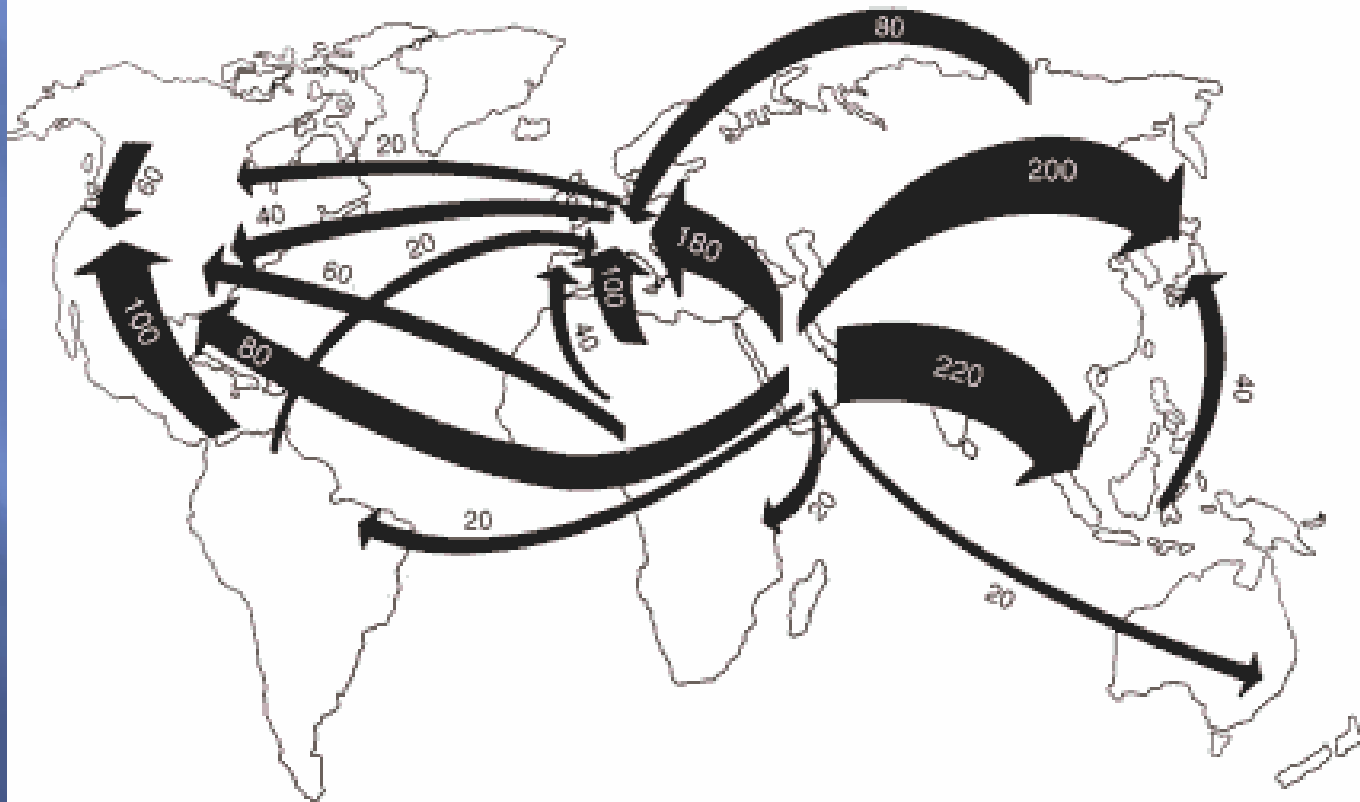


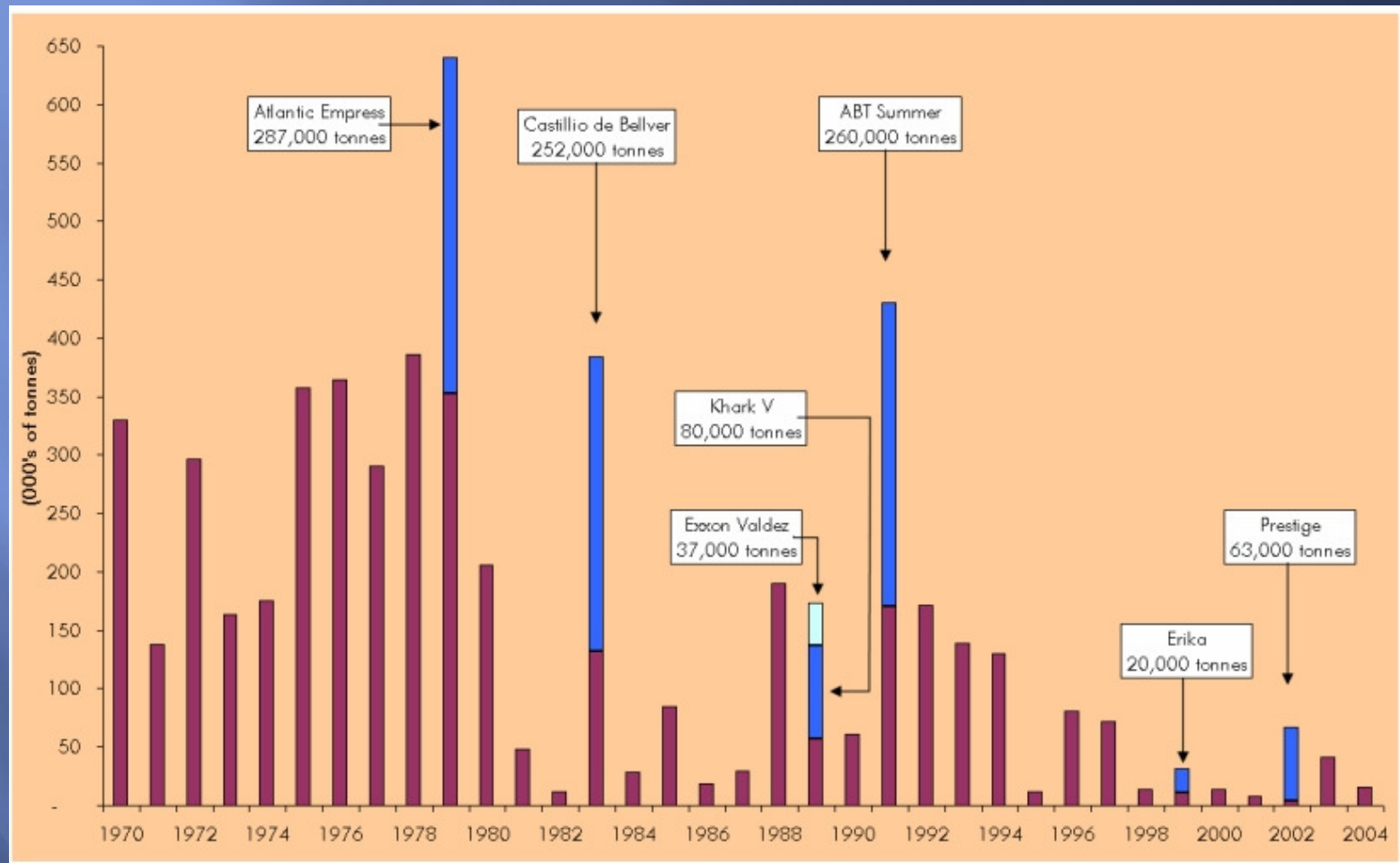
APRESENTAÇÃO

- ★ Atmosfera Primitiva. Formação de Organismos Heterotróficos. Fotossíntese. Clorofila. Produção, Preservação e Degradação da Matéria Orgânica. Condições de Deposição.
- ★ Matéria Orgânica na Geosfera. Material Húmico. Diagênese. Querogênio. Formação de Petróleo. Formação de Carvão. Composição Química do Petróleo. Biomarcadores. Biodegradação.
- ★ Técnicas Analíticas: noções de cromatografia a gás e líquida. tipos de detectores. Amostragens para determinação de hidrocarbonetos em matrizes de solo, água e biota.
- ★ Ciclo do Carbono. Variações Paleoclimáticas. Composição Isotópica. Biomarcadores Paleoclimáticos
- ★ Outros contaminantes orgânicos não derivados de combustível fóssil no ambiente. Compostos Xenobióticos. Hidrocarbonetos Halogenados; Desreguladores Endócrinos.

Introdução

Oil trade worldwide in million tonnes/annum





Quantidade de óleo derramado (toneladas)



Carga e descarga de
petroleiro

Acidentes durante operações
de carga e descarga



Amoco Cadiz, França 1978. 275 milhões de litros de óleo



Baía do Campeche, México (1979). Segundo maior acidente.
560 milhões de litros de óleo.



FORMAÇÃO E COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO

Pré-requisitos para a existência de rochas geradoras de petróleo:
É necessário que ocorra a produção, acumulação e preservação de matéria orgânica não degradada

- Evidência de atividades fotossintéticas há mais de 1 bilhão de anos (Pré-Cambriano) a partir da identificação de

PRISTANO (C_{19}) e FITANO (C_{20})

- Caracterização de porfirinas fósseis em rochas e sedimentos indica a possibilidade de estruturas orgânicas complexas sobreviverem por milhões de anos (Treibs).

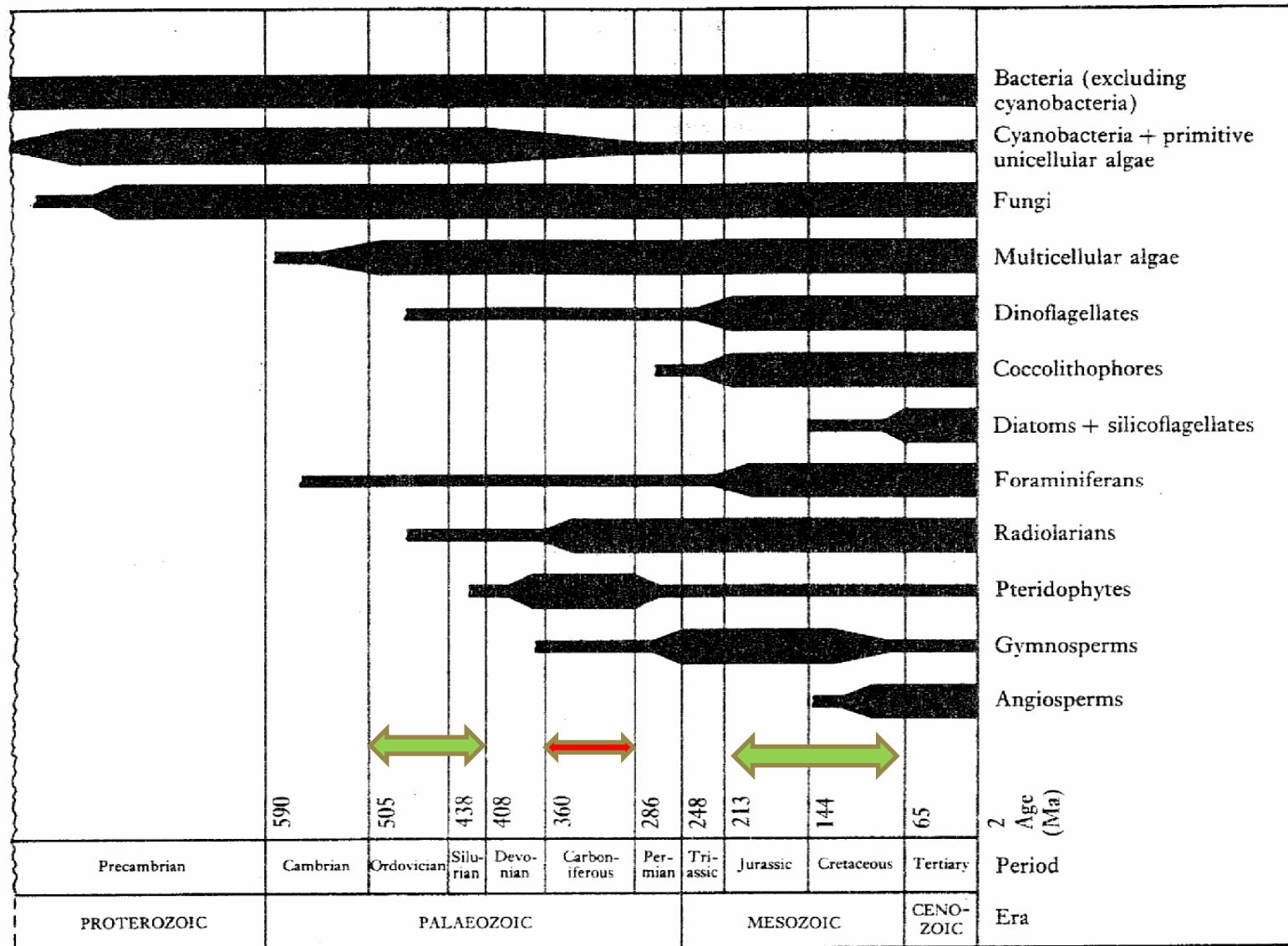


Figure 1.6 Evolution of some important contributors to sedimentary organic matter. Bar widths reflect relative abundance trends within each group of organisms.



Formação do Carvão Mineral

Laurasia - Clima quente e úmido que favoreceu o crescimento de pteridófitas

Gondwana - Clima frio, coberto por calota de gelo. Algumas gimnospermas se adaptam bem ao clima frio da região e são responsáveis pelas imensas formações de depósitos de carvão no hemisfério sul.

A formação dos continentes ocorre durante o Permiano e Triássico

FORMAÇÃO E COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO

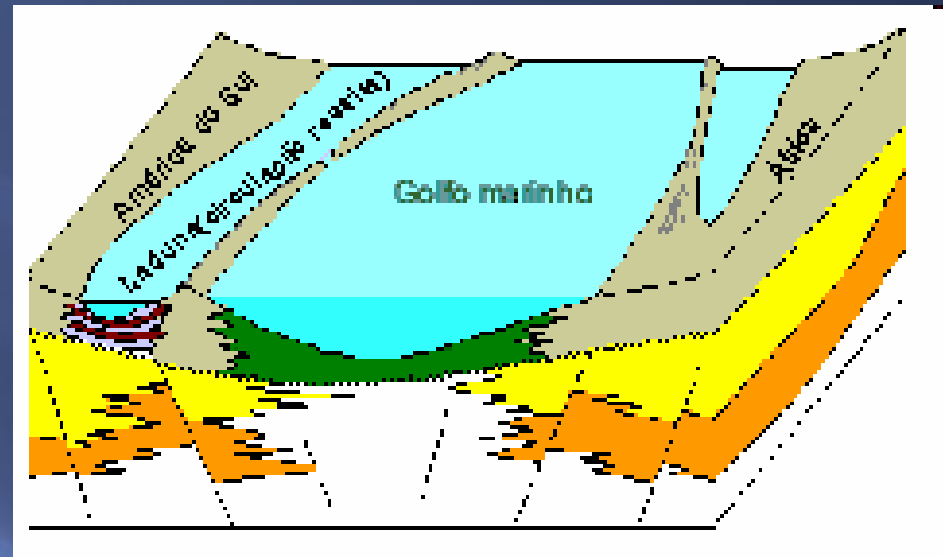
- Formação a partir da matéria orgânica de origem marinha (microalgas) e plantas terrestres.

Produção máxima de fitoplâncton

Período Ordoviciano - Siluriano (505 a 408 milhões de anos)

Período Jurássico - Cretáceo (213 a 65 milhões de anos) **70 %**

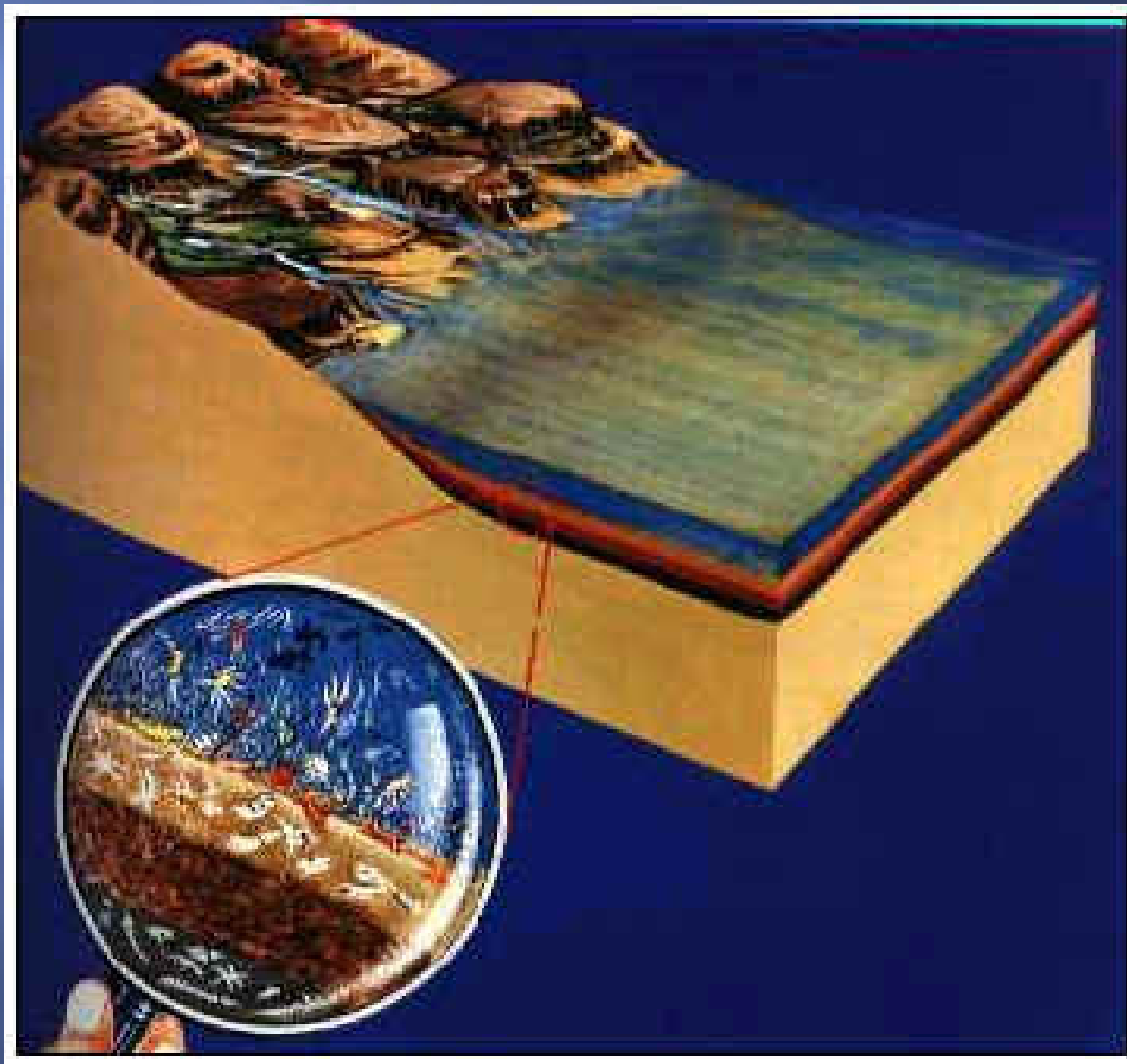
- Elevação dos níveis dos mares, inundando grandes depressões territoriais !!!
- Condições favoráveis à preservação da matéria orgânica:
- Para entender a composição química é preciso conhecer um pouco da história sobre a formação do óleo.



Configuração esquemática de quando as primeiras incursões marinhas, vindas do sul, teriam atingido a bacia Sergipe-Alagoas há 115 milhões de anos (www.phoenix.org.br)



Tronco fossilizado de conífera em Sergipe.
Florestas petrificadas do Jurássico.
www.phoenix.org.br



Deposição do plâncton no fundo do mar com formação de leitos ricos em matéria orgânica de origem marinha

Oxic and Anoxic Depositional Environments Generally Result in Poor and Good Preservation of Deposited Organic Matter, Respectively

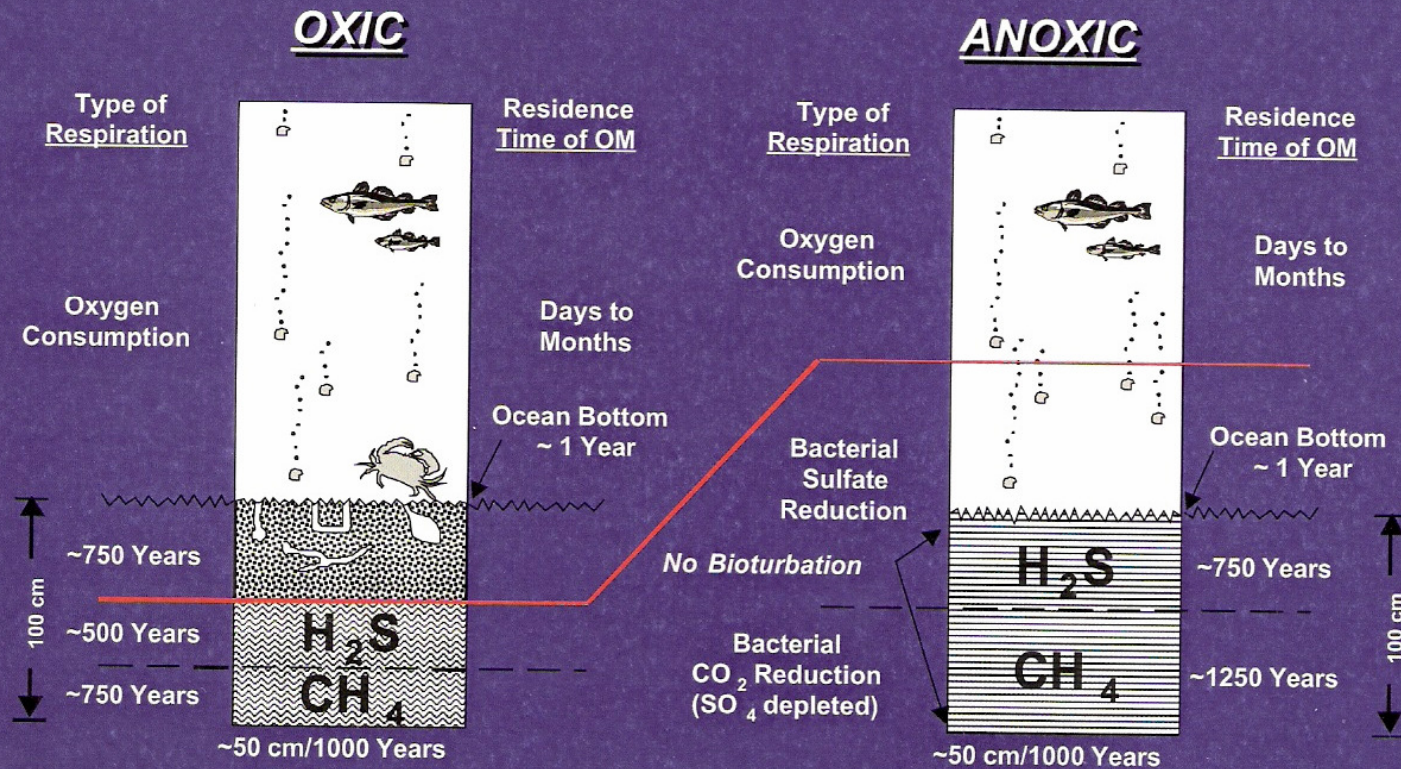


FIGURE 1.4

FORMAÇÃO E COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO

Para entender a composição química é preciso conhecer um pouco da história sobre a formação do óleo

Principais estágios de transformação de matéria orgânica:

Diagênese - Decomposição microbiana.

Alterações físico-químicas e biológicas da matéria orgânica e minerais que ocorrem em sedimentos após a deposição.

Catagênese - Formação do querogênio. Aumento da temperatura e pressão.

Alteração térmica da matéria orgânica (50 a 150 °C).

Condições favoráveis à geração do óleo a partir do querogênio presente na rocha geradora (após milhões de anos).

Metagênese - Produção de gás natural. Principalmente metano.

Carbono residual.

FORMAÇÃO E COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO

DIAGÊNESE

Principais grupos em organismos vivos

Lignina, Carboidratos, Proteínas e Lipídios

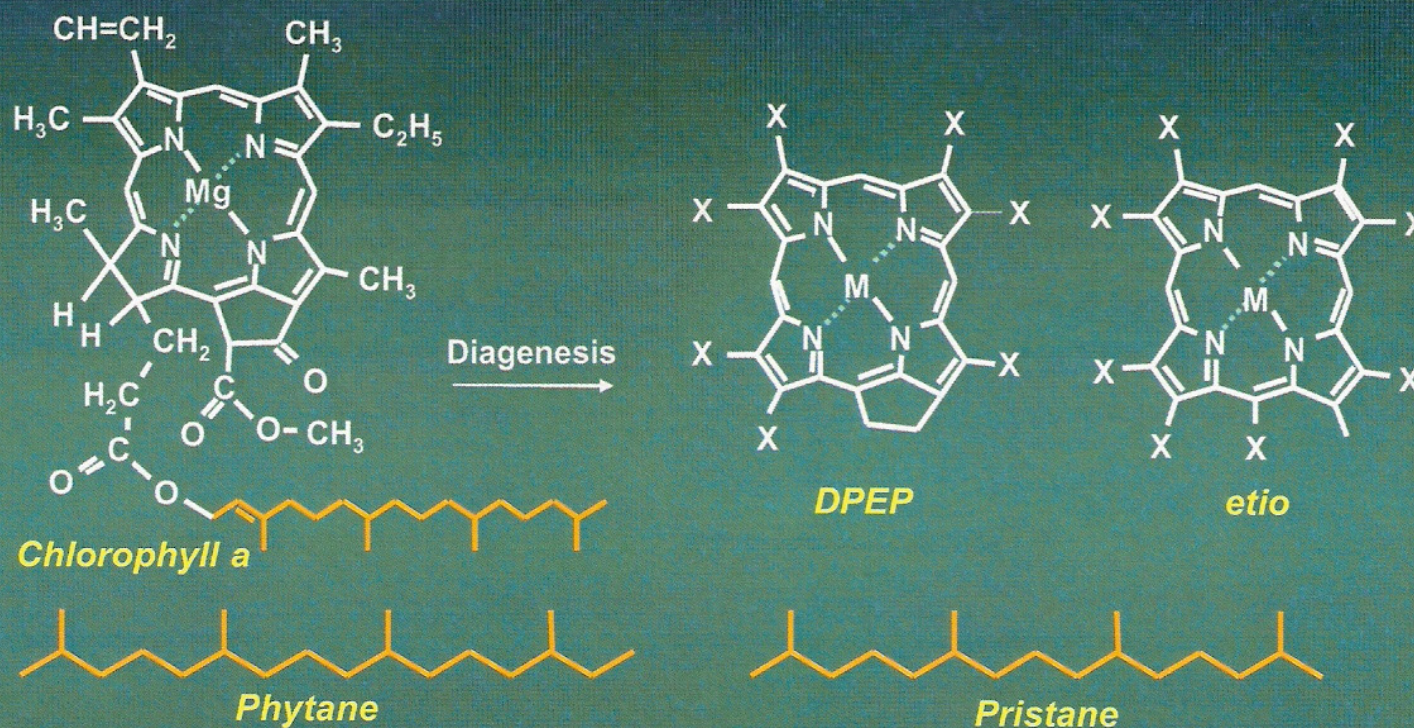
Decomposição microbiana da matéria orgânica ainda na coluna d'água e na interface sedimento-água.

No sedimento, o conteúdo de água diminui com a profundidade ocorrendo a compactação do sedimento, levando a uma

Policondensação e Insolubilização $\Rightarrow$ Substâncias húmicas

Formação do querogênio.

Chlorophylls Yield Porphyrins and Isoprenoids During Diagenesis



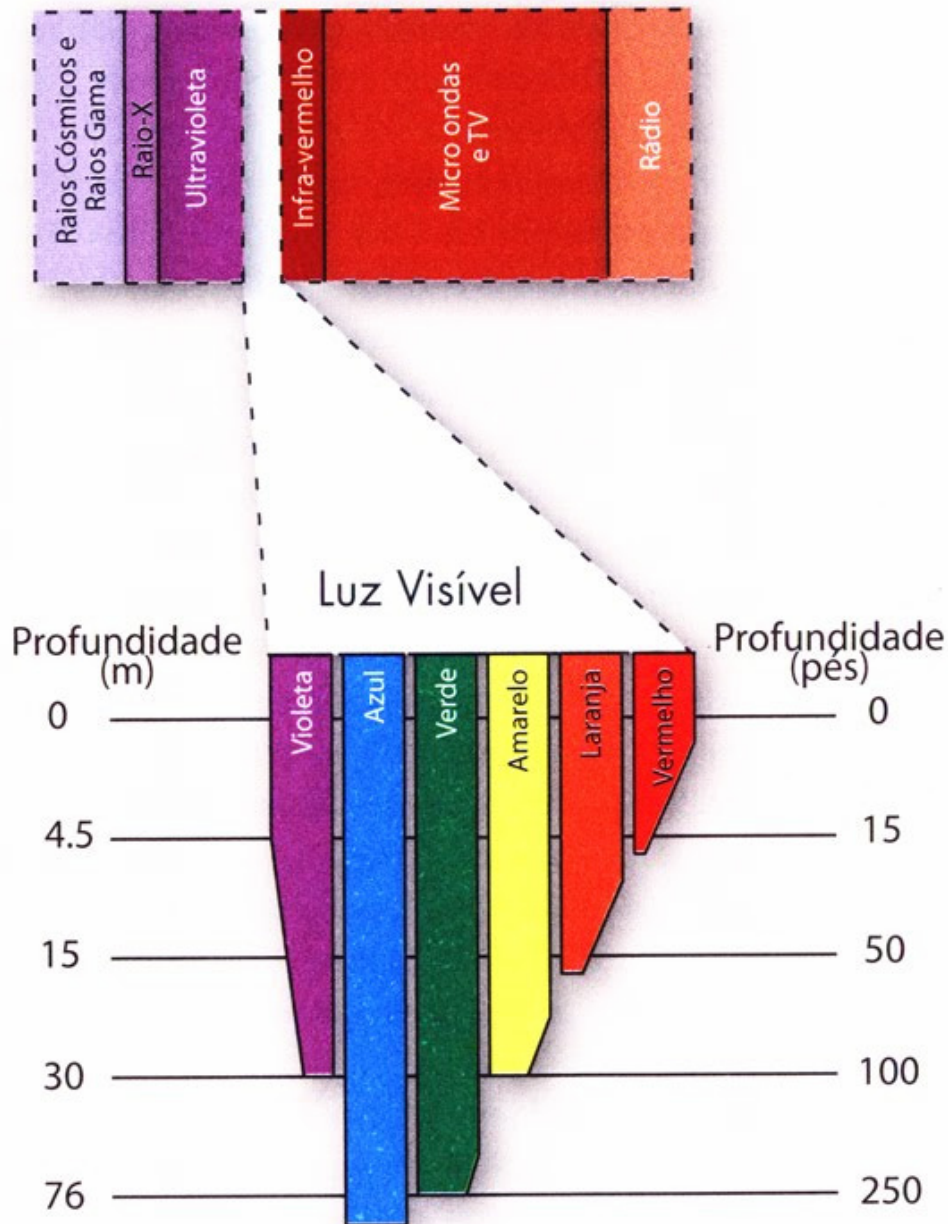
X = H or Alkyl Group

M = Vanadyl [V = O(II)] or Nickel [Ni(II)] Ion

Diagenesis and catagenesis can convert chlorophylls to several biomarkers that are common in petroleum, including deoxophylloerythroetioporphyrins (DPEP), etioporphyrins (etio), pristane, and phytane. Note the tetrapyrrole nucleus and the phytyl side chain in chlorophyll a. M = nickel (Ni²⁺), vanadyl (VO²⁺), or other anions that are less common in petroleum.

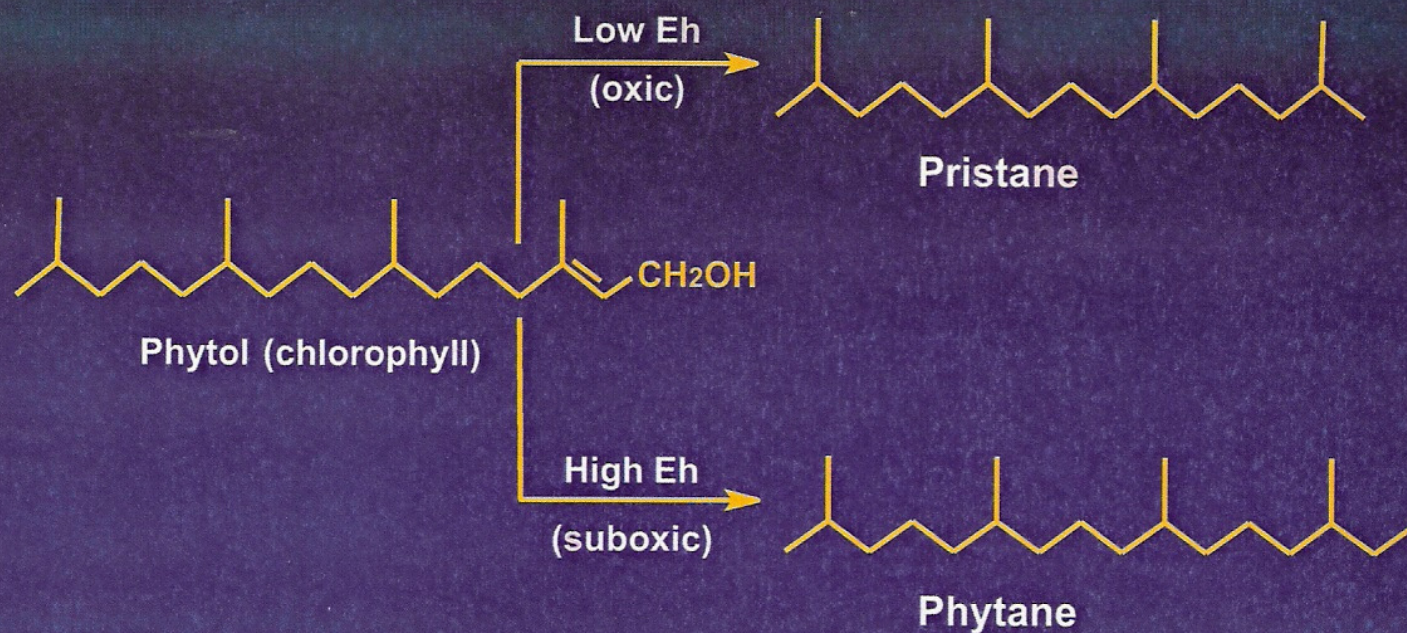
Figure 3.24

Espectro Eletromagnético



Cerca de 45% da luz incidente na superfície atinge 1 m de profundidade

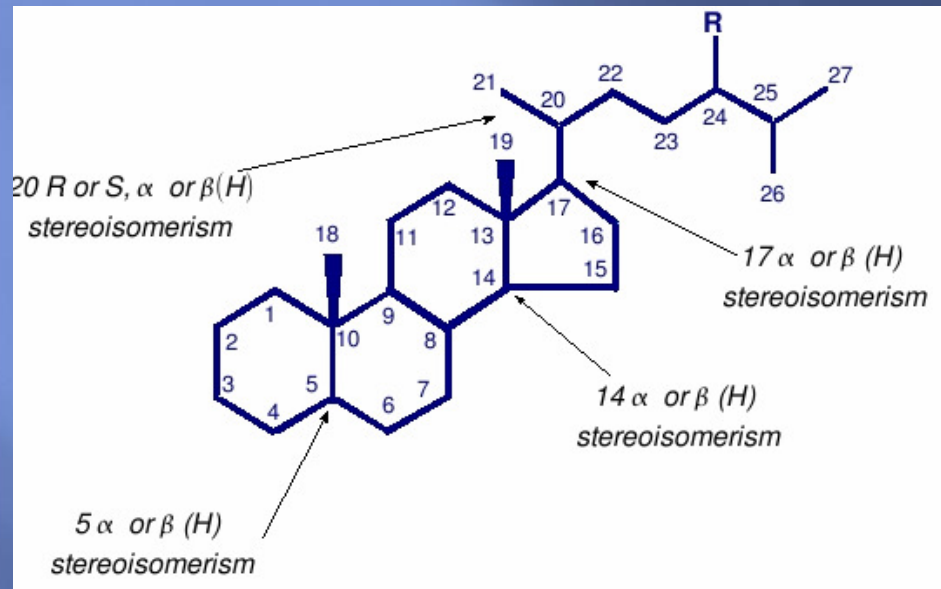
Apenas cerca de 1% da luz incidente atinge 100 m de profundidade



Diagenetic origin of pristane and phytane from phytol (derived from side chain of chlorophyll a). Other sources of acyclic isoprenoids having 20 carbon atoms or less include chlorophyll b, bacteriochlorophyll a, tocopherols, archaeal membrane components, and other biomolecules. The pristane/phytane of petroleum provides information on the redox potential of the depositional environment for the source rock, but must be used with caution.

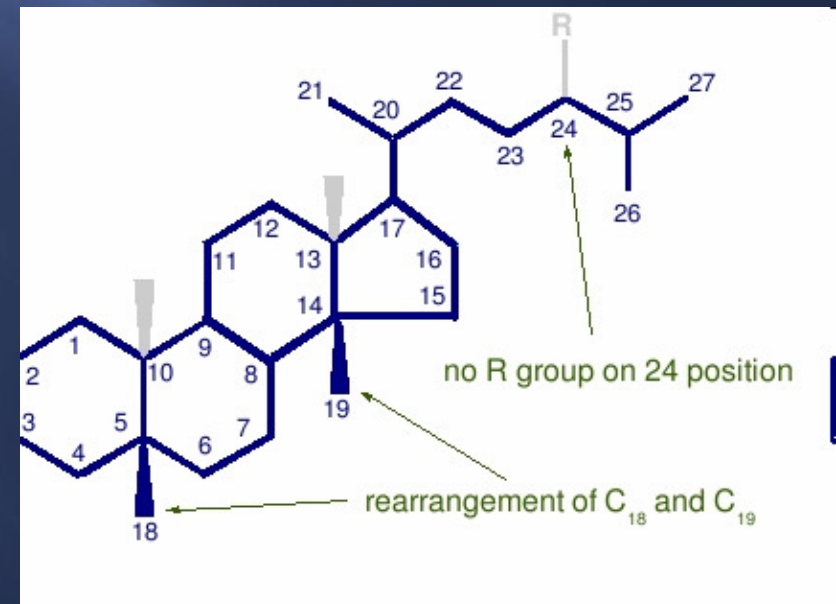
Figure 13.7
Page 499

Exemplos de biomarcadores que podem ser usados como parâmetros de maturação da rocha geradora: esteranos



Rearranjo de esteranos em diasteranos durante a diagênese.

Organismos vivos: esteróis 20R.
Estágio final da diagênese: 20S/(20R+20S)



Three-step procedure for R versus S stereochemical assignments in acyclic portions of biomarkers

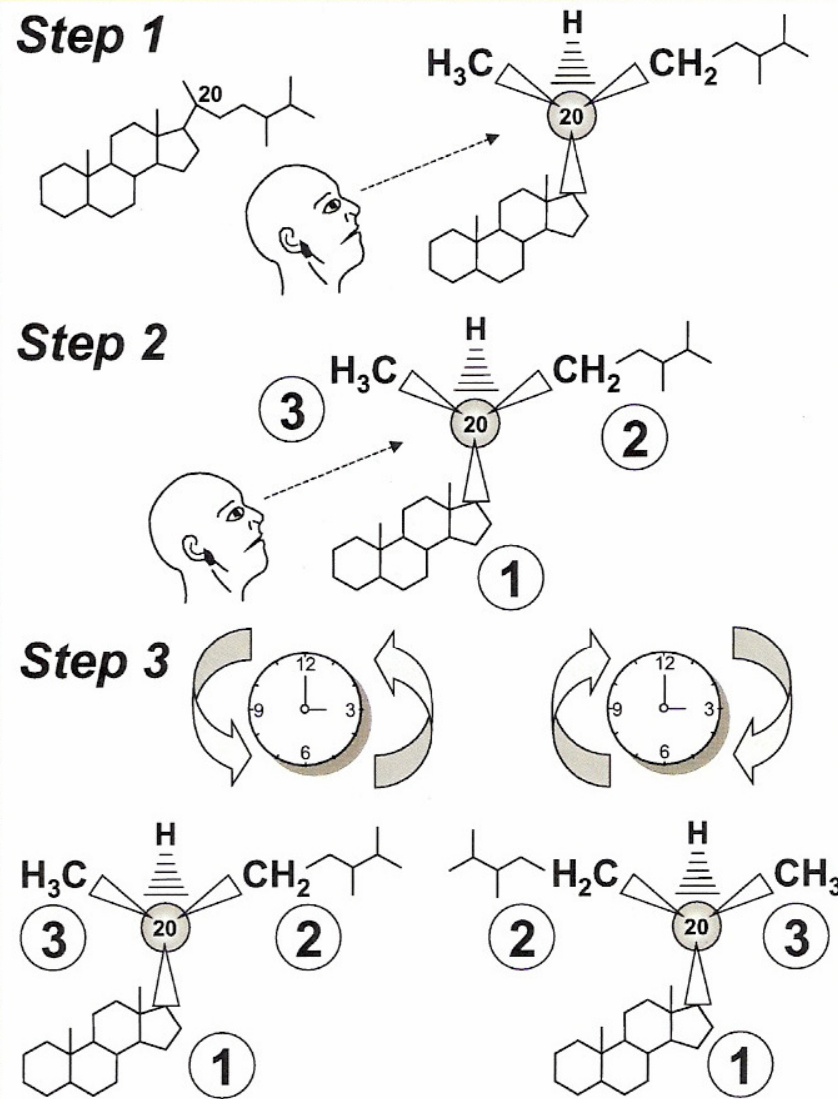
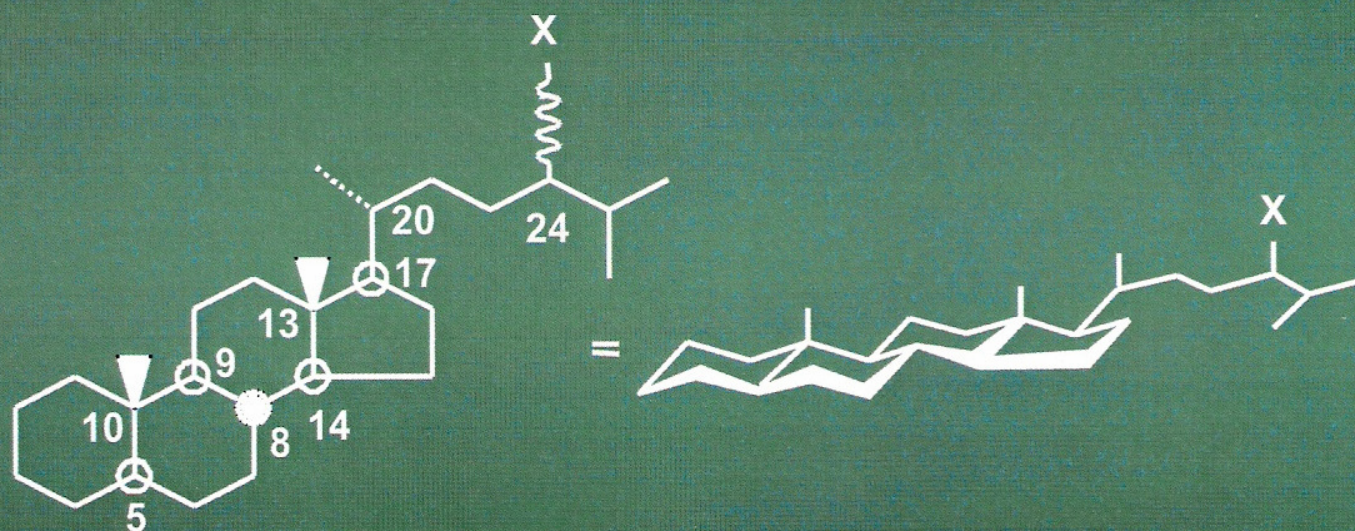


Figure 2.24

Biological Steroids Show A Flat Stereochemical Configuration



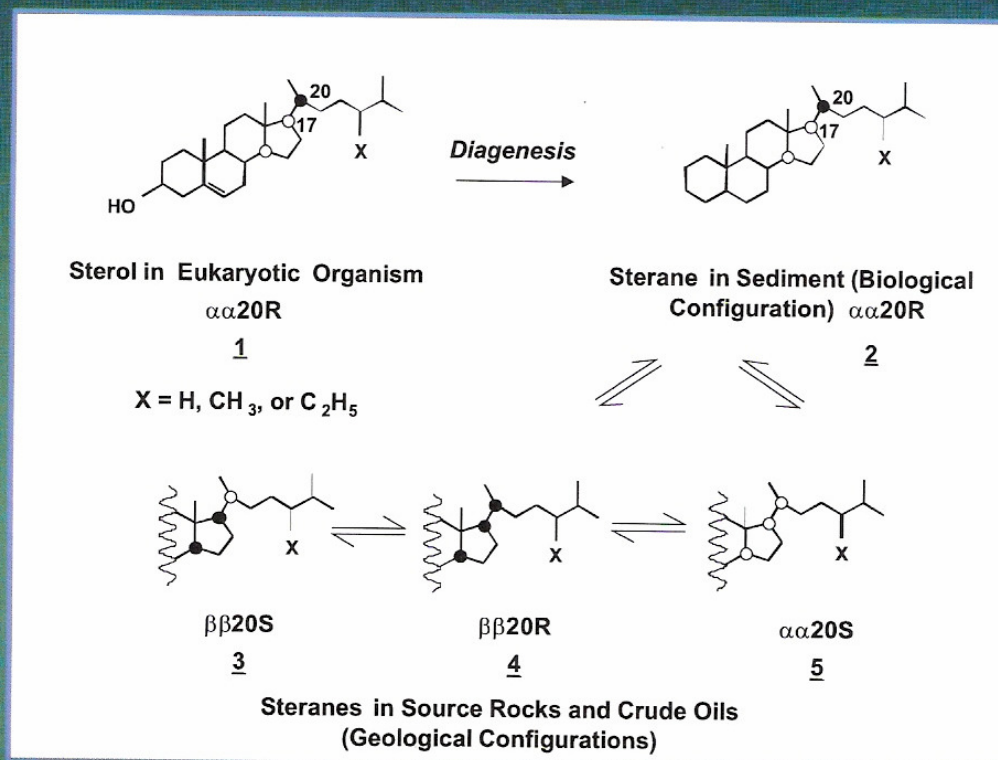
Four expressions for naming this compound (where X = H):

$5\alpha, 8\beta(\text{H}), 9\alpha(\text{H}), 10\beta(\text{CH}_3), 13\beta(\text{CH}_3), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H}), 20\text{R}$ -cholestane

$5\alpha, 8\beta, 9\alpha, 10\beta, 13\beta, 14\alpha, 17\alpha(\text{H}), 20\text{R}$ -cholestane

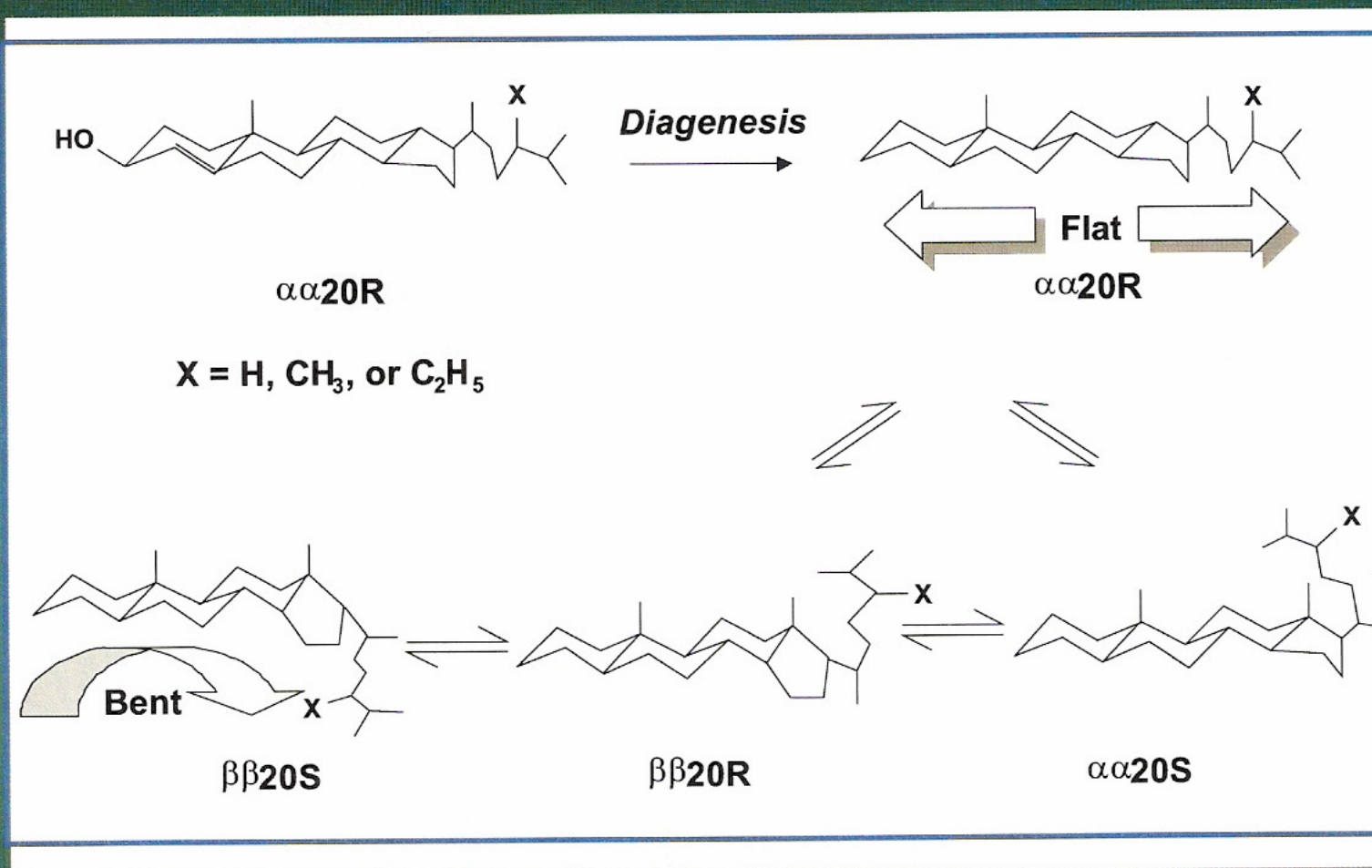
$\alpha\alpha\alpha$ -cholestane 20R

Cholestane



Most steranes in petroleum originate from sterols (1) in the lipid membranes of eukaryotic organisms. Stereochemistry is indicated by open (α) or solid (β) dots, which indicate that hydrogen is directed into or out of the page, respectively. The biological configuration [$14\alpha, 17\alpha(H)-20R$] imposed on the sterol precursor and its immediate saturated product (2) by enzymes in living organisms is unstable during catagenesis and undergoes isomerization to geological configurations (e.g., 3, 4, 5).

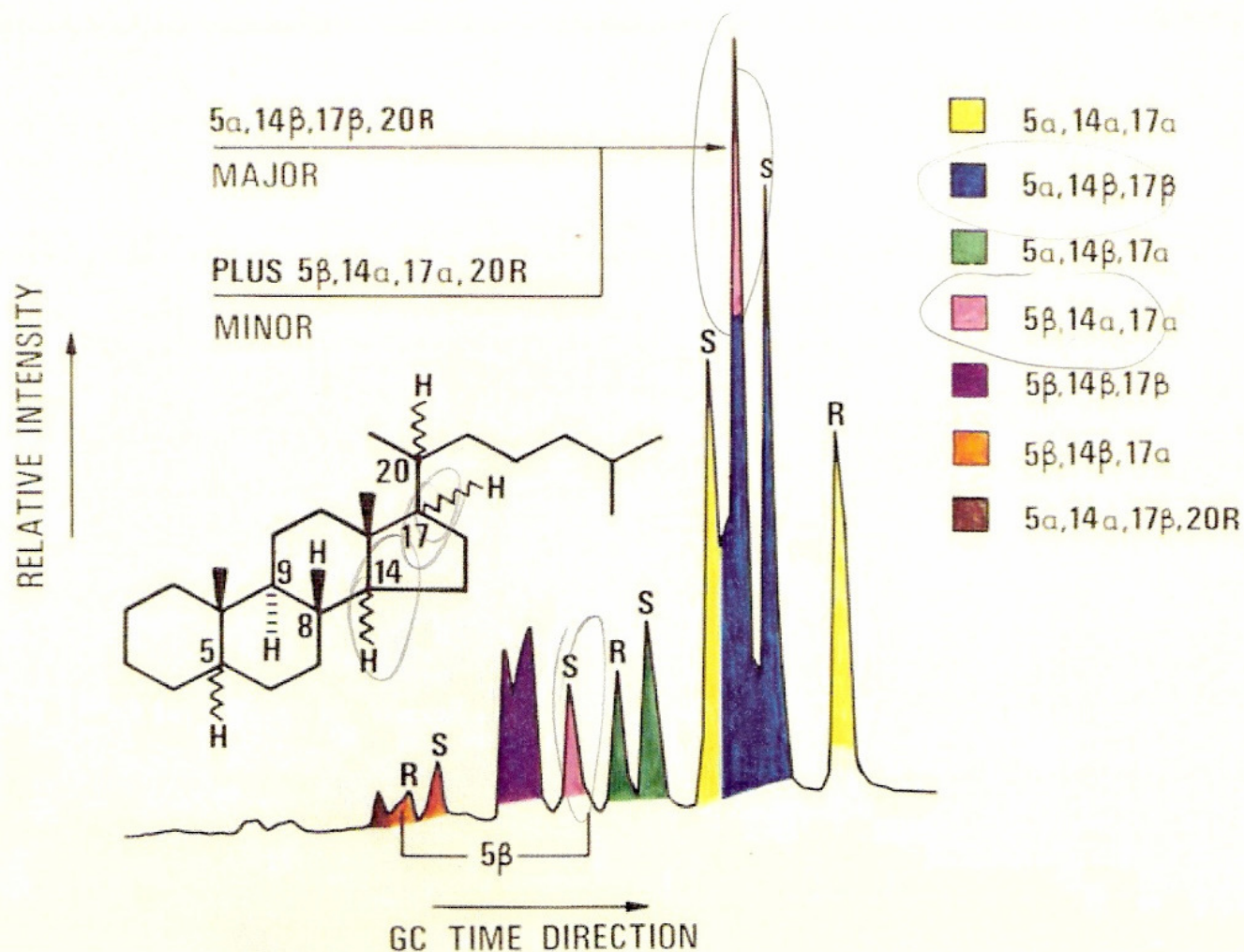
Figure 2.31

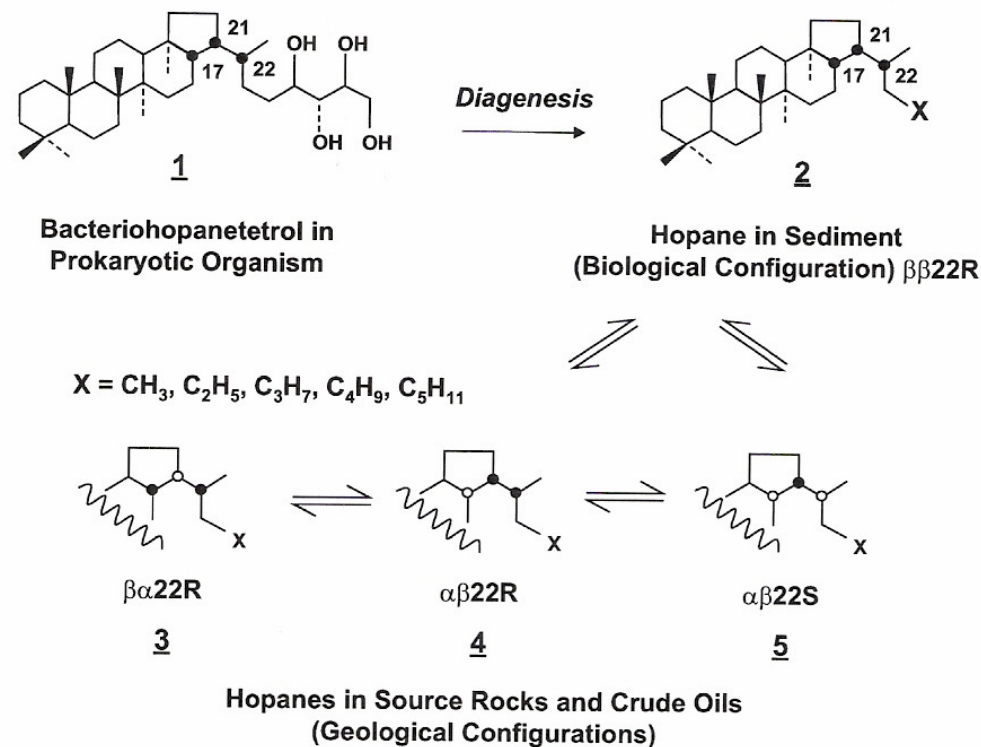


Origin of steranes from sterols projecting structures from three dimensions.

Figure 2.32

ISOMERIZATE OF CHOLESTANE CAPILLARY GC-MS TOTAL ION CURRENT





Many hopanes in petroleum originate from bacteriohopanetetrol (1) found in the lipid membranes of prokaryotic organisms (Ourisson et al., 1984). Stereochemistry is indicated by open (α) and solid (β) dots where the hydrogen is directed into and out of the page, respectively. The biological configuration [17 β ,21 β (H)-22R] imposed on bacteriohopanetetrol and its immediate saturated product (2) by enzymes in the living organism is unstable during catagenesis and undergoes isomerization to geological configurations (e.g., 3, 4, 5). The 17 β ,21 α (H)-hopanes (e.g., 3) are called moretanes, while all others are hopanes (e.g., 2, 4, 5).

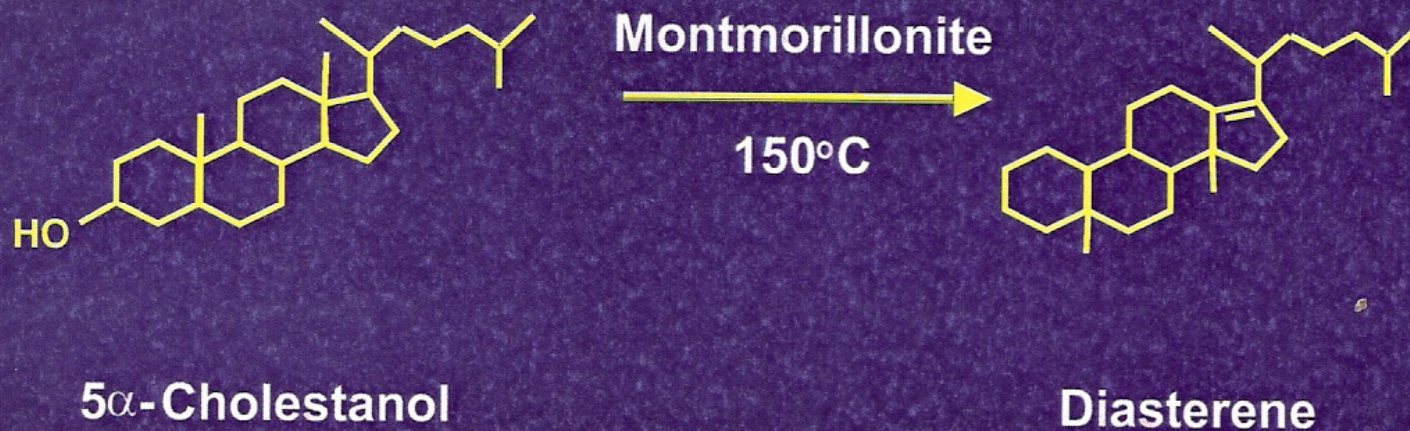
Figure 2.29

FORMAÇÃO E COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO

CATAGÊNESE - Aumento da temperatura e pressão.
Condições favoráveis à geração do óleo a partir do querogênio presente na rocha geradora.

Na faixa de 1000 a 3000 m a concentração de hidrocarbonetos pode atingir valores de 50 mg por grama de carbono orgânico

METAGÊNESE - Produção de gás natural. Principalmente metano.
Carbono residual.



Laboratory experiments of Rubinstein et al. (1975) support the conclusion that clay-rich source rocks catalyze the formation of diasterane precursors

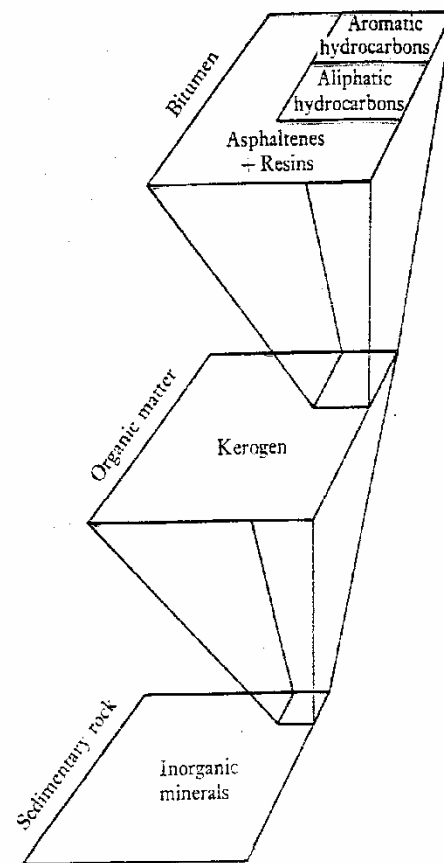


Figure 4.5 Composition of disseminated organic matter in sedimentary rocks. (After Tissot and Welte, 1984.)

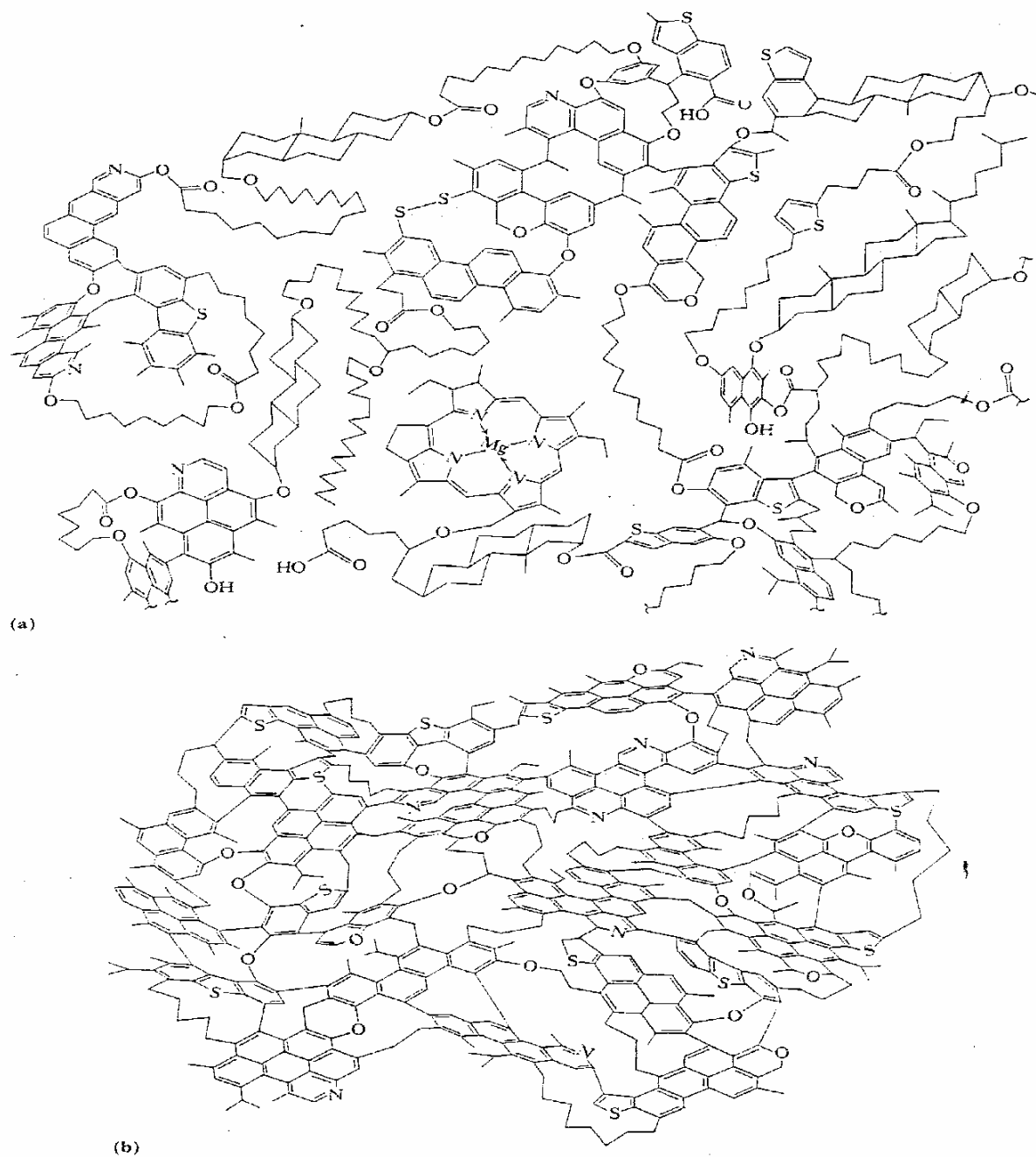


Figure 4.9 Structural characteristics of type II kerogen: (a) at the end of diagenesis ($H/C = 1.25$, $C_{org} = 0.001$), (b) at the end of catagenesis ($H/C = 0.8$, $C_{org} = 0.001$).

Source rock screening analyses address three main questions

- ▶ **Do the rocks contain enough organic matter to generate oil and gas ?**
- ▶ **Will the rocks generate oil, gas, both, or neither ?**
- ▶ **Have the rocks been heated enough to generate oil and gas ?**
- ▶ **And a forth important question: Are the source rocks volumetrically significant ?**

Hydrogen Content in Kerogen Controls Petroleum Quality

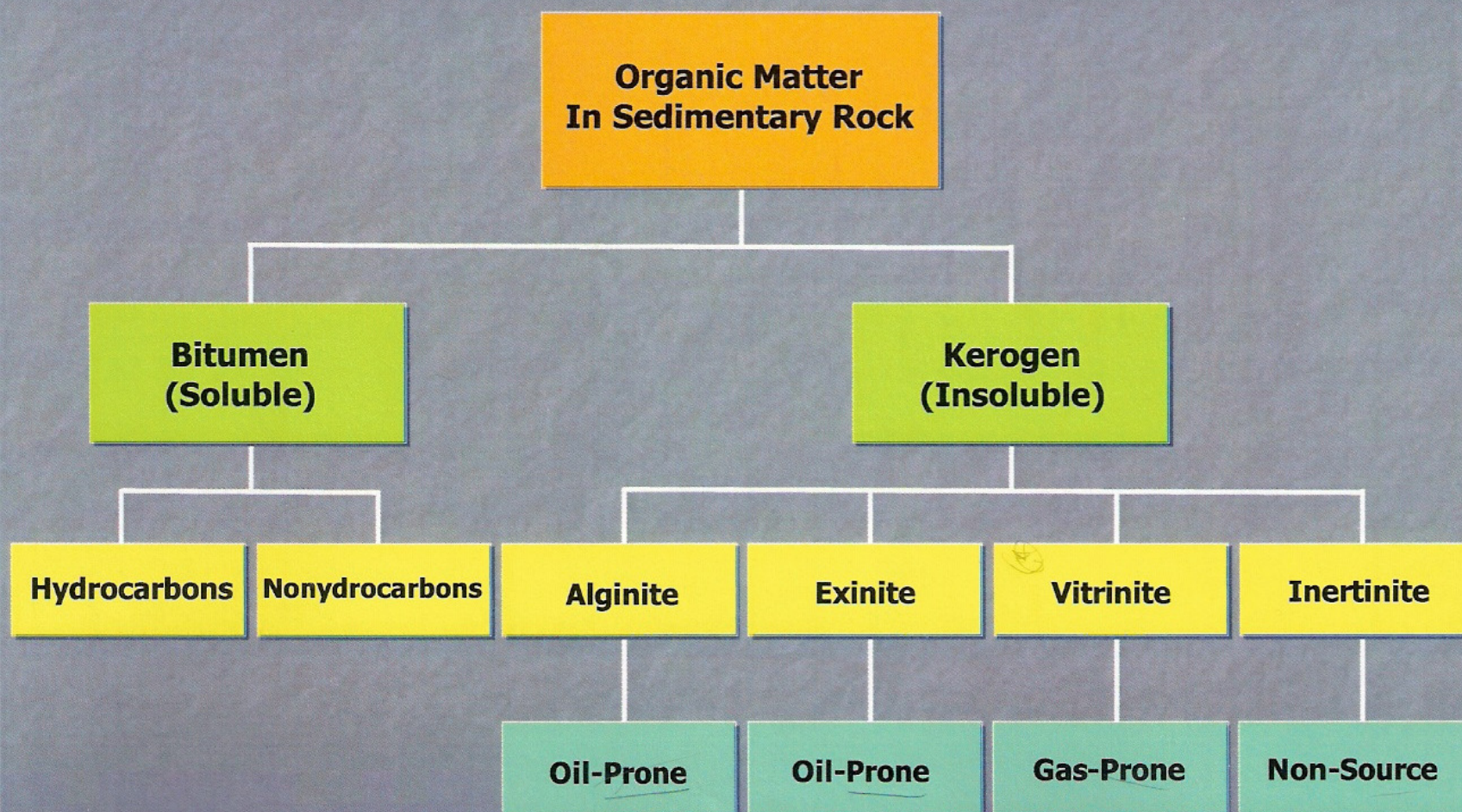


Figure 4.3

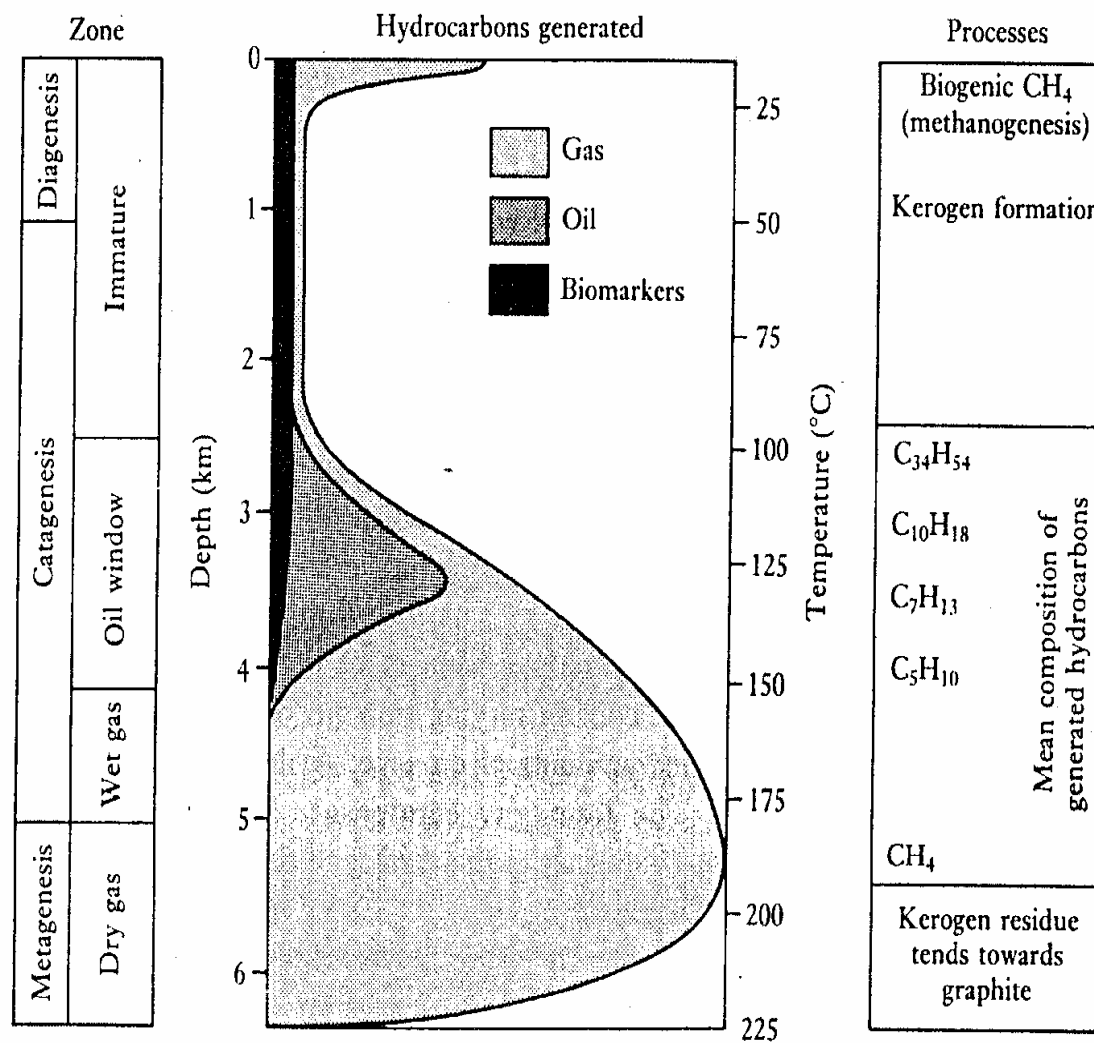


Figure 5.2 General scheme for hydrocarbon generation from a typical source rock. (After Tissot et al., 1974.) (N.B. The diagenesis/catagenesis boundary is shown at ca. 50°C, but if defined solely in terms of the onset of petroleum generation it could be considered to occur at ca. 100°C in this example.)



Fratura em rocha que possibilita o aprisionamento de óleo e gás (trapa)

COMPOSIÇÃO DO ÓLEO

Hidrocarbonetos (biomarcadores): 57% alifáticos e 29% aromáticos

Resinas e asfaltenos: 12%

Enxofre (incorporado em compostos tiofênicos): 2%

Porfirinas e fenóis (traços)

Caracterização dos combustíveis de acordo com a distribuição de carbonos

Petróleo: $C_1 - C_{60}$

Óleo lubrificante: $C_{20} - C_{45}$

Querosene: $C_8 - C_{18}$

Diesel: $C_8 - C_{26}$

Gasolina de aviação: $C_4 - C_{18}$

Gasolina: $C_4 - C_{12}$

Componentes do diesel e da gasolina podem ser obtidos por destilação do óleo ou craqueamento (térmico ou catalítico)

Alguns constituintes da gasolina

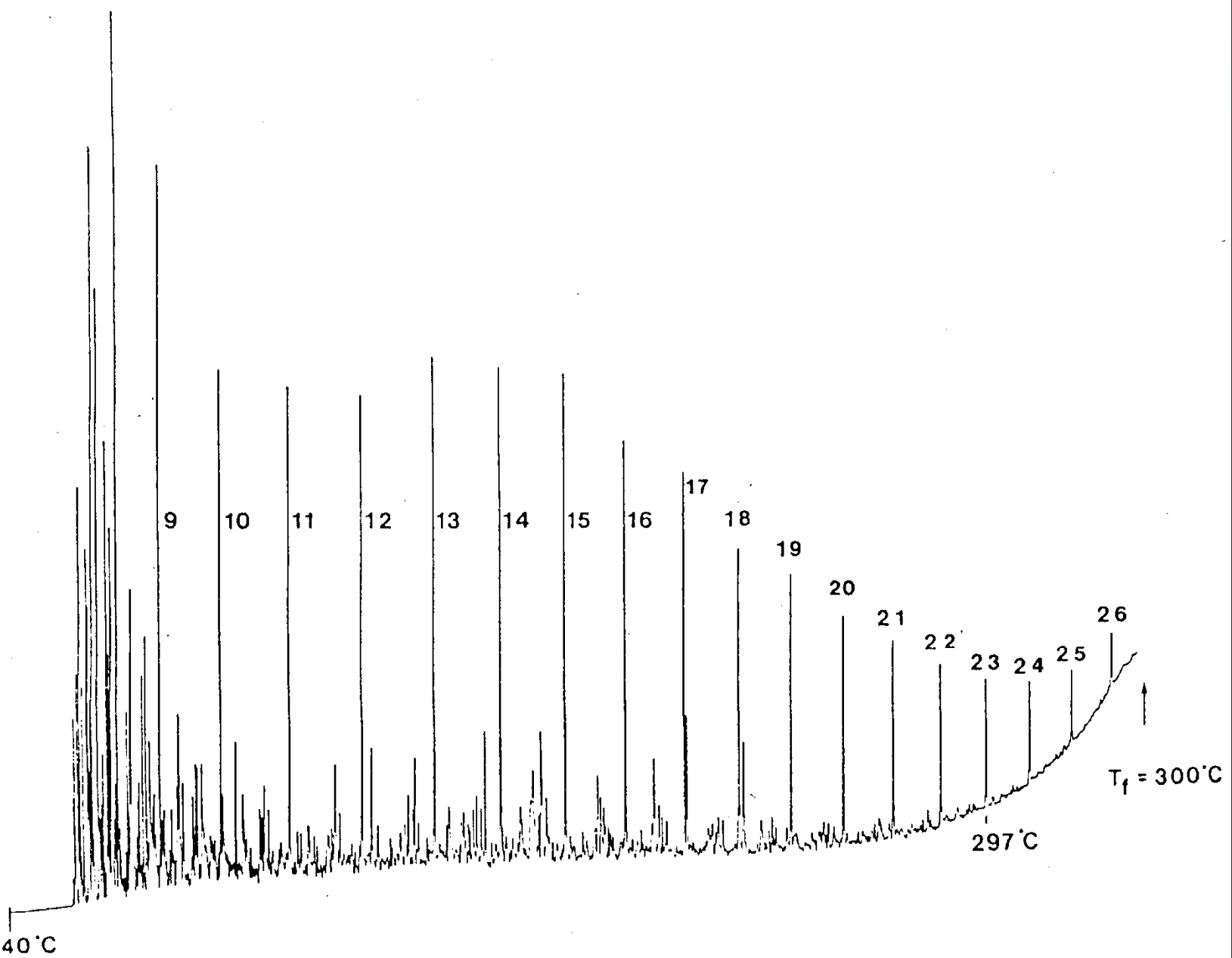
- BTEX
- Hidrocarbonetos lineares
- Hidrocarbonetos diaromáticos (naftaleno e derivados)

Adulteração da gasolina !!!



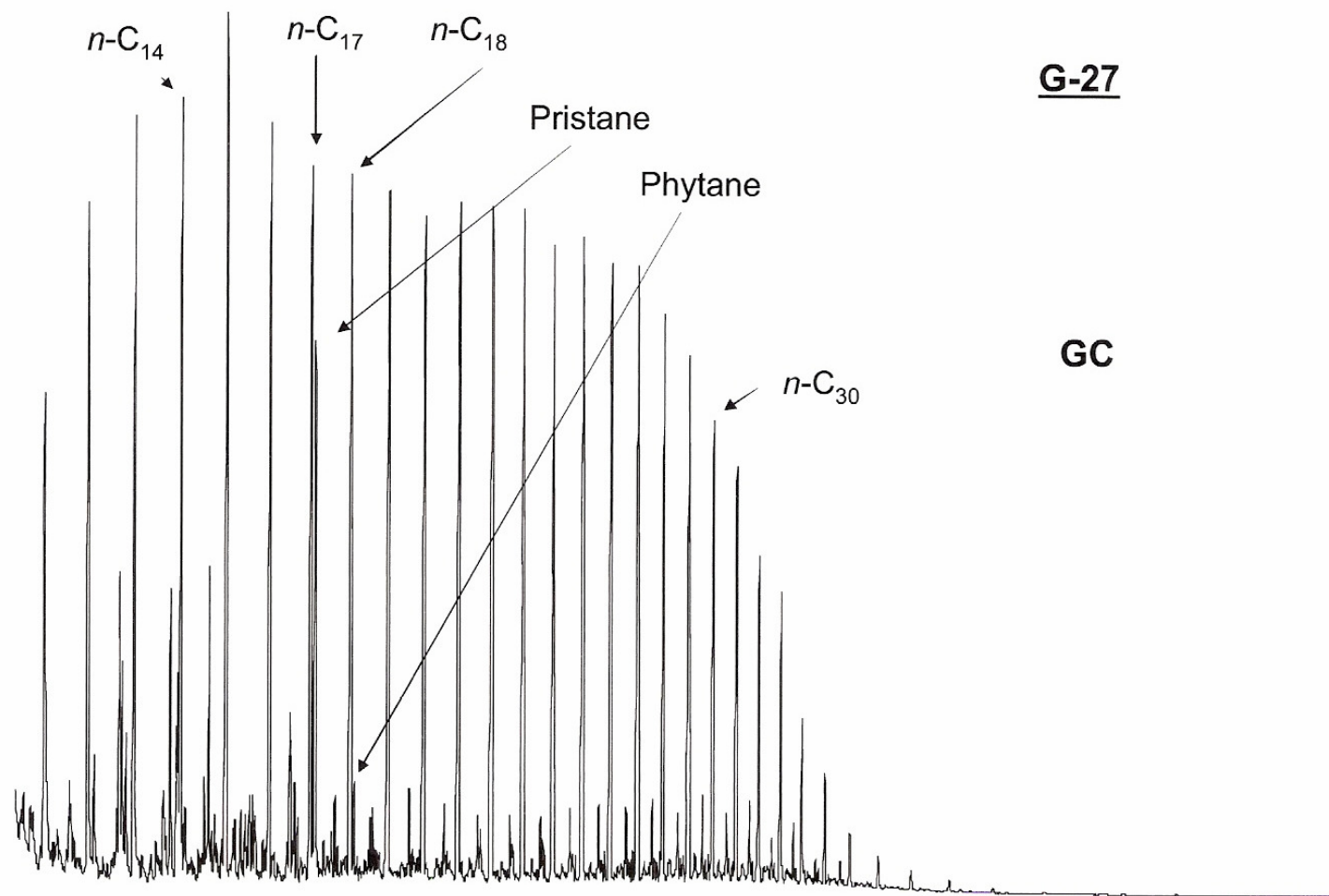
Alguns constituintes do diesel

- Alcanos entre C_8 - C_{30} (40%) (lineares e ramificados)
- Hidrocarbonetos naftênicos
- Hidrocarbonetos monoaromáticos (alquilbenzenos)
- Hidrocarbonetos diaromáticos (naftalenos)
- Hidrocarbonetos triaromáticos (fenantrenos e antracenos)
- Benzotiofenos e dibenzotiofenos
- Pirróis, piridinas e quinolinas



Cromatograma 5 – Análise de óleo diesel

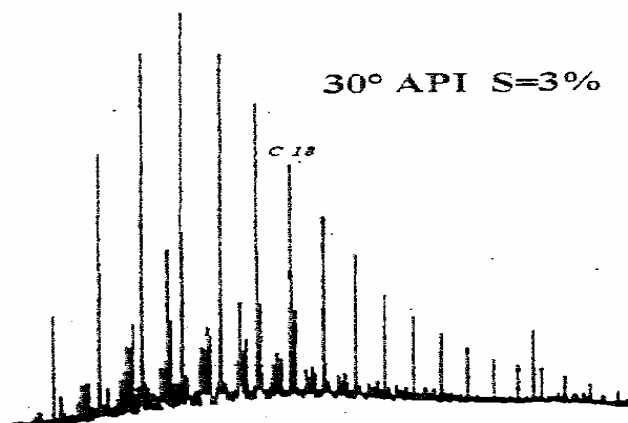
Cromatógrafo CG-500; CCSF CG-F1-95; DI 0,25 mm; 50 m; temperatura da
coluna Ti 40 °C; Tf 300 °C



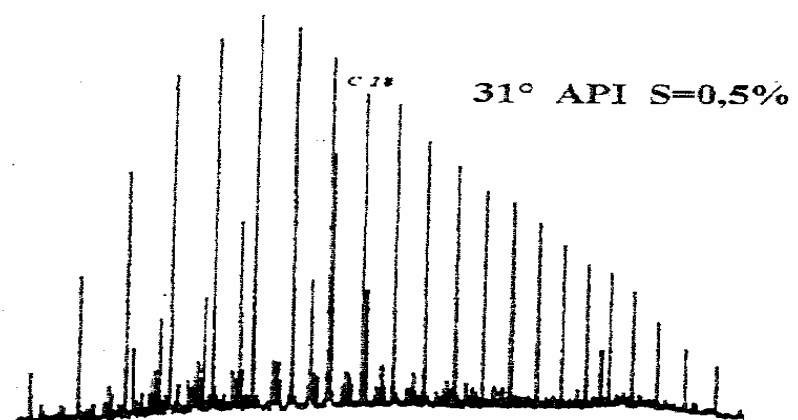
G-27

GC

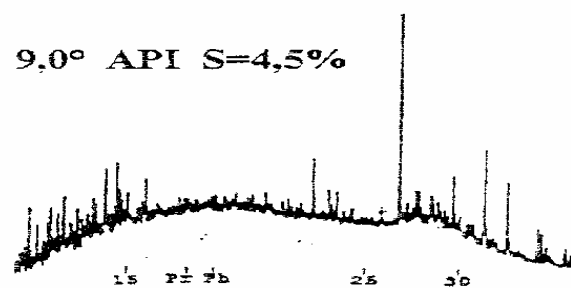
a)



b)



c)



d)

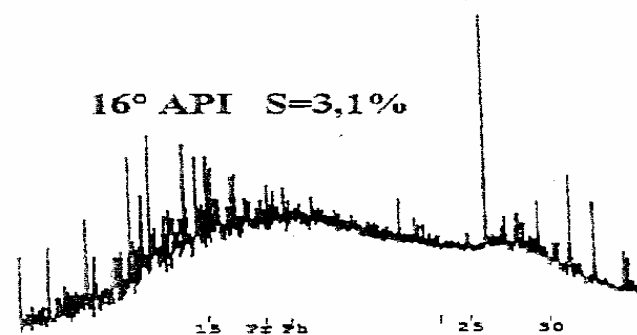
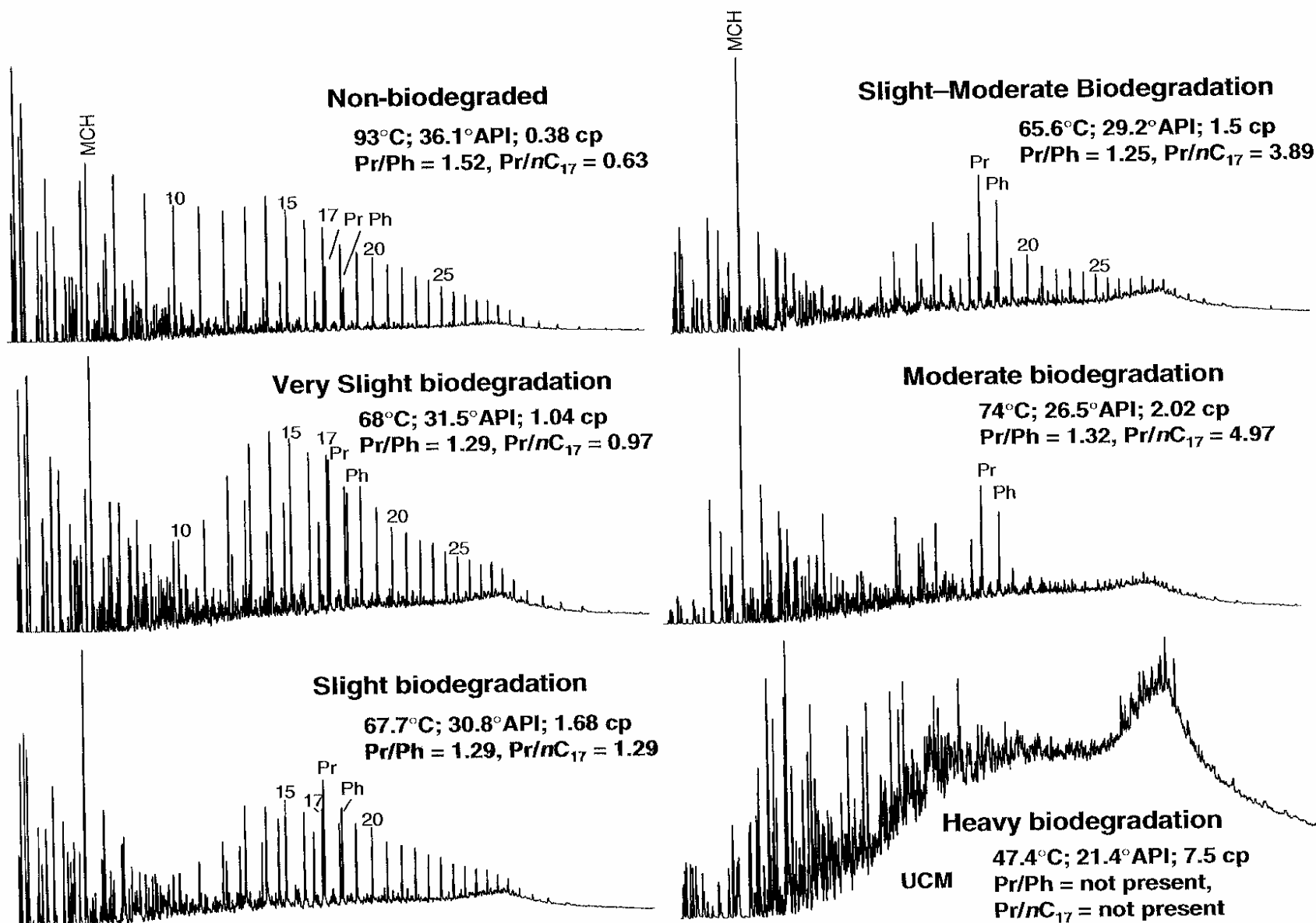


Fig.3: Chromatographic Profiles of oils from
a) Marbella Mar 2
c) Varadero Sur 107

b) Martín Mesa 7
d) Boca de Jaruco 4



Impactos no meio ambiente:

- Atmosfera
- Solo
- Sedimento
- Ambiente marinho
- Biota (peixes, moluscos e crustáceos)