). As formações onde se encontram esses óleos são Aliança, Candeias, Marfim, Itaparica, Sergi, Maracangalha e Água Grande.

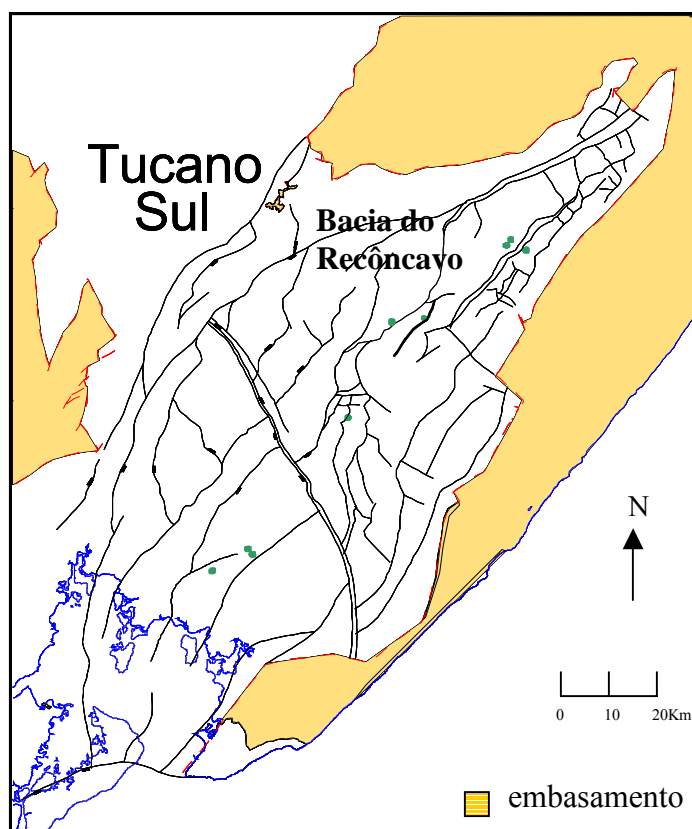


Figura 5.29: Mapa estrutural de localização das amostras de óleos pertencentes ao micro-grupo 8.

Estes óleos apresentam baixa concentração de esteranos, o que pode indicar uma evolução térmica mais alta. A elevada concentração de tricíclicos e tricíclicos estendidos confirma um maior grau de evolução térmica do que os outros dos grupos anteriores. Apresenta também elevada abundância de  $C_{29}Ts$ , Dia30 e Ts ( $18\alpha(H)-22,29,30$ -trisorneohopano) (figura 5.30). O norhopano ( $H_{29}$ ), o  $C_{29}Ts$  e o diahopano  $C_{30}$  apresentam nestes óleos valores mais elevados que os de qualquer outro grupo incluindo as amostras de maior evolução térmica do grupo 1.



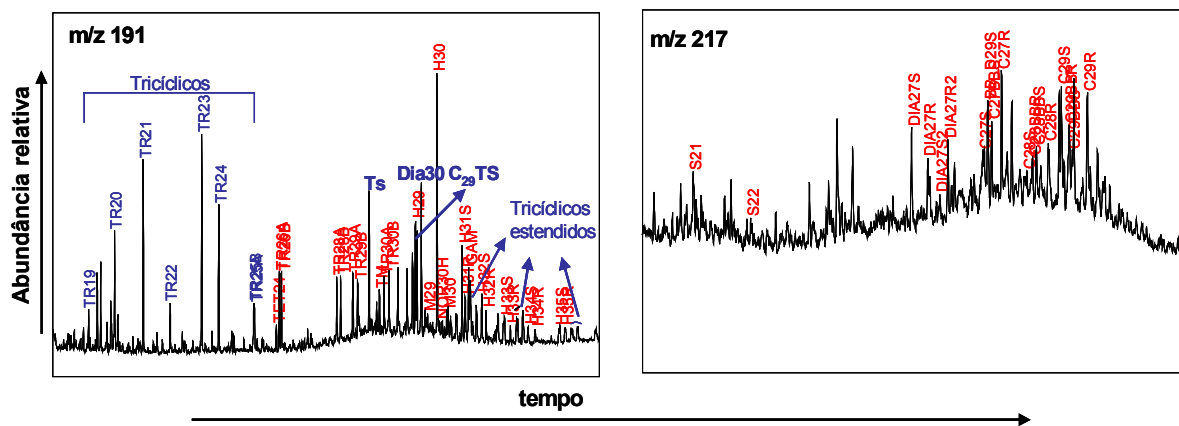


Figura 5.30: Exemplos de fragmentogramas de massas  $m/z$  191 e  $m/z$  217 de óleos do micro-grupo 8. Para identificação dos compostos, consultar o anexo 1.

Durante a catagênese, o Ts (18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorneohopano) parece ser mais estável que o Tm (17 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano) (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Por isso, pode aparecer em maior proporção em amostras evoluídas. Da mesma forma, por ser mais estável, o C<sub>29</sub>Ts aumenta em relação ao norhopano (H<sub>29</sub>) com o aumento da maturação do óleo.

Em relação à origem dos óleos em estudo podem ser citados alguns parâmetros, como a distribuição dos C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> esteranos regulares. As proporções relativas desse esteranos regulares podem variar de amostra para amostra, entretanto dependem principalmente do tipo de matéria orgânica proveniente do sedimento. A predominância dos C<sub>29</sub> esteranos indica uma forte contribuição terrestre, enquanto uma predominância de C<sub>27</sub> esteranos indica contribuição de fitoplânctons marinhos. O C<sub>28</sub> esterano geralmente é encontrado em menores proporções em relação aos seus homólogos, mas sua abundância está relacionada a contribuição de algas lacustres (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Os principais parâmetros que se apresentaram como diferenciadores dos grupos são relativos aos diferentes níveis de evolução térmica dos óleos. A razão tricíclicos/hopanos tende a aumentar para os óleos de maior evolução, pois os tricíclicos terpanos são formados em maior quantidade que os hopanos a partir do querogênio a elevados níveis de maturação. A razão gamacerano/H<sub>30</sub> também tende a aumentar para óleos de maior evolução, porque o gamacerano é mais resistente ao aumento de temperatura do que os

hopanos. A razão diasteranos/esteranos regulares também é afetada pela evolução térmica e geralmente é usada como indicador de maturação para óleos originados de rochas geradoras das mesmas fácies orgânicas. Os diasteranos são mais estáveis à maturação do que os esteranos regulares, e além disso pode ocorrer o rearranjo dos esteranos regulares a diasteranos (esteranos rearranjados) (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Devem ser analisados extratos de rochas geradoras para verificar o quanto as diferenças composicionais entre as famílias de óleo estão relacionadas à variações laterais de fácies na formação Candeias, Membros Gomo e Tauá, ou a características geoquímicas distintas observadas verticalmente ao longo das seqüências de rochas geradoras (AGUIAR & PENTEADO, 2004). A existência de mais de um grupo de óleo em cada compartimento (ou áreas mais restritas) da bacia pode significar contribuições de diferentes fácies orgânicas (variações laterais ou verticais das rochas geradoras) às acumulações de petróleo.

### **5.5 Anomalia observada no Grupo 3**

O grupo 3 possui amostras com grau API elevado (de 25<sup>0</sup> até 39,6<sup>0</sup>), além de alta proporção de tricíclicos/pentacíclicos, o que sugere evolução térmica moderada a alta. Entretanto, as razões de isomerização dos esteranos ( $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\beta\beta\beta)$  e  $C_{29}S/(S+R)$ ) indicam baixa evolução térmica (figura 5.31). Esta inconsistência sugere a possibilidade do óleo no reservatório ter sido contaminado por betume, que poderia ter sido incorporado ao óleo durante a migração, ou mais provavelmente por contato com rochas encaixantes potencialmente geradoras próximas ao reservatório. Em muitos casos, o material incorporado apresenta maturação termal menor do que o petróleo que está migrando (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Este processo foi observado recentemente em algumas bacias da margem brasileira. Os óleos lacustres brasileiros possuem concentração relativamente baixa de esteranos, mas alguns destes óleos têm apresentado elevadas concentrações, que podem ser decorrentes de uma contaminação pelo betume (LOPES *et al.*, 2004).

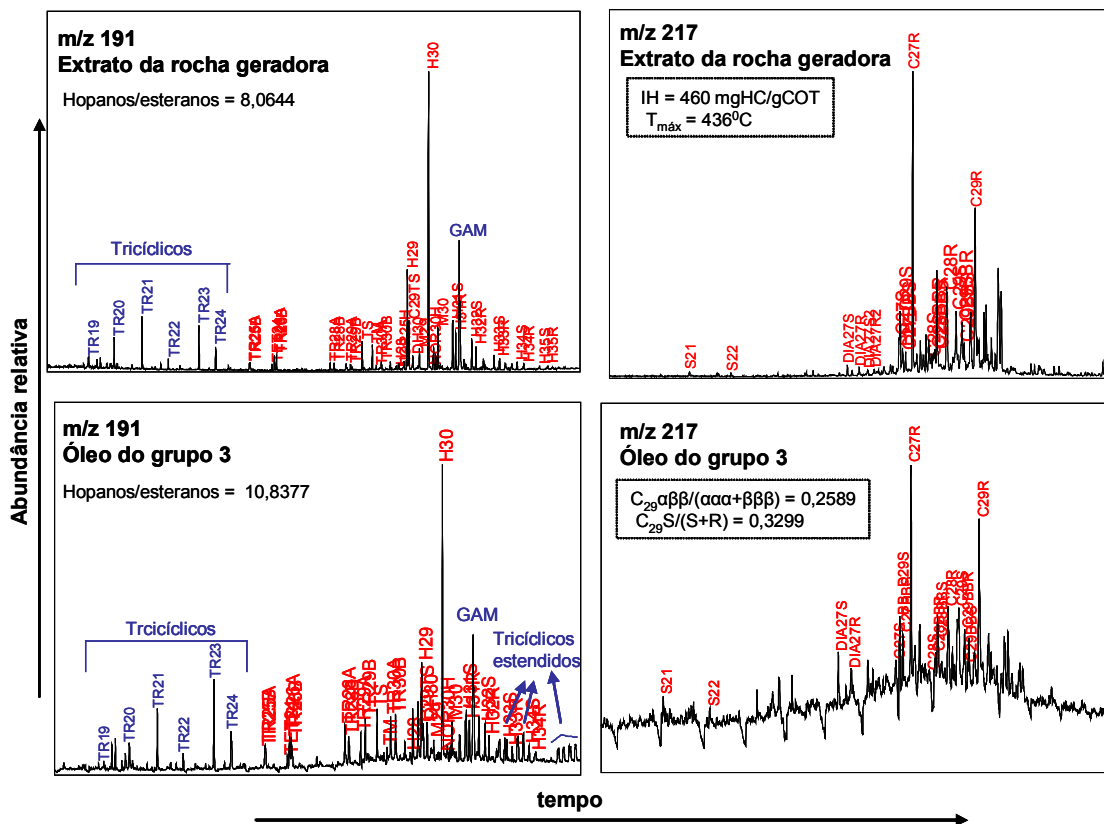


Figura 5.31: Fragmentogramas de massas  $m/z$  191 e  $m/z$  217 para um extrato de rocha geradora da formação Candeias e um óleo representante do grupo 3. Dados da pirólise Rock-Eval da amostra de rocha geradora: IH (índice de hidrogênio) e  $T_{\text{máx}}$  (temperatura máxima de geração de óleo na pirólise).

A figura mostra que a distribuição de esteranos do extrato imaturo é muito semelhante à distribuição de esteranos do óleo. Já a distribuição de hopanos é diferente, principalmente em relação aos tricíclicos. O extrato apresenta teores menores de tricíclicos, indicativos de menor grau de evolução térmica. O óleo apresenta maiores teores, além da existência de tricíclicos estendidos, que são indicativos de maior grau de evolução térmica. O óleo possui maior razão Hopanos/esteranos comparada ao extrato, o que indica uma maior abundância de hopanos e menor de esteranos para o óleo em relação ao extrato.

Os dados de pirólise Rock-Eval da rocha geradora (figura 5.31) da qual se obteve o extrato indicam que a mesma está imatura para geração de petróleo: o índice de hidrogênio é mediano, enquanto que a temperatura máxima da pirólise ( $436^{\circ}\text{C}$ ) a posiciona antes da janela de geração de petróleo.

Estes óleos possivelmente contaminados estão localizados nas formações Marfim, Pojuca, Taquipe, Itaparica, Candeias e Sergi, concentradas na parte central da bacia.

## **5.6 Discussão dos resultados para amostras selecionadas**

### **5.6.1 Seleção das amostras**

Dentre o grupo de 192 amostras já caracterizadas, foi feita uma seleção de 55 amostras conforme a disponibilidade de resultados dos parâmetros geoquímicos e das propriedades físicas no banco de dados. Outro fator que influenciou a escolha foi a distribuição geográfica das amostras na bacia. Foram selecionadas 32 amostras pertencentes ao grupo 1, oito do grupo 2, três do grupo 3, três do grupo 5, três do grupo 6, três do grupo 7 e três do grupo 8. Não foi escolhida nenhuma amostra representativa do grupo 4 (tabela 5.1).

<b>Amostras</b>	<b>Formação do reservatório</b>	<b>grupos</b>
1B1	FM. Candeias	1
7FL1	FM. Agua Grande	1
1FL2	FM. Agua Grande	1
1FR		1
1S	FM. Agua Grande	1
3BV	FM. Candeias	1
3FZ	FM. Agua Grande	1
3R	FM. Candeias	1
3RU	FM. Candeias	1
4C1	FM. Candeias	1
4C2	FM. Candeias	1
7A6	FM. Itaparica	1
7AS	FM. Agua Grande	1
7B	FM. Agua Grande	1
7C1		1
7C10		1
7C12		1
7C2		1
7C22		1
7C3		1
7C4		1
7C5		1
7C6		1
7FL	FM. Agua Grande	1
7FL5	FM. Agua Grande	1
7FZ2	FM. Agua Grande	1
7FZ4	FM. Itaparica	1
7M	FM. Agua Grande	1
7P	FM. Agua Grande	1
7RO	FM. Itaparica	1
7RV	Fm. Agua Grande	1
7RV1	FM. Itaparica	1
7FZ1	FM. Candeias	2
1RU2	FM. Candeias	2
1RU1	FM. Candeias	2
1N	FM. Candeias	2
7FZ2	FM. Candeias	2
3RU1	FM. Candeias	2
7FL4	FM. Agua Grande	2
3N	FM. Taquipe	3
7T4	FM. Taquipe	3
7S	FM. Marfim	3
7J		5
1A	FM. Pojuca	5
1RT	FM. Candeias	5

Amostras	Formação do reservatório	grupos
7FE3	FM. Agua Grande	6
7FZ3	FM. Candeias	6
7FE2	FM. Agua Grande	6
7FE1	FM. Itaparica	6
7G1	FM. Pojuca	7
1RC1	FM. Salvador	7
1RC3	FM. Salvador	7
3MM	FM. Maracangalha	8
4F	FM. Itaparica	8
1L	FM. Candeias	8

Tabela 5.1: Formações dos reservatórios e valores de grau API para as amostras de óleo em estudo divididas por grupos.

### 5.6.2 Discussão dos resultados das análises geoquímica

Inicialmente, as interpretações são relativas ao grupo de 192 amostras. Os parâmetros de biomarcadores referentes a origem dos óleos não se mostraram muito representativos para diferenciação dos grupos de óleos. As famílias não aparecem bem divididas quando são feitos gráficos entre algumas razões indicativas de origem e de maturação (figuras 5.33 e 5.35).

A figura 5.32 consiste no gráfico entre a porcentagem de esteranos  $C_{29}$  em relação ao total de esteranos e a razão  $C_{29} 20S/(20S+20R)$ . A razão  $C_{29} 20S/(20S+20R)$  é obtida pelo fragmentograma  $m/z$  217, e indica a isomerização no  $C_{20}$  em  $C_{29} 5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$  – esteranos.

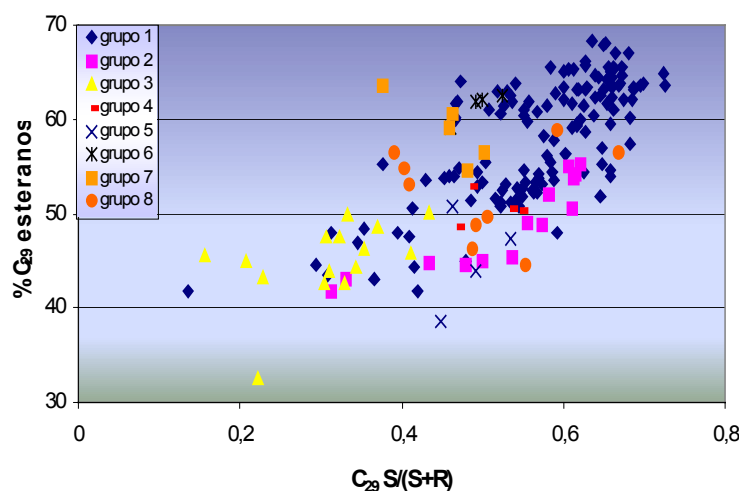


Figura 5.32: Gráfico entre a porcentagem de esteranos em  $C_{29}$  em relação aos esteranos totais *versus* a razão  $C_{29}$  20S/(20S+20R).

Pode ser observado no gráfico da figura 5.32 que os grupos 1, 2 e 8 apresentam as maiores porcentagens de  $C_{29}$  esteranos, enquanto o grupo 3 apresenta menor porcentagem.

Somente a configuração R no  $C_{20}$  é encontrada nos esteróides precursores nos organismos vivos, e estes são gradualmente convertidos durante a maturação em uma mistura de configurações R e S (figura 5.33). Assim, a razão  $C_{29}$  20S/(20S+20R) aumenta com o aumento da maturação (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

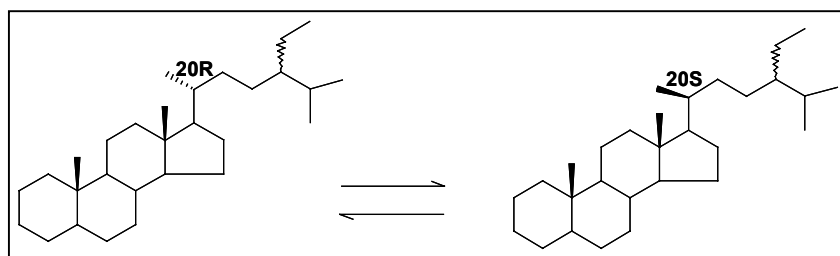


Figura 5.33: Equilíbrio entre os isômeros 20R (isômero biológico) e 20S (isômero geológico) para o  $C_{29}$  5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H).

Uma maior porcentagem de  $C_{29}$  esteranos em relação aos  $C_{27}$  e  $C_{28}$  esteranos pode representar um maior aporte de plantas terrestres, pois o  $C_{29}$  esteroide predomina em plantas superiores e sedimentos (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

No gráfico da figura 5.34, entre a razão  $T_s/(T_s+T_m)$  versus a razão  $H_{29}/C_{29}T_s$ , os grupos 3, 4 e 7 apresentam os menores valores da razão  $T_s/(T_s+T_m)$  e os maiores da razão  $H_{29}/C_{29}T_s$ .

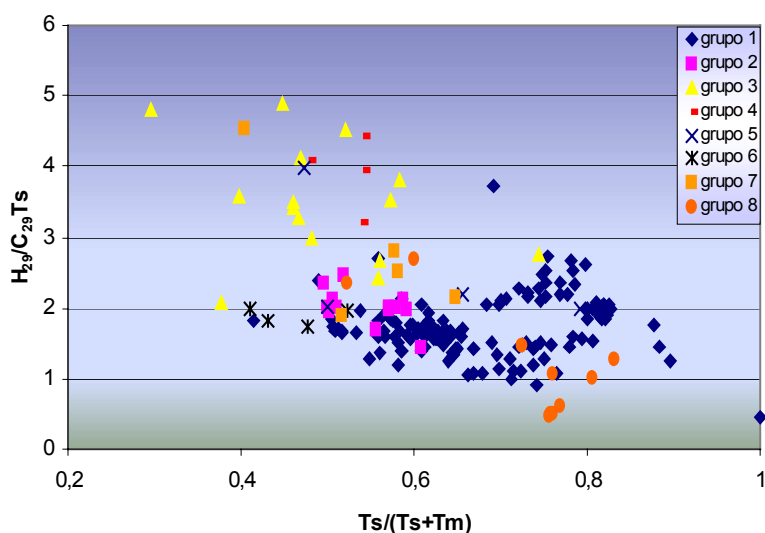


Figura 5.34: Gráfico entre a razão  $T_s/(T_s+T_m)$  versus a razão  $H_{29}/C_{29}T_s$ .

A razão  $T_s/(T_s+T_m)$  varia de 0,4 a 0,8 para a maioria dos grupos, o que pode indicar que tal parâmetro não permite a distinção de diferentes fácies orgânicas.

Foi feita então a seleção de 55 amostras representativas de toda a Bacia do Recôncavo. As razões que melhor representam as diferenças de níveis de evolução térmica para as amostras em estudo são porcentagem de saturados, tricíclicos/hopanos, fitano/ $n-C_{18}$  e pristano/ $n-C_{17}$  (figuras 5.35, 5.36 e 5.37).

A razão tricíclicos/hopanos, obtida pelo fragmentograma  $m/z$  191, representa a relação entre a quantidade de terpanos tricíclicos e quantidade de  $17\alpha(H)$ -hopanos. Esta razão tende a aumentar com o aumento da maturação porque, a elevados níveis de maturação, o querogênio é capaz de liberar mais terpanos tricíclicos do que hopanos (AQUINO NETO *et al.*, 1983).

A figura 5.35 representa a correlação entre a razão tricíclicos/hopanos pela porcentagem de hidrocarbonetos saturados. Pode-se verificar que para um aumento da razão, ocorre também um aumento dos saturados, indicando um aumento da maturação.



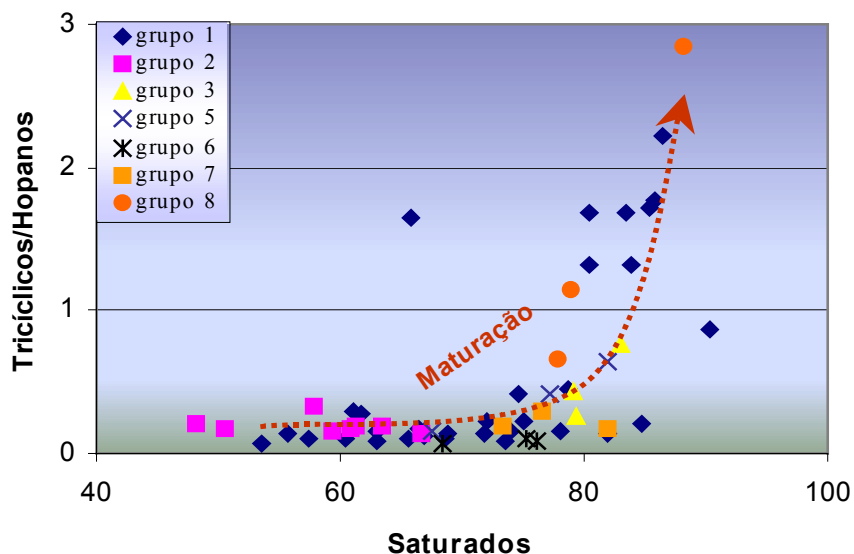


Figura 5.35: Gráfico da porcentagem de saturados *versus* a razão tricíclicos/hopanos das amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.

Através do gráfico, pode-se observar que as amostras de maior maturação são uma parte do grupo 1 e uma amostra do grupo 8, que vem a ser o segundo grupo de maior maturação. O grupo 2 parece ser menos evoluído em relação aos outros. Em relação aos outros grupos, não se observa uma diferença significativa na razão tricíclicos/hopanos.

O gráfico da figura 5.36 apresenta a correlação entre a razão tricíclicos/hopanos com a razão hopanos/esteranos. Esta razão, obtida pelos fragmentogramas  $m/z$  191 (hopanos) e  $m/z$  217 (esteranos), representa a quantidade de  $17\alpha(H)$ -hopanos em relação à quantidade de esteranos regulares. Reflete o aporte de organismos procarióticos (bactérias) contra organismos eucarióticos (algas e plantas superiores) da rocha geradora, e pode ser afetado pelo efeito de maturação.

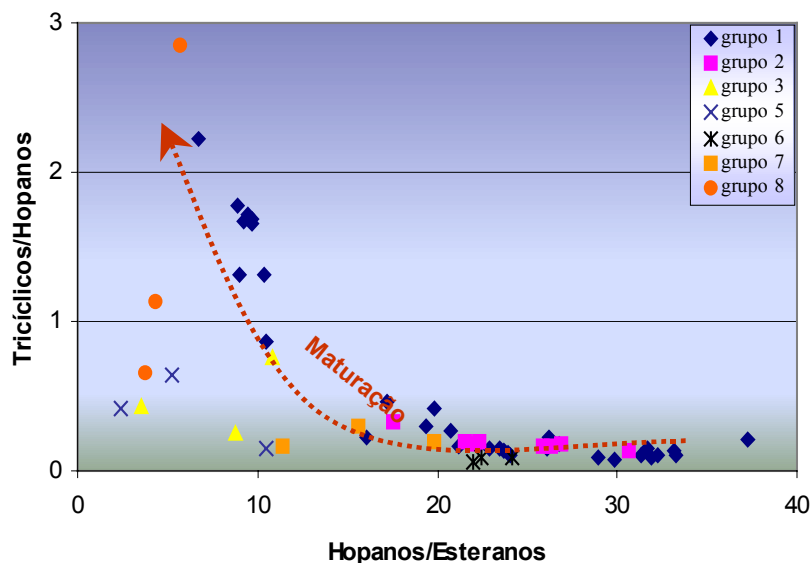


Figura 5.36: Gráfico entre a razão hopanos/esteranos *versus* a razão tricíclicos/hopanos das amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.

A distribuição apresentada no gráfico da figura 5.35 é corroborada pela distribuição do gráfico da figura 5.36, indicando que uma parte do grupo 1 e uma amostra do grupo 9 possuem maior grau de maturação. É interessante notar que a razão hopanos/esteranos tende a diminuir com a maturação, o que seria um reflexo da menor estabilidade térmica dos hopanos em relação aos esteranos.

As razões pristano/ $n$ -C<sub>18</sub> e fitano/ $n$ -C<sub>17</sub> também são representativas para as amostras em estudo. São razões obtidas pelo cromatograma gasoso que decrescem com o aumento da maturação, visto que mais parafinas lineares são geradas com o avanço craqueamento do querogênio (figura 5.37) (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

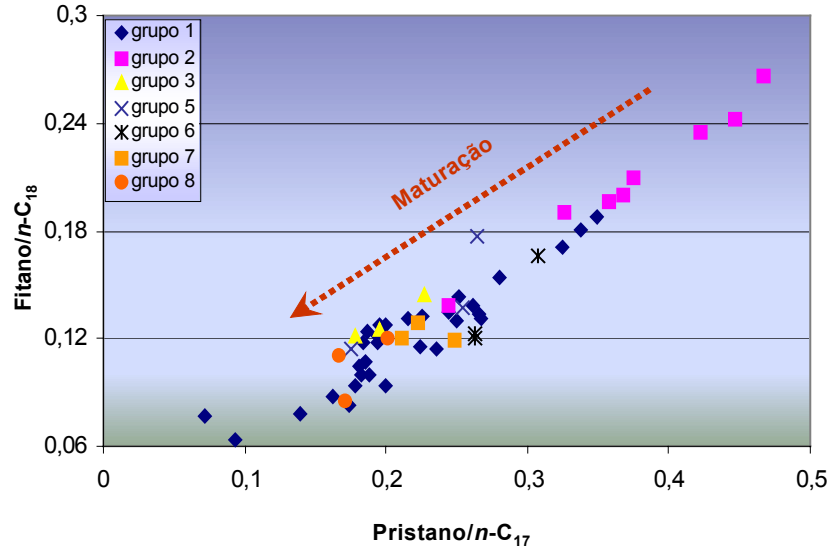


Figura 5.37: Gráfico entre as razões pristano/ $n$ -C<sub>17</sub> versus fitano/ $n$ -C<sub>18</sub> das amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.

Este gráfico também apresenta um grau mais elevado de maturação para uma parte do grupo 1 e indica que o grupo 2 tem o menor grau de maturação.

Com a observação dos gráficos, pode-se perceber que o grupo 1 possui uma parte de suas amostras mais evoluídas. Esse sub-grupo de amostras pertence a um mesmo campo da Bacia do Recôncavo, diferente dos campos das demais amostras do mesmo grupo.

Ao plotar somente as amostras do grupo 1 nos gráficos de razões de Hopanos/Esteranos versus Tricíclicos/Hopanos (figura 5.38) e as de razões de esteranos em C<sub>29</sub> 20S/(20S+20R) versus C<sub>29</sub> αββ/(αββ+ααα) (figura 5.39), pode-se observar a diferença entre os níveis de maturação dentro desse grupo.

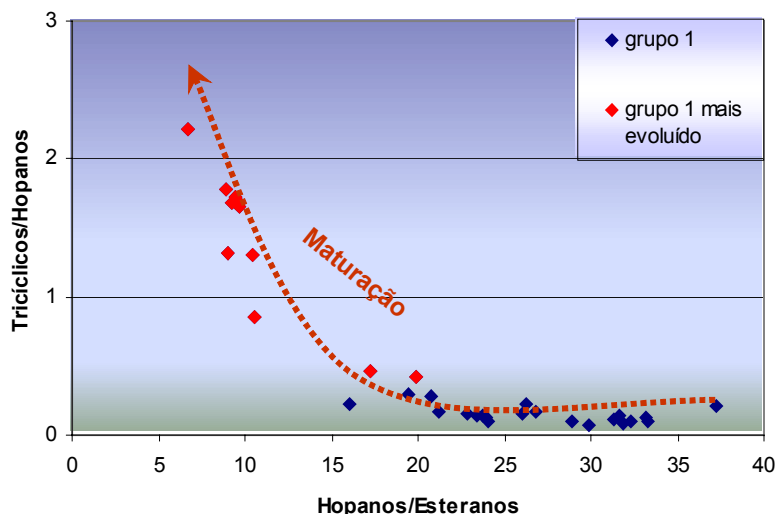


Figura 5.38: Gráfico da razão Hopanos/Esteranos *versus* a razão Tricíclicos/Hopanos das amostras de óleo do grupo 1 da Bacia do Recôncavo.

O gráfico entre o grau API *versus* a razão de esteranos  $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$  também é representativa para maturação (figura 5.39). A razão  $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$  é aumentada pela isomerização nas posições  $C_{14}$  e  $C_{17}$  nos  $C_{29}$  esteranos regulares 20S e 20R, aumentando assim com o aumento da maturação (SEIFERT & MOLDOWAN, 1986). O grau API tende a ser maior para amostras mais maduras. Portanto, para o grupo 1, as amostras mais evoluídas tendem a apresentar os maiores valores tanto de grau API como da razão  $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ .

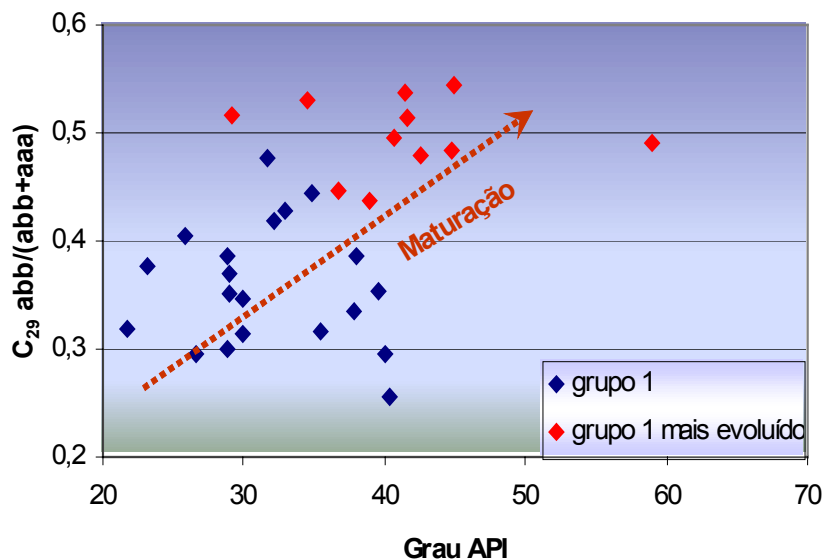


Figura 5.39: Gráfico entre o grau API *versus* a razão de esteranos  $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$  das amostras de óleo do grupo 1 da Bacia do Recôncavo.

## **CAPÍTULO 6: DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE PARÂMETROS FÍSICOS**

### **6.1 Introdução**

As propriedades físicas do petróleo são ditadas pela composição química sendo possível obter a correlação entre essa composição e aquelas propriedades. A composição química, por sua vez, é função do tipo de matéria orgânica da rocha geradora, do grau de evolução térmica da mesma quando foi gerado o petróleo, e das modificações composicionais às quais este último foi submetido durante os processos de expulsão, migração e após acumulação no reservatório. Os constituintes do petróleo condicionam o estado físico e seu comportamento durante o processamento de refino. O petróleo exhibe várias propriedades físicas, e várias relações podem ser feitas entre elas. Considerando propriedades como viscosidade, densidade, ponto de ebulição e cor do petróleo, as mesmas podem variar amplamente (SPEIGHT, 1998).

As propriedades físicas e termodinâmicas e o comportamento de uma mistura de componentes orgânicos formada principalmente por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, dependem principalmente de seus constituintes, das quantidades relativas desses constituintes e das condições termodinâmicas nas quais ela se encontra.

Neste capítulo serão apresentadas algumas propriedades físicas do petróleo e algumas relações entre elas. Será apresentado o comportamento de óleos da Bacia do Recôncavo em relação às propriedades apresentadas, principalmente grau API e viscosidade. Os dados utilizados na confecção dos gráficos encontram-se no ANEXO II.

## 6.2 Densidade

A densidade é utilizada como estimativa bruta da natureza do petróleo e de seus produtos. É definida como a relação entre massa por unidade de volume de material a uma temperatura específica, tendo como unidade  $\text{g/cm}^3$  (que corresponde a aproximadamente  $\text{g/mL}$ ). Existe também a densidade específica, que corresponde à massa de um volume da substância pela massa do mesmo volume de água, e depende de duas temperaturas de medidas da massa de amostra e da água. Embora os dois tipos de densidade sejam muito utilizados, a propriedade mais extensivamente usada é o grau API, que é uma escala arbitrária adotada em 1931 pelo “American Petroleum Institute”, derivada da escala Baumè, representada pela equação:

$$Bé = (140/\rho_{60/60^{\circ}\text{F}}) - 130 \quad (\text{equação 3})$$

A escala Baumè foi substituída pela escala do Instituto Americano do Petróleo, chamada escala API. A relação entre as escalas é dada por:

$$\text{API} = (1,01071 \times Bé) - 0,10714 \quad (\text{equação 4})$$

Relacionando com a densidade, fica equivalente a:

$$\text{API} = (141,5/\rho_{60/60^{\circ}\text{F}}) - 131,5 \quad (\text{equação 1})$$

O grau API do petróleo costuma variar de  $45^0$  para óleos leves até  $10^0$  para óleos asfálticos pesados (DECKER, 1980).

A densidade é influenciada pela composição química do petróleo, mas pode ser difícil estabelecer correlações quantitativas. Entretanto, pode-se observar que um aumento nos compostos aromáticos resulta em um aumento na densidade, enquanto um aumento dos componentes saturados resulta em um decréscimo na densidade. A temperatura também pode influenciar a densidade: com o aumento de temperatura, a densidade tende a decrescer (figura 6.1) (ERIKH *et al.*, 1988; SPEIGHT, 1998).

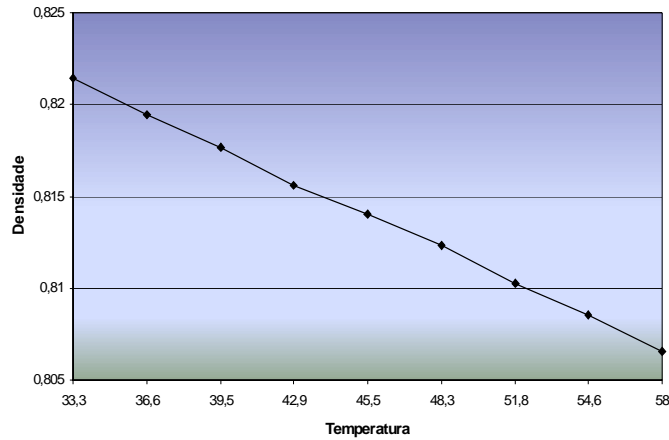


Figura 6.1: Gráfico entre temperatura (em °C) versus densidade (em g/cm³) para amostra de óleo do campo de Rio Pojuca.

Podem ser observados também alguns *trends* entre a densidade e outras propriedades físicas. Por exemplo, existem correlações aproximadas entre a densidade (grau API) e o conteúdo de enxofre, a viscosidade, e porcentagem de resinas + asfaltenos (DECKER, 1980) (figura 6.2).

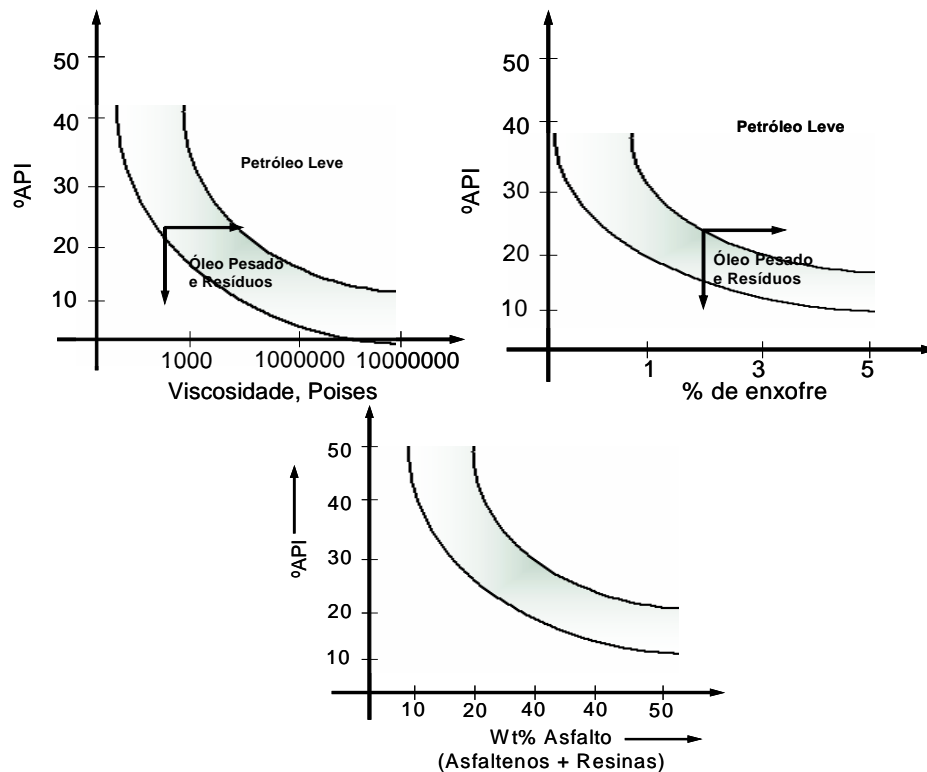


Figura 6.2: Gráficos representando a variação do grau API com a viscosidade (em P), a porcentagem de enxofre e a porcentagem de resinas e asfaltenos (modificado de KINGHORN, 1983).

Na Bacia do Recôncavo, pode-se verificar valores de grau API relativamente altos, pois os óleos da bacia são majoritariamente leves. O comportamento do grau API por toda a extensão da bacia é apresentado no mapa da figura 6.3.

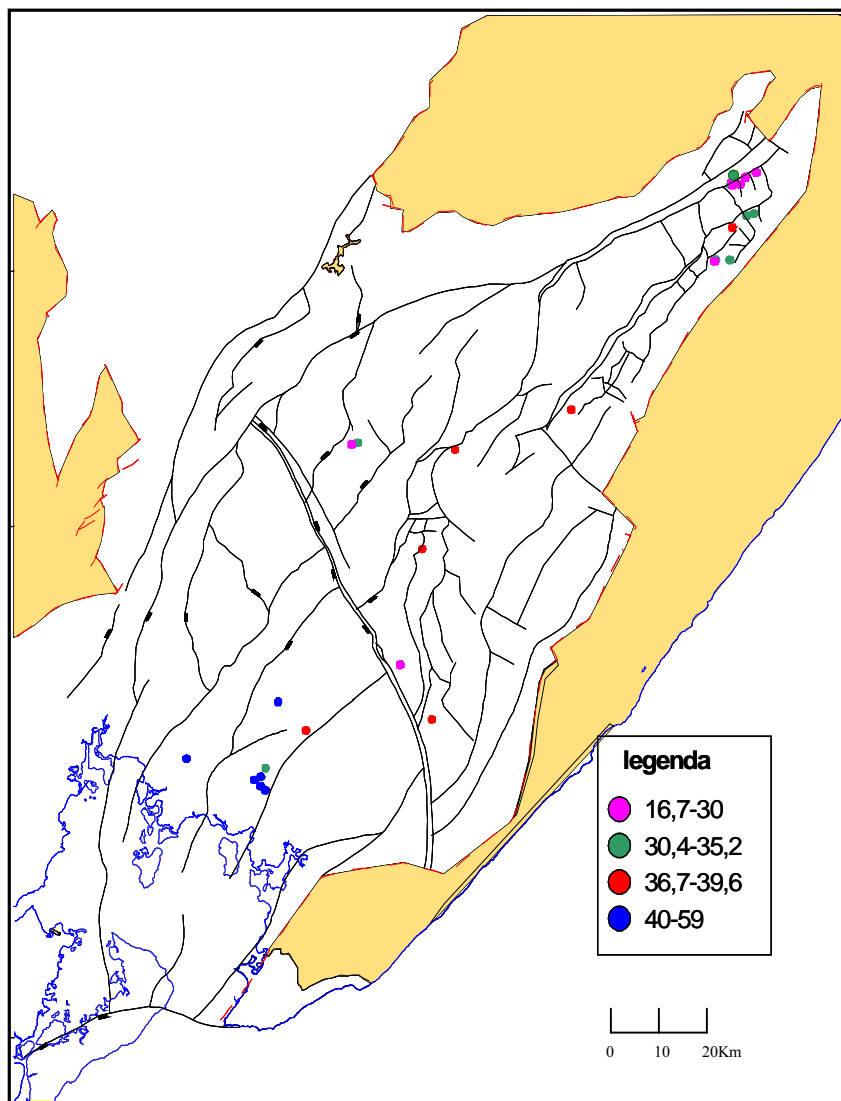


Figura 6.3: Mapa da Bacia do Recôncavo apresentando as variações dos valores de grau API dos óleos.

O grau API apresenta tendência de diminuir para nordeste da bacia e os maiores valores se encontram a sudoeste, o que pode ser explicado pelo fato das principais estruturas de rochas geradoras e seus maiores depocentros se localizarem a sul da bacia (cozinha de geração de maior evolução térmica).



### 6.3 Viscosidade

A viscosidade é a propriedade de um fluido (líquido ou gás) que caracteriza o comportamento do seu fluxo. Pode-se entender por fluxo o processo de deformação contínua que ocorre sob a ação da gravidade ou da aplicação de uma força externa. O conceito de viscosidade abrange a idéia de fricção interna entre as moléculas do fluido (MOORE & DINSDALE, 1962). A viscosidade pode ser definida como a força em dynas requerida para mover um plano de  $1\text{ cm}^2$  de área em uma distância de 1 cm para outro plano de  $1\text{ cm}^2$  de área.

A viscosidade dinâmica pode ser expressa nas unidades Pa.s (que corresponde a  $\text{N.s/m}^2$  ou  $\text{Kg/m.s}$ ), poise (P) ou centipoise (cP). A viscosidade cinemática é a razão entre a viscosidade dinâmica em centipoises e a densidade específica, com unidade stoke ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) ou, mais comumente, centistoke ( $0,01\text{cSt}$ ) (DECKER, 1980). Pode ser apresentada também como  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $\text{m}^2/\text{min}$  ou  $\text{m}^2/\text{h}$ .

Assim como a densidade específica, a viscosidade é influenciada pela abundância de resinas e asfaltenos. Pode também ser influenciada pelo estado físico dos asfaltenos, ou seja, pelo tamanho e estrutura das micelas formadas através da interação das resinas e dos hidrocarbonetos aromáticos.

A natureza ou composição do petróleo pode ser um fator que influencia a viscosidade. Quando exposto ao ar, o óleo pode sofrer oxidação e evaporação dos componentes mais leves. Essa evaporação dos componentes mais voláteis pode causar um aumento na viscosidade do óleo (DECKER, 1980; SETH & TOWLER, 2004).

A viscosidade é uma propriedade que depende da temperatura. Nos líquidos, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, pois sua energia e sua força são aumentadas, superando o atrito interno entre as moléculas (figura 6.4).

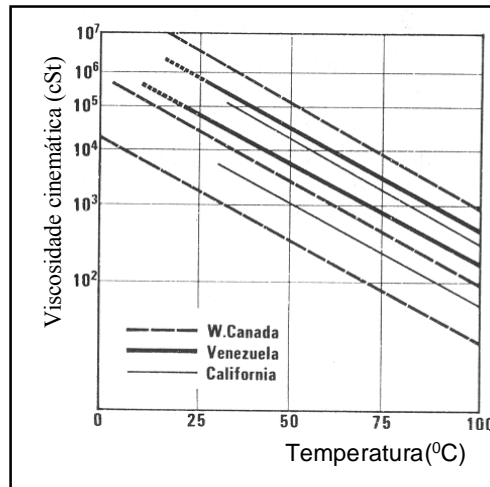


Figura 6.4: Mudanças de viscosidade de alguns óleos pesados em função da temperatura (modificado de TISSOT & WELTE,1984).

A variação da viscosidade em função da temperatura (e pressão) pode ser vista em algumas fórmulas, como por exemplo:

Equação de KANTI *et al.* (1989):

$$\eta(1 \text{ bar}, T) = \eta(1 \text{ bar}, T_0) \exp \left\{ \alpha \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (\text{equação 5})$$

onde  $\eta$  é a viscosidade,  $T$  é temperatura e  $\alpha$  é o parâmetro que determina a variação de viscosidade em função da temperatura.

Equação de TEJA & RICE (1981):

$$\eta(P, T) = \eta_c \frac{\eta_1(P_1, T_1)}{\eta_{c1}} \left( \frac{\eta_2(P_2, T_2) \eta_{c1}}{\eta_1(P_1, T_1) \eta_{c2}} \right) \quad (\text{equação 6})$$

onde  $\eta$  é a viscosidade,  $T$  é temperatura e  $P$  é a pressão.

Equação de Andrade:

$$\eta(T) = \alpha \exp \left\{ \beta \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (\text{equação 7})$$

onde  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $T_0$  são parâmetros ajustáveis e  $T$  é a temperatura.

A dependência da viscosidade em relação a pressão é menos sensível. A princípio, a viscosidade de todas as substâncias é independente da pressão, exceto no caso de pressão muito alta, onde o fluxo deixa de ser lamelar e passa a ser turbulento.

A Bacia do Recôncavo apresenta óleos com viscosidades relativamente baixas, mas variáveis. Na extensão da bacia, ao contrário do grau API, a viscosidade tende a diminuir para sudoeste da bacia. A tendência dos óleos nestes campos realmente é de possuir menor viscosidade, por estarem mais próximos à cozinha de geração de maior maturação (figura 6.5).

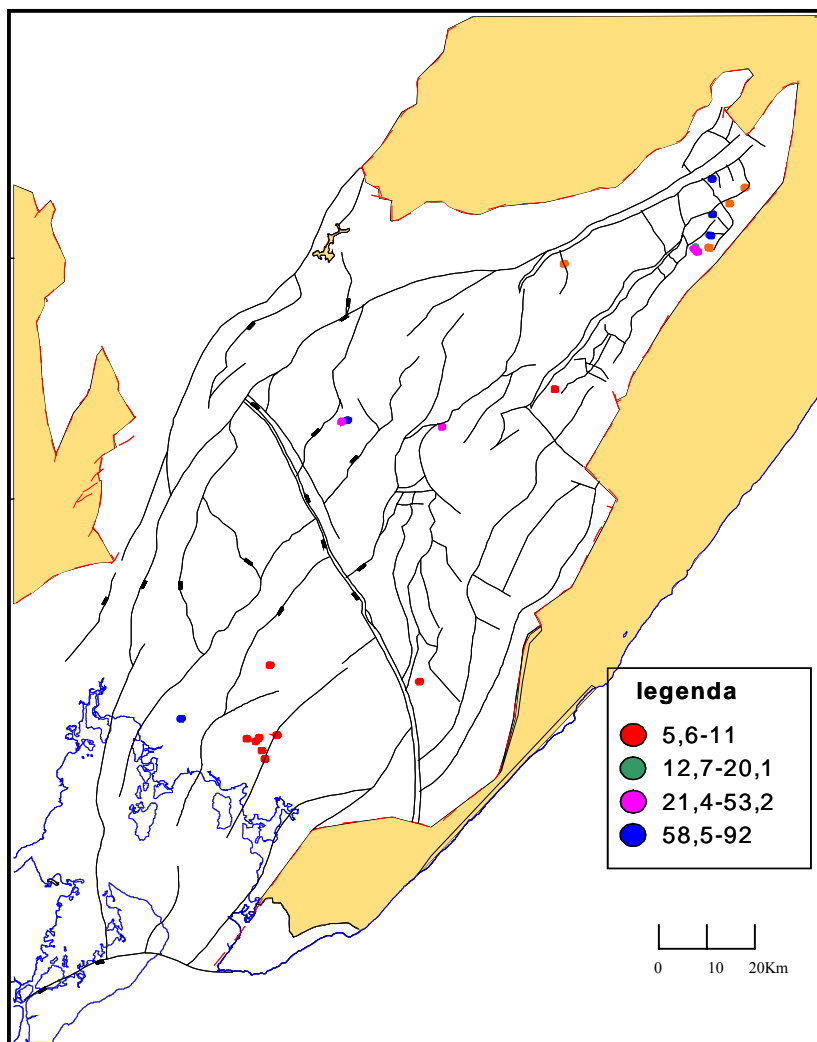


Figura 6.5: Mapa da Bacia do Recôncavo apresentando as variações dos valores de viscosidade dos óleos a 48,8°C (em cP).

#### 6.4 Teor de parafinas

Parafinas do tipo ceras consistem principalmente de cadeias hidrocarbônicas com 80-90% de conteúdo de parafinas normais, e englobam o balanço de isoparafinas e cicloparafinas. As cadeias carbônicas estão na faixa de C<sub>15</sub> a C<sub>75+</sub>. No petróleo, são acompanhadas por compostos de mesmo peso molecular, diferindo na estrutura (cadeias lineares, naftênicas ou anéis aromáticos). Essa mistura de moléculas pode influenciar as propriedades físicas e o comportamento dos cristais de parafinas normais do óleo (CRUSE & STEVENS, 1960).

A concentração de compostos de ceras no óleo pode aumentar com o tempo, fato que pode ser refletido na viscosidade do óleo. Quando exposto ao ar, o óleo está submetido a processos de evaporação dos componentes mais leves e oxidação. A evaporação dos componentes mais leves do óleo pode causar um aumento na viscosidade (SETH & TOWLER, 2004).

Podem ser observados diferentes teores de parafinas do tipo ceras na fração C<sub>20+</sub> para os diferentes tipos de óleos. Alguns exemplos são apresentados na tabela 6.1.

<b>Localização dos óleos</b>	<b>Idade</b>	<b>% parafinas tipo cera</b>	<b>Origem da matéria orgânica</b>
Bacia de Uinta, campo Duchesne	Terciário	53,1	Lacustre de água doce
Bacia de Campos	Cretáceo	41,8	Lacustre salina
Bacia Tempoku, campo Koitoi	Mioceno	15,1	Terrígena
Green Canyon, Golfo do México	Cretáceo-Jurássico	4,4	Marinha

Tabela 6.1: Exemplos de valores do teor de parafinas do tipo cera para diferentes óleos, encontrados em diversas bacias (retirado de HSIEH & PHILP, 2001).

## 6.5 Ponto de fluidez

É a menor temperatura na qual o óleo flui quando sujeito a resfriamento. Pode ser determinado pelo aquecimento do óleo em um tubo para dissolver todo o conteúdo de ceras, seguido por um resfriamento gradual. A temperatura em que o óleo não flui mais quando o tubo está na posição horizontal é o ponto de fluidez. Assim, um óleo com maior conteúdo de ceras apresenta um maior ponto de fluidez, pois torna-se necessária uma temperatura mais elevada para dissolver todo esse conteúdo.

Em óleos parafínicos, o valor do ponto de fluidez pode ser aumentado pela presença de hidrocarbonetos de cadeia linear longa acompanhados por uma diminuição relativa de hidrocarbonetos de cadeia ramificada, cíclica e de substâncias asfálticas (HUNT, 1996). Pontos de fluidez acima de 40<sup>0</sup>C são comuns para óleos com elevado teor de parafinas do tipo cera (NORTH, 1985).

O ponto de fluidez pode ser utilizado como indicativo para a distribuição de parafinas do tipo cera, pois quando um óleo apresenta um alto ponto de fluidez, sua tendência é possuir um alto conteúdo de ceras. Entretanto, um alto ponto de fluidez também pode ser apresentado por um óleo pesado e muito viscoso, relativamente com baixo teor de ceras, mas com teor de asfaltenos elevado (HEDBERG, 1968).

## **6.6 Resinas, asfaltenos e teor de enxofre**

Resinas e asfaltenos são indicadores importantes da origem da matéria orgânica sedimentar na rocha e também de sua evolução termal. São intermediários (mas não obrigatoriamente) das reações que ocorrem desde o querogênio até a formação de hidrocarbonetos, apesar de os hidrocarbonetos poderem ser produzidos diretamente do querogênio, sem intermediários (PELET *et al.*, 1986). Podem aparecer em uma faixa de 0 a 40% em óleos não degradados, dependendo da origem e da maturação do óleo. Geralmente, os altos valores estão presentes em óleos imaturos de menor profundidade, decrescendo com o aumento da profundidade (TISSOT & WELTE, 1984). As resinas e asfaltenos são as substâncias heteroatômicas de maior peso molecular encontradas no petróleo, contendo simultaneamente carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e freqüentemente nitrogênio e metais.

Uma molécula de asfaltano (figura 6.6) consiste de 10 a 20 anéis naftênicos e aromáticos condensados, incluindo longas cadeias normais de parafinas e com a presença de heteroátomos. De óleos leves até pesados, as partículas de asfaltenos aumentam em tamanho, com correspondente aumento no peso molecular. A variação do peso molecular é causada pela variação na dispersão e agrupamento das partículas de asfaltenos e micelas no óleo.

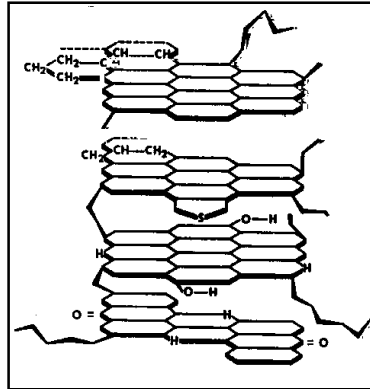


Figura 6.6: Molécula de asfaleno (modificado de SPEIGHT, 1998).

Nos óleos, os asfaltenos tendem a ser dispersos pelas resinas (figura 6.7) (PFEIFFER & SAAL, 1940; SPEIGHT & MOSCHOPEDIS, 1979). Estas interações são constituídas por ligações de hidrogênio, que predominam sobre as interações entre os asfaltenos, mantendo estas partículas em suspensão.

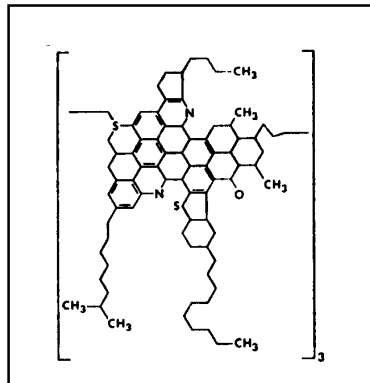


Figura 6.7: Molécula de resina (modificado de SPEIGHT, 1998).

O tipo de estrutura formada é micelar (PFEIFFER & SAAL, 1940; TISSOT & WELTE, 1984), onde o núcleo da micela é formado por uma ou mais moléculas de asfaltenos, que são circundados por resinas. As resinas, por sua vez, são circundadas por hidrocarbonetos aromáticos. O tamanho das micelas formadas no óleo cru (ou nos óleos pesados) exerce um papel importante na viscosidade. Quando o óleo contém uma quantidade suficiente de resinas e hidrocarbonetos aromáticos, os asfaltenos ficam completamente dispersos (figura 6.8 (a)). Na falta destas moléculas, pode ocorrer a interação entre os asfaltenos, resultando

na formação de agregados grandes (figura 6.8 (b)). Essa situação poderia resultar em uma alta viscosidade, eventualmente até em uma estrutura do tipo gel (TISSOT & WELTE,1984).

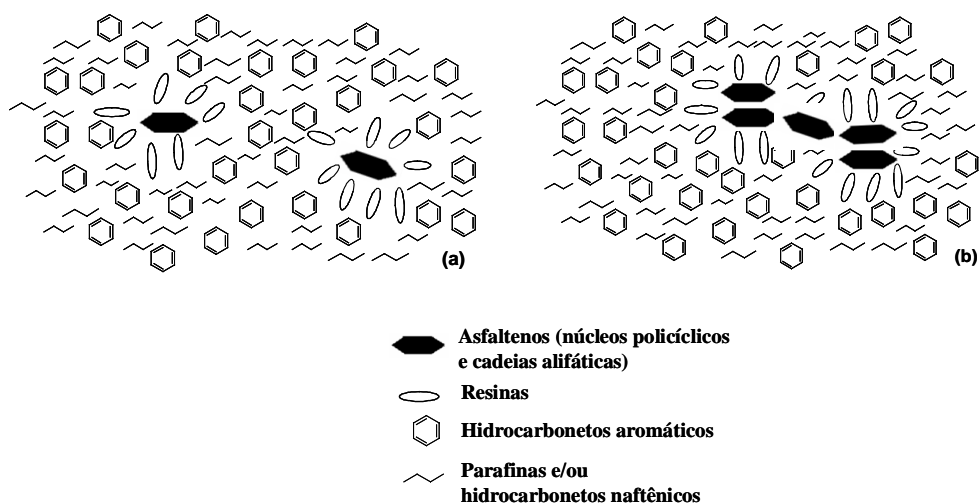


Figura 6.8: Possíveis estruturas micelares das resinas e asfaltenos no óleo (adaptado de TISSOT & WELTE, 1984). (a) Asfaltenos completamente dispersos em uma quantidade suficiente de resinas e hidrocarbonetos aromáticos. (b) Associações asfalteno-asfalteno, em óleos que possuem insuficiência de resinas e hidrocarbonetos aromáticos quando comparados aos asfaltenos.

O teor de enxofre nos óleos pode variar de 0,1 a 14%, encontrado geralmente entre 0,1 e 3%. Dificilmente essa porcentagem passa de 3% (TISSOT & WELTE, 1984). Geralmente, os óleos mais pesados (grau API<25<sup>0</sup>) são os mais ricos em compostos sulfurados (figura 6.2). A proporção de enxofre varia em função da maturação, da alteração e da origem do petróleo.

O enxofre é mais abundante em óleos provenientes de seqüências carbonáticas do que em óleos de seqüências clásticas. Os óleos produzidos a partir de seqüências clásticas incluem os óleos derivados de matéria orgânica não marinha, onde o conteúdo de enxofre é baixo (TISSOT & WELTE, 1984). Por outro lado, óleos biodegradados possuem teores de enxofre mais elevados que seus óleos originais.



## 6.7 Óleos com elevado teor de parafinas do tipo cera

Os primeiros trabalhos referentes ao conteúdo de parafinas do tipo cera em óleos afirmavam que os maiores teores deste tipo de parafinas eram característicos de óleos gerados em ambientes não marinhos. Estes óleos provavelmente seriam derivados de matéria orgânica continental muito retrabalhada por microorganismos. Essa situação pode ocorrer em sistemas parálicos (sistemas litorâneos continentais ou deltaicos, com incursões marinhas intercaladas) rasos ou bacias lacustres, onde os sedimentos são periodicamente expostos à degradação sub-aérea e inundações (TISSOT & WELTE, 1984). Nem todos os óleos originados em ambientes de água doce a salobra possuem elevado teor de ceras, mas a grande maioria sim. Existem óleos com elevado conteúdo de ceras gerados em seqüências alternadas de água doce a salobra e sedimentos marinhos, ou em seqüências que não sejam de origem completamente marinha. Mas a relação fundamental não depende da salinidade, e sim do fato de seqüências geradoras em água doce a salobra serem mais comumente ricas em matéria orgânica terrígena do que depósitos marinhos (HEDBERG, 1968). Os principais componentes preservados durante o aporte orgânico terrestre são *n*-alcanos de cadeias longas, ésteres graxos de plantas superiores, e ácidos húmicos de solos (parte relativamente inerte do querogênio). Em planícies continentais com sedimentação não marinha e *rift-valleys*, durante o primeiro estágio de abertura oceânica, ocupado por pântanos intermitentes, lagos ou mares estreitos circundados por extremidades continentais, recebendo aporte de matéria orgânica terrestre, pode também ser encontrado um alto teor de parafinas do tipo cera. Esse tipo de sedimentação ocorreu durante o Mesozóico e Cretáceo inferior, na área do Atlântico sul, sendo responsável por óleos com elevado teor de ceras do Brasil, sul da Argentina, entre outros (TISSOT & WELTE, 1984). A ocorrência de óleos com alto teor de ceras nos continentes (teores acima de 30%), em rochas de várias idades, profundidades, várias histórias de temperatura e pressão, sugere que este conteúdo está relacionado basicamente às condições de origem do óleo, preferivelmente do que a efeitos de alteração secundária. Ainda assim, existe a probabilidade de o conteúdo de ceras ser influenciado pelo processo de migração ou pelo gradiente termal (HEDBERG, 1968). HEDBERG (*op. cit.*) apresenta 40 seqüências geradoras no mundo que apresentam algumas características em comum: a maioria é de litologia argila-arenito; todas parecem ter sido formadas em ambientes não-marinhos; a maioria contém camadas de carvão, folhelhos

oleíferos ou outros sedimentos carbonáticos; a faixa estratigráfica é do Devoniano ao Plioceno; os depósitos são continentais, em geral, as seqüências com alto conteúdo de ceras apresentam baixos teores de enxofre com mais freqüência do que altos teores. Sendo assim, a conclusão foi que as evidências de um alto conteúdo de ceras em óleos são condicionados pelo tipo de matéria orgânica que predomina em depósitos de ambientes de água doce, água salobra e marinhos próximos à costa, o que é menos comum em depósitos do marinho aberto.

Porém, existem sugestões de que os óleos com alto teor de ceras também podem ser derivados de ambientes marinhos. Um trabalho realizado por HSIEH & PHILP (2001) mostrou que as ceras (material mais pesado) não estão restritas aos óleos originados de um tipo de ambiente ou material gerador, mas podem sim ser encontradas em óleos cujas rochas geradoras foram depositadas em uma variedade de ambientes, contendo material derivado de matéria orgânica marinha, lacustre ou terrígena (figura 6.9).

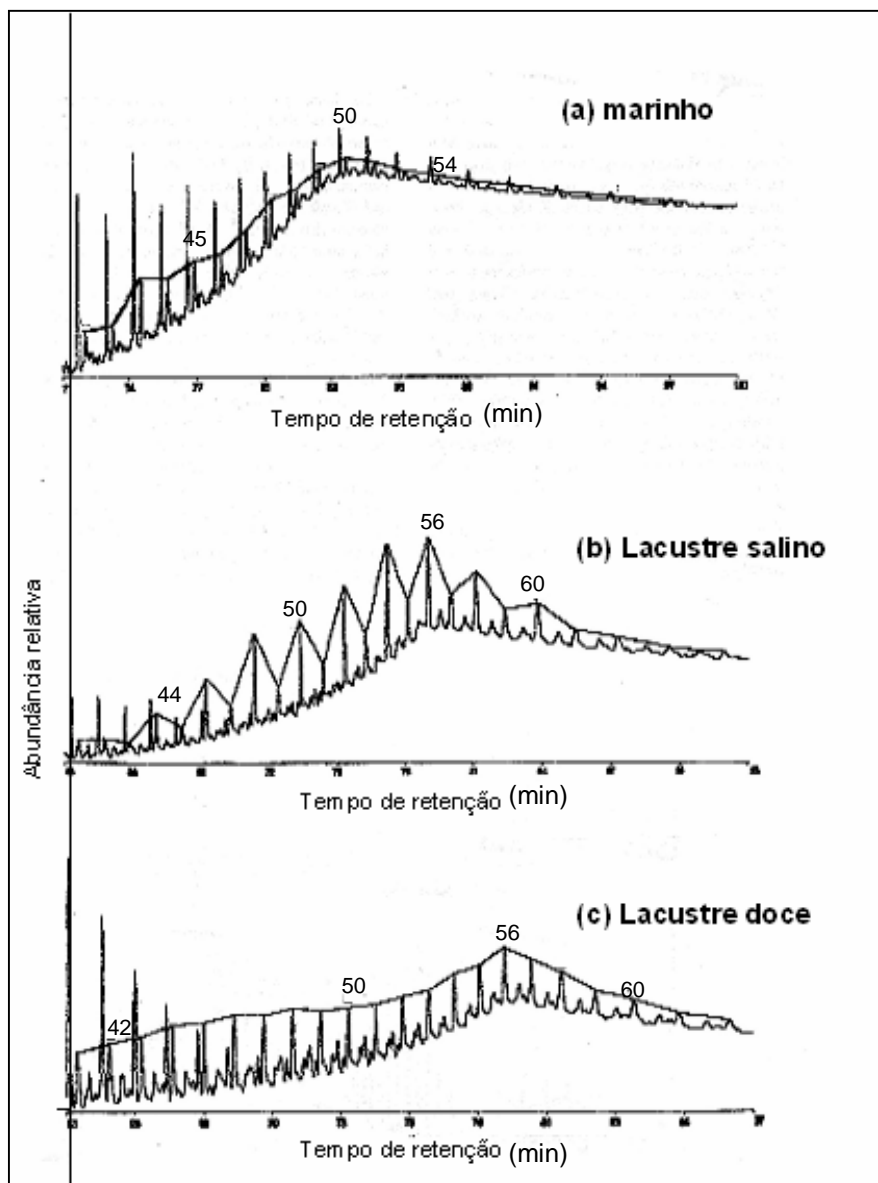


Figura 6.9: Cromatograma gasoso de alta temperatura para amostras de óleos provenientes de ambientes marinho (a), lacustre salobro (b) e lacustre doce (c) (modificado de HSIEH & PHILP, 2001).

Os hidrocarbonetos de elevado peso molecular podem ser provenientes de restos de organismos vivos, como ceras cuticulares, algas verdes ou azuis ou bactérias associadas a ambientes hipersalinos, ambientes carbonáticos, ácidos ou éteres graxos (HSIEH & PHILP, 2001, GELIN *et al.*, 1999). Existem ainda outros trabalhos que sugerem diferentes precursores para os hidrocarbonetos de elevado peso molecular: KENIG *et al.*, 1995;

NELSON & BLOMQUIST, 1995; DEL RIO & PHILP, 1992; BIANCHI, 1995; KILLOPS *et al.*, 2000.

De acordo com NORTH (1985), óleos com elevado conteúdo de ceras incluem os da Bacia de Uinta, nos Estados Unidos, os do *trend* Anaco, na Venezuela, os da Bacia Mendoza, na Argentina, vários óleos de campos na Escócia, Mar Cáspio, Sudão, Ásia, Austrália e a Bacia do Recôncavo, no Brasil.

### 6.8 Relação entre as propriedades físicas de óleos da Bacia do Recôncavo

As propriedades físicas dos óleos podem ser relacionadas entre si. Os dados referentes aos gráficos encontram-se no ANEXO II. A viscosidade pode ser relacionada, por exemplo, à densidade (grau API) ou ao conteúdo de parafinas. Os pontos de fluidez podem permitir a estimativa da quantidade de parafinas do tipo cera de um óleo.

A densidade e a viscosidade do óleo dependem da composição química e, principalmente, dos constituintes pesados do petróleo, resinas e asfaltenos, que explicam a existência de uma correlação entre as duas variáveis (figura 6.10).

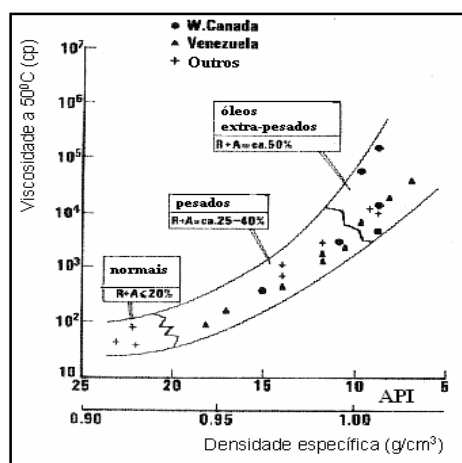


Figura 6.10: Relação entre densidade específica (ou grau API) e viscosidade de alguns óleos pesados; R+A significa resinas + asfaltenos (modificado de TISSOT & WELTE, 1984).

A abundância das resinas e dos asfaltenos também está relacionada ao conteúdo de enxofre. A explicação para esta relação pode ser encontrada na origem do enxofre, e pelo modo de

solubilização dos asfaltenos no óleo cru pelas resinas e pelos aromáticos (figura 6.7). O enxofre pode ser derivado de aminoácidos da matéria orgânica presente nos sedimentos. Entretanto, o enxofre em óleos e betumes é originado de reações diagenéticas entre a matéria orgânica depositada e espécies  $S^{2-}$  (sulfetos) aquosas (como por exemplo  $H_2S$ ). Estes sulfetos são produzidos pelas bactérias sulfato-redutoras, que reduzem o sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) a sulfeto (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Como citado no item 6.1, existem correlações aproximadas entre o grau API, a porcentagem de enxofre e porcentagem de resinas + asfaltenos. As figuras 6.11 e 6.12 representam essas correlações para amostras do campo de Candeias.

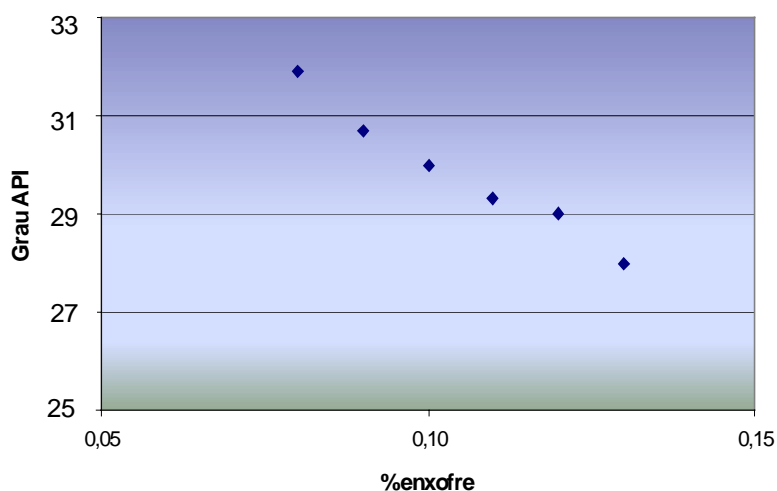


Figura 6.11: Gráfico entre os valores de porcentagem de enxofre *versus* grau API para amostras de óleos pertencentes ao campo Candeias.

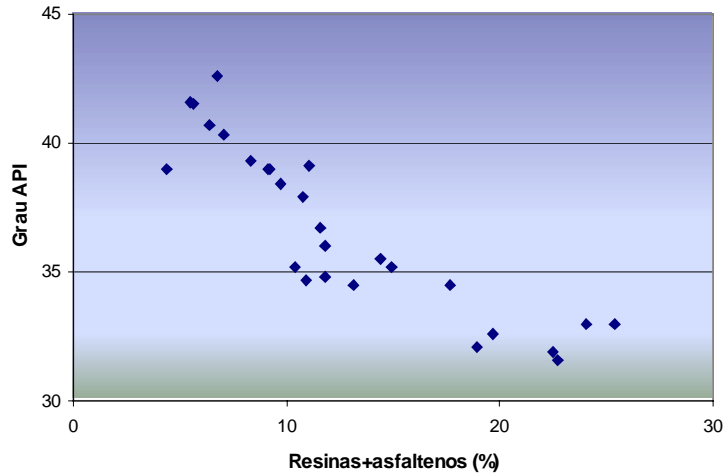


Figura 6.12: Gráfico entre os valores de porcentagem de resinas + asfaltenos *versus* grau API para amostras de óleo pertencentes a diferentes campos da Bacia do Recôncavo.

Observa-se que tanto para um aumento da porcentagem de enxofre como de resinas + asfaltenos, ocorre um decréscimo do grau API, indicando que a maior presença de constituintes pesados faz com que o óleo seja mais denso.

Em relação aos pontos de fluidez para os óleos da Bacia do Recôncavo em estudo, pode-se observar que seu valor decresce com o aumento do grau API, como no exemplo das amostras do campo de Candeias (figura 6.13), pois as amostras de maior grau API são as amostras mais leves, que tendem a parar de fluir em temperaturas mais baixas do que os óleos mais pesados.

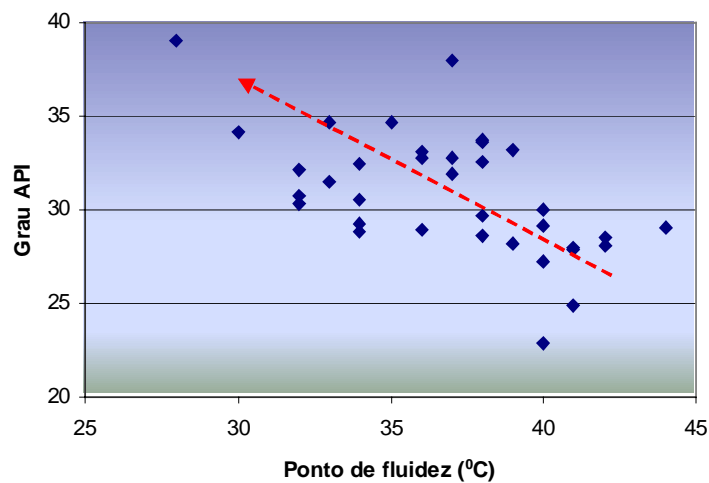


Figura 6.13: Gráfico entre os valores de ponto de fluidez *versus* grau API para amostras de óleo pertencentes ao campo de Candeias.

O ponto de fluidez também pode ser um indicador de viscosidade. Pontos de fluidez acima de 40<sup>0</sup>C são comuns entre óleos com elevado conteúdo de parafinas do tipo cera, que tendem a possuir maiores valores de viscosidade. Se o caminho de migração permitir que os óleos ascendam pelas trapas, suas temperaturas são diminuídas e as ceras cristalizadas, resultando em um resíduo formado por parafinas de alto peso molecular, tornando esses óleos remanescentes mais leves (NORTH, 1985).

Em relação à porcentagem de parafinas pesadas (fração C<sub>20+</sub>), os parâmetros apresentados anteriormente (viscosidade, grau API e ponto de fluidez) tendem a apresentar um comportamento diferente do comportamento em relação ao grau API. No gráfico entre porcentagem de parafinas pesadas (fração C<sub>20+</sub>) *versus* viscosidades dinâmicas, plotado com amostras do campo de Rio Pojuca, pode ser observado que com o aumento da porcentagem de parafinas pesadas, a viscosidade também aumenta (figura 6.14).

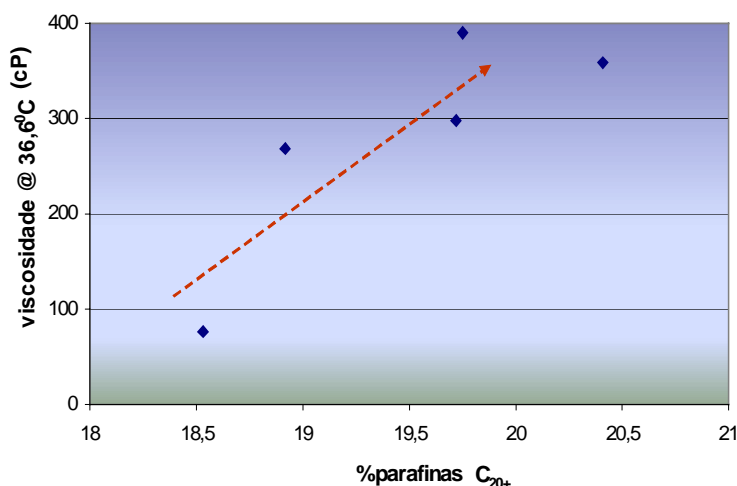


Figura 6.14: Gráfico entre porcentagem de parafinas pesadas (na fração C<sub>20+</sub>) *versus* viscosidades dinâmicas a 36,6<sup>0</sup>C para amostras de óleo pertencentes ao campo de Rio Pojuca.

Sendo assim, óleos mais viscosos tendem a ter maior porcentagem de parafinas pesadas. Analogamente, o grau API tende a decrescer com o aumento da porcentagem de parafinas pesadas (figura 6.15), apesar da ampla dispersão dos pontos e a baixa correlação destas variáveis.

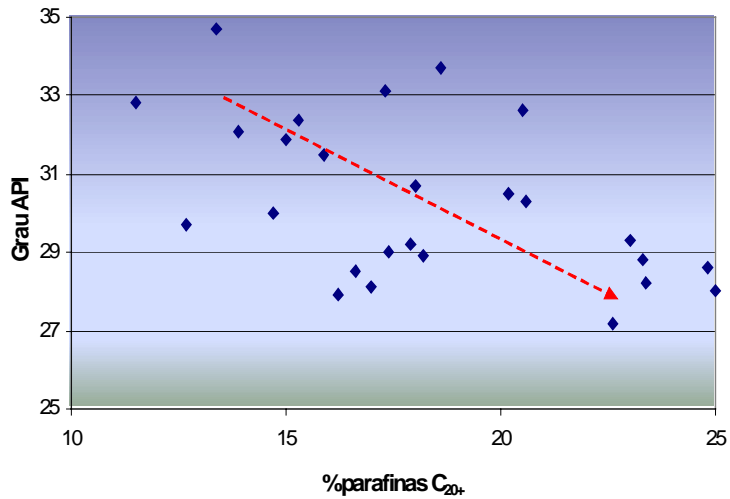


Figura 6.15: Gráfico entre porcentagem de parafinas pesadas (na fração C<sub>20+</sub>) *versus* grau API para amostras de óleo pertencentes ao campo de Candeias.

Espera-se que o comportamento da porcentagem de parafinas pesadas em relação a outras variáveis físicas seja similar ao de viscosidade. O aumento de viscosidade pode ser associado a um aumento nos valores dos pontos de fluidez e, portanto, para um gráfico entre o ponto de fluidez *versus* a porcentagem de parafinas pesadas, espera-se que com um aumento da porcentagem de parafinas, os valores dos pontos de fluidez também sejam aumentados (figura 6.16).

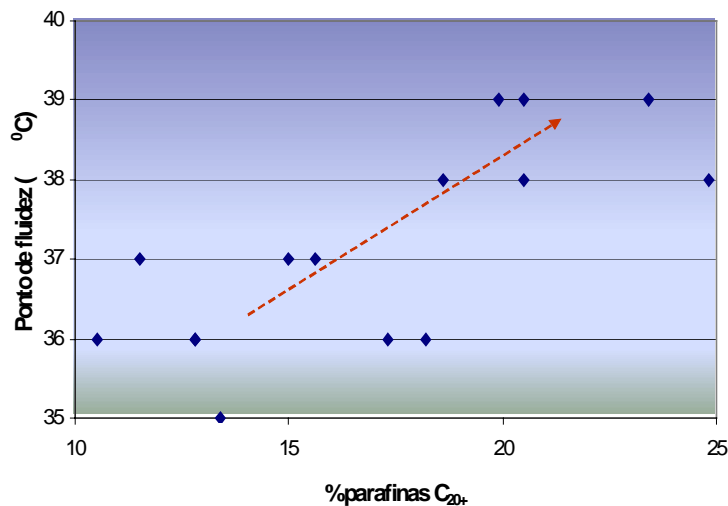


Figura 6.16: Gráfico entre porcentagem de parafinas pesadas (na fração C<sub>20+</sub>) *versus* ponto de fluidez para amostras de óleo de diversos campos da Bacia do Recôncavo.



## 6.9 Resultados para as amostras de óleo em estudo da Bacia do Recôncavo

Os dados de viscosidade para as amostras em estudo foram obtidos nas unidades centipoise e Saybolt Universal para três valores de temperatura diferentes em °C ou °F (no óleo morto, ou seja, em condições de superfície) para 32 amostras de óleo da Bacia do Recôncavo, apresentados na tabela 6.2:

Amostras	T1	V1	T2	V2	T3	V3
3MM	31,3 <sup>0</sup> C	53,1cP	36,3 <sup>0</sup> C	26,6cP	40,5 <sup>0</sup> C	16,5cP
4C2	37,7 <sup>0</sup> C	15,2cP	48,8 <sup>0</sup> C	6,7cP	62,7 <sup>0</sup> C	3,1cP
7C4	37,7 <sup>0</sup> C	23,2cP	48,8 <sup>0</sup> C	7,2cP	62,7 <sup>0</sup> C	3,6cP
7C1	37,7 <sup>0</sup> C	23,2cP	48,8 <sup>0</sup> C	7,2cP	62,7 <sup>0</sup> C	3,6cP
7C3	48,8 <sup>0</sup> C	7,5cP	54,4 <sup>0</sup> C	6,6cP	62,7 <sup>0</sup> C	5,3cP
7C2	37,7 <sup>0</sup> C	14,3cP	48,8 <sup>0</sup> C	7,6cP	62,7 <sup>0</sup> C	4,6cP
7RU	37,7 <sup>0</sup> C	19,9cP	48,8 <sup>0</sup> C	7,7cP	62,7 <sup>0</sup> C	3,7cP
7C6	37,7 <sup>0</sup> C	16,2cP	48,8 <sup>0</sup> C	8,1cP	62,7 <sup>0</sup> C	3,8cP
7J	37,0 <sup>0</sup> C	14,3cP	40,0 <sup>0</sup> C	12,5cP	44,0 <sup>0</sup> C	10,5cP
7FL	34,0 <sup>0</sup> C	60,7cP	39,0 <sup>0</sup> C	29,0cP	44,0 <sup>0</sup> C	16,4cP
3N	38,5 <sup>0</sup> C	16,1cP	42,0 <sup>0</sup> C	14,2cP	47,0 <sup>0</sup> C	11,7cP
7C5	48,8 <sup>0</sup> C	12,7cP	62,7 <sup>0</sup> C	8,1cP	79,4 <sup>0</sup> C	5,9cP
1RU	48,8 <sup>0</sup> C	12,7cP	62,7 <sup>0</sup> C	8,5cP	79,4 <sup>0</sup> C	6,1cP
7FL13	42,2 <sup>0</sup> C	19,0cP	48,8 <sup>0</sup> C	12,8cP	62,7 <sup>0</sup> C	8,4cP
3R	48,8 <sup>0</sup> C	13,5cP	62,7 <sup>0</sup> C	7,9cP	79,4 <sup>0</sup> C	5,5cP
3RU	48,8 <sup>0</sup> C	14,6cP	62,7 <sup>0</sup> C	8,5cP	79,4 <sup>0</sup> C	6,1cP
7RO	48,8 <sup>0</sup> C	14,8cP	62,7 <sup>0</sup> C	8,9cP	79,4 <sup>0</sup> C	6,1cP
4F	39,0 <sup>0</sup> C	51,0cP	44,0 <sup>0</sup> C	24,3cP	50,0 <sup>0</sup> C	13,4cP
7FZ1	48,8 <sup>0</sup> C	14,8cP	62,7 <sup>0</sup> C	8,9cP	79,4 <sup>0</sup> C	6,6cP
7FZ2	36,6 <sup>0</sup> C	27,0cP	50,0 <sup>0</sup> C	21,8cP	56,0 <sup>0</sup> C	15,4cP
7FZ3	34,4 <sup>0</sup> C	74,6cP	42,2 <sup>0</sup> C	29,1cP	50,5 <sup>0</sup> C	20,8cP
7M	36,6 <sup>0</sup> C	55,9cP	47,2 <sup>0</sup> C	21,7cP	53,3 <sup>0</sup> C	16,5cP
7FE2	46,0 <sup>0</sup> C	27,0cP	50,0 <sup>0</sup> C	21,8cP	56,0 <sup>0</sup> C	15,4cP
7FE1	46,1 <sup>0</sup> C	27,6cP	50,5 <sup>0</sup> C	21,0cP	56,1 <sup>0</sup> C	15,2cP
7FZ4	48,8 <sup>0</sup> C	25,1cP	62,7 <sup>0</sup> C	11,0cP	79,4 <sup>0</sup> C	5,9cP
1FL2	42,2 <sup>0</sup> C	35,5cP	48,8 <sup>0</sup> C	26,6cP	62,7 <sup>0</sup> C	14,4cP
4C1	94,0 <sup>0</sup> F	50,4SU	108,0 <sup>0</sup> F	45,4SU	120,0 <sup>0</sup> F	41,2SU
1B1	54,4 <sup>0</sup> C	62,0SU	62,8 <sup>0</sup> C	52,0SU	79,4 <sup>0</sup> C	41,0SU
7RV	120,0 <sup>0</sup> F	72,5SU	145,0 <sup>0</sup> F	44,3SU	175,0 <sup>0</sup> F	35,0SU
1FL1	42,2 <sup>0</sup> C	107,5cP	48,8 <sup>0</sup> C	61,2cP	62,7 <sup>0</sup> C	25,6cP
1S	100,0 <sup>0</sup> F	133,5SU	120,0 <sup>0</sup> F	76,8SU	145,0 <sup>0</sup> F	52,6SU
7FE3	62,8 <sup>0</sup> C	80,2SU	79,4 <sup>0</sup> C	54,0SU	98,9 <sup>0</sup> C	44,8SU
3FZ	48,9 <sup>0</sup> C	111,0SU	62,8 <sup>0</sup> C	77,0SU	79,4 <sup>0</sup> C	60,0SU

Tabela 6.2: Resultados de viscosidades dinâmicas e cinemáticas em três temperaturas diferentes para as amostras de óleo da Bacia do Recôncavo (T = temperatura e V = viscosidade).

Os valores de temperatura foram todos uniformizados para  $^{\circ}\text{C}$ , através da fórmula:

$$T_C/5=(T_F - 32)/9 \text{ (equação 8)}$$

Os valores de viscosidade foram uniformizados para cP. A unidade SSU (segundos Saybolt universal) é representativa de viscosidade cinemática, enquanto cP é para viscosidade dinâmica. Sendo assim, a fórmula utilizada foi

$$\mu = \nu \cdot \rho \cdot 10^{-3} \text{ (equação 9)}$$

onde  $\mu$  é a viscosidade dinâmica (em mPas = cP),  $\nu$  é a viscosidade cinemática (em  $\text{mm}^2/\text{s}$  = SSU) e  $\rho$  é a densidade específica (em  $\text{Kg}/\text{m}^3$ ). Pelo fato da densidade ser obtida a  $15,6^{\circ}\text{C}$ , a conversão de viscosidade cinemática para dinâmica passou por uma etapa onde foram calculadas densidades para diferentes temperaturas. Através de dados conhecidos de óleos do campo de Rio Pojuca, foram obtidas as retas dos gráficos de temperatura *versus* densidade, onde foi feita a interpolação para obtenção da equação da reta dos óleos para os quais que se desejava calcular as novas densidades (figura 6.17).

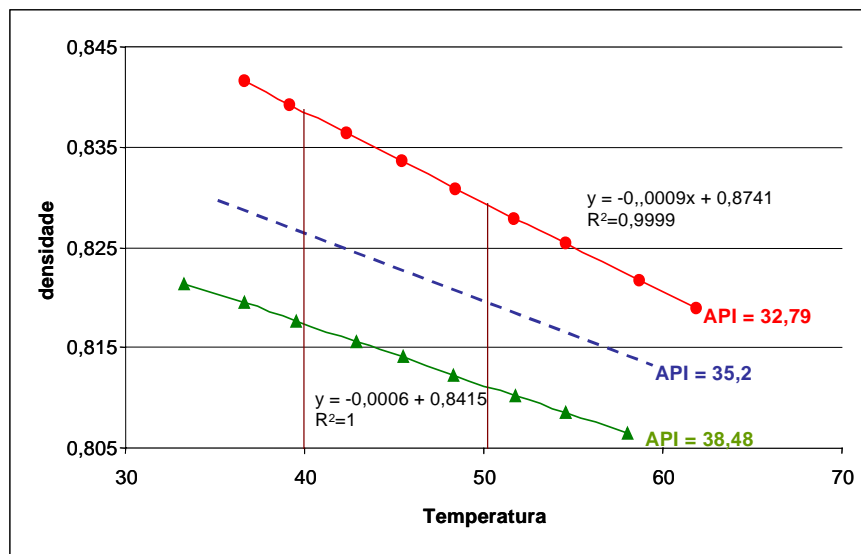


Figura 6.17: Gráfico entre temperatura *versus* densidade para dois óleos do campo de Rio Pojuca (API de  $32,79^{\circ}$  e  $38,48^{\circ}$ ) e interpolação para o cálculo da variação da densidade com a temperatura de um óleo com grau API intermediário ( $35,2^{\circ}$ ).

Foram tomadas duas temperaturas, e através dos coeficientes lineares e angulares das retas conhecidas, foi determinada a equação da reta desejada pelo método de interpolação. Foi

possível então o cálculo das densidades a diversas temperaturas através da equação da reta obtida, onde  $x$  = temperatura e  $y$  = densidade. Com a possibilidade de cálculo da densidade a qualquer temperatura, tornou-se possível a conversão das viscosidades cinemáticas para dinâmicas. Os valores das novas viscosidades em cP e temperaturas em  $^{\circ}\text{C}$  estão apresentados na tabela 6.3:

Amostras	T1 ( $^{\circ}\text{C}$ )	V1 (cP)	T2 ( $^{\circ}\text{C}$ )	V2 (cP)	T3 ( $^{\circ}\text{C}$ )	V3 (cP)
3MM	31,3	53,1	36,3	26,6	40,5	16,5
4C2	37,7	15,2	48,8	6,7	62,7	3,1
7C4	37,7	23,2	48,8	7,2	62,7	3,6
7C1	37,7	23,2	48,8	7,2	62,7	3,6
7C3	48,8	7,5	54,4	6,6	62,7	5,3
7C2	37,7	14,3	48,8	7,6	62,7	4,6
3R	37,7	19,9	48,8	7,7	62,7	3,7
7C6	37,7	16,2	48,8	8,1	62,7	3,8
3N	37,0	14,3	40,0	12,5	44,0	10,5
7FL	34,0	60,7	39,0	29,0	44,0	16,4
7RO	38,5	16,1	42,0	14,2	47,0	11,7
7C5	48,8	12,7	62,7	8,1	79,4	5,9
1RU	48,8	12,7	62,7	8,5	79,4	6,1
7FL13	42,2	19,0	48,8	12,8	62,7	8,4
3RU	48,8	14,6	62,7	8,5	79,4	6,1
7RU	48,8	14,8	62,7	8,9	79,4	6,1
7J	39,0	51,0	44,0	24,3	50,0	13,4
4F	48,8	16,3	62,7	8,5	79,4	4,7
7FZ1	48,8	14,8	62,7	8,9	79,4	6,6
7FZ2	36,6	27,0	50,0	21,8	56,0	15,4
7FZ3	34,4	74,6	42,2	29,1	50,5	20,8
7M	36,6	55,9	47,2	21,7	53,3	16,5
7FE2	46,0	27,0	50,0	21,8	56,0	15,4
7FE1	46,1	27,6	50,5	21,0	56,1	15,2
7FZ4	48,8	25,1	62,7	11,0	79,4	5,9
1FL2	42,2	35,5	48,8	26,6	62,7	14,4
4C1	34,4	39,9	42,2	35,7	48,8	32,2
1B1	54,4	50,4	62,8	42,0	79,4	32,7
7RV	48,8	58,5	62,8	35,4	79,4	27,6
1FL1	42,2	107,5	48,8	61,2	62,7	25,6
1S	37,8	108,3	48,8	61,8	62,8	41,9
7FE3	62,8	64,3	79,4	42,5	98,9	34,4
3FZ	48,9	92,0	62,8	62,8	79,4	48,0

Tabela 6.3: Temperaturas em  $^{\circ}\text{C}$  e viscosidades dinâmicas em cP ajustadas para as amostras de óleo da Bacia do Recôncavo (T = temperatura e V = viscosidade).

Após a uniformização das unidades, foram construídos gráficos de viscosidade contra temperatura para cada amostra. Funções exponenciais do tipo  $\mu = a \exp(-bT)$ , onde  $\mu$  é a viscosidade dinâmica em cP e T a temperatura em  $^{\circ}\text{C}$ , foram ajustadas para as medidas específicas de cada amostra (figura 6.18 e tabela 6.4).

<b>Amostras</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
3MM	2815,000	-0,1274	0,9970
4C2	158,280	-0,0633	0,9933
7C4	326,660	-0,0735	0,9560
7C1	326,660	-0,0735	0,9560
7C3	25,636	-0,0251	0,9985
7C2	74,350	-0,0450	0,9830
7RU	228,220	-0,0667	0,9809
7C6	140,880	-0,0579	0,9985
7J	73,043	-0,0441	0,9999
7FL	5050,7	-0,1309	0,9945
3N	68,725	-0,0376	0,9996
7C5	41,164	-0,0249	0,9769
1RU	39,631	-0,0238	0,9885
7FL13	90,495	-0,0383	0,9664
3R	53,296	-0,0291	0,9733
3RU	54,947	-0,0282	0,9642
7RO	57,94	-0,0288	0,9811
4F	5395,8	-0,1208	0,9867
7FZ1	50,265	-0,0261	0,9599
7FZ2	74,421	-0,0268	0,8803
7FZ3	1008,2	-0,0789	0,9209
7M	831,28	-0,0749	0,9766
7FE2	361,14	-0,0563	0,9995
7FE1	428,28	-0,0596	0,9996
7FZ4	233,94	-0,0470	0,9824
1FL2	227,84	-0,0440	1,0000
1B1	213,4	-0,0241	0,9053
4C1	144,01	-0,0314	0,9360
7RV	298,76	-0,0311	0,8995
1FL1	1881,4	-0,0689	0,9937
1S	424,690	-0,0375	0,9702
7FE3	179,930	-0,0171	0,9464
3FZ	250,7	-0,0211	0,9773

Tabela 6.4: Funções exponenciais ajustadas para os óleos em estudo da Bacia do Recôncavo.

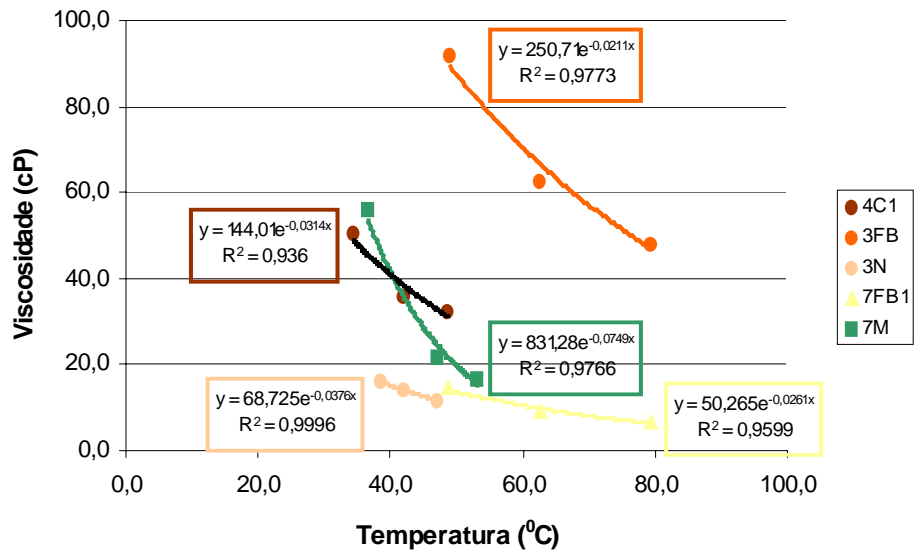


Figura 6.18: Gráfico entre Temperatura (em °C) versus viscosidade (em cP) para cinco amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.

Foram obtidas então as viscosidades a 48,8<sup>o</sup>C para todas as amostras, calculadas através das equações exponenciais das curvas (figura 6.18 e tabela 6.4). Esta temperatura foi escolhida por ser a que mais se repetia dentre os dados do grupo de amostras.

Após a determinação das viscosidades dinâmicas a 48,8<sup>o</sup>C, estas foram então plotadas contra o grau API das amostras (figura 6.19):

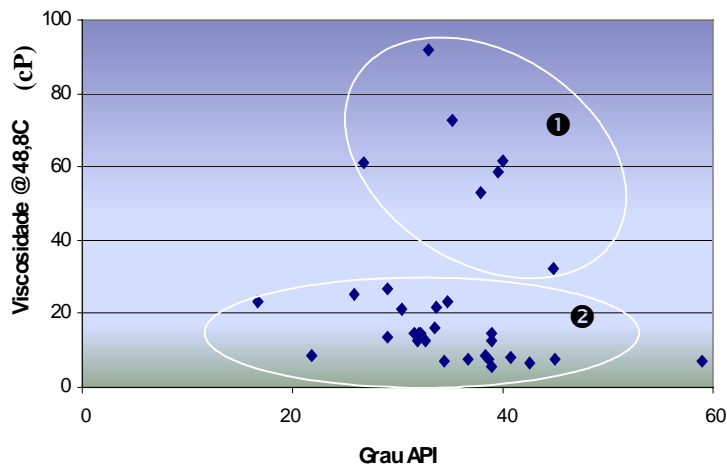


Figura 6.19: Gráfico entre grau API versus viscosidades calculadas a 48,8 °C (em cP) para as amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.

Pelo gráfico, são observadas duas tendências para dois grupos de amostras. Com o aumento do grau API (amostras mais leves), a viscosidade tende a decrescer. Pode-se observar que os dois grupos de amostras apresentam tendências gerais decrescentes.

O grupo 1 possui valores mais elevados de viscosidade, enquanto o grupo 2 apresenta os menores valores, o que também pode ser observado nos gráficos das figuras 6.20 e 6.21, quando os valores de viscosidade são plotados contra os valores de porcentagem de saturados e a porcentagem de resinas + asfaltenos (NSO).

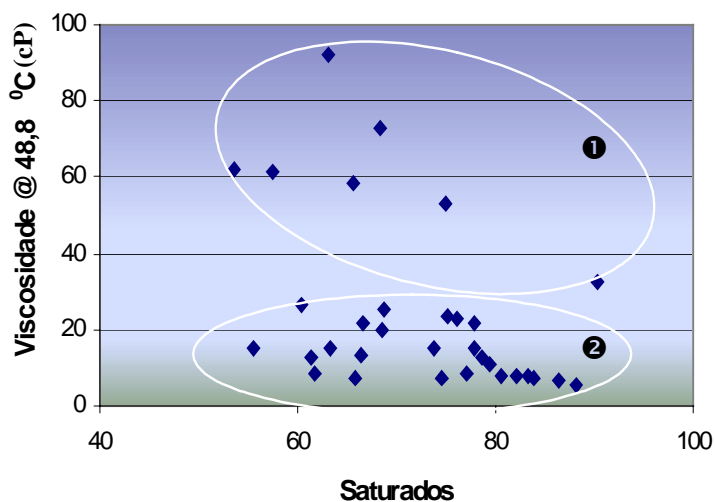


Figura 6.20: Gráfico entre os valores de viscosidade dinâmicas a 48,8°C (em cP) e porcentagem de saturados.

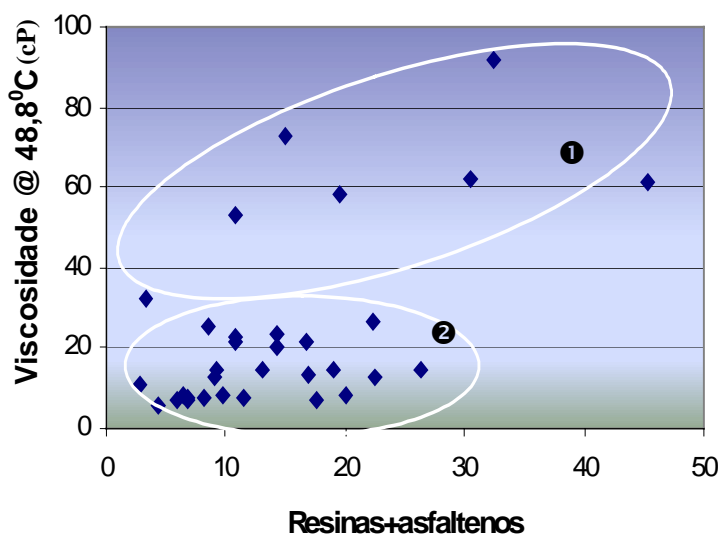


Figura 6.21: Gráfico entre os valores de viscosidade dinâmicas a 48,8°C (em cP) e porcentagem de resinas + asfaltenos.

Através dessas figuras, verifica-se que a gama de porcentagens de saturados é semelhante para os óleos de alta e baixa viscosidades, o que significa que tal parâmetro não permite discriminar o comportamento das viscosidades. Apesar das faixas de teores de resinas + asfaltenos serem diferentes para as duas populações de viscosidades, observa-se ainda assim uma grande sobreposição dos teores, que por si só não são suficientes para explicar o comportamento das viscosidades. A relação entre os comportamentos distintos de viscosidade e os parâmetros composicionais, de fonte e de maturação será objeto de investigação no próximo capítulo.

## **CAPÍTULO 7: INTEGRAÇÃO DOS PARÂMETROS GEOQUÍMICOS E FÍSICOS DOS ÓLEOS**

### **7.1 Introdução**

Neste capítulo, serão utilizados os resultados referentes ao capítulo 5, que consistem em dados de parâmetros geoquímicos moleculares e parâmetros globais, associados aos resultados do capítulo 6, que consistem em dados de propriedades físicas dos óleos, principalmente os resultados de viscosidades. A viscosidade é uma das principais propriedades físicas envolvidas na simulação do comportamento dos fluidos nos reservatórios naturais de petróleo, permitindo a diferenciação entre os óleos produzidos (KANTI *et al.*, 1989).

Os valores das viscosidades dos óleos da Bacia do Recôncavo se mostraram bastante variados. Foi tomado um conjunto de 31 amostras para estudo, provenientes de diversos campos da bacia, dos quais sete possuem valores mais elevados de viscosidade. Foi necessária uma simulação numérica para a interpretação das variações de viscosidade.

### **7.2 Integração dos resultados de parâmetros geoquímicos com os parâmetros físicos dos óleos**

Com o objetivo de entender o comportamento dos parâmetros físicos dos óleos, foram feitas correlações entre alguns parâmetros geoquímicos, indicadores de origem e de maturação, com o grau API e a viscosidade dos óleos.

#### **7.2.1 Parâmetros geoquímicos indicadores de origem**

Primeiramente, são apresentados parâmetros geoquímicos indicadores de origem dos óleos correlacionados aos parâmetros físicos (figuras 7.1 e 7.2). Nos gráficos da figura 7.1, entre os parâmetros geoquímicos indicadores de origem contra o grau API, pode-se observar algumas tendências. Com um aumento da razão  $T_s/(T_s+T_m)$  e do índice de gamacerano, observa-se um aumento do grau API, apesar da ampla dispersão dos valores.



Entretanto, os parâmetros  $T_s/(T_s+T_m)$  e Índice de gamacerano também podem ser afetados por maturação térmica.

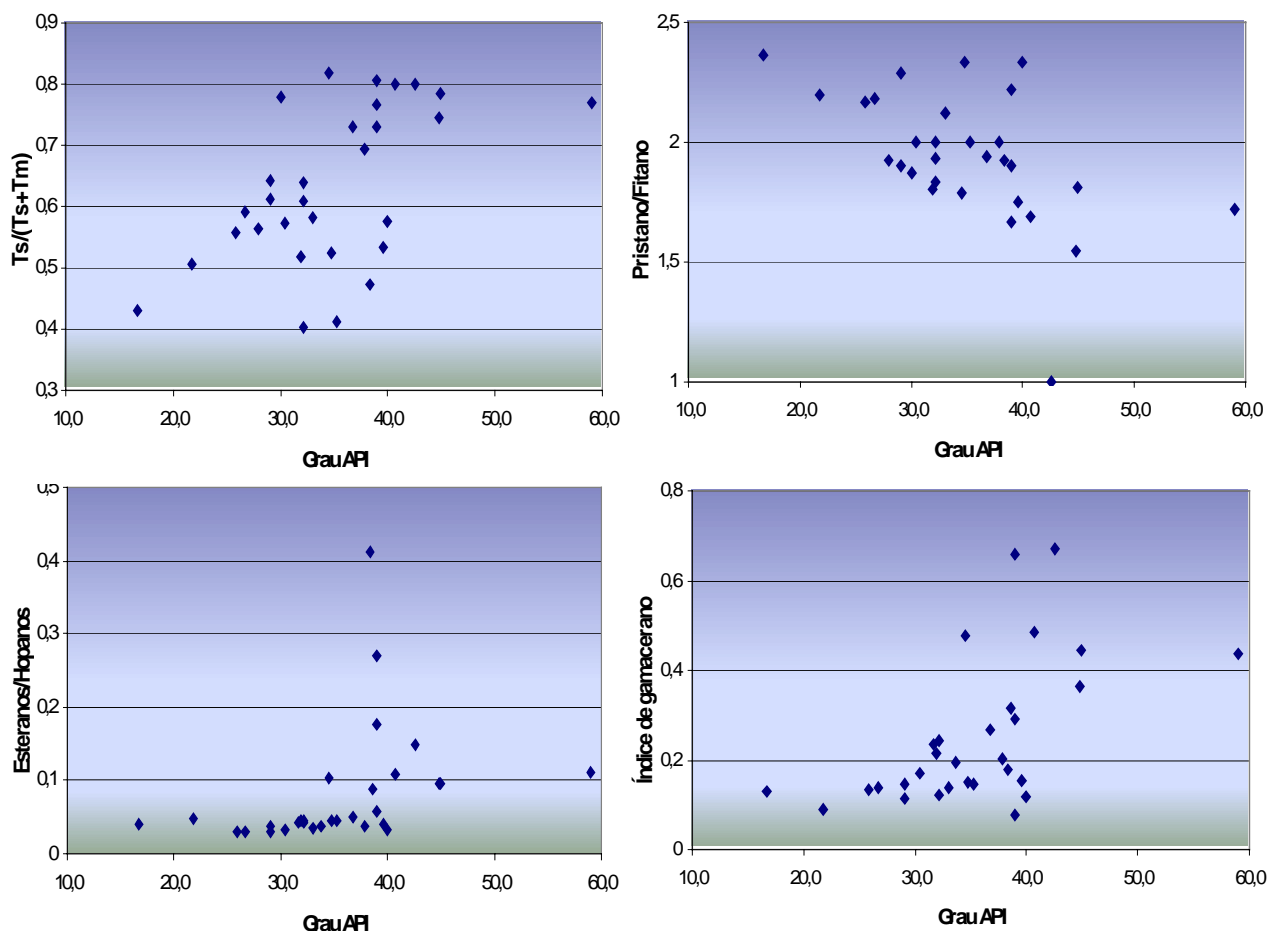


Figura 7.1: Gráficos entre parâmetros geoquímicos indicadores de origem ( $T_s/(T_s+T_m)$ ; Pristano/Fitano; Esteranos/Hopanos e Índice de gamacerano) *versus* Grau API para os óleos em estudo.

Nos gráficos da figura 7.2, pode-se observar que as correlações entre os parâmetros geoquímicos e a viscosidade dinâmica a uma temperatura de  $48,8^{\circ}\text{C}$  não são muito satisfatórias, visto que aparecem dois grupos separados, assim como nos gráficos das figuras 6.20 e 6.21, onde a viscosidade está plotada contra o grau API e a porcentagem de resinas + asfaltenos.

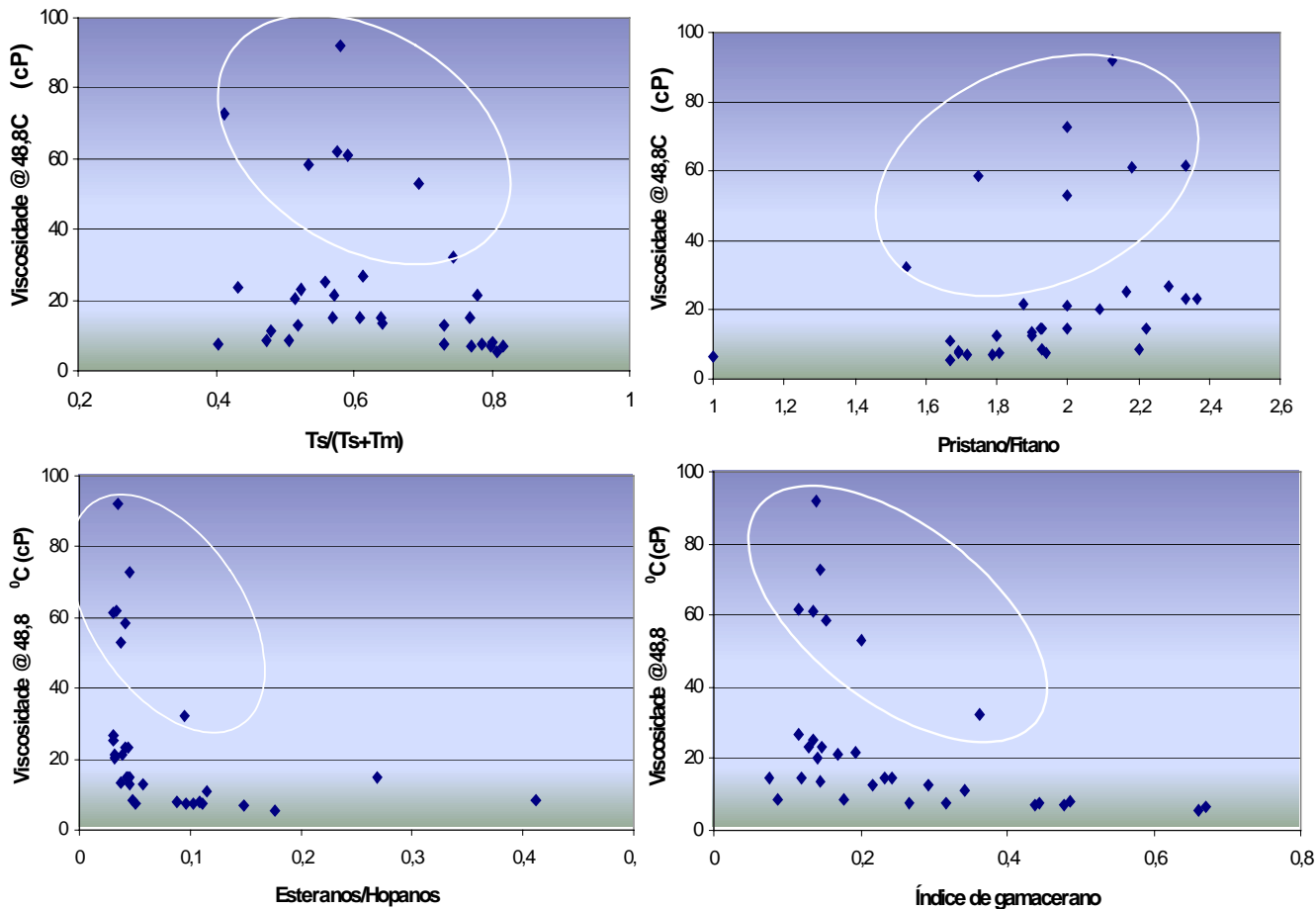


Figura 7.2: Gráficos entre parâmetros geoquímicos indicadores de origem ( $Ts/(Ts+Tm)$ ; Pristano/Fitano; Esteranos/Hopanos e Índice de gamacerano) *versus* Viscosidade dinâmica a  $48,8^{\circ}C$  (em cP) para os óleos em estudo.

Os parâmetros de biomarcadores indicadores de origem não se mostraram apropriados para o entendimento dos diferentes valores de viscosidades dinâmicas.

### 7.2.2 Parâmetros geoquímicos indicadores de maturação

Ao se observar os gráficos dos parâmetros geoquímicos indicadores de maturação plotados contra o grau API nota-se que, não existe uma boa correlação (figura 7.3). Entretanto, com o aumento das razões tricíclicos/hopanos e  $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ , observa-se que o grau

API também aumenta, ou seja, com o aumento do nível de evolução térmica indicado pelos marcadores biológicos, os óleos tendem a ser mais leves (maior grau API).

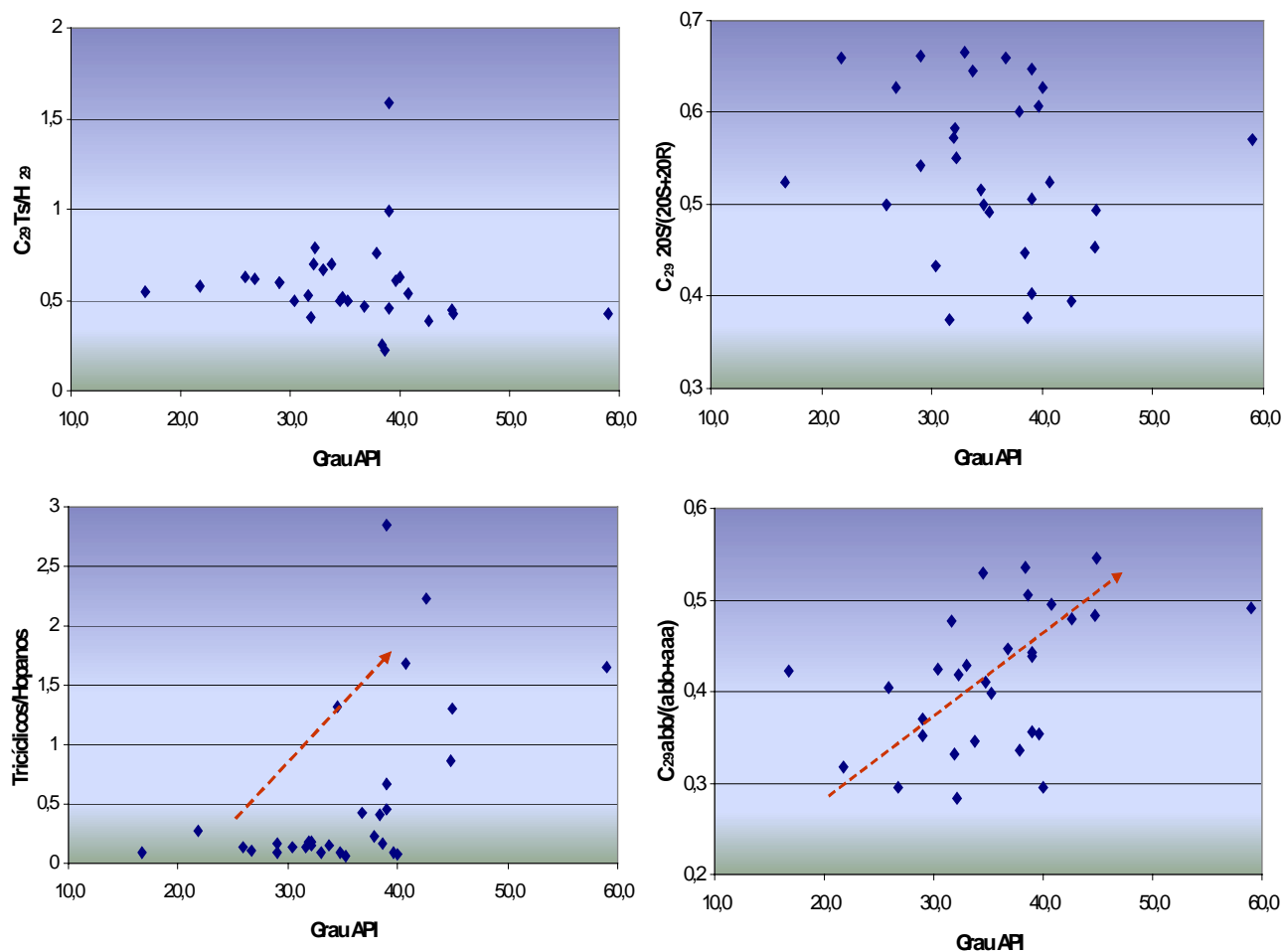


Figura 7.3: Gráficos entre parâmetros geoquímicos indicadores de maturação ( $C_{29}Ts/H_{29}$ ;  $C_{29} 20S/(20S+20R)$ ; Tricíclicos/Hopanos e  $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ ) versus Grau API para os óleos em estudo.

Os mesmos parâmetros geoquímicos indicadores de maturação plotados contra a viscosidade dinâmica a  $48,8^{\circ}C$  (figura 7.4) mostra o mesmo comportamento dos gráficos referentes aos parâmetros geoquímicos indicadores de origem, com a existência de dois grupos e uma correlação também não satisfatória. Os altos valores de viscosidade dinâmicas coexistem com valores muito mais baixos em faixas semelhantes de parâmetros de evolução térmica dos óleos.

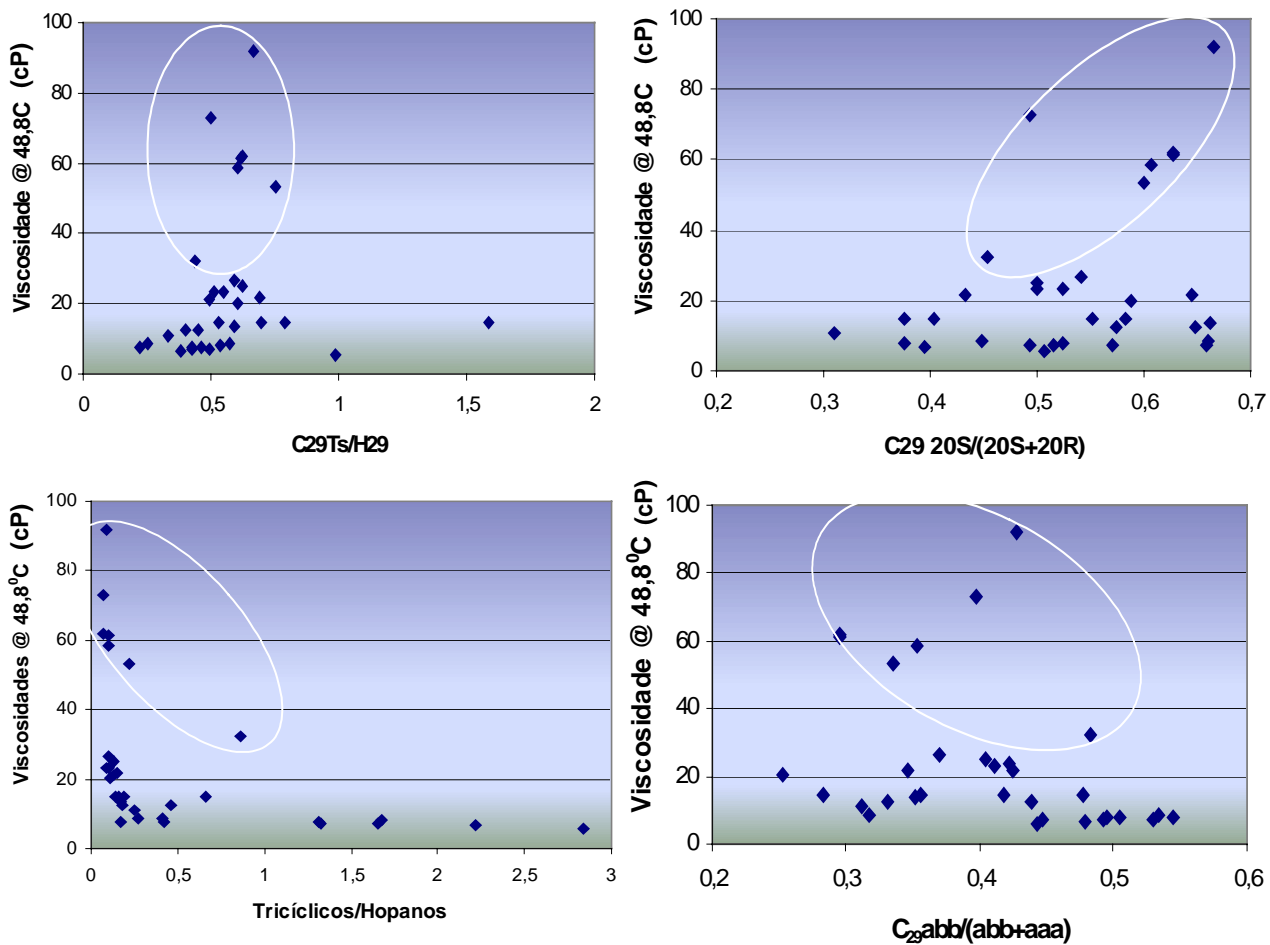


Figura 7.4: Gráficos entre parâmetros geoquímicos indicadores de maturação ( $C_{29}Ts/H_{29}$ ;  $C_{29} 20S/(20S+20R)$ ; Tricíclicos/Hopanos e  $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ ) *versus* viscosidade dinâmica a  $48,8^{\circ}C$  (em cP) para os óleos em estudo.

Os parâmetros indicadores de maturação também se revelaram inadequados para o entendimento dos diferentes valores da viscosidade dinâmica.

### 7.3 Comportamento das famílias de óleos frente à viscosidade e o Grau API

As famílias de óleos apresentam o mesmo comportamento para todos os parâmetros geoquímicos plotados contra a viscosidade dinâmica a  $48,8^{\circ}C$ . Os gráficos das figuras 7.5 e 7.6 apresentam alguns parâmetros geoquímicos *versus* o grau API e a viscosidade dinâmica a  $48,8^{\circ}C$  dos óleos, divididos em famílias. Não é possível associar uma dada

família a uma gama de valores de grau API, sendo que o grupo 1 é o que possui maior amplitude. Apenas os óleos dos grupos 2 (30 – 32<sup>o</sup> API) e 8 (~40<sup>o</sup> API) aparentemente cobrem faixas estreitas de valores de grau API. As amostras de maior viscosidade aparecem em destaque, formando dois grupos de óleos, como nos gráficos anteriores.

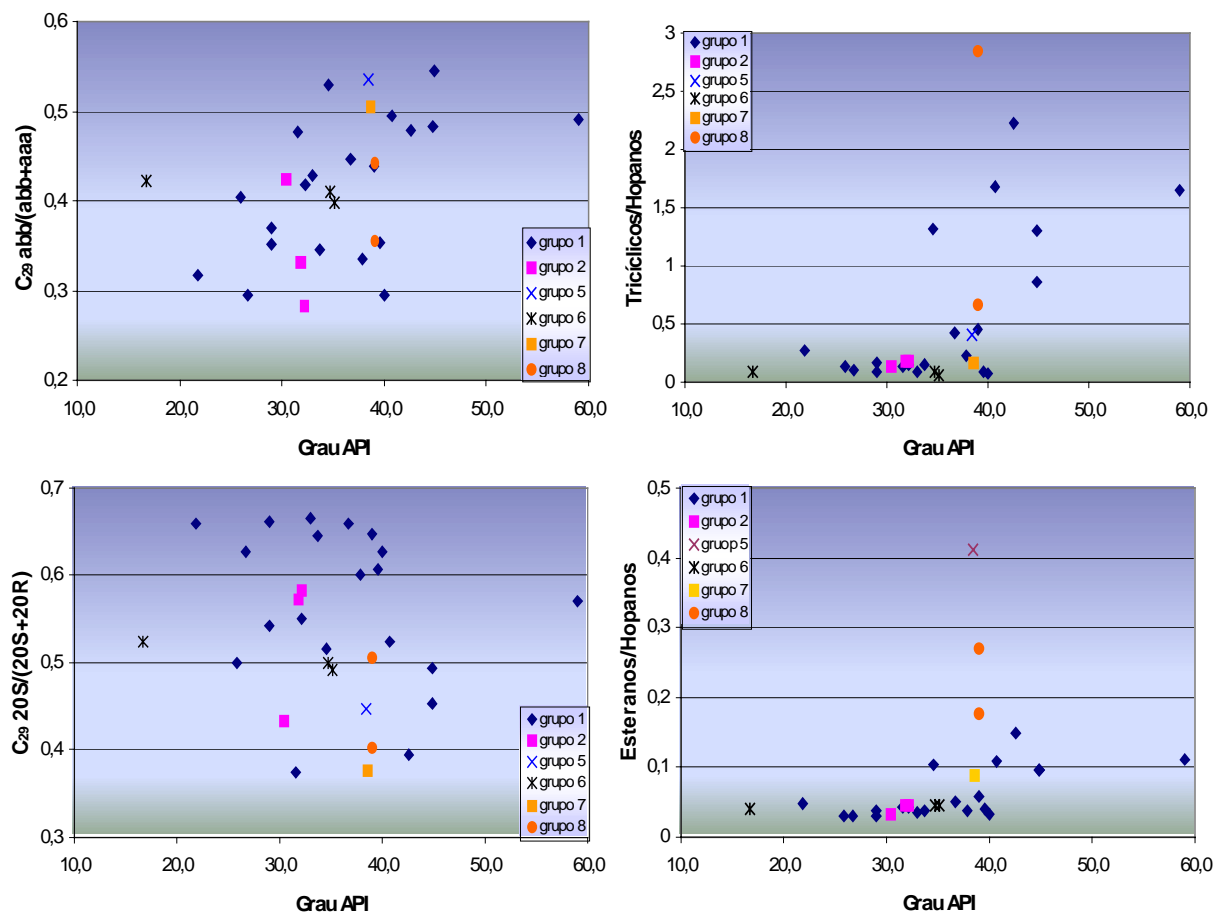


Figura 7.5: Gráficos entre as razões  $C_{29}\beta\beta/C_{29}(\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ , Tricíclicos/Hopanos,  $C_{29} 20S/(20S+20R)$  e Esteranos/Hopanos versus Grau API para as famílias de óleos.

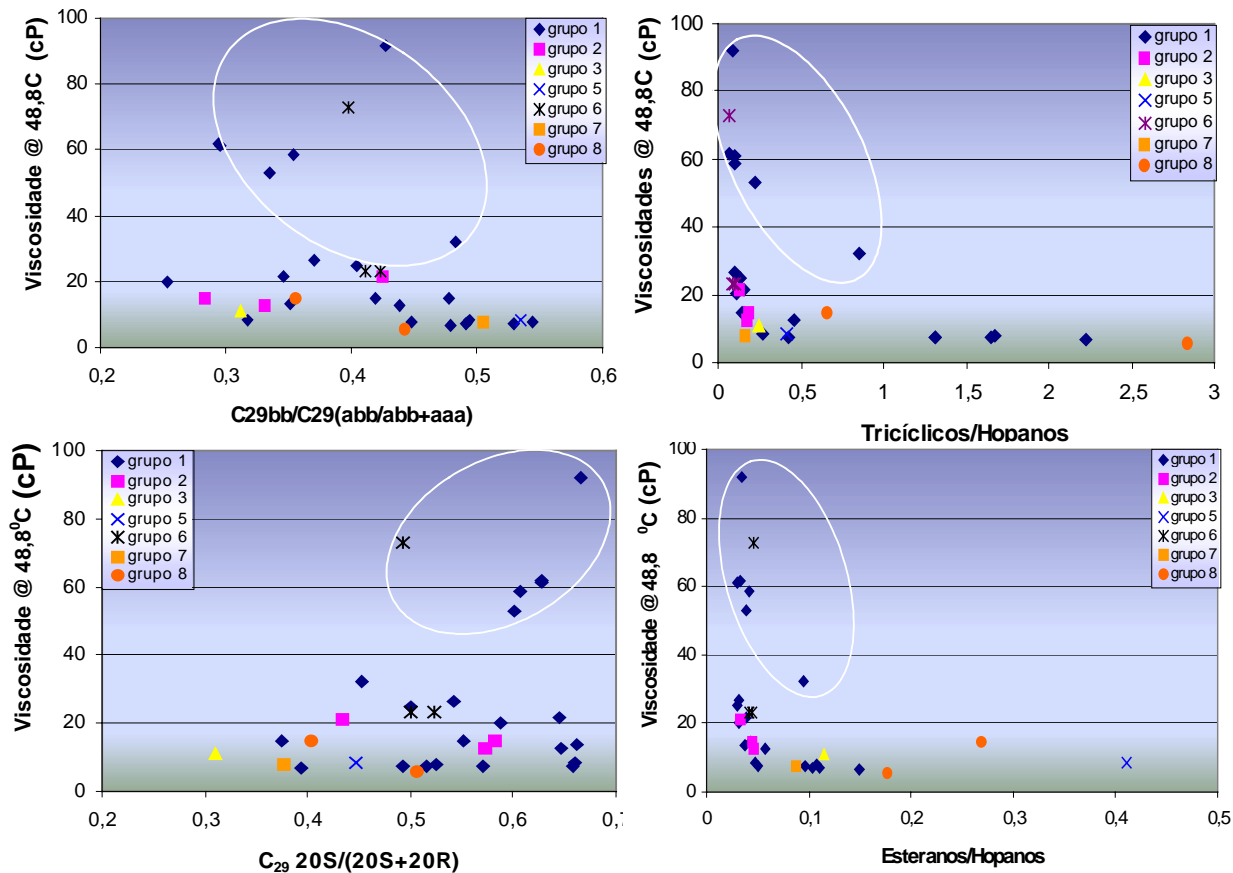


Figura 7.6: Gráficos entre as razões  $C_{29}\beta\beta/C_{29}(\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ , Tricíclicos/Hopanos,  $C_{29} 20S/(20S+20R)$  e Esteranos/Hopanos *versus* Viscosidade @ 48,8°C para as famílias de óleos.

Dos sete óleos que apresentam maiores valores de viscosidade, seis são pertencentes ao grupo 1 e um pertence ao grupo 6. Os óleos são de campos diferentes, e são provenientes de reservatórios das formações Candeias e Água Grande. A maioria deles apresenta baixa maturação, que pode ser visualizada através dos baixos valores da razão tricíclicos/hopanos, apresentados nos gráficos das figuras 5.35, 5.36 e 5.38.

Com a observação das correlações dos parâmetros geoquímicos moleculares de origem e de maturação com os parâmetros físicos (principalmente grau API e viscosidade), pode-se verificar que somente os parâmetros moleculares não são suficientes para descrever o comportamento físico global dos óleos. Assim, foram testadas correlações das

propriedades físicas com parâmetros representativos da composição química global dos óleos.

## 7.4 Fatores que condicionam as diferenças de grau API e viscosidade dos óleos

### 7.4.1 Grau API

A variação do grau API dos óleos pode ser devida a alguns fatores, como a porcentagem de resinas+asfaltenos, a porcentagem de saturados, a porcentagem de compostos leves menos de 20 átomos de carbono ( $C_{20-}$ ) ou a porcentagem de enxofre.

No gráfico da figura 7.7, de grau API *versus* porcentagem de saturados, a tendência é de que com um aumento do grau API (óleos mais leves), a porcentagem de saturados na fração  $C_{14+}$  aumente também.

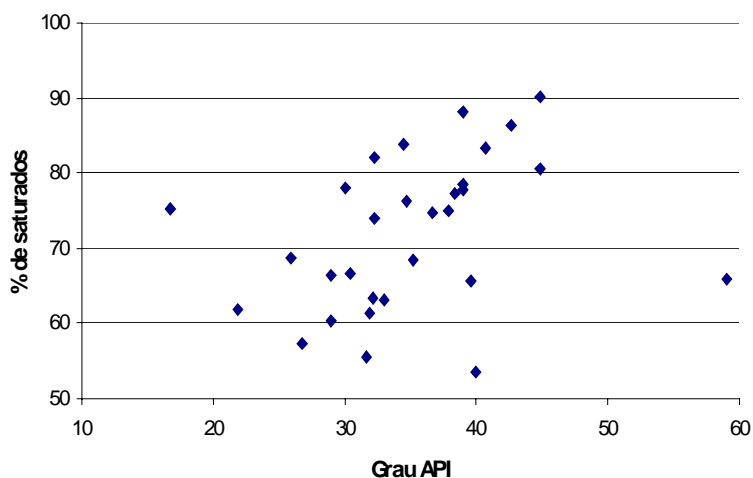


Figura 7.7: Gráfico entre grau API *versus* porcentagem de saturados para os óleos em estudo da Bacia do Recôncavo.

Ao contrário da porcentagem de saturados, a tendência da porcentagem de resinas + asfaltenos é de aumentar com um decréscimo do grau API (óleos mais pesados), como representado no gráfico da figura 7.8.

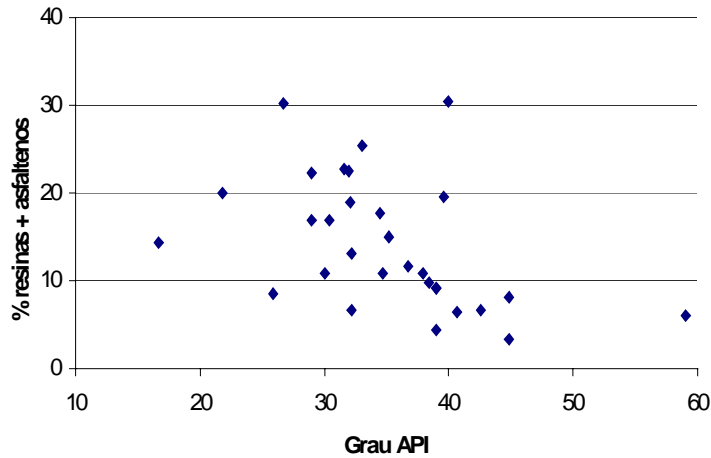


Figura 7.8: Gráfico entre grau API *versus* porcentagem de resinas + asfaltenos para os óleos em estudo da Bacia do Recôncavo.

Em ambos os casos anteriores, nota-se uma grande dispersão dos valores percentuais em função do grau API, o que pode estar associado a dados provenientes de diferentes procedimentos analíticos, assim como a recuperações totais de amostras muito variáveis.

O gráfico da figura 7.9 representa o grau API *versus* a porcentagem de enxofre, e pode-se observar que a correlação não é boa.

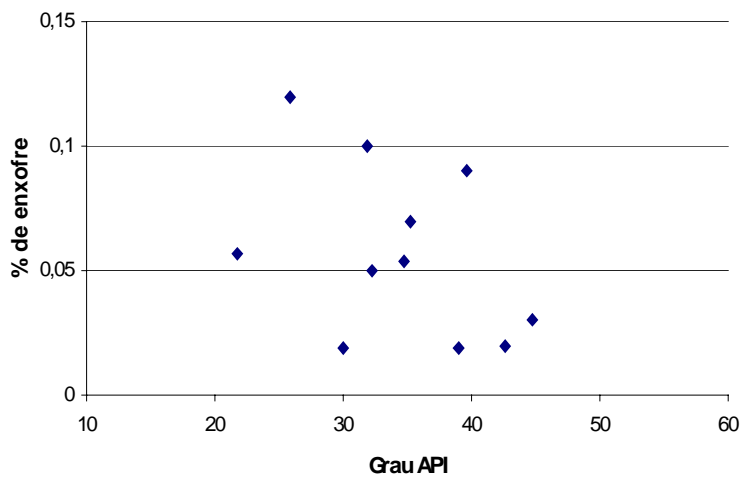


Figura 7.9: Gráfico entre grau API *versus* porcentagem de enxofre para os óleos em estudo da Bacia do Recôncavo.



O gráfico entre o grau API *versus* a porcentagem de compostos mais leves (menos de 20 átomos de carbono) apresenta uma correlação apenas razoável, como apresentado na figura 7.10.

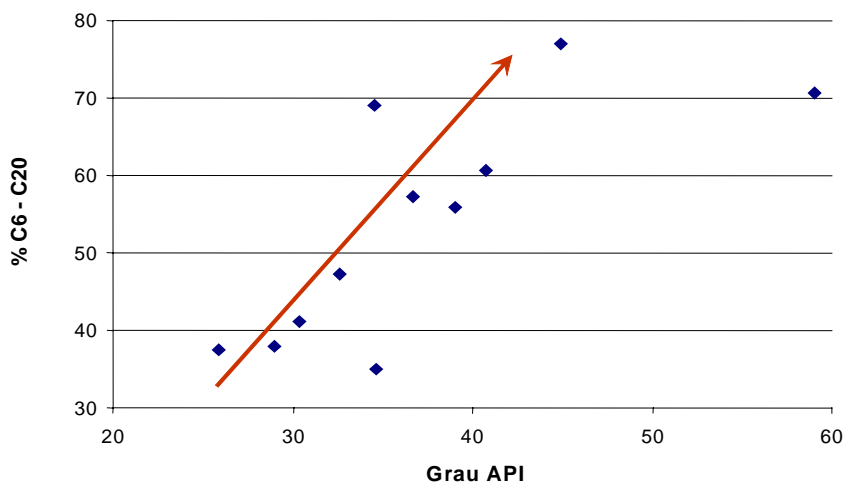


Figura 7.10: Gráfico entre grau API *versus* porcentagem de compostos leves (C<sub>20</sub>-) para os óleos em estudo que possuem perfil do cromatograma gasoso decrescente totalmente preservado da Bacia do Recôncavo.

Ainda que com uma grande dispersão de pontos as porcentagens de saturados e resinas + asfaltenos apresentaram alguma correlação com o grau API. A porcentagem de compostos leves correlaciona-se de modo apenas aceitável com o grau API. A porcentagem de enxofre não apresenta nenhuma tendência quando plotada contra o grau API. Para esta variável, verifica-se que dentro de uma pequena variação de seu valor, o grau API pode apresentar valores muito diferentes. Este fato pode estar relacionado a diferenças na composição química dos óleos.

#### 7.4.2 Viscosidade

As variações de viscosidade aparecem como duas tendências (2 grupos) e não se relacionam nitidamente com os parâmetros moleculares dos óleos. A existência de diferenças entre as composições químicas dos óleos pode ser um fator que explica as diferenças nos valores de viscosidade.

Considerando que o petróleo pode ser dividido em partes diferentes, como parte leve, que compreende os compostos de baixo peso molecular (menos de 20 átomos de carbono), parte

pesada, que compreende os compostos de maior peso molecular (mais de 20 átomos de carbono) e a parte residual, que compreende os compostos heteroatômicos mais pesados (principalmente asfaltenos), a composição química dos óleos pode ser bastante variável. Cada parte pode estar distribuída em diferentes proporções para cada óleo. Portanto, foi feita uma análise da composição química dos óleos com base nessas três frações em estudo para estimar como a sua distribuição poderia estar condicionando a viscosidade dinâmica total do óleo.

### **7.5 Análise da composição química dos óleos e sua relação com as viscosidades**

Esta etapa do trabalho foi feita com o objetivo de verificar a existência de alguma diferença na composição química dos óleos que possa estar relacionada com as diferenças dos valores de viscosidade dinâmica. Para tanto, deve ser utilizada uma lei de mistura que permita a determinação da viscosidade dinâmica de um fluido petrolífero a partir de sua composição química. Existem várias leis de mistura para cálculo de viscosidade dinâmica, que podem ou não possuir parâmetros ajustáveis, como por exemplo as citadas na tabela 7.1:

Leis de mistura sem parâmetros ajustáveis	Leis de mistura com parâmetros ajustáveis
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Grunberg &amp; Nissan (1949):  <math display="block">\ln \eta_m = x \ln \eta_1 + (1-x) \ln \eta_2</math> </li> <li>• Katti &amp; Chaudri (1964):  <math display="block">\ln (\eta V)_m = x \ln (\eta_1 V_1) + (1-x) \ln (\eta_2 V_2)</math> </li> <li>• Kendall &amp; Potter Monroe (1964):  <math display="block">\eta_m^{1/3} = \phi \eta_1^{1/3} + (1-\phi) \eta_2^{1/3}</math> </li> <li>• Reed &amp; Taylor (1959):  <math display="block">\ln v_m = x \ln v_1 + (1-x) \ln v_2 + \ln \frac{M_1^x M_2^{(1-x)}}{x M_1 (1-x) M_2}</math> </li> </ul> <p>onde <math>M_m = \sum_i x_i M_i</math></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Grunberg &amp; Nissan (1949):  <math display="block">\ln \eta_m = x \ln \eta_1 + (1-x) \ln \eta_2 + x (1-x) d</math> </li> <li>• Katti &amp; Chaudri (1964):  <math display="block">\ln (\eta V)_m = x \ln (\eta_1 V_1) + (1-x) \ln (\eta_2 V_2) + \frac{x(1-x)w}{RT}</math> </li> <li>• Heric (1966):  <math display="block">\ln v_m = x \ln v_1 + (1-x) \ln v_2 + \ln \frac{M_1^x M_2^{(1-x)}}{x M_1 (1-x) M_2} + x (1-x) \alpha</math> </li> <li>• Tamura &amp; Kurata (1952):  <math display="block">\eta_m = x \phi \eta_1 + 2 [x(1-x)\phi(1-\phi)]^{1/2} \eta_{12} + (1-x)(1-\phi) \eta_2</math> </li> </ul>

Tabela 7.1: Equações de leis de mistura para cálculo de viscosidade dinâmica a partir das frações mássicas dos componentes.

### Nomenclatura:

$\eta \Rightarrow$ viscosidade dinâmica	$d \Rightarrow$ parâmetro ajustável (lei de Grunberg & Nissan)
$x \Rightarrow$ fração molar	$w \Rightarrow$ parâmetro ajustável (lei de Katti & Chaudri)
$V \Rightarrow$ volume molar	$R \Rightarrow$ constante dos gases perfeitos
$\phi \Rightarrow$ fração volumétrica	$T \Rightarrow$ temperatura
$v \Rightarrow$ viscosidade cinemática	$\alpha \Rightarrow$ parâmetro ajustável (lei de Heric)
$M \Rightarrow$ massa molar	<u>Índice</u> : $m \Rightarrow$ mistura

A lei de mistura utilizada neste trabalho foi a de GRUNBERG & NISSAN (1949), utilizando frações mássicas, modificada por WERNER (1996). Em situações onde as massas molares dos constituintes são conhecidas, é possível a conversão das frações mássicas em frações molares, porém a massa molar dos constituintes mais pesados (resinas e asfaltenos) torna as frações molares menos precisas. Para reduzir essa incerteza, é preferível utilizar as frações mássicas.

Pela lei de mistura de GRUNBERG & NISSAN modificada por WERNER (1996), é possível calcular a viscosidade dinâmica de uma mistura representada pelas frações gás ( $C_1$ - $C_5$ ), óleo leve ( $C_6$ - $C_{20}$ ), óleo pesado ( $C_{20+}$ ) e asfaltenos a  $100^{\circ}\text{C}$  e 350bar. Os parâmetros da lei de mistura de GRUNBERG & NISSAN (1949) foram ajustados por WERNER (1996) para uma série de misturas artificiais e óleos naturais a  $100^{\circ}\text{C}$  e 350bar.

Os óleos em estudo estão nas condições ambiente. Para a utilização do modelo de GRUNBERG & NISSAN (1949) modificada por WERNER (1996), é necessário que as viscosidades estejam com valores a  $100^{\circ}\text{C}$  e a uma pressão de 350bar.

O modelo de KANTI *et al.* (1989) modificado por WERNER (1996) foi utilizado para extrapolar valores de viscosidades em pressão e temperatura iniciais, a outros novos valores finais. Tal modelo permite o cálculo das viscosidades dinâmicas de um fluido petrolífero em função da pressão e da temperatura, e precisa do conhecimento de uma viscosidade de referência  $\eta (P_0, T_0)$  (viscosidade inicial). KANTI *et al.* (*op. cit.*) escolheram como referência as condições ambientes  $P_0 = 1\text{bar}$  e  $T_0 = 298,15\text{K}$ . Este método se aplica a corpos puros, misturas simples e sistemas de composição desconhecida, como cortes do petróleo. O modelo só se aplica a sistemas na fase líquida, e neste estudo são utilizados óleos líquidos monofásicos.

Os cálculos foram realizados em três etapas: na primeira etapa, foram calculadas as viscosidades dinâmicas a uma temperatura de  $373,15\text{K}$  e 350bar pela fórmula de KANTI *et al.* modificada por WERNER (1996); na segunda etapa, foram estimados valores de porcentagem de asfaltenos para a utilização da equação do modelo de GRUNBERG & NISSAN modificada por WERNER (1996); na terceira etapa, foram estimadas as viscosidades da fração pesada  $C_{20+}$  pelo modelo de GRUNBERG & NISSAN modificado por WERNER (1996).

### ***Etapa 1***

Foi utilizado o modelo de KANTI *et al.* (1989) modificado por WERNER (1996) para calcular as viscosidades a 373,15K e 350bar a partir de condições iniciais de viscosidades a 373,15K e 1bar, ou seja, a temperatura foi mantida constante e somente a pressão foi variada.

O modelo de KANTI *et al.* modificado consiste na seguinte equação:

$$\ln \frac{\eta (P,T)}{\eta (P_0,T_0)} = \alpha \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + E \ln \left( \frac{D+P}{D+P_0} \right) \quad (\text{equação 10})$$

onde:

$P_0$  = pressão referente à condição inicial = 1bar;

$T_0$  = temperatura referente à condição inicial = 298,15K (25<sup>0</sup>C)

$\eta$  = viscosidade dinâmica (mPa.s)

$P$  = pressão final (350bar)

$T$  = temperatura final (373,15K)

$\alpha$  = parâmetro que determina a variação da viscosidade em função da temperatura. Não é uma constante, mas sim uma função de  $x_0$ .

$$x_0 = \ln \eta (P_0, T_0)$$

$D$  e  $E$  são parâmetros que determinam a variação da viscosidade em função da pressão e dependem de  $x$  e da temperatura  $T$ :

$$x = \ln \eta (P_0, T), \text{ sendo } \eta (P_0, T) = \eta (P_0, T_0) \exp \left\{ \alpha \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (\text{equação 11})$$

KANTI *et al.* (1989) propuseram uma representação polinomial de segundo grau para as três variáveis,  $\alpha$ , D, E:

$\alpha = a_1 x_0^2 + a_2 x_0 + a_3$	Valores ajustados: $a_1 = 20,74$	
$E = a_4 x^2 + a_5 x + a_6$	$a_2 = 427,365$	$a_3 = 1323,012$
$D + P_0 = D + 1 = a_7 x^2 + a_8 x + a_9$	$a_4 = -0,483416$	$a_5 = 1,339004$
$a_1 - a_9$ são constantes de regressão	$a_6 = 2,6534$	$a_7 = -727,7665$
a partir de dados experimentais.	$a_8 = 962,8084$	$a_9 = 2310,752$

As viscosidades dinâmicas a 373,15K e 1 bar (condições iniciais) foram obtidas através de extrapolação, utilizando as equações exponenciais obtidas do gráfico entre temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) *versus* viscosidade (cP) para cada amostra de óleo (figura 6.18 e tabela 6.4).

Como a viscosidade dinâmica a 100 $^{\circ}\text{C}$  e 1bar foi calculada por extrapolação da função exponencial que relaciona  $\eta$  com T, o modelo fica limitado somente a uma variação de pressão, e então a equação se resume a:

$$\ln \frac{\eta(P,T)}{\eta(P_0,T_0)} = E \ln \left( \frac{D+P}{D+P_0} \right) \quad (\text{equação 12})$$

que pode ser expressa como:

$$\eta(P,T) = \left( \frac{D+P}{D+P_0} \eta(P_0,T) \right)^E \quad (\text{equação 13})$$

Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 7.2:

Amostras	Visc. extrap. 100 <sup>o</sup> C e 1bar (cP)	Visc. calculada 100 <sup>o</sup> C e 350bar (cP)
3MM	0,008	0,014
7FL	0,010	0,018
4F	0,031	0,052
7C4	0,210	0,356
7C1	0,210	0,356
7FZ3	0,378	0,641
7C6	0,431	0,731
7M	0,464	0,788
7C2	0,826	1,401
7FE1	1,105	1,875
7FE2	1,296	2,199
7FL13	1,965	3,334
7C3	2,083	3,535
7FZ4	2,128	3,610
1FL2	2,797	4,746
3R	2,903	4,926
7C5	3,413	5,791
7FZ1	3,696	6,272
1S	9,988	16,947
1B1	22,779	38,651

Tabela 7.2: Valores obtidos de viscosidades dinâmicas a 373,15K por extrapolação e pela fórmula de KANTI *et al.* modificada por WERNER (1996).

## ***Etapa 2***

Nesta etapa, foram estimadas para os óleos deste estudo as porcentagens de asfaltenos (tabela 7.4), que são pré-requisito para a utilização da equação da lei de misturas de GRUNBERG & NISSAN (1949) modificada por WERNER (1996). A partir da equação exponencial obtida de óleos genéricos (tabela 7.3), foi feito o gráfico entre valores conhecidos de grau API e % de asfaltenos desses óleos (figura 7.3). A equação obtida foi

$$y = 39,577e^{-0,1322x} \text{ (equação 14)}$$

onde x é o grau API e y a porcentagem de asfaltenos.

Amostras	Grau API	% asfaltenos
RJS0	21,9	2,6
MS	22,1	2,7
ML	23,6	1,7
RJS1	23,8	2,1
MS2	24,2	2,0
RJS2	24,9	2,0
RJS3	27,2	1,3
RJS4	28,6	0,8
ES	29,1	1,4
RJS5	29,7	0,7
AL	29,7	1,0
RJS6	33,0	0,6
Saudi Light	33,1	0,5
RJS7	34,7	0,2
RJS8	36,3	0,4
Ekofisk	37,7	0,1
Staffjord	39,1	0,2
Draugen	39,9	0,2
RJS9	40,5	0,04
Aasgard	43,6	0,1
Cooper	44,6	0,1
Griffin	55,1	0,1
Elang	56,2	0,1
Sleipner	58,7	0,02

Tabela 7.3: Valores de grau API e porcentagem de asfaltenos para diversos óleos.

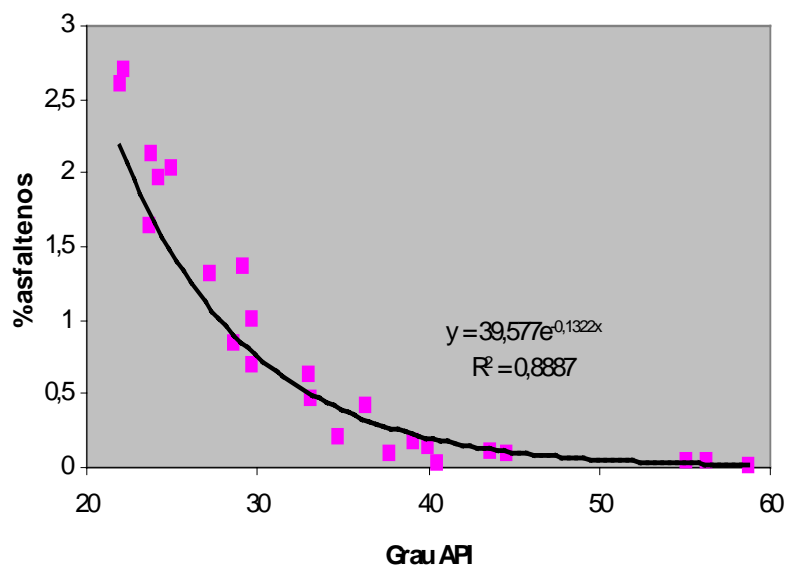


Figura 7.11: Gráfico entre grau API versus % de asfaltenos de óleos genéricos.



Através da equação obtida e com os valores de grau API, foram calculadas as porcentagens de asfaltenos para os óleos em estudo (tabela 7.4), que são pré-requisito para a realização do cálculo na próxima etapa.

<b>Amostras</b>	<b>Grau API</b>	<b>% asfaltenos</b>
7FE1	16,7	4,4
7FL	21,8	2,2
7FZ4	25,9	1,3
3R	29,0	0,9
1FL2	29,0	0,8
7FZ3	30,4	0,7
7FZ1	32,1	0,6
7FL13	32,6	0,5
7M	33,7	0,5
7C4	34,5	0,4
7FE2	34,7	0,4
7C3	36,7	0,3
1B1	37,9	0,3
3MM	39,0	0,2
7C5	39,0	0,2
4F	39,0	0,2
1S	40,0	0,2
7C6	40,7	0,2
7C2	44,9	0,1
7C1	59,0	0,0

Tabela 7.4: Valores de grau API e porcentagens de asfaltenos calculadas para as amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.

Além das porcentagens de asfaltenos, são pré-requisitos também as porcentagens da fração leve  $C_{20-}$  ( $C_6$  a  $C_{20}$ ) e da fração pesada  $C_{20+}$ . Estes valores foram obtidos por integração das áreas dos cromatogramas gasosos dos óleos (figura 7.12). A integração é feita pela quantificação, por uma linha de base, dos picos e da área de compostos não resolvidos do cromatograma. Esse processo é feito separadamente para a fração leve e para a fração pesada. Os valores são apresentados na tabela 7.5, juntamente aos valores de porcentagem de asfaltenos obtidas na etapa anterior.

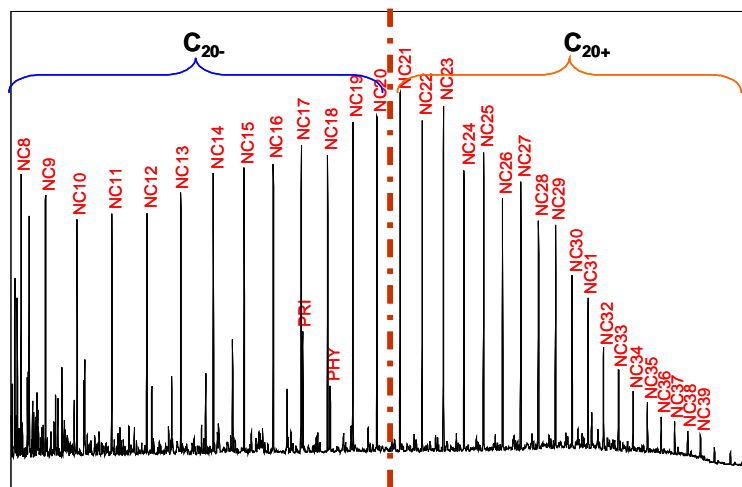


Figura 7.12: Cromatograma gasoso de uma amostra de óleo da Bacia do Recôncavo representando as frações leves  $C_6$ - $C_{20}$  e pesadas  $C_{20+}$ .

Amostras	Grau API	% $C_6$ - $C_{20}$	% $C_{20+}$	% asfaltenos
7FE1	16,7	36,9	58,8	4,4
7FL	21,8	43,9	53,9	2,2
7FZ4	25,9	37,0	61,8	1,3
3R	29,0	37,7	61,4	0,9
1FL2	29,0	55,3	43,9	0,8
7FZ3	30,4	40,8	58,5	0,7
7FZ1	32,1	35,7	63,8	0,6
7FL13	32,6	46,9	52,6	0,5
7M	33,7	40,9	58,7	0,5
7C4	34,5	68,7	30,8	0,4
7FE2	34,7	34,9	64,7	0,4
7C3	36,7	57,1	42,6	0,3
1B1	37,9	41,6	58,2	0,3
3MM	39,0	48,1	51,7	0,2
7C5	39,0	55,8	43,9	0,2
4F	39,0	34,9	64,8	0,2
1S	40,0	52,3	47,5	0,2
7C6	40,7	60,6	39,2	0,2
7C2	44,9	31,0	68,9	0,1
7C1	59,0	70,7	29,3	0,0

Tabela 7.5: Valores das porcentagens das frações leves  $C_{20-}$ , pesadas  $C_{20+}$  e asfaltenos para as amostras de óleo da Bacia do Recôncavo.

### ***Etapa 3***

Esta etapa consistiu na utilização da lei de misturas de GRUNBERG & NISSAN (1949) modificada por WERNER (1996) para estimar a viscosidade da fração pesada C<sub>20+</sub> ( $\eta_3$ ).

O modelo é baseado na composição do petróleo em quatro frações:

- 1) Gás (CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos gasosos),
- 2) Fração dos hidrocarbonetos C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>,
- 3) Fração de compostos pesados C<sub>20+</sub> (saturados, aromáticos e resinas),
- 4) Fração de asfaltenos.

De acordo com a lei de mistura, quatro frações diferentes significam quatro efeitos principais. Assim, devem ser distinguidas quatro viscosidades individuais das frações nas condições de 350bar e 100<sup>0</sup>C.

A equação da lei de misturas de GRUNBERG & NISSAN (1949) modificada por WERNER (1996) é:

$$\ln \eta_m = w_1 \ln \eta_1 + w_2 \ln \eta_2 + w_3 \ln \eta_3 + w_4 \ln \eta_4 + w_1 w_2 \lambda_{12} + w_1 w_3 \lambda_{13} + w_1 w_4 \lambda_{14} + w_2 w_3 \lambda_{23} + w_2 w_4 \lambda_{24} + w_3 w_4 \lambda_{34} + w_1 w_2 w_3 \lambda_{123} + w_1 w_2 w_4 \lambda_{124} + w_1 w_3 w_4 \lambda_{134} + w_2 w_3 w_4 \lambda_{234} + w_1 w_2 w_3 w_4 \lambda_{1234} \quad (\text{equação 15})$$

onde:

$\eta_m$  é a viscosidade da mistura das 4 frações;

$\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4$  são as viscosidades associadas às quatro frações do óleo;

Os seis valores de  $\lambda_{ij}$  são os componentes binários,  $\lambda_{ijk}$  componentes ternários e  $\lambda_{ijkl}$  componentes quaternários;

$w_1, w_2, w_3, w_4$  são os valores das porcentagens das respectivas frações.

Porém, os óleos em estudo foram obtidos em condições de superfície (óleo morto), o que significa que não existe gás nesses óleos. Portanto, a primeira fração do modelo deve ser eliminada, e o modelo se resume a três frações. Assim, a equação da lei de misturas se resume a:

$$\ln \eta_m = w_2 \ln \eta_2 + w_3 \ln \eta_3 + w_4 \ln \eta_4 + w_2 w_3 \lambda_{23} + w_2 w_4 \lambda_{24} + w_3 w_4 \lambda_{34} + w_2 w_3 w_4 \lambda_{234}$$

Os valores ajustados por WERNER (1996) à série de misturas artificiais e óleos naturais foram:

$$\begin{array}{lll} \eta_2 = 0,646 \text{ mPa.s} & \lambda_{23} = -0,355 & \lambda_{234} = 0 \\ \eta_3 = 4,68 \text{ mPa.s} & \lambda_{24} = -26,25 & \\ \ln \eta_4 = 15,966 \text{ mPa.s} & \lambda_{34} = 33,21 & \end{array}$$

Neste estudo, como hipótese de trabalho, considerou-se que os valores de viscosidade da fração C<sub>20-</sub> ( $\eta_2$ ) e de asfaltenos ( $\eta_4$ ) obtidos por WERNER (1996) são aplicáveis aos óleos do Recôncavo. Por um lado, a fração C<sub>20-</sub> tende a ser mais homogênea, na medida em que o número mais restrito de compostos é bastante semelhante para óleos de diversas origens. Tal fato pode ser evidenciado pelos valores de viscosidade cinemática medidos a 50<sup>0</sup>C em vários cortes de óleos brutos obtidos por destilação (figura 7.13). Esses dados foram retirados de relatórios analíticos de ensaios de destilação de óleos de várias procedências, principalmente do Mar no norte.

O ponto de ebulição do eicosano (*n*-C<sub>20</sub>) é 343<sup>0</sup>C, o que significa que cortes de destilação recuperados a temperaturas inferiores a essa representam a fração C<sub>20-</sub>. Na figura 7.13, pode-se constatar que as viscosidades cinemáticas de frações leves de óleos com grau API variando de 28 a 58<sup>0</sup> são muito semelhantes. No entanto, pode-se notar uma maior tendência de dispersão dos valores de viscosidade cinemática nos cortes progressivamente mais pesados (temperaturas de destilação mais altas, figura 7.13).

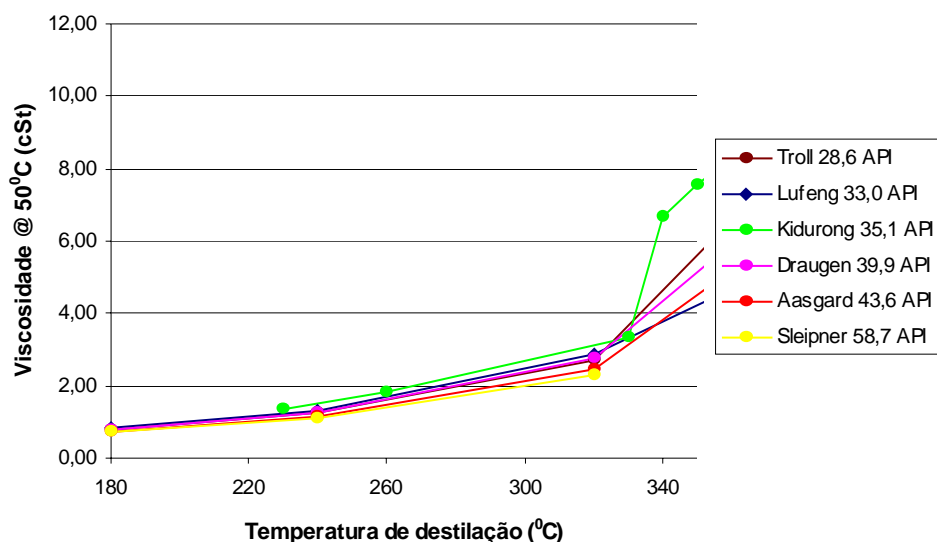


Figura 7.13: Gráfico entre temperaturas de destilação (em °C) e viscosidades cinemáticas a 50°C (em cSt) para vários cortes de óleos brutos

Por outro lado, considerou-se o mesmo valor de viscosidade para os asfaltenos, admitindo-se que em termos de peso molecular eles sejam semelhantes para diversos tipos de óleos.

Com todos os valores necessários para o cálculo conhecidos, foram estimadas então as viscosidades da fração mais pesada  $\eta_3$  para os óleos do Recôncavo, de forma que o valor da viscosidade da mistura ( $\eta_m$ ) encontrado na equação fosse o mais próximo possível do valor da viscosidade dinâmica extrapolada a 100°C na etapa 1 (tabela 7.6). Desta forma, objetivou-se investigar como variava a viscosidade da fração  $C_{20+}$  nos óleos da Bacia do Recôncavo a fim de se buscar as possíveis causas de seu comportamento físico com sua composição química.

Amostras	Visc. a 100°C e 350bar obtida por extrapolação dos dados medidos a 1bar pela fórmula de Kanti <i>et al.</i> modificada (em cP)	Visc. calc. a 100°C e 350bar Pela fórmula de Grunberg & Nissan modificada (em cP)	Viscosidade fração C <sub>20+</sub> ( $\eta_{3}$ ; em cP)
3MM	0,014	0,014	0,00045
7FL	0,018	0,018	0,00064
4F	0,052	0,052	0,0140
7C1	0,356	0,357	0,1090
7C4	0,356	0,357	0,1070
7FZ3	0,641	0,641	0,6350
7C6	0,731	0,731	1,0300
7M	0,788	0,787	0,9500
7C2	1,401	1,404	2,1200
7FE1	1,875	1,875	1,690
7FE2	2,199	2,200	4,400
7FL13	3,334	3,333	13,93
7C3	3,535	3,536	38,14
7FZ4	3,610	3,616	8,900
1FL2	4,746	4,746	54,37
3R	4,926	4,924	13,85
7C5	5,791	5,792	106,7
7FZ1	6,272	6,271	22,60
1S	16,947	16,942	697,0
1B1	38,651	38,653	759,1

Tabela 7.6: Valores de viscosidades dinâmicas a 100°C calculados na etapa 1, valores de viscosidades dinâmicas calculadas através da fórmula de GRUNBERG & NISSAN (1949) modificada (que devem estar próximos aos valores da coluna anterior) e valores da viscosidade da fração pesada C<sub>20+</sub> estimada para os óleos da Bacia do Recôncavo.

Existe uma excelente correlação entre a viscosidade calculada nesta etapa com a viscosidade calculada a 100°C na primeira etapa, conforme o gráfico da figura 7.14:

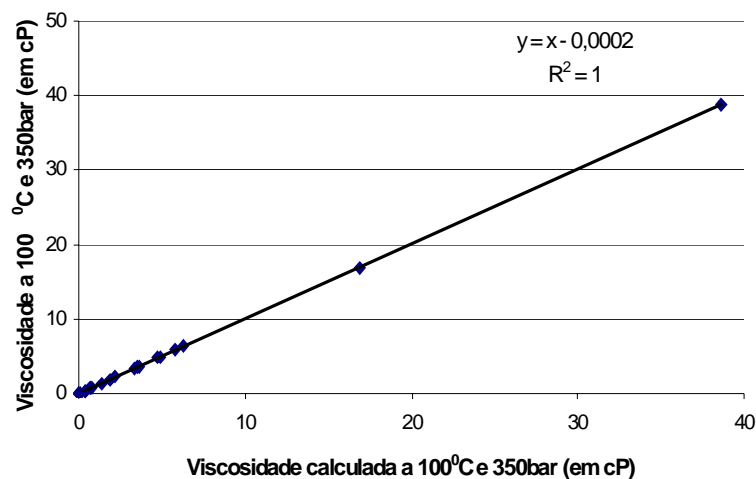


Figura 7.14: Gráfico entre a viscosidade calculada a 100°C e 350bar na última etapa *versus* a viscosidade calculada a 100°C e 350bar na primeira etapa (em cP) para as amostras de óleo em estudo.

Essa excelente correlação é uma demonstração de que a aplicação da lei de mistura de GRUNBERG & NISSAN (1949) modificada por WERNER (1996), onde foram utilizadas as frações mássicas e as viscosidades dinâmicas de cada fração, permite a reprodução dos valores de viscosidade de um óleo, desde que seja ajustada a viscosidade da fração mais pesada (C<sub>20+</sub>) dos óleos da Bacia do Recôncavo.

A viscosidade dinâmica calculada a 100°C e 350bar para a fração pesada C<sub>20+</sub> correlaciona-se diretamente com a viscosidade do óleo total nas mesmas condições de pressão e temperatura. Ela tende a aumentar consideravelmente com o aumento da viscosidade dinâmica total do óleo de acordo com o gráfico da figura 7.15:

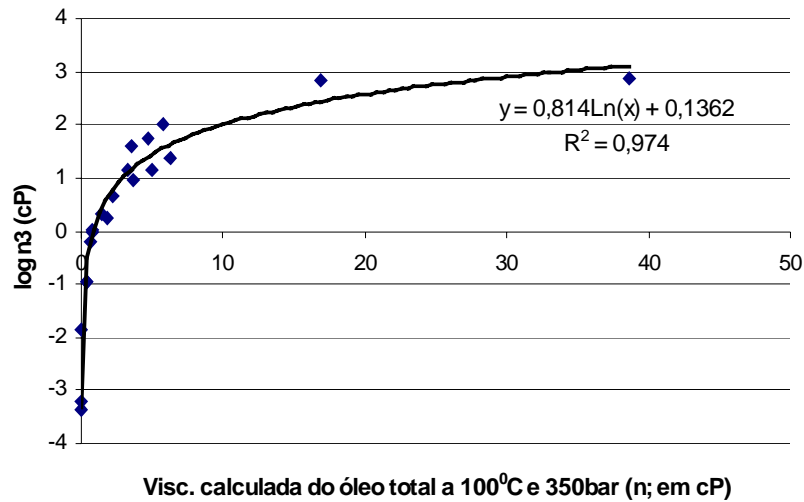


Figura 7.15: Gráfico entre a viscosidade calculada do óleo total a 100°C e 350bar na última etapa *versus* log da viscosidade da fração pesada C<sub>20+</sub> (η<sub>3</sub>) (em cP) a 100°C e 350bar para as amostras de óleo em estudo com menor proporção de perda de leves.

Pelos resultados obtidos através da simulação da viscosidade dinâmica dos óleos da Bacia do Recôncavo a partir de sua composição em três classes (C<sub>6</sub> – C<sub>20</sub>, C<sub>20+</sub> e asfaltenos), pode-se chegar à conclusão de que a viscosidade dinâmica da classe pesada C<sub>20+</sub> é que condiciona predominantemente as viscosidades dos óleos totais. A seguir, as possíveis causas da existência de dois grupos de comportamento de viscosidades entre os óleos da Bacia do Recôncavo serão discutidas em função de suas características composicionais.

## 7.6 Discussão dos resultados de composição *versus* viscosidades dos óleos

A viscosidade dinâmica do óleo total tende a variar diretamente com a densidade e com a quantidade de gás dissolvido no óleo (figura 7.16) (NORTH, 1985). Entretanto, os valores utilizados neste trabalho são de óleos em condições de superfície (óleo morto), o que significa que não existe gás dissolvido nos mesmos. Conseqüentemente, a variação de viscosidade nos óleos estudados da Bacia do Recôncavo não pode ser explicada pelo fator de gás dissolvido no óleo.



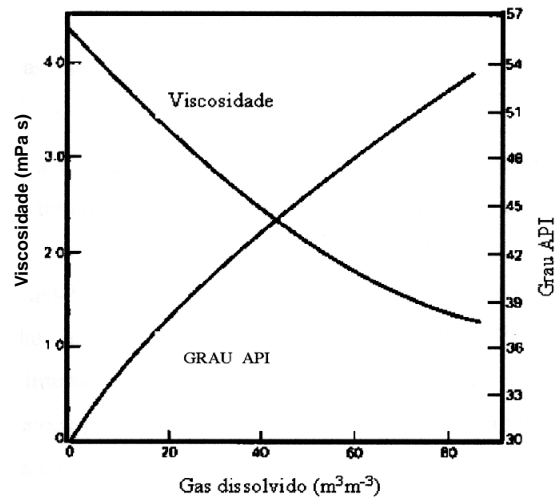


Figura 7.16: Efeito provocado pelo gás dissolvido nos valores de viscosidade e grau API (modificado de NORTH, 1985).

Plotando a viscosidade dinâmica do óleo total contra o teor de asfaltenos presentes no óleo (valores obtidos na etapa 2 da análise da composição química do óleo), verifica-se que não existe uma correlação muito favorável (figura 7.17). O teor de asfaltenos está diretamente relacionado ao grau API dos óleos (figura 7.11), o que não ocorre com as viscosidades dinâmicas dos óleos totais. Portanto, somente com o teor de asfaltenos não é possível entender o porquê das variações de viscosidade do óleo total.

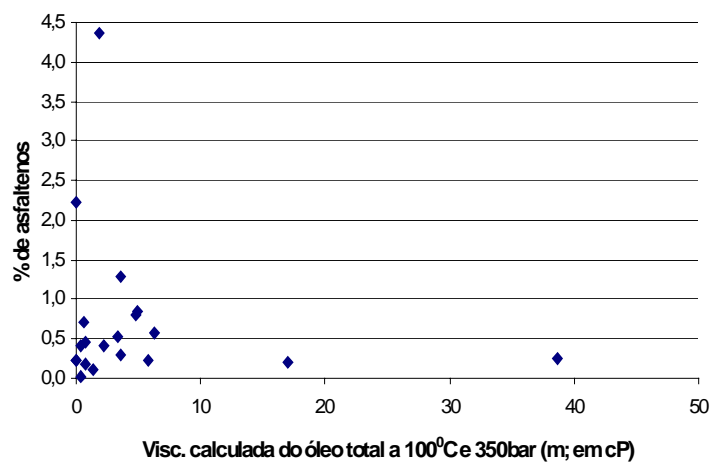



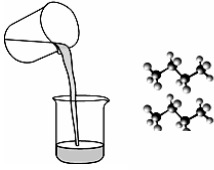


Figura 7.17: Gráfico entre a viscosidade calculada  $\eta_m$  do óleo total a 100°C e 350bar (em cP) versus o teor de asfaltenos das amostras de óleo com menor proporção de perda de leves.

Outro fator que pode influenciar a viscosidade dos óleos é o número de átomos de carbono das cadeias constituintes do petróleo (NORTH, 1985). A figura 7.18 representa uma generalização das diferentes viscosidades para os diferentes cortes de petróleo, conforme o número de átomos de carbono que os compõem.

Frações	Número de átomos de carbono	Estado/viscosidade
Gás de refinaria	1 - 4	gás
nafta	5 - 10	
querosene	11 - 14	
gasóleo	15 - 25	
resíduo	> 25	sólido

**Legenda:**

 Óleo menos viscoso-  
Parafinas menores

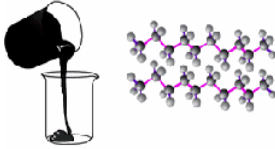
 Óleo mais viscoso-  
Parafinas maiores

Figura 7.18: Diferenças de viscosidade para os diferentes cortes de petróleo.

Pode-se perceber que as frações com maior número de átomos de carbono (frações mais pesadas – maior peso molecular) possuem as maiores viscosidades, o que também está apresentado na figura 7.19, onde o número de átomos de carbono é referente a hidrocarbonetos lineares e saturados.

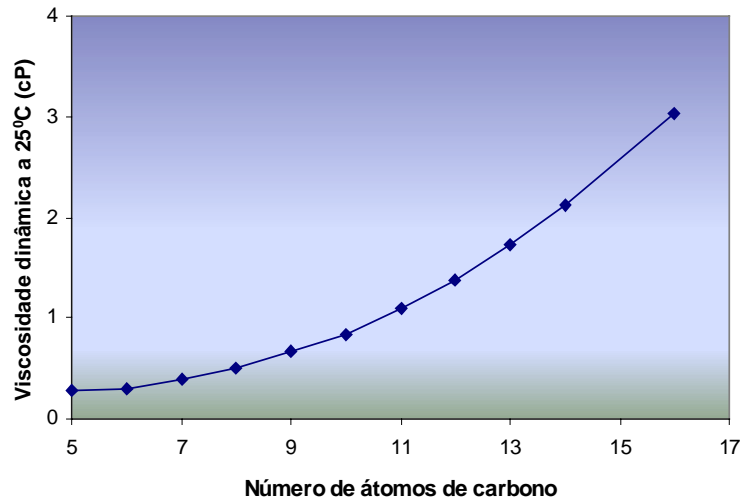


Figura 7.19: Gráfico entre o número de átomos de carbono *versus* as viscosidades dinâmicas a 25<sup>0</sup>C de parafinas lineares (em cP) (dados retirados de Handbook of Chemistry and Physics).

De acordo com WERNER (1996), as frações dos constituintes pesados dos óleos brutos reais estão sempre presentes em porcentagens importantes. Neste estudo, a porcentagem da fração pesada (C<sub>20+</sub>) foi levada em conta ao se integrar a área desta faixa de compostos em relação ao cromatograma gasoso do óleo total (figura 7.12). Através dos resultados obtidos no item 7.5 para as viscosidades dinâmicas das frações pesadas (C<sub>20+</sub>) dos óleos, observa-se que são necessários valores muito elevados para essas frações de modo a explicar as altas viscosidades dinâmicas de alguns óleos brutos. Esses valores altos de viscosidade da fração C<sub>20+</sub> poderiam ser devidos à não detecção dos compostos acima de C<sub>40</sub> no cromatograma gasoso utilizado, os quais nem sempre são adequadamente detectados pelos métodos usuais de cromatografia gasosa de óleos totais. Pode-se observar também que esses altos valores são bastante variáveis, o que poderia estar relacionado à porcentagem de ceras presentes no óleo, ou ainda pela distribuição das parafinas mais pesadas. Essa distribuição pode ser determinada através da análise de cromatografia gasosa a alta temperatura, que permite a identificação de *n*-alcanos na faixa de C<sub>40</sub> – C<sub>120</sub> e grandes proporções de alcanos ramificados (TRINDADE *et al.*, 1994). É possível quantificar a concentração individual dos componentes de elevado peso molecular que podem aumentar a viscosidade dos óleos e ainda precipitar durante a produção, causando problemas no ponto de vista da produção (figura 7.20).

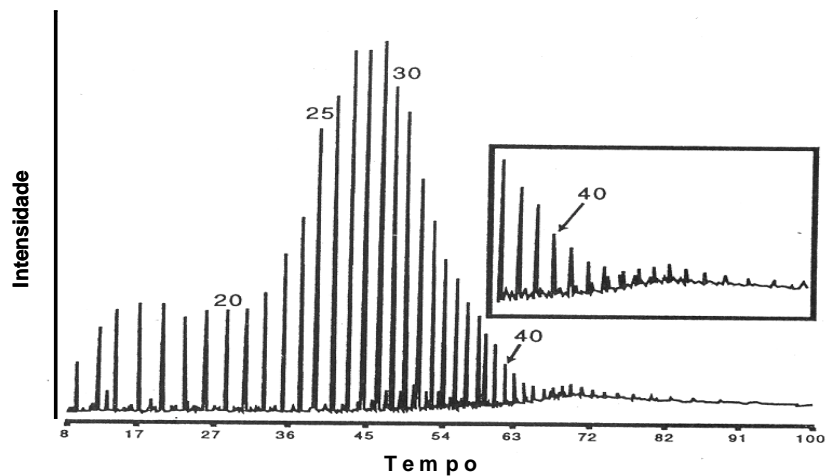


Figura 7.20: Cromatograma gasoso de alta temperatura apresentando a abundância de hidrocarbonetos de elevado peso molecular de um óleo pesado do campo de Dom João (modificado de TRINDADE *et al.*, 1996).

Para o esclarecimento do possível efeito das parafinas lineares pesadas sobre a viscosidade, foram feitas as análises de cromatografia gasosa em alta temperatura para quatro óleos da Bacia do Recôncavo. Esses óleos foram selecionados dentro do grupo em estudo, e a seleção foi feita atendendo a dois critérios: os quatro óleos apresentam valores de grau API relativamente próximos (entre 39 e 45); dois dos óleos são pertencentes à população de óleos de maior viscosidade dinâmica (amostras 1S e 4C1) e os outros dois pertencem ao grupo de óleos de menor viscosidade dinâmica (amostras 4F e 7RU) (populações observadas no gráfico grau API *versus* viscosidade dinâmica a 48,8<sup>o</sup>C, figura 6.19). Os cromatogramas obtidos estão apresentados nas figuras 7.21 e 7.22, onde estão sendo comparados aos cromatogramas normais dos óleos totais. Pode-se observar que as parafinas pesadas não foram detectadas em nenhum dos óleos quando se comparam os cromatogramas de alta temperatura obtidos com o exemplo de cromatograma da figura 7.20.

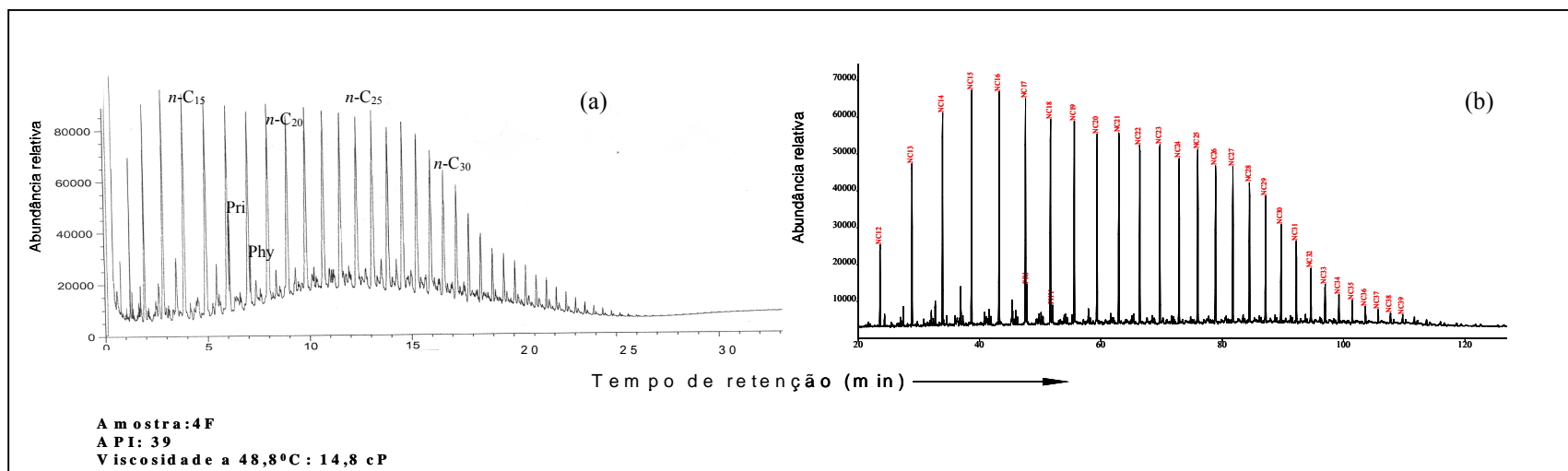
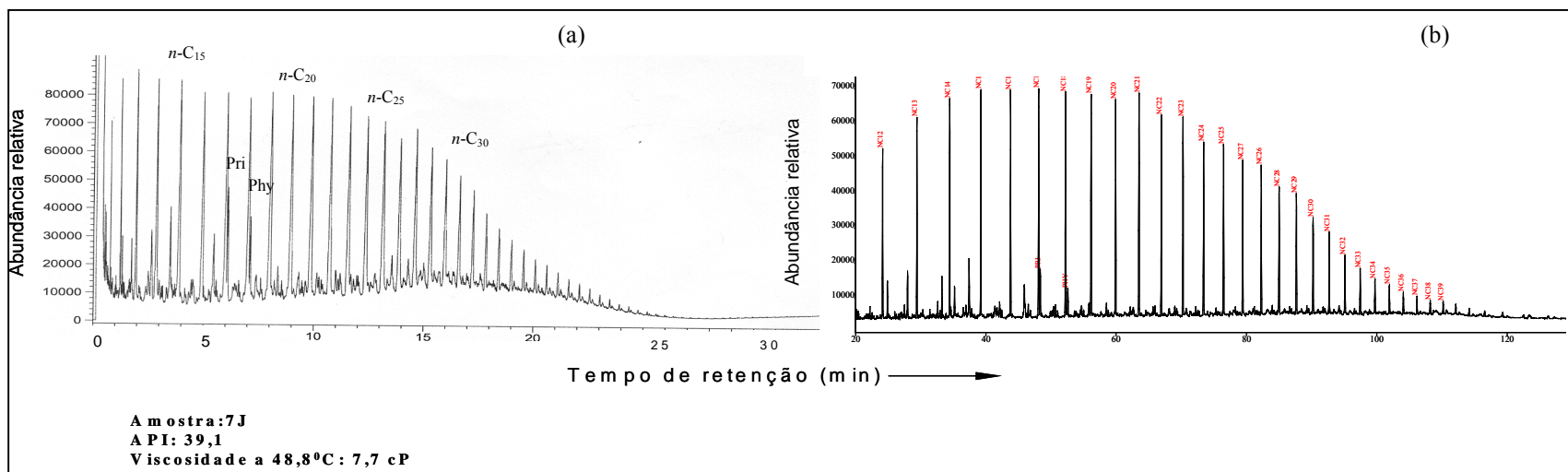


Figura 7.21: Comparação entre os cromatogramas gasosos de alta temperatura (a) e normais (b) para os dois óleos analisados de menores viscosidades (cP).

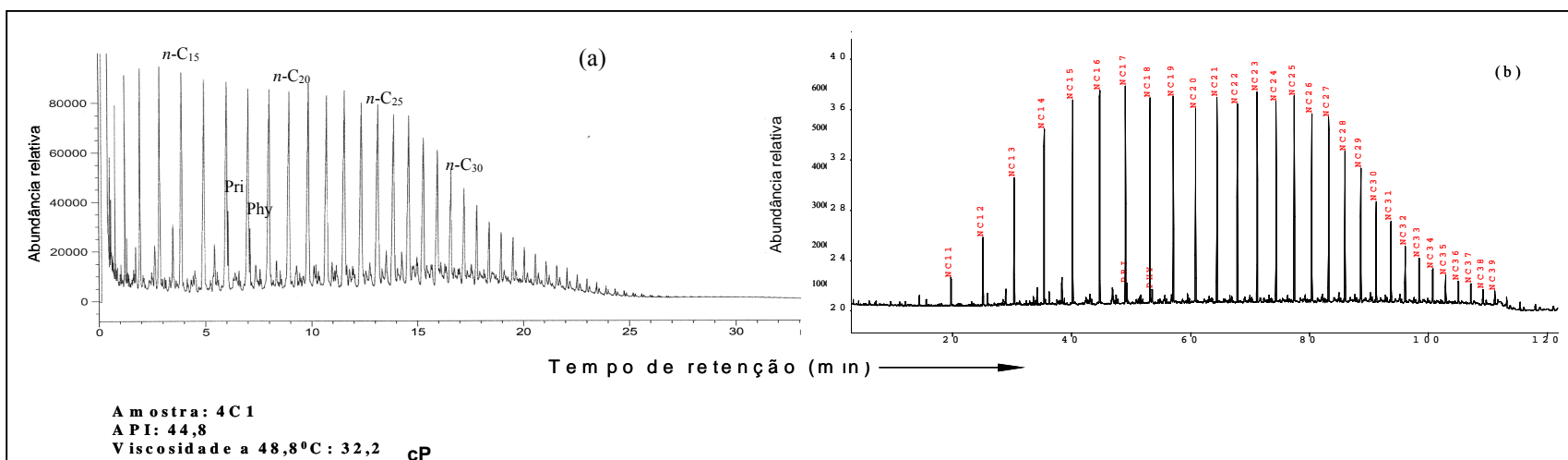
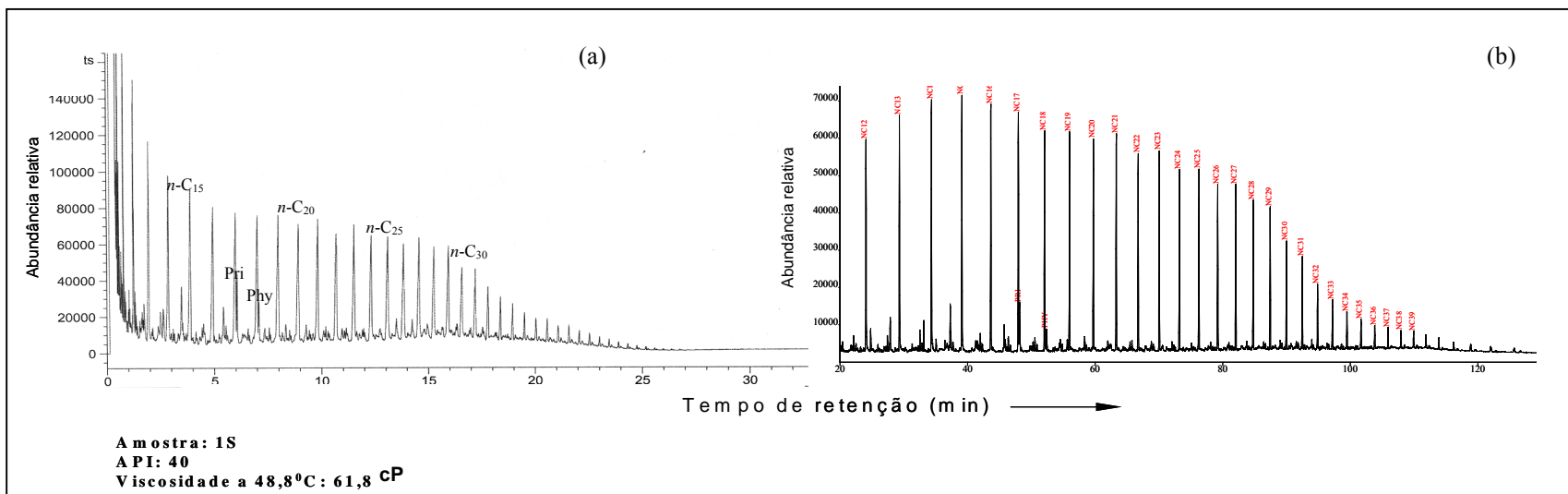


Figura 7.22: comparação entre os cromatogramas gasosos de alta temperatura (a) e normais (b) para os dois óleos analisados de maiores viscosidades (cP).

Aparentemente, as parafinas pesadas estão ausentes em altas proporções nos quatro óleos, pois os cromatogramas gasosos de alta temperatura são semelhantes aos cromatogramas normais do óleo total (figuras 7.21 e 7.22). Portanto, somente as parafinas pesadas não regem as diferenças dos valores de viscosidade para os óleos dentro de uma pequena faixa de grau API.

Entretanto, os cromatogramas gasosos de alta temperatura apresentam *UCM* (*unresolved complex mixture* - mistura complexa de compostos não resolvidos), que é um relevo na linha de base no cromatograma devido à contribuição de compostos não detectados na cromatografia, e que poderia ser a controladora das viscosidades. Ao comparar as *UCM*'s dos cromatogramas gasosos em alta temperatura dos óleos nas duas populações (figura 7.23), observa-se que os óleos pertencentes ao grupo de maior viscosidade (amostras 1S e 4C1) apresentam menor *UCM* e os pertencentes ao grupo de menor viscosidade (amostras 4F e 7RU) apresentam maior *UCM*. A *UCM* pode estar representando compostos pesados não resolvidos que não aparecem no cromatograma gasoso normal, por este ser obtido em menor temperatura.

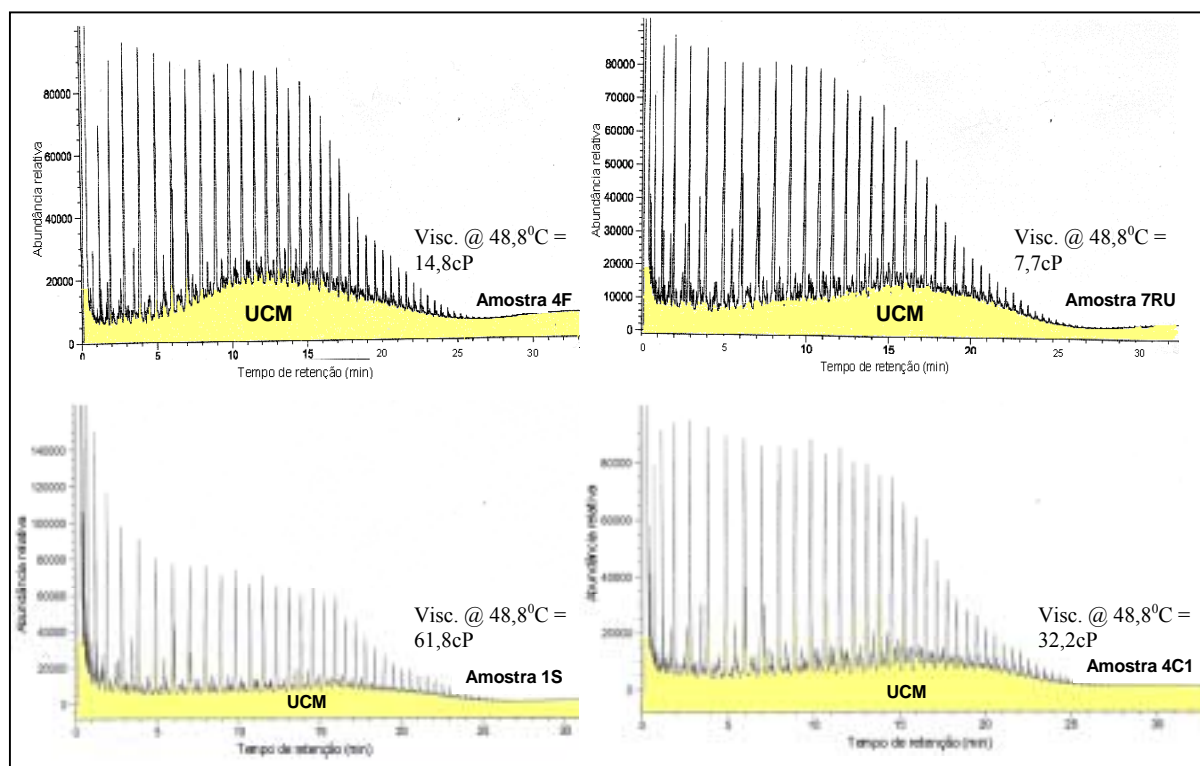


Figura 7.23: Cromatogramas gasosos de alta temperatura para os quatro óleos analisados, indicando a *UCM*.

Outro fator observado para os óleos é que os representativos do grupo de menor viscosidade apresentam um grau de evolução térmica relativamente maior do que os representativos do grupo de maior viscosidade, que pode ser verificado pela concentração de tricíclicos ou de diahopanos. Visando analisar a possível interação da abundância em parafinas pesadas com o grau de evolução térmica dos compostos não resolvidos na viscosidade da fração pesada do óleo, buscaram-se razões capazes de exprimir tais fatores. Uma menor abundância em parafinas pesadas pode ser expressa pela razão  $n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_{27}$ . Quanto à evolução térmica da UCM, optou-se por uma razão de biomarcadores hopanos que cobre um largo espectro de maturação: Diahopano  $\text{C}_{30}$ /hopano  $\text{C}_{30}$ . A interação entre esses dois fatores pode ser avaliada por seu produto. No gráfico da figura 7.21, entre o produto das razões normalizadas  $(n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_{27}) \times (\text{DiaH}_{30}/\text{H}_{30})$  versus a viscosidade dinâmica a  $48,8^{\circ}\text{C}$ , observa-se uma tendência de aumento do produto com um decréscimo nos valores de viscosidade dinâmica. O produto entre as razões normalizadas  $(n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_{27}) \times (\text{DiaH}_{30}/\text{H}_{30})$  representa a contribuição das parafinas mais leves ou mais pesadas ( $n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_{27}$ ) e a maturação dos óleos ( $\text{DiaH}_{30}/\text{H}_{30}$ ). Os óleos que apresentam maior razão ( $n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_{27}$ ) são aqueles que possuem maior contribuição de parafinas leves em relação às parafinas pesadas, e tendem a ser óleos menos viscosos (mais leves). Os óleos que apresentam maior razão ( $\text{DiaH}_{30}/\text{H}_{30}$ ) são óleos de maior nível de evolução térmica que tendem a possuir menores valores de viscosidade. Portanto, o produto entre as razões tende a ter seu valor aumentado junto com uma diminuição dos valores de viscosidade dinâmica (figura 7.24).

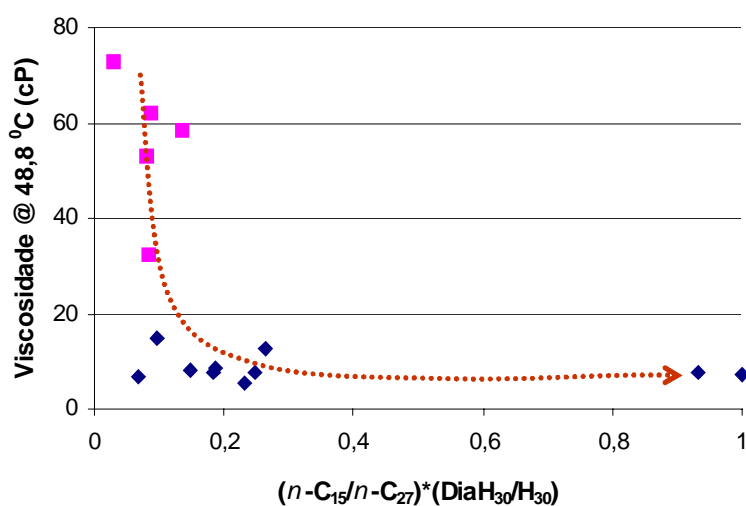


Figura 7.24: Gráfico entre o produto das razões normalizadas  $(n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_{27}) \times (\text{DiaH}_{30}/\text{H}_{30})$  versus viscosidade dinâmica a  $48,8^{\circ}\text{C}$  (em cP).



Em resumo, as simulações de viscosidade dinâmica de óleos da Bacia do Recôncavo nos fornecem algumas indicações quanto à causa da grande variabilidade de seu comportamento físico. A viscosidade dinâmica da fração mais pesada do óleo ( $C_{20+}$ ) aparece como a principal condicionadora da viscosidade do óleo total. A análise integrada de dados cromatográficos e de parâmetros de maturação de biomarcadores sugere que as viscosidades da fração  $C_{20+}$  são devidas a uma combinação de fatores: distribuição da proporção entre parafinas leves e pesadas, e grau de evolução térmica dos compostos mais pesados não resolvidos (presentes no *hump* ou *UCM*).

Além dos fatores apresentados anteriormente, as diferenças das viscosidades podem tentativamente estar associadas a outros três fatores não avaliados neste trabalho:

- a presença de alguns compostos de alta viscosidade que as técnicas analíticas utilizadas neste trabalho não foram suficientes para detectar;
- a teores de asfaltenos anormalmente elevados, que não seguem a relação exponencial genérica da figura 7.11;
- a viscosidades muito variáveis da fração de asfaltenos, para as quais não se tem dados experimentais que possam corroborar esta hipótese, principalmente em óleos com grau API semelhante e viscosidades muito diferentes.

## CAPÍTULO 8: CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A utilização dos dados de geoquímica orgânica, principalmente os biomarcadores, permitiu a caracterização dos óleos da Bacia do Recôncavo selecionados para o estudo em variações faciológicas de suas rochas geradoras. Esta caracterização foi utilizada para o entendimento da variabilidade apresentada nos valores de densidade (grau API) e viscosidade dinâmica, além de parâmetros globais da composição do óleo.

A caracterização geoquímica dos óleos, seus parâmetros físicos e a integração entre estes dois conjuntos de dados permitiram algumas conclusões:

✦ Os óleos da Bacia do Recôncavo são de origem lacustre, o que pode ser confirmado principalmente pelo elevado conteúdo de compostos saturados (50-90%) na fração C<sub>14+</sub>; abundância relativa de alcanos com elevado peso molecular (mais que 23 átomos de carbono); predominância de parafinas ímpares sobre as pares; razão pristano/fitano elevada (>1); baixa concentração de terpanos tricíclicos (razões tricíclicos/hopanos entre 0,09 e 0,9); concentração de C<sub>30</sub> hopanos média em relação aos C<sub>29</sub> hopanos; baixa a média abundância relativa de gamacerano (índice de gamacerano menor que 0,6); C<sub>34</sub>>C<sub>35</sub> homohopanos; predominância de C<sub>29</sub> esteranos em relação a seus homólogos com 27 e 28 átomos de carbono; ausência de C<sub>30</sub> desmetilados e dinosteranos; elevada razão hopanos/esteranos (>9) e valores de  $\delta^{13}\text{C}$  mais negativos que -28‰.

✦ Através de similaridades entre os resultados de terpanos e esteranos, os óleos da Bacia do Recôncavo podem ser divididos em três grupos grandes e mais cinco micro-grupos, evidenciados inicialmente pela distribuição de esteranos. Os cromatogramas gasosos não foram favoráveis para o reconhecimento de grupos por serem quase todos muito parecidos e pela evaporação dos compostos leves em alguns casos, o que dificultou a visualização dos mesmos. Não se observou uma clara distribuição dos grupos de óleos identificados através de biomarcadores por localização geográfica ou por posição estratigráfica dos reservatórios.

✦ Os grupos de óleos apresentam diferentes níveis de evolução térmica, indicados principalmente pelo aumento das razões de tricíclicos/hopanos (com presença de tricíclicos estendidos), gamacerano/H<sub>30</sub> e diasteranos/esteranos para os óleos mais evoluídos.

✘ O grupo de óleos denominado grupo 3 possui alguns óleos que apresentam características de possível contaminação dos óleos por betume de baixa maturação. Um extrato da rocha geradora imatura (portanto de baixa evolução), apresenta uma distribuição de esteranos semelhante à do óleo. Porém, em relação à distribuição de hopanos, o extrato possui menores teores de tricíclicos e tricíclicos estendidos, enquanto que o óleo possui maiores valores desses compostos indicativos de maior nível de evolução térmica.

✘ Através da análise dos resultados de parâmetros físicos, verificaram-se as seguintes relações: 1) para um maior valor de grau API, ocorre um decréscimo do teor de enxofre, da porcentagem de resinas+asfaltenos, decréscimo do ponto de fluidez e decréscimo da porcentagem de parafinas  $C_{20+}$ ; 2) para um maior valor de viscosidade, ocorre um aumento da porcentagem de parafinas  $C_{20+}$ , decréscimo da porcentagem de saturados e do grau API.

✘ Ao plotar a viscosidade dinâmica a  $48,8^{\circ}C$  dos óleos do Recôncavo contra o grau API, verifica-se o aparecimento de dois grupos de amostras caracterizados principalmente por uma grande variação no valor da viscosidade em uma pequena faixa de grau API.

✘ Existe uma baixa correlação entre os parâmetros geoquímicos indicadores de origem e de maturação com os parâmetros físicos (grau API e viscosidade); apesar de alguns parâmetros de maturação fornecerem uma melhor correlação, somente estes dados não são suficientes para explicar os dois grupos com diferentes valores de viscosidade dentro de uma pequena faixa de grau API. Os dados de composição química globais se mostraram melhores em relação aos parâmetros físicos (porcentagem de resinas+asfaltenos, saturados, fração leve  $C_{20-}$ ).

✘ Existe a possibilidade da diferença entre as viscosidades ser causada pela presença de parafinas lineares pesadas, que quando presentes em elevada proporção causam um aumento de viscosidade. Para confirmar esta hipótese, torna-se necessária uma análise de cromatografia gasosa em alta temperatura, que é capaz de detectar até parafinas acima de  $C_{75+}$ .

✘ Através da análise dos cromatogramas gasosos de alta temperatura de alguns óleos da Bacia do Recôncavo, é possível concluir que as diferenças observadas nos valores de viscosidades para o conjunto de óleos (dentro de uma pequena faixa de grau API) não pode ser atribuída unicamente a diferenças na abundância de parafinas pesadas do tipo ceras.

\* Após a simulação da viscosidade total dos óleos considerando-se a interação das três frações que compõem o petróleo (frações leve, pesada e residual), observa-se que as mesmas aparecem em proporções diferentes nos óleos, devido às diferentes composições químicas e níveis de maturação destes óleos. A fração leve ( $C_{20-}$ ) não apresenta valores muito diferentes de viscosidade por ser mais homogênea devido ao número mais restrito de compostos pertencentes a esta fração. A viscosidade da fração pesada  $C_{20+}$  depende da distribuição das parafinas pesadas e da maturação dos compostos da *UCM*, e possui importante peso na viscosidade global do óleo. A porcentagem de asfaltenos, os quais foram considerados como tendo a mesma viscosidade em todos os óleos, diminui para um aumento do grau API, mas seu efeito, ainda que considerável, aparentemente, não é suficiente para explicar isoladamente as viscosidades dinâmicas dos óleos totais.

\* A lei de mistura para o cálculo da viscosidade total do óleo, baseada nas proporções das frações e suas respectivas viscosidades utilizada no trabalho foi favorável na caracterização da composição química dos óleos, mostrando-se uma excelente ferramenta para investigação do comportamento (e até mesmo de predição, potencialmente) heterogêneo de viscosidades nos óleos parafínicos da Bacia do Recôncavo.

## RECOMENDAÇÕES

- ▲ Para trabalhos posteriores, sugere-se que sejam analisadas amostras de óleo que ainda apresentem a fração mais leve, o que exige cuidados durante sua coleta e preservação, aumentando assim a confiabilidade dos resultados.
- ▲ Sugere-se um estudo detalhado de extratos de rochas geradoras visando identificar as posições estratigráfica e geográfica das fácies geradoras responsáveis pelos diversos grupos de óleos identificados nesse trabalho, utilizando um tratamento estatístico multivariado, análise de *clusters* ou dendogramas.
- ▲ Com amostras apresentando a fração leve, sugere-se estimar a viscosidade através da lei de mistura de GRUNBERG & NISSAN (1949) utilizando todas as variáveis, incluindo a fração de gás.
- ▲ Para a investigação do papel das várias frações do óleo na viscosidade total do óleo, devem ser obtidos resultados por cromatografia gasosa de alta temperatura para as amostras de óleos parafínicos, análises quantitativas com discriminação de compostos individuais na fração leve (C<sub>15</sub>-, método carburane), medidas reais do teor de asfaltenos por precipitação com *n*-hexano ou *n*-heptano e das viscosidades das várias frações (cortes) do óleo.
- ▲ Devem ser testados outros algoritmos referentes a misturas de viscosidades de frações do óleo e os seus resultados devem ser comparados àqueles obtidos neste trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Sumário executivo do Campo de Dom João. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/doc/petroleo/sum\\_DOM\\_JOAO.pdf](http://www.anp.gov.br/doc/petroleo/sum_DOM_JOAO.pdf)>. Acesso em 25 ab. 2005.

AGUIAR, H. G. M., PENTEADO, H. L. B., 2004, “Geochemical characterization of families of lacustrine oils in Recôncavo Basin, Brazil”. In: *Memoria del IX congresso latino Americano de geoquímica orgánica. Asociación latino americana de geoquímica orgánica (ALAGO)*, pp. 153-155, Mérida, México Dec.

ALBRECHT, P., OURISSON, G., 1971, “Biogenic substances in sediments and fossils”, *Angewandte chemie (International Edition)*, v.10, pp. 209-225.

ALLEN, P. A. & ALLEN, J. R., 1990, *Basin analysis principles and applications*. Blackwell Science Ltd.

AQUINO NETO, F. R., TRENDEL, J. M., RESTLE, A., *et al.*, 1983, “Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums”. In: Bjoroy, M., *et al.* (eds), *Advances in Organic Geochemistry*, New York, pp.659-676.

Bacias Sedimentares Brasileiras - Bacia do Recôncavo, mar. 2003. Disponível em <[http://www.phoenix.org.br/phoenix51\\_mar03.html](http://www.phoenix.org.br/phoenix51_mar03.html)>. Acesso em 10 fev. 2004.

BIANCHI, G., 1995, “Plant waxes”. In: Hamilton (ed), *Waxes: Chemistry, molecular biology and functions*, The oily press, Scotland, pp. 175-222.

BJOROY, M., HALL, P. B., LOBERG, R., MCDERMOTT, J. A., MILLS, N., 1988, "Hydrocarbons from nonmarine source rocks", *Advances in Organic Geochemistry*, v.13, n.1-3, pp. 221-244.

BORDENAVE, M. L., 1993, "Applied Petroleum geochemistry", Paris: Technip.

BROOKS, J. D., GOULD, K., SMITH, J. W., 1969, "Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum", *Nature*, London, pp. 257-259.

BURKE, K., 1980, "Intracontinental rifts and aulacogenes". In: Burchfiel, B. C., Oliver, J. E., Silver, L. T. (eds), *Continental Tectonics*, National Academy of Sciences (Washington, DC), pp. 42-49.

CAIXETA, J. M., BUENO, G. V., MAGNAVITA, L. P., FEIJÓ, F. J., 1994, "Bacias do Recôncavo, Tucano e Jatobá", *Boletim de Geociências da Petrobras*, v.8, n.1 (jan./mar.), pp.163-172.

CARLSON, R. M. K., DIAS R. F., SCHOELL, M., 1997, "Origins of high molecular weight alkanes  $>C_{40}$  in waxes from natural crude oils and bitumens based on carbon isotopic evidence". In: 18<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry, Maastricht, The Netherlands, pp. 399-400.

CARROLL, L. A. & BOHACS, K. M., 2001, "Lake-type controls on petroleum source rock potential in nonmarine basins", *AAPG Bulletin*, v.85, n.6, pp. 1033-1053.

CHANG, H. U., KOWSMANN, R. O., FIGUEIREDO, A. M. F., 1990, “Novos conceitos sobre o desenvolvimento das bacias marginais do leste brasileiro”. In: Gabaglia, G. P. R., Milani, E. J. (eds), *Origem e evolução de bacias sedimentares*, Petrobras.

COLLISTER, J. W., LICHTFOUSE, E., HIESHIMA, G., HAYES, J. M., 2003, “Partial resolution of sources of n-alkanes in the saline portion of the Parachute Creek Member Green River Formation (Picenace Creek Basin, Colorado), *Organic geochemistry*, v.21, n.6, pp. 645-659.

CONNAN, J., 1974, “Diagenese naturelle et diagenese astificiale de la matiere organique a element vegetaux predominants”. In: Tissot, B. P., Bienner, F. (eds), *Advances in Organic Geochemistry*, Éditions Technip, Paris, pp.73-95.

CONNAN, J., 1984, “Biodegradation of crude oils in reservoirs”. In: Brooks, J., Welte, D. H. (eds), *Advances in Petroleum Geochemistry*, v.1, pp. 103-113.

COOPER, J. E., BRAY, E. E., 1963, “A postulated role of fatty acids in petroleum formation”, *Geochimica et Chosmochimica Acta*, v.27. pp. 1113-1127.

CURIAL, A., MORETTO, R., SARL, D. *et al.*, 1990, “Organic matter and evaporates in the Paleogene West European rift: The Bresse and Valence salt basins (France)”. In: Huc, A. Y. (ed), *Deposition of organic facies*, AAPG Studies in Geology, v.30, pp.119-132.

CRUSE, W. A., STEVENS, D. R., 1960, *Chemical Technology of Petroleum*, McGraw-Hill Book Publishers Inc., New York City, Chap. XXII.



CURIALE, J. A., 1994, "Correlation of oils and source rocks – A conceptual and historical perspective". In: Magoon, L. B., Dow, W. G. (eds), *The Petroleum System from source to trap*, AAPG Memoir, v.60, pp. 251-260.

DANIEL, L. M. F., SOUZA, E. M., MATO, L. F., 1989, "Geoquímica e modelos de migração de hidrocarbonetos no campo de Rio do Bu – Integração com o compartimento nordeste da Bacia do Recôncavo, Bahia", *Boletim de geociências da Petrobras*, v. 3, n. 3, pp. 201-214.

DEAN, W. E., FOUCH, T. D., 1983, "Lacustrine Environments: Chapter 2, part II", AAPG Special Publications, pp. 97-116.

DECKER, M., 1980, "The chemistry and technology of Petroleum", New York, 498p.

DEL RIO, J. C., PHILP, R. P., 1992, "High molecular weight hydrocarbons: a new frontier in organic geochemistry", *Trends in analytical chemistry*, v. 11, pp. 187-193.

DEMAISON, G. J. & MOORE, G. T., 1980, "Anoxic environments and oil source bed genesis", AAPG, v. 64, pp. 1179-1209.

DEMAISON, G. & HUIZINGA, B. J., 1994, "Genetic classification of petroleum systems using three factors: charge, migration and entrapment". In: Magoon, L. B., Dow, W. G. (eds), *The petroleum system-from source to trap*, AAPG Memoir, v.60, pp. 73-89.

DURAND, B., 2003, "A history of Organic Geochemistry", *Oil and Gas Science and Technology*, v. 58, n. 2, pp. 203-231.

ERDMAN, J. G., MORRIS, D. A., 1974, "Geochemical correlation of petroleum", AAPG Bulletin, v.58, n.11, pp. 2326-37.

ERIKH, V. N., RASINA, M. G., RUDIN, M. G., 1988, *The chemistry and technology of petroleum and gás*. 424p.

ESTEVEES, F. A., 1988, *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro, Interciência, 575p.

FIGUEIREDO, A. M. F., BRAGA, J. A. E., ZABALAGA, *et al.*, 1994, "Recôncavo Basin, Brazil: a prolific intracontinental rift basin", AAPG Memoir, v. 59, pp. 157-203.

Formação de rochas geradoras lacustres: o exemplo da Bacia de Camamu, NE do Brasil. Disponível em <[http://www.pgtech.com.br/downloads\\_pt.html](http://www.pgtech.com.br/downloads_pt.html)>. Acesso em 15 jun. 2004.

FREEMAN, K. H., HAYES, J. M., TRENDEL, J. M., ALBRECHT, P., 1990, "Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons", *Nature*, v.343, pp. 254-256.

GAGLIANONE, P. C., TRINDADE, L. A. F., 1988, "Caracterização Geoquímica dos óleos da Bacia do Recôncavo", *Geochimica Brasiliensis*, v. 2, n. 1, pp. 15-39.

GELIN, F., VOLKMAN, J. K., LARGEAU, C., *et al.*, 1999, "Distribution of aliphatic, nonhydrolyzable biopolymers in marine microalgae", *Organic Geochemistry*, v. 30, pp. 147-159.

Geologia da Bahia. Disponível em

<<http://www.geocities.com/capitolhill/congress/5687/teogeo/bahiamapa/geolbatxt.htm>>.

Acesso em 11 fev. 2004.

GHIGNONE, J. I., ANDRADE, G., 1970, "General geology and major oil fields of Recôncavo Basin, Brazil", AAPG Memoir, v. 14, pp. 337-358.

GODWIN, N. S., PARK, P. J. D., RAWLINSON, T., 1983, "Crude oil biodegradation". In: Bjoroy, M *et al.* (eds), *Advances in Organic Geochemistry*, pp. 650-658.

GODWIN, N. S., MANN, A. L., PATIENCE, R. L., 1988, "Structure and significance of C<sub>30</sub> 4-methyl steranes in lacustrine shales and oils", *Organic Geochemistry*, v.12, n.5, pp. 495-506.

GONÇALVES, F. T. T., 1997, *Caracterização geoquímica e paleoambiental do Cretáceo inferior da Bacia de Camamu, Bahia*. Tese de mestrado, Universidade Federal do rio de Janeiro, Brasil.

GRANTHAM, P. J., LIJMBACH, G. W. M., POSTHUMA, J., *et al.*, 1997, "Origin of crude oils in Oman", *Journal of Petroleum Geology*, v. 11, n. 1, pp. 61-80.

GRUNBERG, L., NISSAN, A. H., 1949, "Mixture law for viscosity", *Nature*, v. 164, n. 4175, pp. 799-800.

GUZZO, J. V. P., 1997, *Estratigrafia integrada e paleolimnologia de uma seção de idade aratu (eocretáceo) da Bacia do Recôncavo, NE do Brasil*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

HARRIS, N. B., FREEMAN, K. H., PANCOST, R. D., *et al.*, 2004, “The character and origin of lacustrine source rocks in the Lower Cretaceous synrift section, Congo Basin, West Africa”, *AAPG Bulletin*, v.88, pp. 1163-1184.

HEATH, D. J., LEWIS, C. A., ROWLAND, S. J., 1997, “The use of high temperature gas chromatography to study the biodegradation of high molecular weight hydrocarbons”, *Organic Geochemistry*, v. 26, pp. 769-786.

HEDBERG, H. D., 1968, “Significance of high-wax oils with respect to genesis of petroleum”, *AAPG Bulletin*, v. 52, n. 5, pp. 736-750.

HERIC, E. L., 1966, “On the viscosity of ternary mixtures”, *Journal of Chemistry and Engineering data*, n. 11, v. 1, pp. 66-68.

HOLBA, A. G., DZOU, L. I., WOOD, G. D. *et al.*, 2003, “Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments”, *Organic Geochemistry*, v.34, pp. 441-469.

HSIEH, M., PHILP, R. P., DEL RIO, J. C., 2000, “Characterization of high molecular weight biomarkers in crude oils”, *Organic Geochemistry*, v.31, pp. 1581-1588.

HSIEH, M., PHILP, R. P., 2001, “Ubiquitous occurrence of high molecular weight hydrocarbons on crude oils”, *Organic Geochemistry*, v.32, n. 8, pp. 955-966.

HUC, A. Y., FOURNIER, J. L., VANDENBROUCKE, M., 1990, “Northern Lake Tanganyika – An example of organic sedimentation in an anoxic rift lake”. Lacustrine basin exploration: case studies and modern analogs.

HUC, A. Y., 2003, "Petroleum Geochemistry at the Dawn of the 21<sup>st</sup> Century", *Oil and Gas Science and Technology*, v. 58, n. 2, pp. 233-241.

HUNT, E. J., 1996, *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2 ed. New York, W. H. Freeman and Company.

HUTCHINSON, G. E., 1957, A treatise on limnology-geography, physics and chemistry, New York, John Wiley and sons, v.1, 1015p.

Introdução à geologia do petróleo. Disponível em <[http://www.pgtech.com.br/geologia\\_do\\_petroleo.pdf](http://www.pgtech.com.br/geologia_do_petroleo.pdf)>. Acesso em 15 jun. 2004.

KANTI, M., ZHOU, H., YE, S. *et al.*, 1989, "Viscosity of liquid hydrocarbons, mixtures and petroleum cuts, as a function of pressure and temperature", *Journal of Physical and Chemistry*, v. 93, n. 9, pp. 3860-3864.

KATTI, P. K., CHAUDRI, M. M., 1964, "Viscosities of binary mixtures of benzyl acetate with dioxane, aniline, and m-cresol", *Journal of chemical and engineering Data*, n. 3, v. 9, pp. 442-443.

KATZ, B. J., 1990, "Controls on distribution of lacustrine source rocks through time and space". In: KATZ, B. J. (ed), *Lacustrine Basin Exploration: Case studies and modern analogs*, AAPG Memoir, n.50, pp. 61-76.

KATZ, B. J., 1995a, "Factors controlling the development of lacustrine petroleum source rocks – An update". In: Huc, A. Y. (ed), *Paleogeography and source rocks*, AAPG, Studies in Geology, n. 40, pp. 61-80.

KATZ, B. J., 1995b, "A Survey of rift basin source rocks". In: LAMBIASE, J. J. (ed), *Hydrocarbon habitat in rift basins*, Geological Society Special Publication, n. 80, p. 213-242.

KELTS, K., 1988, "Environments of deposition of lacustrine petroleum source rocks: an introduction". In: FLEET, A. J., KELTS, K., TALBOT, M. R. (eds), *Lacustrine Petroleum Source Rocks*, Geological Society Special Publication, n.40, pp. 3-26.

KENDALL, J, POTTER MONROE, K, 1964, "The viscosity of liquids. III. Ideal solutions of solids in liquids", *Journal of the American chemical society*, v. 39, pp. 1802-1806.

KENIG, F., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S, KOCK-VAN DALEN, A. C. *et al.*, 1995, "Occurrence and origin of mono-, di-, and trimethylalkanes in modern and holocene cyanobacterial mats from Abu Dhabi, United Arab Emirates", *Geochimica et Chosmochimica acta*, v. 59, n. 14, pp. 2999-3015.

KILLOPS, S. D., CARLSON, R. M. K., PETERS, K. E., 2000, "High-temperature GC evidence for the early formation of C<sub>40+</sub> n-alkanes in coals", *Organic Geochemistry*, v. 31, pp. 589-597.

KINGHORN, R. R. F., 1983, An introduction to the physics and chemistry of petroleum. John Wiley & Sons, Chichester 420p.

KLEEMANN, G., PORALLA, K., ENGLERT, G. *et al.*, 1990, "Tetrahymanol from the phototrophic bacterium *Rhodopseudomonas palustris*: first report of a gammacerane triterpene from a prokaryote", *Journal of general microbiology*, v. 136, pp. 2551-2553.

KVENVOLDEN, K. A., 1967, "Normal fatty acids in sediments", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 44, pp. 628-636.

LAMBIASE, J. J., 1990, "A model tectonic control of lacustrine stratigraphic sequences in continental rift basins". In: KATZ, B. J. (ed), *Lacustrine Basin Exploration: Case studies and modern analogs*, AAPG Memoir, n.50, pp. 265-276.

LEYTHAEUSER, D., MACKENZIE, A. S., SCHAEFER, R. G., BJOROY, M., 1984, "A novel approach for recognition and qualification of hydrocarbon migration effects in shale-sandstone sequences", *AAPG Bulletin*, v.68, pp. 196-219.

LIPSKY, S. R., DUFFY, M. L., 1986, "High temperature gas chromatography: the development of new aluminium clad flexible fused silica glass capillary columns: part I", *Journal high Res. Chromatog.*, v. 9, pp. 376-381.

LOGAN, G. A., HAYES, J. M., HIESHIMA, G. B., SUMMONS, R. E., 2002, "Terminal proterozoic reorganization of biogeochemical cycles", *Nature*, v.376, pp. 53-56.

LOPES, J. P., PENTEADO, H. L. B., RANGEL, M. D., GUZZO, J. V. P., AGUIAR, H. G. M., 2004, "Mature oils with low maturity biomarkers is it a rare phenomenon?". In: *Memoria del IX congreso latino Americano de geoquímica orgánica. Asociación latino americana de geoquímica orgânica (ALAGO)*, pp. 153-155, Mérida, México Dec.

MAGOON, L. B., 1990, "Identified petroleum systems within the United States". In: Magoon, L. B. (ed), *Petroleum systems of United States: US.*, Geological Survey Bulletin 1912, pp. 2-10.

MAGOON, L. B., DOW, W. G., 1994, "The Petroleum System". In: Magoon, L. B., Dow, W. G. (eds), *The Petroleum system – from source to trap*, AAPG Memoir, v. 60, pp. 3-23.

MELLO, M. R., TELNAES, N., GAGLIONE, P. C., *et al.*, 1987, "Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins", *Organic Geochemistry*, v.13, pp.31-46.

MELLO, M. R., GAGLIONE, P. C., BRASSEL, S. C., MAXWELL, J. R., 1988, "Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils", *Marine and Petroleum Geology*, (in press).

MELLO, M. R. & MAXWELL, J. R., 1990, "Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin". In: KATZ, B. J. (ed), *Lacustrine Basin Exploration: Case studies and modern analogs*, AAPG Memoir, n.50, pp. 77-98.

MELLO, M. R., KOUTSOUKOS, E. A. M., MOHRIAK, W. U., BACOCOLI, G., 1994, "Selected petroleum system in Brazil". In: Magoon, L. B., Dow, W. G. (eds), *The petroleum system-from source to trap*, AAPG Memoir, v. 60, pp. 3-24.

MELLO, M. R., TAKAKI, T., ECKARDT, C. B., 1995, "Characterization of lacustrine depositional environment in the rift-stage successions of South American sedimentary basins", 17<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry, Organic geochemistry: developments and applications to energy, climate, environment and human history.



MELLO, M. R., MAGOON, L. B., 1996, “Aplicação do conceito de sistema petrolífero como método preditivo na redução do risco exploratório”. In: *Congresso brasileiro de geologia*, pp. 217-221, Salvador, Bahia.

MELLO, M. R., MOLDOWAN, J. M., DAHL, J. *et al.*, 2000, “Petroleum geochemistry applied to petroleum system investigation”. In: Mello, M. R., Katz, B. J. (eds), *Petroleum systems of South Atlantic margins*, AAPG Memoir, n. 73, pp. 41-52.

MEYERS, P. A., ISHIWATARI, R., 1993, “Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments”, *Organic Geochemistry*, v. 20, n. 7, pp. 867-900.

MILANI, E. J., LANA, M. C., SZATMARI, P., 1987, “Mesozoic rift basins around the northeast Brazilian microplate (Recôncavo-Tucano-Jatobá, Sergipe-Alagoas)”. In: Mainspeizer, W. (ed), *Triassic-Jurassic rifting continental breakup and the origin of the Atlantic Ocean and passive margins*, Development in Geotectonics 22, Amsteran, Elsevier, pp. 833-858.

MOLDOWAN, J. M. & SEIFERT, W. K., 1983, “Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.47, pp. 1531-1534.

MOLDOWAN, J. M., SEIFERT, W. K., GALLEGOS, E. J., 1985, “Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks”, AAPG Bulletin, v. 69, pp. 1255-1268.

MOLDOWAN, J. M., SUNDARARAMAN, P. *et al.*, 1992, “Source correlation and maturity assessment of sect oils and rocks from the Central Adriatic Basin (Italy and

Yugoslavia)". In: Moldowan, J. M., Albrecht, P., Philp, R. P. (eds), *Biological markers in sediments and petroleum*, Prentice Hall, pp. 370-401.

MOORE, F. & DINSDALE, A., 1962, "Viscosity and its measurement", *Organic Geochemistry*, v.30, pp. 119-132.

MUELLER, E., PHILP, R. P., 1998, "Extraction of high molecular weight hydrocarbons from source rocks-An example from the Green River Formation, Uinta Basin, Utah", *Organic Geochemistry*, v. 28, pp. 625-631.

NELSON, D. R., BLOMQUIST, G. J., 1995, "Insect waxes". In: Hamilton, R. J. (ed), *Waxes: Chemistry, molecular biology and functions*, The oily press, Scotland, pp. 1-40.

NETTO, A. S. T., OLIVEIRA, J. J., 1985, "O preenchimento do rift-valley na Bacia do Recôncavo", *Revista brasileira de Geociências*, v. 15, n. 2, pp. 97-102.

NGUYEN, X. T., HSIEH, M., PHILP, R. P., 1999, "Waxes and asphaltenes in crude oils", *Organic Geochemistry*, v.30, pp. 119-132.

NORTH, F. K., 1985, "Petroleum Geology", Boston: UNIWIN HYMAN.

OURISSON, G., ALBRECHT, P., ROHMER, M., 1979, "The hopanoids. Paleochemistry and biochemistry of a group of natural products", *Pure and Applied Chemistry*, v.51, pp. 709-729.

OURISSON, G., ALBRECHT, P., ROHMER, M., 1982, "Predictive microbial biogeochemistry from molecular fossils to prokaryotic membranes", *Trends Biochemistry Sciences*, v. 7, pp. 236-239.

PEDERSEN, T. F., CALVERT, S. E., 1990, "Anoxia vs productivity: what controls the formation of organic carbon rich sediments and sedimentary rocks?", *AAPG Bulletin*, v. 74, n. 4, pp. 454-466.

PELET, R., BEHAR, F., MONIN, J. C., 1986, "Resins and asphaltenes in the generation and migration of petroleum", *Organic Geochemistry*, v.10, n.1-3, pp. 481-498.

PETERS, K.E., MOLDOWAN, J. M., 1993, *The Biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. New York., Englewood Cliffs & Prentice Hall, N J.

PENTEADO, H. L. B., 1999, *Modélisation compositionnelle 2D de la genèse, expulsion et migration du pétrole dans le compartiment sud du Bassin de Recôncavo, Brésil*. Tese de doutorado. De L'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, França.

PFEIFFER, J. P., SAAL, R. N. J., 1940, "Asphaltic bitumen as colloid system", *Journal of Physical Chemistry*, v. 44, pp.139-149.

PHILP, R. P., 1994, "High temperature gas chromatography for the analysis of fossil fuels: a review", *Journal High Chrom.*, v. 17, pp. 398-406.

POWELL, T. G., 1986, "Petroleum Geochemistry and depositional setting of lacustrine source rocks", *Marine and Petroleum Geology*, v. 3, pp. 200-219.

REED, T. M., TAYLOR, T. E., 1959, "Viscosities of liquid mixtures", *Journal of Phys. Chem.*, v. 63, pp. 58-67.

ROCHA, P. S., SOUZA, A. O. A. B., CÂMARA, R. J. B., 2002, “O futuro da Bacia do Recôncavo, a mais antiga província petrolífera brasileira”, *Bahia Análise & dados*, v. 11, n. 4, pp. 32-44.

SANTOS, C. F., CUPERTINO, J. A., ESTRELA, J. A., 1990, *Síntese sobre a geologia das Bacias do Recôncavo, Tucano e Jatobá*. In: Origem e evolução de bacias sedimentares, Rio de Janeiro, PETROBRAS.

SANTOS NETO, E. V., HAYES, J. M., TAKAKI, T., 1998, “Isotopic biogeochemistry of the Naocomian lacustrine and upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, northeastern Brazil”, *Organic Geochemistry*, v.28, n.6, pp. 361-381.

SCHOLLE, P. A., ARTHUR, M. A., 1980, “Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: potential stratigraphic and petroleum exploration tool”, *AAPG Bulletin*, v. 64, n. 1, pp. 67-87.

SEIFERT, W. K., MOLDOWAN, J. M., SMITH, G. W., WHITEHEAD, E. V., 1978, “First proof of C<sub>28</sub> pentacyclic triterpane in petroleum”, *Nature*, v. 27, pp. 436-437.

SEIFERT, W. K., MOLDOWAN, J. M., 1979, “The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, pp. 111-126.

SEIFERT, W. K., MOLDOWAN, J. M., 1984, “Paleoreconstruction by biological markers”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 45, pp. 783-794.

SEIFERT, W. K., MOLDOWAN, J. M., DEMAISON, G. M., 1984, “Source correlation of biodegraded oils”, *Organic Geochemistry*, v.6, pp. 633-643.

SEIFERT, W. K., MOLDOWAN, J. M., 1986, "Use of biological markers in petroleum exploration". In: Johns, R. B. (ed), *Methods in Geochemistry and Geophysics*, v.24, pp. 261-290.

SETH, S., TOWLER, B. F., 2004, "Diachronic viscosity increase in waxy crude oils", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 43, pp. 13-23.

SILVA, H. T. F., 1993, *Flooding surfaces, depositional elements and accumulation rates – characteristics of the Lower Cretaceous tectonosequence in the Recôncavo Basin, northeast Brasil*. Ph.D. dissertation, University of Texas, Austin, USA.

SOFER, Z. V. I., 1984, "Stable carbon isotope compositions of crude oils: Application to source depositional environments and petroleum alteration", *AAPG Bulletin*, v. 68, pp. 31-49.

SLY, P. G., 1978, "Sedimentary processes in lakes". In: Lerman, A. (ed), *Lakes: chemistry, geology and physics*, New York, Springer-Verlag, pp. 65-89.

SPEIGHT, J. G. & MOSCHOPEDIS, S. E., 1979, "Some observations on the molecular "nature" of petroleum asphaltenes", *American Chemical Society*, v. 24, n. 4, pp.910-923.

SPEIGHT, J. G., 1998, *The chemistry and technology of petroleum*. Marcel Dekker Inc., New York, 498p.

SUMMONS, R. E., POWELL, T. G., BOREHAM, C. J., 1988, "Petroleum geology and geochemistry of the middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia: III.

Composition of extractable hydrocarbons”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, pp. 1747-1763.

TALBOT, M. R., 1988, “The origins of lacustrine oil source rocks: evidence from the lakes of tropical África”. In: Fleet, A. J., Kelts, K., Talbot, M. R. (eds), *Lacustrine Petroleum Source Rocks*, Geological Society Special Publication, n.40, pp. 29-43.

TAMURA, M., KURATA, M., 1952, “On the viscosity of binary mixtures of liquids”, *Bull. Chem. Soc. Japan*, n. 25, v. 1, pp. 32-38.

TEJA, A. S., RICE, P., 1981, “Generalized corresponding of states method for the viscosities of liquid mixtures, *Industrial Engineering Chemical Fundamental*, v. 20, pp. 77-83.

TEN HAVEN, H. L., LEEUW, J. W., SCHENK, P.A., 1985, “Organic Geochemical studies of a Messinian evaporitic Basin, Northern Apennines (Italia)”. In: *Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49, pp. 356-367.

TISSOT, B. P., WELTE, D. H., 1984, *Petroleum Formation and Occurrence*, 2 ed. Berlin: Springer-Verlag. 699p.

TRINDADE, L. A. F., ARAÚJO, C. V., GONÇALVES, F. T. T., *et al.*, 1994, “Geochemical characterization of lacustrine source rocks: Recôncavo and Tucano Basins, Brazil”. In: *Latin American Congress in Organic Geochemistry*, pp. 141-143, Bucaramanga, Colômbia.

UNIVERSIDADE DE CAMPINAS. A fração pesada de petróleo e gás natural: propriedades e implicações. Disponível em <[http://www.dep.fem.unicamp.br/boletimBE21/artigo\\_rahoma.htm](http://www.dep.fem.unicamp.br/boletimBE21/artigo_rahoma.htm)>. Acesso em 01 mar. 2005.

Using biomarkers in oil to assess source thermal maturity. Disponível em <<http://www.oiltracers.com/biomarker.html>>. Acesso em 20 ab. 2004.

VOLKMAN, J.K., 1988, “Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks”. In: Fleet, A. J., Kelts, K., Talbot, M. R. (eds), *Lacustrine Petroleum Source Rocks*, Geological Society Special Publication, n.40, pp. 103-122.

VEEVERS, J. J., 1981, “Morphotectonics of rifted continental margins in embryo (East Africa), youth (Africa-Arabia), and maturity (Australia)”, *Journal Sedim. Petrol.*, v. 55, pp. 685-690.

WAPLES, D. W. & MACHIHARA, T., 1991, “Biomarkers for Geologists”, *Methods in Exploration Series*, AAPG, n. 9.

WERNER, A., 1996, *Viscosité des fluides pétroliers riches en produits lourds mesureet modélisation*. Tese de doutorado Université de Pau et des Pays de L’adour, França.

WETZEL, R. G., 1983, *Limnology*. Saunders College, Philadelphia, 767p.

WHITEHEAD, E. V., 1974, “The structure of petroleum pentacyclanes”. In: Tissot, B., Bienner, F. (eds), *Advances in organic geochemistry*, Edições Technip, Paris, 225.

WITHERS, N., 1983, "Dinoflagellate sterols", *Marine Natural Products*, v. 5, pp. 87-130.

ZUMBERGE, J. E., SCHIEFELBEIN, C. F., CAMERON, N. C., BROWN, S. W., 2000, "Geochemical comparison of crude oil along the South Atlantic margins". In: Mello, M. R., Katz, B. J. (eds), *Petroleum systems of South Atlantic margins*, AAPG Memoir, n.73, pp.15-26.

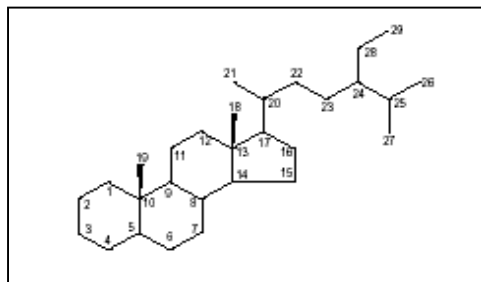


# ANEXOS

## ANEXO I

Identificação dos compostos biomarcadores

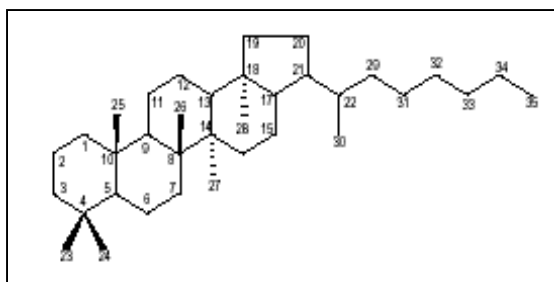
### TERPANOS



Abreviatura	Nomenclatura	F. Mol	P.M.
TR19	Terpano tricíclico em C <sub>19</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub>	262
TR20	Terpano tricíclico em C <sub>20</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub>	276
TR21	Terpano tricíclico em C <sub>21</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub>	290
TR22	Terpano tricíclico em C <sub>22</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub>	304
TR23	Terpano tricíclico em C <sub>23</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub>	318
TR24	Terpano tricíclico em C <sub>24</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub>	332
TR25A e TR25B	Terpano tricíclico em C <sub>25</sub> (S/R)	C <sub>25</sub> H <sub>46</sub>	346
TET24	Terpano tetracíclico em C <sub>24</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub>	330
TR26A e TR26B	Terpano tricíclico em C <sub>26</sub> (S/R)	C <sub>26</sub> H <sub>48</sub>	360
TR28A e TR28B	Terpano tricíclico em C <sub>28</sub> (S/R)	C <sub>28</sub> H <sub>52</sub>	388
TR29A e TR29B	Terpano tricíclico em C <sub>29</sub> (S/R)	C <sub>29</sub> H <sub>54</sub>	402
Ts	18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorneohopano	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub>	370
Tm	17 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub>	370
TR30A e TR30B	Terpano tricíclico em C <sub>30</sub> (S/R)		
NOR25H	17 $\alpha$ (H)-C <sub>28</sub> desmetilado no anel A/B	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub>	384

H28	17 $\alpha$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopano	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub>	384
H29	17 $\alpha$ (H)-C <sub>29</sub> demetilado no anel A/B	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub>	398
C29Ts	18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub>	398
DH30	17 $\alpha$ (H)- diahopano		
M29	17 $\alpha$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-normoretano	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub>	398
H30	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub>	412
NOR30H	17 $\alpha$ ,30-nor-29-homohopano		
M30	17 $\alpha$ (H),21 $\alpha$ (H)-moretano	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub>	412
H31S	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano (22S)	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub>	426
H31R	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano (22R)	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub>	426
GAM	gamacerano	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub>	412
H32S e H32R	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopano (22S+22R)	C <sub>32</sub> H <sub>56</sub>	440
H33S e H33R	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trishomohopano (22S+22R)	C <sub>33</sub> H <sub>58</sub>	454
H34S e H34R	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-tetrakishomohopano (22S+22R)	C <sub>34</sub> H <sub>60</sub>	468
H35S e H35R	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-pentakishomohopano (22S+22R)	C <sub>35</sub> H <sub>62</sub>	482

## ESTERANOS



Abreviatura	Nomenclatura	F. Mol.	P.M.
S21	C <sub>21</sub> esterano		
S22	C <sub>22</sub> esterano		
DIA27R	13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)diacolestano (20R)	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>	372
DIA27S	13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)diacolestano (20S)	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>	372
DIA27S2	13 $\alpha$ (H),17 $\beta$ (H)diacolestano (20S)	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>	372
DIA27R2	13 $\alpha$ (H),17 $\beta$ (H)diacolestano (20R)	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>	372
C27S	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)colestano (20S)	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>	372
C27abbR	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)colestano (20R)	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>	372
C27abbS	13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H) 24 etil diacolestano (20S)	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>	400
C27R	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)colestano (20S)	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>	372
C28S	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)24metil colestano	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>	386
C28bbR	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)24 metil colestano (20R)	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>	386
C28bbS	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)24 metil colestano (20S)	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>	386
C28R	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H) 24 metil colestano (20R)	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>	386
C29S	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H) 24 etil colestano (20S)	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>	400
C29bbR	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H) 24 etil colestano (20R)	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>	400
C29bbS	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H) 24 etil colestano (20S)	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>	400
C29R	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H) 24 etil colestano (20R)	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>	400

## ANEXO II

Tabelas contendo dados utilizados na confecção dos gráficos do capítulo 6.

1R8	
Temperatura (°C)	Densidade Calculada
33,3	0,821440443
36,6	0,819421696
39,5	0,817655818
42,9	0,815595148
45,5	0,814026335
48,3	0,812343581
51,8	0,810249896
54,6	0,808582703
58	0,806567454

POÇO	% enxofre	Grau API
1C1 0001	0,08	31,90
1C1 0002	0,15	22,90
1C1 0003	0,18	24,90
1C1 0004	0,12	29,00
1C1 0005	0,11	29,30
1C1 0006	0,10	30,00
1C1 0007	0,09	30,70
1C1 0008	0,13	28,00

POÇO	Ponto de fluidez	Grau API
1C1 0009	38,00	33,70
1C1 0012	37,00	38,00
1C1 0010	36,00	28,90
1C1 0028	38,00	33,60
1C1 0018	32,00	30,30
1C1 0019	34,00	32,40
1C1 0009	35,00	34,70
1C1 0017	39,00	28,20
1C1 0015	38,00	32,60
1C1 0020	38,00	29,70
1C1 0001	37,00	31,90
1C1 0021	34,00	28,80
1C1 0002	40,00	22,90
1C1 0021	34,00	30,50
1C1 0022	40,00	29,20
1C1 0023	42,00	28,50
1C1 0024	41,00	24,90
1C1 0024	42,00	28,10
1C1 0004	44,00	29,00
1C1 0005	34,00	29,30
1C1 0013	37,00	32,80

POÇO	Ponto de fluidez	Grau API
1C1 0024	40,00	27,20
1C1 0025	32,00	32,10
1C1 0026	33,00	31,50
1C1 0011	36,00	33,10
1C1 0006	40,00	30,00
1C1 0027	41,00	27,90
1C1 0007	32,00	30,70
1C1 0016	38,00	28,60
1C1 0008	41,00	28,00
1C1 0028	36,00	32,80
1C1 0029	39,00	33,20
1C1 0030	30,00	34,10
1C1 0031	28,00	39,00
1C1 0032	33,00	34,70

Amostras	% parafinas	Viscosidade dinâmica @ 36,6°C
1R1	18,92	268,6
1R2	19,72	297,8
1R3	20,41	358,9
1R4	18,53	75,5
1R5	23,5	249,9
1R6	26,3	125
1R7	25,38	221
1R8	26,41	69,5
1R9	25,19	238,9
1R10	19,75	389,9

POÇO	% parafinas	Grau API
1C1 0009	18,60	33,70
1C1 0010	18,20	28,90
1C1 0018	20,60	30,30
1C1 0019	15,30	32,40
1C1 0009	13,40	34,70
1C1 0017	23,40	28,20
1C1 0015	20,50	32,60
1C1 0020	12,70	29,70
1C1 0001	15,00	31,90
1C1 0021	23,30	28,80
1C1 0021	20,20	30,50
1C1 0022	17,90	29,20
1C1 0023	16,60	28,50
1C1 0003	19,70	24,90
1C1 0024	17,00	28,10
1C1 0004	17,40	29,00
1C1 0005	23,00	29,30
1C1 0013	11,50	32,80
1C1 0024	22,60	27,20

<b>POÇO</b>	<b>% parafinas</b>	<b>Grau API</b>
1C1 0025	13,90	32,10
1C1 0026	15,90	31,50
1C1 0011	17,30	33,10
1C1 0006	14,70	30,00
1C1 0027	16,20	27,90
1C1 0007	18,00	30,70
1C1 0016	24,80	28,60
1C1 0008	25,00	28,00

<b>POÇO</b>	<b>% parafinas</b>	<b>Ponto de fluidez</b>
1C1 0014	18,60	38,00
1C1 0012	15,60	37,00
1C1 0010	18,20	36,00
1C1 0009	13,40	35,00
1C1 0017	23,40	39,00
1C1 0015	20,50	38,00
1C1 0001	15,00	37,00
1C1 0013	11,50	37,00
1C1 0011	17,30	36,00
1C1 0016	24,80	38,00
1FA 0001	10,51	36,00
1FA 0002	12,82	36,00
1RJ 0001	19,89	39,00
1RJ 0003	12,80	36,00
1D 0002	20,51	39,00

## **ANEXO III**

### **LEGENDA**

#### **1. Identificação da Amostra**

*Country:* País

*Field:* Campo

*Sample:* Amostra

*Basin:* Bacia

*Well: name* Nome do poço

*Depth:* profundidade

*Formation:* Formação

*Lat:* Latitude

*Lon:* Longitude

#### **2. Parâmetros de Cromatografia Gasosa (CG)**

*Pristane/Phytane:* Pristano/fitano

*Pristane/ nC17:* Pristano/nC17

*Phytane/ nC18:* Fitano/nC18

*CPI-1:* Índice preferencial de carbono 1

*17/(17+27):* alceno n-C<sub>17</sub>/(n-C<sub>17</sub>+n-C<sub>27</sub>)

#### **3. Parâmetros Globais (*bulk*)**

*API Gravity:* Grau API

*% Sulfur:* Teor de Enxofre (%)

*Nickel:* Teor de Níquel (%)

*Vanadium:* Teor de Vanádio (%)

*delC13 Whole Oil:* Razão Isotópica do Carbono (óleo total)

*delC13 Saturates:* Razão Isotópica do Carbono (saturados)

*delC13 Aromatics:* Razão isotópica do Carbono (aromáticos)

*% Saturates:* Teor de hidrocarbonetos saturados (%)

*% Aromatics:* Teor de hidrocarbonetos aromáticos (%)

*% Res + Asph:* Teor de hidrocarbonetos polares (resinas +asfaltenos) (%)

#### **4. Razões de Terpanos e Esteranos**

*Hopanes/Steranes:* Hopano/Esteranos

*Methyl St/Steranes:* Metil Esteranos/Esteranos

*Tricyclics/Hopanes:* Terpanos tricíclicos/Hopanos

*Total Hopanes (ppm):* Concentração total de hopanos em ppm

*Ts/(Ts+Tm):* 18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano (Ts)/(18 $\alpha$ (H)-22,29,30-



trisnorhopano (Ts)+ 17 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm))  
 Norneo/H29: Norneohopano/C29-Hopano  
 H28/H29: C28-Hopano/C29-Hopano  
 H29/H30: C29Hopano/C30Hopano  
 OL/H30: Oleanano/Hopano  
 GAM/H30: Gamacerano/Hopano  
 H35/H34: C35-Homohopano (22R+S)/ C34-Homohopano (22R+S)  
 TET/26Tri: Terpano tetracíclico/C26-terpano tricíclico  
 21/23Tri: C21-terpano tricíclico/C23-terpano tricíclico  
 26/25Tri: C26-terpano tricíclico/C25-terpano tricíclico  
 Total Steranes (ppm): Concentração total de esteranos em ppm  
 20S/(20S+20R)St: 20S/(20S+20R) Esterano  
 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ : 5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)17 $\beta$ (H)(20R+S)/(5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)17 $\beta$ (H)(20R+S)+  
 5 $\alpha$ (H)14 $\alpha$ (H)17 $\alpha$ (H)(20R+S))  
 % 27  $\alpha\beta\beta$ R&S (m/z 218): 5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)17 $\beta$ (H)20R+S-C27 esterano (%)  
 % 28  $\alpha\beta\beta$ R&S (m/z 218): 5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)17 $\beta$ (H)20R+S-C28 esterano (%)  
 % 29 $\alpha\beta\beta$ R&S (m/z 218): 5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)17 $\beta$ (H)20R+S-C29 esterano (%)  
 Dia/REG Cholestanes: Diasteranos/Esteranos Regulares  
 25NOR/Hopane: 25-norhopano/hopano  
 TPP (m/z 259): Terpanos tetracíclicos poliprenóides/C27-diasteranos  
 TET24/H30: C24-terpano tetracíclico/C30-Hopano  
 H29/C29Ts: C29-Hopano/C29-18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano

**GRUPO 1**



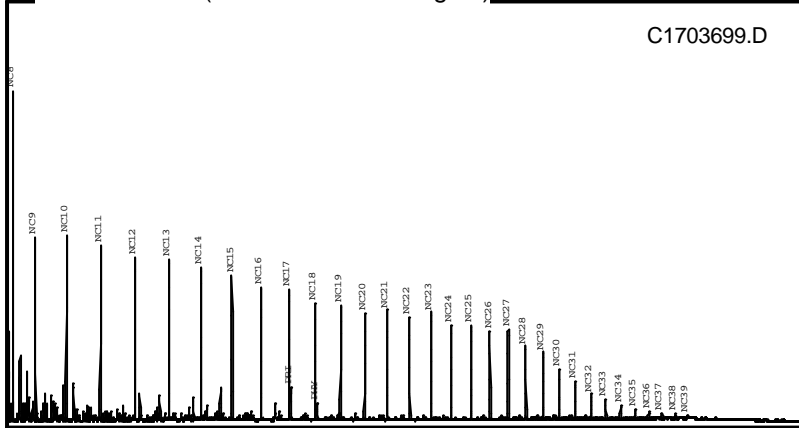
# Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: Sample: -7C3  
 Basin: RECONCAVO (TERRA) Well Name: Depth:  
 Formation: Lat: Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.94
Pri/nC17:	0.25
Phy/nC18:	0.14
CPI-1:	1.09
17/(17+C27):	0.59

API Gravity:	36.70
% Sulfur:	
Nickel:	3.70
Vanadium:	< 0.20
delC13 Whole Oil:	-29.34
delC13 Saturates:	-30.45
delC13 Aromatics:	-27.19
% Saturates:	74.66
% Aromatics:	13.77
% Res+Asph:	11.57

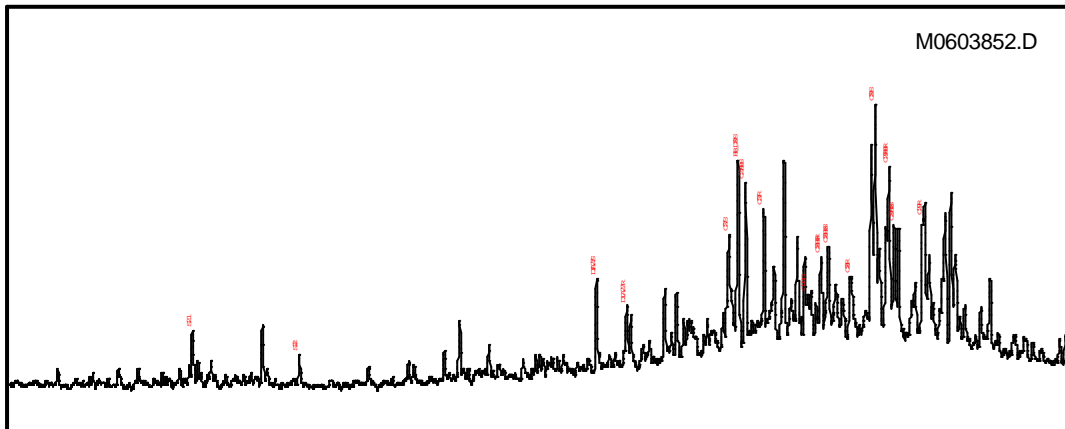
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	19.84
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.42
Total Hopanes(ppm):	2229.01
Ts/(Ts+Tm):	0.73
Norneo/H29:	0.46
H28/H29:	
H29/H30:	0.37
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.27
H35/H34:	0.62
TET/26Tri:	0.20
21/23Tri:	0.75
26/25Tri:	2.06
Total Steranes(ppm):	110.14
20S/(20S+20R) St:	0.66
aββ/(aββ+aaa):	0.45
% 27 aββR&S (218):	45.65
% 28 aββR&S (218):	21.28
% 29 aββR&S (218):	33.07
DIA/REG Cholestanes:	0.66
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.92
TET24/H30:	0.04
H29/C29Ts:	2.15

## Mass Chromatogram m/z 217





# Summary Page (using heights)

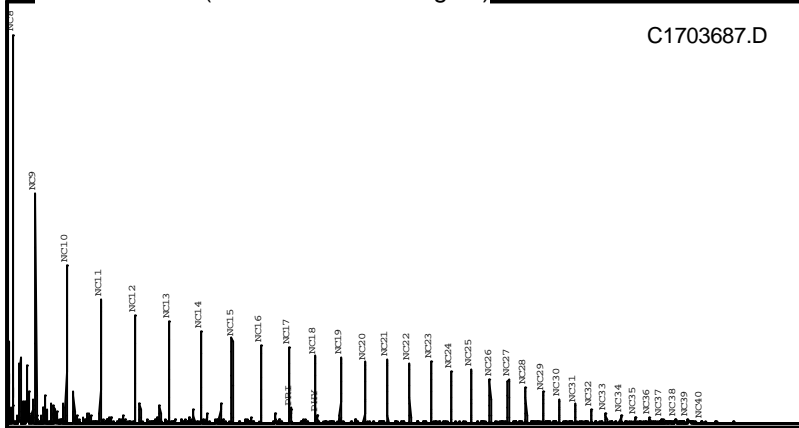
Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation: Well Name:  
 Field: Lat:

Sample: 7C22  
 Depth:  
 Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

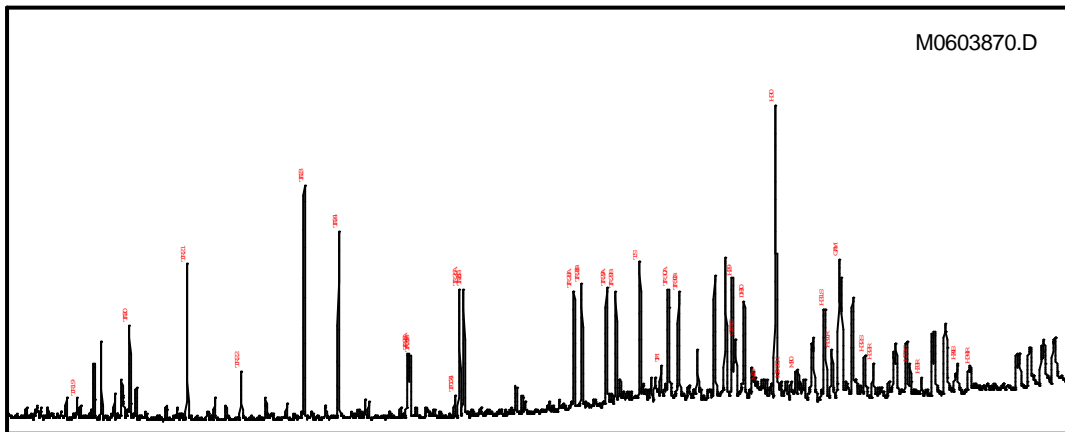
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.76
Pri/nC17:	0.20
Phy/nC18:	0.13
CPI-1:	1.12
17/(17+C27):	0.63

API Gravity:	41.50
% Sulfur:	
Nickel:	0.19
Vanadium:	< 0.20
delC13 Whole Oil:	-29.69
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	-27.60
% Saturates:	85.41
% Aromatics:	8.92
% Res+Asph:	5.68

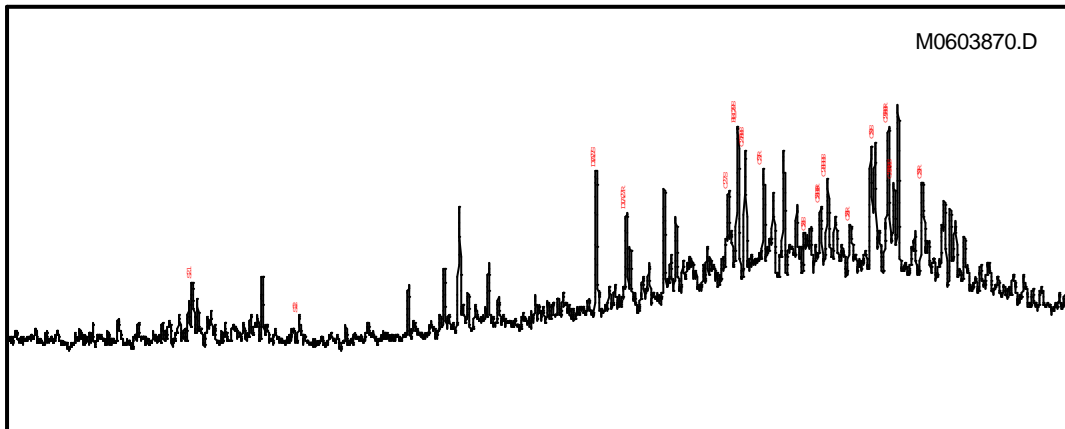
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	9.48
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	1.72
Total Hopanes(ppm):	317.11
Ts/(Ts+Tm):	0.82
Norneo/H29:	0.49
H28/H29:	
H29/H30:	0.41
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.47
H35/H34:	
TET/26Tri:	0.09
21/23Tri:	0.67
26/25Tri:	2.01
Total Steranes(ppm):	35.20
20S/(20S+20R) St:	0.54
aββ/(aββ+aaa):	0.54
% 27 aββR&S (218):	43.28
% 28 aββR&S (218):	23.27
% 29 aββR&S (218):	33.46
DIA/REG Cholestanes:	1.28
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.91
TET24/H30:	0.08
H29/C29Ts:	2.04

## Mass Chromatogram m/z 217





# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation:

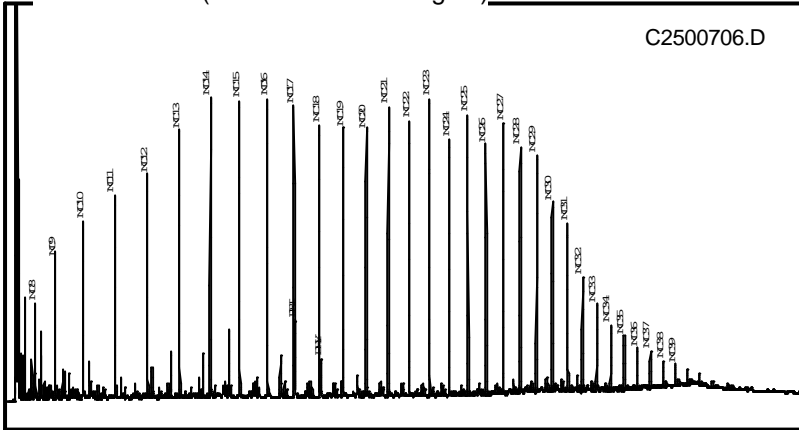
Field:  
 Well Name:  
 Lat:

Sample: 7FL5  
 Depth:  
 Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

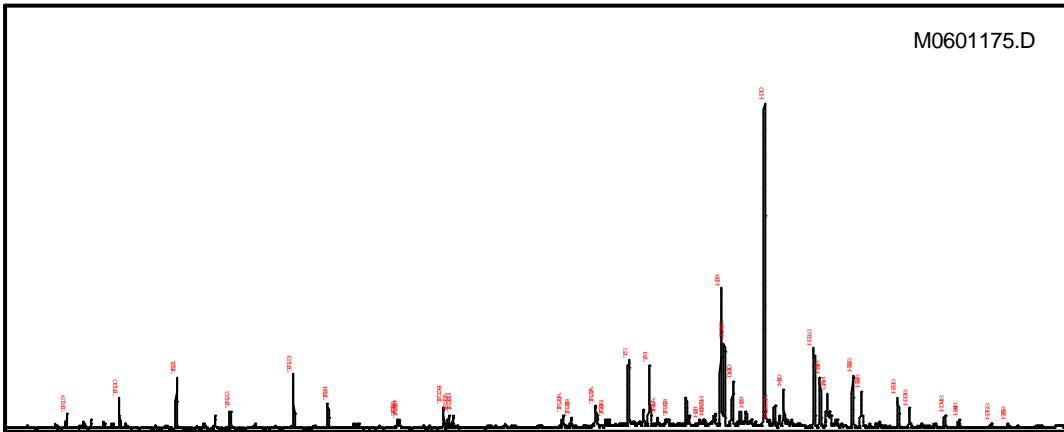
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	2.17
Pri/nC17:	0.27
Phy/nC18:	0.13
CPI-1:	1.10
17/(17+C27):	0.52

API Gravity:	28.80
% Sulfur:	0.03
Nickel:	10.00
Vanadium:	< 5.00
delC13 Whole Oil:	-28.69
delC13 Saturates:	-30.34
delC13 Aromatics:	-27.57
% Saturates:	61.11
% Aromatics:	20.14
% Res+Asph:	18.75

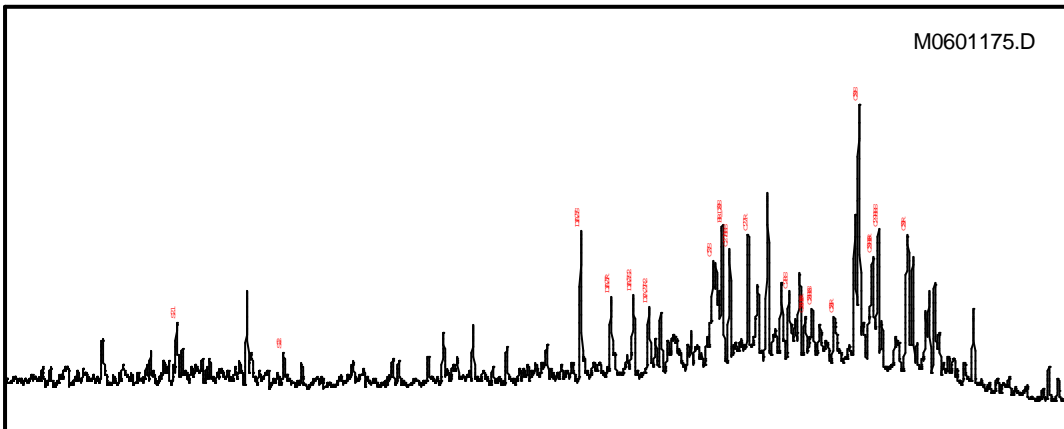
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	19.40
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.29
Total Hopanes(ppm):	3669.62
Ts/(Ts+Tm):	0.52
Norneo/H29:	0.60
H28/H29:	0.01
H29/H30:	0.43
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.10
H35/H34:	0.38
TET/26Tri:	0.80
21/23Tri:	0.95
26/25Tri:	1.64
Total Steranes(ppm):	179.00
20S/(20S+20R) St:	0.65
aββ/(aββ+aaa):	0.39
% 27 aββR&S (218):	41.24
% 28 aββR&S (218):	18.48
% 29 aββR&S (218):	40.27
DIA/REG Cholestanes:	1.04
NOR25H/H30 (191):	0.02
25NOR/Hopane (177):	0.08
TPP (m/z 259):	0.78
TET24/H30:	0.07
H29/C29Ts:	1.68

## Mass Chromatogram m/z 217





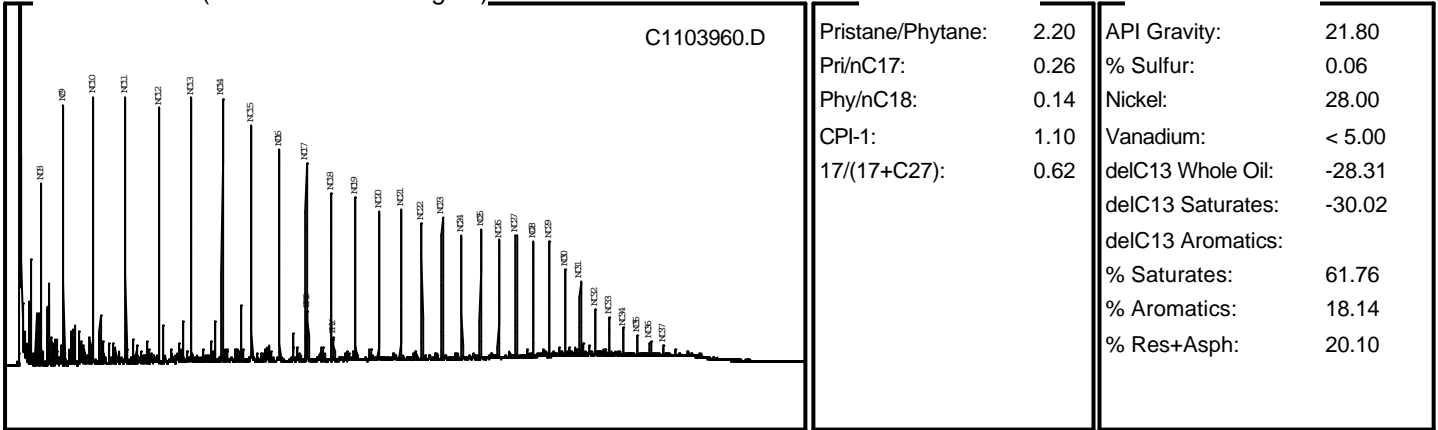
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 7FL  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

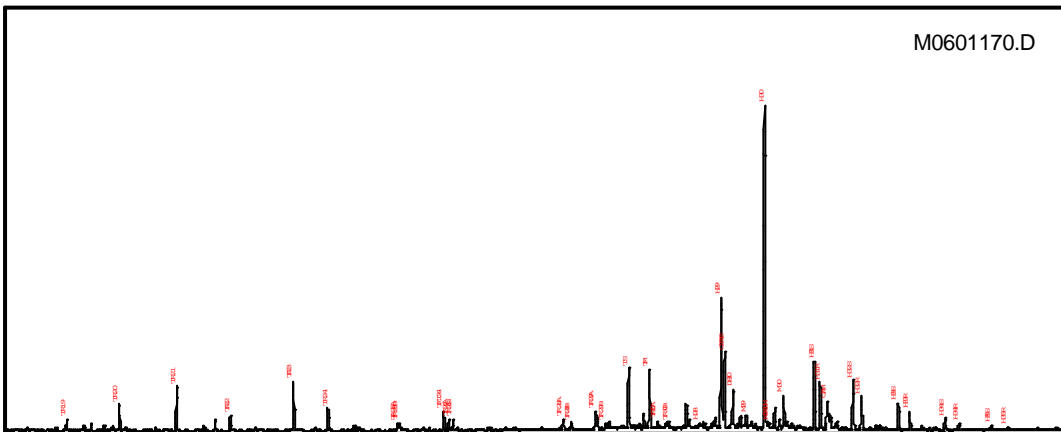
GC Parameters

Bulk Parameters



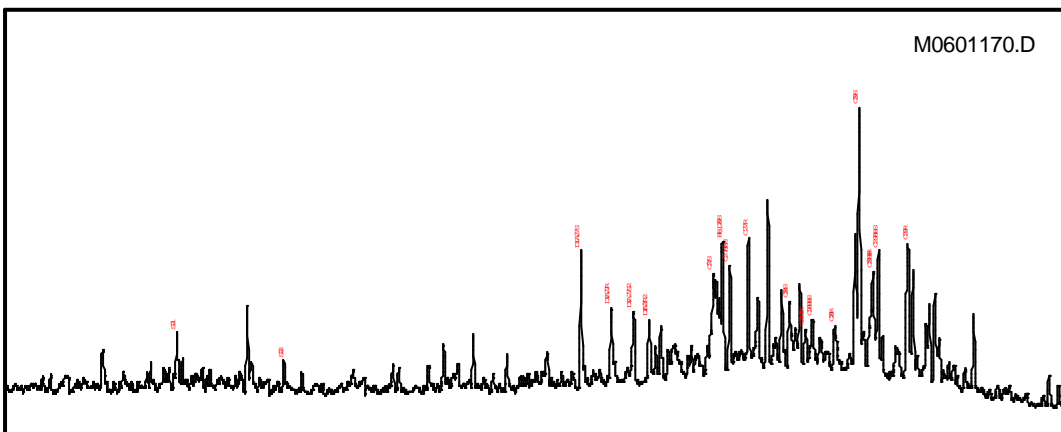
Mass Chromatogram m/z 191

Terpane & Sterane Ratios



Hopaness/Steranes:	20.78
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopaness:	0.27
Total Hopaness(ppm):	4694.98
Ts/(Ts+Tm):	0.51
Norneo/H29:	0.58
H28/H29:	0.01
H29/H30:	0.41
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.09
H35/H34:	0.37
TET/26Tri:	0.80
21/23Tri:	0.92
26/25Tri:	1.66
Total Steranes(ppm):	214.81
20S/(20S+20R) St:	0.66
aββ/(aββ+aaa):	0.32
% 27 aββR&S (218):	41.50
% 28 aββR&S (218):	18.89
% 29 aββR&S (218):	39.60
DIA/REG Cholestanes:	1.01
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.78
TET24/H30:	0.06
H29/C29Ts:	1.74

Mass Chromatogram m/z 217





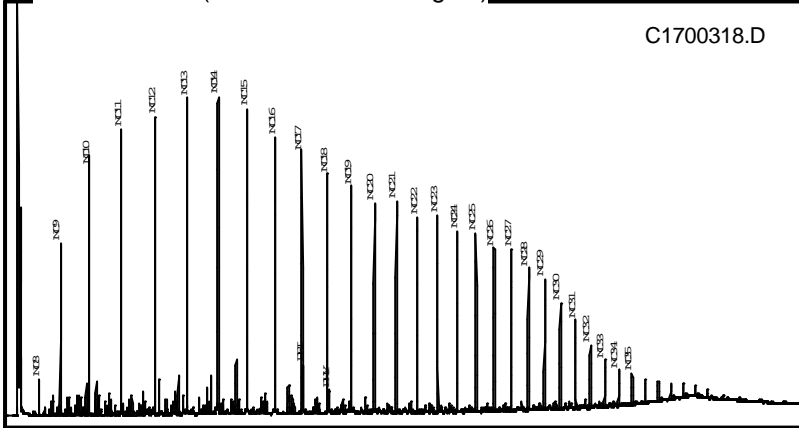
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 7AS  
 Basin: RECONCAVO (TERRA) Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

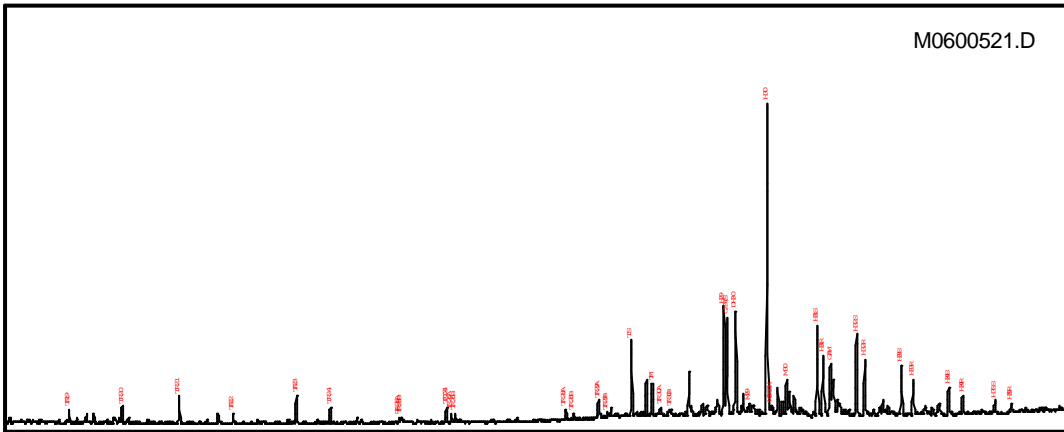
Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	2.10
Pri/nC17:	0.18
Phy/nC18:	0.09
CPI-1:	1.07
17/(17+C27):	0.62

API Gravity:	23.10
% Sulfur:	0.01
Nickel:	< 1.00
Vanadium:	< 5.00
delC13 Whole Oil:	-28.43
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	62.99
% Aromatics:	10.39
% Res+Asph:	26.62

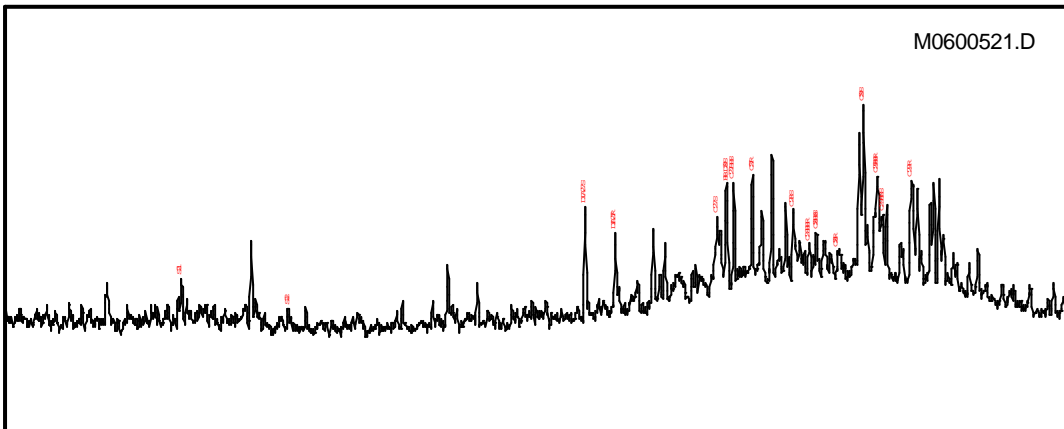
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopaness/Steranes:	21.20
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopaness:	0.16
Total Hopaness(ppm):	1023.42
Ts/(Ts+Tm):	0.70
Norneo/H29:	0.89
H28/H29:	
H29/H30:	0.35
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.17
H35/H34:	0.45
TET/26Tri:	0.85
21/23Tri:	0.99
26/25Tri:	1.88
Total Steranes(ppm):	47.84
20S/(20S+20R) St:	0.63
aββ/(aββ+aaa):	0.38
% 27 aββR&S (218):	40.58
% 28 aββR&S (218):	20.85
% 29 aββR&S (218):	38.57
DIA/REG Cholestanes:	1.08
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.79
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	1.13

Mass Chromatogram m/z 217





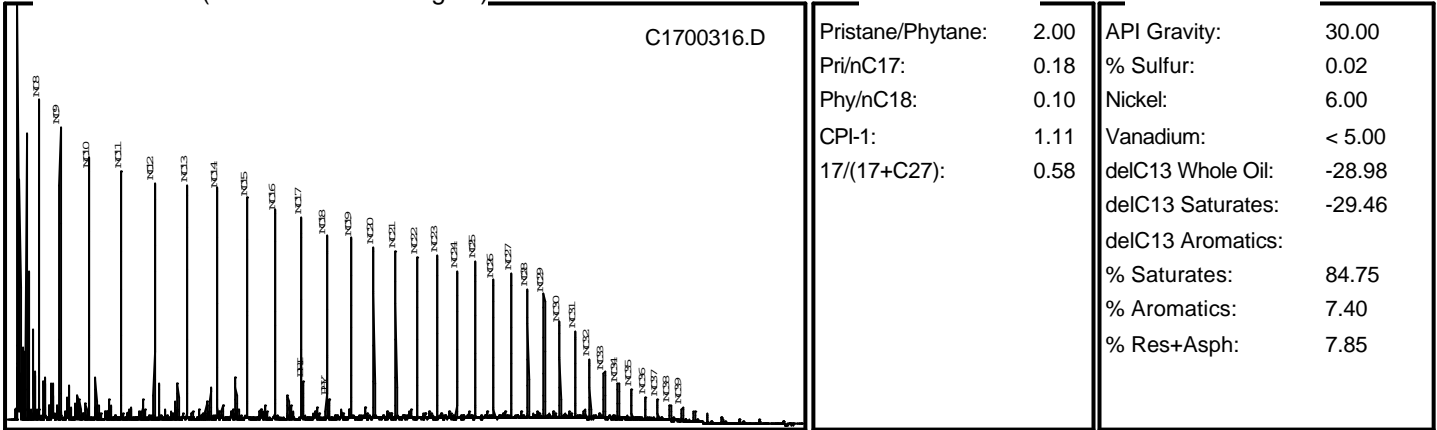
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 7P  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

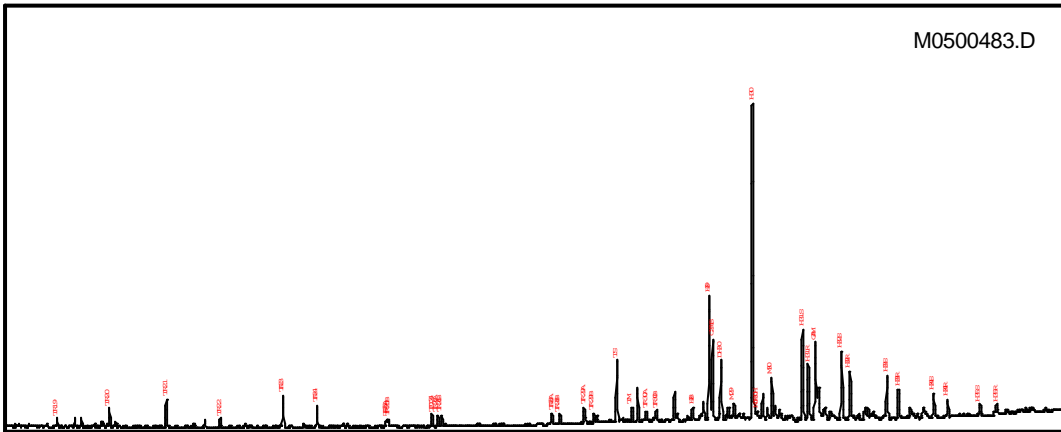
GC Parameters

Bulk Parameters



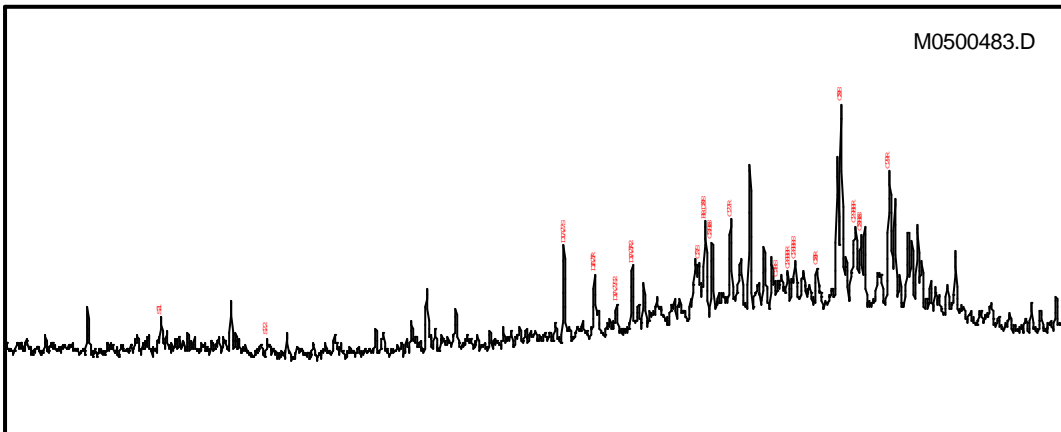
Mass Chromatogram m/z 191

Terpane & Sterane Ratios



Hopanes/Steranes:	27.30
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.20
Total Hopanes(ppm):	1414.30
Ts/(Ts+Tm):	0.81
Norneo/H29:	0.65
H28/H29:	0.04
H29/H30:	0.39
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.24
H35/H34:	0.49
TET/26Tri:	0.52
21/23Tri:	0.93
26/25Tri:	1.84
Total Steranes(ppm):	51.07
20S/(20S+20R) St:	0.60
aββ/(aββ+aaa):	0.31
% 27 aββR&S (218):	41.28
% 28 aββR&S (218):	21.65
% 29 aββR&S (218):	37.07
DIA/REG Cholestanes:	1.13
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.88
TET24/H30:	0.04
H29/C29Ts:	1.54

Mass Chromatogram m/z 217







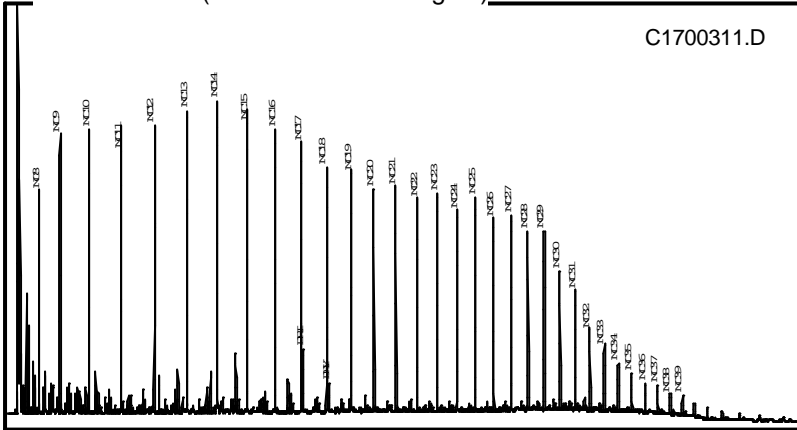
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 7B  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

Bulk Parameters

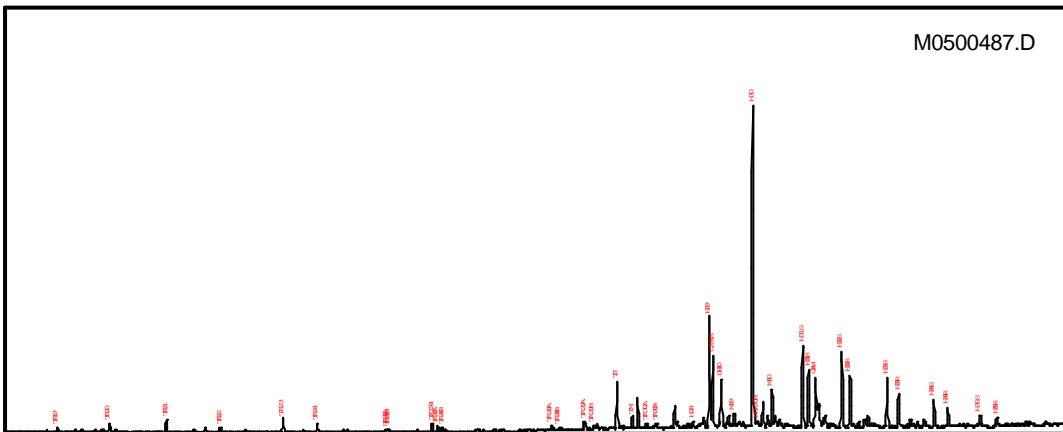


Pristane/Phytane:	2.13
Pri/nC17:	0.22
Phy/nC18:	0.12
CPI-1:	1.10
17/(17+C27):	0.58

API Gravity:	28.80
% Sulfur:	0.02
Nickel:	9.00
Vanadium:	< 5.00
delC13 Whole Oil:	-28.43
delC13 Saturates:	-29.34
delC13 Aromatics:	-27.37
% Saturates:	73.58
% Aromatics:	12.58
% Res+Asph:	13.84

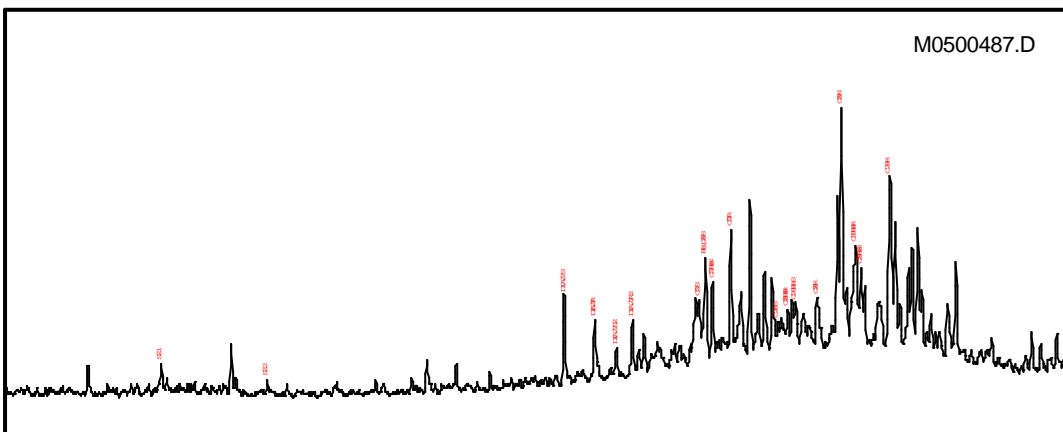
Mass Chromatogram m/z 191

Terpane & Sterane Ratios



Hopanes/Steranes:	31.88
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.09
Total Hopanes(ppm):	3900.64
Ts/(Ts+Tm):	0.79
Norneo/H29:	0.64
H28/H29:	0.02
H29/H30:	0.35
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.16
H35/H34:	0.46
TET/26Tri:	0.85
21/23Tri:	0.95
26/25Tri:	1.86
Total Steranes(ppm):	120.48
20S/(20S+20R) St:	0.58
aββ/(aββ+aaa):	0.30
% 27 aββR&S (218):	36.85
% 28 aββR&S (218):	22.70
% 29 aββR&S (218):	40.45
DIA/REG Cholestanes:	0.87
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.87
TET24/H30:	0.03
H29/C29Ts:	1.56

Mass Chromatogram m/z 217





# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation:

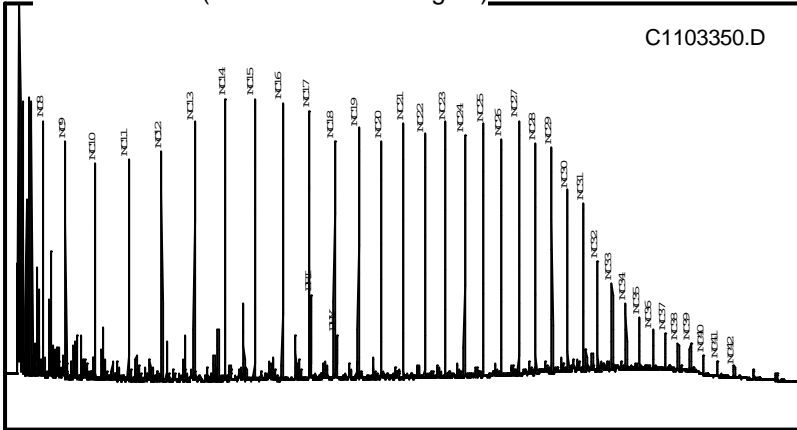
Field:  
 Well Name:  
 Lat:

Sample: 7FZ4  
 Depth:  
 Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

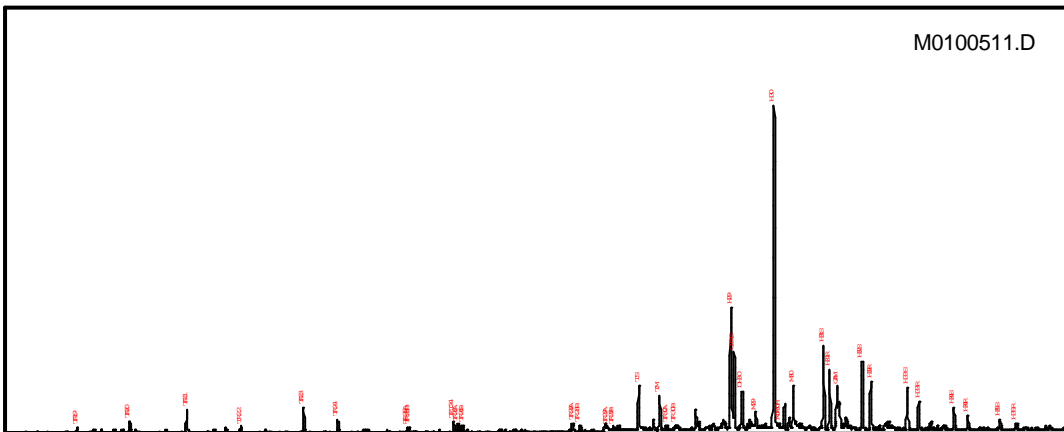
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	2.17
Pri/nC17:	0.33
Phy/nC18:	0.17
CPI-1:	1.11
17/(17+C27):	0.51

API Gravity:	25.90
% Sulfur:	0.12
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-28.97
delC13 Saturates:	-30.42
delC13 Aromatics:	-28.67
% Saturates:	68.78
% Aromatics:	22.68
% Res+Asph:	8.54

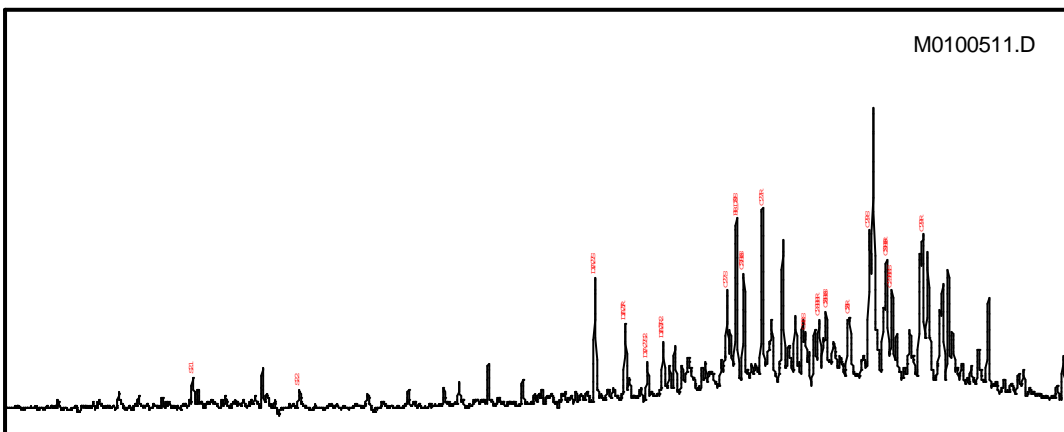
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	33.15
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.13
Total Hopanes(ppm):	
Ts/(Ts+Tm):	0.56
Norneo/H29:	0.62
H28/H29:	
H29/H30:	0.38
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.13
H35/H34:	0.45
TET/26Tri:	0.72
21/23Tri:	0.91
26/25Tri:	1.61
Total Steranes(ppm):	
20S/(20S+20R) St:	0.50
aββ/(aββ+aaa):	0.40
% 27 aββR&S (218):	42.70
% 28 aββR&S (218):	22.69
% 29 aββR&S (218):	34.61
DIA/REG Cholestanes:	0.78
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.86
TET24/H30:	0.03
H29/C29Ts:	1.60

## Mass Chromatogram m/z 217





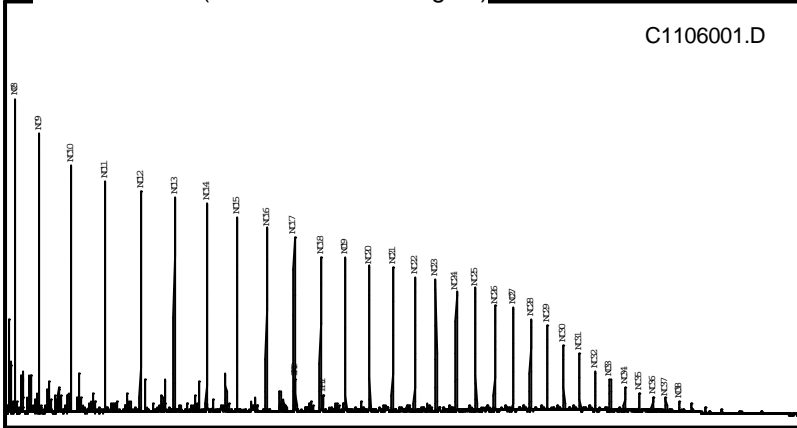
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 7A6  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

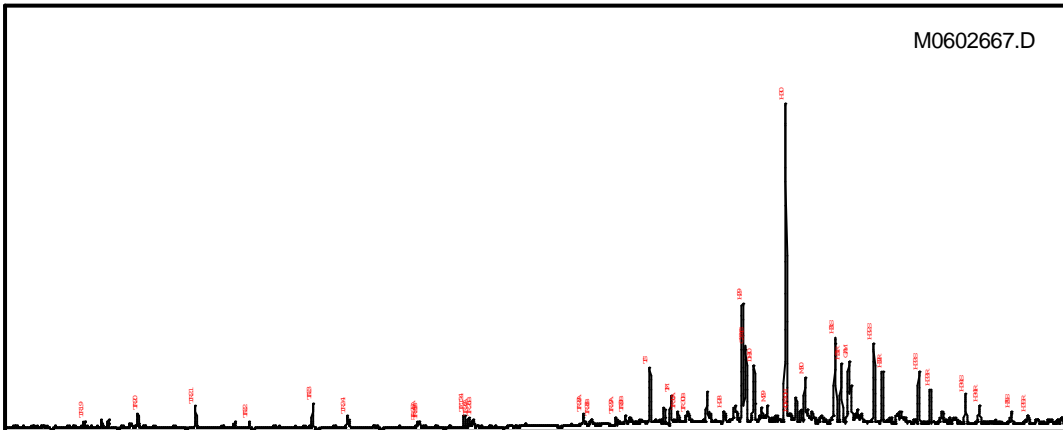
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.97
Pri/nC17:	0.18
Phy/nC18:	0.10
CPI-1:	1.10
17/(17+C27):	0.63

API Gravity:	40.30
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-29.80
delC13 Saturates:	-29.85
delC13 Aromatics:	-27.94
% Saturates:	81.98
% Aromatics:	10.95
% Res+Asph:	7.07

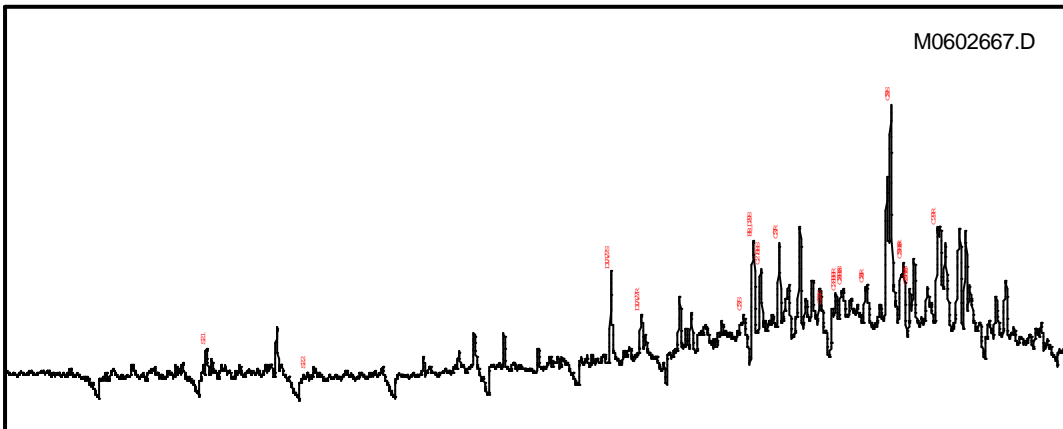
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	31.63
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.15
Total Hopanes(ppm):	
Ts/(Ts+Tm):	0.65
Norneo/H29:	0.63
H28/H29:	0.04
H29/H30:	0.37
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.19
H35/H34:	0.41
TET/26Tri:	0.71
21/23Tri:	0.85
26/25Tri:	1.88
Total Steranes(ppm):	
20S/(20S+20R) St:	0.70
aββ/(aββ+aaa):	0.26
% 27 aββR&S (218):	45.88
% 28 aββR&S (218):	22.16
% 29 aββR&S (218):	31.96
DIA/REG Cholestanes:	1.23
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.90
TET24/H30:	0.04
H29/C29Ts:	1.58

## Mass Chromatogram m/z 217





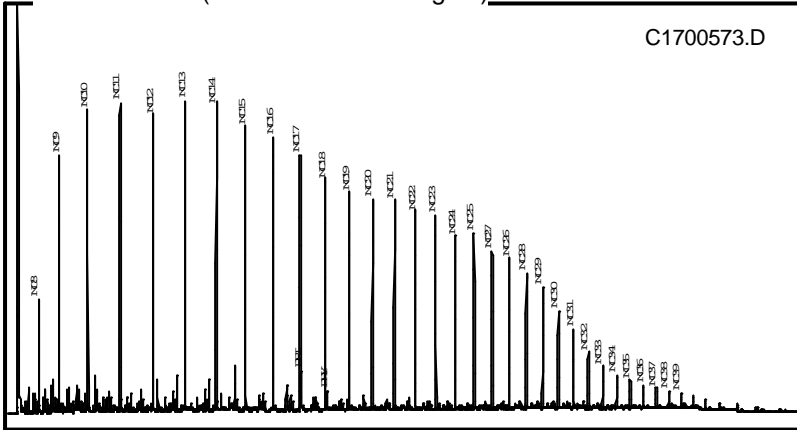
# Summary Page (using heights)

Country:	BRA	Field:	Sample:	1FR
Basin:	RECONCAVO (TERRA)	Well Name:	Depth:	
Formation:		Lat:	Lon:	

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

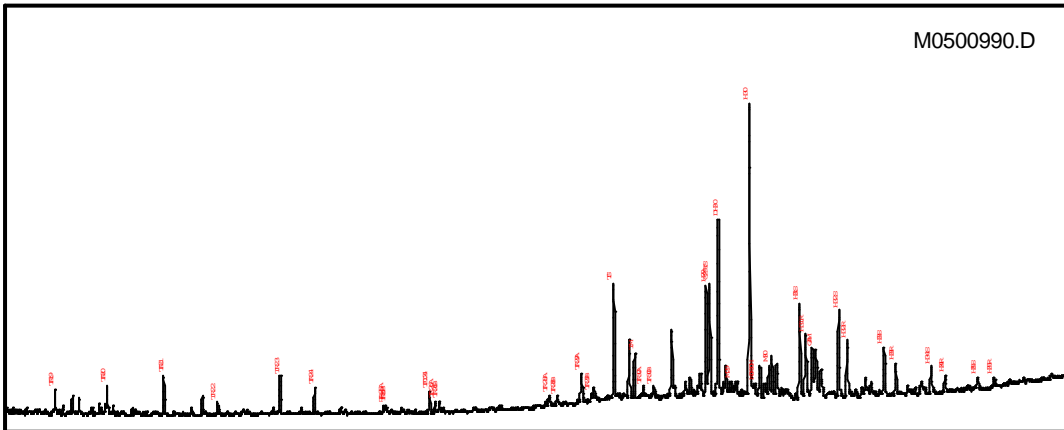
Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	2.00
Pri/nC17:	0.14
Phy/nC18:	0.08
CPI-1:	1.08
17/(17+C27):	0.62

API Gravity:	34.80
% Sulfur:	0.06
Nickel:	3.60
Vanadium:	< 0.50
delC13 Whole Oil:	-28.75
delC13 Saturates:	-28.64
delC13 Aromatics:	-26.95
% Saturates:	71.99
% Aromatics:	16.22
% Res+Asph:	11.79

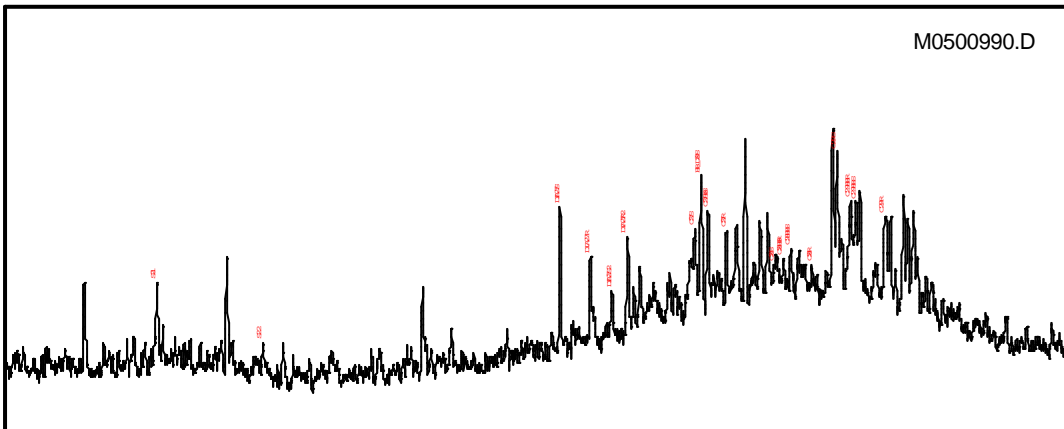
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	16.03
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.22
Total Hopanes(ppm):	
Ts/(Ts+Tm):	0.71
Norneo/H29:	1.00
H28/H29:	
H29/H30:	0.38
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.17
H35/H34:	0.41
TET/26Tri:	0.93
21/23Tri:	1.07
26/25Tri:	1.84
Total Steranes(ppm):	
20S/(20S+20R) St:	0.61
aββ/(aββ+aaa):	0.44
% 27 aββR&S (218):	41.11
% 28 aββR&S (218):	21.90
% 29 aββR&S (218):	36.98
DIA/REG Cholestanes:	1.40
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.75
TET24/H30:	0.08
H29/C29Ts:	1.00

Mass Chromatogram m/z 217





# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation:

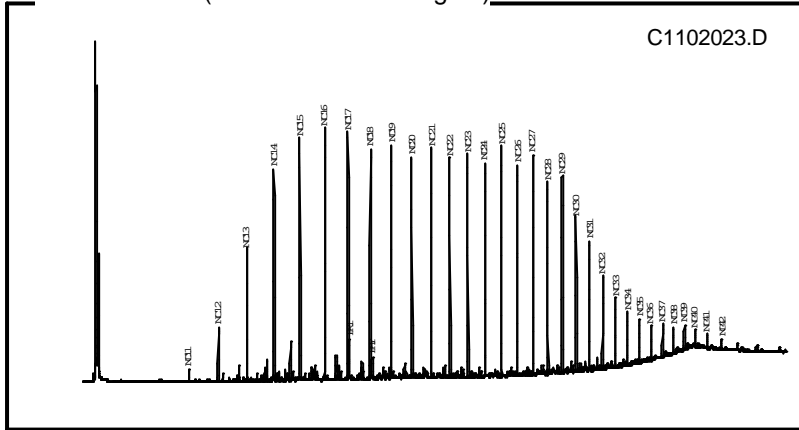
Field:  
 Well Name:  
 Lat:

Sample: 7RO  
 Depth:  
 Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

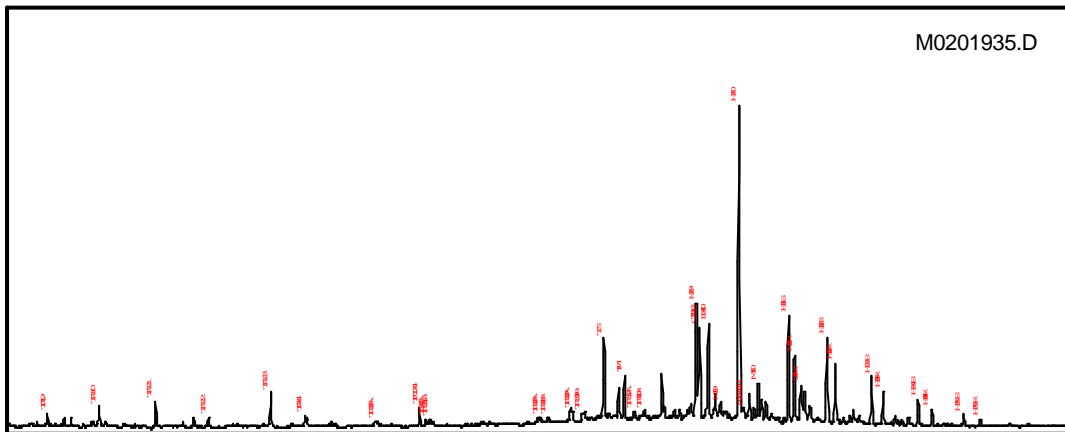
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	2.00
Pri/nC17:	0.16
Phy/nC18:	0.09
CPI-1:	1.09
17/(17+C27):	0.53

API Gravity:	32.20
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-28.18
delC13 Saturates:	-29.58
delC13 Aromatics:	-25.94
% Saturates:	73.88
% Aromatics:	12.98
% Res+Asph:	13.14

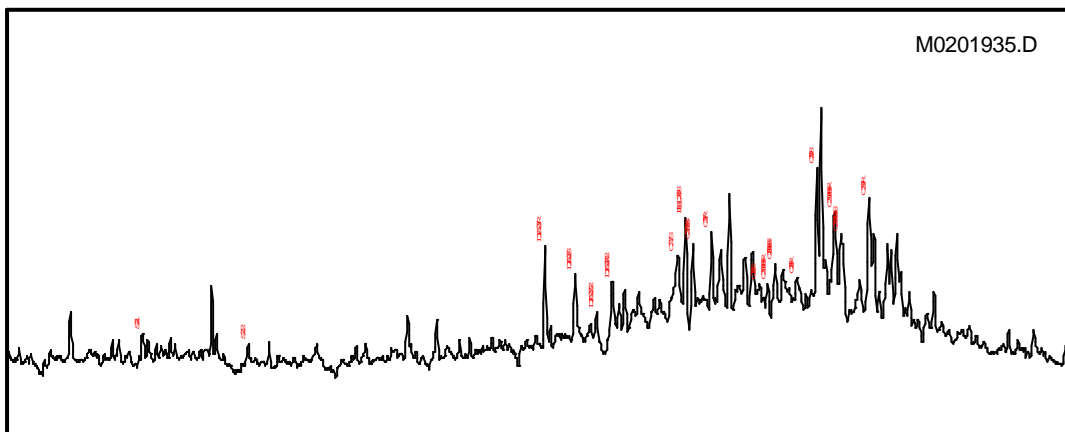
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	22.88
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.16
Total Hopanes(ppm):	
Ts/(Ts+Tm):	0.64
Norneo/H29:	0.79
H28/H29:	
H29/H30:	0.37
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.12
H35/H34:	0.46
TET/26Tri:	1.39
21/23Tri:	0.82
26/25Tri:	1.31
Total Steranes(ppm):	
20S/(20S+20R) St:	0.55
aββ/(aββ+aaa):	0.42
% 27 aββR&S (218):	40.16
% 28 aββR&S (218):	22.70
% 29 aββR&S (218):	37.14
DIA/REG Cholestanes:	1.18
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.79
TET24/H30:	0.06
H29/C29Ts:	1.26

## Mass Chromatogram m/z 217





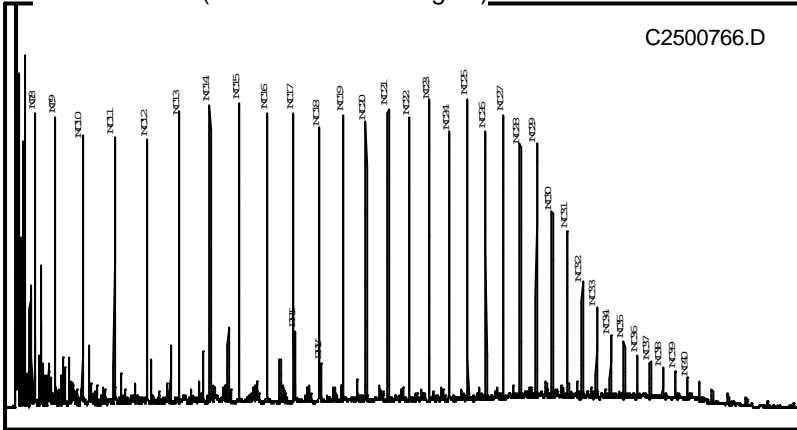
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 3R  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

Bulk Parameters

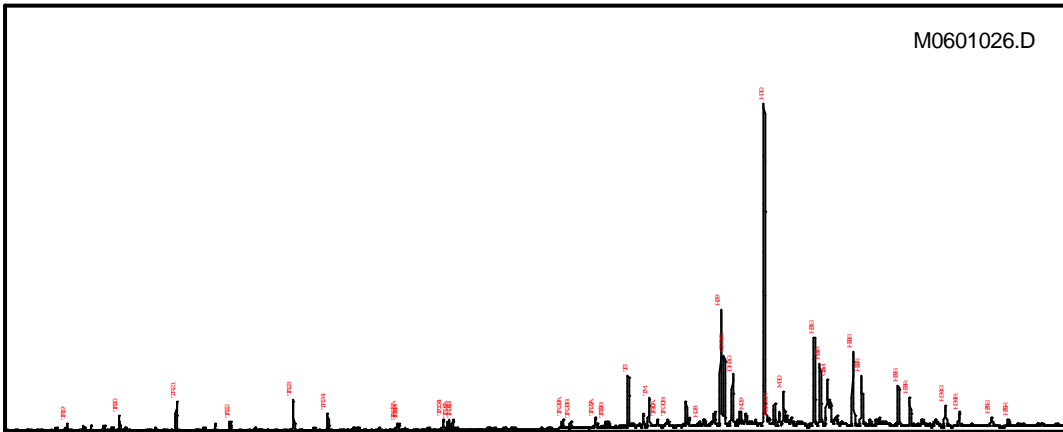


Pristane/Phytane:	1.90
Pri/nC17:	0.24
Phy/nC18:	0.14
CPI-1:	1.13
17/(17+C27):	0.50

API Gravity:	29.00
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-29.53
delC13 Saturates:	-30.59
delC13 Aromatics:	-28.24
% Saturates:	66.43
% Aromatics:	16.61
% Res+Asph:	16.96

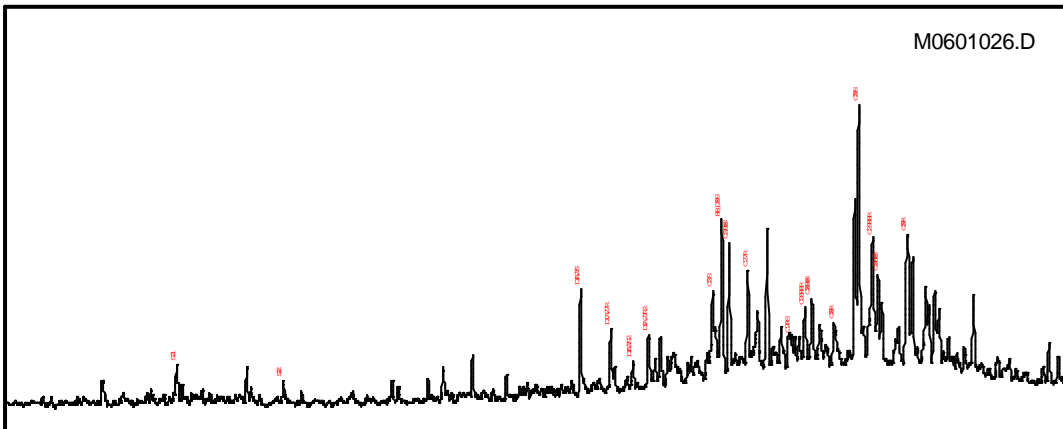
Mass Chromatogram m/z 191

Terpane & Sterane Ratios



Hopanes/Steranes:	26.79
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.17
Total Hopanes(ppm):	3595.87
Ts/(Ts+Tm):	0.64
Norneo/H29:	0.59
H28/H29:	0.01
H29/H30:	0.36
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.15
H35/H34:	0.44
TET/26Tri:	0.60
21/23Tri:	0.99
26/25Tri:	1.58
Total Steranes(ppm):	133.23
20S/(20S+20R) St:	0.66
aββ/(aββ+aaa):	0.35
% 27 aββR&S (218):	44.63
% 28 aββR&S (218):	21.68
% 29 aββR&S (218):	33.69
DIA/REG Cholestanes:	0.95
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.89
TET24/H30:	0.03
H29/C29Ts:	1.68

Mass Chromatogram m/z 217





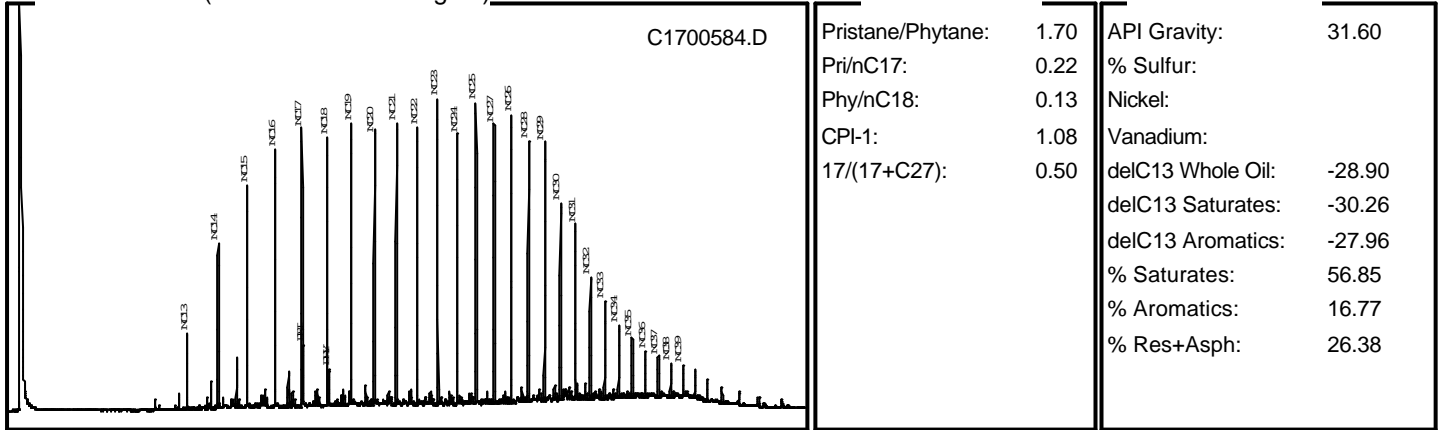
# Summary Page (using heights)

Country:	BRA	Field:		Sample:	3RU
Basin:	RECONCAVO (TERRA)	Well Name:		Depth:	
Formation:		Lat:		Lon:	

Whole Oil GC (ratios based on heights)

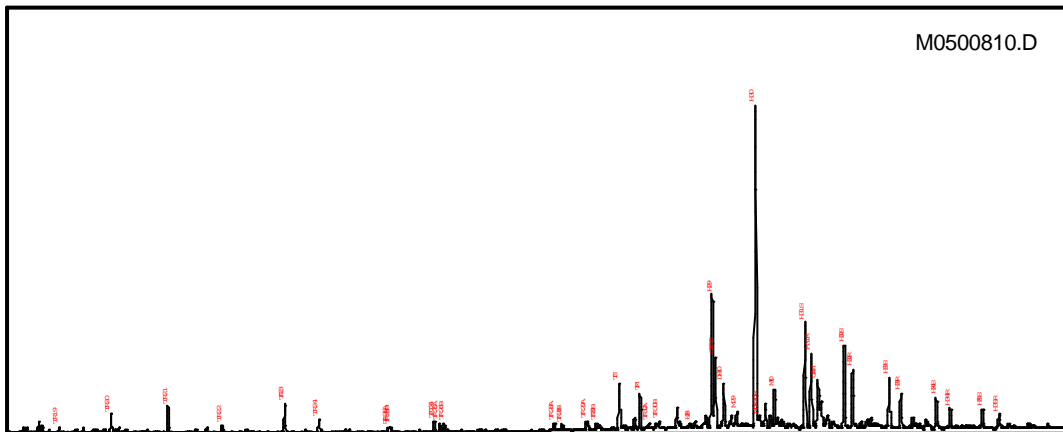
GC Parameters

Bulk Parameters



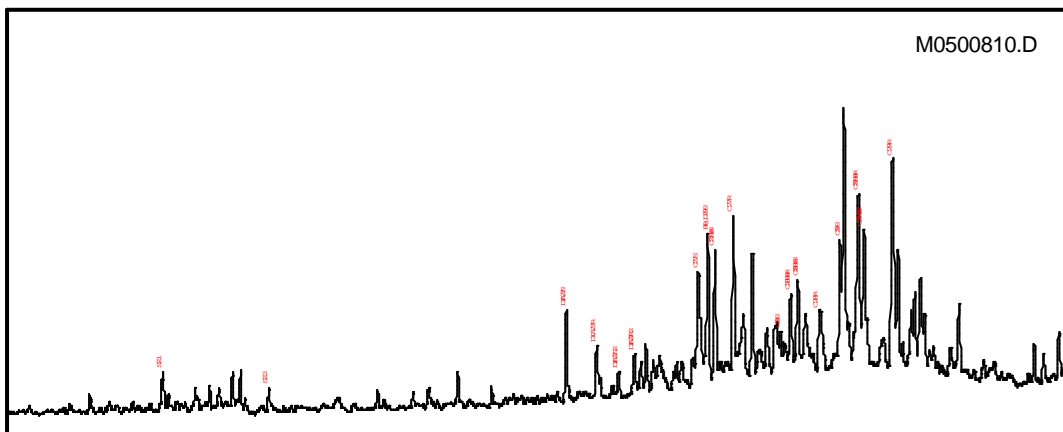
Mass Chromatogram m/z 191

Terpane & Sterane Ratios



Hopanes/Steranes:	23.44
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.14
Total Hopanes(ppm):	6637.25
Ts/(Ts+Tm):	0.57
Norneo/H29:	0.53
H28/H29:	0.01
H29/H30:	0.41
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.15
H35/H34:	0.65
TET/26Tri:	0.67
21/23Tri:	0.91
26/25Tri:	1.85
Total Steranes(ppm):	273.86
20S/(20S+20R) St:	0.38
aββ/(aββ+aaa):	0.48
% 27 aββR&S (218):	35.42
% 28 aββR&S (218):	23.46
% 29 aββR&S (218):	41.12
DIA/REG Cholestanes:	0.54
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.89
TET24/H30:	0.03
H29/C29Ts:	1.89

Mass Chromatogram m/z 217





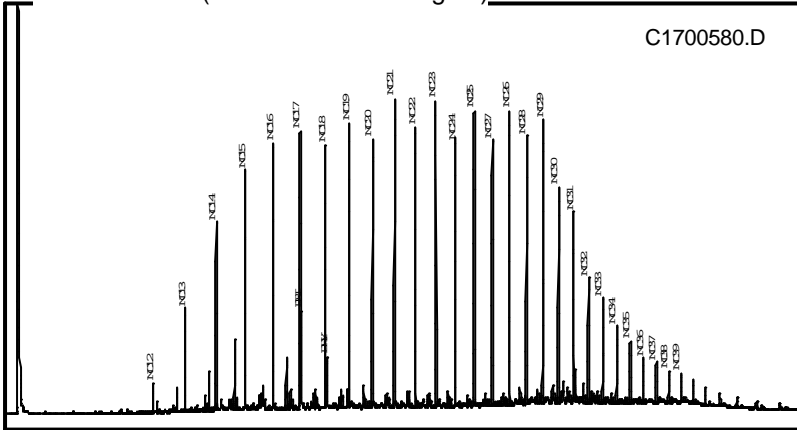
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 3BV  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)

### GC Parameters

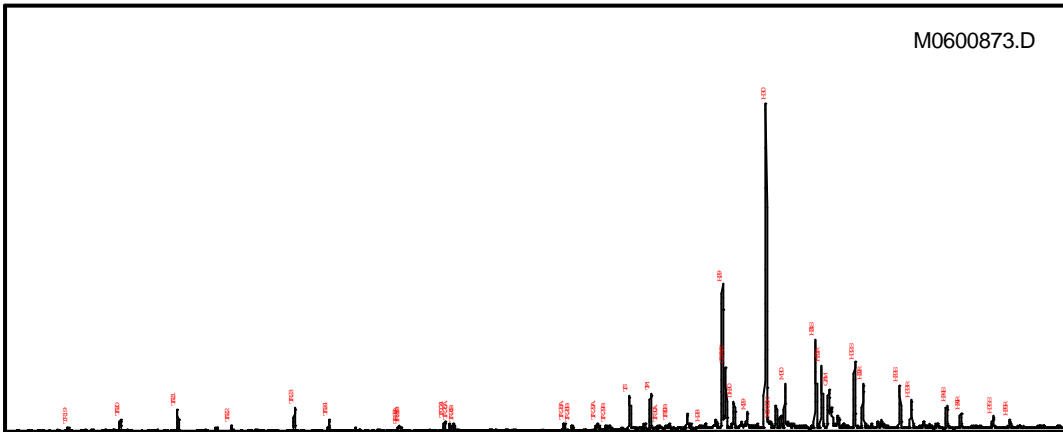
### Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.95
Pri/nC17:	0.35
Phy/nC18:	0.19
CPI-1:	1.07
17/(17+C27):	0.51

API Gravity:	38.00
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-29.70
delC13 Saturates:	-30.50
delC13 Aromatics:	-28.71
% Saturates:	66.95
% Aromatics:	14.44
% Res+Asph:	18.62

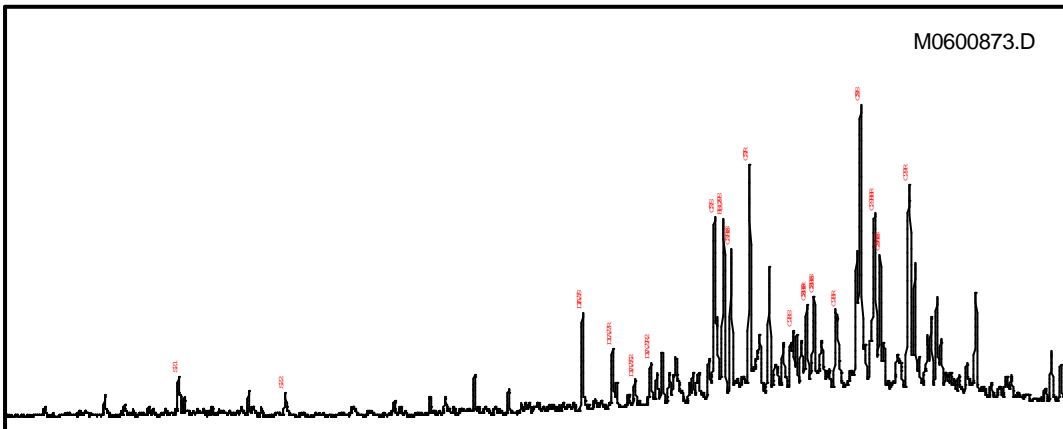
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	23.98
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.13
Total Hopanes(ppm):	10967.18
Ts/(Ts+Tm):	0.49
Norneo/H29:	0.42
H28/H29:	0.01
H29/H30:	0.44
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.12
H35/H34:	0.52
TET/26Tri:	0.75
21/23Tri:	0.97
26/25Tri:	1.59
Total Steranes(ppm):	431.24
20S/(20S+20R) St:	0.58
aββ/(aββ+aaa):	0.39
% 27 aββR&S (218):	38.87
% 28 aββR&S (218):	22.50
% 29 aββR&S (218):	38.63
DIA/REG Cholestanes:	0.39
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.90
TET24/H30:	0.03
H29/C29Ts:	2.39

### Mass Chromatogram m/z 217







# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation:

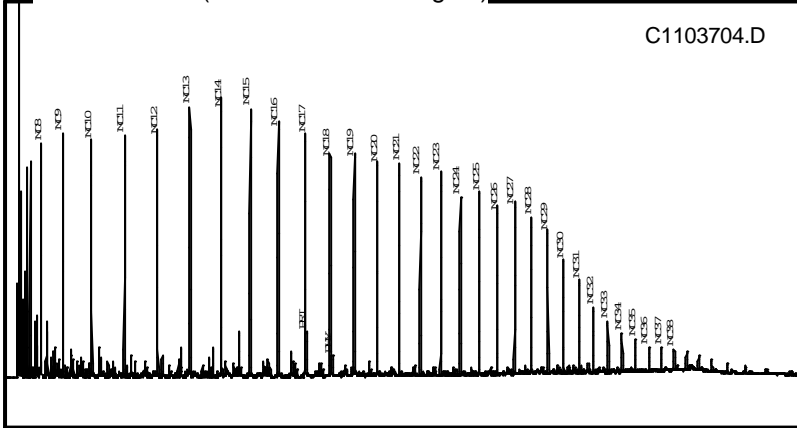
Field:  
 Well Name:  
 Lat:

Sample: 1FL2  
 Depth:  
 Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

## Bulk Parameters

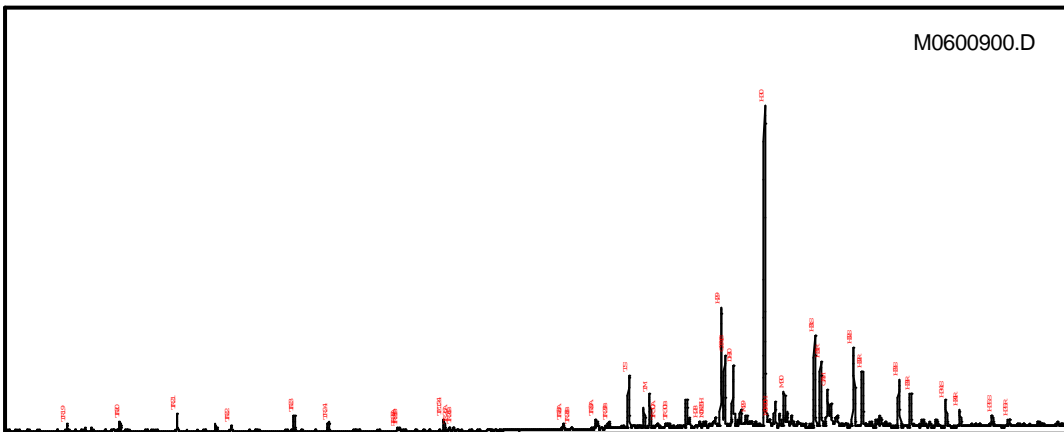


Pristane/Phytane:	2.29
Pri/nC17:	0.17
Phy/nC18:	0.08
CPI-1:	1.06
17/(17+C27):	0.58

API Gravity:	29.00
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-28.15
delC13 Saturates:	-29.44
delC13 Aromatics:	-26.11
% Saturates:	60.37
% Aromatics:	17.28
% Res+Asph:	22.35

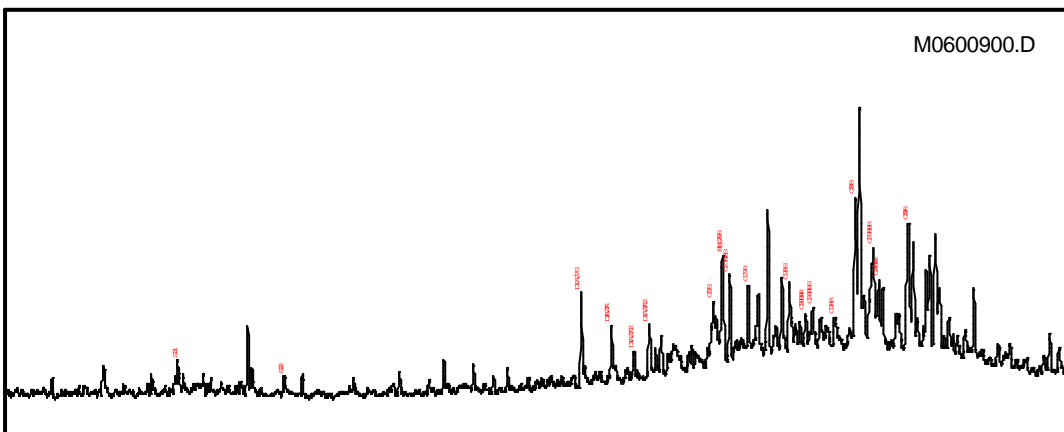
## Mass Chromatogram m/z 191

## Terpane & Sterane Ratios



Hopanes/Steranes:	32.29
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.10
Total Hopanes(ppm):	2630.48
Ts/(Ts+Tm):	0.61
Norneo/H29:	0.59
H28/H29:	0.02
H29/H30:	0.37
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.11
H35/H34:	0.42
TET/26Tri:	1.43
21/23Tri:	1.08
26/25Tri:	1.44
Total Steranes(ppm):	77.50
20S/(20S+20R) St:	0.54
aββ/(aββ+aaa):	0.37
% 27 aββR&S (218):	41.61
% 28 aββR&S (218):	20.45
% 29 aββR&S (218):	37.94
DIA/REG Cholestanes:	1.20
NOR25H/H30 (191):	0.02
25NOR/Hopane (177):	0.08
TPP (m/z 259):	0.80
TET24/H30:	0.04
H29/C29Ts:	1.69

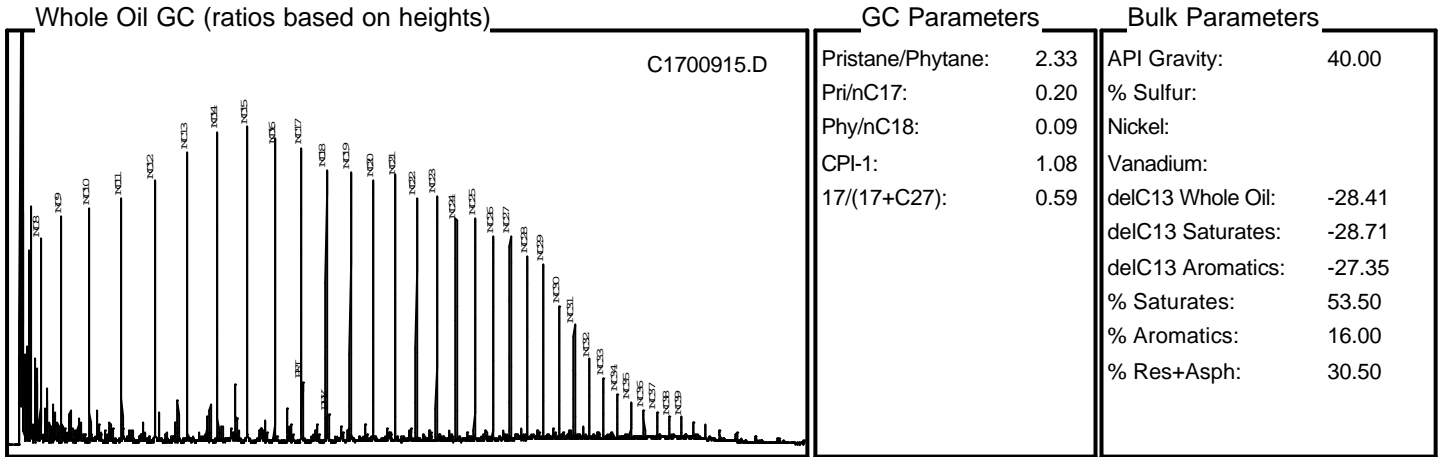
## Mass Chromatogram m/z 217



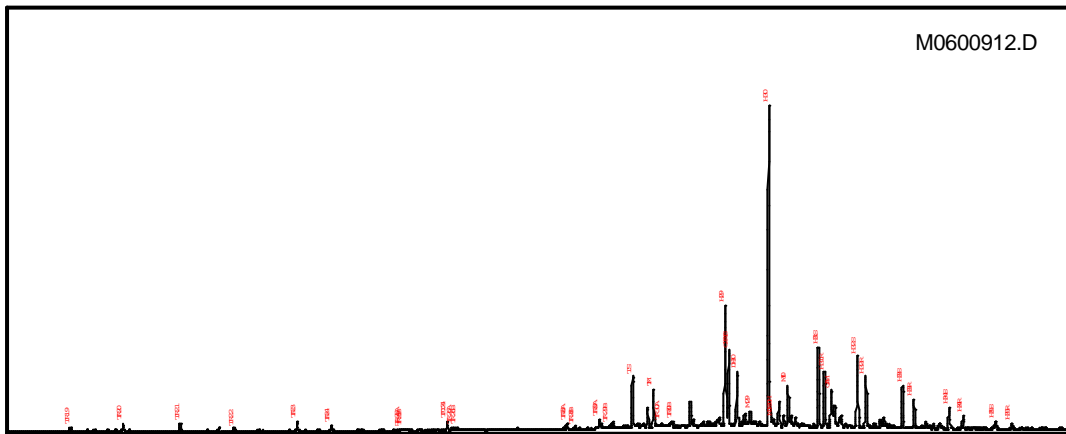


# Summary Page (using heights)

Country:	BRA	Field:	Sample:	1S
Basin:	RECONCAVO (TERRA)	Well Name:	Depth:	
Formation:		Lat:	Lon:	



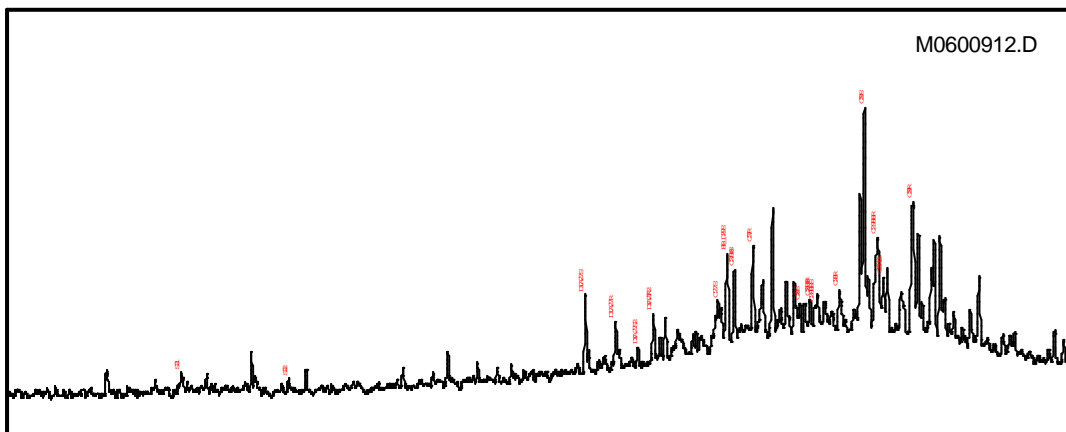
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	29.84
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.07
Total Hopanes(ppm):	6846.50
Ts/(Ts+Tm):	0.58
Norneo/H29:	0.62
H28/H29:	
H29/H30:	0.38
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.12
H35/H34:	0.39
TET/26Tri:	1.56
21/23Tri:	0.91
26/25Tri:	1.91
Total Steranes(ppm):	223.45
20S/(20S+20R) St:	0.63
aββ/(aββ+aaa):	0.29
% 27 aββR&S (218):	38.35
% 28 aββR&S (218):	22.13
% 29 aββR&S (218):	39.51
DIA/REG Cholestanes:	0.95
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.83
TET24/H30:	0.03
H29/C29Ts:	1.61

Mass Chromatogram m/z 217





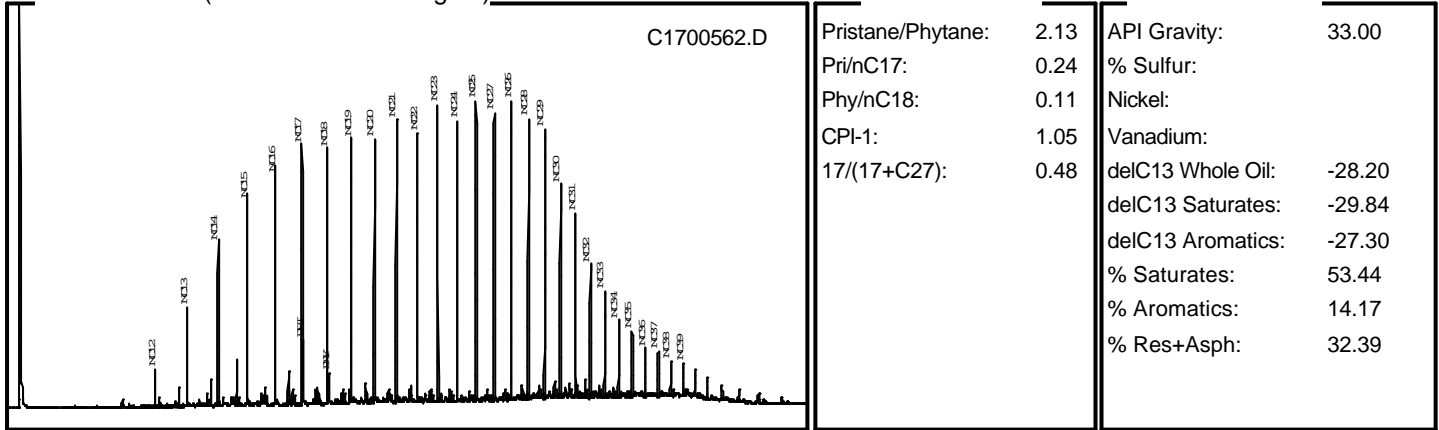
# Summary Page (using heights)

Country:	BRA	Field:	Sample:	3FZ
Basin:	RECONCAVO (TERRA)	Well Name:	Depth:	
Formation:		Lat:	Lon:	

Whole Oil GC (ratios based on heights)

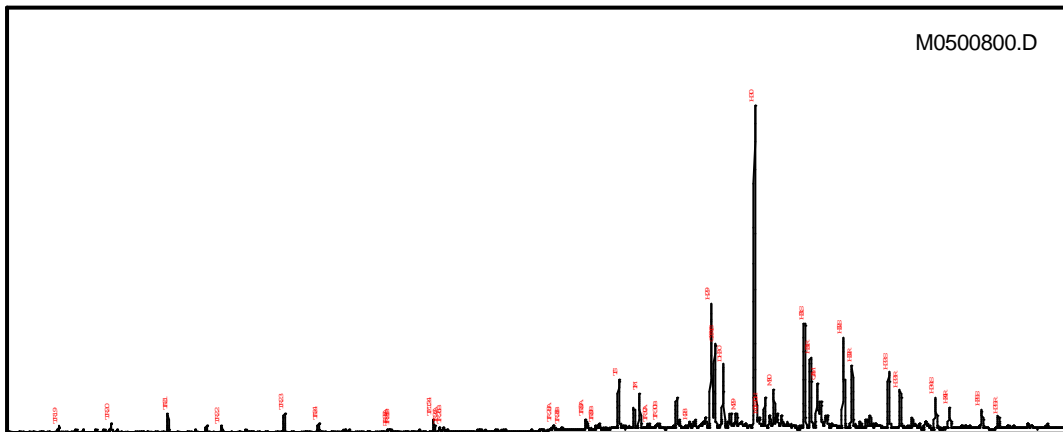
GC Parameters

Bulk Parameters



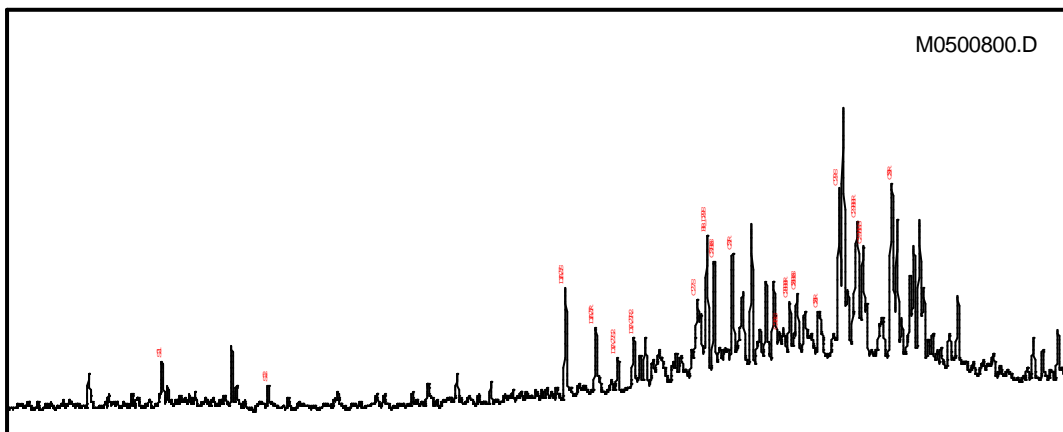
Mass Chromatogram m/z 191

Terpane & Sterane Ratios



Hopanes/Steranes:	28.90
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.10
Total Hopanes(ppm):	3619.01
Ts/(Ts+Tm):	0.58
Norneo/H29:	0.67
H28/H29:	0.02
H29/H30:	0.38
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.14
H35/H34:	0.59
TET/26Tri:	1.26
21/23Tri:	0.95
26/25Tri:	1.64
Total Steranes(ppm):	124.35
20S/(20S+20R) St:	0.47
aββ/(aββ+aaa):	0.43
% 27 aββR&S (218):	37.29
% 28 aββR&S (218):	21.77
% 29 aββR&S (218):	40.95
DIA/REG Cholestanes:	1.05
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.82
TET24/H30:	0.04
H29/C29Ts:	1.50

Mass Chromatogram m/z 217





# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation:

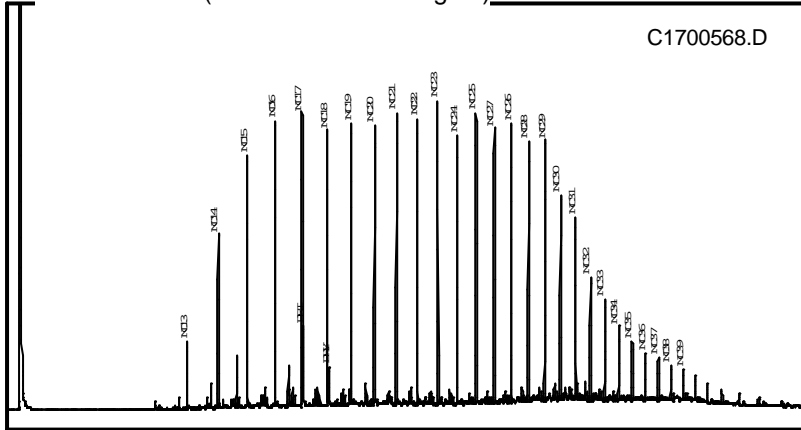
Field:  
 Well Name:  
 Lat:

Sample: 7FL1  
 Depth:  
 Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

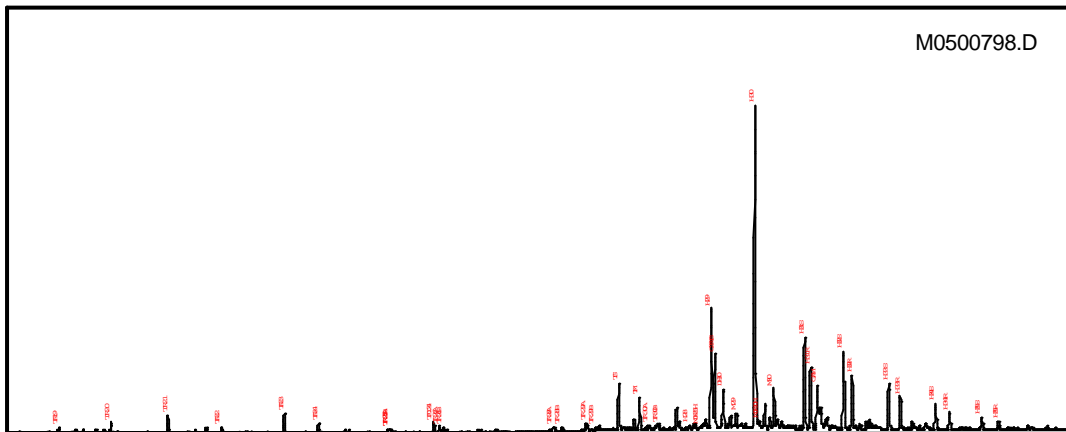
Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	2.18
Pri/nC17:	0.27
Phy/nC18:	0.13
CPI-1:	1.08
17/(17+C27):	0.52

API Gravity:	26.70
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-28.47
delC13 Saturates:	-30.08
delC13 Aromatics:	-27.81
% Saturates:	41.08
% Aromatics:	13.69
% Res+Asph:	45.23

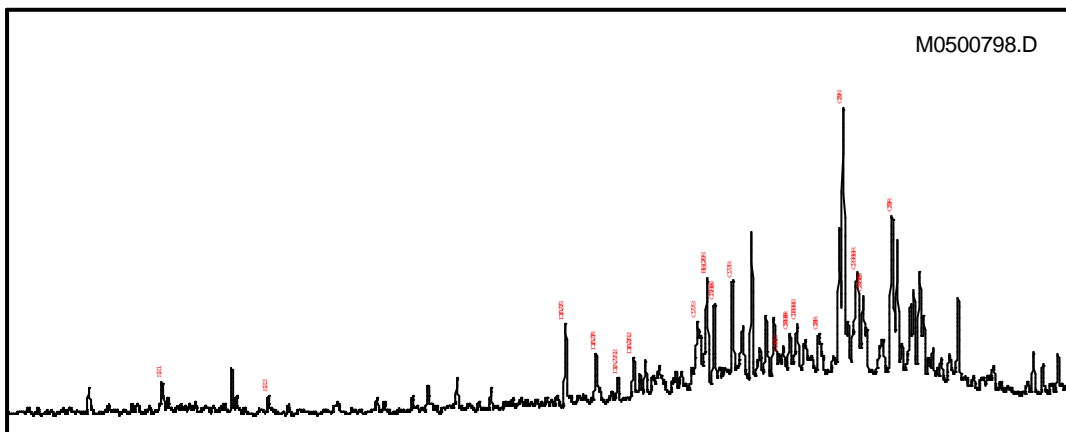
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	33.24
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.10
Total Hopanes(ppm):	5368.51
Ts/(Ts+Tm):	0.59
Norneo/H29:	0.61
H28/H29:	0.01
H29/H30:	0.37
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.14
H35/H34:	0.48
TET/26Tri:	0.93
21/23Tri:	0.92
26/25Tri:	1.72
Total Steranes(ppm):	156.85
20S/(20S+20R) St:	0.63
aββ/(aββ+aaa):	0.30
% 27 aββR&S (218):	38.45
% 28 aββR&S (218):	22.90
% 29 aββR&S (218):	38.65
DIA/REG Cholestanes:	0.83
NOR25H/H30 (191):	0.00
25NOR/Hopane (177):	0.03
TPP (m/z 259):	0.88
TET24/H30:	0.03
H29/C29Ts:	1.63

Mass Chromatogram m/z 217





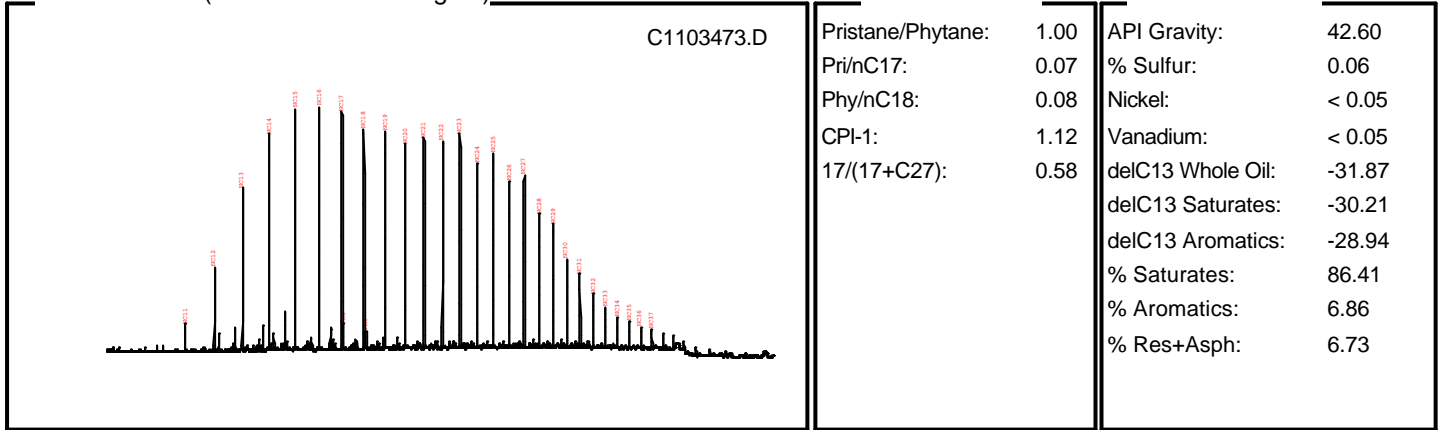
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 4C2  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

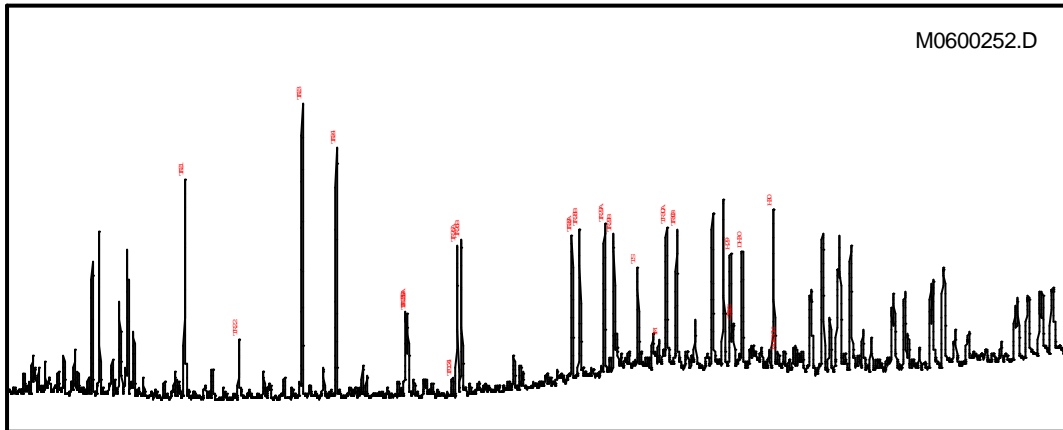
## GC Parameters

## Bulk Parameters



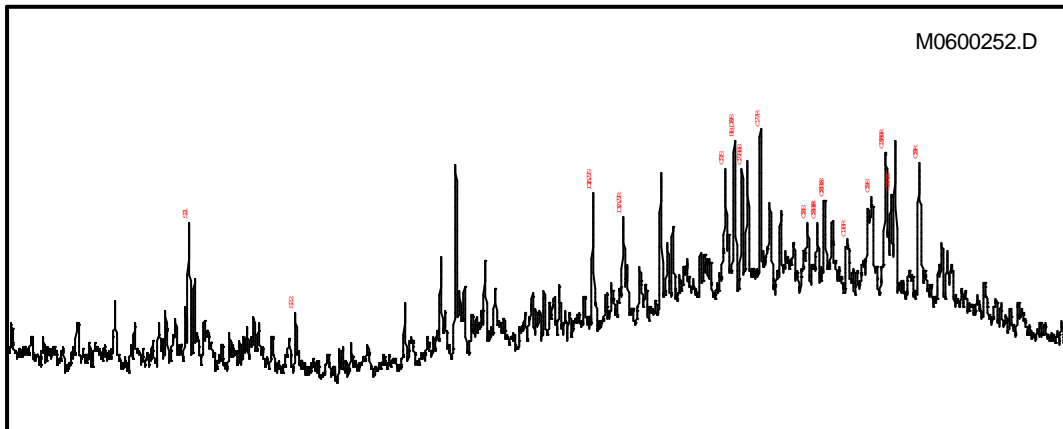
## Mass Chromatogram m/z 191

## Terpane & Sterane Ratios



Hopanes/Steranes:	6.72
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	2.22
Total Hopanes(ppm):	129.34
Ts/(Ts+Tm):	0.80
Norneo/H29:	0.38
H28/H29:	
H29/H30:	0.71
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.67
H35/H34:	1.30
TET/26Tri:	0.06
21/23Tri:	0.76
26/25Tri:	1.84
Total Steranes(ppm):	20.08
20S/(20S+20R) St:	0.39
aββ/(aββ+aaa):	0.48
% 27 aββR&S (218):	39.53
% 28 aββR&S (218):	24.40
% 29 aββR&S (218):	36.07
DIA/REG Cholestanes:	0.86
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.89
TET24/H30:	0.11
H29/C29Ts:	2.61

## Mass Chromatogram m/z 217





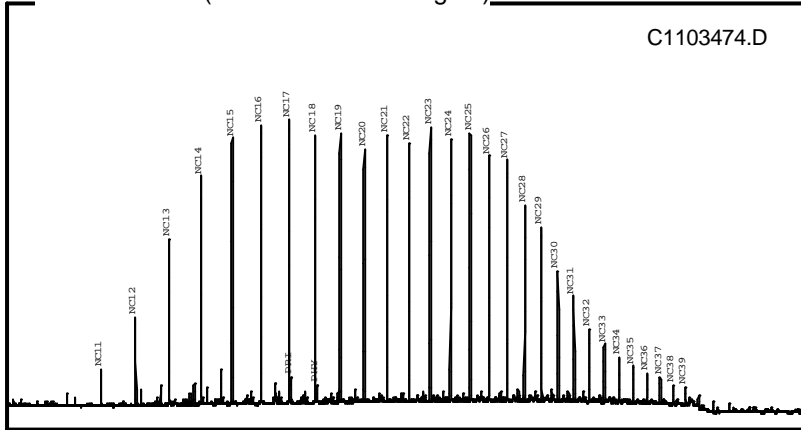
# Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: Sample: 4C1  
 Basin: RECONCAVO (TERRA) Well Name: Depth:  
 Formation: Lat: Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

Bulk Parameters

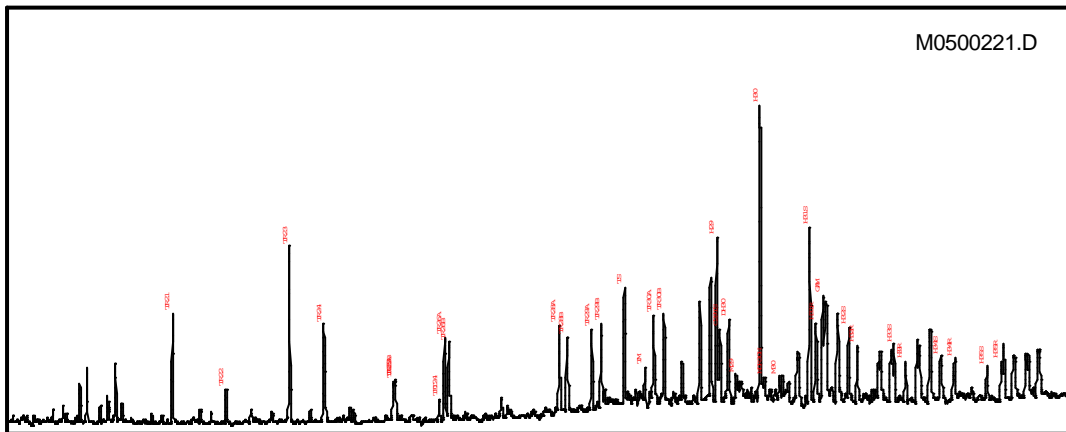


Pristane/Phytane:	1.54
Pri/nC17:	0.09
Phy/nC18:	0.06
CPI-1:	1.08
17/(17+C27):	0.54

API Gravity:	44.80
% Sulfur:	0.03
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-32.10
delC13 Saturates:	-30.59
delC13 Aromatics:	-29.70
% Saturates:	90.26
% Aromatics:	6.40
% Res+Asph:	3.34

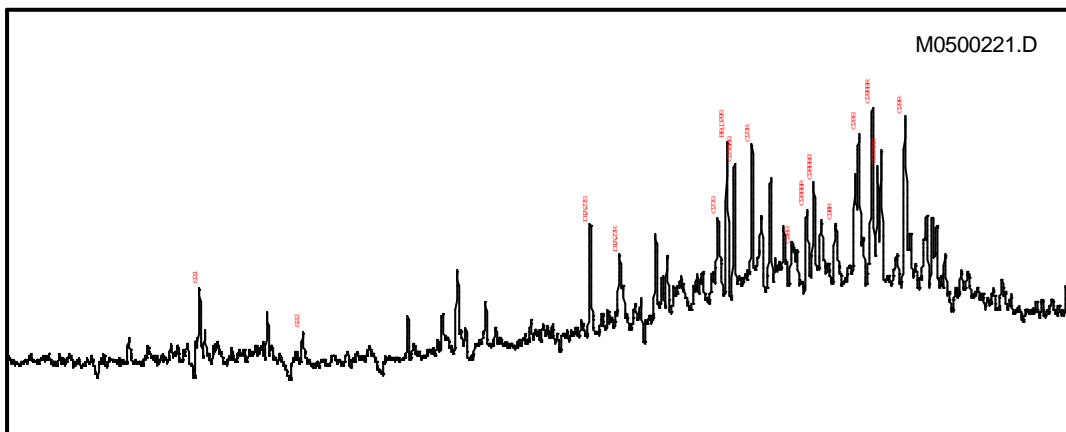
Mass Chromatogram m/z 191

Terpane & Sterane Ratios



Hopanes/Steranes:	10.54
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.86
Total Hopanes(ppm):	114.36
Ts/(Ts+Tm):	0.74
Norneo/H29:	0.44
H28/H29:	
H29/H30:	0.56
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.36
H35/H34:	1.01
TET/26Tri:	0.13
21/23Tri:	0.63
26/25Tri:	2.01
Total Steranes(ppm):	10.94
20S/(20S+20R) St:	0.45
aββ/(aββ+aaa):	0.48
% 27 aββR&S (218):	36.69
% 28 aββR&S (218):	23.87
% 29 aββR&S (218):	39.44
DIA/REG Cholestanes:	0.89
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.92
TET24/H30:	0.07
H29/C29Ts:	2.27

Mass Chromatogram m/z 217





# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation:

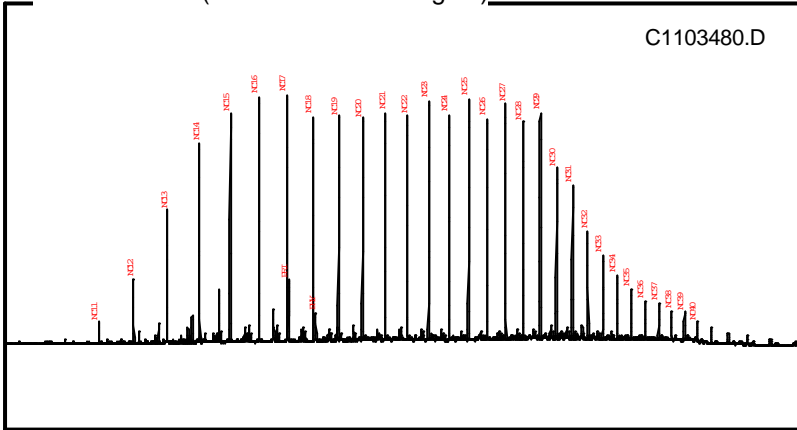
Field:  
 Well Name:  
 Lat:

Sample: 7RV1  
 Depth:  
 Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

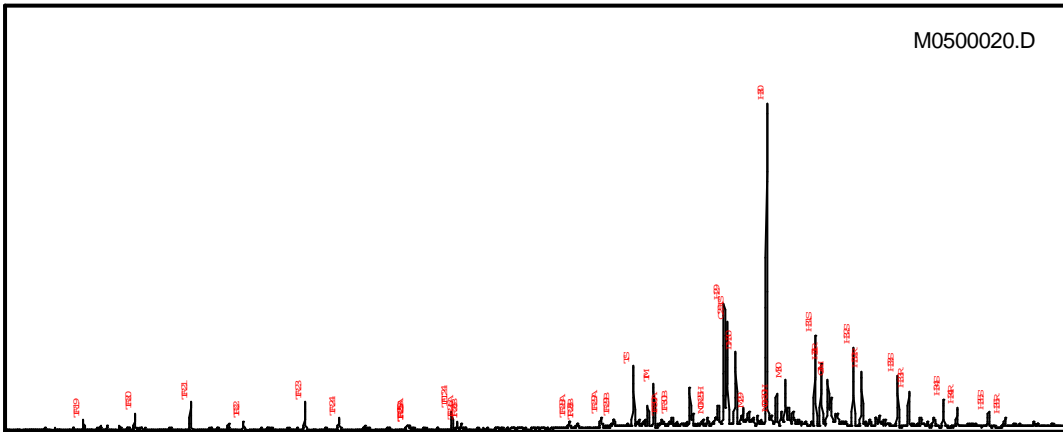
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	2.14
Pri/nC17:	0.25
Phy/nC18:	0.13
CPI-1:	1.12
17/(17+C27):	0.51

API Gravity:	35.50
% Sulfur:	0.07
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-29.00
delC13 Saturates:	-29.64
delC13 Aromatics:	-27.08
% Saturates:	71.73
% Aromatics:	13.83
% Res+Asph:	14.44

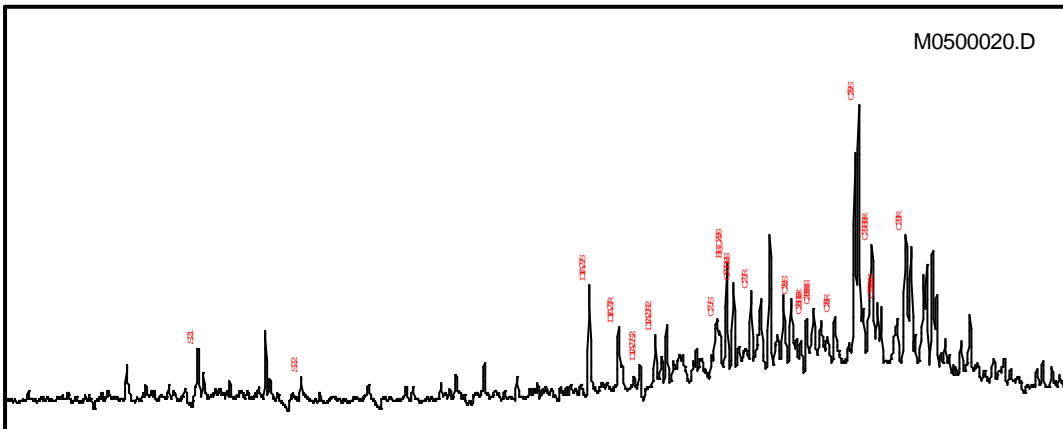
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	23.74
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.14
Total Hopanes(ppm):	3222.10
Ts/(Ts+Tm):	0.58
Norneo/H29:	0.84
H28/H29:	
H29/H30:	0.38
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.14
H35/H34:	0.49
TET/26Tri:	1.37
21/23Tri:	1.01
26/25Tri:	1.66
Total Steranes(ppm):	130.24
20S/(20S+20R) St:	0.66
aββ/(aββ+aaa):	0.32
% 27 aββR&S (218):	38.88
% 28 aββR&S (218):	24.77
% 29 aββR&S (218):	36.35
DIA/REG Cholestanes:	1.42
NOR25H/H30 (191):	0.03
25NOR/Hopane (177):	0.12
TPP (m/z 259):	0.85
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	1.19

## Mass Chromatogram m/z 217









# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation:

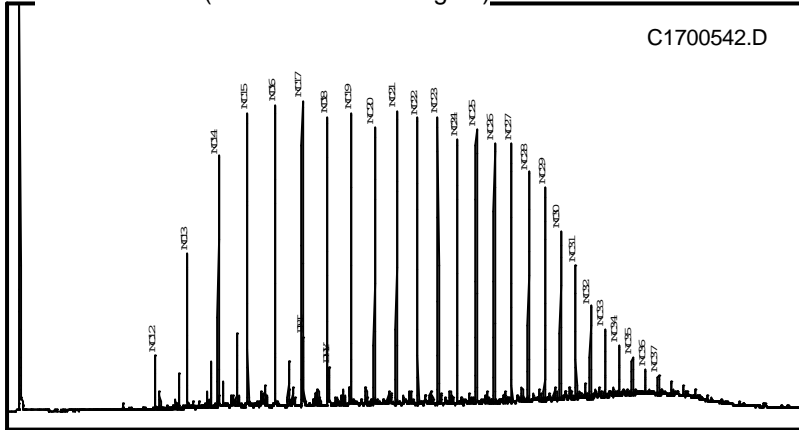
Field:  
 Well Name:  
 Lat:

Sample: 1RC1  
 Depth:  
 Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

Bulk Parameters

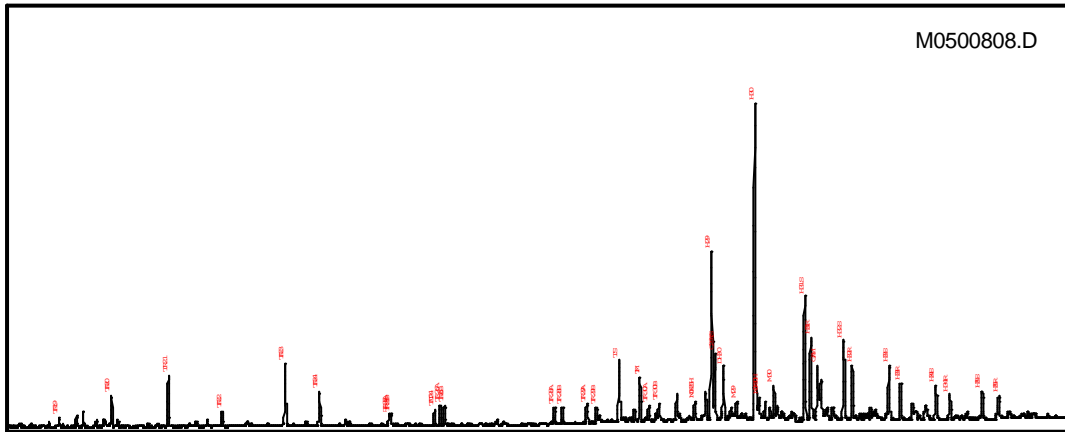


Pristane/Phytane:	1.83
Pri/nC17:	0.22
Phy/nC18:	0.13
CPI-1:	1.06
17/(17+C27):	0.54

API Gravity:	36.00
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-29.53
delC13 Saturates:	-29.77
delC13 Aromatics:	-28.22
% Saturates:	72.38
% Aromatics:	12.81
% Res+Asph:	14.81

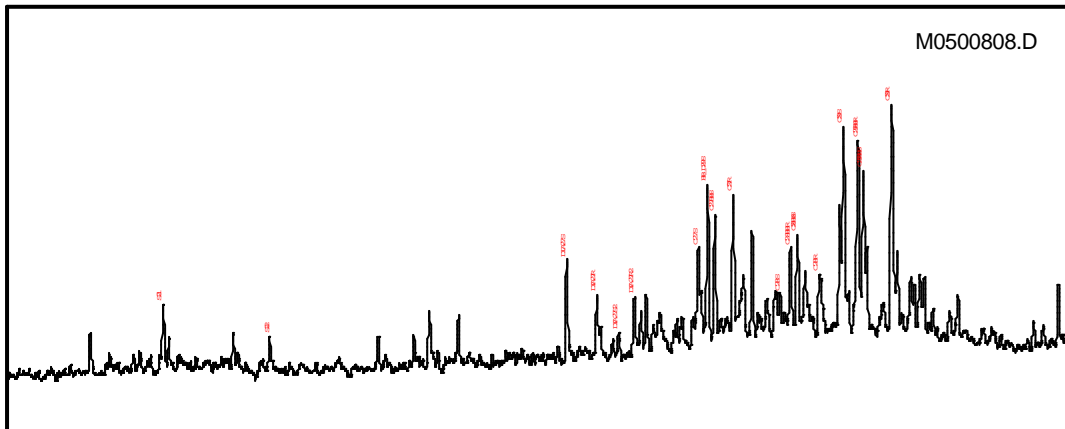
Mass Chromatogram m/z 191

Terpane & Sterane Ratios



Hopanes/Steranes:	15.67
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.29
Total Hopanes(ppm):	2190.33
Ts/(Ts+Tm):	0.58
Norneo/H29:	0.39
H28/H29:	
H29/H30:	0.54
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.18
H35/H34:	0.85
TET/26Tri:	0.39
21/23Tri:	0.85
26/25Tri:	1.80
Total Steranes(ppm):	134.98
20S/(20S+20R) St:	0.46
aββ/(aββ+aaa):	0.45
% 27 aββR&S (218):	33.27
% 28 aββR&S (218):	23.60
% 29 aββR&S (218):	43.14
DIA/REG Cholestanes:	0.70
NOR25H/H30 (191):	0.06
25NOR/Hopane (177):	0.11
TPP (m/z 259):	0.89
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	2.54

Mass Chromatogram m/z 217





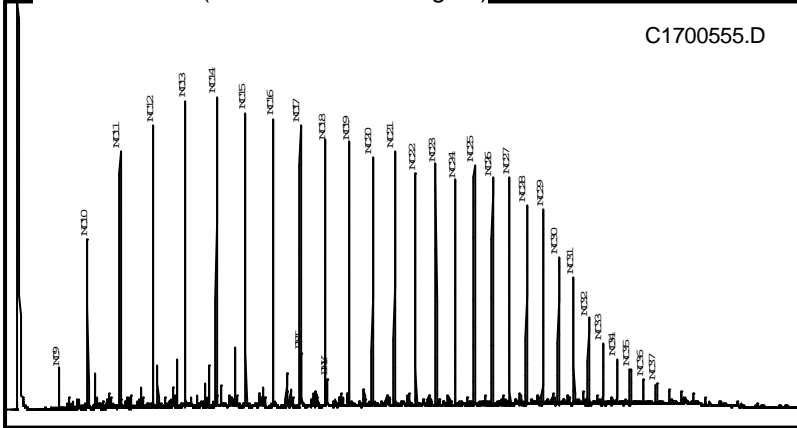
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 1B1  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

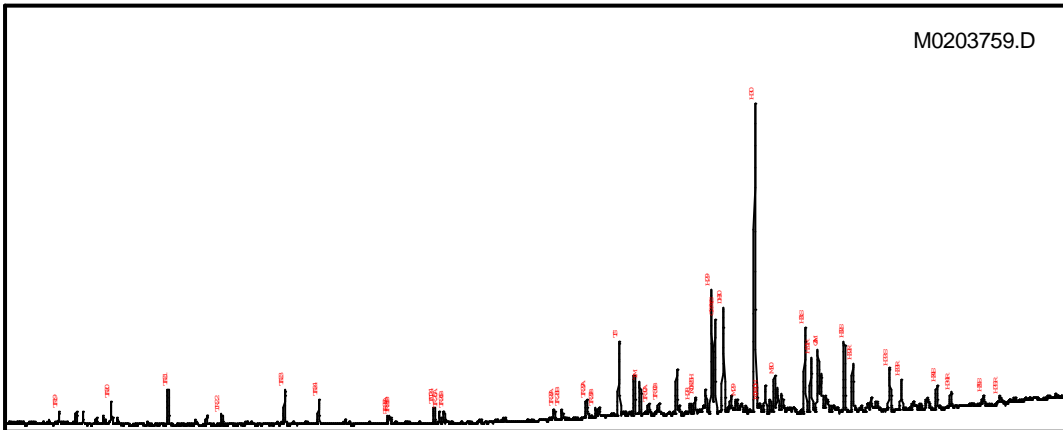
Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	2.00
Pri/nC17:	0.19
Phy/nC18:	0.10
CPI-1:	1.10
17/(17+C27):	0.55

API Gravity:	37.90
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-29.22
delC13 Saturates:	-29.68
delC13 Aromatics:	-29.03
% Saturates:	74.95
% Aromatics:	14.26
% Res+Asph:	10.79

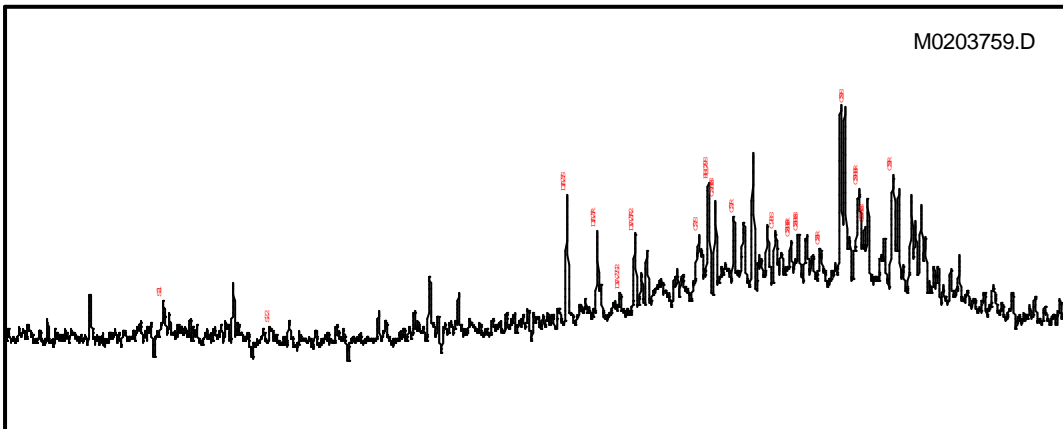
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	26.25
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.22
Total Hopanes(ppm):	
Ts/(Ts+Tm):	0.69
Norneo/H29:	0.75
H28/H29:	0.04
H29/H30:	0.40
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.20
H35/H34:	0.40
TET/26Tri:	0.62
21/23Tri:	0.98
26/25Tri:	1.79
Total Steranes(ppm):	
20S/(20S+20R) St:	0.60
aββ/(aββ+aaa):	0.34
% 27 aββR&S (218):	40.42
% 28 aββR&S (218):	22.41
% 29 aββR&S (218):	37.17
DIA/REG Cholestanes:	1.85
NOR25H/H30 (191):	0.05
25NOR/Hopane (177):	0.22
TPP (m/z 259):	0.83
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	1.33

Mass Chromatogram m/z 217





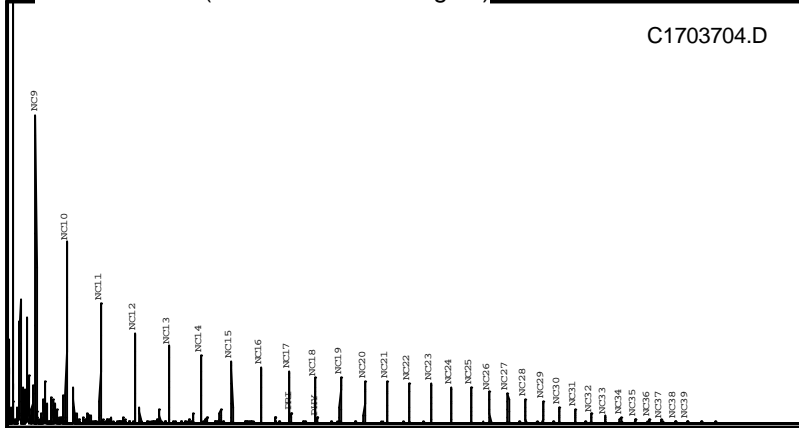
# Summary Page (using heights)

Country:	BRA	Field:		Sample:	7C2
Basin:	RECONCAVO (TERRA)	Well Name:		Depth:	
Formation:		Lat:		Lon:	

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

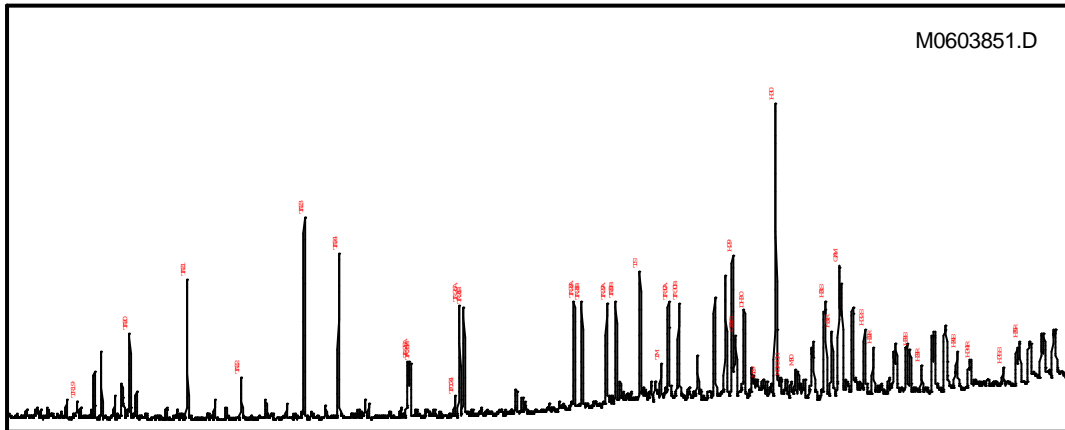
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.81
Pri/nC17:	0.20
Phy/nC18:	0.12
CPI-1:	1.10
17/(17+C27):	0.63

API Gravity:	44.90
% Sulfur:	
Nickel:	0.30
Vanadium:	< 0.20
delC13 Whole Oil:	-29.61
delC13 Saturates:	-30.10
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	80.51
% Aromatics:	11.28
% Res+Asph:	8.21

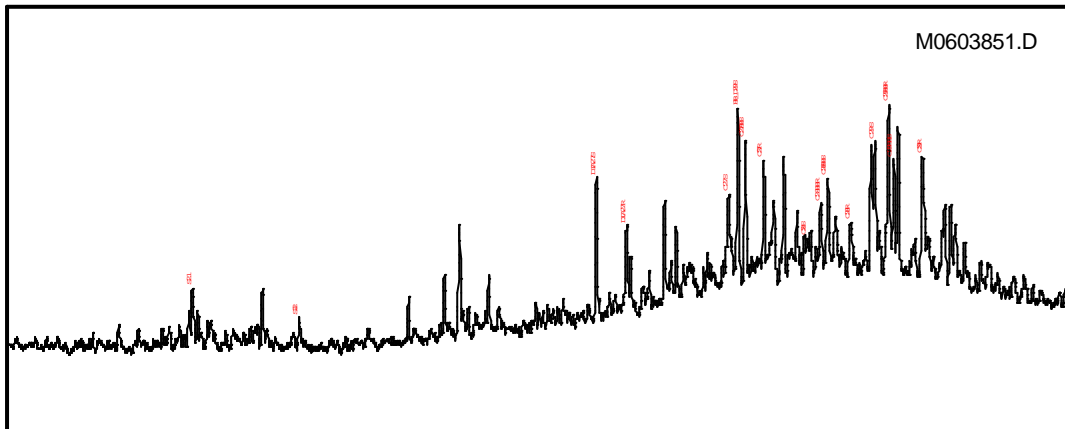
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	10.40
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	1.31
Total Hopanes(ppm):	506.87
Ts/(Ts+Tm):	0.79
Norneo/H29:	0.43
H28/H29:	
H29/H30:	0.48
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.44
H35/H34:	0.97
TET/26Tri:	0.10
21/23Tri:	0.70
26/25Tri:	2.02
Total Steranes(ppm):	50.08
20S/(20S+20R) St:	0.49
aββ/(aββ+aaa):	0.54
% 27 aββR&S (218):	40.60
% 28 aββR&S (218):	21.85
% 29 aββR&S (218):	37.55
DIA/REG Cholestanes:	1.31
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.91
TET24/H30:	0.07
H29/C29Ts:	2.34

## Mass Chromatogram m/z 217





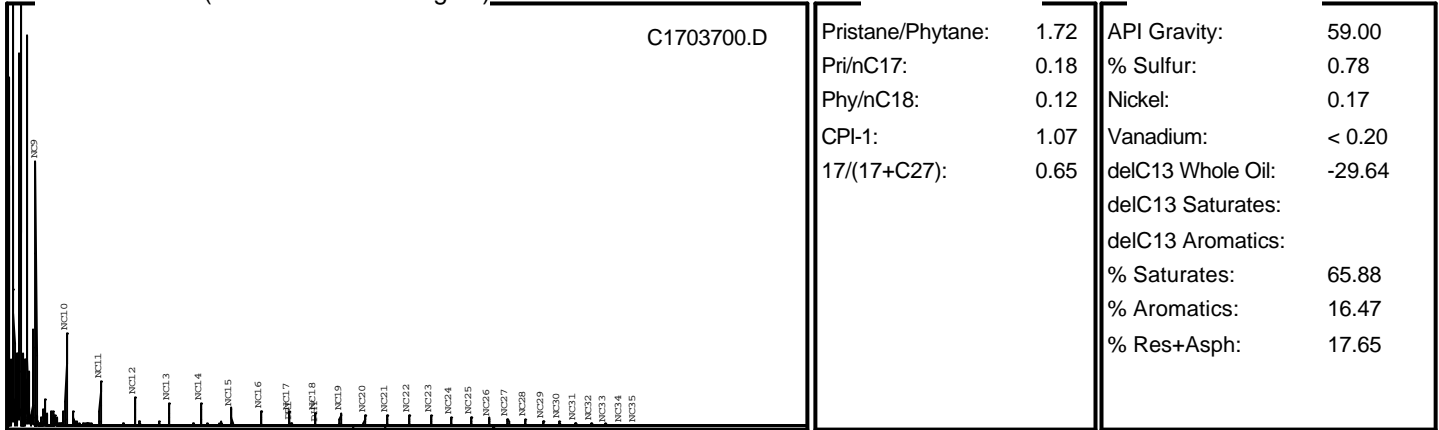
# Summary Page (using heights)

Country:	BRA	Field:		Sample:	7C1
Basin:	RECONCAVO (TERRA)	Well Name:		Depth:	
Formation:		Lat:		Lon:	

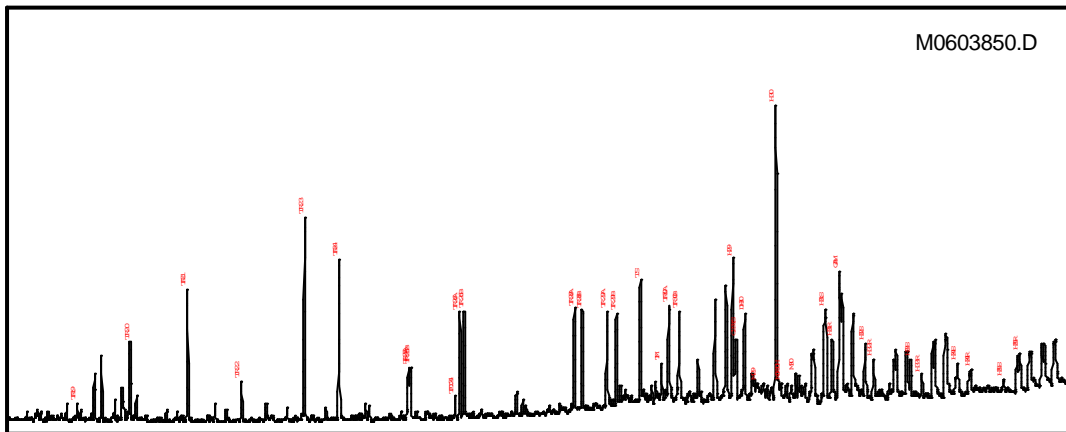
Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

Bulk Parameters



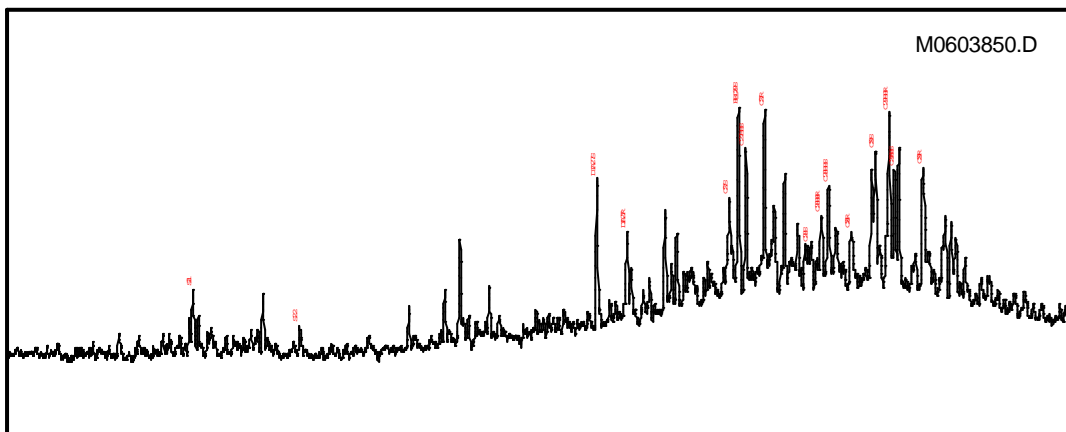
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	8.98
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	1.32
Total Hopanes(ppm):	530.59
Ts/(Ts+Tm):	0.77
Norneo/H29:	0.43
H28/H29:	
H29/H30:	0.48
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.44
H35/H34:	0.96
TET/26Tri:	0.11
21/23Tri:	0.65
26/25Tri:	2.04
Total Steranes(ppm):	60.99
20S/(20S+20R) St:	0.52
aββ/(aββ+aaa):	0.53
% 27 aββR&S (218):	41.41
% 28 aββR&S (218):	22.44
% 29 aββR&S (218):	36.15
DIA/REG Cholestanes:	0.91
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.90
TET24/H30:	0.08
H29/C29Ts:	2.35

Mass Chromatogram m/z 217





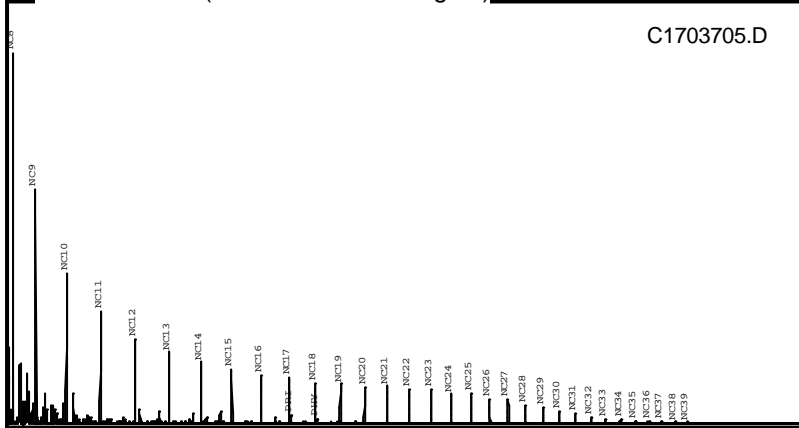
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 7C4  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

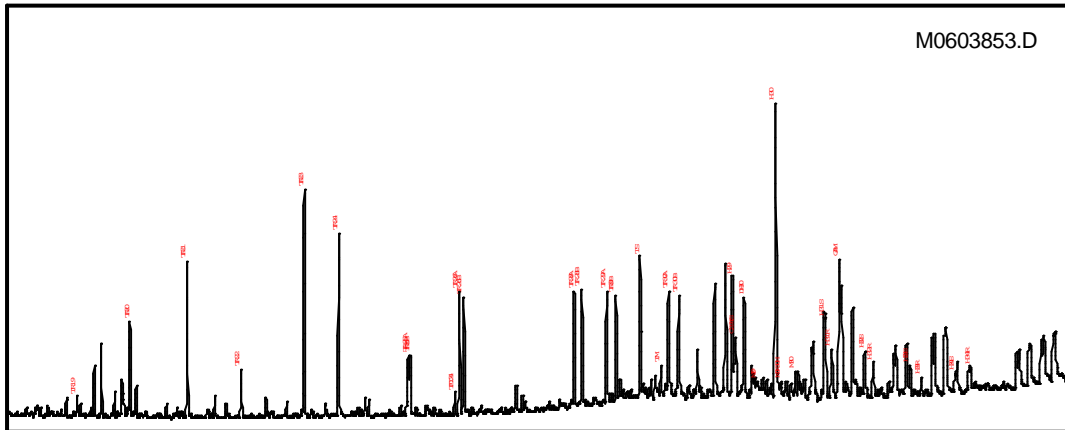
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.79
Pri/nC17:	0.19
Phy/nC18:	0.12
CPI-1:	1.12
17/(17+C27):	0.66

API Gravity:	34.50
% Sulfur:	
Nickel:	0.20
Vanadium:	< 0.20
delC13 Whole Oil:	-29.62
delC13 Saturates:	-30.32
delC13 Aromatics:	-27.28
% Saturates:	83.91
% Aromatics:	10.09
% Res+Asph:	6.01

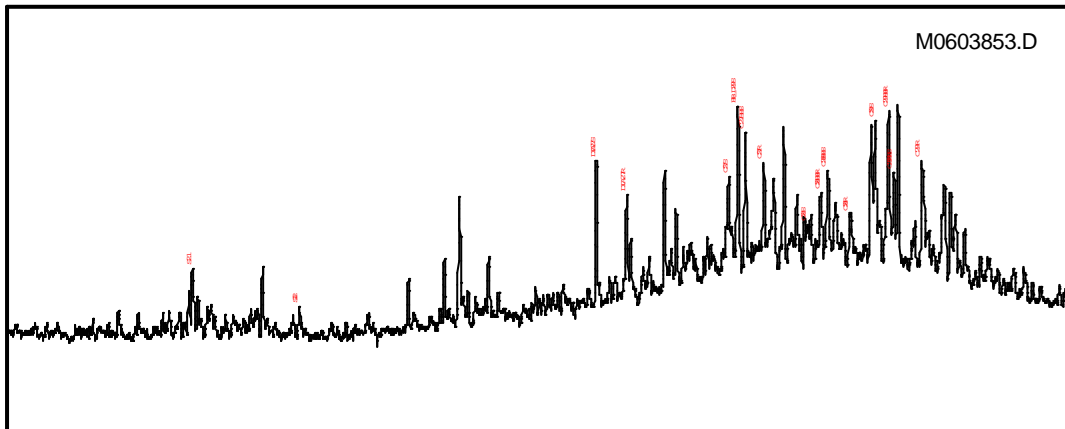
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopaness/Steranes:	9.66
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopaness:	1.65
Total Hopaness(ppm):	372.78
Ts/(Ts+Tm):	0.82
Norneo/H29:	0.50
H28/H29:	
H29/H30:	0.41
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.48
H35/H34:	
TET/26Tri:	0.10
21/23Tri:	0.69
26/25Tri:	2.04
Total Steranes(ppm):	40.79
20S/(20S+20R) St:	0.57
aββ/(aββ+aaa):	0.49
% 27 aββR&S (218):	44.30
% 28 aββR&S (218):	23.37
% 29 aββR&S (218):	32.33
DIA/REG Cholestanes:	1.34
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.91
TET24/H30:	0.08
H29/C29Ts:	2.02

## Mass Chromatogram m/z 217





# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation:

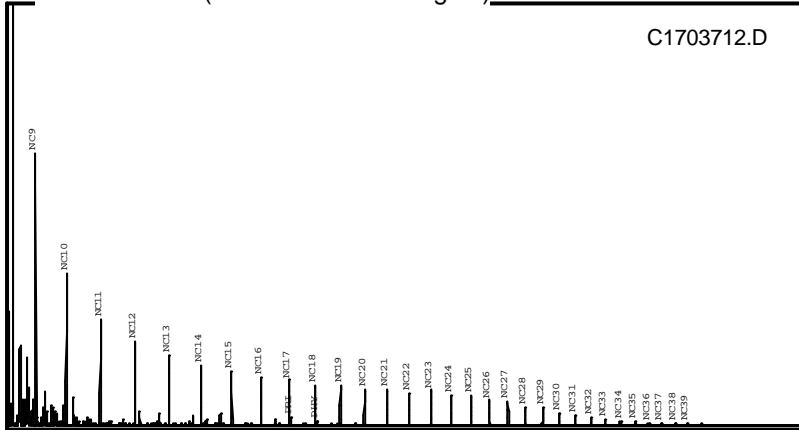
Field:  
 Well Name:  
 Lat:

Sample: 7C10  
 Depth:  
 Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

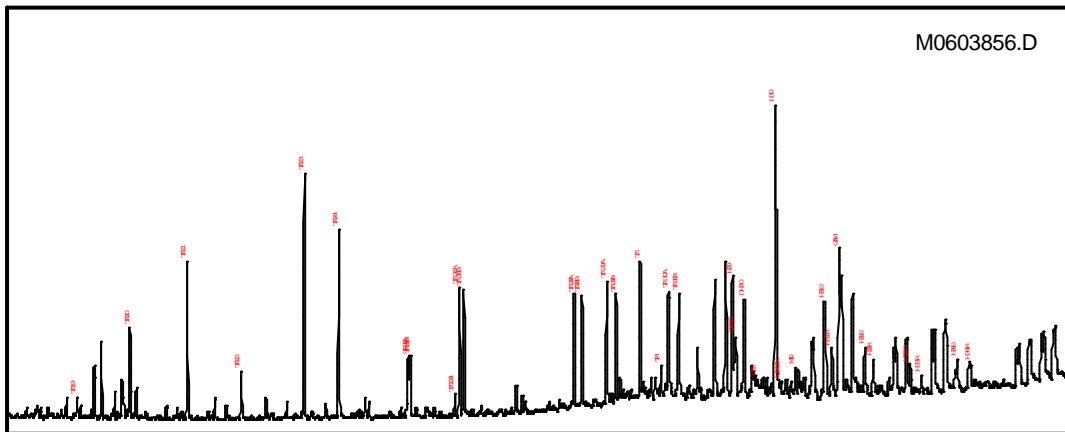
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.70
Pri/nC17:	0.19
Phy/nC18:	0.12
CPI-1:	1.09
17/(17+C27):	0.65

API Gravity:	29.20
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-29.85
delC13 Saturates:	-30.50
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	80.38
% Aromatics:	11.71
% Res+Asph:	7.91

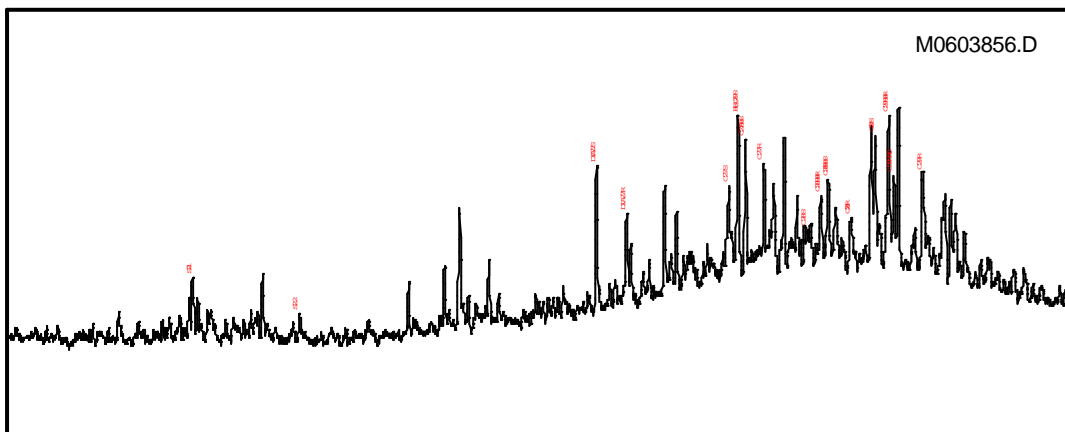
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	9.71
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	1.68
Total Hopanes(ppm):	356.09
Ts/(Ts+Tm):	0.82
Norneo/H29:	0.50
H28/H29:	
H29/H30:	0.41
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.51
H35/H34:	
TET/26Tri:	0.09
21/23Tri:	0.65
26/25Tri:	2.13
Total Steranes(ppm):	38.61
20S/(20S+20R) St:	0.56
aββ/(aββ+aaa):	0.52
% 27 aββR&S (218):	43.75
% 28 aββR&S (218):	23.22
% 29 aββR&S (218):	33.03
DIA/REG Cholestanes:	1.28
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.91
TET24/H30:	0.08
H29/C29Ts:	2.01

## Mass Chromatogram m/z 217





# Summary Page (using heights)

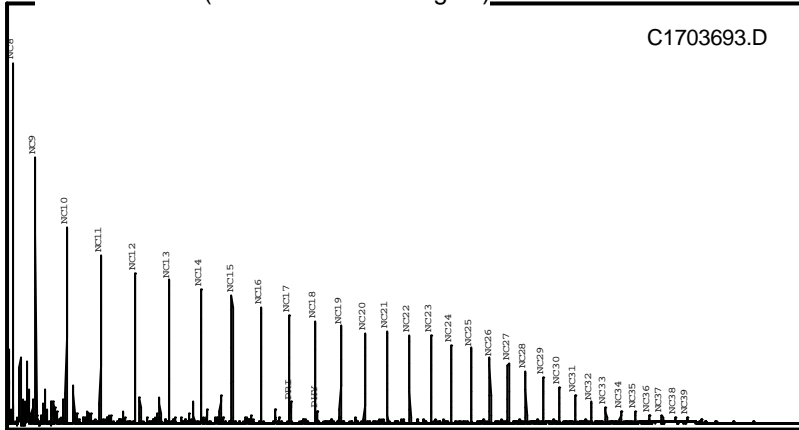
Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation: Well Name:  
 Lat:

Sample: 7C12  
 Depth:  
 Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

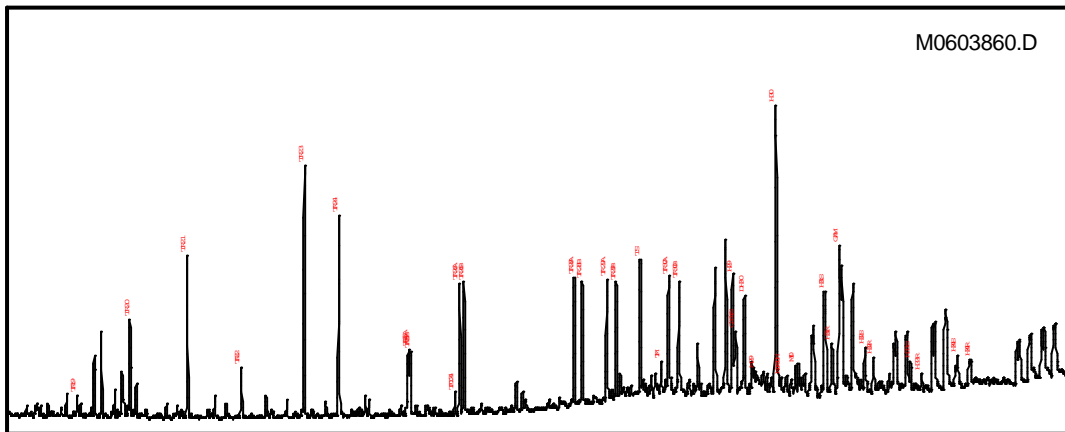
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.76
Pri/nC17:	0.19
Phy/nC18:	0.12
CPI-1:	1.07
17/(17+C27):	0.64

API Gravity:	41.60
% Sulfur:	
Nickel:	0.15
Vanadium:	< 0.20
delC13 Whole Oil:	-29.96
delC13 Saturates:	-30.39
delC13 Aromatics:	-27.50
% Saturates:	85.76
% Aromatics:	8.75
% Res+Asph:	5.49

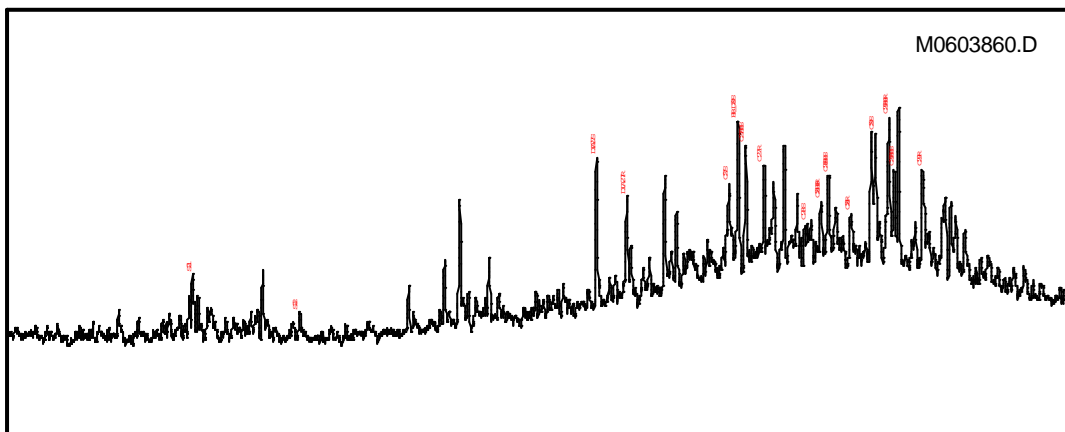
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	8.93
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	1.77
Total Hopanes(ppm):	321.69
Ts/(Ts+Tm):	0.81
Norneo/H29:	0.52
H28/H29:	
H29/H30:	0.41
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.51
H35/H34:	
TET/26Tri:	0.09
21/23Tri:	0.65
26/25Tri:	2.07
Total Steranes(ppm):	37.24
20S/(20S+20R) St:	0.57
aββ/(aββ+aaa):	0.51
% 27 aββR&S (218):	43.11
% 28 aββR&S (218):	24.03
% 29 aββR&S (218):	32.86
DIA/REG Cholestanes:	1.42
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.91
TET24/H30:	0.08
H29/C29Ts:	1.93

## Mass Chromatogram m/z 217





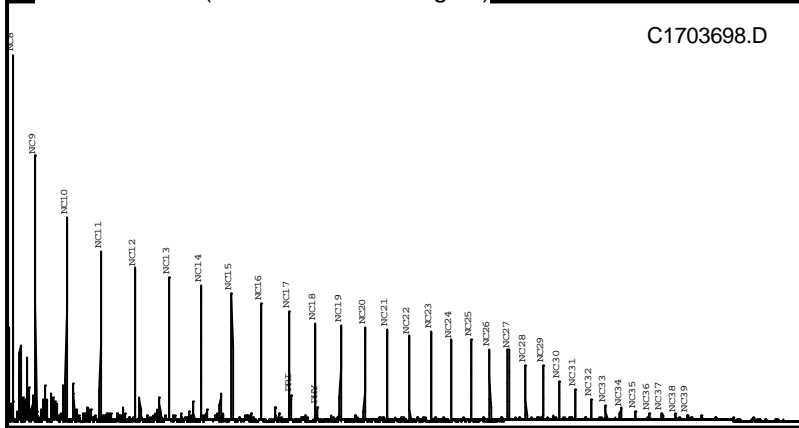
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 7C5  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)

### GC Parameters

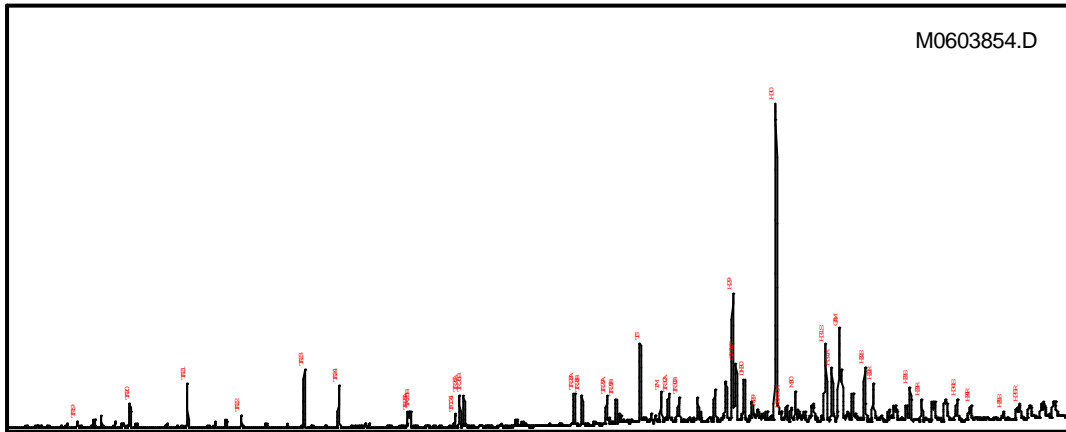
### Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.90
Pri/nC17:	0.23
Phy/nC18:	0.13
CPI-1:	1.13
17/(17+C27):	0.61

API Gravity:	39.00
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-29.34
delC13 Saturates:	-30.43
delC13 Aromatics:	-27.04
% Saturates:	78.64
% Aromatics:	12.23
% Res+Asph:	9.13

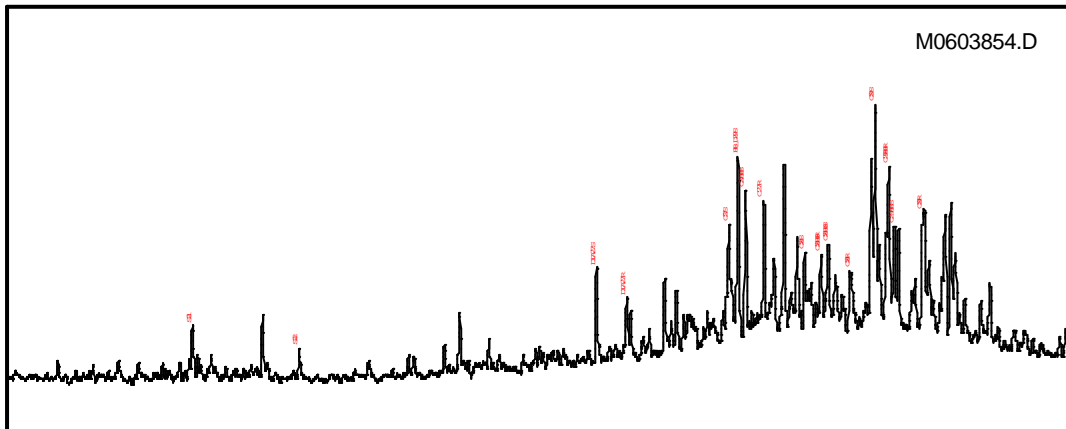
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopaness/Steranes:	17.24
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopaness:	0.46
Total Hopaness(ppm):	1660.85
Ts/(Ts+Tm):	0.73
Norneo/H29:	0.45
H28/H29:	
H29/H30:	0.40
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.29
H35/H34:	0.61
TET/26Tri:	0.20
21/23Tri:	0.76
26/25Tri:	2.10
Total Steranes(ppm):	91.89
20S/(20S+20R) St:	0.65
aββ/(aββ+aaa):	0.44
% 27 aββR&S (218):	46.25
% 28 aββR&S (218):	21.16
% 29 aββR&S (218):	32.59
DIA/REG Cholestanes:	0.63
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.91
TET24/H30:	0.04
H29/C29Ts:	2.22

### Mass Chromatogram m/z 217







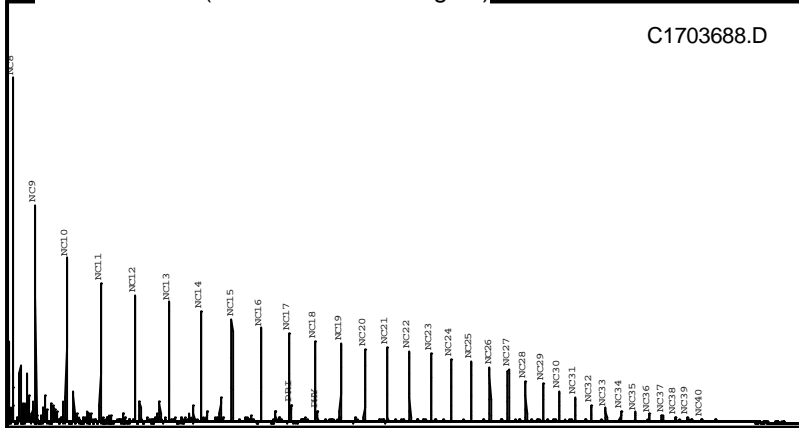
# Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: Sample: 7C6  
 Basin: RECONCAVO (TERRA) Well Name: Depth:  
 Formation: Lat: Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

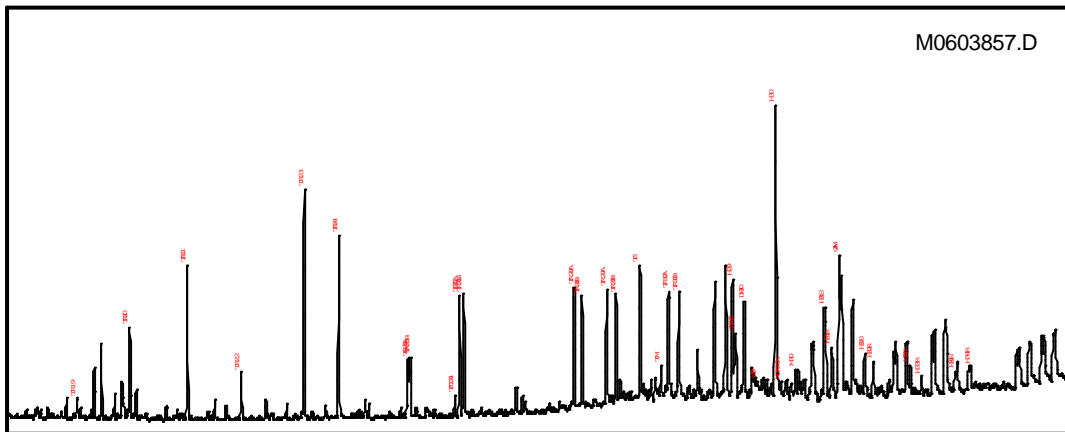
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.69
Pri/nC17:	0.20
Phy/nC18:	0.13
CPI-1:	1.08
17/(17+C27):	0.63

API Gravity:	40.70
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-29.38
delC13 Saturates:	-30.37
delC13 Aromatics:	-27.30
% Saturates:	83.37
% Aromatics:	10.27
% Res+Asph:	6.37

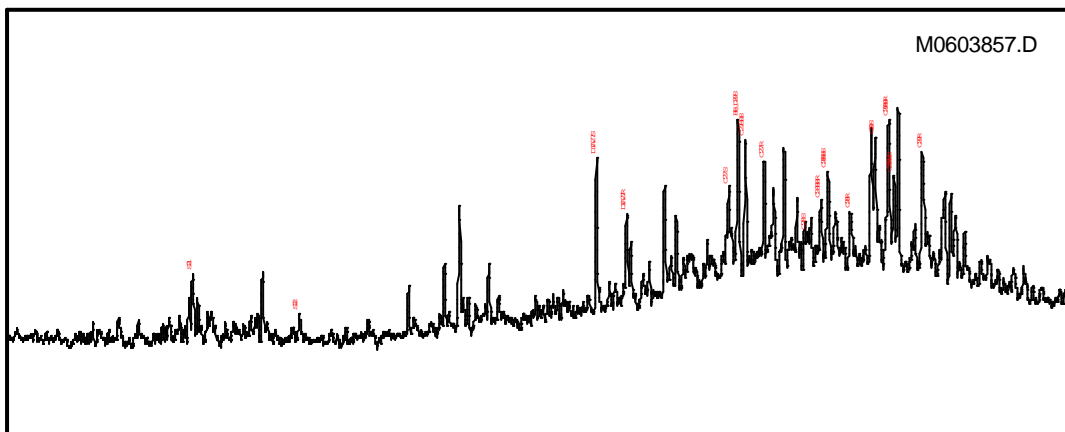
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	9.25
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	1.68
Total Hopanes(ppm):	349.49
Ts/(Ts+Tm):	0.80
Norneo/H29:	0.54
H28/H29:	
H29/H30:	0.40
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.49
H35/H34:	
TET/26Tri:	0.09
21/23Tri:	0.68
26/25Tri:	2.05
Total Steranes(ppm):	39.85
20S/(20S+20R) St:	0.52
aββ/(aββ+aaa):	0.49
% 27 aββR&S (218):	42.63
% 28 aββR&S (218):	23.69
% 29 aββR&S (218):	33.68
DIA/REG Cholestanes:	1.25
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.91
TET24/H30:	0.08
H29/C29Ts:	1.86

## Mass Chromatogram m/z 217





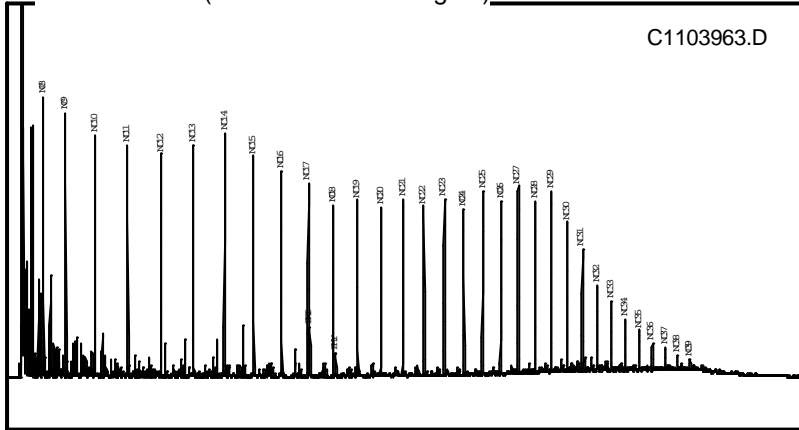
# Summary Page (using heights)

Country:	BRA	Field:	Sample:	7FL13
Basin:	RECONCAVO (TERRA)	Well Name:	Depth:	
Formation:		Lat:	Lon:	

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

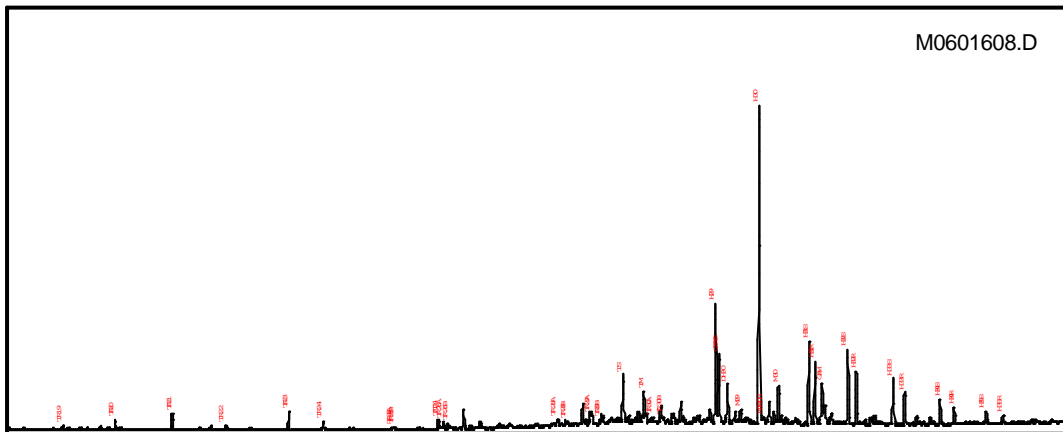
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	2.00
Pri/nC17:	0.25
Phy/nC18:	0.15
CPI-1:	1.10
17/(17+C27):	0.51

API Gravity:	32.60
% Sulfur:	0.11
Nickel:	14.00
Vanadium:	< 5.00
delC13 Whole Oil:	-28.45
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	-27.42
% Saturates:	64.23
% Aromatics:	16.12
% Res+Asph:	19.65

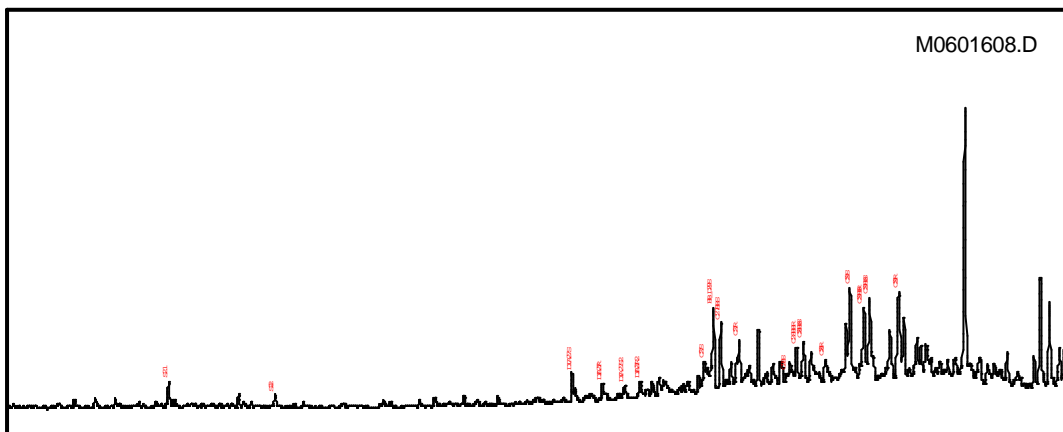
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	19.14
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.12
Total Hopanes(ppm):	3342.14
Ts/(Ts+Tm):	0.60
Norneo/H29:	0.56
H28/H29:	
H29/H30:	0.38
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.13
H35/H34:	0.47
TET/26Tri:	0.76
21/23Tri:	0.96
26/25Tri:	2.11
Total Steranes(ppm):	170.78
20S/(20S+20R) St:	0.52
aββ/(aββ+aaa):	0.46
% 27 aββR&S (218):	37.55
% 28 aββR&S (218):	20.09
% 29 aββR&S (218):	42.36
DIA/REG Cholestanes:	0.61
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.86
TET24/H30:	0.03
H29/C29Ts:	1.78

## Mass Chromatogram m/z 217



**GRUPO 2**



# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation:

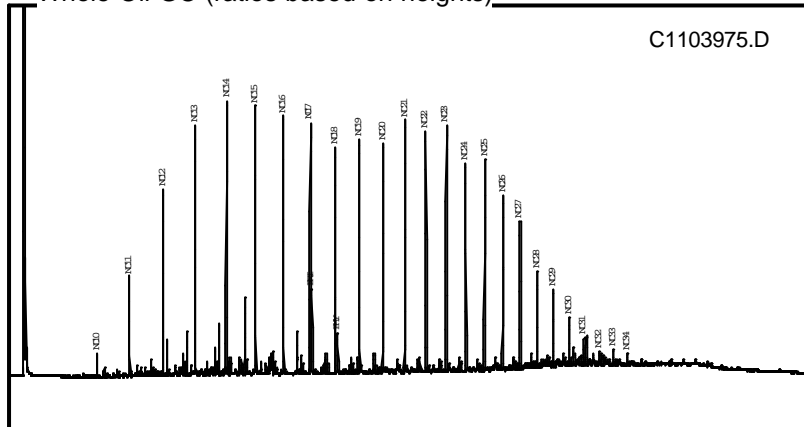
Field:  
 Well Name:  
 Lat:

Sample: 7FZ2  
 Depth:  
 Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

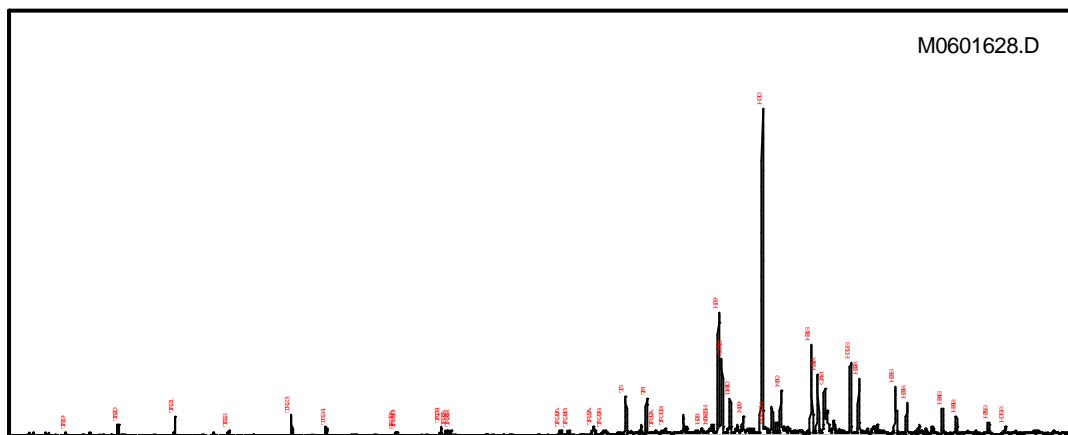
Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	2.09
Pri/nC17:	0.34
Phy/nC18:	0.18
CPI-1:	1.14
17/(17+C27):	0.63

API Gravity:	
% Sulfur:	0.09
Nickel:	6.00
Vanadium:	< 5.00
delC13 Whole Oil:	-28.83
delC13 Saturates:	-30.17
delC13 Aromatics:	-27.89
% Saturates:	68.63
% Aromatics:	17.05
% Res+Asph:	14.32

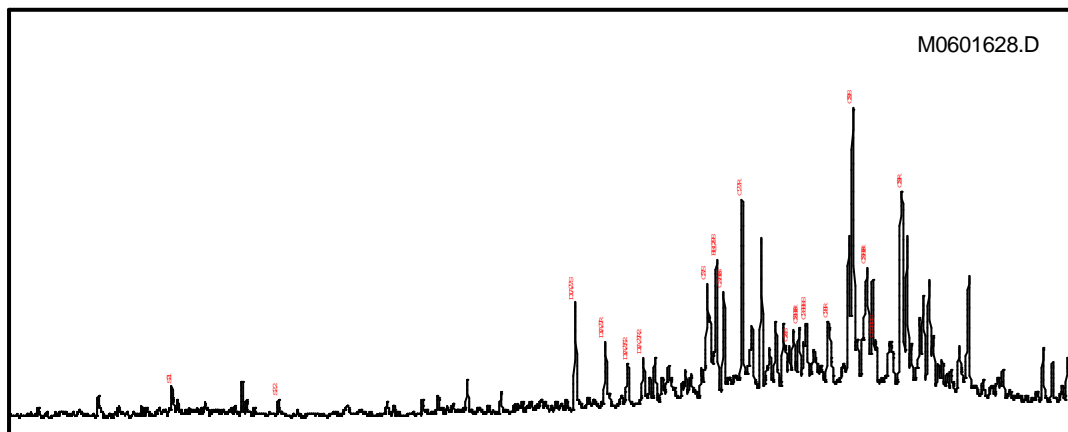
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopaness/Steranes:	31.35
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopaness:	0.11
Total Hopaness(ppm):	5716.08
Ts/(Ts+Tm):	0.52
Norneo/H29:	0.60
H28/H29:	0.02
H29/H30:	0.37
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.14
H35/H34:	0.45
TET/26Tri:	0.74
21/23Tri:	0.92
26/25Tri:	1.91
Total Steranes(ppm):	173.68
20S/(20S+20R) St:	0.59
aββ/(aββ+aaa):	0.25
% 27 aββR&S (218):	38.60
% 28 aββR&S (218):	23.15
% 29 aββR&S (218):	38.26
DIA/REG Cholestanes:	0.59
NOR25H/H30 (191):	0.01
25NOR/Hopane (177):	0.05
TPP (m/z 259):	0.87
TET24/H30:	0.03
H29/C29Ts:	1.65

Mass Chromatogram m/z 217





# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation:

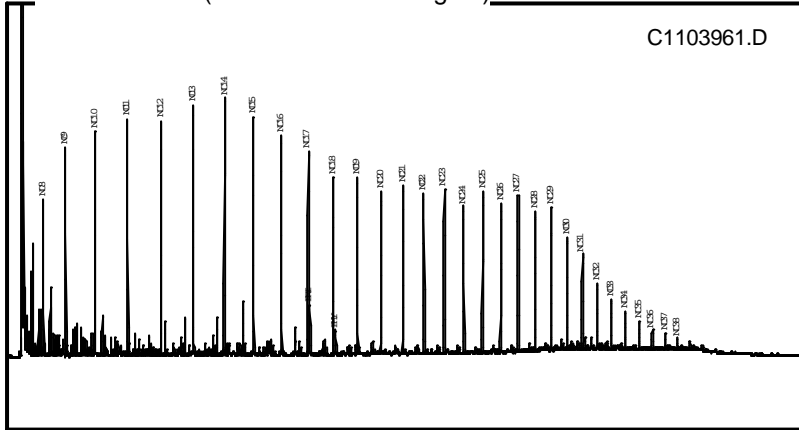
Field:  
 Well Name:  
 Lat:

Sample: 7FL4  
 Depth:  
 Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

Bulk Parameters

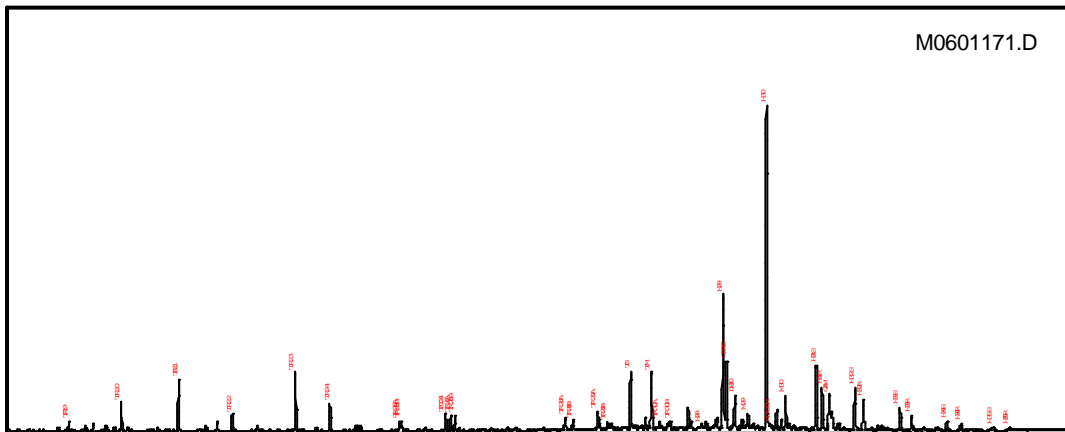


Pristane/Phytane:	2.00
Pri/nC17:	0.24
Phy/nC18:	0.14
CPI-1:	1.11
17/(17+C27):	0.56

API Gravity:	29.60
% Sulfur:	0.04
Nickel:	24.00
Vanadium:	< 5.00
delC13 Whole Oil:	-28.89
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	-27.96
% Saturates:	57.89
% Aromatics:	19.30
% Res+Asph:	22.81

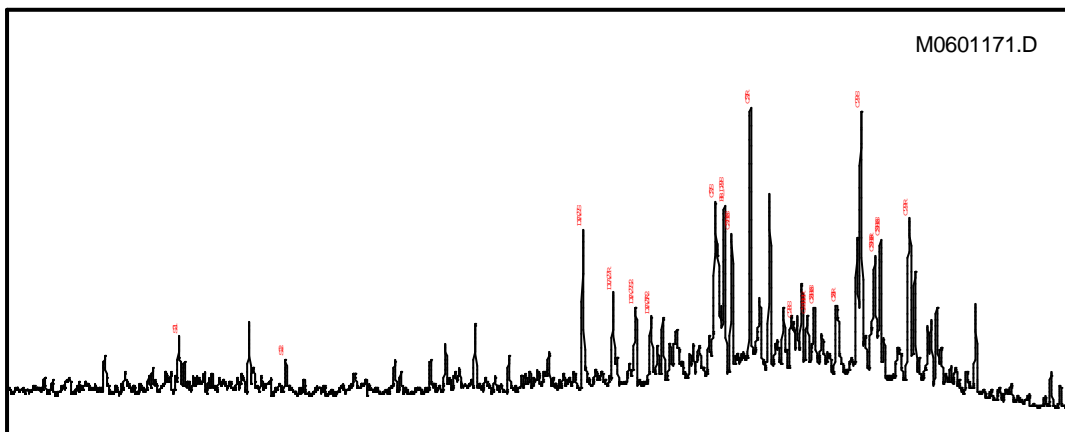
Mass Chromatogram m/z 191

Terpane & Sterane Ratios



Hopanes/Steranes:	17.55
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.33
Total Hopanes(ppm):	4892.76
Ts/(Ts+Tm):	0.50
Norneo/H29:	0.51
H28/H29:	0.01
H29/H30:	0.42
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.11
H35/H34:	0.39
TET/26Tri:	0.53
21/23Tri:	0.89
26/25Tri:	1.75
Total Steranes(ppm):	269.06
20S/(20S+20R) St:	0.62
aββ/(aββ+aaa):	0.38
% 27 aββR&S (218):	43.99
% 28 aββR&S (218):	19.19
% 29 aββR&S (218):	36.82
DIA/REG Cholestanes:	0.61
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.81
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	1.97

Mass Chromatogram m/z 217





# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation:

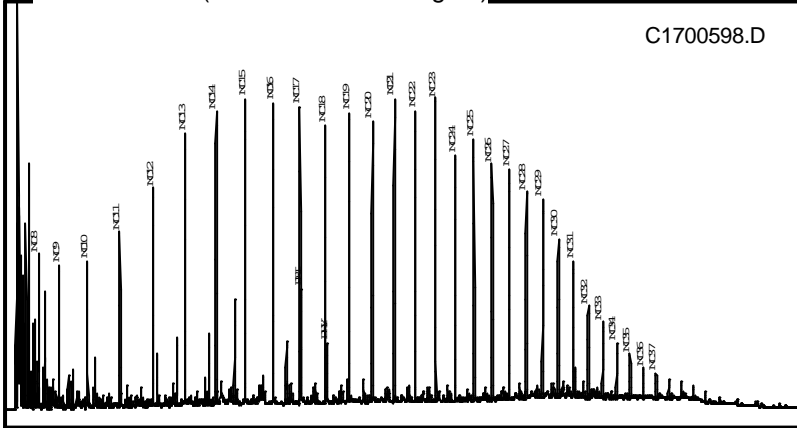
Field:  
 Well Name:  
 Lat:

Sample: 7FZ1  
 Depth:  
 Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

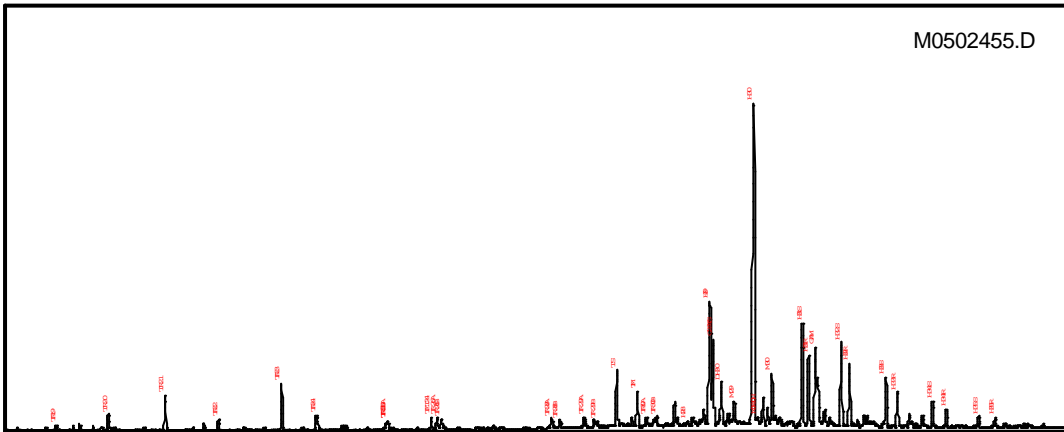
Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.93
Pri/nC17:	0.38
Phy/nC18:	0.21
CPI-1:	1.08
17/(17+C27):	0.56

API Gravity:	32.10
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-29.50
delC13 Saturates:	-30.35
delC13 Aromatics:	-28.93
% Saturates:	63.34
% Aromatics:	17.74
% Res+Asph:	18.92

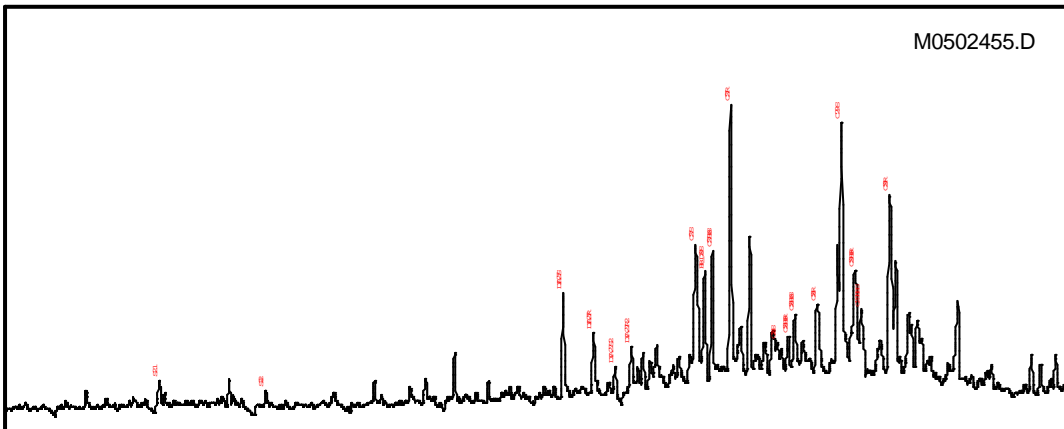
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	22.30
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.19
Total Hopanes(ppm):	
Ts/(Ts+Tm):	0.61
Norneo/H29:	0.69
H28/H29:	0.01
H29/H30:	0.38
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.24
H35/H34:	0.45
TET/26Tri:	0.53
21/23Tri:	0.76
26/25Tri:	1.59
Total Steranes(ppm):	
20S/(20S+20R) St:	0.58
aββ/(aββ+aaa):	0.28
% 27 aββR&S (218):	49.07
% 28 aββR&S (218):	22.17
% 29 aββR&S (218):	28.76
DIA/REG Cholestanes:	0.43
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.89
TET24/H30:	0.04
H29/C29Ts:	1.44

Mass Chromatogram m/z 217





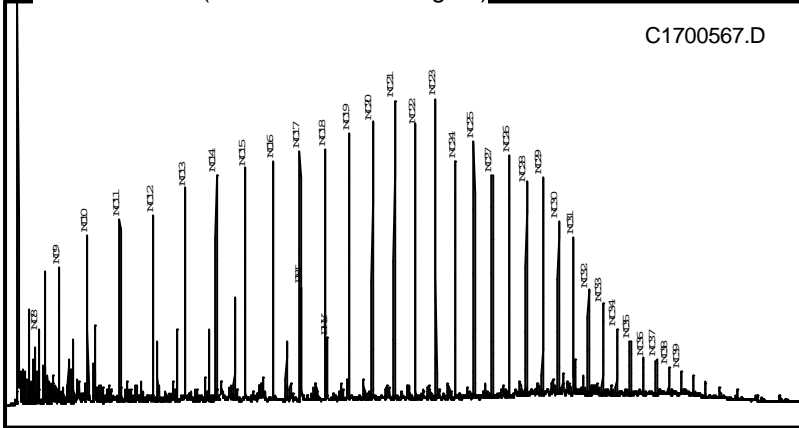
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 1RU2  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

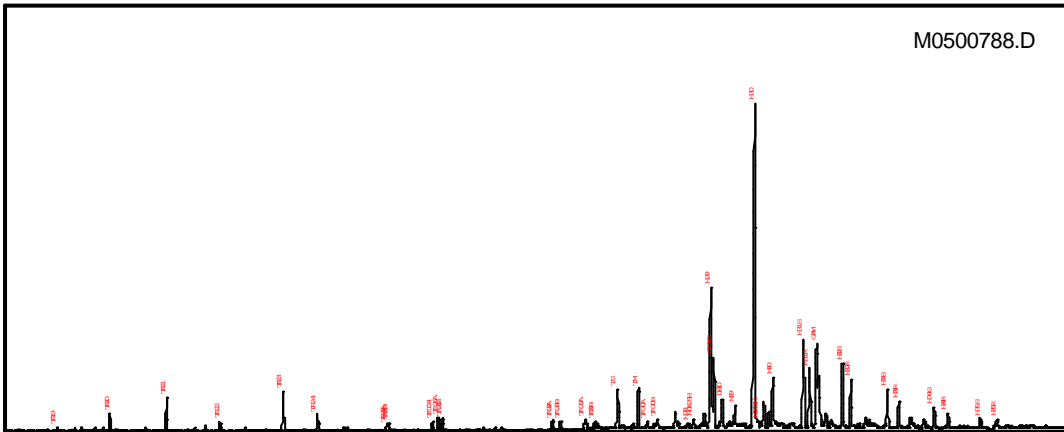
Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.81
Pri/nC17:	0.45
Phy/nC18:	0.24
CPI-1:	1.08
17/(17+C27):	0.52

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-30.20
delC13 Saturates:	-30.82
delC13 Aromatics:	-30.02
% Saturates:	48.23
% Aromatics:	29.08
% Res+Asph:	22.70

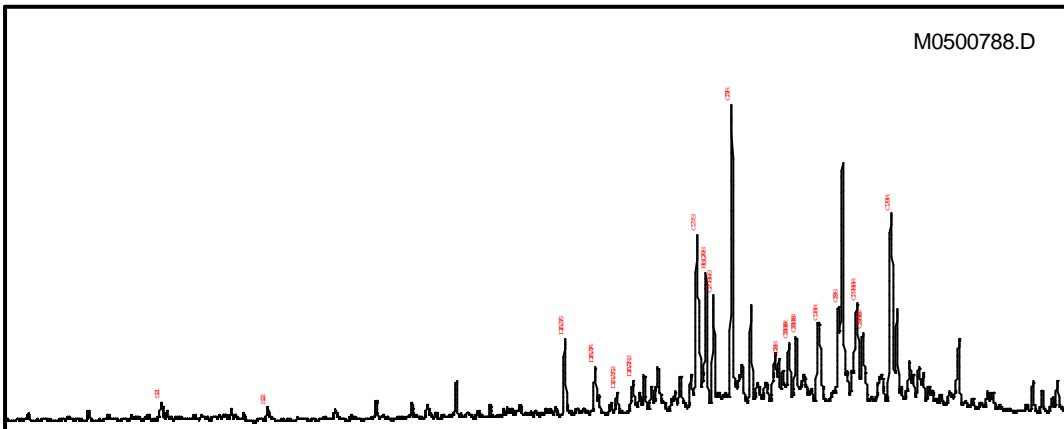
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	21.55
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.20
Total Hopanes(ppm):	
Ts/(Ts+Tm):	0.50
Norneo/H29:	0.50
H28/H29:	0.01
H29/H30:	0.43
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.26
H35/H34:	0.49
TET/26Tri:	0.34
21/23Tri:	0.86
26/25Tri:	2.03
Total Steranes(ppm):	
20S/(20S+20R) St:	0.33
aββ/(aββ+aaa):	0.37
% 27 aββR&S (218):	46.39
% 28 aββR&S (218):	23.81
% 29 aββR&S (218):	29.80
DIA/REG Cholestanes:	0.27
NOR25H/H30 (191):	0.03
25NOR/Hopane (177):	0.04
TPP (m/z 259):	0.92
TET24/H30:	0.03
H29/C29Ts:	2.01

Mass Chromatogram m/z 217





# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation:

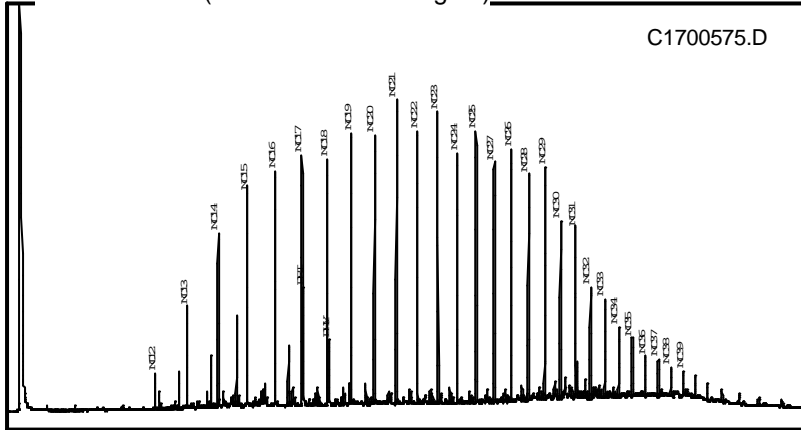
Field:  
 Well Name:  
 Lat:

Sample: 1RU1  
 Depth:  
 Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

Bulk Parameters

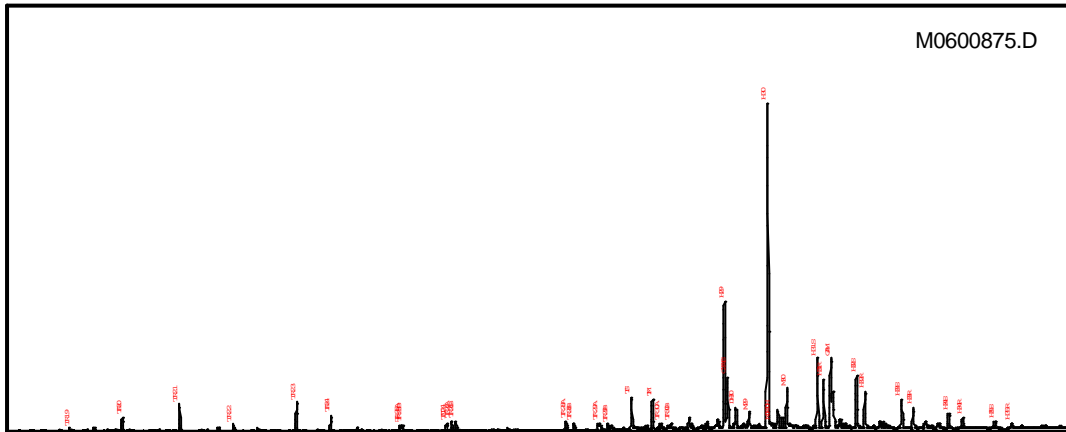


Pristane/Phytane:	1.80
Pri/nC17:	0.47
Phy/nC18:	0.27
CPI-1:	1.11
17/(17+C27):	0.51

API Gravity:	31.90
% Sulfur:	0.11
Nickel:	15.00
Vanadium:	< 0.50
delC13 Whole Oil:	-29.90
delC13 Saturates:	-30.83
delC13 Aromatics:	-29.36
% Saturates:	61.36
% Aromatics:	16.12
% Res+Asph:	22.52

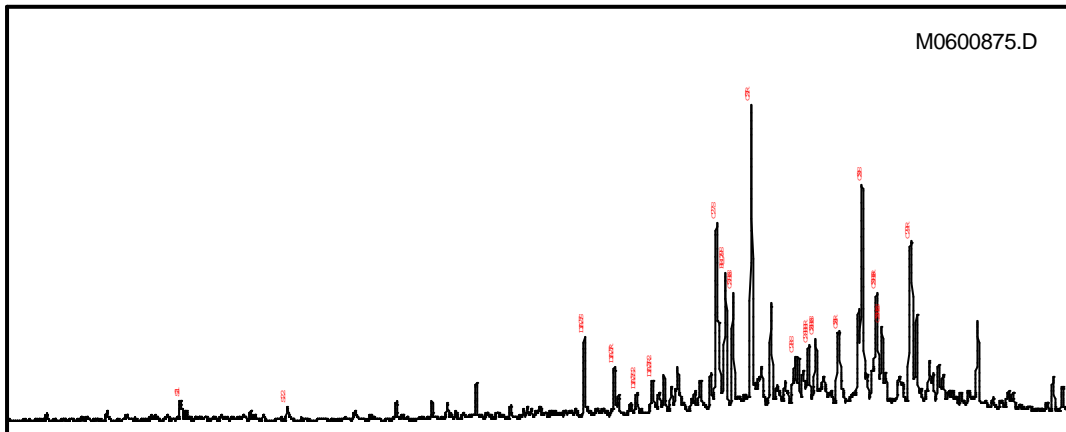
Mass Chromatogram m/z 191

Terpane & Sterane Ratios



Hopanes/Steranes:	22.05
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.18
Total Hopanes(ppm):	12774.48
Ts/(Ts+Tm):	0.52
Norneo/H29:	0.40
H28/H29:	
H29/H30:	0.39
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.22
H35/H34:	0.47
TET/26Tri:	0.33
21/23Tri:	0.94
26/25Tri:	1.81
Total Steranes(ppm):	542.36
20S/(20S+20R) St:	0.57
aββ/(aββ+aaa):	0.33
% 27 aββR&S (218):	45.03
% 28 aββR&S (218):	22.41
% 29 aββR&S (218):	32.56
DIA/REG Cholestanes:	0.27
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.92
TET24/H30:	0.02
H29/C29Ts:	2.48

Mass Chromatogram m/z 217







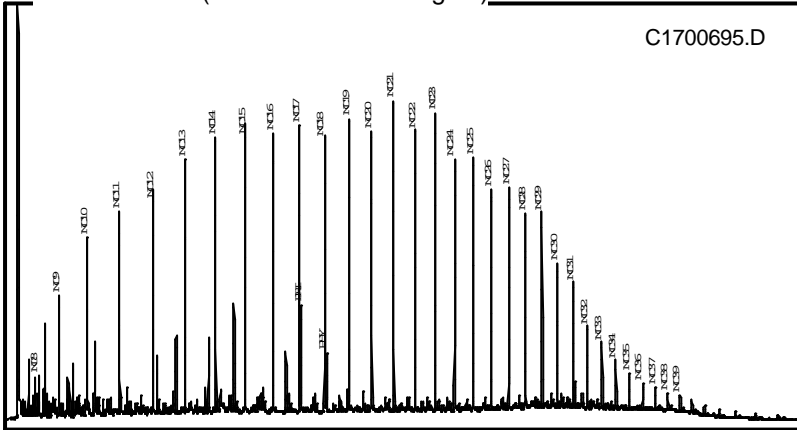
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 3RU1  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

Bulk Parameters

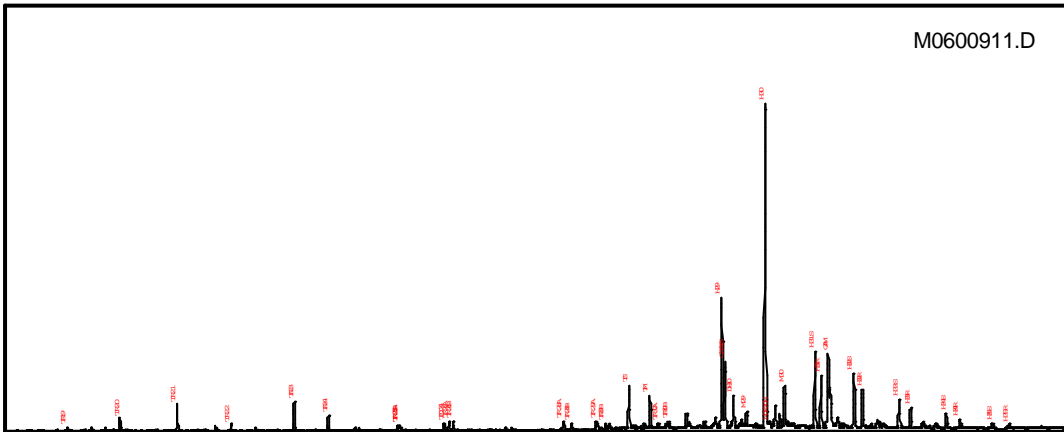


Pristane/Phytane:	1.92
Pri/nC17:	0.37
Phy/nC18:	0.20
CPI-1:	1.12
17/(17+C27):	0.56

API Gravity:	28.00
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-29.61
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	-29.22
% Saturates:	50.63
% Aromatics:	37.34
% Res+Asph:	12.03

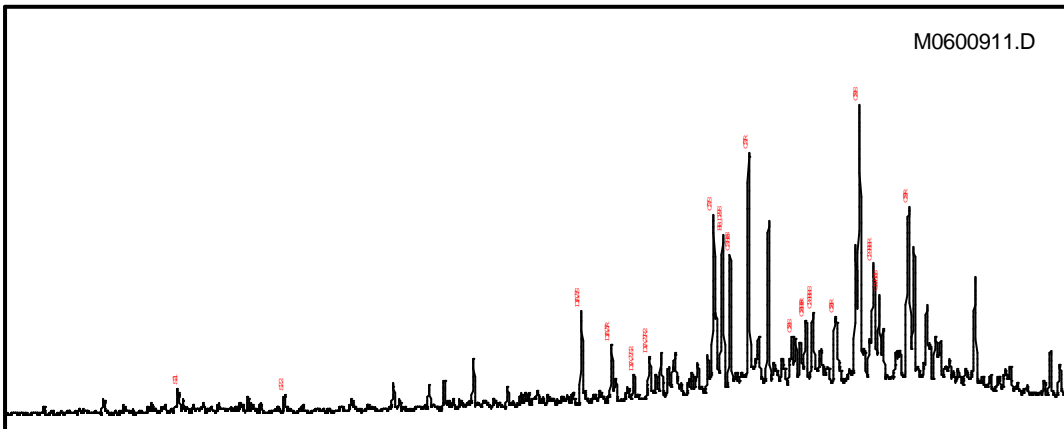
Mass Chromatogram m/z 191

Terpane & Sterane Ratios



Hopanes/Steranes:	26.90
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.17
Total Hopanes(ppm):	
Ts/(Ts+Tm):	0.57
Norneo/H29:	0.50
H28/H29:	
H29/H30:	0.40
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.23
H35/H34:	0.40
TET/26Tri:	0.40
21/23Tri:	0.93
26/25Tri:	1.80
Total Steranes(ppm):	
20S/(20S+20R) St:	0.62
aββ/(aββ+aaa):	0.31
% 27 aββR&S (218):	46.51
% 28 aββR&S (218):	22.46
% 29 aββR&S (218):	31.03
DIA/REG Cholestanes:	0.38
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.92
TET24/H30:	0.02
H29/C29Ts:	2.00

Mass Chromatogram m/z 217





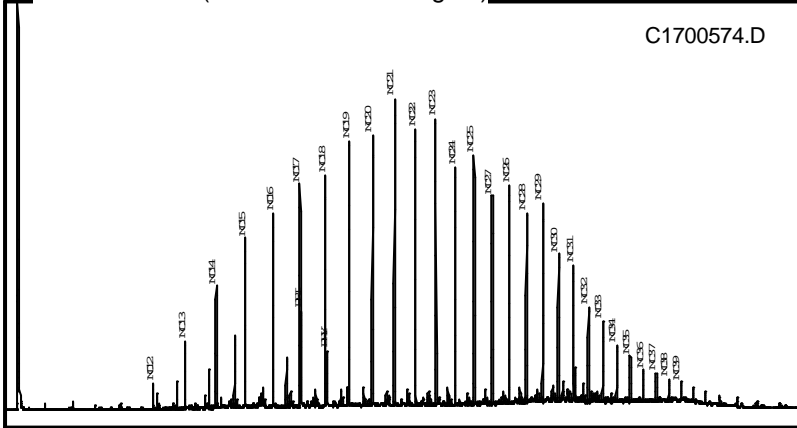
# Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: Sample: 1N  
 Basin: RECONCAVO (TERRA) Well Name: Depth:  
 Formation: Lat: Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

Bulk Parameters

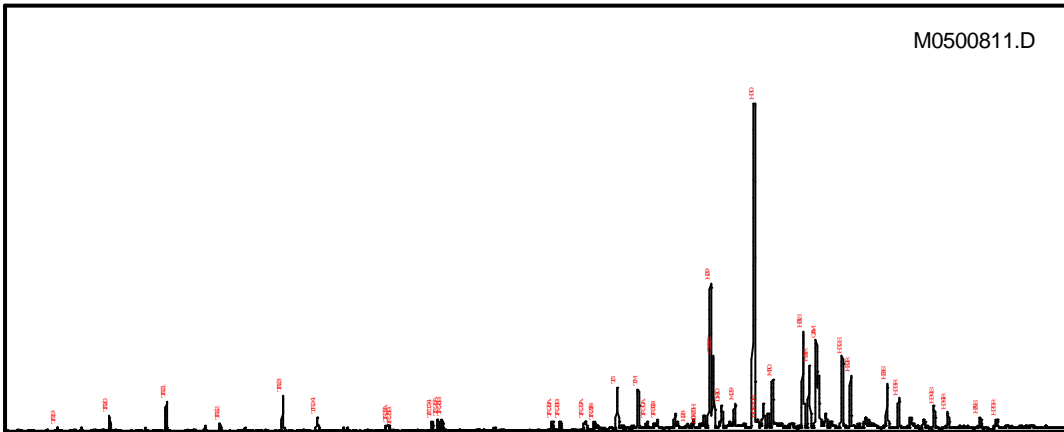


Pristane/Phytane:	1.74
Pri/nC17:	0.42
Phy/nC18:	0.23
CPI-1:	1.12
17/(17+C27):	0.51

API Gravity:	33.00
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-29.90
delC13 Saturates:	-30.89
delC13 Aromatics:	-29.76
% Saturates:	56.49
% Aromatics:	16.79
% Res+Asph:	26.72

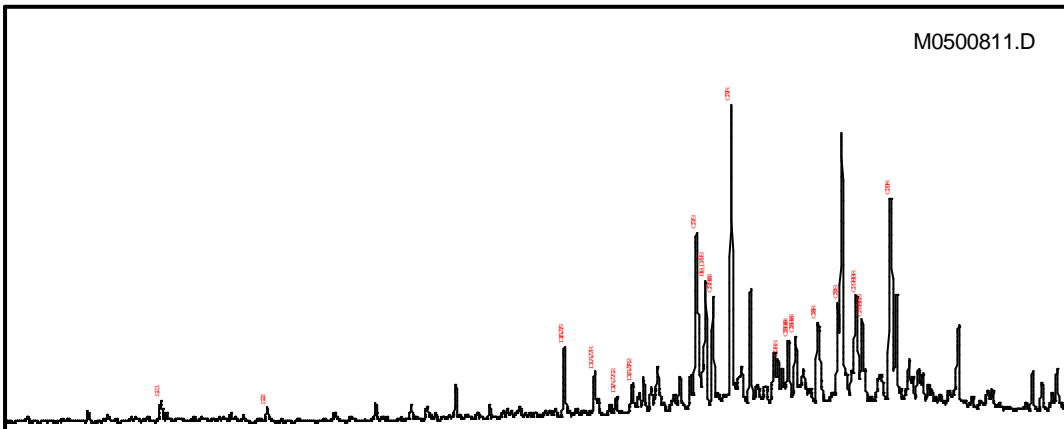
Mass Chromatogram m/z 191

Terpane & Sterane Ratios



Hopanes/Steranes:	25.87
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.17
Total Hopanes(ppm):	17074.82
Ts/(Ts+Tm):	0.51
Norneo/H29:	0.49
H28/H29:	0.01
H29/H30:	0.45
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.27
H35/H34:	0.55
TET/26Tri:	0.38
21/23Tri:	0.84
26/25Tri:	3.54
Total Steranes(ppm):	612.67
20S/(20S+20R) St:	0.31
aββ/(aββ+aaa):	0.33
% 27 aββR&S (218):	43.75
% 28 aββR&S (218):	23.82
% 29 aββR&S (218):	32.43
DIA/REG Cholestanes:	0.25
NOR25H/H30 (191):	0.00
25NOR/Hopane (177):	0.02
TPP (m/z 259):	0.93
TET24/H30:	0.03
H29/C29Ts:	2.03

Mass Chromatogram m/z 217



**GRUPO 3**



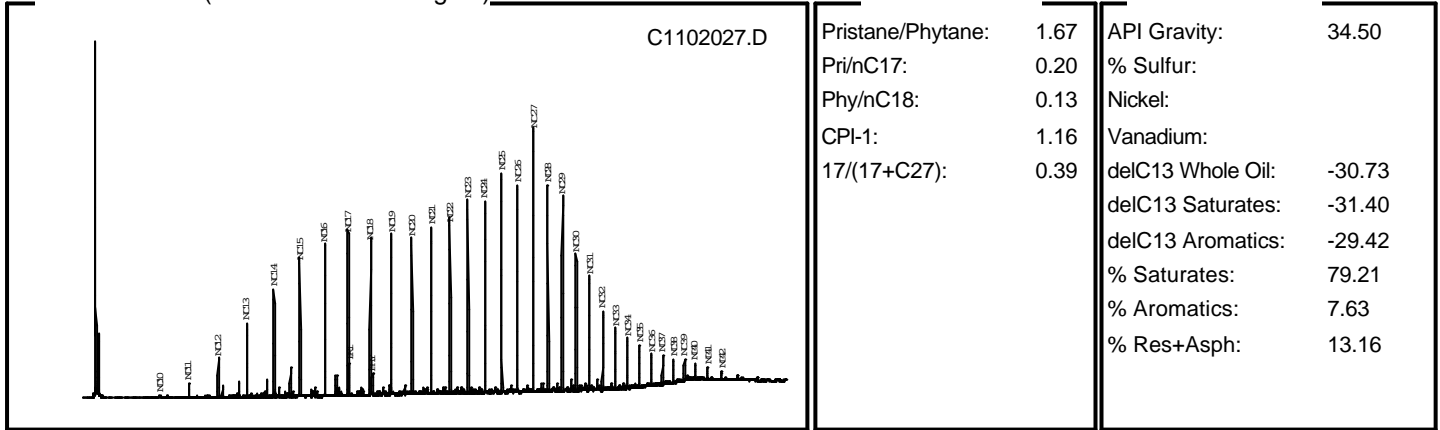
# Summary Page (using heights)

Country:	BRA	Field:	Sample:	7T4
Basin:	RECONCAVO (TERRA)	Well Name:	Depth:	
Formation:		Lat:	Lon:	

Whole Oil GC (ratios based on heights)

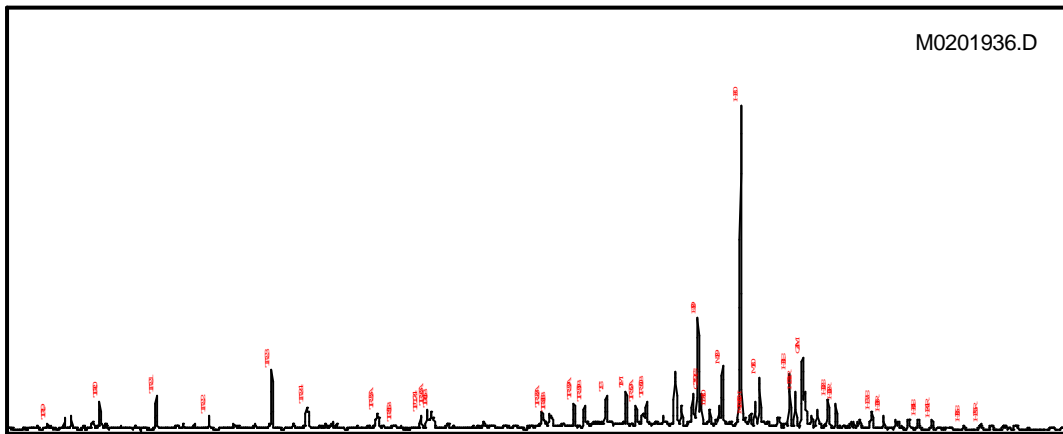
GC Parameters

Bulk Parameters



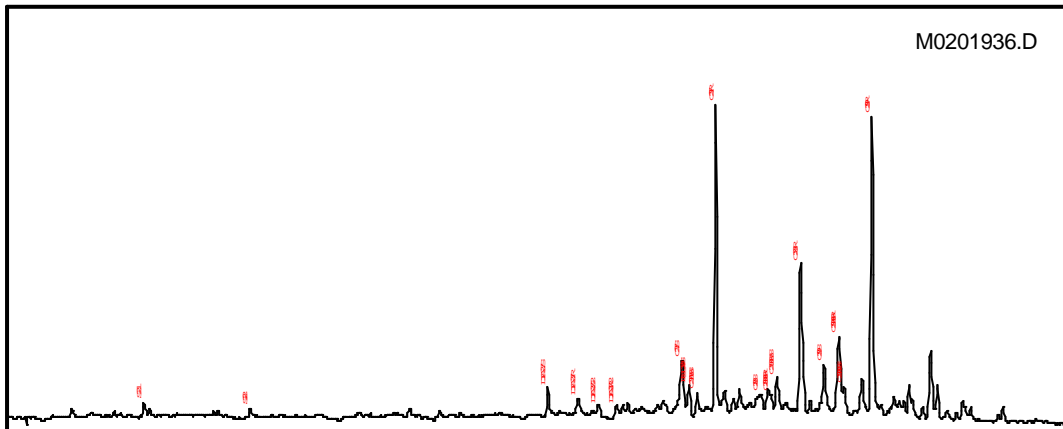
Mass Chromatogram m/z 191

Terpane & Sterane Ratios



Hopanes/Steranes:	3.55
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.44
Total Hopanes(ppm):	
Ts/(Ts+Tm):	0.46
Norneo/H29:	0.29
H28/H29:	
H29/H30:	0.33
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.22
H35/H34:	0.52
TET/26Tri:	0.38
21/23Tri:	0.58
26/25Tri:	1.97
Total Steranes(ppm):	
20S/(20S+20R) St:	0.16
aββ/(aββ+aaa):	0.25
% 27 aββR&S (218):	30.90
% 28 aββR&S (218):	23.73
% 29 aββR&S (218):	45.37
DIA/REG Cholestanes:	0.13
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.85
TET24/H30:	0.04
H29/C29Ts:	3.41

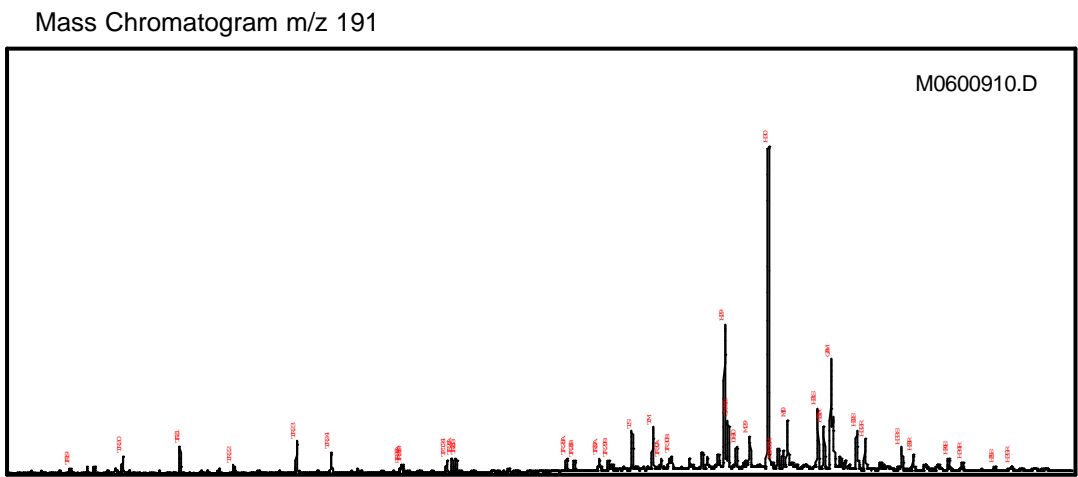
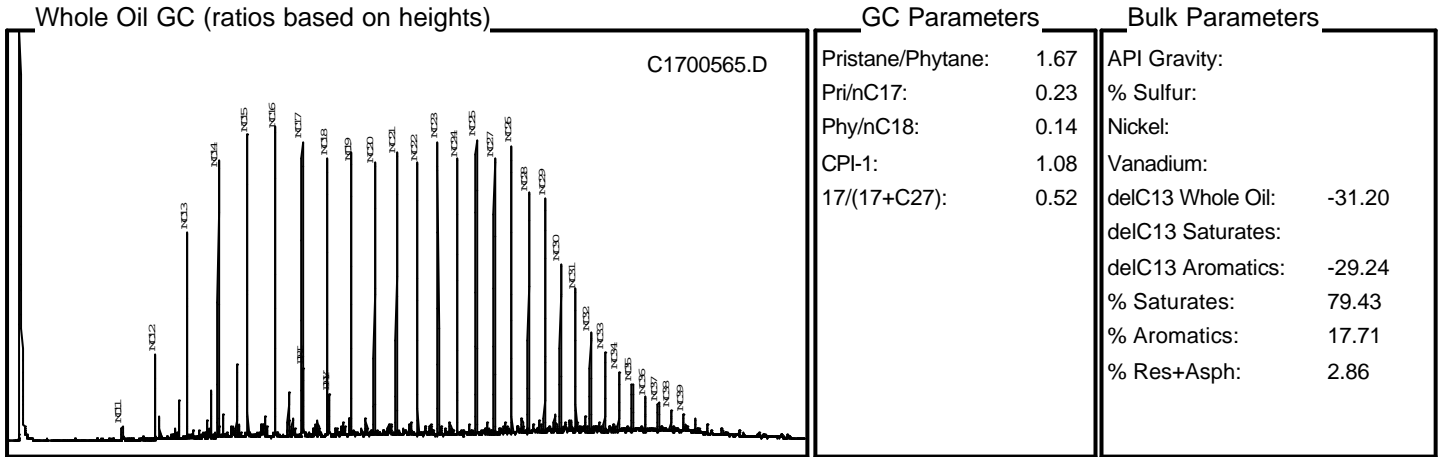
Mass Chromatogram m/z 217





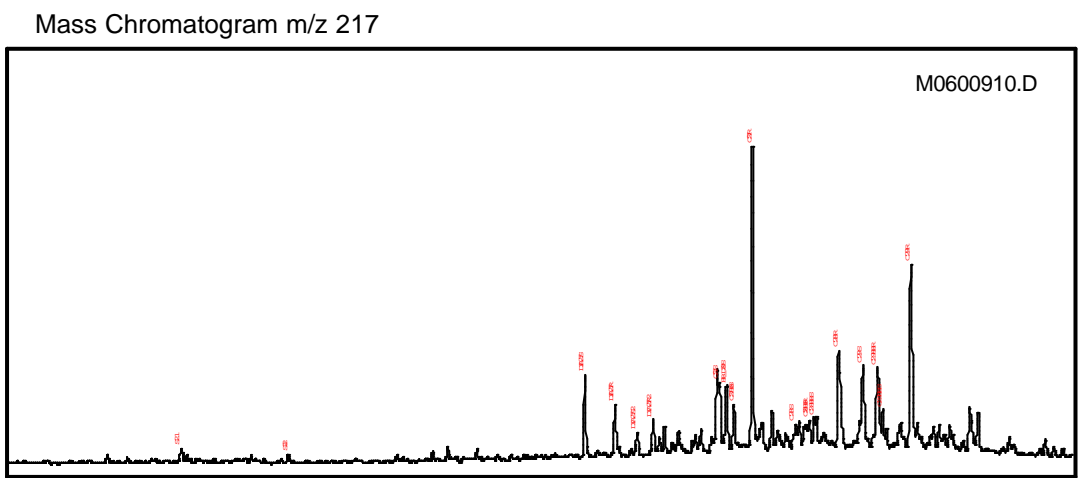
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      e: 3N  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	8.74
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.25
Total Hopanes(ppm):	9743.13
Ts/(Ts+Tm):	0.48
Norneo/H29:	0.33
H28/H29:	
H29/H30:	0.45
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.34
H35/H34:	0.46
TET/26Tri:	0.43
21/23Tri:	0.84
26/25Tri:	1.98
Total Steranes(ppm):	1027.58
20S/(20S+20R) St:	0.31
aββ/(aββ+aaa):	0.31
% 27 aββR&S (218):	39.33
% 28 aββR&S (218):	22.53
% 29 aββR&S (218):	38.14
DIA/REG Cholestanes:	0.37
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.78
TET24/H30:	0.04
H29/C29Ts:	2.99

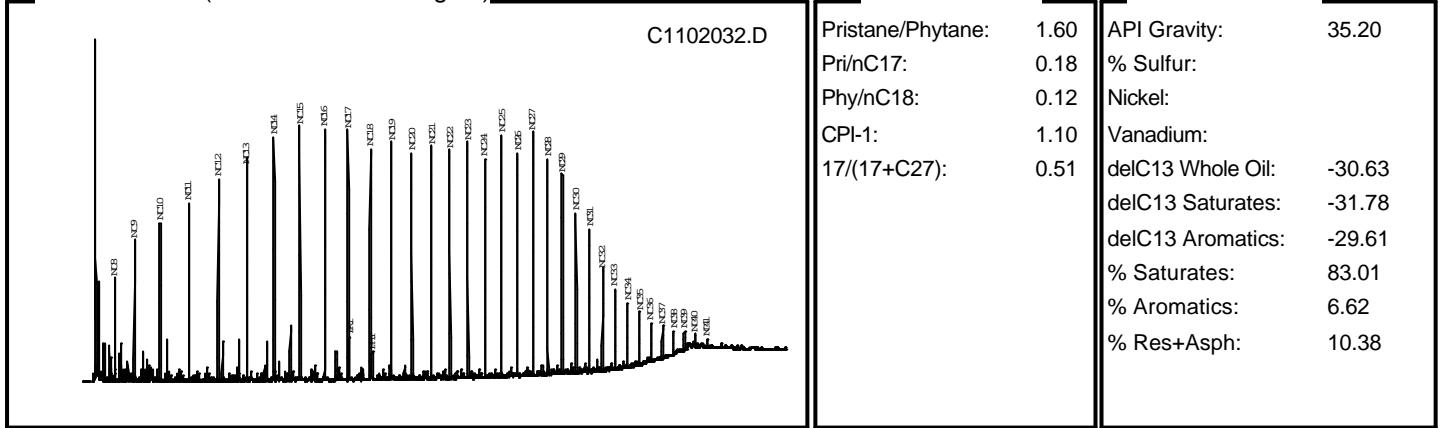


Country:	BRA	Field:		Sample:	7S
Basin:	RECONCAVO (TERRA)	Well Name:		Depth:	
Formation:		Lat:		Lon:	

### Whole Oil GC (ratios based on heights)

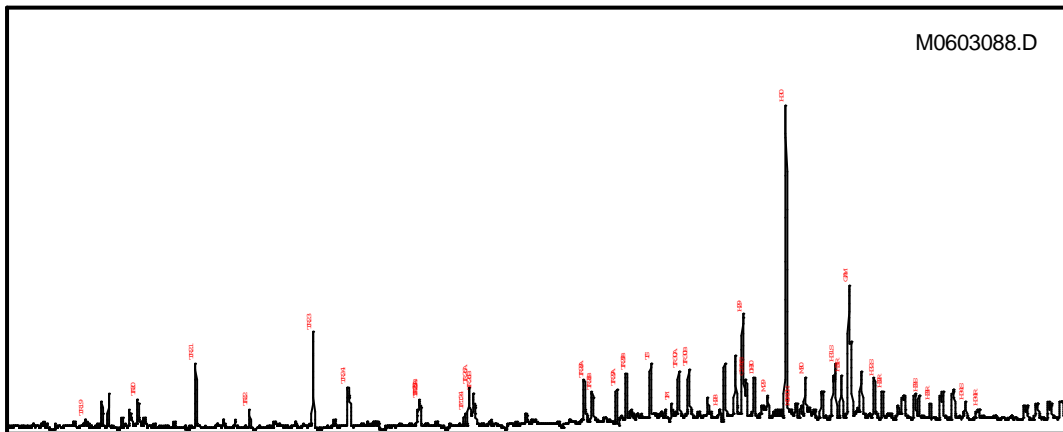
### GC Parameters

### Bulk Parameters



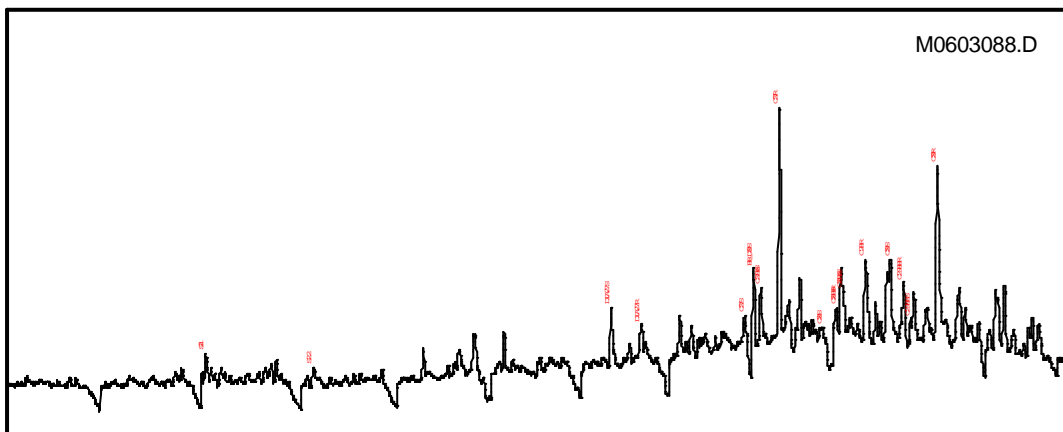
### Mass Chromatogram m/z 191

### Terpane & Sterane Ratios



Hopanes/Steranes:	10.84
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.76
Total Hopanes(ppm):	548.03
Ts/(Ts+Tm):	0.74
Norneo/H29:	0.36
H28/H29:	0.04
H29/H30:	0.32
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.43
H35/H34:	
TET/26Tri:	0.18
21/23Tri:	0.67
26/25Tri:	1.60
Total Steranes(ppm):	48.01
20S/(20S+20R) St:	0.33
aββ/(aββ+aaa):	0.26
% 27 aββR&S (218):	45.19
% 28 aββR&S (218):	31.20
% 29 aββR&S (218):	23.61
DIA/REG Cholestanes:	0.33
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.94
TET24/H30:	0.04
H29/C29Ts:	2.75

### Mass Chromatogram m/z 217



# **MICRO-GRUPO 5**



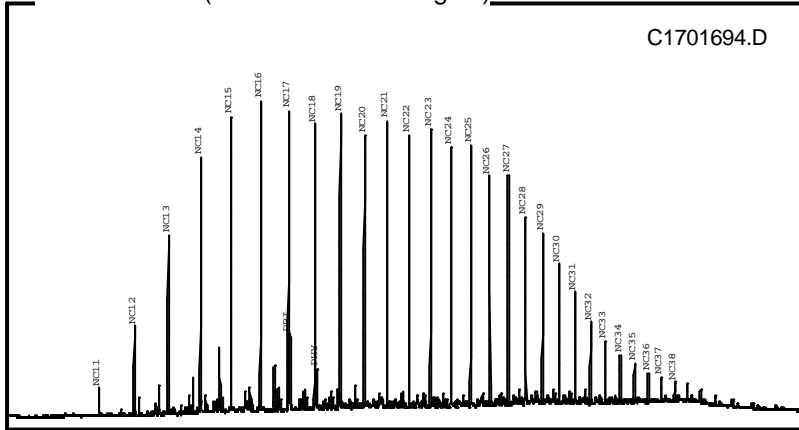
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 7J  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

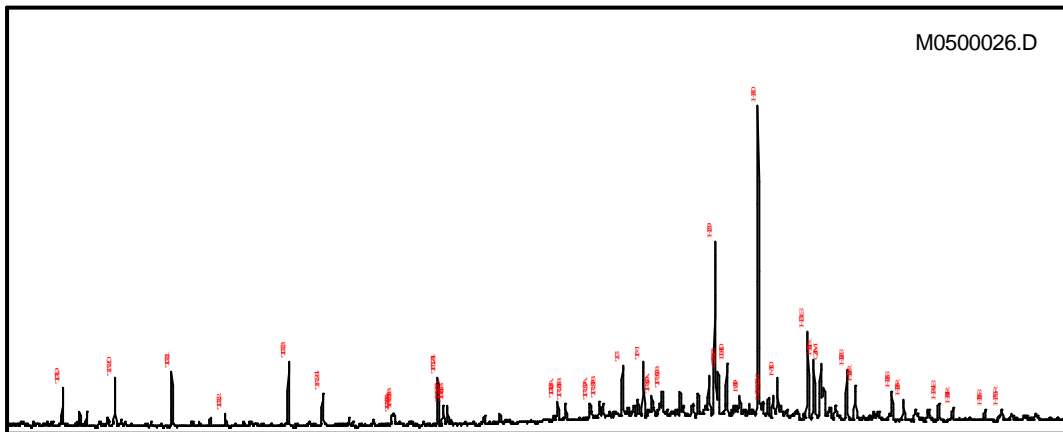
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.93
Pri/nC17:	0.25
Phy/nC18:	0.14
CPI-1:	1.08
17/(17+C27):	0.57

API Gravity:	38.40
% Sulfur:	0.06
Nickel:	0.01
Vanadium:	< 0.005
delC13 Whole Oil:	-29.03
delC13 Saturates:	-29.92
delC13 Aromatics:	-26.50
% Saturates:	77.17
% Aromatics:	13.12
% Res+Asph:	9.71

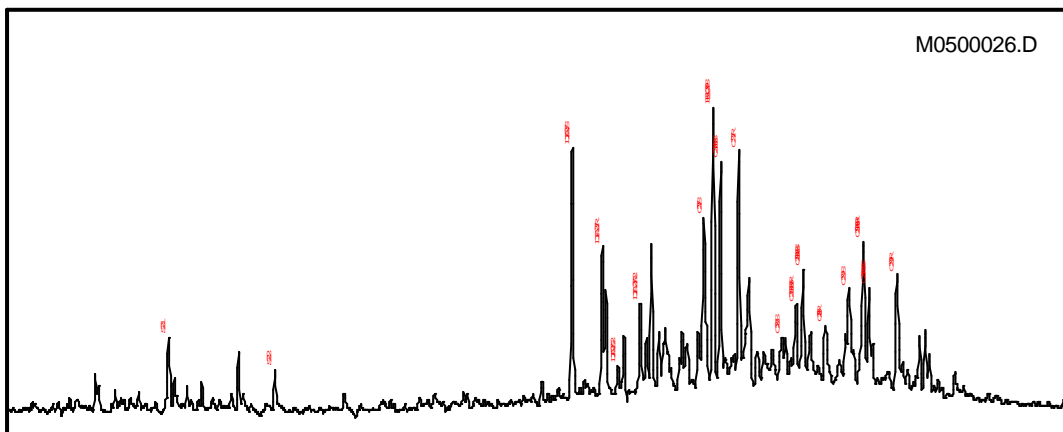
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	2.43
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.41
Total Hopanes(ppm):	938.32
Ts/(Ts+Tm):	0.47
Norneo/H29:	0.25
H28/H29:	
H29/H30:	0.56
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.18
H35/H34:	0.72
TET/26Tri:	1.25
21/23Tri:	0.85
26/25Tri:	1.85
Total Steranes(ppm):	376.00
20S/(20S+20R) St:	0.45
aββ/(aββ+aaa):	0.53
% 27 aββR&S (218):	53.87
% 28 aββR&S (218):	19.79
% 29 aββR&S (218):	26.34
DIA/REG Cholestanes:	0.99
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	0.28
TPP (m/z 259):	0.49
TET24/H30:	0.16
H29/C29Ts:	3.99

## Mass Chromatogram m/z 217

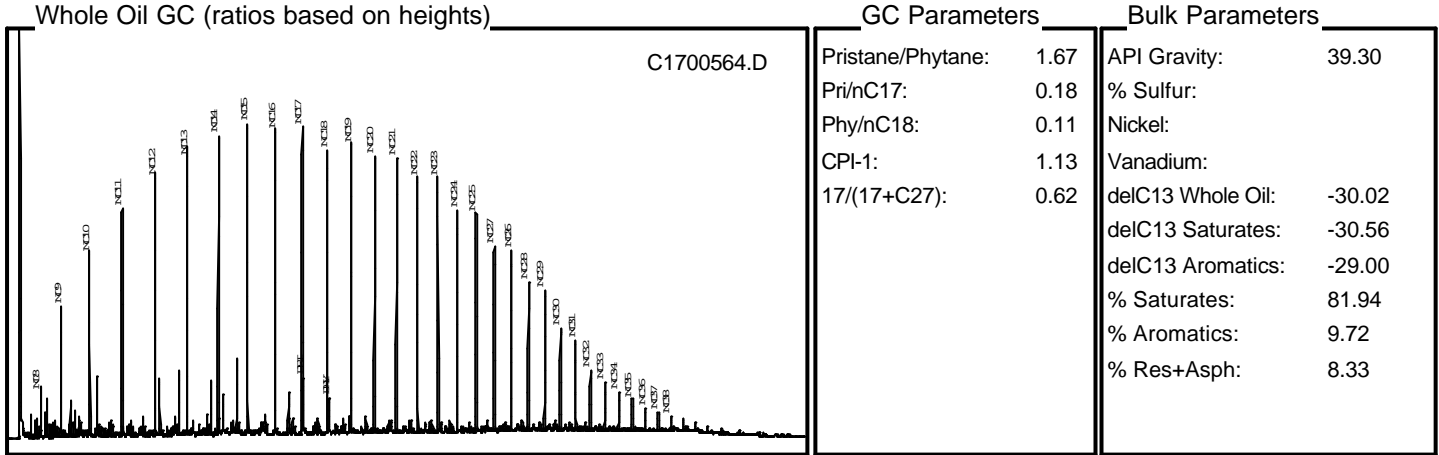




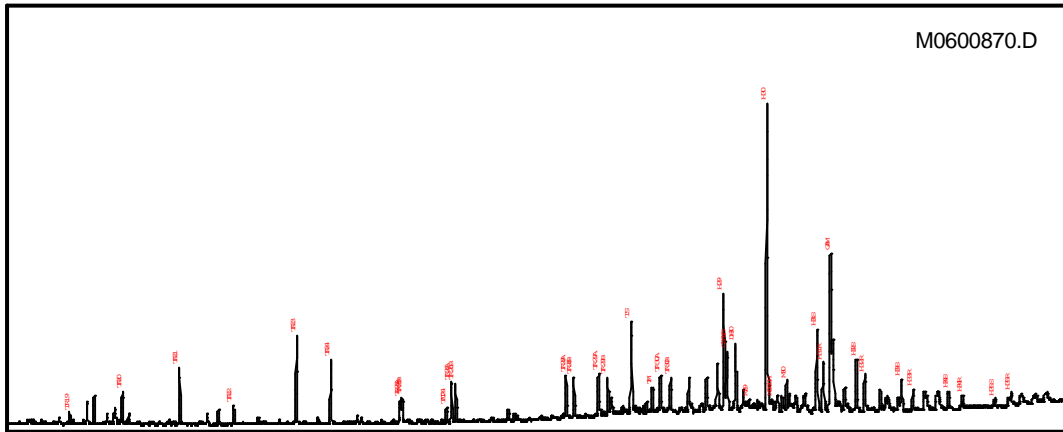


# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 1RT  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:



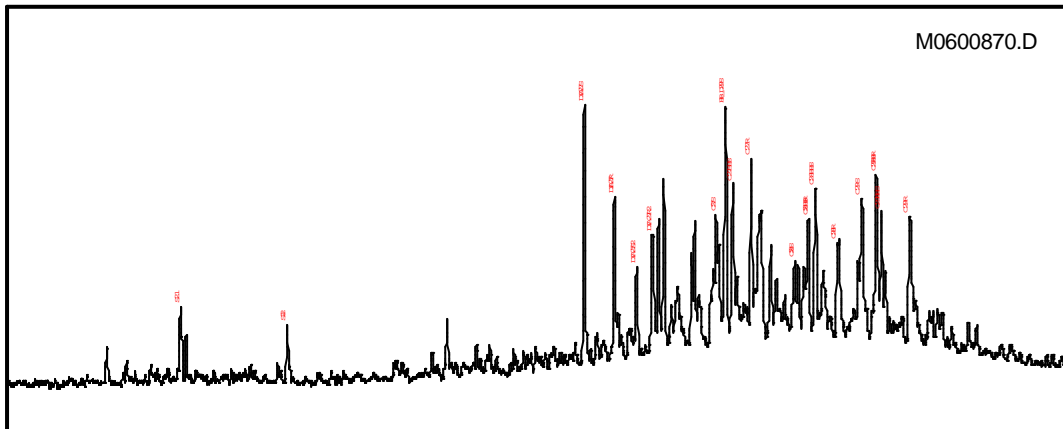
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	5.29
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.64
Total Hopanes(ppm):	697.31
Ts/(Ts+Tm):	0.79
Norneo/H29:	0.50
H28/H29:	
H29/H30:	0.38
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.52
H35/H34:	0.66
TET/26Tri:	0.19
21/23Tri:	0.64
26/25Tri:	1.58
Total Steranes(ppm):	131.35
20S/(20S+20R) St:	0.49
aββ/(aββ+aaa):	0.52
% 27 aββR&S (218):	37.15
% 28 aββR&S (218):	30.70
% 29 aββR&S (218):	32.15
DIA/REG Cholestanes:	1.45
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	0.17
TPP (m/z 259):	0.70
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	2.00

Mass Chromatogram m/z 217





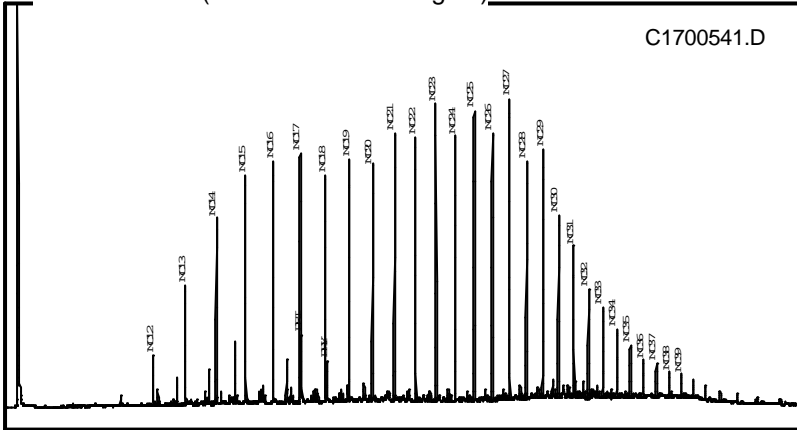
# Summary Page (using heights)

Country:	BRA	Field:	Sample:	1A
Basin:	RECONCAVO (TERRA)	Well Name:	Depth:	
Formation:		Lat:	Lon:	

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

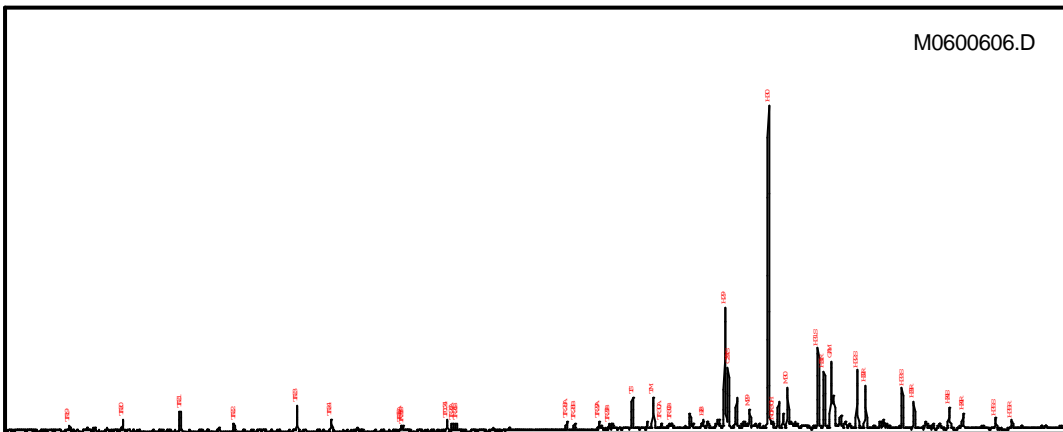
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.64
Pri/nC17:	0.26
Phy/nC18:	0.18
CPI-1:	1.15
17/(17+C27):	0.45

API Gravity:	24.50
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-30.90
delC13 Saturates:	-31.91
delC13 Aromatics:	-29.41
% Saturates:	67.49
% Aromatics:	12.21
% Res+Asph:	20.30

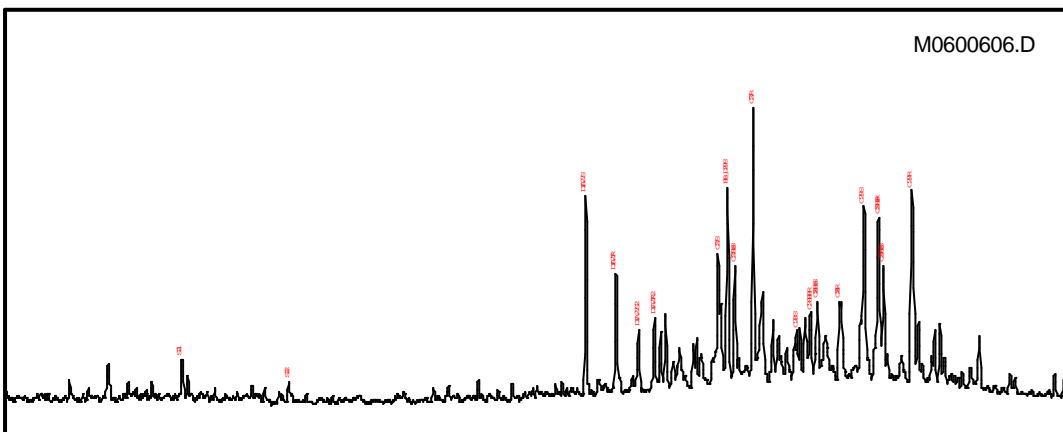
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	10.45
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.15
Total Hopanes(ppm):	1915.72
Ts/(Ts+Tm):	0.50
Norneo/H29:	0.49
H28/H29:	0.02
H29/H30:	0.37
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.21
H35/H34:	0.49
TET/26Tri:	0.64
21/23Tri:	0.77
26/25Tri:	1.80
Total Steranes(ppm):	168.58
20S/(20S+20R) St:	0.46
aββ/(aββ+aaa):	0.43
% 27 aββR&S (218):	35.73
% 28 aββR&S (218):	22.54
% 29 aββR&S (218):	41.73
DIA/REG Cholestanes:	0.79
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	0.05
TPP (m/z 259):	0.67
TET24/H30:	0.03
H29/C29Ts:	2.03

## Mass Chromatogram m/z 217

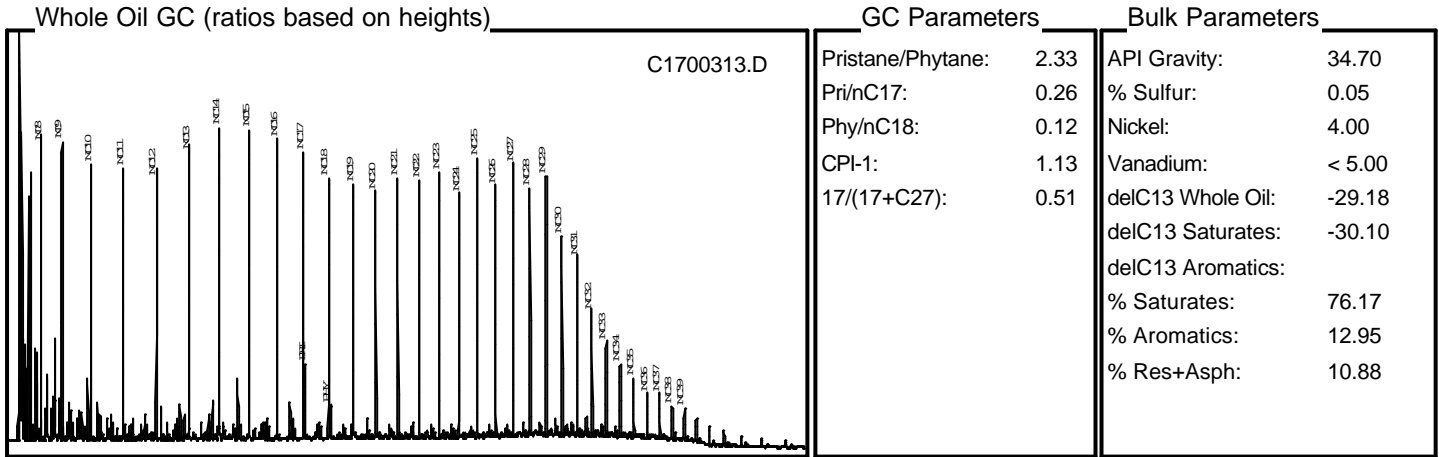


# **MICRO-GRUPO 6**

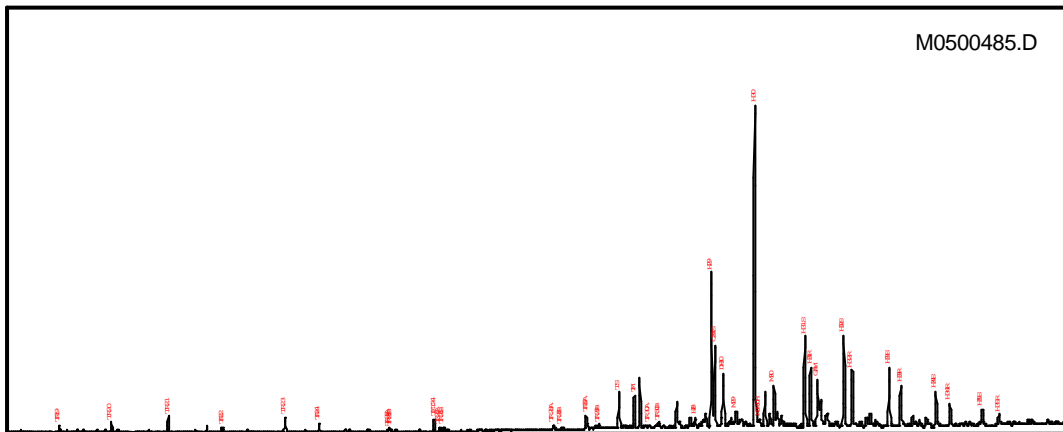


# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 7FE2  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:



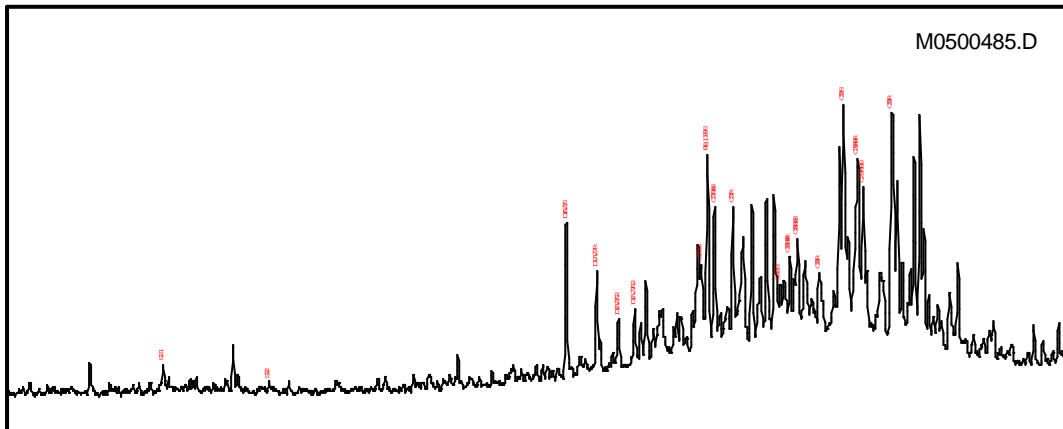
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	22.46
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.09
Total Hopanes(ppm):	3230.46
Ts/(Ts+Tm):	0.52
Norneo/H29:	0.51
H28/H29:	0.03
H29/H30:	0.48
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.15
H35/H34:	0.47
TET/26Tri:	1.38
21/23Tri:	1.05
26/25Tri:	1.54
Total Steranes(ppm):	140.38
20S/(20S+20R) St:	0.50
aββ/(aββ+aaa):	0.41
% 27 aββR&S (218):	35.67
% 28 aββR&S (218):	22.60
% 29 aββR&S (218):	41.73
DIA/REG Cholestanes:	1.30
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.83
TET24/H30:	0.04
H29/C29Ts:	1.95

Mass Chromatogram m/z 217





# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation:

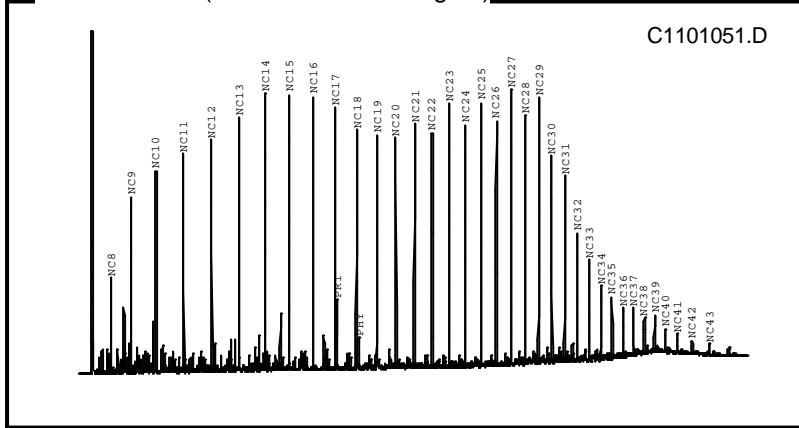
Field:  
 Well Name:  
 Lat:

Sample: 7FE1  
 Depth:  
 Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

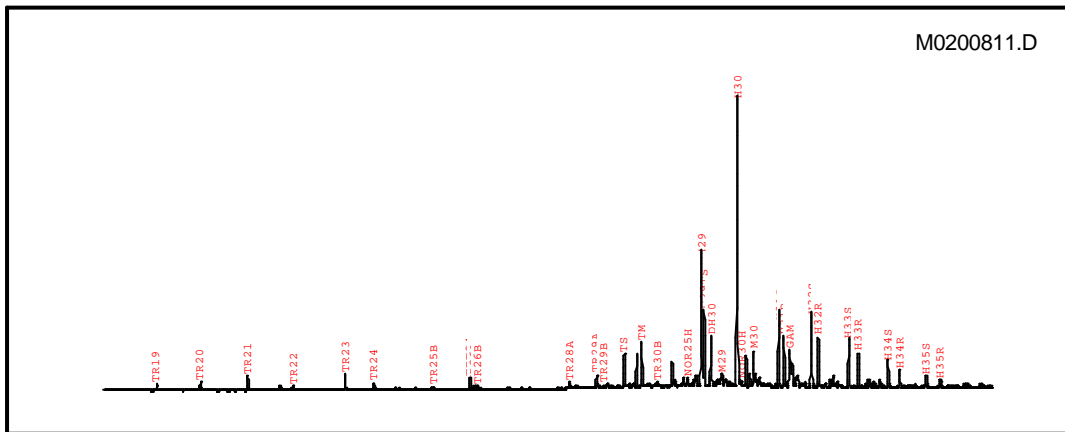
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	2.36
Pri/nC17:	0.26
Phy/nC18:	0.12
CPI-1:	1.12
17/(17+C27):	0.49

API Gravity:	16.70
% Sulfur:	0.45
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-29.62
delC13 Saturates:	-30.37
delC13 Aromatics:	-27.19
% Saturates:	75.21
% Aromatics:	10.46
% Res+Asph:	14.33

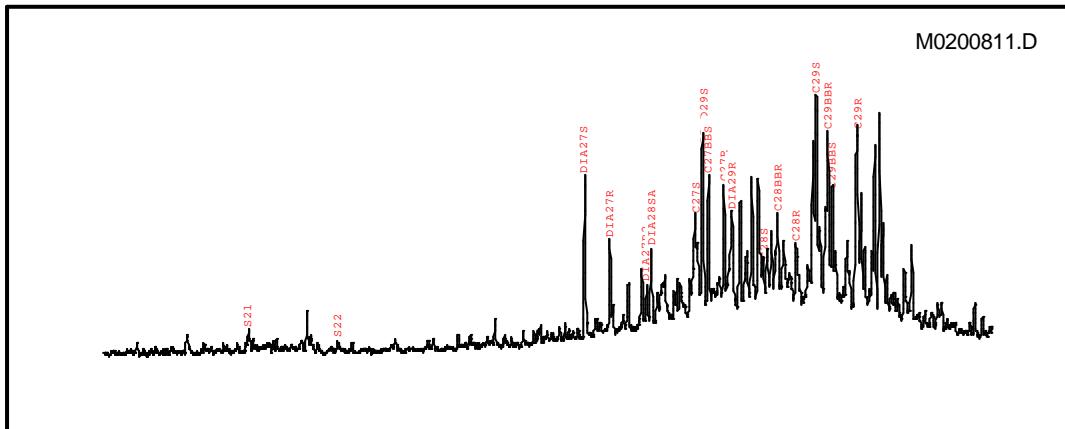
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	24.21
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.10
Total Hopanes(ppm):	5051.64
Ts/(Ts+Tm):	0.43
Norneo/H29:	0.55
H28/H29:	
H29/H30:	0.47
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.13
H35/H34:	0.42
TET/26Tri:	1.29
21/23Tri:	0.96
26/25Tri:	1.65
Total Steranes(ppm):	183.58
20S/(20S+20R) St:	0.52
aββ/(aββ+aaa):	0.42
% 27 aββR&S (218):	36.82
% 28 aββR&S (218):	22.49
% 29 aββR&S (218):	40.69
DIA/REG Cholestanes:	1.20
NOR25H/H30 (191):	0.03
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.81
TET24/H30:	0.04
H29/C29Ts:	1.82

## Mass Chromatogram m/z 217





# Summary Page (using heights)

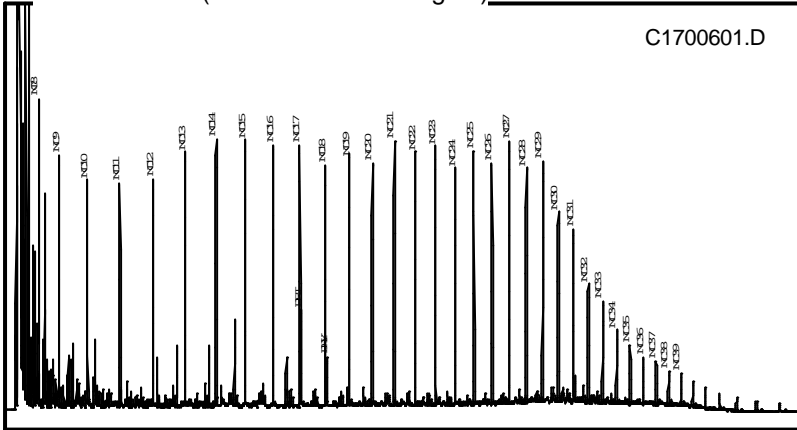
Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation: Well Name:  
 Lat:

Sample: 7FZ3  
 Depth:  
 Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	2.00
Pri/nC17:	0.36
Phy/nC18:	0.20
CPI-1:	1.11
17/(17+C27):	0.50

API Gravity:	30.40
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-28.78
delC13 Saturates:	-30.20
delC13 Aromatics:	-28.93
% Saturates:	66.67
% Aromatics:	16.55
% Res+Asph:	16.79

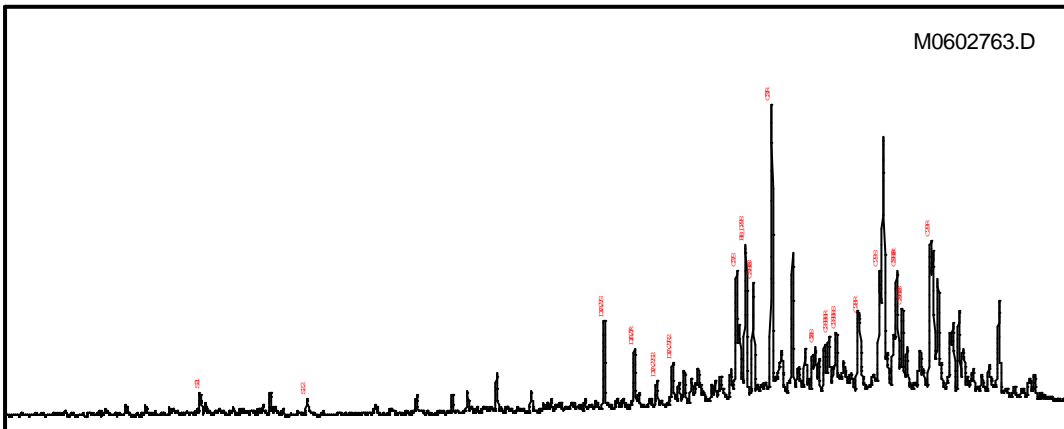
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	30.71
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.13
Total Hopanes(ppm):	66691.78
Ts/(Ts+Tm):	0.57
Norneo/H29:	0.49
H28/H29:	
H29/H30:	0.36
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.17
H35/H34:	0.44
TET/26Tri:	0.45
21/23Tri:	0.91
26/25Tri:	1.92
Total Steranes(ppm):	2055.13
20S/(20S+20R) St:	0.43
aββ/(aββ+aaa):	0.42
% 27 aββR&S (218):	45.08
% 28 aββR&S (218):	21.10
% 29 aββR&S (218):	33.82
DIA/REG Cholestanes:	0.36
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.91
TET24/H30:	0.02
H29/C29Ts:	2.02

## Mass Chromatogram m/z 217





# Summary Page (using heights)

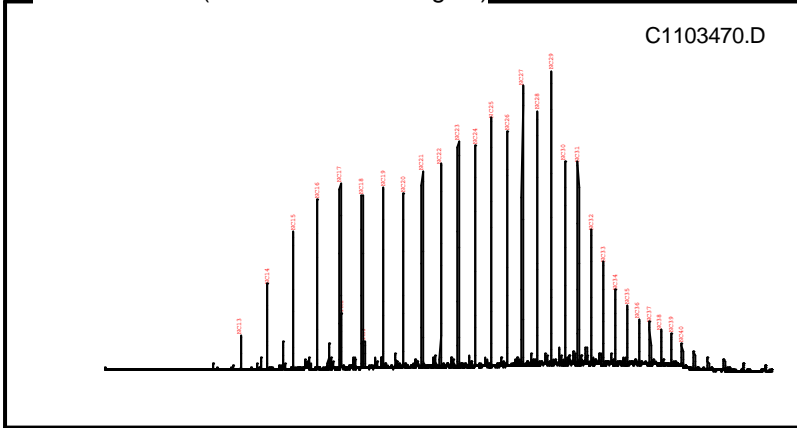
Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation:   
 Field:   
 Well Name:   
 Lat:

Sample: 7FE3  
 Depth:   
 Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

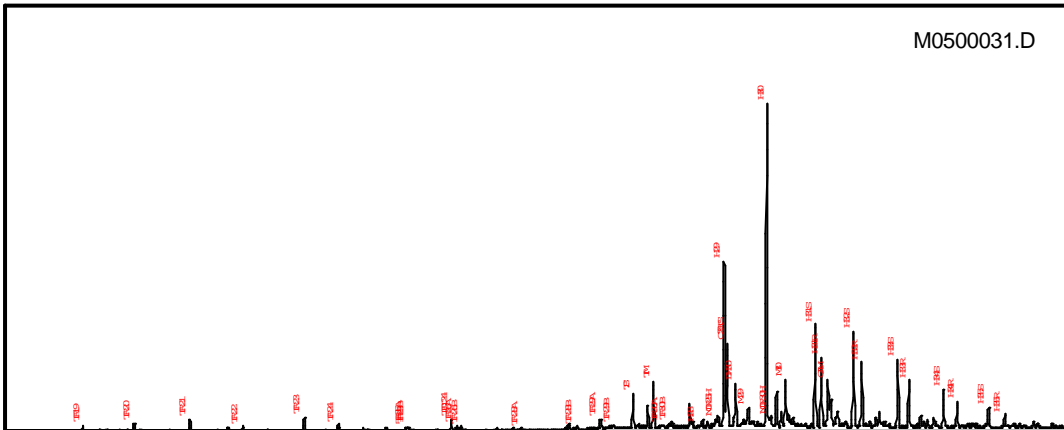
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	2.00
Pri/nC17:	0.31
Phy/nC18:	0.17
CPI-1:	1.19
17/(17+C27):	0.39

API Gravity:	35.20
% Sulfur:	0.07
Nickel:	8.60
Vanadium:	< 0.50
delC13 Whole Oil:	-29.80
delC13 Saturates:	-30.01
delC13 Aromatics:	-27.66
% Saturates:	68.42
% Aromatics:	16.67
% Res+Asph:	14.91

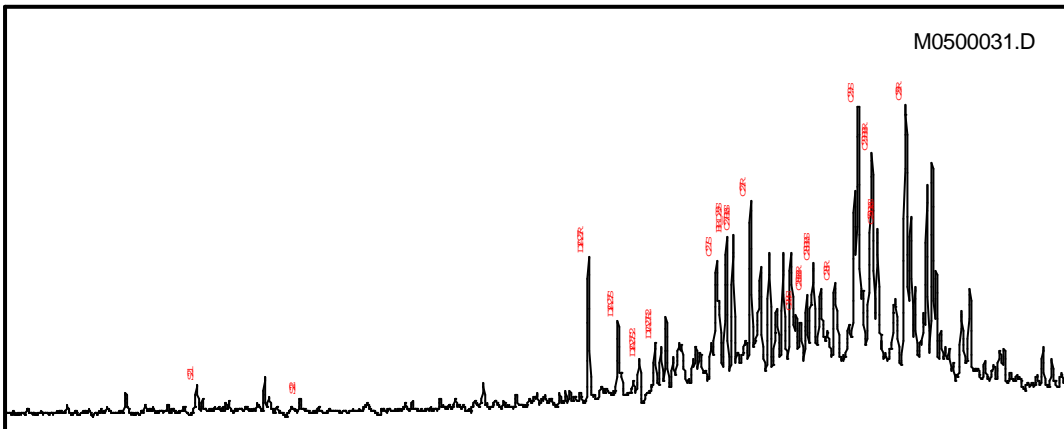
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	21.95
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.07
Total Hopanes(ppm):	5970.16
Ts/(Ts+Tm):	0.41
Norneo/H29:	0.50
H28/H29:	0.01
H29/H30:	0.51
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.15
H35/H34:	0.53
TET/26Tri:	1.47
21/23Tri:	0.88
26/25Tri:	1.71
Total Steranes(ppm):	261.48
20S/(20S+20R) St:	0.49
aββ/(aββ+aaa):	0.40
% 27 aββR&S (218):	31.05
% 28 aββR&S (218):	23.67
% 29 aββR&S (218):	45.29
DIA/REG Cholestanes:	0.78
NOR25H/H30 (191):	0.02
25NOR/Hopane (177):	0.10
TPP (m/z 259):	0.86
TET24/H30:	0.04
H29/C29Ts:	2.00

## Mass Chromatogram m/z 217



# ***MICRO-GRUPO 7***





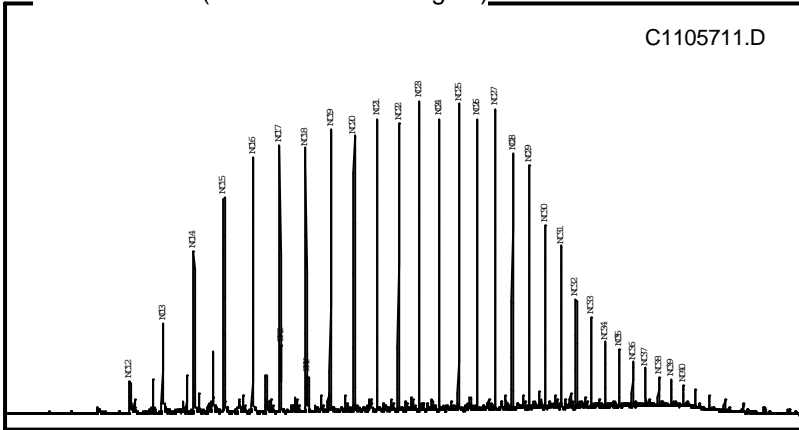
# Summary Page (using heights)

Country:	BRA	Field:		Sample:	7G1
Basin:	RECONCAVO (TERRA)	Well Name:		Depth:	
Formation:		Lat:		Lon:	

## Whole Oil GC (ratios based on heights)

## GC Parameters

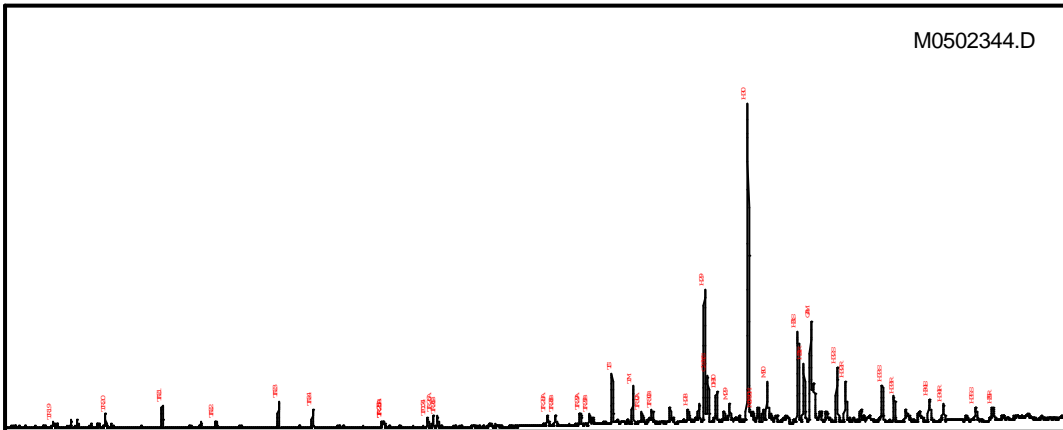
## Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	2.12
Pri/nC17:	0.25
Phy/nC18:	0.12
CPI-1:	1.10
17/(17+C27):	0.47

API Gravity:	30.30
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-30.10
delC13 Saturates:	-30.00
delC13 Aromatics:	-28.56
% Saturates:	73.42
% Aromatics:	11.47
% Res+Asph:	15.11

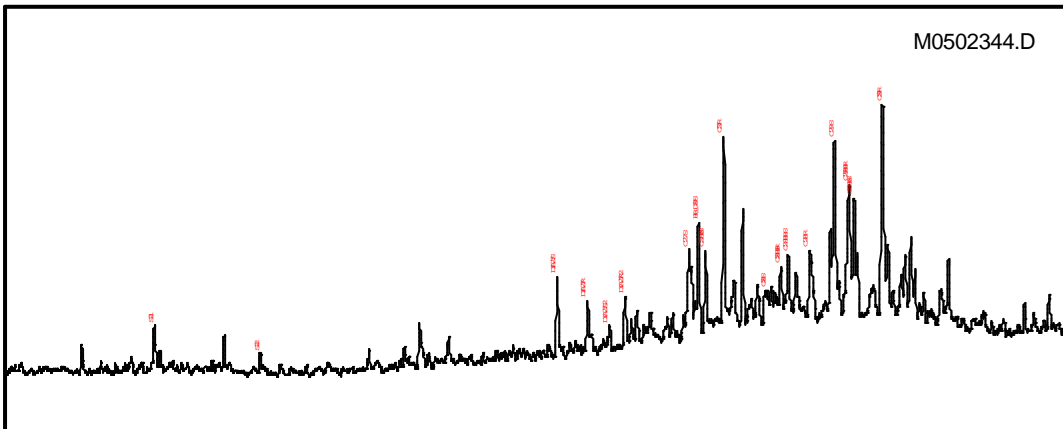
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	19.82
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.20
Total Hopanes(ppm):	
Ts/(Ts+Tm):	0.58
Norneo/H29:	0.35
H28/H29:	0.04
H29/H30:	0.42
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.32
H35/H34:	0.68
TET/26Tri:	0.40
21/23Tri:	0.86
26/25Tri:	1.90
Total Steranes(ppm):	
20S/(20S+20R) St:	0.46
aββ/(aββ+aaa):	0.39
% 27 aββR&S (218):	34.60
% 28 aββR&S (218):	21.50
% 29 aββR&S (218):	43.89
DIA/REG Cholestanes:	0.49
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.89
TET24/H30:	0.03
H29/C29Ts:	2.83

## Mass Chromatogram m/z 217





# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation:

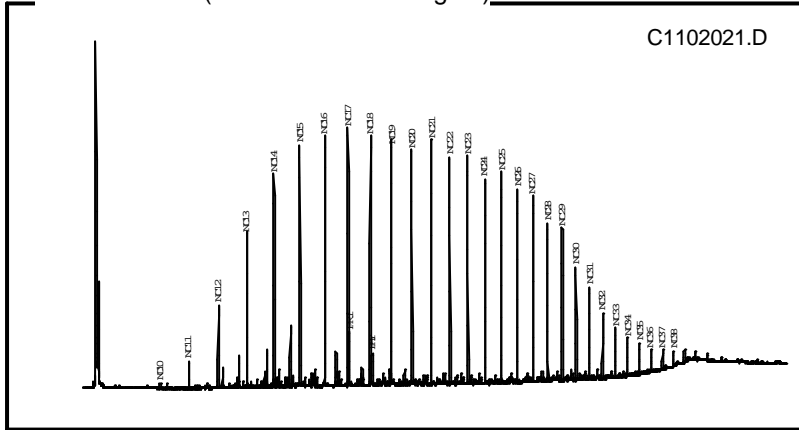
Field:  
 Well Name:  
 Lat:

Sample: 1RC3  
 Depth:  
 Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

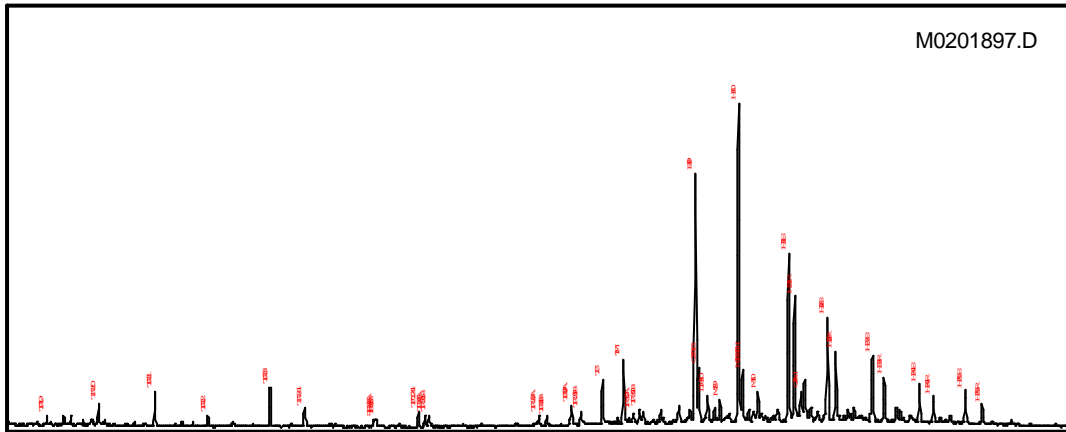
Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.83
Pri/nC17:	0.21
Phy/nC18:	0.12
CPI-1:	1.08
17/(17+C27):	0.58

API Gravity:	38.60
% Sulfur:	0.06
Nickel:	2.20
Vanadium:	< 0.50
delC13 Whole Oil:	-28.99
delC13 Saturates:	-29.07
delC13 Aromatics:	-27.53
% Saturates:	82.04
% Aromatics:	11.24
% Res+Asph:	6.72

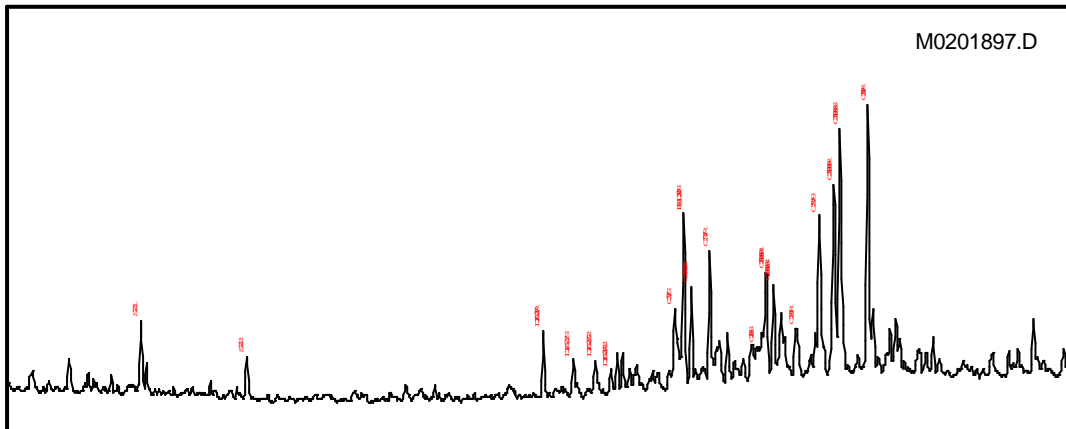
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	11.39
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.17
Total Hopanes(ppm):	2787.47
Ts/(Ts+Tm):	0.40
Norneo/H29:	0.22
H28/H29:	
H29/H30:	0.78
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.09
H35/H34:	0.84
TET/26Tri:	0.66
21/23Tri:	0.90
26/25Tri:	1.54
Total Steranes(ppm):	235.86
20S/(20S+20R) St:	0.38
aββ/(aββ+aaa):	0.50
% 27 aββR&S (218):	28.20
% 28 aββR&S (218):	22.17
% 29 aββR&S (218):	49.62
DIA/REG Cholestanes:	0.48
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.80
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	4.54

Mass Chromatogram m/z 217





# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation:

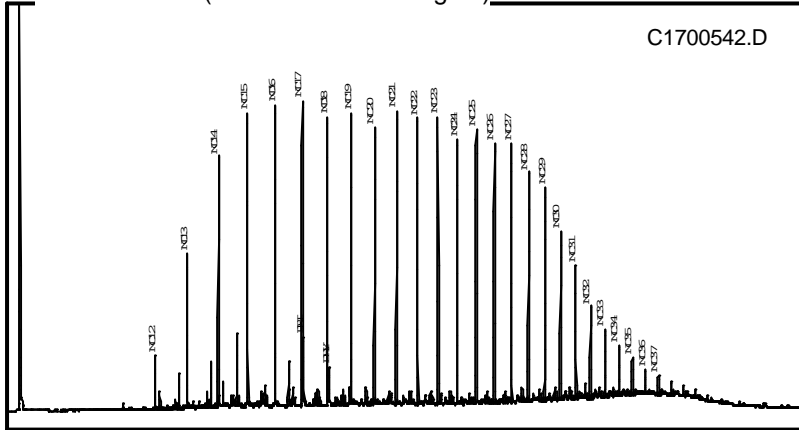
Field:  
 Well Name:  
 Lat:

Sample: 1RC1  
 Depth:  
 Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

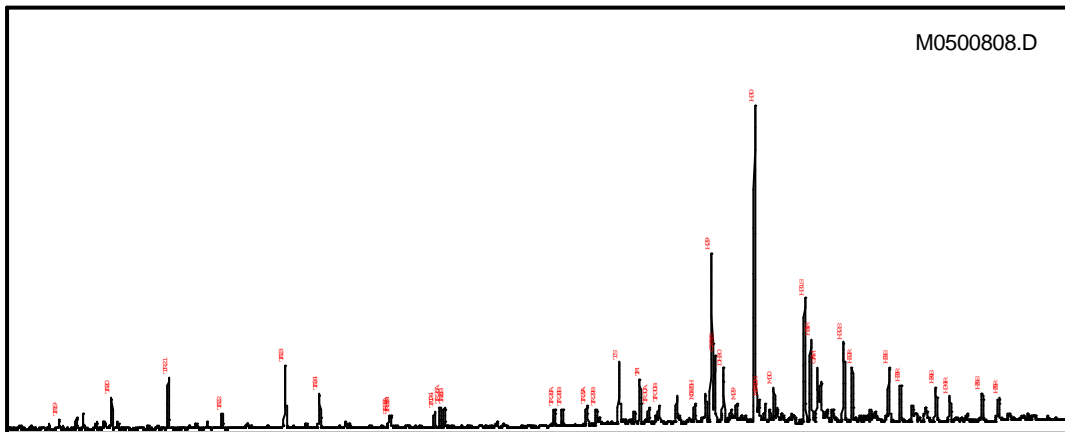
Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.83
Pri/nC17:	0.22
Phy/nC18:	0.13
CPI-1:	1.06
17/(17+C27):	0.54

API Gravity:	36.00
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-29.53
delC13 Saturates:	-29.77
delC13 Aromatics:	-28.22
% Saturates:	72.38
% Aromatics:	12.81
% Res+Asph:	14.81

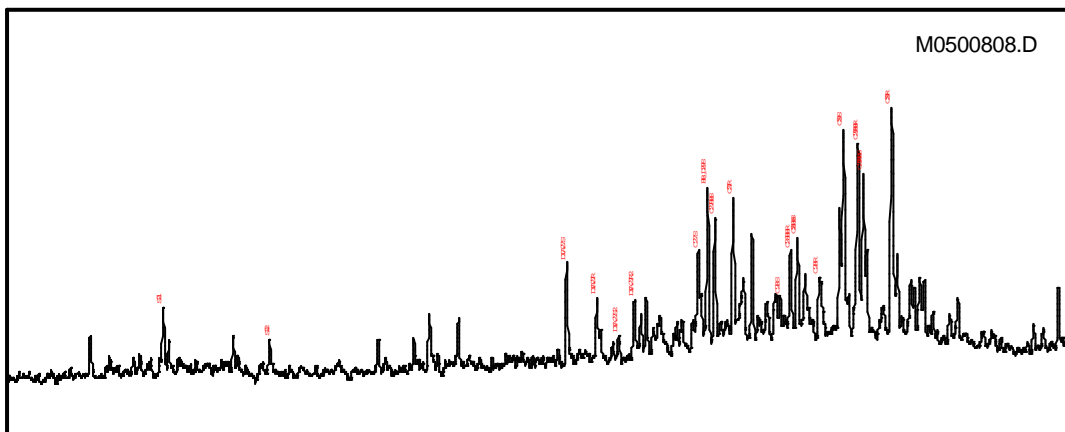
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	15.67
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.29
Total Hopanes(ppm):	2190.33
Ts/(Ts+Tm):	0.58
Norneo/H29:	0.39
H28/H29:	
H29/H30:	0.54
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.18
H35/H34:	0.85
TET/26Tri:	0.39
21/23Tri:	0.85
26/25Tri:	1.80
Total Steranes(ppm):	134.98
20S/(20S+20R) St:	0.46
aββ/(aββ+aaa):	0.45
% 27 aββR&S (218):	33.27
% 28 aββR&S (218):	23.60
% 29 aββR&S (218):	43.14
DIA/REG Cholestanes:	0.70
NOR25H/H30 (191):	0.06
25NOR/Hopane (177):	0.11
TPP (m/z 259):	0.89
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	2.54

Mass Chromatogram m/z 217



# **MICRO-GRUPO 8**



# Summary Page (using heights)

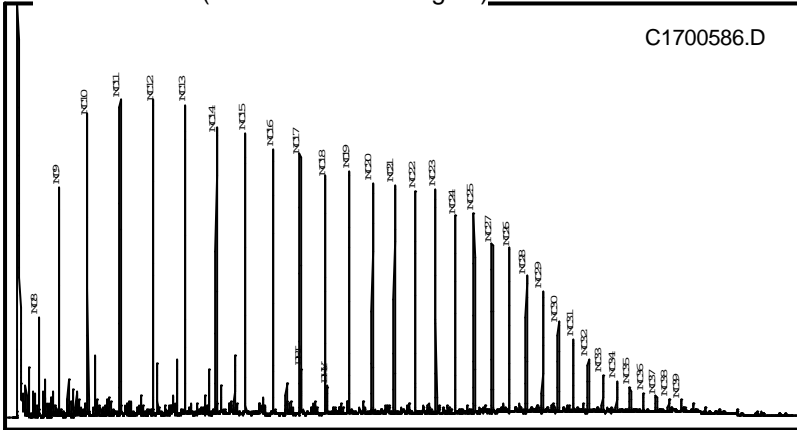
Country: BRA  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)  
 Formation: Well Name:  
 Lat:

Sample: 3MM  
 Depth:  
 Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

GC Parameters

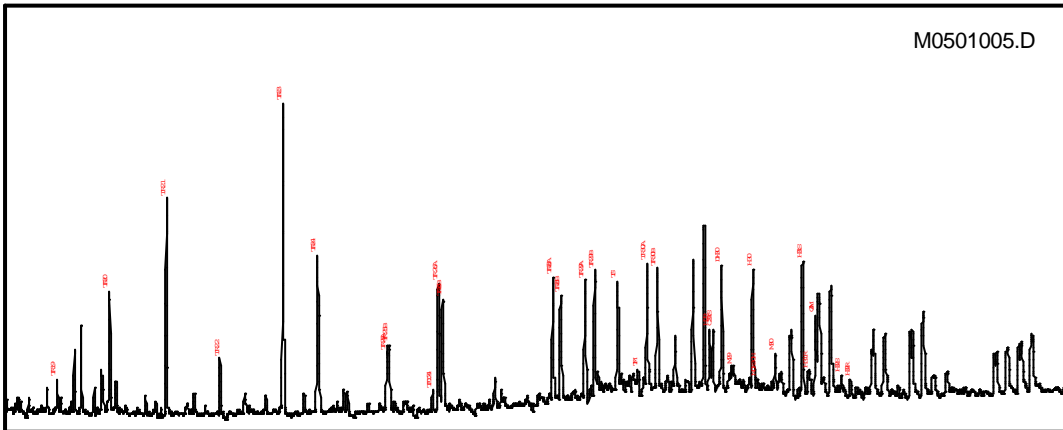
Bulk Parameters



Pristane/Phytane:	1.67
Pri/nC17:	0.17
Phy/nC18:	0.11
CPI-1:	1.11
17/(17+C27):	0.61

API Gravity:	39.00
% Sulfur:	0.02
Nickel:	< 1.00
Vanadium:	< 5.00
delC13 Whole Oil:	-30.24
delC13 Saturates:	-31.52
delC13 Aromatics:	-28.41
% Saturates:	88.10
% Aromatics:	7.53
% Res+Asph:	4.37

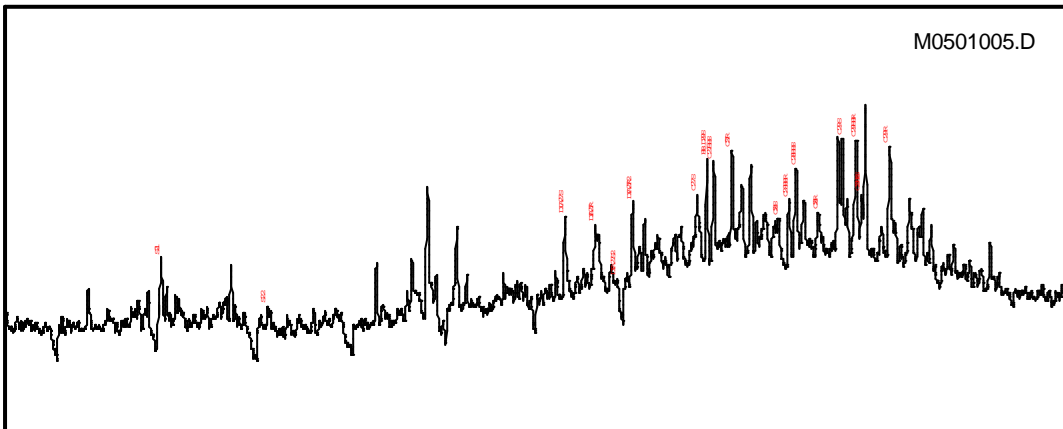
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	5.66
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	2.84
Total Hopanes(ppm):	170.75
Ts/(Ts+Tm):	0.81
Norneo/H29:	0.99
H28/H29:	
H29/H30:	0.51
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.66
H35/H34:	
TET/26Tri:	0.09
21/23Tri:	0.70
26/25Tri:	1.93
Total Steranes(ppm):	32.65
20S/(20S+20R) St:	0.51
aββ/(aββ+aaa):	0.44
% 27 aββR&S (218):	38.22
% 28 aββR&S (218):	28.42
% 29 aββR&S (218):	33.36
DIA/REG Cholestanes:	0.91
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.95
TET24/H30:	0.18
H29/C29Ts:	1.01

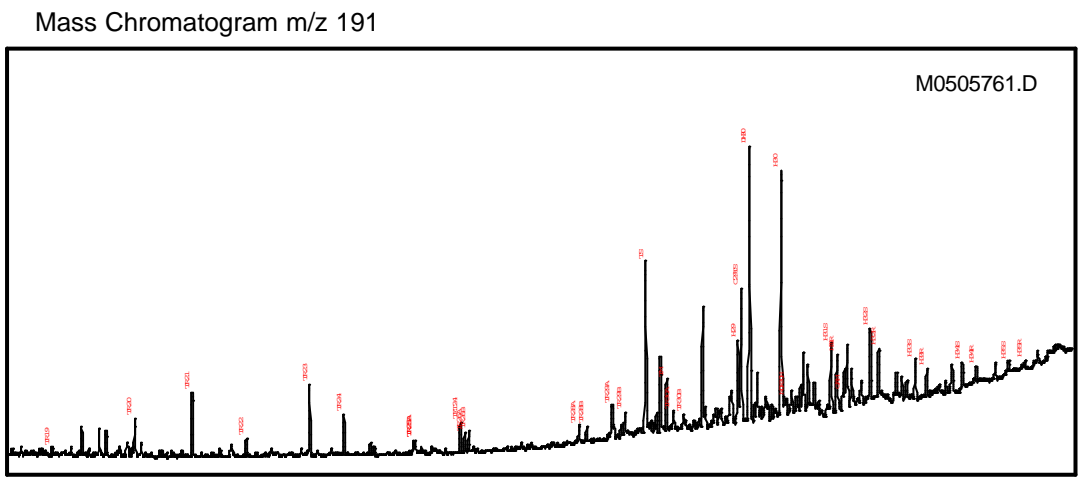
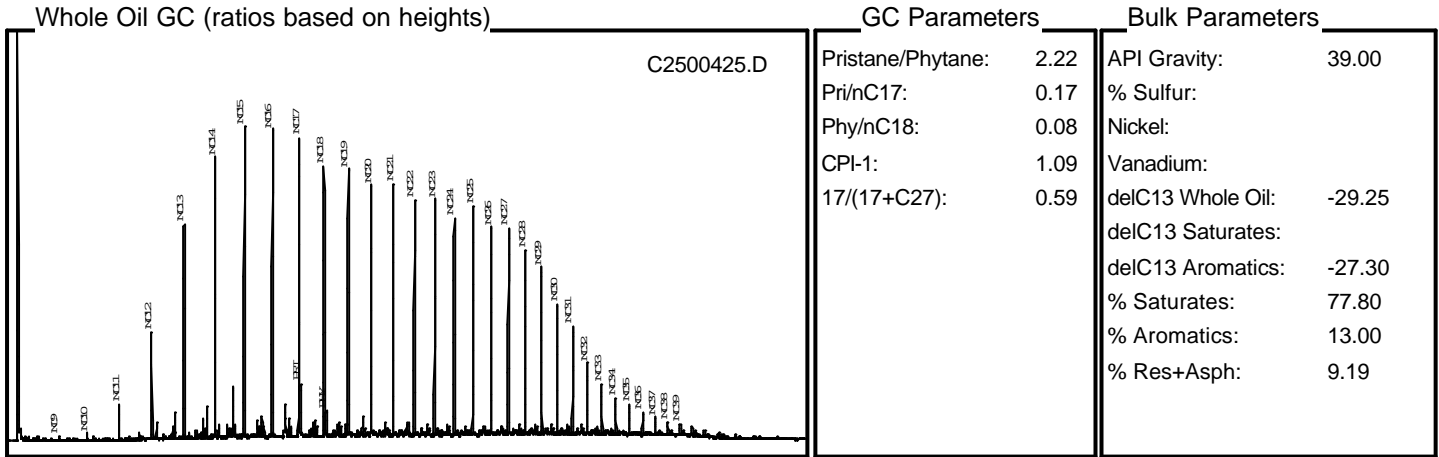
Mass Chromatogram m/z 217





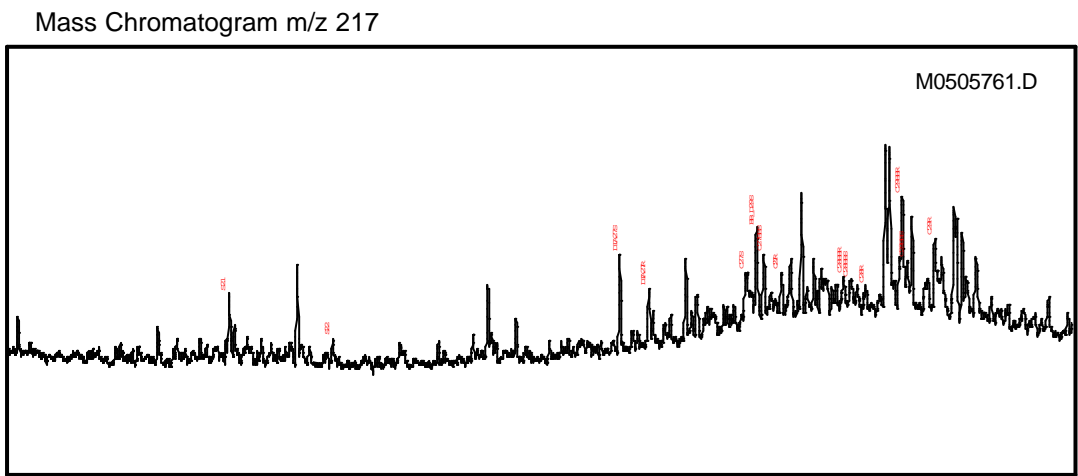
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      :4F  
 Basin: RECONCAVO (TERRA) Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	21.07
Methyl St / Steranes:	0.81
Tricyclics/Hopanes:	0.32
Total Hopanes(ppm):	436.07
Ts/(Ts+Tm):	0.77
Norneo/H29:	1.59
H28/H29:	
H29/H30:	0.34
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.08
H35/H34:	0.48
TET/26Tri:	0.77
21/23Tri:	0.91
26/25Tri:	1.76
Total Steranes(ppm):	26.04
20S/(20S+20R) St:	
aββ/(aββ+aaa):	0.68
% 27 aββR&S (218):	40.93
% 28 aββR&S (218):	19.69
% 29 aββR&S (218):	39.38
DIA/REG Cholestanes:	2.19
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.80
TET24/H30:	0.13
H29/C29Ts:	0.63





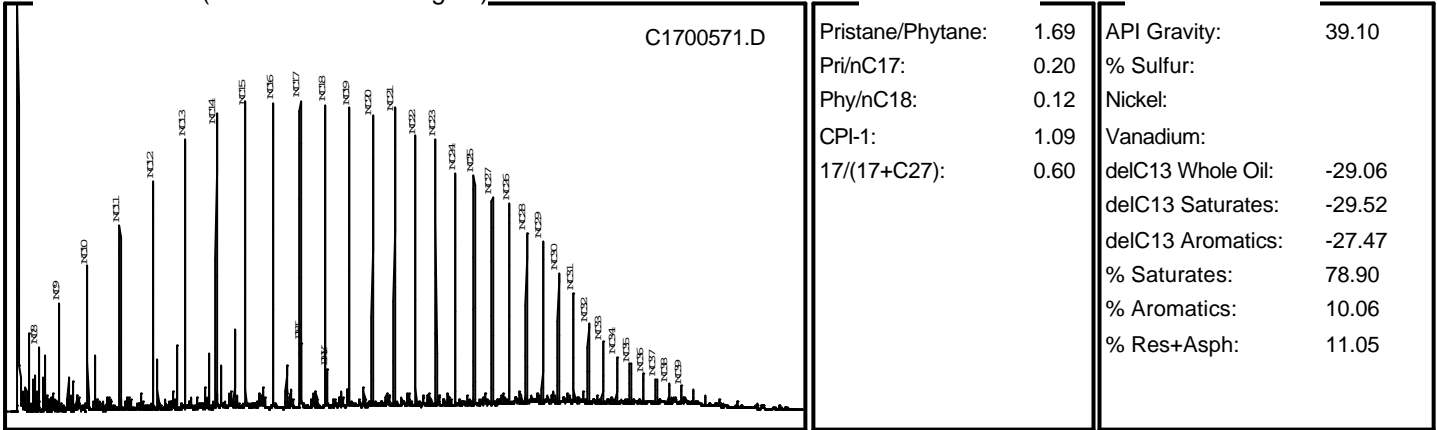
# Summary Page (using heights)

Country: BRA      Field:      Sample: 1L  
 Basin: RECONCAVO (TERRA)      Well Name:      Depth:  
 Formation:      Lat:      Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)

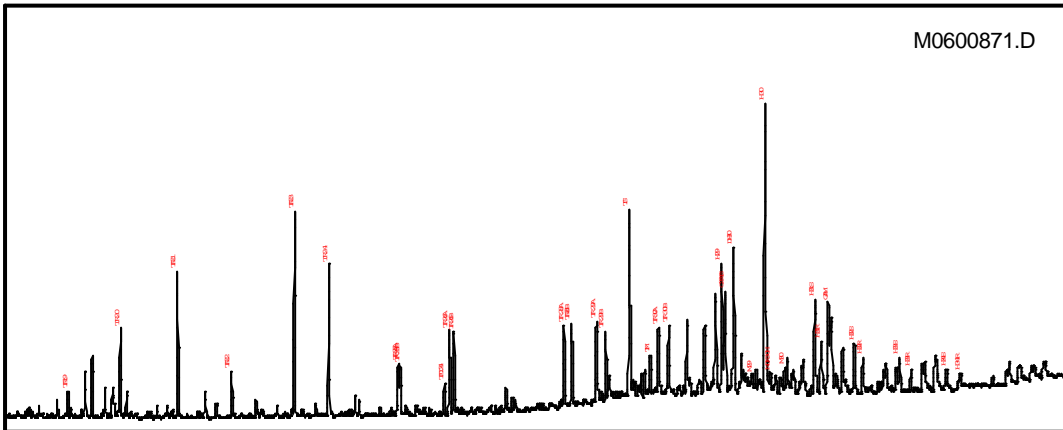
GC Parameters

Bulk Parameters



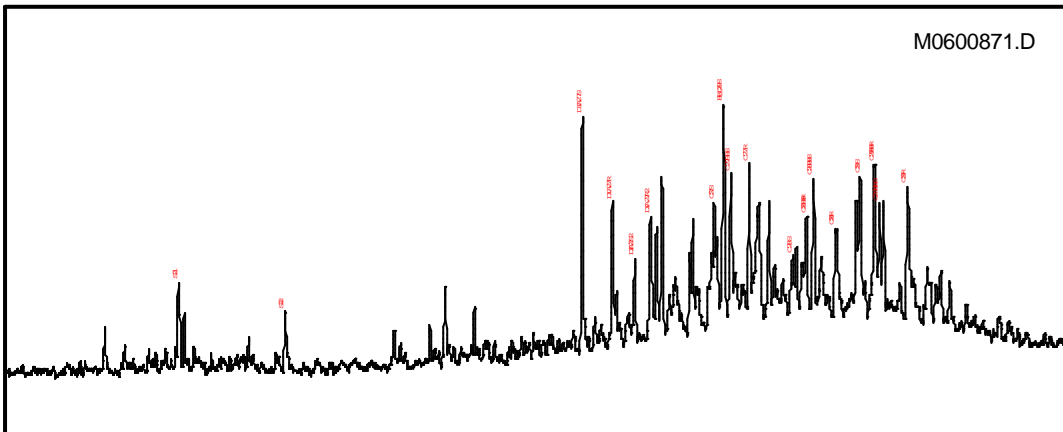
Mass Chromatogram m/z 191

Terpane & Sterane Ratios



Hopanes/Steranes:	4.37
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	1.14
Total Hopanes(ppm):	504.84
Ts/(Ts+Tm):	0.83
Norneo/H29:	0.78
H28/H29:	
H29/H30:	0.45
OL/(OL+H30):	
GAM/H30:	0.32
H35/H34:	
TET/26Tri:	0.20
21/23Tri:	0.72
26/25Tri:	1.62
Total Steranes(ppm):	123.25
20S/(20S+20R) St:	0.49
aββ/(aββ+aaa):	0.50
% 27 aββR&S (218):	38.50
% 28 aββR&S (218):	29.50
% 29 aββR&S (218):	32.00
DIA/REG Cholestanes:	1.38
NOR25H/H30 (191):	
25NOR/Hopane (177):	
TPP (m/z 259):	0.79
TET24/H30:	0.11
H29/C29Ts:	1.29

Mass Chromatogram m/z 217



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)



[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)