



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**CARLA GRAZIELI AZEVEDO DA SILVA**

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DAS ROCHAS  
GERADORAS DE PETRÓLEO DAS FORMAÇÕES IRATI E PONTA  
GROSSA DA BACIA DO PARANÁ**

Dissertação apresentada como  
requisito parcial para a obtenção  
do grau de Mestre em Química

**Prof. Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo Ruaro Peralba**  
**Orientadora**

**Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos**  
**Co-orientador**

**Porto Alegre, dezembro de 2007**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DAS ROCHAS  
GERADORAS DE PETRÓLEO DAS FORMAÇÕES IRATI E PONTA GROSSA  
DA BACIA DO PARANÁ**

**CARLA GRAZIELI AZEVEDO DA SILVA**

**Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande  
do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química**

**Orientadora**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo Ruaro Peralba  
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**Co-Orientador**

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos  
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**Banca Examinadora**

Prof. Dr. Valter Stefani  
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição  
Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr<sup>a</sup>. Tânia Mara Pizzolatto  
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre, dezembro de 2007

*Não existe uma fórmula para o sucesso.  
Mas para o fracasso há uma infalível:  
tentar agradar todo mundo.*

*Herbert Bayard Swope*

Este trabalho foi desenvolvido com apoio dos projetos “O potencial de geração de petróleo da Bacia de Santos e da Bacia do Paraná, através da avaliação do nível de maturação e do tipo de matéria orgânica, sob a ótica da petrologia orgânica, reflectância da vitrinita e microscopia de fluorescência- projeto” – financiamento CNPq, coordenado pelo Mestre Márcio Luciano Kern e pelo projeto “Determinação de novos parâmetros de maturação para rochas geradoras de petróleo através da análise dos asfaltenos” – financiamento CTPetro e coordenado pelo Dr. Wolfgang Kalkreuth - Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, os quais temos colaboração e que prontamente aceitaram o desenvolvimento dessa dissertação em parceria com o Instituto de Química. Desta forma, nossos mais sinceros agradecimentos.

## AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho a minha querida mãe Elaine que sempre me motivou, confiou no meu potencial e me fez acreditar que sonhos poderiam se tornar realidade. Mãe, tu és o meu maior exemplo!

À professora Maria do Carmo Ruaro Peralba pela orientação, aprendizado, confiança depositada, e principalmente pelo exemplo de profissionalismo, luta e trabalho incansável.

Ao professor João Henrique Zimnoch dos Santos pelo “olho crítico”, idéias inovadoras e pelo jeito investigativo de fazer ciência.

À minha querida irmã, amiga e companheira Francine que com paciência, carinho e atenção conseguiu conviver com uma mestranda estressada.

Ao meu pai Carlos que primeiramente confiou, incentivou e acreditou que a Química poderia ser a minha profissão.

À minha amada vó Maria que foi a minha primeira professora de matemática e um exemplo de garra e determinação. Vó tá aqui mais título pra ti!

Aos professores Renato Halfen e Aloir Merlo por confiarem que uma técnica do setor de orgânica experimental poderia ser uma mestranda.

Às professoras Sônia Nachtigall e Griselda de Galland que sempre estiveram dispostas a permitir minha participação em Congressos que muito me auxiliaram na execução deste trabalho, bem como na minha inclusão na área de pesquisa do Instituto de Química.

Aos professores Günter Ebeling e Dennis Russowsky pela compreensão e paciência nos momentos atribulados de final de mestrado.

Ao amigo e colega Régis Konzen Heitling pela amizade e confiança depositada ao longo destes 10 anos de convivência profissional. Tu sempre foste o meu padrinho!

Aos colegas de setor experimental Régis Barlem, Viviane e Nara, que sempre “quebraram vários galhos” para que pudesse conciliar estudo e trabalho.

Ao meu querido e inesquecível colega de Continental Rudi, que sempre me fez sorrir, até nos momentos mais difíceis.

À minha amiga e colega Janaína Endres que sempre acreditou e me motivou a seguir em frente.

Aos meus colegas e amigos de química, Liliane, Patrícia, Lucinara, Tales, Sílvia, Sérgio, e Suzana que com palavras e atitudes me ajudaram nos momentos mais difíceis.

To my friends and colleagues, Júlio, Tati and Joyce that helped me to improve my english with amazing and very nice discussions and philosophical classes.

Às colegas do laboratório D-110, Simone, Anaí, Isar, Núbia, Márcia, Marleny e Aline pela amizade e auxílio para a realização deste trabalho.

Ao meu querido colega Josemar Stefens pela amizade e iniciação às boas práticas analíticas.

Em especial, agradeço aos pesquisadores Noélia Franco e Márcio Kern por ajudarem a transformar esta química numa geoquímica, sempre estando disponíveis para esclarecimentos de dúvidas e questionamentos.

À pesquisadora Patrycia Lugo e a professora Liliana López pelos esclarecimentos e colaboração na análise dos asfaltenos.

Ao CNPq e ao CTPetro pelo financiamento dos projetos deste trabalho.

Ao Fundo de Qualificação dos Servidores Técnico-Administrativos do Instituto de Química da UFRGS que financiou a minha participação em Congressos.

A todos que colaboraram de uma forma ou de outra para a realização deste trabalho.

## TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO

### Trabalhos publicados em anais de eventos

1. Kern, M., Machado, G., Mexias, A., Peralba, M.C., Azevedo C., Kalkreuth, W. **The Geochemistry and Petrology of Source Rocks from the Paraná Basin, Brazil.** Apresentado no 23<sup>rd</sup> Annual Meeting of the Society for Organic Petrology, 2006. Beijing, China.

2. Kern, M., Peralba, M.C., Azevedo, C., Barrinuevo, S., Franco, N., Kalkreuth, W. **Evaluation of Maturation Levels of Black Shales of The Irati and Ponta Grossa Formations by Geochemical and Petrographical Parameters and Analysis of the Asphaltenic Fraction.** Apresentado no 10<sup>th</sup> Latin American Congress on Organic Geochemistry, 2006. Salvador, Brasil.

3. Silva, C.G.A.; Peralba M.C.R.; Kern, M. e Kalkreuth, W. **Caracterização Geoquímica de Rochas Geradoras de Petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná, Brasil e suas Implicações para Geração de Hidrocarbonetos.** Apresentado no II Congreso Iberoamericano y IV Congreso Argentino de Química Analítica, 2007. Buenos Aires, Argentina.



# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 MOTIVAÇÃO.....	1
<b>SISTEMAS PETROLÍFEROS</b> .....	2
1.2.1 Sistemas Petrolíferos.....	2
1.2.1.1 Sistemas Petrolíferos da Bacia do Paraná.....	4
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	6
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	7
3.1 GEOQUÍMICA ORGÂNICA.....	7
3.2 ROCHAS GERADORAS.....	8
3.3 PROCESSO DE GERAÇÃO DE PETRÓLEO.....	8
3.4 TÉCNICAS EMPREGADAS NA CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE ROCHAS GERADORAS.....	11
3.4.1 Carbono Orgânico Total.....	11
3.4.2 Pirólise Rock-Eval.....	12
3.4.3 Biomarcadores.....	15
3.4.3.1 Hidrocarbonetos Acíclicos.....	18
3.4.3.1.1 <i>n</i> -alcanos.....	18
3.4.3.1.2 Isoprenóides.....	20
3.4.3.2 Hidrocarbonetos Cíclicos.....	21
3.4.3.2.1 Terpanos Pentacíclicos (Hopanos).....	21
3.4.3.2.2 Terpanos Tricíclicos.....	24
3.4.3.2.3 Esteranos.....	25
3.4.3.2.4 Diasteranos.....	28
3.4.4 Listagem das Principais Razões Utilizadas na Determinação dos Parâmetros Geoquímicos Moleculares.....	30
3.4.5 Caracterização da Fração Asphaltênica.....	32

3.4.5.1 Espectrometria de massas por tempo de vôo com desorção a laser e ionização assistida por matriz (MALDI-TOF-MS).....	34
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>37</b>
4.1 ÁREA DE ESTUDO.....	37
4.2 AMOSTRAGEM.....	38
4.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.3.1 Limpeza dos Materiais.....	43
4.3.2 Purificações, Tratamento de Reagentes e Padrões Analíticos.....	43
4.4 PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	44
4.4.1 Determinação do Carbono Orgânico Total.....	46
4.4.2 Pirólise Rock-Eval.....	46
4.4.3 Extração do Betume.....	47
4.4.3.1 Secagem, Moagem e Extração com Aparelhagem Tipo Soxhlet.....	47
4.4.3.2 Remoção do Enxofre Elementar.....	47
4.4.3.3 Cromatografia Líquida Preparativa à Pressão Atmosférica.....	48
4.4.4 Precipitação dos Asfaltenos.....	48
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES ORGÂNICAS.....	49
4.5.1 Caracterização por Cromatografia Gasosa com Detector Seletivo de Massas (CG/DSM).....	49
4.5.1.1 Análise Cromatográfica da Fração Saturada.....	49
4.5.2 Caracterização dos Asfaltenos.....	50
4.5.2.1 Caracterização dos Asfaltenos por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	50
4.5.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	50
4.5.2.3 MALDI-TOF-MS.....	51
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>52</b>
5.1 CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	52
5.2 PIRÓLISE ROCK-EVAL.....	58
5.2.1 Avaliação da Matéria Orgânica.....	60

5.2.2 Avaliação do Potencial de Geração.....	63
5.2.3 Evolução Térmica.....	65
5.3 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA.....	67
5.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTOMETRIA DE MASSAS (CG/EM) PARA ANÁLISE DE BIOMARCADORES.....	71
5.4.1 <i>n</i> -alcanos e isoprenóides.....	72
5.4.2 Isoprenóides (Pristano e Fitano).....	77
5.4.3 Hidrocarbonetos Cíclicos.....	79
5.4.3.1 Terpanos Pentacíclicos (Hopanos).....	79
5.4.3.2 Esteranos.....	82
5.5 INTEGRAÇÃO DOS PARÂMETROS ESTUDADOS.....	89
5.6 FRAÇÃO ASFALTÊNICA.....	93
5.6.1 Espectroscopia molecular na região do Infravermelho (IV).....	93
5.6.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C.....	96
5.6.3 Espectrometria de massas por tempo de voo com desorção a laser e ionização assistida por matriz (MALDI-TOF-MS).....	99
5.6.3.1 Seleção da matriz.....	99
5.6.3.2 Determinação da razão massa/carga (m/z) de máxima abundância..	101
6. CONCLUSÕES.....	103
7. TRABALHOS FUTUROS.....	106
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107
9. ANEXOS.....	114

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1. Reservas (%) de folhelhos betuminosos no mundo (A) (após a *World Energy Conference*, 1980) e Reservas (%) de folhelhos betuminosos no Brasil (B).....1
- Figura 2. Organograma de um sistema acumulador de petróleo. Os elementos ligados aos subsistemas de alimentação e de armazenamento correspondem ao conjunto de evidências geológicas indicadoras dos processos formadores de acumulações de petróleo .....3
- Figura 3. Ciclo de análise e exemplo de registro obtido como resultado da Pirólise Rock-Eval .....13
- Figura 4. Transformação diagenética do colesterol (precursor) para o marcador biológico colestano (esterano) .....16
- Figura 5. Exemplo de diagrama ternário mostrando o perfil de maturação de extratos (betumes) ou óleos em função dos percentuais (%) das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e de compostos altamente polares (NSO).....17
- Figura 6. Estrutura molecular do *n*-alcano C<sub>14</sub>H<sub>30</sub> e o seu respectivo íon característico (m/z=85).....18
- Figura 7. Perfil de distribuição dos homólogos *n*-alcanos e o tipo de matéria orgânica relacionada .....19
- Figura 8. Estruturas moleculares do fitol (a) e dos isoprenóides pristano (b) e fitano (c).....20
- Figura 9. Origem dos hopanos derivados do bacteriohopanotetrol. (1) Encontrado em membranas lipídicas de organismos procariontes. A configuração biológica [17β(H),

21 $\beta$ (H), 22R] o bacteriohopanotetrol e seu produto saturado (2) são instáveis na catagênese e submetem-se à isomerização para as configurações geológicas (3, 4 e 5). A configuração 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H) é denominada de moretano (3) e todos os outros são denominados hopanos (2, 4 e 5).....	22
Figura 10. Estrutura do gamacerano (biomarcador de ambientes hipersalinos).....	23
Figura 11. Estruturas do 18 $\alpha$ (H)-22,29,30 Trisnorneohopano (Ts) e do 17 $\alpha$ (H)-22,29,30 Trisnorhopano (Tm).....	24
Figura 12. Estrutura genérica dos triterpanos tricíclicos, onde a letra R corresponde a um radical alquila.....	25
Figura 13. Estrutura química dos esteranos e seu sistema de numeração, íon de fragmentação característica de m/z= 217 e origem dos esteranos em petróleos derivados do esterol. (1). Em relação à estereoquímica, os círculos abertos indicam posição ( $\alpha$ ) e fechados indicam posição ( $\beta$ ) do hidrogênio. A configuração biológica [14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H), 20R] é indicativa do precursor esterol e seu produto saturado (2). Esterano gerado pela ação de enzimas em organismos vivos, sendo instável durante a catagênese e isomerizando para configurações geológicas (3, 4 e 5), as quais são produtos diagenéticos.....	26
Figura 14. Diagrama ternário ilustrativo representando a interpretação dos paleoambientes em função da distribuição dos esteranos regulares (C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub> ).....	27
Figura 15. Estrutura dos esteranos rearranjados ou diasteranos (identificados pelo íon de fragmentação característica de m/z= 217).....	28
Figura 16. Representação da estrutura química de um asfalteno.....	33

Figura 17. Estruturas dos principais tipos de matrizes utilizadas na técnica de MALDI .....	34
Figura 18. Representação esquemática do processo de ionização da técnica de MALDI .....	36
Figura 19. Espectro de MALDI-TOF da Fração asfáltica de um Óleo Árabe .....	36
Figura 20. Localização geográfica da Bacia do Paraná no Continente Sul-Americano....	37
Figura 21. Mapa de localização de todos os pontos amostrados da Bacia do Paraná, e dos pontos de coleta das amostras selecionadas para análise neste trabalho.....	39
Figura 22. Fluxograma representando o processo de preparação das amostras de rochas da Bacia do Paraná.....	45
Figura 23. Distribuição dos valores de Carbono Orgânico Total (COT, %) para as amostras coletadas da Formação Irati.....	57
Figura 24. Distribuição dos valores de Carbono Orgânico Total (COT, %) para as amostras coletadas da Formação Ponta Grossa.....	58
Figura 25. Diagrama do tipo Van Krevelen para as amostras das Formações Irati e Ponta Grossa analisadas.....	62
Figura 26. Gráfico mostrando a relação entre os teores de carbono orgânico total (COT) e os valores índice de Hidrogênio (IH) para as amostras das Formações Irati e Ponta Grossa.....	63
Figura 27. Gráfico mostrando a relação entre os teores de carbono orgânico total (COT) os valores de potencial gerador ( $S_2$ ) medidos para as amostras das Formações Irati e Ponta Grossa analisadas.....	65

Figura 28. Gráfico mostrando a relação entre os teores de carbono orgânico total (COT) e os valores de potencial gerador (S2) para as amostras de rocha da Formação Irati e Ponta Grossa analisadas.....	66
Figura 29. Diagrama ternário das frações alifática, aromática e compostos polares (NSO) das amostras das Formações Irati e Ponta Grossa. Este digrama foi construído utilizando-se o software Min Pet versão 2.02.....	71
Figura 30. Cromatograma da amostra 04-074 analisada por CG/EM dos folhelhos da Formação Ponta Grossa.....	73
Figura 31. Espectro de massas do n-alcano C <sub>21</sub> da amostra 04-074 analisada por CG/EM dos folhelhos da Formação Ponta Grossa e o seu respectivo íon molecular (m/z =296)...	73
Figura 32. Espectro de massas dos compostos pristano (A) e fitano (B) determinados através da CG/EM da amostra 04-056 dos folhelhos da Formação Ponta Grossa.....	74
Figura 33. Cromatogramas exemplificando os dois tipos de perfis de distribuição de n-alcenos. (A): amostra 05-077 apresenta o perfil distribuição de n-alcenos típico de amostras com matéria orgânica derivada de fontes transicionais. (B): amostra 04-074 apresenta perfil de distribuição de n-alcenos típico de amostras com matéria orgânica derivada de fontes marinhas.....	75
Figura 34. Diagrama binário relacionando as razões Pr/n-C <sub>17</sub> e Fit/n-C <sub>18</sub> para as amostras de rochas geradoras analisadas. Este diagrama foi construído utilizando-se o software Min Pet versão 2.02.....	78
Figura 35. Cromatograma de massas m/z 191 da amostras 04-049, mostrando os hopanos identificados por CG-EM.....	79

Figura 36. Cromatograma de massas $m/z$ 217 da amostras 04-049, mostrando os esteranos e diasteranos identificados por CG-EM. A legenda de identificação dos compostos está listada na Tabela XIV.....	83
Figura 37. Correlação dos parâmetros de maturação térmica ( $\alpha\alpha / (\alpha\alpha + \beta\beta)$ ) $C_{29}$ ( $m/z$ 217) e ( $S/(S+R)$ ) $C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha$ ( $m/z$ 217), baseados na isomerização de centros assimétricos do $C_{29}$ esterano para as amostras analisadas.....	87
Figura 38. Correlação dos parâmetros de maturação térmica ( $S/(S+R)$ ) $C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha$ esterano ( $m/z$ 217) e ( $S/(S+R)$ ) $C_{32}$ $\alpha\beta$ hopano ( $m/z$ 191), baseados na isomerização de centros assimétricos para as amostras analisadas.....	88
Figura 39. Diagrama Ternário relacionando os percentuais (%) dos esteranos regulares $C_{27}$ - $C_{28}$ - $C_{29}$ com o tipo de aporte de matéria orgânica do paleoambiente deposicional. Este diagrama foi construído utilizando-se o software Min Pet versão 2.02.....	89
Figura 40. Espectro de IV da fração asfáltica para a amostra 04-049 (A) e 04-055 (B).....	94
Figura 41. Espectro de RMN de $^1H$ da fração asfáltica para a amostra 04-049.....	96
Figura 42. Espectro de RMN de $^{13}C$ da fração asfáltica para a amostra 04-049.....	97
Figura 43. Espectro de MALDI-TOF-MS da fração asfáltica da amostra 06-003 sem a utilização de matriz (A) e utilizando como matriz o ácido sinápico (B), ácido 2,5 dihidróxibenzóico(C) e o $\alpha$ -ciano-4-hidroxicinâmico (D).....	100





## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Relação dos percentuais de betume e a classificação em relação à quantidade de matéria orgânica presente em rochas geradoras.....	8
Tabela II. Classificação do potencial petrolífero de rochas geradoras em função do COT (%).....	12
Tabela III. Principais biomarcadores estudados em geoquímica orgânica e suas informações.....	29
Tabela IV. Amostras de folhelhos selecionadas para análise de biomarcadores.....	40
Tabela V. Resultados obtidos para análise de COT, pirólise Rock-Eval e parâmetros petrográficos das amostras das Formações Irati e Ponta Grossa.....	54
Tabela VI. Amostras de folhelhos selecionadas para análise de cromatografia líquida em coluna e biomarcadores.....	68
Tabela VII. Percentuais de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NSO e razão de hidrocarbonetos saturados/aromáticos dos extratos de rocha obtidos através da cromatografia líquida em coluna.....	69
Tabela VIII. Alcanos lineares e isoprenóides identificados no cromatograma de massas $m/z$ 85 da fração de hidrocarbonetos saturados dos extratos de rocha das amostras analisadas.....	72
Tabela IX. Perfil de distribuição dos $n$ -alcanos em duas faixas de composição ( $C_{12}$ até $C_{17}$ e $C_{25}$ até $C_{33}$ ) para as amostras de rochas geradoras analisadas e origem da matéria orgânica presente nos sedimentos.....	76

Tabela X. Principais razões de biomarcadores da família dos hidrocarbonetos alifáticos, determinados nas amostras em estudo.....	77
Tabela XI. Compostos identificados no cromatograma de massas $m/z$ 191 para as amostras analisadas. O tempo de retenção é baseado na amostra de óleo Iraniano com exceção dos analitos em configuração $\beta\alpha$ , onde o padrão utilizado foi uma amostra de carvão imatura.....	80
Tabela XII. Determinação das principais razões de biomarcadores da família dos hidrocarbonetos cíclicos (terpanos), para a caracterização geoquímica das amostras em estudo.....	81
Tabela XIII. Compostos identificados no cromatograma de massas $m/z$ 217 para as amostras analisadas. O tempo de retenção é baseado na amostra de óleo iraniano.....	84
Tabela XIV. Determinação das principais razões de biomarcadores da família dos hidrocarbonetos cíclicos (esteranos), para as amostras em estudo.....	86
Tabela XV. Resultados obtidos para análise de COT, pirólise Rock-Eval e parâmetros petrográficos das amostras das Formações Irati e Ponta Grossa para as amostras seleccionadas para análise de biomarcadores.....	90
Tabela XVI. Determinação das principais razões de biomarcadores determinados para as amostras em estudo.....	91
Tabela XVII. Descrição das amostras de betume e óleo expulso provenientes dos experimentos de hidropirólise caracterizadas por IV.....	93
Tabela XVIII. Atribuições das bandas detectadas por IV para amostra 04-049.....	95

Tabela XIX. Regiões de assinalamento para amostra 04-055.....	95
Tabela XX. Assinalamento dos deslocamentos químicos, em relação ao Tetrametilsilano (TMS), para os espectros de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ da amostra 04-049.....	97
Tabela XXI. Percentuais de hidrogênio alifático (% de H alif.) e hidrogênio aromático (% de H arom.) para as amostras estudadas.....	98
Tabela XXII. Máxima abundância (m/z) determinada para as amostras de betume e óleo expulso (experimentos de hidropirólise) e betume dos folhelhos da Formação Irati para as amostras analisadas por LDI-TOF-MS.....	102

## LISTA DE ABREVIATURAS

- SIX: Industrialização do xisto brasileira
- GLP: Gás liquefeito de petróleo
- COT: Carbono orgânico total
- S1: Quantidade de hidrocarbonetos livres
- S2: Quantidade de hidrocarbonetos gerados
- Tmax: Temperatura máxima de pirólise
- IH: Índice de hidrogênio
- IO: Índice de oxigênio
- Ton: toneladas
- Ma: Milhões de anos
- HC/Ton: Hidrocarbonetos/tonelada
- MO: Matéria orgânica
- FID: Detector de ionização em chama
- IP: Índice de produção
- NSO: Compostos polares ricos em nitrogênio, enxofre e oxigênio
- IPC: Índice preferencial de carbono
- Eh: Potencial redox
- Ts: 18 $\alpha$ (H)-trisorneohopano
- Tm: 17 $\alpha$ (H)-trisnorhopano
- m/z: razão massa/carga
- u.m.a.: Unidade de massa atômica
- MALDI-TOF-MS: Espectrometria de massas por tempo de voo com desorção a laser e ionização assistida por matriz
- LDI-TOF-MS: Espectrometria de massas por tempo de voo com desorção a laser
- DHB: ácido 2,5 dihidróxibenzóico
- CNCA: ácido  $\alpha$ -ciano-4-hidroxicinâmico
- TOF: Tempo de voo
- MS: Espectrometria de massas
- NE: Nordeste
- SO: Sudoeste
- DNPM: Departamento Nacional de Produção Mineral

CG/DSM: Cromatografia gasosa com detector seletivo de massas  
GEGEO-Petrobrás: Centro de Excelência em Geoquímica da Petrobrás  
RMN: Espectroscopia de ressonância magnética nuclear  
IV: Espectroscopia molecular na região do infravermelho  
LQAA: Laboratório de Química Analítica e Ambiental  
ICT/UV: Instituto de Ciências da Terra da Universidade Central da Venezuela  
Splitless: Sem divisão de fluxo  
Full Scan: Varredura completa de íons  
SIM: Monitoramento de íons  
TMS: Tetrametilsilano  
RI: Resíduo insolúvel  
ppm: partes por milhão  
SAT: Hidrocarbonetos saturados  
ARO: Hidrocarbonetos aromáticos  
NSO: Compostos polares ricos em nitrogênio, enxofre e oxigênio  
Pr: Pristano  
Fit: Fitano  
H alif: Hidrogênio alifático  
H arom: Hidrogênio aromático  
C alifático: Carbono alifático  
C aromático: Carbono aromático

## RESUMO

A Bacia do Paraná contempla duas principais seqüências de rochas potencialmente geradoras, Formação Irati e Ponta Grossa. O presente trabalho teve como objetivo caracterizar rochas potencialmente geradoras das Formações Irati e Ponta Grossa em função dos parâmetros geoquímicos orgânicos. Um total de 87 amostras coletadas em afloramentos, cavas de mineração e testemunhos de sondagem foram submetidas a análises de teor de carbono orgânico (COT), pirólise Rock-Eval e determinação de biomarcadores. Para a Formação Irati, os dados de COT e pirólise, revelaram altos teores orgânicos e bons potenciais geradores. Nos pontos de coleta onde há influência térmica de intrusões ígneas, as amostras mostram baixos valores de COT e baixo potencial gerador. Já a Formação Ponta Grossa apresentou mais baixa riqueza orgânica e baixo potencial gerador. A análise de biomarcadores, para investigação do paleoambiente deposicional, realizada para 13 amostras, sugere que, ambas as Formações apresentam características de ambientes oxidantes, com matéria orgânica, predominantemente transicional. Os parâmetros moleculares de maturação revelaram baixo grau de evolução térmica para a maioria das amostras analisadas para a Formação Irati e mais alto grau de evolução térmica para as amostras da Formação Ponta Grossa. A fração asphaltênica foi caracterizada empregando-se RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , IV e MALDI-TOF-MS.

## ABSTRACT

Irati e Ponta Grossa Formations are considered the most important potential hydrocarbons source rock of the Paraná Basin. The aim of this study is to characterize the potential source rocks of the Irati and Ponta Grossa Formation based on organic geochemical parameters. A set of 87 samples of oil shale were collected from different outcrops, pits and boreholes. The samples were submitted to total organic carbon (COT), Rock-Eval pyrolysis, and biomarkers characterization. The COT and Rock Eval results revealed high organic contents and generation potential to immature rocks from Irati Formation and low organic content and generation potential for mature rocks from Ponta Grossa Formation. The lowest values of COT and generation potential due to the thermal influence from igneous intrusions. The results of biomarker analysis of 13 samples suggested that both Irati and Ponta Grossa Formation were deposited under oxide depositional environment with organic matter derived by transitional sources. Maturation parameters compounds confirm the low degree of thermal evolution for the Irati Formation and high thermal evolution for the Ponta Grossa Formation especially in the intervals affected by igneous intrusions. The asphaltenic fraction was characterized by NMR of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ , IV and MALDI-TOF-MS.



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 MOTIVAÇÃO

Os Folhelhos da Bacia do Paraná, mais especificamente da Formação Irati, constituem a maior reserva de folhelhos betuminosos do Brasil, sendo também considerada uma das maiores reservas do mundo, onde ocupa a terceira posição em ocorrência (Figura 1). A Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto Brasileira (SIX) pertence à Petrobrás e está localizada no município de São Mateus do Sul, no Paraná. Foi por meio desta unidade que o país desenvolveu tecnologia auto-sustentável para o processamento de folhelhos betuminosos, sendo considerado um dos sistemas mais viáveis economicamente do mundo, com menor custo em relação ao óleo extraído. Em 2003, o faturamento dessa unidade foi de R\$ 130 milhões <sup>1</sup>, sendo que a produção diária da Unidade, a partir de 7.800 toneladas de xisto, é cerca de 480 toneladas de óleo combustível, 90 toneladas de nafta industrial, 120 toneladas de gás combustível, 45 toneladas de gás liquefeito de petróleo (GLP) e 75 toneladas de enxofre <sup>1</sup>.

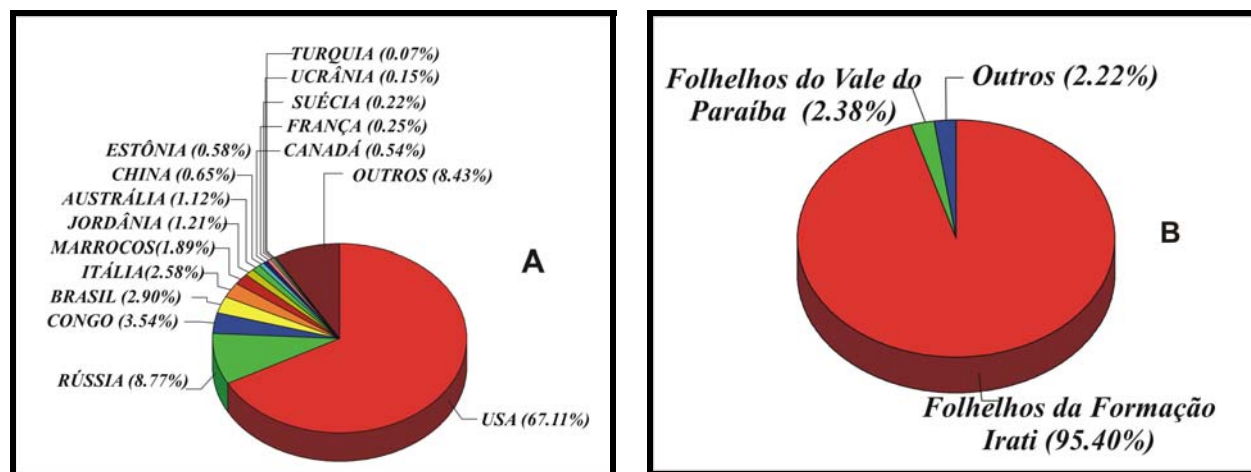


Figura 1. Reservas (%) de folhelhos betuminosos no mundo (A) (após a *World Energy Conference*, 1980) e Reservas (%) de folhelhos betuminosos no Brasil (B) <sup>2</sup>.

Desta forma, estudos que investigam as regiões onde as rochas geradoras se apresentam com características mais favoráveis à exploração para extração de óleo e derivados, através de processos de hidropirolização, são de extrema importância para a

indústria do petróleo, uma vez que, no futuro, com a sua escassez, tecnologias alternativas de exploração e produção serão cada vez mais utilizadas.

Vários trabalhos científicos vêm sendo realizados com o objetivo de caracterizar a Bacia do Paraná, utilizando parâmetros geoquímicos e/ou petrográficos para entender e explicar os processos de geração e migração de petróleo deste grande sistema deposicional. No entanto, apesar dos vários trabalhos realizados <sup>3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12</sup>, nenhum ainda tinha contemplado uma área de amostragem tão extensa e com tantos pontos amostrados, compreendendo inclusive, locais da Formação Ponta Grossa (na região centro-oeste do País) que ainda não tinham sido amostrados e caracterizados por meio da análise dos biomarcadores.

Assim, a caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras da Bacia do Paraná é de extrema importância, pois permitirá avaliar o potencial energético dessa extensa região, bem como contribuir para uma melhor definição do paleoambiente deposicional deste grande sistema.

A caracterização da fração asphaltênica das rochas geradoras da Bacia do Paraná, pode ser considerado como um tópico inovador, pois até o momento nenhum trabalho científico havia sido realizado com amostras de bacias brasileiras.

## **1.2. SISTEMAS PETROLÍFEROS**

### **1.2.1 Sistemas Petrolíferos**

Um sistema petrolífero ou sistema acumulador de petróleo (Figura 2) pode ser definido como um sistema natural que abrange um gerador ativo e o petróleo a este relacionado, incluindo todos os elementos essenciais e os processos necessários para formação de acumulações <sup>14</sup>.

São elementos essenciais: rocha geradora de petróleo, rocha reservatório, rocha selante, rochas de sobrecarga e trapa. Os processos compreendem: formação da trapa e geração, migração, acumulação e preservação do petróleo.

Para a existência de um sistema petrolífero é fundamental a ocorrência dos elementos e processos essenciais de forma adequada no tempo e no espaço <sup>11</sup>.

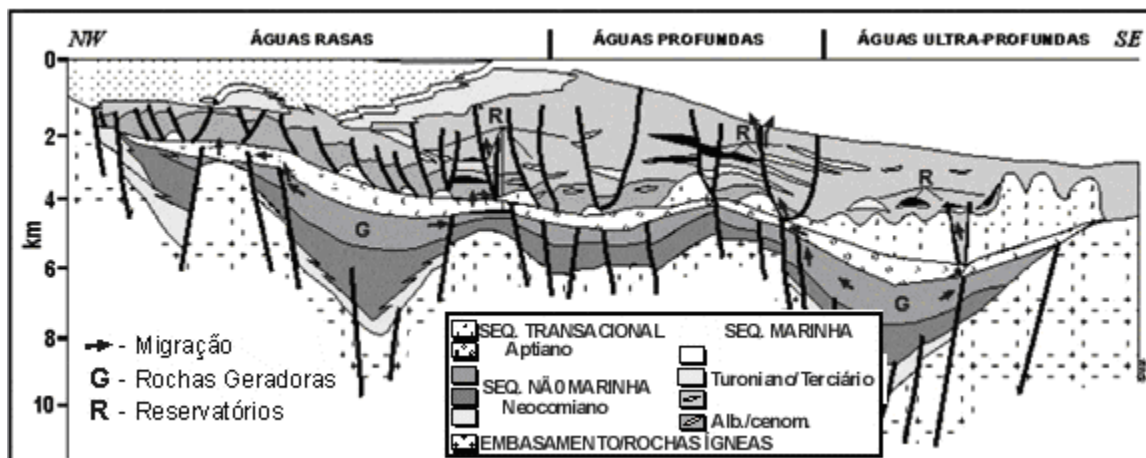


Figura 2. Representação do sistema petrolífero ativo na Bacia de Campos, responsável pelas maiores acumulações de petróleo já descobertas no Brasil <sup>15</sup>.

Uma rocha geradora deve possuir matéria orgânica em quantidade e qualidade adequada, bem como ter sido submetida ao estágio de evolução térmica necessária para a degradação do querogênio. Rochas geradoras são normalmente constituídas de material detrítico de granulometria muito fina (fração argila), tais como folhelhos (0,0625 – 0,025 mm) ou calcilutitos, representantes de antigos ambientes sedimentares de baixa energia e que experimentaram, por motivos diversos, explosões de vida microscópica <sup>15</sup>.

Os valores mínimos de carbono orgânico total (COT) admitidos para que uma rocha seja considerada como potencialmente geradora são de aproximadamente 0,5 a 1,0% . O tipo de petróleo gerado depende fundamentalmente do tipo de matéria orgânica preservada nesta rocha e do estágio de evolução térmica. Matérias orgânicas derivadas de vegetais superiores tendem a gerar gás, enquanto o material derivado de zooplâncton e fitoplâncton, marinho ou lacustre, tende a gerar óleo <sup>16</sup>.

O petróleo é acumulado nas chamadas rochas reservatório. Essas rochas possuem porosidade e permeabilidade (efetivas) que permite a produção do petróleo (óleo e gás) até a superfície, sendo retido em rochas denominadas selantes, que são rochas de baixa permeabilidade associada com alta pressão capilar, de modo a impedir o escape do petróleo.

As rochas selantes e as rochas reservatório quando associadas adequadamente (estrutural ou estratigraficamente) formam a trapa. Essa configuração geológica (arranjo espacial) possibilita a acumulação de petróleo. Para que seja possível a formação de uma jazida petrolífera, é fundamental que a formação da trapa seja contemporânea ou anteceda os processos de geração e migração de petróleo <sup>15</sup>.

O processo de geração de petróleo ocorre através de uma série de reações termoquímicas, que dependem da maturação térmica (função da temperatura e tempo geológico) que transformam o querogênio (fração orgânica das rochas geradoras insolúvel em solventes orgânicos) em óleo ou gás. O petróleo gerado nessas rochas é expulso da rocha geradora (processo de migração primária), e se desloca através do meio poroso até as trapas (processo de migração secundária) <sup>16</sup>.

### **1.2.1.1 Sistemas Petrolíferos da Bacia do Paraná**

Os dois principais sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná são Ponta Grossa-Itararé e Irati-Rio Bonito/Pirambóia. Nestes sistemas estão incluídos mecanismos de maturação da matéria orgânica, migração de fluidos e trapeamento influenciados pela intrusão dos corpos ígneos (diques e soleiras) do período Jurássico-Cretáceo <sup>11</sup>.

Estudos geológicos e geoquímicos realizados ao longo das últimas décadas levaram à identificação de dois intervalos como os principais geradores de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná: os folhelhos da Formação Ponta Grossa (período Devoniano), e os folhelhos da Formação Irati (período Permiano) <sup>17,18</sup>.

A Formação Ponta Grossa é constituída por folhelhos, folhelhos siltosos e siltitos localmente carbonosos, fossilíferos e micáceos com intercalações de arenitos cinza claros <sup>20</sup>. A caracterização geoquímica revelou que o teor de carbono orgânico varia de 1 a 3%, com média de 0,5%, com predominância de matéria orgânica de origem marinha e/ou mista na porção oeste da bacia, e de origem continental na parte leste <sup>3,5</sup>. Os folhelhos desta formação apresentam potencial conhecido para gás e condensado e níveis supermaturos em grande parte da Bacia. O valor do potencial gerador de hidrocarbonetos (S<sub>2</sub>), alcança um máximo de 6,6 mg/g de rocha, e baixos valores determinados para o Índice de hidrogênio (IH) decorrentes do elevado nível de evolução térmica, que foi

confirmado através do uso de reflectância de vitrinitas e técnicas de alteração térmica (geotermômetros) <sup>5</sup>.

A Formação Irati apresenta folhelhos muito ricos em matéria orgânica amorfa, propiciando o fenômeno de geração de hidrocarbonetos líquidos. Estudos geoquímicos revelam que o teor de carbono orgânico total nesta formação varia de 0,1 a 23%, com média de cerca de 2%. O potencial de geração de hidrocarbonetos (S<sub>2</sub>) alcança valores de 100 – 200 mg HC/g de rocha. Análises de petrografia orgânica e índices de hidrogênio revelam dominância de matéria orgânica do tipo I, algáica <sup>5</sup>. A Formação Irati apresenta de modo geral, baixo grau de evolução térmica, com exceção do depocentro da bacia, onde pode ter alcançado o início da janela de geração, e das regiões onde sofreram o feito térmico devido a presença de intrusões ígneas <sup>3,19</sup>.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo geral deste trabalho é a investigação do potencial energético para geração de petróleo (óleo ou gás), da Bacia do Paraná, através da caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras das Formações Irati e Ponta Grossa.

### **2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliar a quantidade e qualidade da matéria orgânica presente nas amostras de rochas coletadas;
- Determinar o grau de maturação das amostras de rochas geradoras coletadas;
- Interpretar o tipo de paleoambiente deposicional das Formações Irati e Ponta Grossa.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 GEOQUÍMICA ORGÂNICA**

A geoquímica orgânica é uma ferramenta relativamente recente, praticamente desenvolvida no início da década de 70, que utiliza os princípios da química para o estudo da origem, migração, acumulação, exploração e produção do petróleo (óleo ou gás), assim como no apoio à resolução de problemas de contaminação e de poluições ambientais <sup>20</sup>. A geoquímica orgânica pode ser dividida em geoquímica orgânica não-molecular, que caracteriza a fração de querogênio das rochas sedimentares e a molecular, que se restringe à fração betume (solúvel em solventes orgânicos), através da análise dos biomarcadores, compostos aromáticos e compostos polares ricos em nitrogênio, enxofre e oxigênio (fração NSO) <sup>21</sup>.

#### **3.2 ROCHAS GERADORAS**

Uma rocha geradora de petróleo é definida como qualquer rocha com capacidade de gerar e expelir quantidade suficiente de hidrocarbonetos para formação e acumulação de petróleo, na forma de óleo ou gás. Na verdade, qualquer rocha que contenha matéria orgânica (MO) produz hidrocarbonetos. No entanto, uma rocha com potencial para geração de hidrocarbonetos é aquela que se apresenta em estado imaturo de geração petróleo em seu estado natural, mas é capaz de liberar quantidades significativas quando seu grau de maturação é “acelerado”, ao ser submetida a processos de hidropirolização. Uma rocha geradora madura ou efetiva é caracterizada por apresentar petróleo formado e expulso para um reservatório, ativo ou inativo <sup>20</sup>.

Técnicas para caracterização de rochas geradoras estão sendo aplicadas para estudar a quantidade, qualidade e nível de maturação da matéria orgânica presente nesse tipo de matriz e associá-las à produção e exploração de petróleo. Desta forma, são empregadas técnicas petrográficas de avaliação óptica (reflectância da vitrinita, fluorescência da liptinita, índice de alteração e coloração de esporos, acritarcas e microfósseis) bem como

geoquímicas, (parâmetros de pirólise Rock-Eval, conteúdo de carbono orgânico total (COT), hidropirólise e caracterização dos biomarcadores).

As rochas geradoras podem ser classificadas em função da quantidade máxima de betume que pode ser extraído, em diclorometano, expresso em % (m/m), conforme mostra a Tabela I <sup>22</sup>.

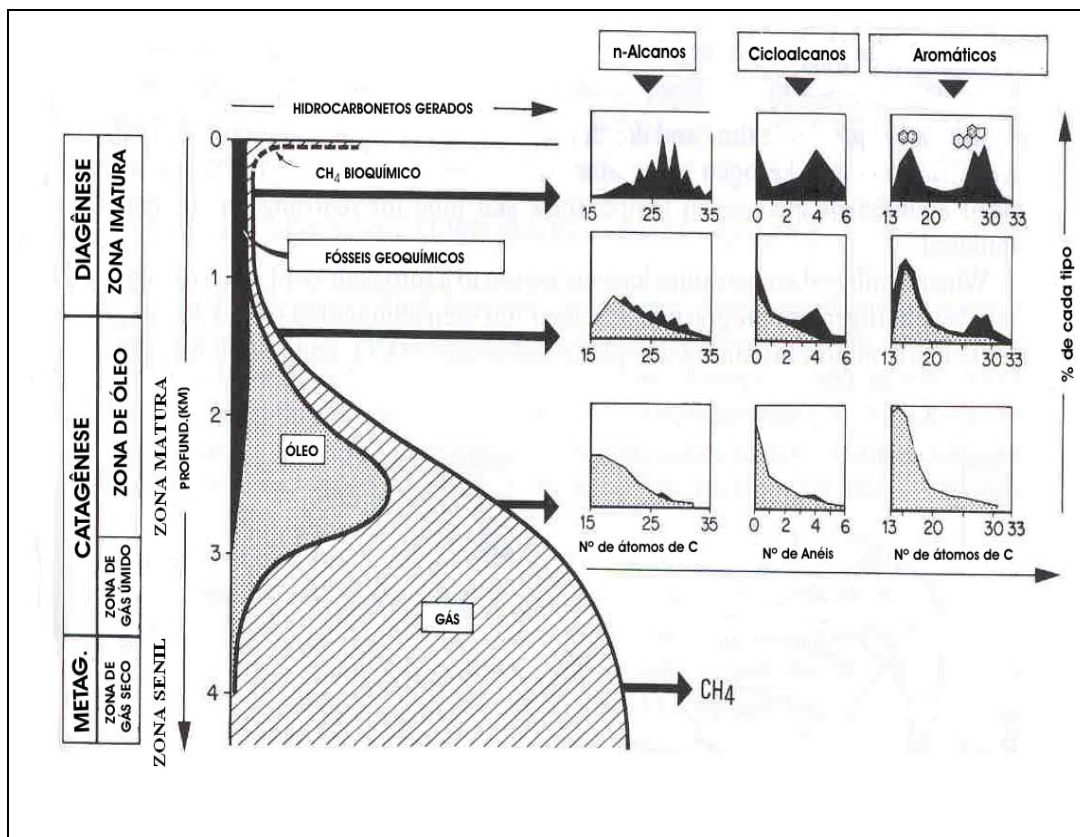
Tabela I. Relação dos percentuais de betume e a classificação em relação à quantidade de matéria orgânica presente em rochas geradoras <sup>22</sup>.

<b>Quantidade de Matéria Orgânica</b>	<b>Extrato Orgânico ou betume (% em massa)</b>
Pobre	<0,05
Razoável	0,05-0,1
Boa	0,1-0,2
Muito Boa	>0,2

### 3.3 PROCESSO DE GERAÇÃO DE PETRÓLEO

O processo natural de formação do petróleo pode ser resumido como uma função do incremento das condições de soterramento da matéria orgânica e formação das rochas geradoras, onde ocorrem variações na abundância e composição dos hidrocarbonetos gerados (Esquema 1). As etapas de transformação da matéria orgânica para geração de óleo e gás são <sup>16</sup>:





Esquema 1. Esquema geral de formação dos hidrocarbonetos como função do soterramento das rochas geradoras. A variação na composição dos hidrocarbonetos é mostrada em função dos três principais tipos de biomarcadores: *n*-alcanos, cicloalcanos e aromáticos. A profundidade é apenas ilustrativa e corresponde a rochas geradoras da Era Mesozóica e Paleozóica, pois varia de acordo com as condições de soterramento da matéria orgânica, tipo de querogênio e gradiente geotérmico <sup>16</sup>.

### **A) Diagênese:**

#### ***-Estágio imaturo***

Sob baixas condições de soterramento, uma pequena quantidade de hidrocarbonetos, derivada dos organismos vivos, aparece. Nesse estágio, os hidrocarbonetos apresentam características estruturais relacionadas com a sua origem biogênica e podem ser considerados como fósseis geoquímicos.

Essa fase se caracteriza pela presença de compostos orgânicos funcionalizados (ácidos, cetonas, aldeídos, álcoois, etc.) com exceção do gás metano de origem biogênica.

Com o incremento da profundidade, pequenas transformações começam a aparecer, como reações de rearranjo espacial das moléculas orgânicas presentes. Quando as condições de pressão e temperatura atingem níveis suficientes, ligações carbono-heteroátomo são quebradas e há eliminação de oxigênio.

Os primeiros produtos do petróleo liberados nesta etapa são os compostos ricos em heteroátomos (principalmente N, S e O) compostos de alta massa molecular como os asfaltenos e as resinas, de alta massa molecular. Uma pequena quantidade de gás metano, também pode ser gerada.

## **B) Catagênese**

### ***-Estágio de formação do óleo***

Com o aumento da temperatura, mais e mais ligações são quebradas, como algumas ligações C-C. Moléculas de hidrocarbonetos, especialmente os alifáticos na faixa de  $n\text{-C}_{15}$  até  $n\text{-C}_{30}$ , são produzidas, derivadas especialmente da fração NSO gerada anteriormente. É o principal estágio de geração de óleo, podendo também ocorrer mais formação de gás metano.

### ***-Estágio de formação de condensado e gás seco***

Como as condições de soterramento e temperatura continuam aumentando, a quebras das ligações C-C se torna mais freqüente. Os hidrocarbonetos de maior massa molecular formados anteriormente também são quebrados, formando assim os hidrocarbonetos de mais baixa massa molecular, os chamados hidrocarbonetos leves, e há mais liberação de gás metano.

## **C) Metagênese**

Após a eliminação da matéria orgânica lábil durante a catagênese, há uma reorganização estrutural e as reações de quebra de hidrocarbonetos ocorrem mais facilmente, aumentando significativamente a presença de gás metano (também chamado de gás seco).

### 3.4 TÉCNICAS EMPREGADAS NA CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE ROCHAS GERADORAS

Os estágios de formação de hidrocarbonetos são geralmente designados como imaturo, maturo e senil (Esquema 1). A geração e preservação de petróleo é definida em função do nível de maturação e tipo de matéria orgânica contida nas rochas geradoras, identificados mediante a utilização de diferentes análises geoquímicas listadas à seguir.

#### 3.4.1 Carbono Orgânico Total

Em função das características geoquímicas necessárias para avaliar um sedimento como sendo de uma rocha geradora de hidrocarbonetos, a quantificação da matéria orgânica se apresenta como o primeiro parâmetro analisado. A quantidade de matéria orgânica é medida através do teor de carbono orgânico total (COT), expresso na forma de percentual em relação ao extrato seco, que reflete as condições de produção e preservação no ambiente deposicional<sup>23,24</sup>. A quantidade de matéria orgânica presente nos sedimentos ou rochas inclui tanto a matéria orgânica insolúvel, denominada de querogênio, como a matéria orgânica solúvel em solventes orgânicos, denominada de betume<sup>25</sup>.

O procedimento experimental consiste inicialmente em tratar a amostra pulverizada com ácido clorídrico a fim de se liberar o carbono inorgânico (na forma de carbonato) e, após, medir a quantidade de CO<sub>2</sub> gerada quando a amostra é submetida ao processo de combustão. Os valores médios de COT para folhelhos geradores de hidrocarbonetos são de 2,0 % (em massa), sendo que os valores mínimos aceitáveis são de aproximadamente 1,0 % para folhelhos betuminosos e 0,5 % para folhelhos carbonosos<sup>25</sup> (Tabela II).



Tabela II. Classificação do potencial petrolífero de rochas geradoras em função do COT (%)<sup>26</sup>

Potencial de Geração de Hidrocarbonetos	COT (%)
Baixo	0 – 0,5
Médio	0,5 – 1,0
Alto	1,0 – 2,0
Muito alto	2,0 – 4,0
Excelente	> 4,0

### 3.4.2 Pirólise Rock-Eval

A técnica de pirólise Rock-Eval, simula em condições de laboratório o processo natural de metagênese e catagênese da matéria orgânica e geração do petróleo. O equipamento consiste em um sistema onde pequenas amostras de rocha (aproximadamente 100 mg) são aquecidas em um micro-forno com atmosfera inerte para que não ocorra combustão. As taxas de aquecimento e temperaturas usadas na pirólise (25 °C/min e até 600 °C, respectivamente) são várias ordens de grandeza maiores do que as que controlam o processo de geração na natureza (da ordem de alguns °C/Milhões de anos, Ma), a fim de compensar o pouco tempo da análise (da ordem de 30 minutos)<sup>27</sup>.

Durante o processo de aquecimento, são liberados, sucessivamente, os hidrocarbonetos livres que poderiam existir na amostra e gás carbônico que são gerados pelo craqueamento térmico do querogênio (matéria orgânica insolúvel presente nas rochas sedimentares). Estes gases são registrados por uma unidade analógico-digital sob a forma de um pirograma, no qual podem ser observados os três picos (denominados de S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub>) usados nos estudos geoquímicos<sup>25</sup> (Figura 3), sendo que o detector utilizado é o de ionização em chama (FID).

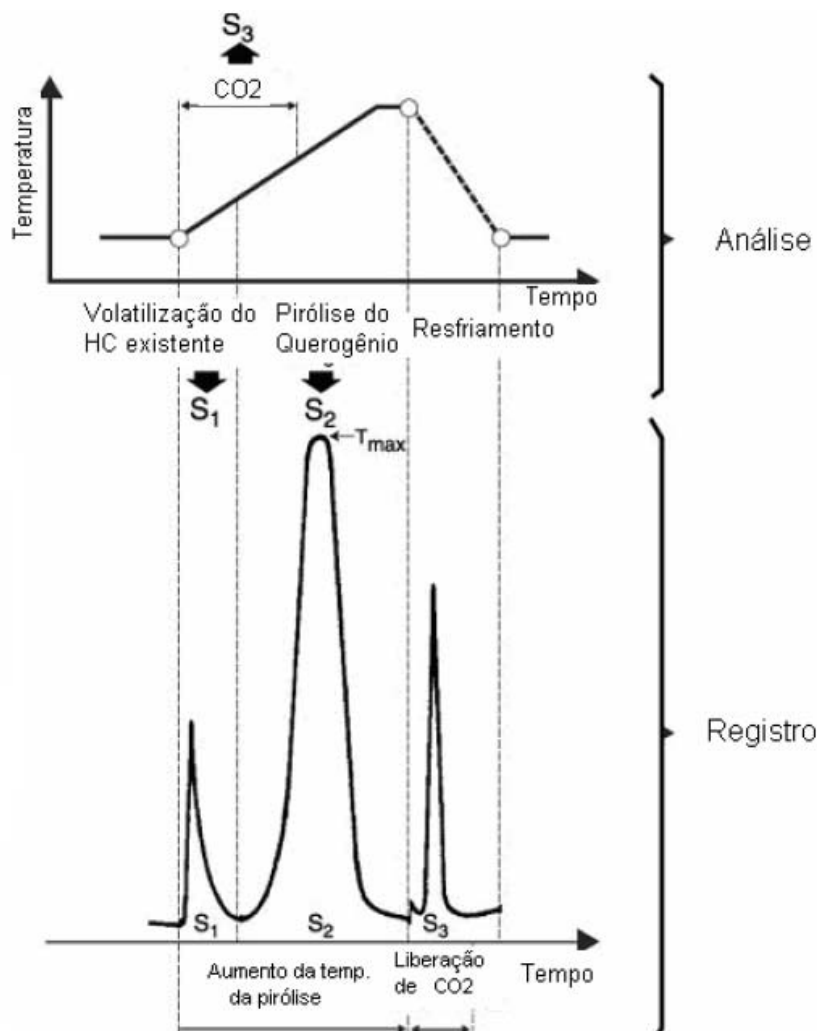


Figura 3. Ciclo de análise e exemplo de pirograma obtido como resultado da Pirólise Rock-Eval<sup>16</sup>.

O pico  $S_1$  equivale à quantidade (em mgHC/g Rocha) de hidrocarbonetos livres (betume), que podem ser extraídos normalmente por solventes orgânicos. O pico  $S_2$  corresponde à quantidade (em mg HC/g Rocha) de hidrocarbonetos liberados pelo craqueamento térmico do querogênio, sendo chamado de potencial gerador e correspondendo à quantidade de petróleo que a rocha analisada teria condição de produzir caso submetido às condições de soterramento adequadas. Finalmente, o pico  $S_3$  representa a quantidade de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) liberado pelo craqueamento térmico do querogênio (em mg  $CO_2$ /g Rocha)<sup>27</sup>.

Com a conversão do querogênio em petróleo, há uma progressiva redução do potencial gerador ( $S_2$ ) acompanhada por um aumento progressivo da quantidade de hidrocarbonetos livres ( $S_1$ ). Usa-se a relação  $S_1/(S_1+S_2)$ , denominada índice de produção ou IP, como um indicador do avanço do processo de geração e do nível de maturação da rocha geradora.

O potencial gerador de uma rocha pode ser definido como a quantidade de petróleo (óleo ou gás) que o querogênio é capaz de gerar. Uma avaliação semiquantitativa deste potencial pode ser obtida através do uso dos resultados da pirólise Rock-Eval<sup>16</sup>. A quantidade de  $S_1$  apresenta a fração do potencial de geração original que teria sido transformado em hidrocarbonetos. A quantidade de  $S_2$  representa a outra fração do potencial de geração, ou seja, potencial residual para geração de hidrocarbonetos. Desta forma  $S_1 + S_2$  expressos em miligramas (mg) de hidrocarbonetos por grama de rocha (g), seria uma avaliação do potencial de geração, sendo estimada pelo tipo e abundância de matéria orgânica. Assim, há a seguinte classificação de rochas geradoras<sup>16</sup>:

- Rochas que apresentam potencial ( $S_1+S_2$ ) inferior a 2 mg de HC/g de rocha (2000 ppm), não são consideradas rochas geradoras de petróleo, mas apresentam algum potencial para gás.
- Rochas com o potencial ( $S_1+S_2$ ) entre 2 e 6 mg HC/g de rocha (2000 e 6000 ppm) são consideradas rochas com potencial moderado para geração de hidrocarbonetos.
- Rochas que apresentam o potencial ( $S_1+S_2$ ) superior a 6 mg HC/g de rocha (6000 ppm) são consideradas rochas geradoras com bom potencial de geração.

Denomina-se de  $T_{max}$ , a temperatura máxima de pirólise (em °C) em que ocorre o máximo de geração de hidrocarbonetos pelo craqueamento do querogênio que reflete o grau de evolução térmica da matéria orgânica, sendo usada como parâmetro de maturação. De modo geral, as rochas termicamente imaturas apresentam valores de  $T_{max} < 435-440^\circ\text{C}$  e de índice de produção (IP)  $< 0,1$  enquanto aquelas que alcançaram o pico

de geração apresentam valores de Tmax entre 445-450 °C e de índice de produção (IP) da ordem 0,4.

Uma vez que os picos S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub> refletem, respectivamente, a quantidade de hidrogênio e oxigênio presentes na matéria orgânica, utilizando-se os índices de hidrogênio (IH, obtido a partir da razão S<sub>2</sub>/COT e expresso em mgHC/gCOT) e de oxigênio (IO, calculado pela razão S<sub>3</sub>/COT e expresso em mgCO<sub>2</sub>/gCOT) em relação às razões H/C e O/C obtidas através de análises elementares, tem-se a interação entre a natureza da matéria orgânica e seu grau de preservação. De um modo geral, a matéria orgânica de origem terrestre é pobre em hidrogênio e rica em oxigênio, enquanto a matéria orgânica de origem algáica é rica em hidrogênio<sup>16</sup>. Quando submetidas a condições oxidantes durante ou logo após a deposição, a biomassa pode ser alterada, empobrecendo a matéria orgânica em hidrogênio. Os três tipos básicos de querogênio podem ser identificados com a integração de dados de IH e IO em diagramas do tipo van Krevelen<sup>27</sup>.

Os querogênios do tipo III, de origem essencialmente terrestre, caracterizam-se geralmente por baixos valores de IH (<300 mgHC/gCOT) e altos de IO (>100-200 mgCO<sub>2</sub>/gCOT). Os querogênios do tipo II, derivados predominantemente de biomassa marinha, apresentam valores de IH entre 400-700 mgHC/gCOT, enquanto que querogênio do tipo I, derivados de matéria orgânica de origem lacustre, possuem valores mais altos de IH (>600-700 mgHC/gCOT). Ambos (tipos I e II) apresentam baixos valores de IO (<100 mgCO<sub>2</sub>/g COT). Estes valores se referem apenas a rochas geradoras imaturas, uma vez que com o avanço do processo de maturação, os valores de IH e IO tendem a diminuir, tendendo a zero<sup>16,25</sup>.

### 3.4.3 Biomarcadores

Biomarcadores ou marcadores biológicos são compostos cujas estruturas podem ser interpretadas em termos de sua origem biológica<sup>28</sup>. São fósseis moleculares constituídos de carbono, hidrogênio e outros elementos. Podem ser encontrados em rochas, sedimentos ou carvões e apresentam pequena ou nenhuma mudança estrutural em relação às moléculas orgânicas originais presentes nas membranas plasmáticas dos organismos vivos (procarióticos ou eucarióticos)<sup>29</sup>. Como exemplo, pode-se citar o colesterol, um

esterol proveniente da membrana plasmática de alguns tipos de algas, precursor biológico do grupo dos esteranos (Figura 4).

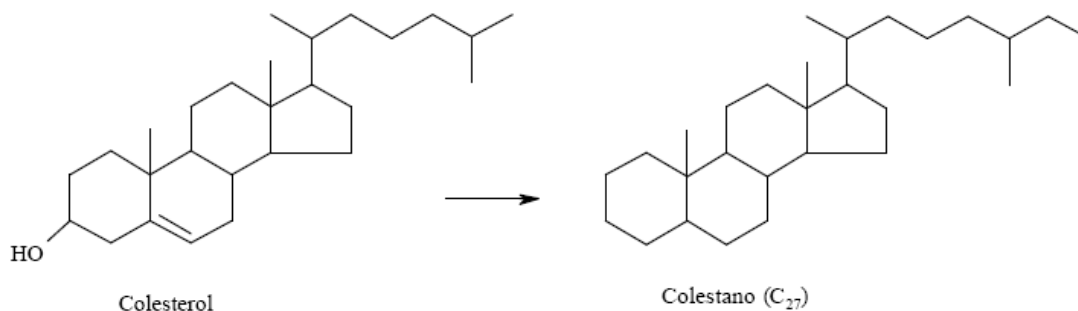


Figura 4. Transformação diagenética do colesterol (precursor) para o marcador biológico colestano (esterano)<sup>24</sup>.

Para que um composto orgânico derivado de organismos vivos seja considerado um biomarcador, este deve apresentar três características fundamentais<sup>22</sup>:

- A sua estrutura química deve mostrar informações que indicam a sua origem biológica (proveniente de organismos vivos);
- Apresentar-se em altas concentrações nos organismos vivos com especiações;
- A principal característica estrutural do composto (esqueleto) deve ser quimicamente estável quando submetido aos processos de sedimentação e soterramento da matéria orgânica.

A análise de biomarcadores dos extratos de rochas geradoras pode ser utilizada para estabelecer importantes relações como: interpretação do paleoambiente deposicional, grau de maturação térmica da matéria orgânica e grau de degradação. Os



grupos mais importantes de biomarcadores são: hidrocarbonetos acíclicos (*n*-alcanos, isoalcanos ou isoprenóides), cíclicos e aromáticos<sup>16, 20, 22, 25,30</sup>.

A interpretação de diagramas ternários das frações de hidrocarbonetos saturados (lineares, ramificados e cíclicos), aromáticos e de compostos altamente polares (fração dos asfaltenos e resinas, ou fração de compostos ricos em nitrogênio, enxofre e oxigênio), (Figura 5), permite determinar o grau de maturação da matéria orgânica<sup>31</sup>. Com o avanço da maturação dos óleos nos reservatórios, por efeito de craqueamento térmico, são formadas grandes quantidades de hidrocarbonetos saturados. Assim, óleos mais evoluídos termicamente possuem maiores quantidades de hidrocarbonetos saturados em relação aos aromáticos e compostos altamente polares (NSO).

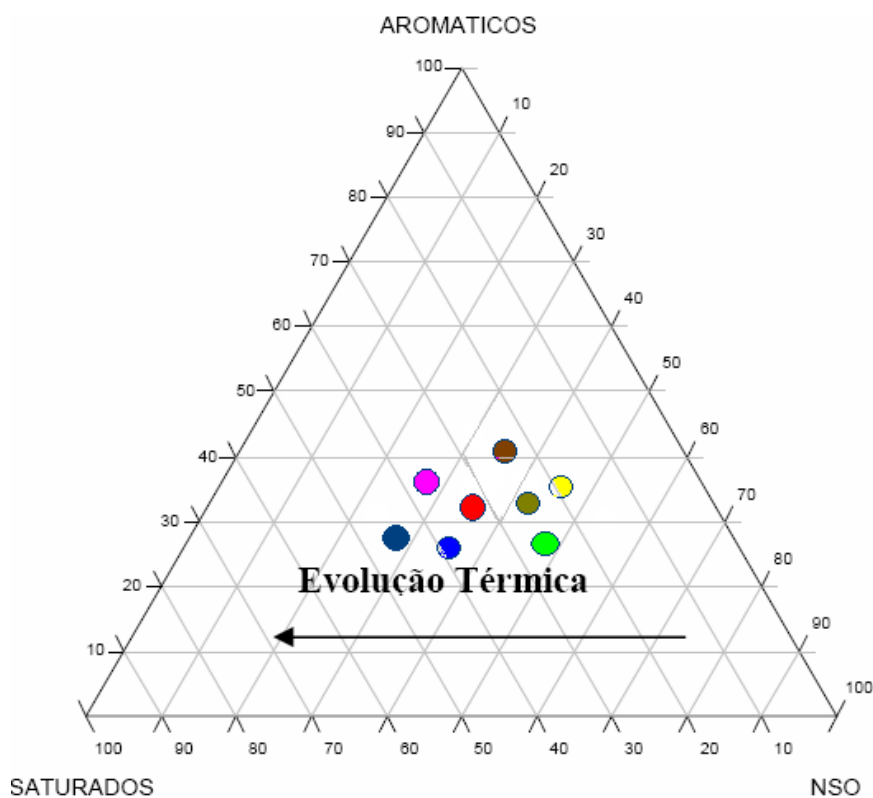


Figura 5. Exemplo de diagrama ternário mostrando o perfil de maturação de extratos (betumes) ou óleos em função dos percentuais (%) das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e de compostos altamente polares (NSO).<sup>31</sup>

### 3.4.3.1 Hidrocarbonetos Acíclicos

#### 3.4.3.1.1 *n*-alcanos

Os *n*-alcanos, de série homóloga com fórmula geral:  $C_nH_{2n+2}$  (Figura 6) são os marcadores biológicos mais comuns devido a sua baixa sensibilidade relativa para mudanças estruturais durante o processo de formação do petróleo, quando comparado com seus correlatos oxigenados.<sup>25</sup> São estudados para determinar parâmetros referentes ao grau de evolução térmica das rochas geradoras e o tipo de matéria orgânica.

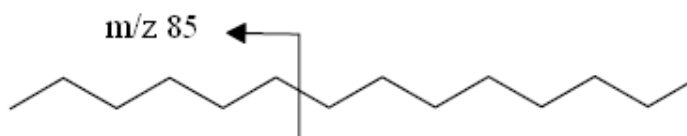


Figura 6. Estrutura molecular do *n*-alcano  $C_{14}H_{30}$  e o seu respectivo íon característico ( $m/z=85$ ).

A distribuição dos hidrocarbonetos saturados lineares (*n*-alcanos) informa a origem do material gerador do óleo ou extrato orgânico (betume) (Figura 7): aqueles de origem continental (derivados de plantas terrestres) apresentam predominância de *n*-alcanos de mais alta massa molecular ( $C_{25}$  até  $C_{33}$ ). Já para matéria orgânica de origem marinha, há a predominância dos *n*-alcanos de massa molecular mais baixa ( $C_{15}$  até  $C_{17}$ ). Os óleos ou extratos transicionais apresentam característica bimodal, com abundância de *n*-alcanos nas duas faixas de concentração<sup>16,32</sup>. Os *n*-alcanos de número de carbono ímpar de baixa massa molecular, normalmente o  $C_{15}$  e o  $C_{17}$ , e em alguns casos o  $C_{19}$ , geralmente representam hidrocarbonetos derivados de material algálico<sup>33, 34, 35, 36, 37</sup>. No entanto, com o aumento da evolução térmica ocorre o craqueamento dos hidrocarbonetos de alta massa molecular, o que ocasiona um aumento na abundância relativa dos *n*-alcanos na faixa de  $C_{15} - C_{17}$ , o que pode comprometer a interpretação da origem da matéria orgânica<sup>16</sup>.

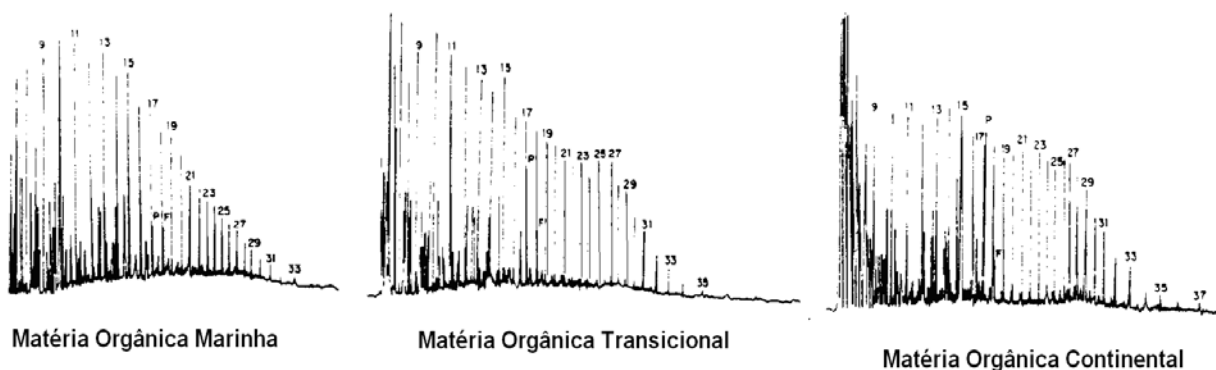


Figura 7. Perfil de distribuição dos homólogos *n*-alcanos e o tipo de matéria orgânica relacionada<sup>32</sup>.

O Índice preferencial de carbono (IPC) é uma medida da quantidade de hidrocarbonetos *n*-alcanos com número ímpar de átomos de carbono em relação aos de número par (Equação 1), na faixa de C<sub>24</sub> até C<sub>34</sub> (derivados das ceras vegetais de plantas superiores e oriundos de material orgânico terrestre). Este índice fornece o grau de transformação da matéria orgânica e pode ser utilizado como indicativo do grau de maturação<sup>33</sup> uma vez que matéria orgânica com baixo grau de maturação apresenta altas concentrações de *n*-alcanos com número ímpar de átomos de carbono. Assim, razões superiores a 1,00 indicam matéria orgânica imatura e tendem a unidade quando o grau de maturação aumenta<sup>25,38</sup>.

$$\text{IPC} = \frac{1}{2} \left[ \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right] + \left[ \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right] \quad (\text{Equação 1})$$

#### 3.4.3.1.2 Isoprenóides

Os isoprenóides são hidrocarbonetos *n*-alcanos ramificados formados a partir da união de várias unidades do isopreno C<sub>5</sub>, com um grupo metila localizado a cada quatro

átomos de carbono, sendo que os mais estudados são o pristano (C<sub>19</sub>) e o fitano (C<sub>20</sub>). São derivados da cadeia lateral fitil da clorofila presente em organismos fototróficos (que realizam o processo de fotossíntese). Sob condições anóxicas, a cadeia lateral fitil é clivada, produzindo o fitol, o qual é reduzido para dihidrofitol e, posteriormente para fitano. Em condições oxidantes o fitol é oxidado a ácido fitênico, descarboxilado a pristeno e então reduzido a pristano (Figura 8) <sup>22</sup>.

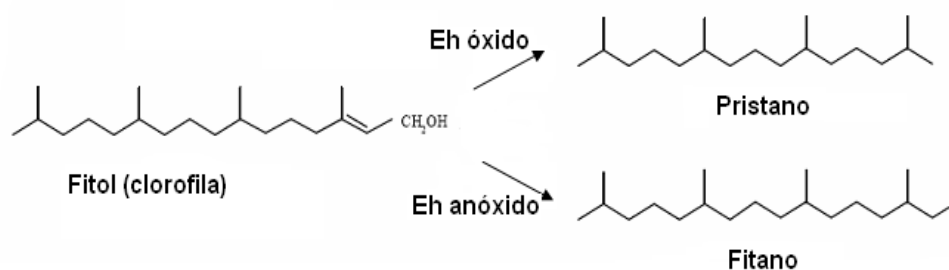


Figura 8. Estruturas moleculares do fitol (a) e dos isoprenóides pristano (b) e fitano (c) <sup>24</sup>.

A razão pristano/fitano é considerada como o melhor indicador do tipo de paleoambiente deposicional, uma vez que variações na concentração dos isoprenóides poderiam indicar flutuações do potencial redox (Eh) dos ambientes, durante os estágios iniciais de decomposição da clorofila, sendo utilizadas para diferenciar ambientes óxidos de anóxidos. As altas razões indicariam um ambiente oxidante, derivado de matéria orgânica de fontes terrestre, e as baixas, um ambiente mais redutor com matéria orgânica derivada predominantemente de fontes marinhas <sup>25</sup>.

**Razão pristano/fitano > 1:** indica óleo ou extrato de ambiente deposicional óxido.

**Razão pristano/fitano < 1:** indica óleo ou extrato de ambiente deposicional anóxido ou redutor.

A relação entre a concentração dos *n*-alcanos C<sub>17</sub> e C<sub>18</sub> em relação aos isoprenóides pristano (C<sub>19</sub>) e o fitano (C<sub>20</sub>), fornece informações importantes em relação ao do grau de maturação da matéria orgânica, uma vez que os processos de craqueamento térmico da matéria orgânica proporcionam um aumento na abundância dos *n*-alcanos<sup>22</sup>.

**Razões pristano/*n*-C<sub>17</sub> e fitano/*n*-C<sub>18</sub> > 1:** indicam óleo ou extrato imaturo.

**Razões pristano/*n*-C<sub>17</sub> e fitano/*n*-C<sub>18</sub> < 1:** indicam óleo ou extrato maturo.

### 3.4.3.2 Hidrocarbonetos Cíclicos

Os hidrocarbonetos cíclicos mais importantes em geoquímica orgânica são os denominados terpanos (tricíclicos e pentacíclicos), e os esteranos, os quais representam os biomarcadores mais estudados em geoquímica orgânica, pois a existência de um grande número de centros quirais em suas estruturas confere a estes compostos um grande potencial para a formação de derivados com diferentes configurações estereoquímicas, cujas abundâncias relativas podem ser utilizadas como parâmetros indicativos do grau de evolução térmica e/ou nível de biodegradação (quando se estuda os hopanos desmetilados ou norhopanos)<sup>22</sup>.

#### 3.4.3.2.1 Terpanos Pentacíclicos (Hopanos)

Os compostos denominados hopanos ou terpanos pentacíclicos apresentam 29 até 35 átomos de carbono em uma estrutura composta por 4 anéis de seis membros e 1 anel de cinco membros. São derivados de reações de redução e desidratação do bacteriohopanotetrol, presente nas membranas celulares de organismos procarióticos (como por exemplo, bactérias e cianobactérias), que ocorrem durante a diagênese<sup>30</sup> (Figura 9).

Os terpanos pentacíclicos apresentam dois importantes íons de fragmentação que facilitam sua identificação. O primeiro íon, *m/z* 191, é formado pela clivagem do anel C

incluindo os anéis A e B da molécula. O segundo fragmento, é o íon  $m/z$  148 + R, baseado nos anéis D e E (Figura 9), onde o R se refere a massa da cadeia lateral R, sendo que a relação  $m/z$  do íon dependerá do número de átomos de carbono do radical R <sup>22</sup>.

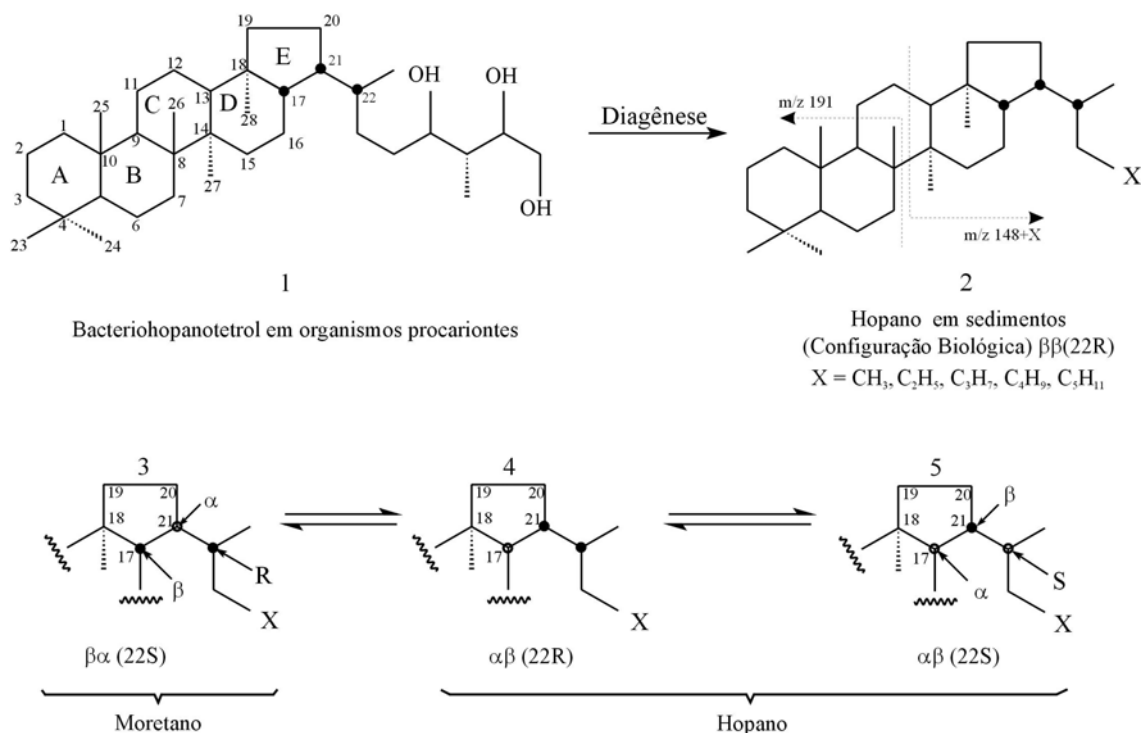


Figura 9. Origem dos hopanos derivados do bacteriohopanotetrol. (1) Encontrado em membranas lipídicas de organismos procariontes. A configuração biológica [17β(H), 21β(H), 22R] o bacteriohopanotetrol e seu produto saturado (2) são instáveis na catagênese e submetem-se à isomerização para as configurações geológicas (3, 4 e 5). A configuração 17β(H), 21α(H) é denominada de moretano (3) e todos os outros são denominados hopanos (2, 4 e 5) <sup>22</sup>.

O precursor hopanóide (bacteriohopanotetrol), de ocorrência natural, apresenta a configuração estereoquímica 17β(H), 21β(H), e somente a configuração R no carbono da posição 22 (C-22). Com a transformação da matéria orgânica, isto é, durante o processo de maturação, ocorre a modificação destes compostos para estruturas

termodinamicamente mais estáveis, ou seja, configuração  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ , bem como o surgimento dos epímeros R e S na posição C-22 nos homólogos  $C_{31}$  e superiores <sup>39</sup> (Figura 9). Assim, as proporções de epímeros R e S podem ser calculadas para qualquer hopano desta faixa, mas por convenção as mais utilizadas são as razões dos homohopanos  $C_{31}$  ou  $C_{32}$ , sendo que no equilíbrio a proporção é de aproximadamente 55-60% do epímero S e 40-45 % do epímero R. Uma segunda série com estereoquímica  $17\beta(H)$ ,  $21\alpha(H)$ , denominada de moretanos, também diminui sua concentração com o aumento da maturidade <sup>40</sup>.

Os hopanóides incluem os hopanos de configuração  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ ,  $17\beta(H)$ ,  $21\beta(H)$  simplesmente denominados de hopanos e os de configuração  $17\beta(H)$ ,  $21\alpha(H)$ , denominados de moretanos. Os não-hopanóides compreendem o gamacerano (Figura 10), derivado tetrahimanol (gamacer- $3\beta$ -ol) (um lipídio que substitui os esteróis na membrana de certos *protozoas*) <sup>22</sup>, indicativo de ambientes deposicionais hipersalinos marinhos e não marinhos.

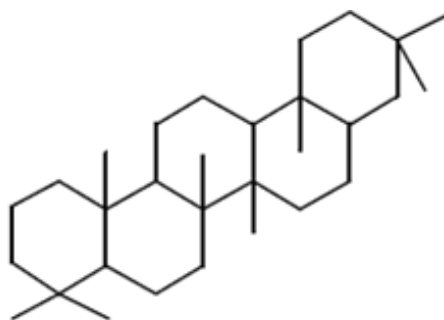


Figura 10. Estrutura do gamacerano (biomarcador de ambientes hipersalinos) <sup>30</sup>.

A razão dos isômeros hopanóides  $C_{27}$ , Ts ( $18\alpha(H)$ -trisorneohopano) em relação ao Tm ( $17\alpha(H)$ -trisorhopano) (Figura 11) também tem sido utilizada para avaliar o grau de maturação da matéria orgânica, uma vez que com o aumento da maturidade, a concentração de Tm cai gradualmente, em relação ao Ts, que aumenta <sup>41</sup>. Sabe-se também que a razão  $Ts/(Tm+Ts)$  é alta para ambientes hipersalinos e que baixas concentrações de  $Ts/(Tm+Ts)$ , têm sido encontradas em óleos oriundos de rochas

carbonáticas<sup>30</sup> e que a razão Ts/(Tm+Ts) é mais baixa em sedimentos óxidos que nos anóxidos<sup>42</sup>.

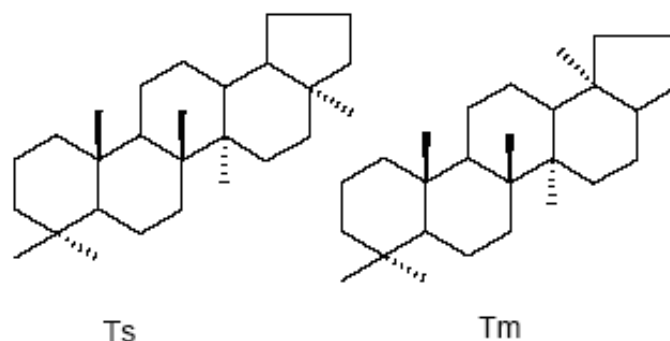


Figura 11. Estruturas do 18α(H)-22,29,30 Trisnorneohopano (Ts) e do 17α(H)-22,29,30 Trisnorhopano (Tm)<sup>30</sup>.

#### 3.4.3.2.2 Terpanos Tricíclicos

O grupo dos terpanos tricíclicos, menos abundante na família dos terpanos, contém 3 anéis de seis membros com 21 até 40 átomos de carbono, sendo os mais estudados e dominantes os compostos com menos de 25 átomos de carbono (Figura 12). São originados a partir de membranas procarióticas de bactérias diferentes das que originaram os pentacíclicos<sup>22</sup> e estão presentes em concentrações inferiores aos pentacíclicos. A razão tricíclicos/ pentacíclicos é um indicativo de maturidade, uma vez que com o aumento da maturação, há um aumento na concentração dos terpanos tricíclicos, podendo ocorrer a degradação dos pentacíclicos<sup>43</sup>.



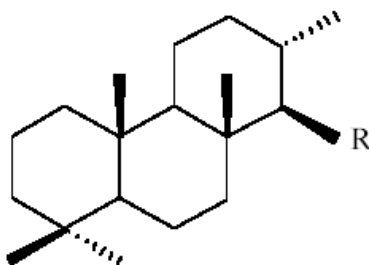


Figura 12. Estrutura genérica dos triterpanos tricíclicos, onde a letra R corresponde a um radical alquila <sup>44</sup>.

#### 3.4.3.2.3 Esteranos

Os esteranos regulares (Figura 13) contêm de 27 a 29 átomos de carbono em uma estrutura composta por três anéis de três membros e um anel de cinco membros. São derivados de reações de desidratação e redução, que ocorrem durante a diagênese, de esteróis presentes nas membranas celulares de organismos eucarióticos (algas e plantas terrestres) <sup>22</sup>.

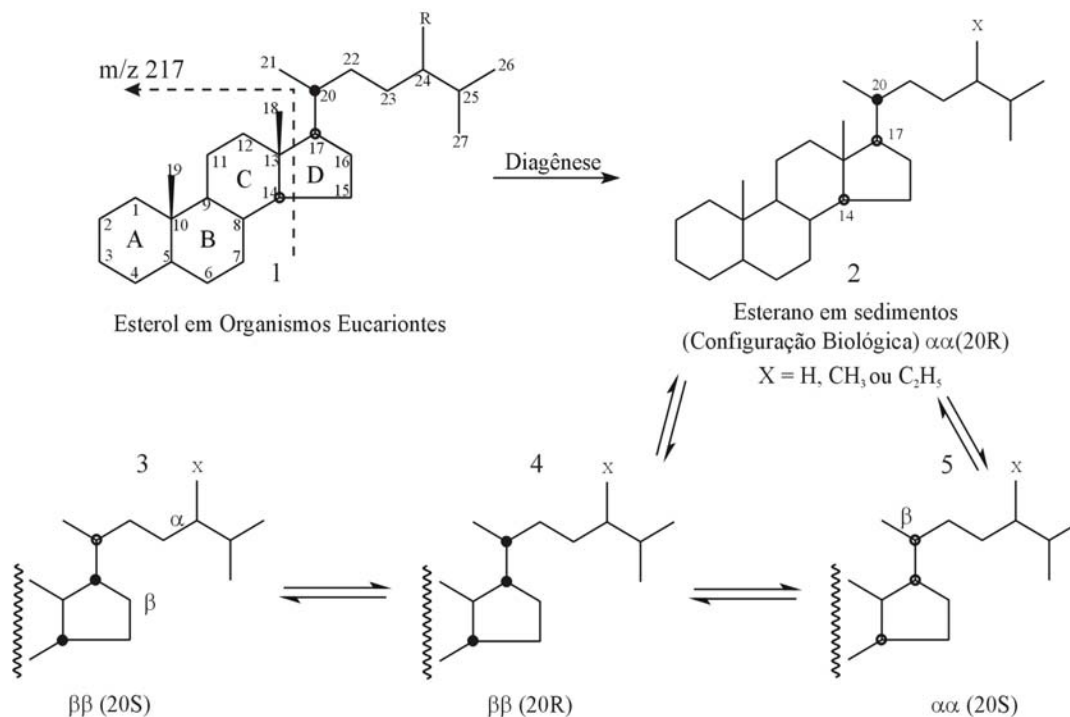


Figura 13. Estrutura química dos esteranos e seu sistema de numeração, íon de fragmentação característica de  $m/z=217$  e origem dos esteranos em petróleos derivados do esterol. (1). Em relação à estereoquímica, os círculos abertos indicam posição ( $\alpha$ ) e fechados indicam posição ( $\beta$ ) do hidrogênio. A configuração biológica [ $14\alpha(H), 17\alpha(H), 20R$ ] é indicativa do precursor esterol e seu produto saturado (2). Esterano gerado pela ação de enzimas em organismos vivos, sendo instável durante a catagênese e isomerizando para configurações geológicas (3, 4 e 5), as quais são produtos diagenéticos

Durante a diagênese, com o aumento da maturidade, a transformação biológica produz mudanças na estereoquímica dos carbonos C-14 e C-17, alterando a configuração original " $\alpha$ " de ambas as posições (14 e 17). Assim, a forma inicial  $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$  ou  $14\alpha(H), 17\alpha(H)$  ou ainda mais simplificadamente  $\alpha\alpha\alpha$  ou  $\alpha\alpha$  (Figura 13) é alterada para  $5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$  ou  $14\beta(H), 17\beta(H)$  ( $\alpha\beta\beta$  ou  $\beta\beta$ )<sup>30</sup>. A proporção entre os esteranos de configuração  $\alpha\beta\beta$  em relação aos de configuração  $\alpha\alpha\alpha$  (razão  $\alpha\beta/\alpha\alpha\beta + \alpha\alpha\alpha$ ) atinge o valor máximo em 75% de conversão.

A isomerização no carbono 20 (C-20) para a configuração  $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$  dos esteranos é análoga àquela na posição no carbono 22 (C-22) dos hopanos. A estereoquímica R é herdada dos precursores esteróis e a epimerização para o isômero S acontece, ocorrendo a formação de uma mistura dos epímeros derivados biologicamente R e formados geologicamente, os epímeros S, com valores de equilíbrio entre 50-60% <sup>30</sup>.

O diagrama ternário dos esteranos regulares C<sub>27</sub> (colestano), C<sub>28</sub> (metilcolestano) e C<sub>29</sub> (etilcolestano) em configuração  $\alpha\alpha\alpha$  (20R) dá informações sobre a origem da matéria orgânica presente nos sedimentos (Figura 14), sendo utilizado como indicador de paleoambientes deposicionais <sup>22</sup>. A predominância de C<sub>29</sub> é um indicativo de uma forte contribuição de matéria orgânica de fontes terrestres. Já o predomínio do esterano C<sub>27</sub> indicaria matéria orgânica derivada de plâncton marinho. O esterano C<sub>28</sub> é geralmente encontrado em menor abundância e indica forte contribuição de algas lacustres <sup>30</sup>.

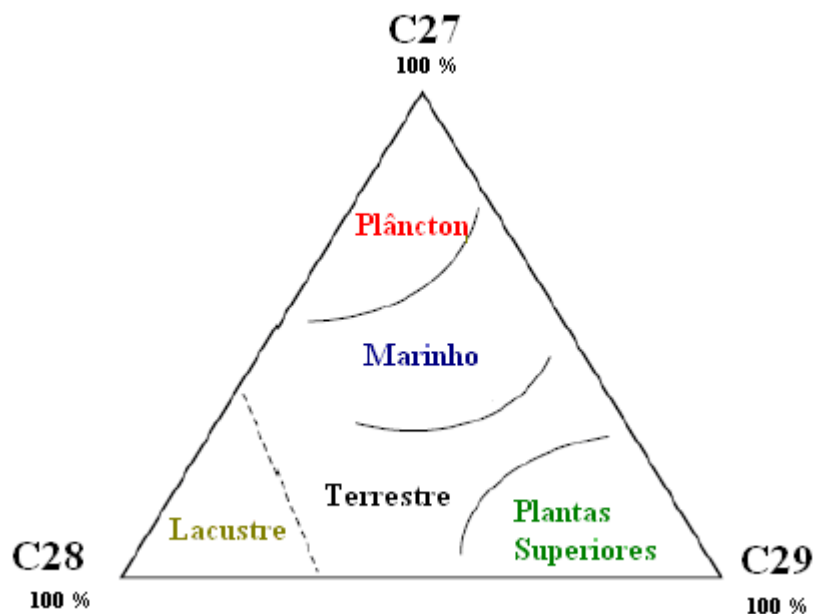


Figura 14. Diagrama ternário ilustrativo representando a interpretação dos paleoambientes em função da distribuição dos esteranos regulares (C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>) <sup>30</sup>. As proporções dos três esteranos variam de zero até 100 %.

### 3.4.3.2.4 Diasteranos

Os esteranos rearranjados ou diasteranos (Figura 15) diferem dos esteranos regulares pela substituição dos hidrogênios (nos carbonos das posições 5 e 14) pelo radical metila, além da ligação carbono-hidrogênio (nos carbonos das posições 10 e 13) no lugar do radical metila. É sugerido que esta transformação ocorra no período da diagênese durante a fase de maturação termal do querogênio.

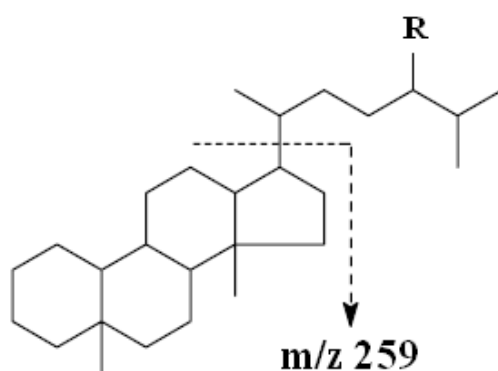
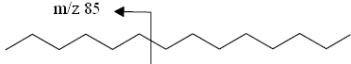
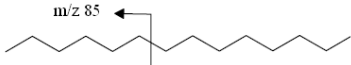
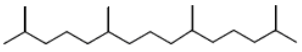
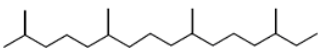
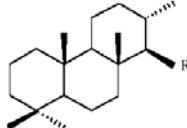
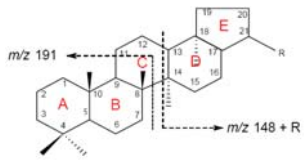
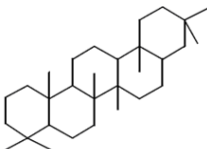
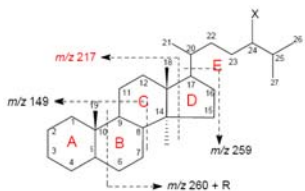
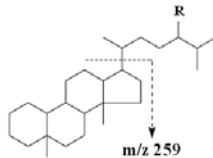


Figura 15. Estrutura dos esteranos rearranjados ou diasteranos (identificados pelo íon de fragmentação característica de  $m/z=217$ )<sup>30</sup>.

Os diasteranos são bem conhecidos na forma das espécies  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  e  $C_{30}$ . Estes compostos são formados por meio da conversão de esteróis durante a diagênese, em reações catalisadas por argilas em ambientes ácidos. Como consequência, em ambientes carbonáticos anóxicos e pobres em argila, são encontradas baixas razões diasteranos/esteranos<sup>22</sup>.

A Tabela III sumariza informações que podem ser obtidas a partir do estudo dos biomarcadores em sedimentos<sup>22</sup>.

Tabela III. Principais biomarcadores estudados em geoquímica orgânica e suas informações<sup>22, 30</sup>.

Biomarcador	Estrutura genérica	Precursor	Informação
<i>n</i> -alcano (C <sub>15</sub> , C <sub>17</sub> , C <sub>19</sub> )		Algas marinhas	Origem da matéria orgânica
<i>n</i> -alcano (C <sub>25</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub> )		Plantas terrestres	Origem da matéria orgânica
Pristano e Fitano	 Pristano  Fitano	Organismos fototróficos	Tipo de ambiente deposicional
Terpanos tricíclicos		Organismos procariontes	Grau de maturação
Hopanos		Organismos procariontes	Grau de maturação da matéria orgânica
Gamacerano		Protozoas	Condições de hipersalinidade
Esteranos		Organismos eucariontes	- Grau de maturação da matéria orgânica - Origem da matéria orgânica
Diasteranos		Organismos eucariontes	Grau de maturação da matéria orgânica

### 3.4.4 Listagem das Principais Razões Utilizadas na Determinação dos Parâmetros Geoquímicos Moleculares

Os índices calculados a partir das abundâncias relativas dos biomarcadores detectados na fração de hidrocarbonetos alifáticos, através da análise dos cromatogramas de massas e seus respectivos íons, são usualmente empregados como parâmetros geoquímicos indicativos de estágio de evolução térmica e ambiente deposicional. Abaixo estão apresentados alguns dos principais parâmetros geoquímicos utilizados para esse estudo<sup>16, 22, 30</sup>.

#### - *Razão pristano/fitano (P/F)*

É a relação entre as abundâncias de pristano (*i*-C<sub>19</sub>) e fitano (*i*-C<sub>18</sub>). Uma razão P/F maior que 1 sugere deposição em ambiente oxidante, enquanto uma razão menor que 1 sugere ambiente deposicional redutor.

#### - *Razão Ts/Tm*

Este parâmetro é dependente da origem e do grau de evolução térmica da amostra, uma vez que o Ts é termicamente mais estável, sendo um indicador de origem e o Tm sensível ao processo de maturação. Em amostras oriundas de mesma origem esta razão cresce com a maturação. Ela pode ser determinada através do cromatograma de massas *m/z* 191; no entanto esse cálculo pode ser prejudicado pela ocorrência de co-eluição com terpanos tricíclicos e tetracíclicos. Neste caso, a determinação poder ser feita a partir do cromatograma de massas *m/z* 370 que corresponde ao íon molecular de ambos os compostos.

#### - *Índice de gamacerano*

É dado pela relação entre as abundâncias de gamacerano e 17 $\alpha$ (H) 21 $\beta$ (H) – hopano (gamacerano/C<sub>30</sub>-hopano). O gamacerano foi caracterizado em ambientes marinhos carbonáticos e hipersalinos. Também se pode aplicar esta razão para avaliar a estratificação da coluna d'água.

**- Razão 22S/ (22S+22R) em homopanos**

É muito apropriada para diferenciar estágios iniciais de maturação. A configuração biológica 22R é gradualmente convertida em uma mistura 22R + 22S, atingindo no equilíbrio valores entre 0,57 e 0,62. Esta relação é calculada a partir do cromatograma de massas  $m/z$  191, usando as abundâncias relativas de quaisquer dos pares de epímeros de C<sub>31</sub> a C<sub>35</sub>, mais comumente C<sub>31</sub> ou C<sub>32</sub>.

**- Razão 20S/(20S+20R) em esteranos regulares**

Durante o processo de maturação, os esteranos normais sofrem crescente isomerização no carbono C-20, que passa de sua configuração biológica 20R para 20S. No caso dos compostos C<sub>29</sub> com configuração  $\alpha\alpha\alpha$  (5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)) este fato provoca uma mudança na razão 20S/(20S+R) que varia de zero até cerca de 0,55 e, portanto é um parâmetro que pode ser utilizado na avaliação do estágio de maturação de uma amostra. Esta razão é calculada a partir das abundâncias relativas destes epímeros no cromatograma de massas  $m/z$  217.

**- Razão  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  em esteranos regulares**

Índice calculado a partir das abundâncias relativas de isômeros no cromatograma de massas  $m/z$  217 e também pode ser utilizado como parâmetro indicativo de maturação. A isomerização, decorrente da maturação de C<sub>14</sub> a C<sub>17</sub>, que passa da configuração biológica  $\alpha\alpha$  para  $\beta\beta$  provoca uma variação na razão  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ , que no esteroano C<sub>29</sub> se estende de zero até cerca de 0,7. A variação nas concentrações relativas destes isômeros também é atribuída a um processo de degradação seletiva deste compostos.

**- Correlação entre os esteranos regulares C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub>**

Os esteranos mais comuns em rochas e óleos são os C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H) 20R. Estudos propuseram que as distribuições relativas dos esteranos C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> estariam relacionadas à ambientes específicos e sugeriram que os esteranos poderiam fornecer informações importantes dos paleoambientes <sup>45</sup>. Desta

forma, a predominância dos C<sub>29</sub> esteranos indicaria contribuição terrestre enquanto a predominância dos C<sub>27</sub> esteranos indicaria maior contribuição de fitoplâncton marinho. Os C<sub>28</sub> esteranos, quando em maior proporção, poderiam indicar maior contribuição de algas lacustres. Comumente se utiliza o diagrama ternário para representar as proporções relativas destes três esteranos (Figura 14).

#### **- Razão Hopano/Esteranos**

A razão hopano/esteroano, (utilizando os esteranos regulares) compreendem os compostos C<sub>27</sub> 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-colestano (20S+20R) e o hopano C<sub>30</sub> 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopano. Esta razão reflete a maior contribuição de organismos procarióticos (bactérias) ou organismos eucarióticos (algas e plantas superiores). No entanto, recomenda-se a utilização desta razão com cautela, já que pode ser afetada pela maturação térmica.

Em geral, altas concentrações de esteranos e baixos valores de razão hopano/esteranos indicam deposição de matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas. Diferentemente, baixas concentrações de esteranos e altos valores de razão hopano/esteranos indicam deposição de matéria orgânica terrestre e/ou microbialmente retrabalhada<sup>45,46</sup>.

### **3.4.5 Caracterização da Fração Asfaltênica**

A fração asfaltênica é a mais pesada e mais complexa fração presente em rochas geradoras de petróleo. É composta por hidrocarbonetos poliaromáticos condensados (Figura 16) que contêm pequenas quantidades de heteroátomos (N, S e O) e traços de metais de transição (principalmente Mo, Ni e V) complexados a moléculas orgânicas<sup>47</sup>.

Estudos de caracterização dos parâmetros físico-químicos dos asfaltenos podem revelar importantes informações em relação ao grau de maturação da matéria orgânica, através da utilização de técnicas convencionais como análise elementar (determinação dos % de C, N, H), ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, cromatografia de permeação em gel (GPC)<sup>53, 54, 56</sup> ou técnicas menos corriqueiras como espectrometria de massas por tempo de voo com desorção à laser e ionização assistida por matriz (MALDI-TOF-MS, “matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry”)



48, 49, 50 quando relacionados com parâmetros geoquímicos tradicionais como a temperatura máxima de geração (Tmax), índice de hidrogênio (IH) ou análise de biomarcadores.

Os asfaltenos são os principais responsáveis pela desativação catalítica durante o hidrotreatamento (hidropirólise) de óleos mais densos (pesados), através da precipitação de suas moléculas complexas na superfície do catalisador, bloqueando seus poros. Por esse motivo, estudos que caracterizam sua estrutura química, ainda indefinida para a maioria dos óleos comerciais, são muito importantes <sup>51</sup>. Além disso, a presença abundante de resinas e asfaltenos em óleos resultam na alteração de suas propriedades físico-químicas como a densidade específica ( $^{\circ}$ API) e a viscosidade, sendo utilizados para avaliar a qualidade dos óleos nos reservatórios <sup>16</sup>.

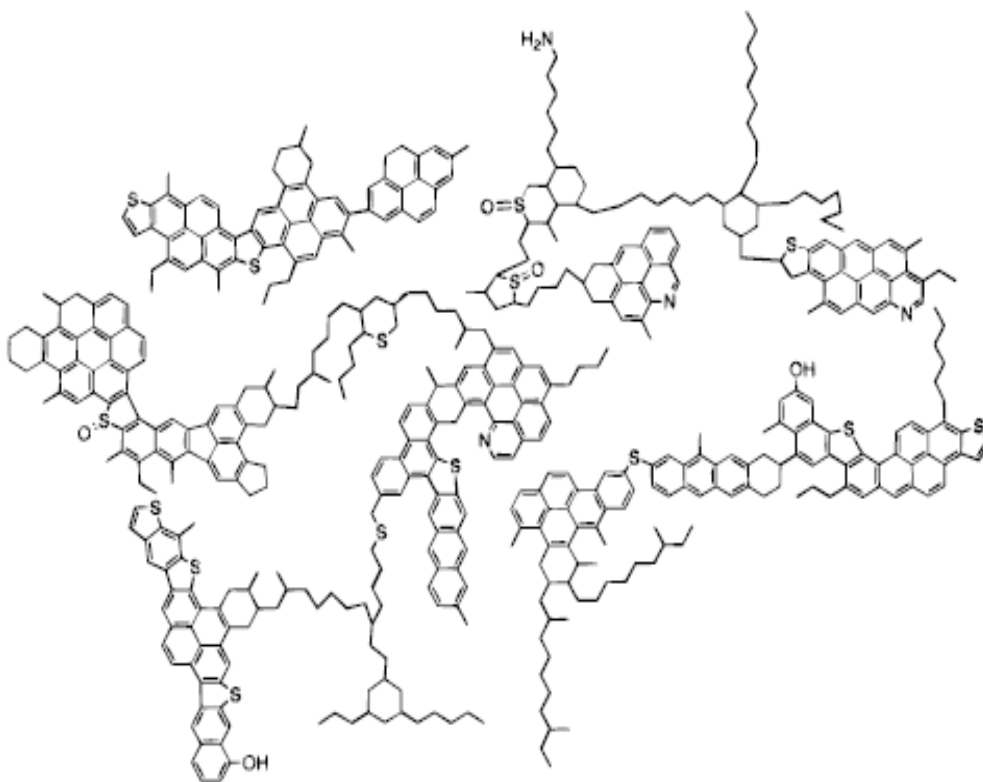


Figura 16. Representação da estrutura química de um asfalteno <sup>52</sup>.

### 3.4.5.1 Espectrometria de massas por tempo de voo com desorção a laser e ionização assistida por matriz (MALDI-TOF-MS)

A técnica de desorção a laser e ionização assistida por matriz (MALDI) é uma técnica de ionização branda utilizada na espectrometria de massas que permite a análise de macromoléculas (polímeros, biopolímeros e moléculas orgânicas), as quais apresentam fragilidade quando fragmentadas por métodos convencionais<sup>53, 54, 55</sup>.

O processo de ionização é provocado por uma fonte de laser (normalmente laser de nitrogênio,  $\lambda = 337 \text{ nm}$ )<sup>56</sup> e utiliza-se uma matriz sólida para proteger as moléculas do analito de serem destruídas durante a ionização (ação direta do laser), além de facilitar a vaporização e ionização da amostra a ser analisada.

Como matriz utiliza-se moléculas com estrutura cristalina, sendo as mais comumente empregadas o ácido 3,5 dimetoxi-4-hidroxicinâmico (ácido sinápico)<sup>57</sup> ácido 2,5 dihidróxibenzoico (DHB ou ácido gentílico)<sup>58</sup>, ácido  $\alpha$ -ciano-4-hidroxicinâmico (CNCA)<sup>59</sup> e 1,8-dihidroxiantrona (ditranol), como mostra a Figura 17.

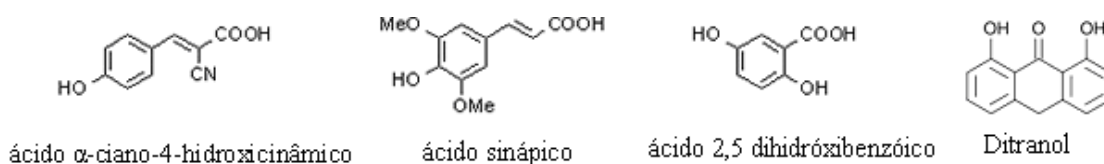


Figura 17. Estruturas dos principais tipos de matrizes utilizadas na técnica de MALDI.

A escolha apropriada da matriz é determinada por algumas características, considerando os compostos com<sup>60</sup>:

- Baixa massa molecular (para facilitar o processo de vaporização), mas com massa molecular alta o suficiente para não evaporar durante o processo de preparação ou análise (alta pressão de vapor).

- Caráter ácido, ou seja, caráter doador de próton para favorecer o processo de ionização do analito.
- Alta absorção no UV, para rapidamente absorver a radiação do laser.
- Possuir grupos polares, o que permite sua solubilidade em meio aquoso (opcional).

Usualmente se prepara uma solução da matriz e analito em solvente orgânico (acetonitrila, metanol, etanol, clorofórmio, etc.) e esta solução é colocada no amostrador do MALDI (geralmente de metal). Após, o solvente é vaporizado, restando uma solução sólida do analito na matriz.

A solução sólida matriz-analito absorve a energia do laser que ioniza primeiramente a matriz, que transfere parte da sua carga para as moléculas do analito protegendo-as da energia destrutiva do laser. Desta forma há a formação de íons pela adição de próton ( $[M+H]^+$ ) podendo haver a formação de íons com carga diferente da unitária ( $[M+nH]^{n+}$ ), em função do tipo de matriz utilizada, da intensidade do laser e /ou voltagem utilizada<sup>60</sup>.

Os íons gerados no vácuo são acelerados por um forte campo elétrico num “tubo de vôo” onde são separados e levados até o detector. Um analisador mede o tempo de vôo (time-of-flight, TOF) considerando a distância percorrida pelo íon até atingir o detector. Utilizando a equação da energia cinética,  $K = (mV^2) / 2$ , onde V é a velocidade do íon, calcula-se a massa molecular do composto. Os compostos são separados no analisador de acordo com sua razão m/z. Íons “mais leves” chegam mais rapidamente no detector, enquanto os íons “mais pesados” demoram mais tempo<sup>60</sup>. (Figura 18).

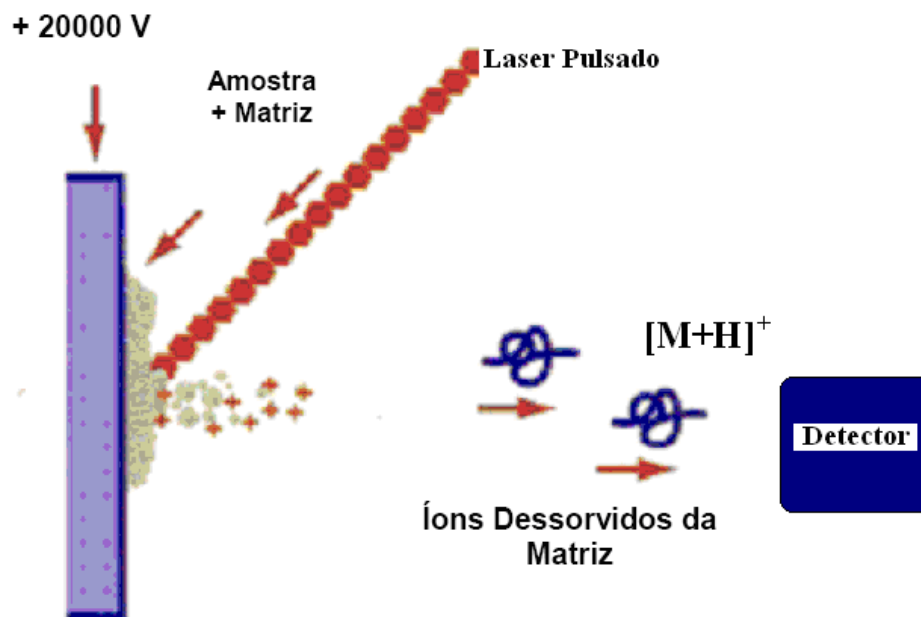


Figura 18. Representação esquemática do processo de ionização da técnica de MALDI.

Um exemplo de um espectro de MALDI-TOF-MS de asfaltenos pode ser observado na Figura 19.

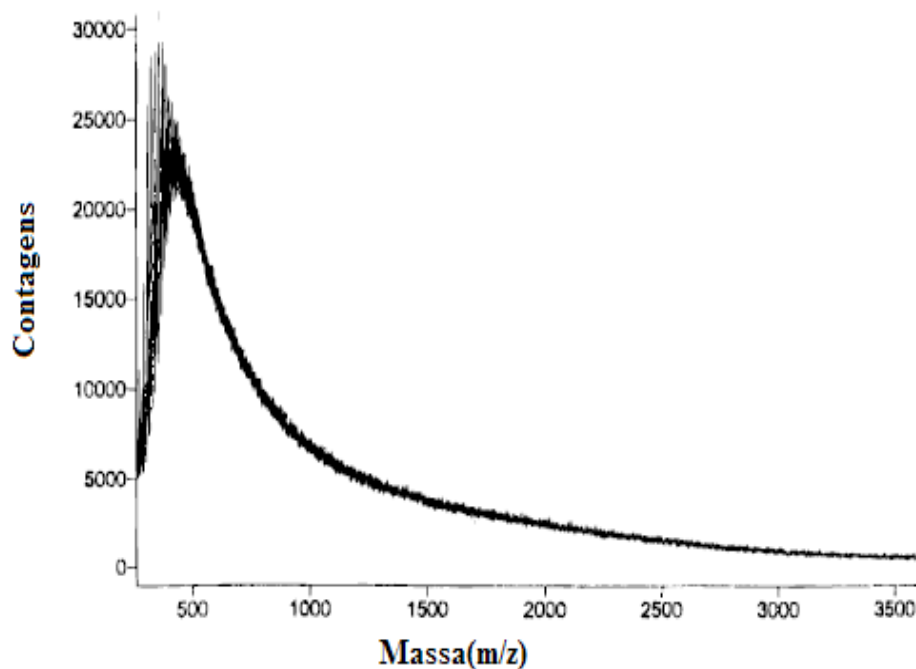


Figura 19. Espectro de MALDI-TOF da Fração asfáltica de um Óleo Árabe <sup>52</sup>.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 ÁREA DE ESTUDO

A Bacia do Paraná é uma grande bacia sedimentar intracratônica preenchida por rochas sedimentares e vulcânicas. Está localizada na porção central-leste do continente Sul-Americano, com cerca de 1.700.000 km<sup>2</sup> de superfície territorial<sup>5</sup> (Figura 20). A porção situada em território brasileiro apresenta cerca de 1.100.000 Km<sup>2</sup>, compreendendo os estados do Mato Grosso, Paraná, São Paulo, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, e parte dos estados de Minas Gerais e Goiás. O restante está distribuído no Paraguai, Uruguai e Argentina. O seu nome deriva do Rio Paraná, que corre paralelo ao seu eixo maior, numa direção NE-SO, por cerca de 1500 km, até defletir numa direção E-O, cruzando o Arco de Assunção e formando a fronteira entre Paraguai e Argentina<sup>13</sup>.

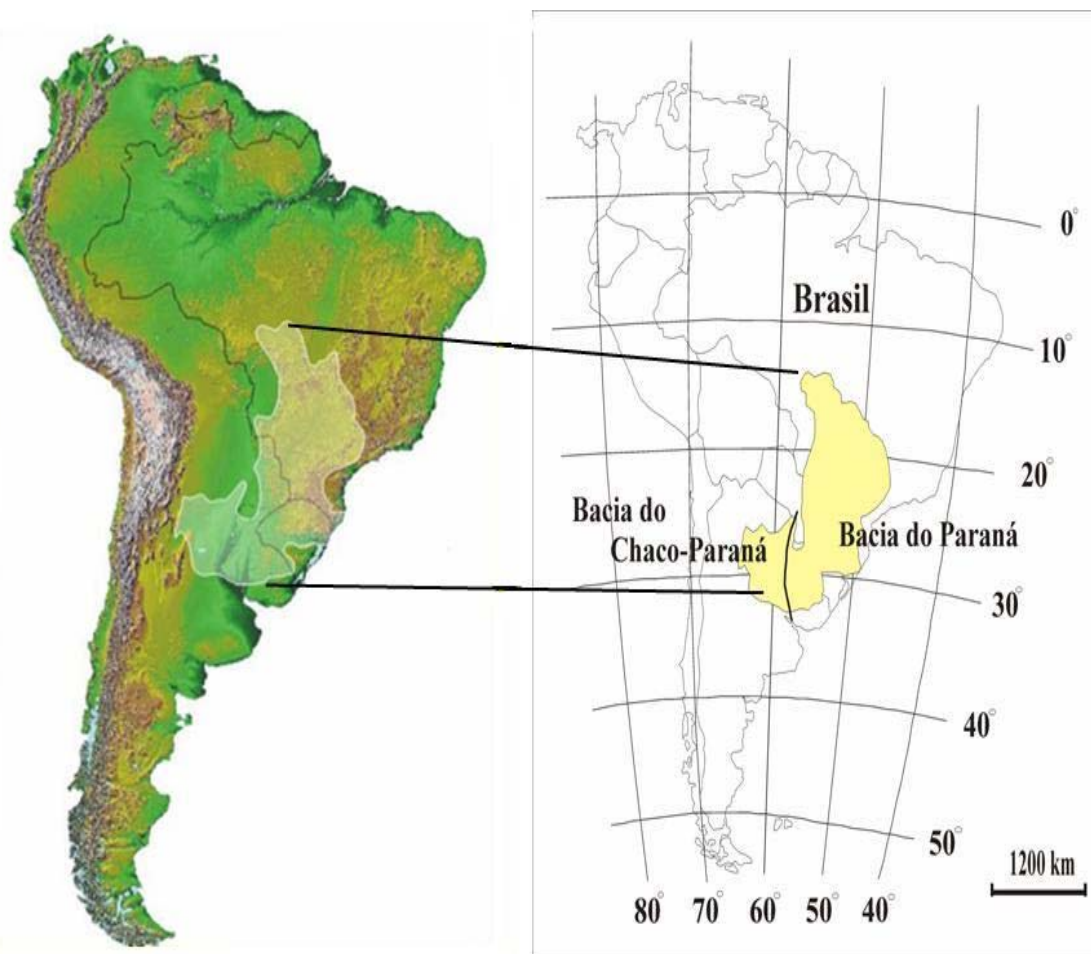


Figura 20. Localização geográfica da Bacia do Paraná no Continente Sul-Americano<sup>5</sup>.

## 4.2 AMOSTRAGEM

A área de amostragem compreende uma região com cerca de 5000 km de rodovias. A coleta iniciou-se no município de Aceguá (extremo sul do Brasil) e terminou nos arredores do município de Poxoréu (já na região centro-oeste do país), totalizando cerca de 2500 km de distância (Figura 21). Além da amostragem em afloramentos e cavas de mineração, também foram coletadas amostras de testemunhos de sondagens realizadas na década de oitenta e cedidas pelo Serviço Geológico Brasileiro e pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), totalizando 87 amostras. A Tabela IV traz a descrição completa de todos os pontos de coleta.

O procedimento de coleta realizou-se a partir da confecção de um canal perpendicular ao acamamento (ou acamadamento) da rocha, iniciando na base e terminando no topo do intervalo de interesse, para que não ocorresse a possibilidade de contaminação com a coleta de amostras já oxidadas pela exposição a intempéries, de acordo com as orientações da norma ASTM D4596<sup>61</sup>, para as amostras de afloramento e cavas de mineração. Para as amostras de sondagem, realizou-se a amostragem misturando-se o material presente nas várias lâminas de testemunho coletadas pelo Serviço Geológico Brasileiro e pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).

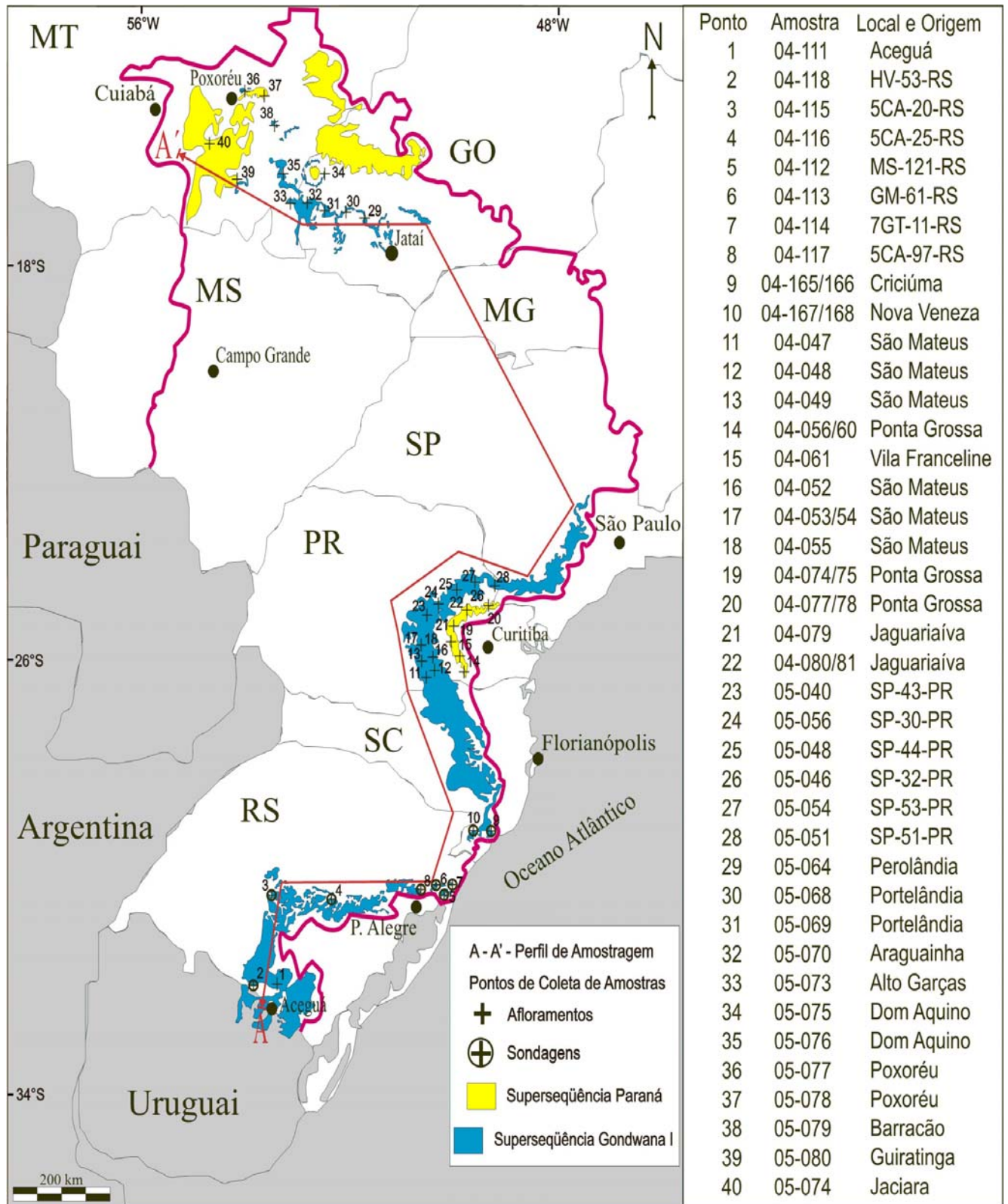


Figura 21. Mapa de localização de todos os pontos amostrados da Bacia do Paraná, e dos pontos de coleta das amostras selecionadas para análise neste trabalho.

Tabela IV. Amostras de folhelhos selecionadas para análise de biomarcadores.

<b>Identificação</b>	<b>Formação</b>	<b>Descrição do Local de Amostragem</b>
04-047	Irati	Afloramento localizado próximo à cidade de São Mateus do Sul (PR), aproximadamente 1000 m distante da ponte sobre o Rio Iguaçu.
04-048	Irati	
04-049	Irati	Afloramento da cava de mineração da empresa PETROBRÁS industrialização de xisto, SIX, na cidade de São Mateus do Sul (PR). Coleta da camada inferior
04-050	Irati	
04-051	Irati	
04-052	Irati	
04-053	Irati	
04-054	Irati	Afloramento da cava de mineração da empresa PETROBRÁS industrialização de xisto, SIX, na cidade de São Mateus do Sul (PR). Coleta da camada superior
04-055	Irati	
04-056	Ponta Grossa	
04-057	Ponta Grossa	
04-058	Ponta Grossa	Afloramento localizado na ferrovia próxima a cidade de Ponta Grossa (PR)
04-059	Ponta Grossa	
04-060	Ponta Grossa	
04-061	Ponta Grossa	
04-062	Ponta Grossa	Afloramento localizado na estrada de ferro, próximo à cidade de Ponta Grossa (PR)
04-063	Ponta Grossa	
04-064	Ponta Grossa	
04-065	Ponta Grossa	Afloramento localizado na ferrovia próxima ao município de Vila Franceline (PR)
04-066	Ponta Grossa	
04-067	Ponta Grossa	
04-068	Ponta Grossa	
04-069	Ponta Grossa	
04-070	Ponta Grossa	Afloramento na Ferrovia Ponta Grossa (PR)
04-071	Ponta Grossa	
04-072	Ponta Grossa	
04-073	Ponta Grossa	
04-074	Ponta Grossa	Afloramento localizado na Ferrovia Ponta Grossa (PR)
04-075	Ponta Grossa	Afloramento localizado na Ferrovia Ponta Grossa (PR)
04-076	Ponta Grossa	Afloramento localizado na Ferrovia Ponta Grossa (PR)
04-077	Ponta Grossa	



<b>Identificação</b>	<b>Formação</b>	<b>Descrição do Local de Amostragem</b>
04-078	Ponta Grossa	Afloramento localizado na Fazenda Boa Vista (PR)
04-079	Ponta Grossa	
04-080	Ponta Grossa	
04-081	Ponta Grossa	
04-111	Irati	Afloramento localizado na região dos municípios de Aceguá e Bagé (RS)
04-112	Irati	Testemunho de sondagem coletado no município de Gravataí cód. MS 121-RS. Profundidade de 558-577 m
04-113	Irati	Testemunho de sondagem coletado no município de Gravataí cód. GM 61-RS. Profundidade de 83-65 m
04-114	Irati	Testemunho de sondagem coletado no município de Gravataí cód. 7GT-RS. Profundidade de 331-323 m
04-115	Irati	Testemunho de sondagem coletado no município de Cachoeira do Sul cód. 5CA 20. Profundidade de 251-266 m
04-116	Irati	Testemunho de sondagem coletado na região do município de Cachoeira do Sul (RS)
04-117	Irati	Testemunho de sondagem coletado no município de Cachoeira do Sul (RS)
04-118	Irati	Testemunho de sondagem coletado no município de Herval (RS)
04-165	Irati	Testemunho de sondagem coletado no m município de Nova Veneza (SC)
04-166	Irati	Testemunho de sondagem localizado no município de Nova Veneza (SC)
04-167	Irati	Testemunho de sondagem localizado município de Criciúma (SC)
04-168	Irati	Testemunho de sondagem localizado na Carbonífera Criciúma (SC)
05-040	Irati	Testemunho de sondagem coletado na região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 43
05-042	Irati	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 30
05-046A	Irati	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 32
05-046B	Irati	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 32
05-047	Irati	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 47
05-048	Irati	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 44
05-049	Irati	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód.SP 44
05-050	Irati	Testemunho de sondagem região de município de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 45
05-051	Irati	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 51
05-052	Irati	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 54
05-053	Irati	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 52
05-054	Irati	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 53
05-055	Irati	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 49
05-057	Irati	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 40
05-058	Irati	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 46
05-059	Irati	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 35
05-060	Irati	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 50

<b>Identificação</b>	<b>Formação</b>	<b>Descrição do Local de Amostragem</b>
05-061	Irati	Testemunho de sondagem coletado na região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 48
05-062	Irati	Testemunho de sondagem região coletado na região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 56
05-063	Irati	Testemunho de sondagem coletado na região de Sapopema (divisa de PR e SP) cód. SP 55
05-064	Irati	Cava de mineração localizada próxima ao município de Perolândia (GO)
05-065	Irati	Cava de mineração localizada próxima ao município de Portelândia (GO)
05-066	Irati	Cava de mineração localizada próxima ao município de Portelândia (GO)
05-067	Irati	Cava de mineração localizada próxima ao município de Portelândia (GO)
05-068	Irati	Cava de mineração localizada próxima ao município de Portelândia (GO)
05-069	Irati	Cava de mineração localizada próxima ao município de Portelândia (GO)
05-070A	Irati	Afloramento localizado próximo ao Domo de Araguainha (MT)
05-070B	Irati	Afloramento localizado próximo ao Domo de Araguainha (MT)
05-071	Irati	Afloramento localizado próximo ao Domo de Araguainha (MT)
05-072	Ponta Grossa	Afloramento localizado próximo ao município São João da Ponte Branca (MT)
05-073	Irati	Cava de mineração localizada próxima ao município de Alto Garças (MT)
05-074	Ponta Grossa	Afloramento localizado próximo ao município de Jaciara (MT)
05-075	Ponta Grossa	Afloramento localizado próximo município de Dom Aquino (MT)
05-076	Ponta Grossa	Afloramento localizado próximo município de Dom Aquino (MT)
05-077	Ponta Grossa	Cava de mineração de calcário localizada no município de Poxoréu (MT)
05-078	Ponta Grossa	Cava de mineração de calcário localizada no município de Poxoréu (MT)
05-079A	Irati	Cava de mineração localizada próximo aos municípios de Barracão-Guiratinga (MT)
05-079B	Irati	Cava de mineração localizada próximo aos municípios de Barracão-Guiratinga (MT)
05-079C	Irati	Cava de mineração localizada próximo aos municípios de Barracão-Guiratinga (MT)
05-080	Ponta Grossa	Afloramento localizado próximo município de Guiratinga (MT)
05-081	Ponta Grossa	Afloramento localizado próximo município de Guiratinga (MT)

## 4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.3.1 Limpeza dos materiais

O procedimento de caracterização de compostos orgânicos via análise de traços por cromatografia gasosa requer uma rigorosa limpeza de toda a vidraria utilizada no processo analítico. Para isso, foi utilizada uma seqüência de etapas a fim de eliminar resíduos orgânicos e evitar a inserção de possíveis contaminantes.

A seqüência de etapas de limpeza da vidraria utilizou a lavagem com água e detergente neutro, enxágüe com água destilada e acetona P.A. (Quimex), seguido de secagem em forno à temperatura de 300 °C por 2 horas, com exceção da vidraria volumétrica. O material volumétrico foi enxaguado com *n*-hexano P.A. (Quimex) e diclorometano P.A. (Quimex) e seco a temperatura ambiente em capela de exaustão.

### 4.3.2 Purificações, tratamento de reagentes e padrões analíticos

Para a análise de compostos orgânicos na faixa de concentração de traços costuma-se empregar reagentes com alto grau de pureza. Por isso, todos os solventes utilizados são grau pesticida (marca Mallinkrodt Chemicals), como o diclorometano, *n*-hexano, tolueno e metanol.

A ativação do cobre, utilizado para extrair o enxofre presente nos extratos dos sedimentos, foi realizada tratando-se aproximadamente 5 g de cobre metálico granulado (marca Leco) com ácido clorídrico concentrado P.A. (Merck), utilizando ácido em quantidade suficiente para cobrir todo o cobre. O ácido clorídrico foi retirado e o cobre lavado, seqüencialmente, com duas porções de metanol P.A. (Merck), três porções de acetona (Quimex), em quantidade suficiente para cobrir todo o cobre, e finalmente uma porção de diclorometano grau pesticida, em quantidade suficiente para cobrir todo o cobre, que apresentou um aspecto brilhante após sua ativação.

Todo o material utilizado na extração (pedras de ebulição) ou no fracionamento das amostras em coluna preparativa (lã de vidro, sulfato de sódio, sílica gel) foram previamente submetidos a processos de purificação. As pedras de ebulição e a lã de vidro foram extraídas com diclorometano grau pesticida por 26 horas. A sílica gel 60 (0,063-0,200 mm, Merck) e alumina 90 neutra, grau de atividade 1, para cromatografia em

coluna (0,063-0,200 mm, Merck) foram secas em estufa à temperatura de 200 °C e 400 °C, respectivamente, por 3 horas. O sulfato de sódio anidro P.A. (Merck) foi seco em forno mufla por 12 horas a uma temperatura de 400 °C.

A análise quantitativa dos compostos foi realizada através do método de padronização interna. Os seguintes padrões internos foram empregados nas análises: *n*-alcano C<sub>20</sub> perdeuterado (98 %, Cambridge Isotope Laboratories) para quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos e d<sub>4</sub>-C<sub>27</sub>ααα (20R)-colestano (99,9%, Chiron) para quantificação dos hidrocarbonetos cíclicos.

Para determinação dos tempos de retenção dos vários compostos foi empregado solução padrão de *n*-alcanos (1 mg/L) na faixa de C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub> (99,9%, Sigma) e óleo iraniano cedido pelo Centro de Excelência em Geoquímica (GEGEO) da PETROBRÁS.

#### **4.4 PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS**

A fim de realizar a caracterização geoquímica orgânica molecular das rochas geradoras, aplicou-se uma seqüência de etapas para isolamento de frações características destes compostos. Este procedimento utilizou as etapas: secagem, moagem, extração das amostras, remoção do enxofre elementar, separação das frações alifática, aromática, de compostos polares e asfaltenos e finalmente, análise dos compostos das frações citadas, alifática e aromática, por cromatografia a gás com detector seletivo de massas (CG/DSM). A fração de compostos polares foi solubilizada em *n*-heptano, de forma a obter-se a precipitação da fração dos asfaltenos, utilizada para realização de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Espectroscopia Molecular na Região do Infravermelho (IV). A Figura 22 apresenta o fluxograma do processo de preparação das amostras das rochas geradoras da Bacia do Paraná, cujas etapas são detalhadas a seguir:

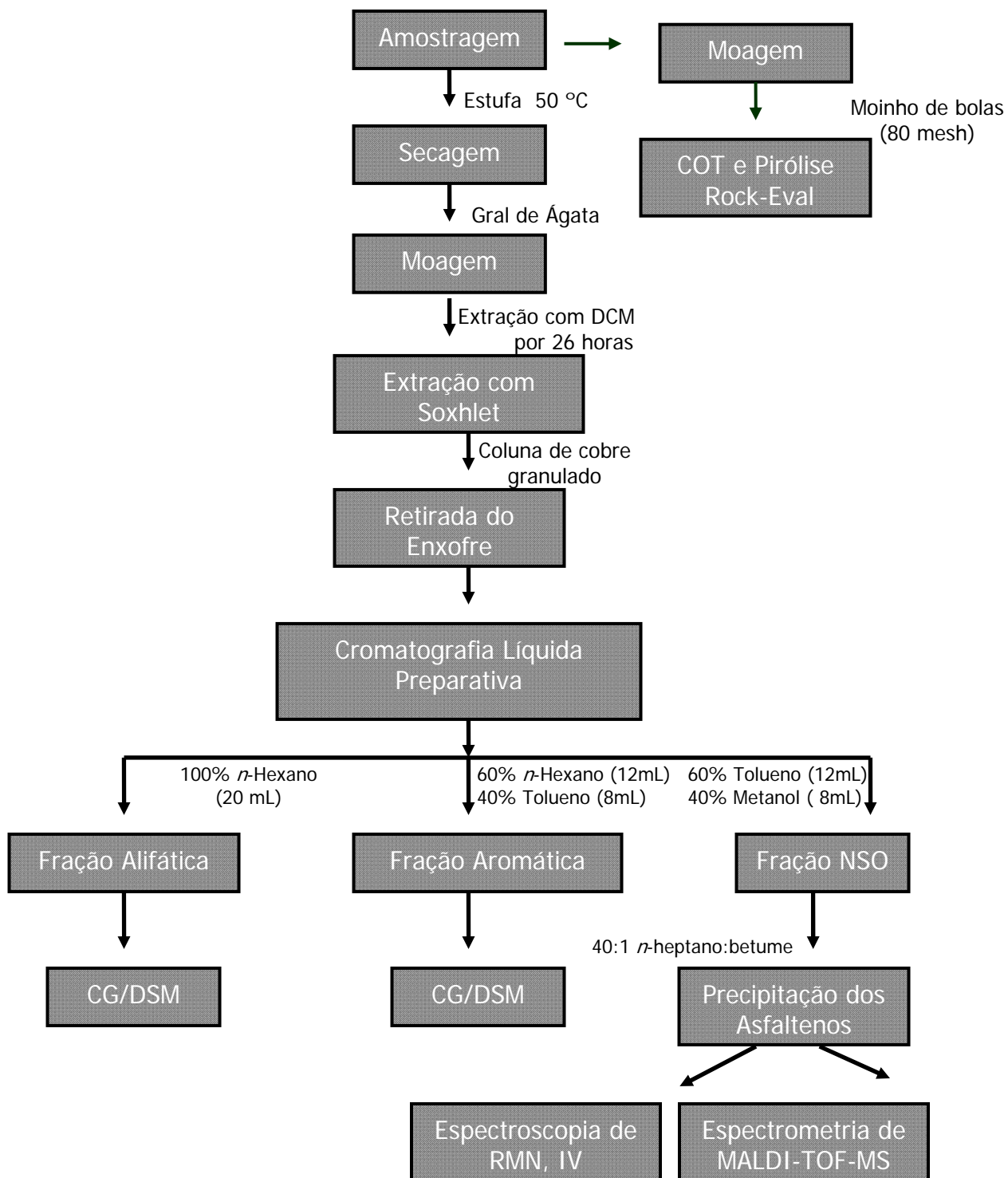


Figura 22. Fluxograma representando o processo de preparação das amostras de rochas da Bacia do Paraná.

#### 4.4.1 Determinação do Carbono Orgânico Total

A determinação do conteúdo de carbono orgânico total de uma rocha é obtida pelo emprego de um analisador de carbono elementar, que converte o CO<sub>2</sub>, proveniente da combustão da matéria orgânica total, em valores de carbono orgânico. A etapa de eliminação do carbono inorgânico (na forma de carbonato) deve ser realizada e se constitui na fase mais importante anterior ao procedimento analítico de quantificação.

O procedimento inicial realizado utilizou aproximadamente 0,25 gramas de amostra pulverizada e peneirada a 0,177 mm (80 mesh), que foi pesada em cadinho de porcelana e acidificada com ácido clorídrico (HCl) 6N, a quente, durante aproximadamente 1 hora, para eliminação completa dos carbonatos.

Após este procedimento, a amostra foi lavada durante 4 horas com água quente para eliminação total dos cloretos. Em seguida, a amostra foi seca em estufa em temperatura em torno de 80°C, sendo novamente pesada e levada à combustão em um analisador marca LECO com detector de Infravermelho. Por último, é calculada a quantidade de carbonatos eliminados e resíduo insolúvel (RI), que são determinados através das equações:

$$\text{RI (\%)} = (\text{massa do insolúvel} \times 100) / \text{massa inicial da amostra} \quad \text{(Equação 2)}$$

$$\text{Carbonatos (\%)} = 100 - \text{RI} \quad \text{(Equação 3)}$$

Esse procedimento foi realizado no Centro de Excelência em Geoquímica (CEGEQ) da PETROBRÁS.

#### 4.4.2 Pirólise Rock-Eval

A técnica analítica consiste na simulação em laboratório do processo natural de craqueamento da matéria orgânica (querogênio) envolvendo temperaturas experimentais consideravelmente superiores do que aquelas normalmente registradas no meio ambiente, tornando possível, desta maneira, a ocorrência das reações termoquímicas num curto

espaço de tempo. Esta técnica fornece informações sobre os hidrocarbonetos livres contidos na rocha ( $S_1$ ), o potencial gerador de hidrocarbonetos ( $S_2$ ) e a temperatura em que ocorre o máximo craqueamento do querogênio ( $T_{max}$ ). O processo de maceração da amostra foi semelhante ao de carbono orgânico total, onde aproximadamente 15 a 20 mg de rocha pulverizada a 0,177 mm (80 mesh) foram colocadas nos cadinhos do pirolisador. Para esta análise foi utilizado o equipamento Rock-Eval II, onde a amostra foi aquecida em atmosfera inerte de gás Hélio até a temperatura de 550 °C, por aproximadamente 20 minutos.

Esse procedimento foi realizado Centro de Excelência em Geoquímica (CEGEQ) da PETROBRÁS.

### **4.4.3 Extração do Betume**

#### **4.4.3.1 Secagem, moagem e extração com aparelhagem tipo Soxhlet**

Inicialmente procedeu-se à secagem das amostras em estufa a uma temperatura de aproximadamente 50°C, por 12 horas (procedimento baseado na metodologia ISO-7404/2<sup>62</sup>). Após, triturou-se o material seco em gral de ágata, e o betume foi extraído em aparelhagem tipo Soxhlet, utilizando-se diclorometano como solvente extrator, por um período de 26 horas (procedimento desenvolvido pelo Laboratório de Química Analítica e Ambiental-LQAA/UFRGS). Os extratos foram concentrados a um volume de 1 mL, aproximadamente, com o auxílio de evaporador rotatório.

#### **4.4.3.2 Remoção do enxofre elementar**

Para remover possíveis traços de enxofre presentes na amostra, os extratos foram submetidos à cromatografia em coluna, utilizando-se cobre metálico granulado previamente ativado conforme descrito no item 4.3.1. A presença do enxofre é detectada pelo escurecimento do cobre após a eluição das mesmas na coluna, com diclorometano. Após a remoção do enxofre, o extrato foi concentrado até a secura em evaporador rotatório (procedimento desenvolvido pelo Laboratório de Química Analítica e Ambiental-LQAA/UFRGS).

#### 4.4.3 Cromatografia líquida preparativa à pressão atmosférica

Após a retirada do enxofre elementar, procedeu-se o fracionamento dos extratos orgânicos através da técnica de cromatografia líquida preparativa à pressão atmosférica utilizando-se como fase estacionária sílica gel e alumina.

Uma suspensão contendo aproximadamente 1,5 g de sílica gel e 3,0 g de alumina, em *n*-hexano, foi adicionada a uma coluna de vidro de 1,1 cm de diâmetro interno com um reservatório de 30 mL na parte superior. Após, colocou-se aproximadamente, 500 mg de sulfato de sódio anidro. O extrato obtido foi diluído em *n*-hexano, e transferido para a coluna preparativa com o auxílio de uma pipeta Pasteur. Foram separadas três frações com a seguinte eluição sequencial de solventes: hidrocarbonetos alifáticos (20 mL de *n*-hexano,); hidrocarbonetos aromáticos (mistura de 12 mL *n*-hexano, e 8 mL tolueno); e compostos polares (mistura de 12 mL tolueno e 8 de metanol) (método desenvolvido pelo Centro de Excelência em Geoquímica CEGEQ da PETROBRÁS). As frações coletadas foram reduzidas a um volume de aproximadamente 1 mL com auxílio de evaporador rotatório e transferidas para frascos de cromatografia para posterior quantificação das frações por CG/DSM.

#### 4.4.4 Precipitação dos Asfaltenos

Após a obtenção da fração de compostos altamente polares (fração NSO) através do procedimento de separação em coluna preparativa de sílica e alumina, realizou-se a precipitação dos asfaltenos. O procedimento realizado utilizou a etapas de solubilização da amostra em *n*-heptano, 1 parte (g) de material orgânico para 40 partes (mL) de *n*-heptano, extração em banho de ultra-som por aproximadamente 30 minutos e repouso por 4 horas. Após, os extratos foram filtrados a vácuo com membrana de polivinilideno (PVDF) com 0,45 µm de diâmetro de poro (marca Millipore) e lavados com várias porções de *n*-heptano aquecido a uma temperatura de aproximadamente 50°C.

A fração insolúvel (asfaltenos) foi seca em estufa a vácuo e mantida sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> gasoso (99,9 % , White Martins), para evitar a oxidação dos compostos (método desenvolvido pelo *Instituto de Ciencias de La Tierra, Universidad Central de Venezuela-ICT/UV*).



## 4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES ORGÂNICAS

### 4.5.1 Caracterização por Cromatografia Gasosa com Detector Seletivo de Massas (CG/DSM)

A identificação e quantificação dos compostos das frações alifática e aromática foram realizadas em um cromatógrafo à gás da marca Agilent, modelo 6890, equipado com injetor automático, acoplado a um detector seletivo de massas da marca Agilent, modelo 5976.

O detector seletivo de massas utilizado operou no modo ionização por impacto eletrônico (75 eV) estando equipado com um analisador tipo quadrupolo.

Uma coluna capilar de sílica fundida (30 m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme) constituída por uma fase estacionária de 5% fenil-95% dimetilpolisiloxano (DB-5, Agilent) foi utilizada para separação cromatográfica dos compostos. Hélio (99,999 % de pureza, AGA) foi empregado como gás de arraste, com um fluxo constante de 1 mL/min na coluna. Foram injetados 1  $\mu\text{L}$  de cada um dos extratos obtidos no cromatógrafo gasoso, no modo sem divisão de fluxo (*splitless*).

#### 4.5.1.1 Análise cromatográfica da fração saturada

Os compostos orgânicos das frações alifática foram identificados e quantificados por CG/DSM.

As seguintes condições de análise cromatográfica foram empregadas para análise dos hidrocarbonetos alifáticos e isoprenóides: temperatura do injetor de 290 °C; temperatura inicial da coluna de 40 °C, por 2 min, taxa de aquecimento de 6 °C/min até a temperatura final de 290 °C e isoterma de 20 min. A análise desses compostos foi realizada no modo de aquisição de varredura completa de íons (*“Full Scan”*), na faixa de 45-550 u.m.a (método desenvolvido pelo Centro de Excelência em Geoquímica CEGEO-PETROBRÁS). As análises cromatográficas dos terpanos tricíclicos, terpanos pentacíclicos, esteranos e diasteranos foram realizadas utilizando as seguintes condições: temperatura do injetor de 290 °C; temperatura inicial da coluna de 190 °C, por 1,5 min,

taxa de aquecimento de 2 °C/min até a temperatura final de 290 °C, por 15 min, no modo de aquisição por monitoramento de íons (“*Selected Ion Monitoring*”, *SIM*). Os íons selecionados para a análise dos terpanos e esteranos foram: m/z 191, 217, 218, 221, 231, 257, e o 259 (método desenvolvido pelo Centro de Excelência em Geoquímica CEGEO-PETROBRÁS).

## 4.5.2 Caracterização dos Asfaltenos

### 4.5.2.1 Caracterização dos asfaltenos por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Após o procedimento de precipitação com *n*-heptano, a fração de asfaltenos foi submetida à técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), em espectrômetro marca Varian, modelo Oxford NMR de 300 MHz utilizando-se clorofórmio deuterado (98 % , Cambridge Isotope Laboratories) como solvente e TMS (tetrametilsilano), (99%, Acros), como solvente de referência (0 ppm), empregando-se aproximadamente 50 mg de amostra para <sup>1</sup>H e 150 mg de amostra para <sup>13</sup>C, (metodologia desenvolvida pelo *Instituto de Ciencias de La Tierra, Universidad Central de Venezuela-ICT/UV*).

### 4.5.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Para a caracterização dos grupos funcionais da fração asfaltênica através da técnica de Espectroscopia Molecular na região do Infravermelho (IV), Perkin Elmer modelo Spectrum One FT-IR, com pastilha de KBr (grau espectroscópico, 99.0%, Acros), na faixa de 4000-400 cm<sup>-1</sup>, empregando-se 32 *scans* e resolução de 4 cm<sup>-1</sup> (metodologia desenvolvida pelo *Instituto de Ciencias de La Tierra, Universidad Central de Venezuela-ICT/UV*).

#### 4.5.2.3 MALDI-TOF-MS

Os espectros de MALDI-TOF das amostras foram obtidos em um espectrômetro de massas Applied Biosystem Tof-tof. O modo linear de TOF foi utilizado com ionização positiva e um laser de Nd:YAG, operando a 200 Hz. Foram utilizados 50 microlitros de THF para preparar uma solução de aproximadamente 2 µg/mL, que foi evaporada a temperatura ambiente e depositada no suporte para análise. Foram empregadas como matrizes o ácido 3,5 dimetoxi-4-hidroxicinâmico (ácido sinápico), o ácido 2,5 dihidróxibenzóico (DHB ou ácido gentílico) e o ácido  $\alpha$ -ciano-4-hidroxicinâmico (CNCA). Para isto, as matrizes e amostras de asfaltenos foram dissolvidas em clorofórmio e o solvente foi evaporado, restando um sólido com aproximadamente 2% de asfaltenos. Esse procedimento foi realizado no Laboratório de Luz Síncrotron em Campinas-SP.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARBONO ORGÂNICO TOTAL

A Tabela V apresenta os resultados obtidos para análise de COT, pirólise Rock-Eval e parâmetros petrográficos das amostras das Formações Irati e Ponta Grossa. Segundo os dados desta tabela, as amostras de folhelhos da Formação Irati analisadas apresentaram teores de carbono orgânico total (COT) entre 0,04 e 21,00 % e resíduo insolúvel entre 40 e 90 %, correspondendo a teores de carbonato total de 60 e 10 % respectivamente. Já as amostras da Formação Ponta Grossa apresentaram valores de COT entre 0,14 e 2,53 % e valores de resíduo insolúvel entre 54 e 96 %, correspondendo a teores de carbonato total entre 46 e 4 % respectivamente.

Considerando que o valor mínimo de COT para que uma rocha seja classificada como potencialmente rocha geradora de petróleo situa-se acima de 1 % para os folhelhos e 0,5 % para carbonatos <sup>16</sup>, foram selecionadas, aproximadamente 41 % das amostras da Formação Irati e 18 % das amostras da Formação Ponta Grossa, as quais apresentaram teores de COT suficientes para serem consideradas como rochas potencialmente geradoras de petróleo.

Os menores valores de COT podem ser explicados em função do intenso magmatismo ao qual a Bacia do Paraná foi submetida durante o período Cretáceo <sup>15</sup>. Assim, esses baixos valores de COT podem estar associados com a conversão e/ou eliminação do carbono orgânico (provavelmente na forma de hidrocarbonetos) sob o efeito do calor oriundo de corpos intrusivos, que promoveram o craqueamento da matéria orgânica reduzindo seus valores em relação às quantidades originais. Os baixos valores de COT determinados tornaram impraticáveis as análises de pirólise Rock-Eval e biomarcadores para essas amostras.

Os maiores valores de COT foram encontrados para as amostras da Formação Irati (Figura 23) como 04-049 e 04-055 (21,00 e 13,40 %), sendo consideradas de maior abundância de matéria orgânica. Estas são as amostras de afloramento da cava de mineração da empresa PETROBRÁS industrialização de xisto, SIX, localizada na cidade de São Matheus do Sul (PR). Os outros valores de COT medianos (na faixa de 1,28 até 5,49 %) também foram encontrados, indicando variações nas condições deposicionais da matéria orgânica para esta Formação. Já a Formação Ponta Grossa (Figura 24) apresentou pequenas variações nos valores de COT (1,00 até

2,53 %) indicando que as condições deposicionais da matéria orgânica permaneceram semelhantes ao longo do tempo geológico.

Em última análise, conforme já relacionado em trabalhos anteriores,<sup>7, 8, 9, 10, 63</sup> os valores, de COT determinados para as amostras da Formação Irati, principalmente aqueles localizados na Cidade de São Mateus do Sul (PR) mostram elevada quantidade de matéria orgânica, refletindo boas a excelentes condições de produção e preservação da matéria orgânica. No entanto, a Formação Ponta Grossa, apresentou riqueza de matéria orgânica mais baixa indicando piores condições de produção e preservação.

Em relação ao resíduo insolúvel (RI) que apresenta a porção remanescente de rocha, essencialmente composta de argilo minerais, após tratamento com ácido clorídrico a quente, verifica-se que para as amostras coletadas, ambas as Formações apresentaram aproximadamente as mesmas variações (Formação Irati entre 40 e 90 % e Formação Ponta Grossa entre 54 e 96 %) indicando um conteúdo de carbonatos semelhante para ambas (Tabela V). Somente as amostras com COT > 1% foram analisadas.

Tabela V. Resultados obtidos para análise de COT, pirólise Rock-Eval e parâmetros petrográficos das amostras das Formações Irati e Ponta Grossa.

Identificação	Formação	COT (%)	Resíduo	S1	S2	S1+S2	S3	Tmax	HI	OI	IP	Ro (%)
04-047	Irati	9,02	92	3,86	53,23	57,09	0,56	425	590,13	6,21	0,07	0,49
04-048	Irati	8,98	84	3,23	46,36	49,59	0,79	424	516,26	8,80	0,07	0,50
04-049	Irati	21,00	92	4,91	131,16	136,07	8,02	419	624,57	38,19	0,04	0,51
04-050	Irati	0,67	92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,52
04-051	Irati	3,07	36	4,18	12,60	16,78	0,67	421	410,42	21,82	0,25	0,50
04-052	Irati	2,27	35	1,85	10,18	12,03	0,72	415	448,46	31,72	0,15	0,46
04-053	Irati	12,00	92	4,16	89,98	94,14	1,25	425	749,83	10,42	0,04	0,49
04-054	Irati	12,00	92	2,02	28,82	30,84	32,49	431	240,17	270,75	0,07	0,50
04-055	Irati	13,40	96	5,73	99,87	105,60	4,76	424	745,30	35,52	0,05	0,51
04-056	Ponta Grossa	1,81	92	0,34	7,97	8,31	0,06	444	440,33	3,31	0,04	0,54
04-057	Ponta Grossa	0,95	92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,48
04-058	Ponta Grossa	0,81	84	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,49
04-059	Ponta Grossa	0,88	88	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,44
04-060	Ponta Grossa	0,97	92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,50
04-061	Ponta Grossa	0,70	88	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,41
04-062	Ponta Grossa	0,53	92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,47
04-063	Ponta Grossa	0,36	92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,46
04-064	Ponta Grossa	0,49	84	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,52
04-065	Ponta Grossa	0,44	96	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,00
04-066	Ponta Grossa	0,17	96	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
04-067	Ponta Grossa	0,35	92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,53
04-068	Ponta Grossa	0,14	88	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,56
04-069	Ponta Grossa	0,36	92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,53
04-070	Ponta Grossa	0,45	92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,53
04-071	Ponta Grossa	0,51	92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,57
04-072	Ponta Grossa	0,38	54	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,74
04-073	Ponta Grossa	0,45	92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,07	0,53

nd= não determinado

Identificação	Formação	COT (%)	Resíduo	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	Tmax	HI	OI	IP	Ro (%)
04-074	Ponta Grossa	1,19	88	0,12	1,61	1,73	0,60	437	135,29	50,42	0,07	0,55
04-075	Ponta Grossa	0,98	88	0,13	1,43	1,56	0,33	434	136,19	31,43	0,08	0,50
04-076	Ponta Grossa	0,39	92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,49
04-077	Ponta Grossa	1,12	92	0,08	2,55	2,63	0,11	445	227,68	9,82	0,03	0,48
04-078	Ponta Grossa	0,92	96	0,01	0,03	0,04	0,05	413	3,26	5,43	0,25	0,31
04-079	Ponta Grossa	1,00	92	0,13	0,01	0,14	0,23	437	1,00	23,00	0,93	0,53
04-080	Ponta Grossa	0,78	96	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,46
04-081	Ponta Grossa	1,24	96	0,02	0,03	0,05	0,14	494	2,42	11,29	0,40	n.d.
04-111	Irati	0,18	92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,61
04-112	Irati	0,87	88	0,12	0,06	0,18	0,41	428	6,89	47,13	0,67	0,53
04-113	Irati	0,93	88	0,16	0,48	0,64	0,33	434	51,61	35,48	0,25	0,51
04-114	Irati	0,91	80	0,16	0,03	0,19	0,34	440	3,29	37,36	0,84	0,91
04-115	Irati	0,87	88	0,11	0,40	0,51	0,35	413	45,97	40,23	0,22	0,54
04-116	Irati	2,11	92	0,07	0,01	0,08	0,41	412	0,47	19,43	0,88	0,59
04-117	Irati	1,34	84	0,14	1,24	1,38	0,43	431	92,54	32,08	0,10	0,58
04-118	Irati	1,68	81	0,24	2,85	3,09	0,62	417	169,64	36,9	0,08	0,56
04-165	Irati	5,49	92	1,39	66,27	67,66	0,42	432	726,64	4,60	0,02	0,52
04-166	Irati	1,28	40	1,66	51,55	53,21	0,27	429	991,34	5,19	0,03	0,47
04-167	Irati	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,57
04-168	Irati	1,56	84	0,99	34,70	35,69	0,18	397	666,03	3,45	0,03	0,44
05-040	Irati	2,41	69	7,67	28,55	36,22	0,14	335	573,29	2,81	0,21	0,59
05-042	Irati	0,59	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,51
05-046A	Irati	2,09	80	9,10	30,75	39,85	0,12	348	520,3	2,03	0,23	0,45
05-046B	Irati	0,61	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,53
05-047	Irati	1,61	77	7,22	32,20	39,42	0,19	359	568,90	3,35	0,18	0,51
05-048	Irati	3,57	64	9,22	18,58	27,80	0,23	307	360,77	4,47	0,33	0,57
05-049	Irati	0,55	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,55
05-050	Irati	0,59	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,47
05-051	Irati	0,39	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,57
05-052	Irati	0,55	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,49

nd= não determinado

Identificação	Formação	COT (%)	Resíduo	S1	S2	S1+S2	S3	Tmax	HI	OI	IP	Ro (%)
05-053	Irati	0,45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,46
05-054	Irati	0,61	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,57
05-057	Irati	0,54	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,77
05-058	Irati	0,51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,58
05-059	Irati	0,27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,57
05-060	Irati	0,58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,44
05-061	Irati	0,41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,94
05-062	Irati	0,26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,38
05-063	Irati	0,58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,62
05-064	Irati	2,41	60	8,41	63,13	71,54	0,04	337	756,45	0,98	0,12	0,45
05-065	Irati	0,13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
05-066	Irati	0,19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
05-067	Irati	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
05-068	Irati	0,49	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,75
05-069	Irati	2,08	64	0,39	0,05	0,44	0,19	262	9,92	37,67	0,89	n.d.
05-070A	Irati	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
05-070B	Irati	0,16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
05-071	Irati	0,31	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
05-072	Ponta Grossa	0,49	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,58
05-073	Irati	0,69	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,81
05-074	Ponta Grossa	0,41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,62
05-075	Ponta Grossa	0,13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,51
05-076	Ponta Grossa	0,58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,57
05-077	Ponta Grossa	2,53	92	0,97	6,20	7,17	0,34	427	225,45	12,36	0,14	0,55
05-078	Ponta Grossa	0,15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,44
05-079a	Irati	0,95	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,51
05-079b	Irati	3,31	64	1,58	10,11	11,69	0,65	388	368,98	23,72	0,14	0,56
05-079c	Irati	0,98	64	0,99	3,47	4,46	0,31	401	258,96	23,13	0,22	0,59
05-080	Ponta Grossa	0,15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,54
05-081	Ponta Grossa	0,16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,56

nd= não determinado



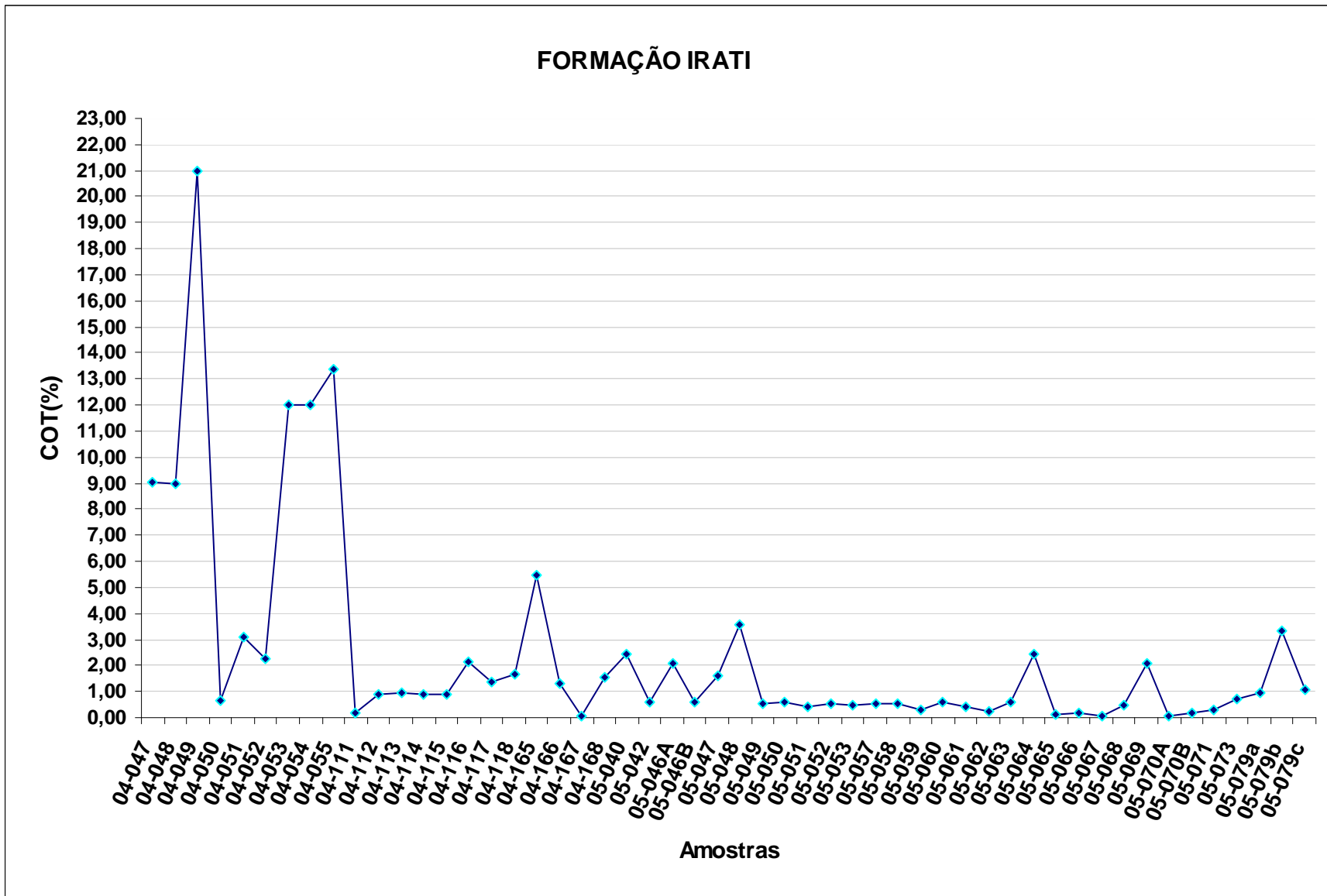


Figura 23. Distribuição dos valores de Carbono Orgânico Total (COT, %) para as amostras coletadas da Formação Irati.



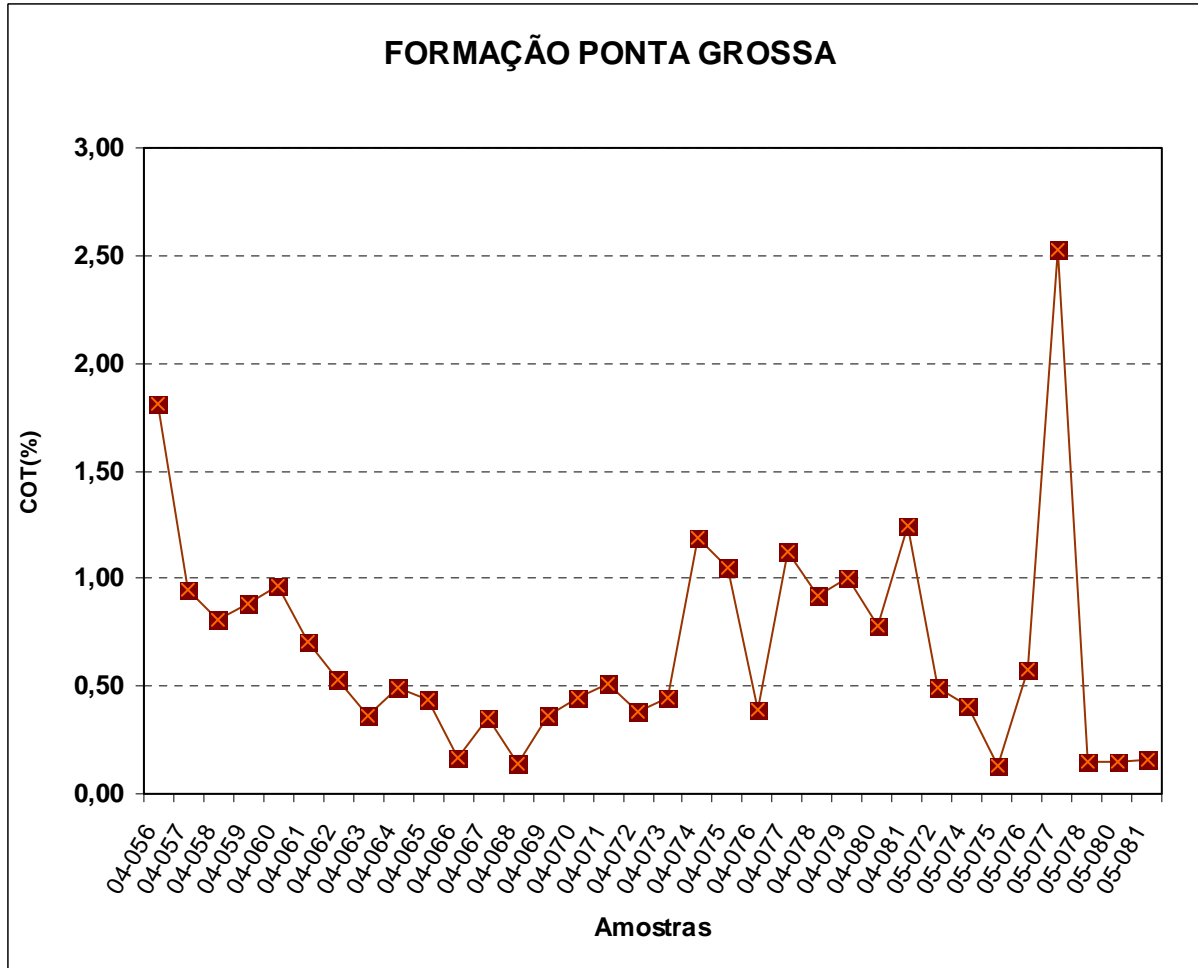


Figura 24. Distribuição dos valores de Carbono Orgânico Total (COT, %) para as amostras coletadas da Formação Ponta Grossa.

## 5.2 PIRÓLISE ROCK-EVAL

Os resultados geoquímicos obtidos através da pirólise de Rock-Eval estão listados na Tabela V, onde se pode observar valores para  $S_1$  variando entre 0,07 a 9,22 mg de hidrocarbonetos/g de rocha para as amostras da Formação Irati e 0,01 a 0,97 mg de hidrocarbonetos/g de rocha para a Formação Ponta Grossa. Os maiores valores determinados para este parâmetro para a Formação Irati foram para as amostras 05-047 e 05-048, ambas as amostras de testemunho de sondagem coletadas na região de Sapopema (divisa de PR e SP). Os menores foram para as amostras 04-115 e 04-116 testemunhos de

sondagem coletados na região do município de Cachoeira do Sul (RS). Já a Formação Ponta Grossa apresentou os maiores valores de  $S_1$  para as amostras 04-056 e 05-077 coletadas no afloramento localizado na ferrovia próxima a cidade de Ponta Grossa (PR) e na cava de mineração de calcário localizada no município de Poxoréu (MT). Os menores valores foram determinados para as amostras 04-077 e 04-078 coletadas nos afloramentos localizados na Ferrovia Ponta Grossa (PR) e na Fazenda Boa Vista (PR).

Os valores para  $S_2$  variaram de 0,01 a 131,16 mg de hidrocarbonetos/g de rocha (Tabela V) para as amostras da Formação Irati. Para a Formação Ponta Grossa, os valores ficaram entre 0,01 e 7,97 mg de hidrocarbonetos/g de rocha. Os menores valores para esse parâmetro são referentes às amostras 04-112 e 04-116 de testemunhos de sondagem coletados na região dos municípios de Gravataí e Cachoeira do Sul (RS), para a Formação Irati e as amostras 04-077 e 04-078 coletadas no afloramento localizado na Ferrovia Ponta Grossa (PR) e na Fazenda Boa Vista (PR), para as amostras da Formação Ponta Grossa.

O índice de hidrogênio (IH) alcançou os valores de 991,34 mg de hidrocarbonetos/g de COT (Tabela V) para a amostra 04-166 (testemunho de sondagem coletado no município de Nova Veneza, SC) da Formação Irati e 440,33 mg de hidrocarbonetos/g de COT para a amostra 04-056 (afloramento localizado na ferrovia próxima a cidade de Ponta Grossa, PR) da Formação Ponta Grossa. Os menores valores deste índice (0,47 a 9,92 mg de hidrocarbonetos/g de COT) são referentes às amostras 04-112, 04-114, 04-116 (afloramentos coletados nas cidades de Gravataí e Cachoeira do Sul no RS) e 05-069 (cava de mineração localizada próximo ao município de Portelândia MT), para a Formação Irati. Os valores da Formação Ponta Grossa ficaram entre 1,00 até 3,26 mg de hidrocarbonetos/g de COT para as amostras 04-077 e 04-078 da Formação Ponta Grossa coletadas no afloramento localizado na Ferrovia Ponta Grossa (PR) e na Fazenda Boa Vista (PR), respectivamente.

O índice de oxigênio (IO) apresentou valores entre 0,98 e 270,95 mg de  $CO_2$ /g de COT, com média de 31,32 mg de  $CO_2$ /g de COT para a Formação Irati sendo que os maiores valores são referentes as amostras 04-054 e 04-112 e os menores para as amostras 04-047, 04-165, 04-166, 04-168 , 05-046A, 05-47, 05-048 e 05-064. A Formação Ponta Grossa apresentou valores entre 1,00 até 50,42 mg de  $CO_2$ /g de COT

com média de 18,38 mg de CO<sub>2</sub>/g de COT. Os maiores valores são referentes às amostras 04-054 e 04-074 e os menores para as amostras 04-056, 04-077 e 04-078.

O índice de produção (IP), ficou entre 0,02 e 0,89 para a Formação Irati sendo os menores valores relacionados às amostras 04-165, 04-166 e 04-168 e os maiores às amostras 04-112, 04-114, 04-116 e 05-069. Para a Formação Ponta Grossa, os valores de IP ficaram entre 0,03 e 0,93. Os menores valores relacionados para esta Formação foram encontrados para as amostras 04-056 e 04-077 e os maiores valores para as amostras 04-079 e 04-081.

A temperatura máxima de pirólise (Tmax) alcança valores entre 262 e 431 °C, para as amostras da Formação Irati, sendo a média dos valores de 398 °C. Já as amostras da Formação Ponta Grossa, apresentaram valores na faixa de 413 até 494 °C, com média de 441 °C.

A qualidade da matéria orgânica dos folhelhos das amostras das Formações Irati e Ponta Grossa foram avaliadas em função dos parâmetros fornecidos pela técnica pirólise de Rock-Eval que fornece parâmetros como: **S<sub>1</sub>** (quantidade de hidrocarbonetos livres presentes na rocha), **S<sub>2</sub>** (quantidade de hidrocarbonetos que poderiam ser gerados pela rocha quando submetida a um estágio de evolução térmica adequada), **IH** (Indicativo da razão entre os hidrocarbonetos liberados e o conteúdo de carbono orgânico total), **IO** (Indicativo da razão entre CO<sub>2</sub> e conteúdo de carbono orgânico total). Os resultados obtidos através da pirólise de Rock-Eval estão representados na Tabela V. Assim, pode-se avaliar:

### 5.2.1 Avaliação da Matéria Orgânica

Os parâmetros geoquímicos obtidos através da técnica de pirólise de Rock-Eval devem ser utilizados considerando-se a influência que os mesmos sofrem devido à evolução térmica. À medida que uma rocha sofre ação da temperatura ao longo do tempo geológico, a matéria orgânica nela contida vai se transformando em óleo e gás<sup>16,20</sup>. Com isso, os valores do índice de oxigênio e hidrogênio decrescem até um estágio onde é impossível diferenciar o tipo de matéria orgânica. Desta forma, nas áreas onde as Formações Irati e Ponta Grossa sofreram influência térmica das rochas intrusivas ígneas,

não foi possível utilizar estes dados para a caracterização do tipo de matéria orgânica (amostras com COT <1,0%).

A caracterização do tipo de matéria orgânica pode ser efetuada através do diagrama tipo “Van Krevelen”<sup>27</sup> que é obtido através dos dados de IO e IH plotados em um gráfico, obtendo-se assim a diferenciação entre os três tipos básicos de querogênio (I, II, III ou IV). A Figura 25 mostra o diagrama referente às amostras de folhelhos analisadas.

Por outro lado, também é possível fazer uma avaliação do tipo de matéria orgânica através da avaliação desses parâmetros na forma de intervalos de concentração<sup>16</sup>. Assim, o querogênio do tipo I se caracteriza por IH entre 700 e 900 mg HC/g de COT e IO < 15 mg de CO<sub>2</sub>/COT; tipo II de 300 a 600 mg de HC /g COT; o tipo II valores de IH entre 150 e 700 mg HC/g de COT e IO < 22 e o tipo III por IH entre 25 e 250 mg HC/g de COT e IO >40.

Desta forma, o querogênio das amostras folhelhos da Formação Irati podem ser classificadas como sendo predominantemente do tipo I (derivados de biomassa marinha) e do tipo II (derivados de matéria orgânica de origem lacustre). Já as amostras da Formação Ponta Grossa podem ser classificadas como predominantemente do tipo II (derivados de matéria orgânica de origem lacustre).

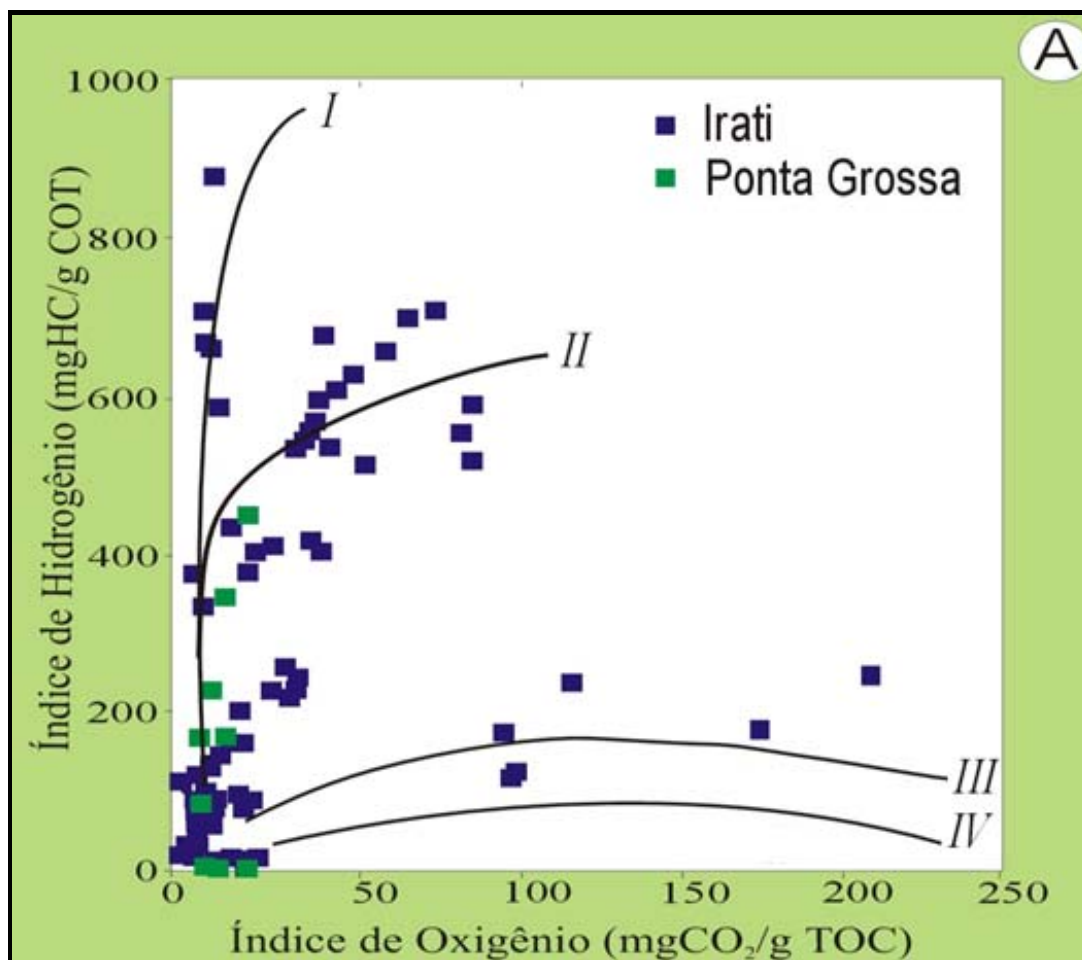


Figura 25. Diagrama do tipo Van Krevelen para as amostras das Formações Irati e Ponta Grossa analisadas.

A Figura 26 mostra o gráfico que relaciona o índice de hidrogênio (IH) combinado com o carbono orgânico total (COT) onde as condições de preservação da matéria orgânica aumentam conforme crescem os teores de carbono orgânico total. Observam-se baixos valores dessa relação para as amostras influenciadas termicamente por corpos intrusivos e altos valores para as amostras com matéria orgânica como tendo sido depositada em ambiente redutor, ou seja, com boas condições de preservação (amostras 04-049 e 04-055 da Formação Irati, coletadas em São Mateus do Sul no PR).

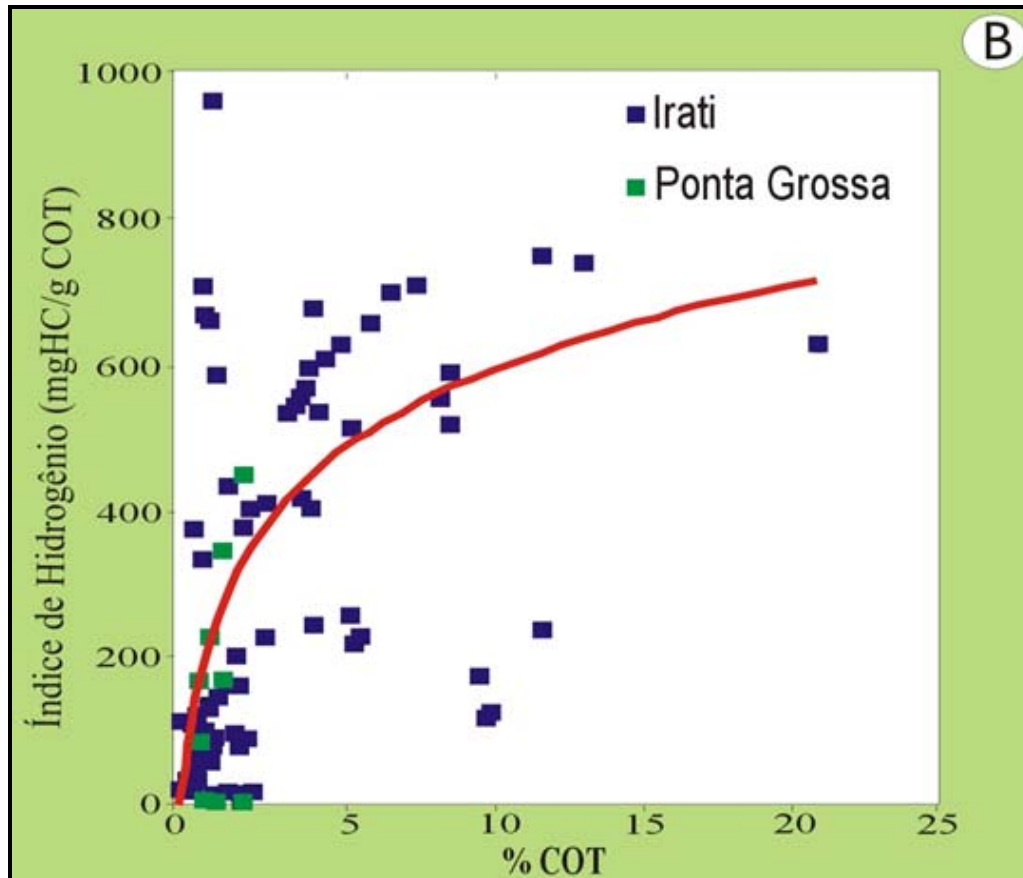


Figura 26. Relação entre os teores de carbono orgânico total (COT) e os valores índice de Hidrogênio (IH) para as amostras das Formações Irati e Ponta Grossa.

### 5.2.2 Avaliação do Potencial de Geração

Os valores, de  $S_1+S_2$  para as amostras de folhelhos da Formação Irati analisadas, apresentados na Tabela V, indicam que há três grupos de amostras:

- As amostras coletadas na região de São Mateus do Sul no PR apresentaram valores do potencial ( $S_1+S_2$ ) superior a 6 mg HC/g de rocha (6000 ppm) sendo consideradas rochas geradoras com bom potencial de geração.
- As amostras coletadas no município de Herval no RS (04-118) e na cava de mineração localizada próximo aos municípios de Barracão-Guiratinga, no MT (05-079C) apresentaram potencial ( $S_1+S_2$ ) entre 2 e 6 mg HC/g de rocha (2000 e 6000 ppm) sendo consideradas rochas com potencial moderado para geração de hidrocarbonetos.



-As amostras coletadas na região do município de Cachoeira do Sul e Gravataí no RS e próxima ao Domo de Araguinha no MT apresentaram potencial ( $S_1+S_2$ ) inferior a 2 mg de HC/g de rocha (2000 ppm), não sendo consideradas rochas geradoras de petróleo, mas apresentam algum potencial para gás.

Para as amostras da Formação Ponta Grossa, tem-se que:

- As amostras coletadas na Ferrovia Ponta Grossa no PR (04-056) e no município de Poxoréu no MT apresentam valores do potencial ( $S_1+S_2$ ) superior a 6 mg HC/g de rocha (6000 ppm) sendo consideradas rochas com bom potencial de geração.

- As amostras coletadas na Ferrovia Ponta Grossa (04-077) apresentaram potencial ( $S_1+S_2$ ) entre 2 e 6 mg HC/g de rocha (2000 e 6000 ppm) sendo consideradas rochas com potencial moderado para geração de hidrocarbonetos.

-As amostras coletadas na Ferrovia Ponta Grossa (04-074 e 04-075) Fazenda Boa Vista (04-079) e município de Jaguariava (04-081) apresentaram potencial ( $S_1+S_2$ ) inferior a 2 mg de HC/g de rocha (2000 ppm), não sendo consideradas rochas geradoras de petróleo, mas apresentam algum potencial para gás.

As amostras influenciadas por corpos intrusivos apresentam baixos valores para esse parâmetro provavelmente devido ao craqueamento da matéria orgânica apresentando potencial ( $S_1+S_2$ ) inferior a 2 mg de HC/g de rocha (2000 ppm).

A Figura 27 mostra a relação entre os teores de COT e os valores de  $S_2$  revelando que a liberação de hidrocarbonetos por massa de rocha (valores de  $S_2$ ) apresenta um aumento linear. Deste modo, verifica-se que quanto maior o teor de COT, maior é o potencial de geração. As amostras influenciadas por intrusivas ígneas não apresentam potencial para geração devido ao craqueamento da matéria orgânica promovido pelo calor ocasionado por estes corpos intrusivos.

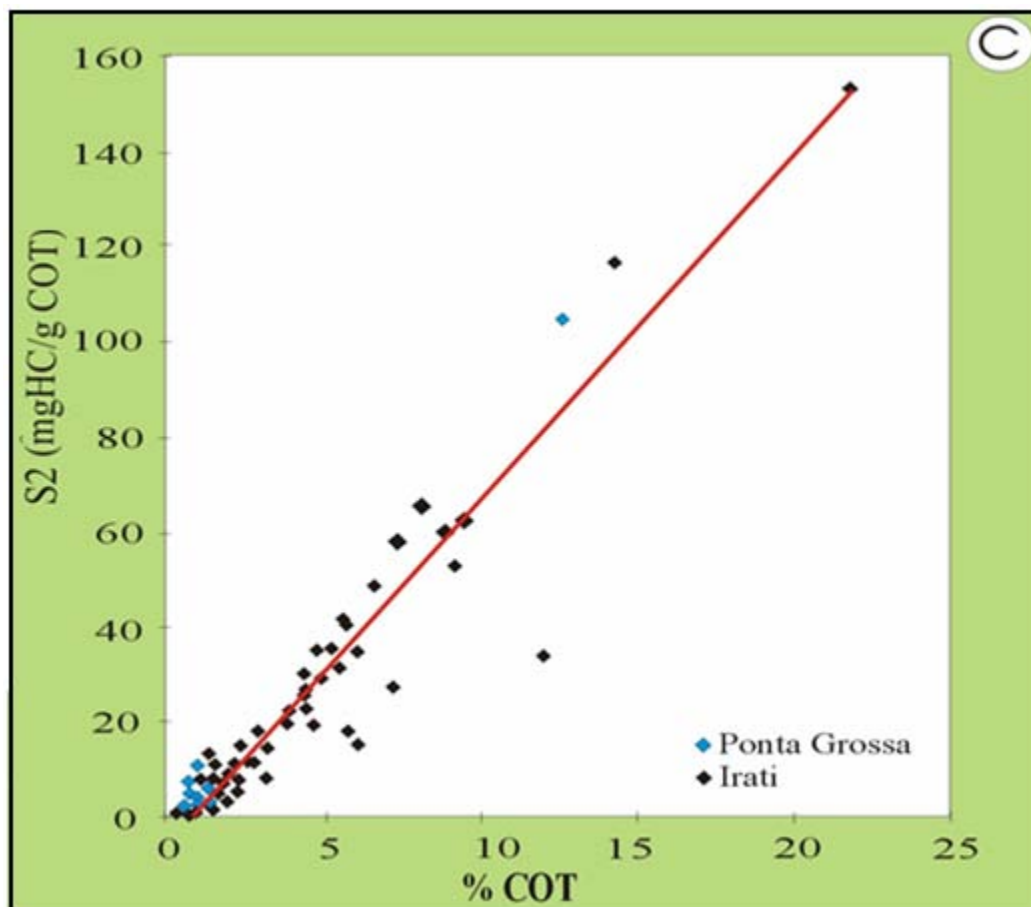


Figura 27. Relação entre os teores de carbono orgânico total (COT) os valores de potencial gerador ( $S_2$ ) medidos para as amostras das Formações Irati e Ponta Grossa analisadas.

### 5.2.3 Evolução Térmica

Através dos valores de  $T_{max}$  (temperatura em que ocorre a taxa máxima de geração) e índice de hidrogênio (IH) combinado com os valores de percentagem (%) de Reflectância da Vitritina (Figura 28) é possível estimar o grau de evolução térmica da rocha geradora, sendo esses valores dependentes de outros fatores como o tipo de matéria orgânica.

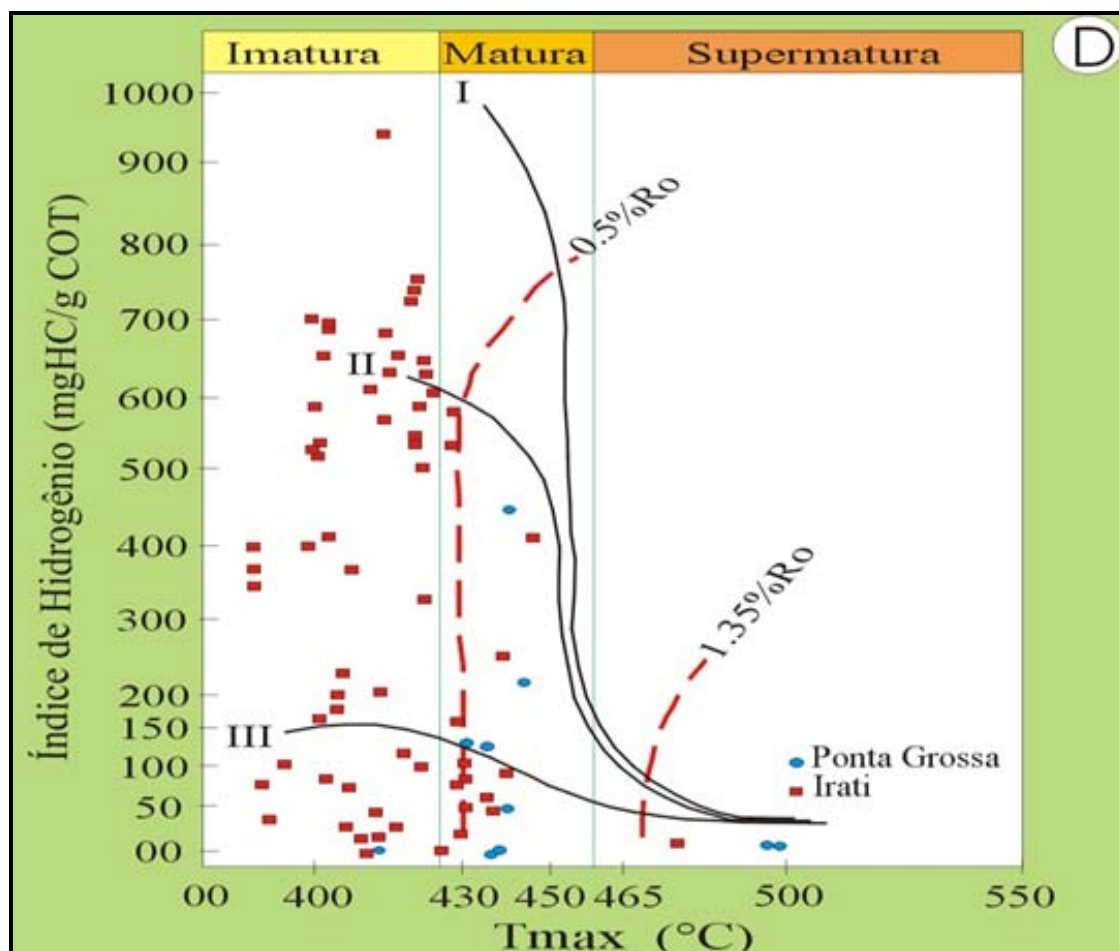


Figura 28. Relação entre os teores de carbono orgânico total (COT) e os valores de potencial gerador ( $S_2$ ) para as amostras de rocha da Formação Irati e Ponta Grossa analisadas, onde I, II e II, referem-se ao tipo de querogênio.

A grande maioria das amostras da Formação Irati apresentou-se na zona de matéria orgânica avaliadas termicamente como pouco evoluídas (amostras imaturas). Ao contrário, a grande maioria das amostras da Formação Ponta Grossa apresentou-se na zona de matéria orgânica evoluída termicamente (amostras maduras). As amostras 04-014 e 04-081 das Formações Irati e Ponta Grossa, respectivamente, apresentaram-se na zona de matéria orgânica supermatura, o que as classifica com estágio de evolução térmica avançado.

### 5.3 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA

Foram escolhidas para a realização desta análise e para a caracterização dos biomarcadores as amostras mais representativas para cada ponto de coleta (Tabela VI), todas com valores de COT >1% (valor mínimo para folhelhos). Apesar disso, não foi possível a obtenção de extrato orgânico para as amostras 04-081, 04-116, 04-168, 05-040, 05-046, 05-048 e 05-069, amostras do afloramento do município de Jaguariaiva no PR, de testemunho de sondagem coletados nos municípios de Cachoeira do Sul no RS, Criciúma (SC) e na região do município de Sapopema (divisa entre PR e SP) e para a amostra coletada no Domo de Araguainha no MT. Há a possibilidade de que estas amostras estejam alteradas termicamente devido à proximidade a rochas intrusivas ígneas. Tal fato é comprovado pelas análises de pirólise Rock-Eval, mencionadas acima.

Tabela VI. Amostras de folhelhos selecionadas para análise de cromatografia líquida em coluna e biomarcadores.

<b>Identificação</b>	<b>Formação</b>	<b>COT (%)</b>	<b>Descrição do Local</b>
04-049	Irati	21,00	Cava de mineração da Petrosix (Município de São Mateus do Sul, PR)
04-055	Irati	13,40	Cava de mineração da Petrosix (Município de São Mateus do Sul, PR)
04-116	Irati	2,11	Testemunho de sondagem (Município de Cachoeira do Sul, RS) identificação 5CA 25. Profundidade de 635,41 m.
04-117	Irati	1,34	Testemunho de sondagem (Município de Cachoeira do Sul, RS), identificação 5CA 97. Profundidade de 23,50 - 26,50 m.
04-118	Irati	1,68	Testemunho de sondagem (região do município de Herval, RS), identificação HV-53.
04-165	Irati	5,49	Testemunho de sondagem (Município de Nova Veneza, SC)
04-166	Irati	1,28	Testemunho de sondagem (Município de Nova Veneza, SC)
04-168	Irati	1,56	Testemunho de sondagem (Carbonífera Criciúma, SC)
05-040	Irati	2,41	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP), identificação SP-30.
05-046	Irati	2,09	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP), identificação SP-32.
05-048	Irati	3,57	Testemunho de sondagem região de Sapopema (divisa de PR e SP), identificação SP-44.
05-064	Irati	2,41	Cava de mineração (Município de Portelândia, MT)
05-069	Irati	2,08	Afloramento Domo de Araguainha (MT)
05-079B	Irati	3,30	Afloramento (Município de Barracão-Guiratinga, MT)
04-056	P. Grossa	1,81	Afloramento na Ferrovia Ponta Grossa (PR)
04-074	P. Grossa	1,19	Afloramento na Ferrovia Ponta Grossa (PR)
04-077	P. Grossa	1,12	Afloramento na Ferrovia Ponta Grossa (PR)
04-079	P. Grossa	1,00	Afloramento na Fazenda Boa Vista (PR)
04-081	P. Grossa	1,24	Afloramento (Município de Jaguariaiva, PR)
05-077	P. Grossa	2,53	Cava de mineração de calcário (Município de Poxoréu, MT)

A Tabela VII apresenta os percentuais (%) das frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e de compostos polares (NSO), dos extratos

orgânicos das amostras em estudo (Formações Irati e Ponta Grossa), obtidas por cromatografia líquida em coluna.

Tabela VII. Percentuais de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NSO e razão de hidrocarbonetos saturados/aromáticos dos extratos de rocha obtidos através da cromatografia líquida preparativa em coluna.

<b>Amostra</b>	<b>Formação</b>	<b>SAT (%)</b>	<b>ARO (%)</b>	<b>NSO (%)</b>	<b>SAT/ARO</b>
<b>04-056</b>	Ponta Grossa	54	30	16	1,81
<b>04-074</b>	Ponta Grossa	52	25	23	2,05
<b>05-077</b>	Ponta Grossa	31	32	37	0,97
<b>04-077</b>	Ponta Grossa	53	23	24	2,32
<b>04-079</b>	Ponta Grossa	51	21	28	2,39
<b>04-049</b>	Irati	36	20	43	1,79
<b>04-055</b>	Irati	35	23	42	1,51
<b>05-079B</b>	Irati	30	20	50	1,52
<b>05-064</b>	Irati	45	26	29	1,75
<b>04-165</b>	Irati	44	20	36	2,25
<b>04-166</b>	Irati	50	20	31	2,55
<b>04-117</b>	Irati	50	29	21	1,71
<b>04-118</b>	Irati	47	16	37	2,95

% *SAT*: % fração saturada; % *ARO*: % fração aromática; % *NSO*: % fração de compostos polares; *SAT/ARO*: razão da fração saturada em relação à fração aromática.

As amostras da Formação Irati analisadas apresentaram percentual de hidrocarbonetos saturados variando entre 30 e 50 %; de hidrocarbonetos aromáticos de 16

a 29 % e compostos NSO de 21 a 50%. As amostras da Formação Ponta Grossa apresentaram percentual de hidrocarbonetos saturados variando entre 31 e 54 %; de hidrocarbonetos aromáticos de 21 a 32 % e compostos NSO de 16 a 37%.

Os valores para a razão de hidrocarbonetos saturados em relação aos hidrocarbonetos aromáticos variam de 1,51 a 2,95 para as amostras da Formação Irati. O valor mais elevado para esta razão pertence à amostra 04-118, a qual apresenta estágio de evolução térmica mais desenvolvida. As amostras da Formação Ponta Grossa apresentaram valores na faixa de 0,97 a 2,39 para esta razão com maior valor para a amostra 04-079.

A partir destes resultados é possível identificar que os extratos de rocha da Formação Irati são ricos em componentes orgânicos pesados, visto que as amostras apresentam maior abundância de compostos NSO e menor abundância de compostos alifáticos em relação a Formação Ponta Grossa que possui estágio elevado de evolução térmica por apresentar maior abundância de hidrocarbonetos alifáticos. Tal fato pode ser explicado pela proximidade a rochas intrusivas ígneas, cujo calor ocasionado por estas promoveu o craqueamento dos compostos menos estáveis termodinamicamente, ou seja, os compostos de elevada massa molecular, originando maior abundância de hidrocarbonetos saturados em relação aos aromáticos e NSO.

Outro dado que permite estimar o estágio de evolução térmica é aquele descrito pela razão de hidrocarbonetos saturados/aromáticos, ocorrendo um aumento nesta razão com aumento da maturação. Desta forma, pode-se inferir que a amostra da Formação Irati 04-118 e 04-079 da Formação Ponta estariam mais evoluídas termicamente por apresentarem os maiores valores para razão SAT/ARO > 1.

O diagrama ternário que representa graficamente os percentuais das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e de compostos polares (NSO) <sup>61</sup> (Tabela VII) é mostrado na Figura 29. Considerando que, com o avanço da maturação, há uma grande formação de hidrocarbonetos saturados, devido ao efeito do craqueamento térmico, e que os óleos contidos nos reservatórios são mais evoluídos (maturados) quanto maior for a proporção de hidrocarbonetos saturados em relação aos hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares <sup>16</sup>, pode-se inferir que as amostras da Formação Irati são mais imaturas em relação às amostras da Formação Ponta Grossa, uma vez que apresentam

menor percentagem (%) das frações saturadas. Exceção é apresentada pela amostra 05-077 da Formação Ponta Grossa, que revelou maior proporção da fração NSO.

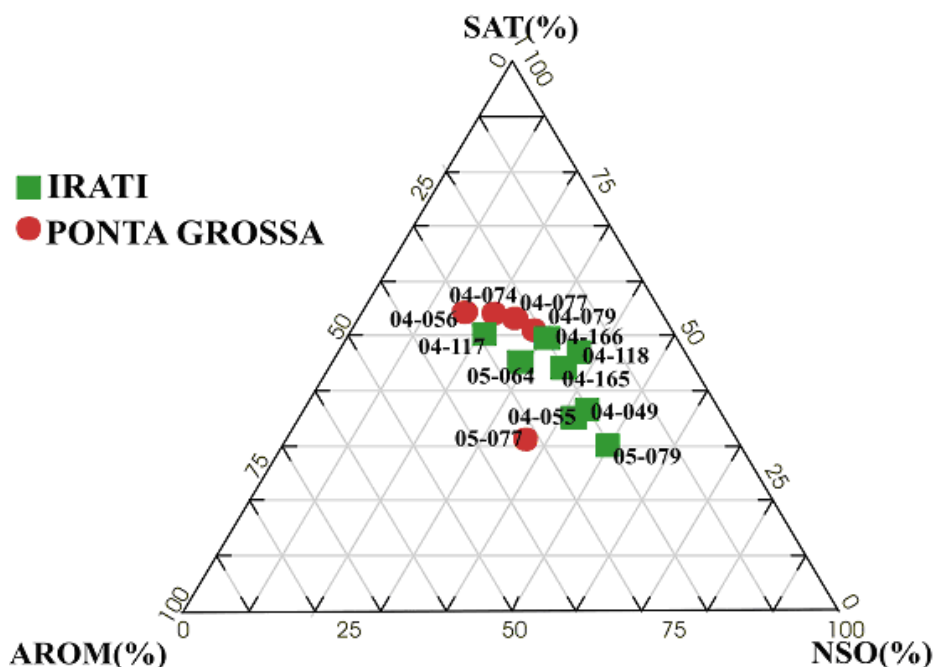


Figura 29. Diagrama ternário das frações alifática, aromática e compostos polares (NSO) das amostras das Formações Irati e Ponta Grossa. Este diagrama foi construído utilizando-se o software Min Pet versão 2.02.

#### 5.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTOMETRIA DE MASSAS (CG/EM) PARA ANÁLISE DE BIOMARCADORES

A análise dos biomarcadores da fração de hidrocarbonetos saturados das amostras de extrato de rocha das Formações Irati e Ponta Grossa foram realizadas através da técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM).

Para avaliar possíveis contaminações, foram analisados testes em branco durante toda a etapa de preparação das amostras, sendo que os extratos analisados não indicaram qualquer indício de contaminação.



### 5.4.1 *n*-Alcanos e isoprenóides

A caracterização dos *n*-alcanos e isoprenóides foram realizadas através do estudo dos picos no fragmentograma de massas  $m/z$  85. A atribuição destes compostos aos correspondentes picos nos cromatogramas foi feita com base na comparação de seus espectros de massas com os dados da literatura, bem como a observação de seus tempos de retenção relativos (Figura 30) e seus espectros de massas (Figuras 31 e 32). Estes compostos, seus tempos de retenção relativos, assim como os íons moleculares obtidos nos espectros de massas estão listados na Tabela VIII.

Tabela VIII. Alcanos lineares e isoprenóides identificados no cromatograma de massas  $m/z$  85 da fração de hidrocarbonetos saturados dos extratos das amostras analisadas.

Composto	(M <sup>+</sup> )
C <sub>13</sub>	184
C <sub>14</sub>	198
C <sub>15</sub>	212
C <sub>16</sub>	226
C <sub>17</sub>	240
Pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano)	268
C <sub>18</sub>	254
Fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano)	282
C <sub>19</sub>	268
C <sub>20</sub>	282
C <sub>20</sub> D <sub>42</sub> (Padrão perdeuterado)	324
C <sub>21</sub>	296
C <sub>22</sub>	310
C <sub>23</sub>	324
C <sub>24</sub>	338
C <sub>25</sub>	352
C <sub>26</sub>	366
C <sub>27</sub>	380
C <sub>28</sub>	394
C <sub>29</sub>	408
C <sub>30</sub>	422

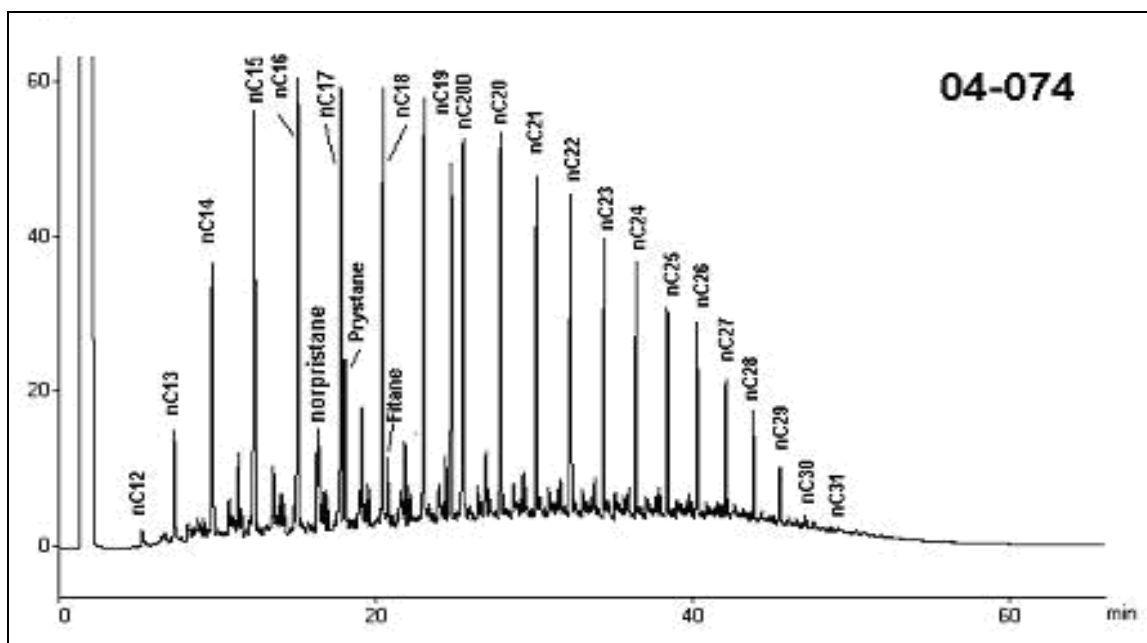


Figura 30. Cromatograma da amostra 04-074 analisada por CG/EM dos folhelhos da Formação Ponta Grossa.

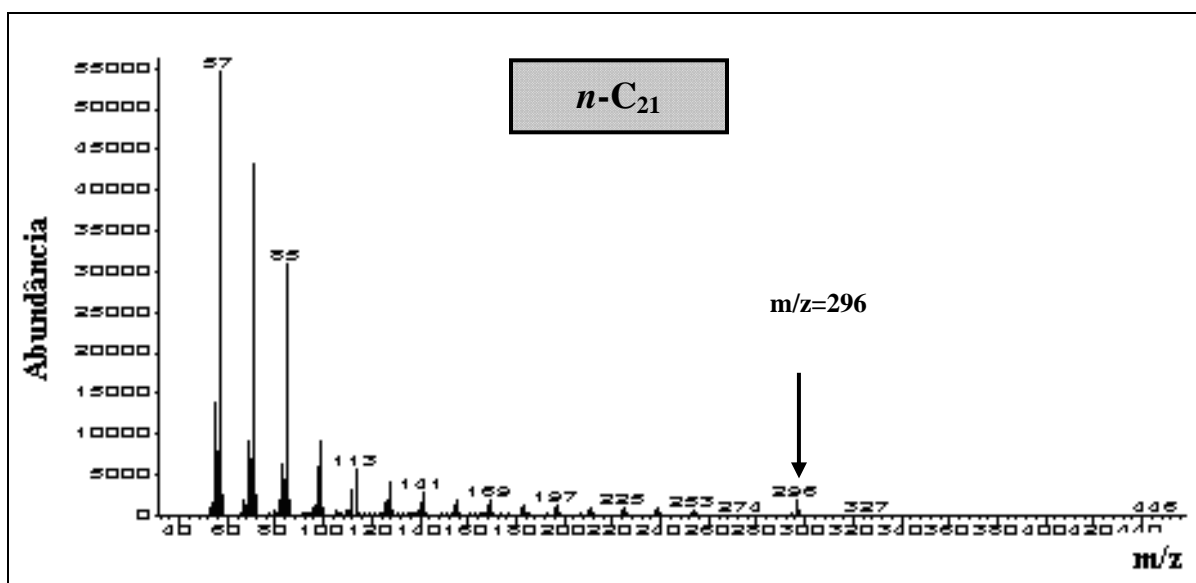


Figura 31. Espectro de massas do n-alcano C<sub>21</sub> da amostra 04-074 analisada por CG/EM dos folhelhos da Formação Ponta Grossa e o seu respectivo íon molecular (m/z =296).

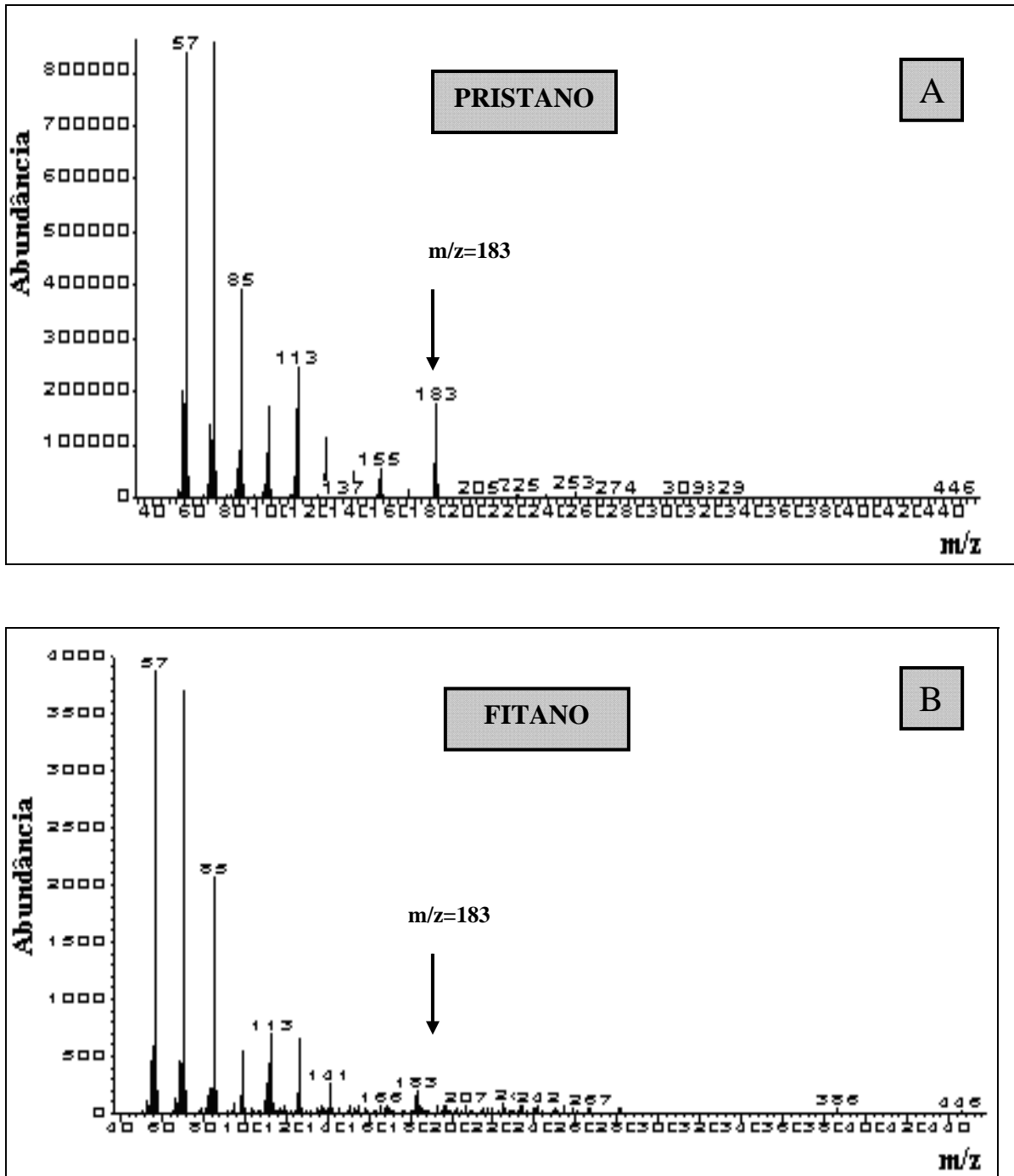


Figura 32. Espectro de massas dos compostos pristano (A) e fitano (B) determinados através da CG/EM da amostra 04-056 dos folhelhos da Formação Ponta Grossa.

A série dos homólogos *n*-alcanos é formada predominante por C<sub>10</sub> até C<sub>31</sub>. Os perfis de distribuição dos extratos dividem-se em três grupos: um grupo com máximo entre *n*-C<sub>12</sub>-*n*-C<sub>17</sub>, formado por sete amostras, das quais quatro são da Formação Ponta

Grossa (04-056, 04-074, 04-077 e 04-079) e três amostras da Formação Irati (05-064, 04-165 e 04-166). Esse perfil de distribuição de *n*-alcanos caracteriza matéria orgânica tipicamente marinha (derivada de material algaico). Um segundo grupo formado por seis amostras, apresentou matéria orgânica transicional (perfil de distribuição de hidrocarbonetos alifáticos bimodal, com máximo em ambas as faixas de *n*-alcanos), derivadas tanto de fontes marinhas como de continentais. É o caso da amostra 05-077 da Formação Ponta Grossa e das amostras 04-049, 04-055, 05-079, 04-117 e 04-118, da Formação Irati (Tabela IX) como mostra a Figura 33.

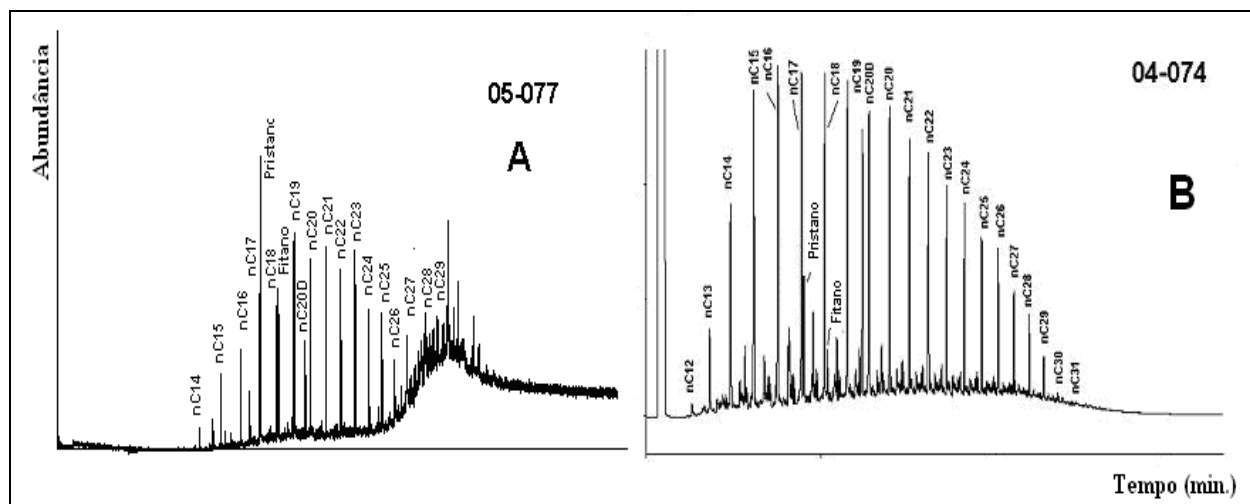


Figura 33. Cromatogramas exemplificando os dois tipos de perfis de distribuição de *n*-alcanos. **(A)**: amostra 05-077 apresenta o perfil distribuição de *n*-alcanos típico de amostras com matéria orgânica derivada de fontes transicionais. **(B)**: amostra 04-074 apresenta perfil de distribuição de *n*-alcanos típico de amostras com matéria orgânica derivada de fontes marinhas.

Tabela IX. Perfil de distribuição dos *n*-alcanos em duas faixas de composição ( $C_{12}$  até  $C_{17}$  e  $C_{25}$  até  $C_{33}$ ) para as amostras de rochas geradoras analisadas e origem da matéria orgânica presente nos sedimentos.

Amostra	Formação	Perfil <i>n</i> - $C_{12}$ até <i>n</i> - $C_{17}$	Perfil <i>n</i> - $C_{25}$ até <i>n</i> - $C_{33}$	Origem
04-056	Ponta Grossa	X		Marinha (fontes algáicas)
04-074	Ponta Grossa	X		Marinha (fontes algáicas)
04-077	Ponta Grossa	X		Marinha (fontes algáicas)
04-079	Ponta Grossa	X		Marinha (fontes algáicas)
05-077	Ponta Grossa	X	X	Transicional
04-049	Irati	X	X	Transicional
04-055	Irati	X	X	Transicional
05-079B	Irati	X	X	Transicional
05-064	Irati	X		Marinha (fontes algáicas)
04-165	Irati	X		Marinha (fontes algáicas)
04-166	Irati	X		Marinha (fontes algáicas)
04-117	Irati	X	X	Transicional
04-118	Irati	X	X	Transicional

*n*- $C_{12}$ - *n*- $C_{17}$ : somatório da concentração dos *n*-alcanos de *n*- $C_{12}$  até *n*- $C_{17}$ ; *n*- $C_{25}$ - *n*- $C_{33}$ : somatório da concentração dos *n*-alcanos de *n*- $C_{25}$  até *n*- $C_{33}$ . A marcação “X” corresponde à faixa onde o somatório da concentração é a mais abundante.

A Tabela X apresenta os dados obtidos da análise das frações saturada (SAT), aromática (ARO) e de compostos polares (NSO), bem como as razões Pr/*n*- $C_{17}$  e Fit/*n*- $C_{18}$  e o índice IPC para as amostras em estudo. Pode-se verificar que, o Índice Preferencial de Carbono (IPC) das amostras da Formação Ponta Grossa revelou valores bem próximos à unidade, com exceção da amostra 05-077, inferindo que as amostras

desta formação estão mais evoluídas termicamente do que as amostras da Formação Irati que apresentaram  $IPC > 1,0$ .

Tabela X. Principais razões de biomarcadores da família dos hidrocarbonetos alifáticos, determinados nas amostras em estudo.

<b>Amostra</b>	<b>Formação</b>	<b>IPC</b>	<b>Pr/C<sub>17</sub></b>	<b>Fit/C<sub>18</sub></b>	<b>Pr/Fit</b>
<b>04-056</b>	P. Grossa	0,97	0,47	0,22	2,18
<b>04-074</b>	P. Grossa	0,97	0,44	0,20	1,90
<b>05-077</b>	P. Grossa	1,21	2,63	1,29	1,94
<b>04-077</b>	P. Grossa	1,02	0,49	0,03	2,01
<b>04-079</b>	P. Grossa	1,05	0,92	0,99	1,40
<b>04-049</b>	Irati	1,41	2,88	4,35	1,44
<b>04-055</b>	Irati	1,40	5,08	6,17	1,67
<b>05-079B</b>	Irati	2,04	1,59	9,12	0,54
<b>05-064</b>	Irati	1,21	1,62	8,56	0,38
<b>04-165</b>	Irati	1,36	3,47	3,58	1,46
<b>04-166</b>	Irati	1,41	4,74	5,96	1,39
<b>04-117</b>	Irati	1,56	1,15	1,09	1,39
<b>04-118</b>	Irati	2,16	2,77	3,20	0,75

#### 5.4.2 Isoprenóides (Pristano e Fitano)

A razão dos isoprenóides pristano e fitano em relação aos *n*-alcanos C<sub>17</sub> e C<sub>18</sub> (Tabela X), também revelou a mesma tendência de grau de maturação obtido pelo perfil de distribuição dos *n*-alcanos para as amostras da Formação Irati, apresentando razões Pr/*n*-C<sub>17</sub> e Fit/*n*-C<sub>18</sub> > 1,0, típicas de amostras imaturas. Para a Formação Ponta Grossa, as

razões apresentaram valores  $< 1,0$ , perfil típico de amostras de extratos maduros, com exceção da amostra 05-077 ( $Pr/n-C_{17}$  e  $Fit/n-C_{18} < 1,0$ ) que apresentou perfil imaturo.

A utilização de diagramas binários<sup>64</sup> relacionando as razões  $Pr/n-C_{17}$  e  $Fit/n-C_{18}$  revela informações do paleoambiente deposicional, indicando o tipo de aporte da matéria orgânica, isto é, matéria orgânica derivada de fontes terrestres, marinhas ou transicionais. Pela análise da Figura 34, pode-se inferir que a Formação Ponta Grossa apresenta amostras predominantemente na zona de matéria orgânica transicional, derivada de fontes terrestres e marinhas, enquanto que a Formação Irati apresenta resultados que variam entre material orgânico derivado de fontes marinhas ou transicionais (fontes terrestres e marinhas). O diagrama mostrado na Figura 21 foi construído utilizando-se o *software* Min Pet versão 2.02.

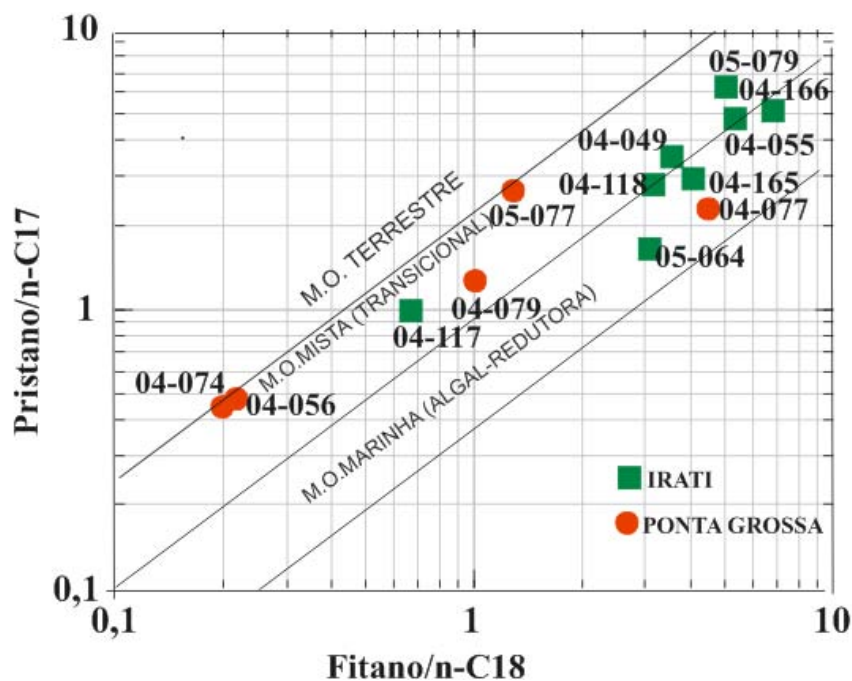


Figura 34. Diagrama binário relacionando as razões  $Pr/n-C_{17}$  e  $Fit/n-C_{18}$  para as amostras de rochas geradoras analisadas. Este diagrama foi construído utilizando-se o software Min Pet versão 2.02.

Na Tabela X, as razões de Pristano/Fitano ( $Pr/Fit$ ) apresentaram valores na faixa entre 0,16 e 2,18. Estes valores indicam amostras de ambiente deposicional com condições tipicamente oxidantes ou óxidas ( $Pr/Fit > 1,0$ ) até amostras características de

ambientes deposicionais com condições redutoras ou anóxicas ( $Pr/Fit < 1,0$ ). A Formação Ponta Grossa apresenta razões típicas de ambientes deposicionais oxidantes. A maioria das amostras da Formação Irati apresenta razões características de ambiente deposicionais oxidantes, com exceção das amostras 04-118, 05-064 e 05-079 cujas razões são correspondentes a ambientes com condições redutoras ( $Pr/Fit < 1,0$ ).

### 5.4.3 Hidrocarbonetos Cíclicos

#### 5.4.3.1 Terpanos Pentacíclicos (Hopanos)

A identificação dos terpanos tricíclicos e pentacíclicos foi realizada através da análise do cromatograma de massas  $m/z$  191 dos extratos de rocha estudados (Figura 35), cuja identificação dos compostos se encontra na Tabela XI. Estes compostos foram identificados através da comparação de seus tempos de retenção relativos com os encontrados para os compostos do padrão de óleo iraniano ou do carvão imaturo e dos seus espectros de massas com os dados descritos na literatura<sup>29</sup>.

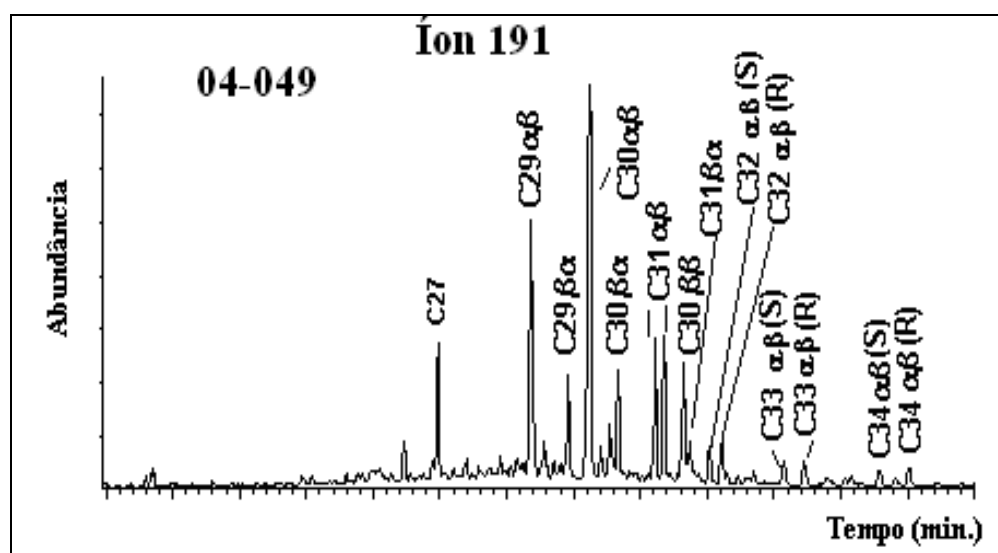


Figura 35. Fragmentograma de massas  $m/z$  191 da amostras 04-049, mostrando os hopanos identificados por CG/EM. A legenda de identificação dos compostos está listada na Tabela XI.



Tabela XI. Compostos identificados no cromatograma de massas  $m/z$  191 para as amostras analisadas. O tempo de retenção é baseado na amostra de óleo Iraniano com exceção dos analitos em configuração  $\beta\alpha$ , onde o padrão utilizado foi uma amostra de carvão imatura.

Identificação	Composto	Pico base	(M <sup>+</sup> )
TS	C <sub>27</sub> -18 $\alpha$ -22,29,30-trisnorhopano	177	370
TM	C <sub>27</sub> -17 $\alpha$ -22,29,30-trisnorneohopano	177	370
C <sub>29</sub> $\alpha\beta$	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano C <sub>29</sub>	191	398
C <sub>29</sub> $\beta\alpha$	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) – norhopano	177	398
C <sub>30</sub> $\alpha\beta$	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) – hopano C <sub>30</sub>	191	412
C <sub>30</sub> $\beta\alpha$	17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-moretano	177	412
C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (S)	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-homopano (22S)	191	426
C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R)	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-homopano (22R)	191	426
Gam	Gamacerano	191	412
C <sub>32</sub> $\alpha\beta$ (S)	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-bishomohopano (22S)	191	440
C <sub>32</sub> $\alpha\beta$ (R)	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-bishomohopano (22R)	191	440
C <sub>33</sub> $\alpha\beta$ (S)	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) –trishomohopano (22S)	191	454
C <sub>33</sub> $\alpha\beta$ (R)	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) –trishomohopano (22R)	191	454
C <sub>34</sub> $\alpha\beta$ (S)	17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H)–tetrakishomohopano (22S)	191	468
C <sub>34</sub> $\alpha\beta$ (R)	17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)–tetrakishomohopano (22R)	191	468

A Tabela XII mostra os valores das principais razões de biomarcadores da família dos hidrocarbonetos cíclicos (terpanos), determinados nas amostras em estudo.

Tabela XII. Determinação das principais razões de biomarcadores da família dos hidrocarbonetos cíclicos (terpanos), para a caracterização geoquímica das amostras em estudo.

Amostra	Formação	$C_{32} S / (C_{32} S + C_{32} R)_{\alpha\beta}$	$G / C_{30} H$	$C_{30} M / H$	$Ts / (Tm + Ts)$	$TT / TP$
<b>04-056</b>	P. Grossa	0,56	1,76	2,59	0,44	0,02
<b>04-074</b>	P. Grossa	0,56	0,09	0	0,06	0,03
<b>04-077</b>	P. Grossa	0,57	0,14	0,17	0,41	0,16
<b>04-079</b>	P. Grossa	0,54	0	0,14	0,35	0,55
<b>05-077</b>	P. Grossa	0,3	0,14	0,31	0,51	0,04
<b>04-049</b>	Irati	0,39	0,24	0,22	0,16	0,22
<b>04-055</b>	Irati	0,47	0,65	0,25	0,31	0,02
<b>05-064</b>	Irati	0,45	0,49	0,33	0,66	0,01
<b>05-079B</b>	Irati	0,45	0,57	0,19	0,46	0,03
<b>04-165</b>	Irati	0,39	0,87	0,33	0,54	0,04
<b>04-166</b>	Irati	0,41	0,86	0,35	0,55	0,04
<b>04-117</b>	Irati	0,4	0	0,34	0,17	0,02
<b>04-118</b>	Irati	0,37	0,71	0,50	0,38	0,1

$C_{32} S / (C_{32} S + C_{32} R)_{\alpha\beta}$ : razão dos epímeros S e R do hopano  $C_{32}$  em configuração  $\alpha\beta$ ;  $G / C_{30} H$ : razão do não-hopanóide gamacerano (G) em relação ao hopano  $C_{30}$ ;  $C_{30} M / H$ : razão do moretano  $C_{30}$  (configuração  $\beta\alpha$ ) e hopano  $C_{30}$  (configuração  $\alpha\beta$ );  $Ts / (Tm + Ts)$ : razão do  $18\alpha(H)$ -trisorhopano (Ts) em relação ao  $17\alpha(H)$ -trisorhopano (Tm);  $TT / TP$ : razão da concentração total dos terpanos tricíclicos (TT) em relação aos pentacíclicos (TP).

A razão  $C_{32} S / (C_{32} S + C_{32} R)$ , dos epímeros R e S, em configuração  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$  para o hopano  $C_{32}$ , revelou valores mais elevados para as amostras da Formação Ponta Grossa (amostras 04-056, 04-074, 04-077 e 04-079), com exceção da amostra 05-077,

sugerindo um grau de maturação térmica, mais elevada em relação às amostras da Formação Irati, que apresentaram razões inferiores.

A interpretação do paleoambiente deposicional através da avaliação da razão entre o não-hopanóide gamacerano e  $C_{30}$   $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$  hopano (G/C<sub>30</sub> H) revela que para as amostras analisadas, a Formação Ponta Grossa apresenta-se, predominantemente, como um ambiente deposicional menos hipersalino (exceção é apresentada pela amostra 04-056), em comparação à Formação Irati (que se apresenta como um ambiente deposicional, com características de maior hipersalinidade).

A razão C<sub>30</sub> M/H, mostra que as amostras da Formação Ponta Grossa, com exceção das amostras 04-056 e 05-077, apresentam razões típicas de rochas geradoras maduras. No caso da Formação Irati, esta razão apresenta valores típicos de matéria orgânica imatura.

A elevada razão C<sub>30</sub> M/H para a amostra 04-056 pode ser explicada pela influência direta de condições de elevada de hipersalinidade (alta concentração de gamacerano no meio), uma vez que condições hipersalinas poderiam “preservar” os moretanos, revelando resultados equivocados de baixo grau de maturação.

A razão dos isômeros hopanóides  $C_{27}$ , Ts ( $18\alpha(H)$ -trisorneohopano) em relação ao Tm ( $17\alpha(H)$ -trisorhopano), expressa como  $Ts/(Tm+Ts)$  revelou uma dispersão de resultados muito grande, tornando esta relação pouco confiável quanto a avaliação do grau de maturidade da matéria orgânica. Tal fato pode ser explicado pelo fato desta razão ser altamente influenciada pelo tipo de ambiente deposicional (se óxido, anóxico ou hipersalino) e pelo tipo de rocha geradora, se carbonática ou siliciclástica, que podem mascarar o valor desta razão <sup>22</sup>.

#### 5.4.3.2 Esteranos

A caracterização dos esteranos foi realizada através da análise do fragmentograma de massas  $m/z$  217. O perfil de distribuição para esses compostos é mostrado na Figura 36. Estes compostos foram identificados através da comparação de seus tempos de retenção relativos com os encontrados para os compostos do padrão de óleo iraniano e seus espectros de massas com os descritos na literatura <sup>29</sup>. Os compostos identificados no

cromatograma de massas  $m/z$  217, além dos íons moleculares e tempos de retenção relativos, estão listados na Tabela XIII.

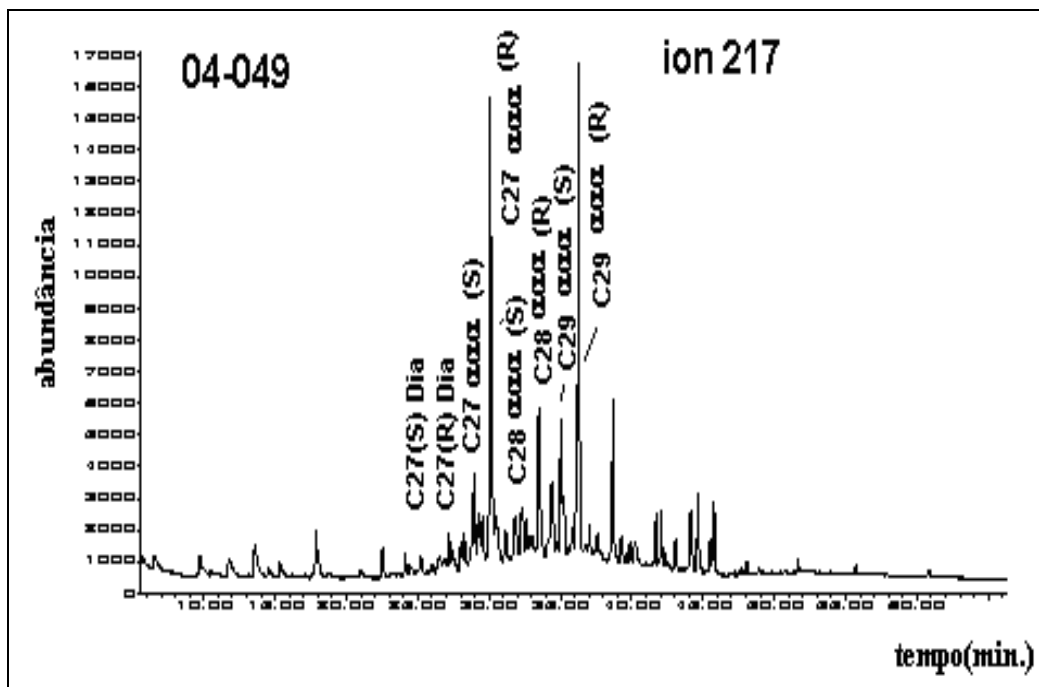


Figura 36. Fragmentograma de massas  $m/z$  217 da amostras 04-049, mostrando os esteranos e diasteranos identificados por CG-EM. A legenda de identificação dos compostos está listada na Tabela XIII.

Tabela XIII. Compostos identificados no cromatograma de massas  $m/z$  217 para as amostras analisadas. O tempo de retenção é baseado na amostra de óleo iraniano.

Identificação	Composto	(M <sup>+</sup> )
C27 (S) Dia	13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-Diacolestano 20S	372
C27 (R) Dia	13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-Diacolestano 20R	372
C27 $\alpha \alpha \alpha$ (S)	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H) – colestano 20S	372
C27 $\alpha \beta \beta$ (S)	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H) – colestano 20S	372
C27 $\alpha \beta \beta$ (R)	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H) – colestano 20R	372
C27 $\alpha \alpha \alpha$ (R)	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H) – colestano 20R	372
C28 $\alpha \alpha \alpha$ (S)	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H) –24 metilcolestano 20S	386
C28 $\alpha \beta \beta$ (S)	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H) –24metilcolestano 20S	386
C28 $\alpha \beta \beta$ (R)	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H) –24metilcolestano 20R	386
C28 $\alpha \alpha \alpha$ (S)	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H) –24 metilcolestano 20R	386
C29 $\alpha \alpha \alpha$ (S)	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H) –24 etilcolestano 20S	400
C29 $\alpha \beta \beta$ (S)	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H) –24 etilcolestano 20S	400
C29 $\alpha \beta \beta$ (R)	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H) –24 etilcolestano 20R	400
C29 $\alpha \alpha \alpha$ (R)	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H) –24 etilcolestano 20R	400

As relações que determinam o grau de maturação da matéria orgânica em função das concentrações de esteranos, razão da concentração relativa do epímero S em relação ao R para o C<sub>29</sub>  $\alpha \alpha \alpha$  esterano e as razões das concentrações relativas entre as configurações  $\alpha \beta \beta$  e  $\alpha \alpha \alpha$  (Tabela XIV), também se sugere que as amostras da Formação Ponta Grossa (exceção da amostra 05-077), apresentam mais elevado grau de maturação térmica do que as amostras da Formação Irati, que apresentam material orgânico mais imaturo (Figura 37), concordando com as razões dos hidrocarbonetos

terpanos pentacíclicos ((S/(S+R)) C<sub>32</sub> αβ hopano) em relação aos esteranos (αα / (αα+ββ)) C<sub>29</sub> (Figura 38).

Tabela XIV. Determinação das principais razões de biomarcadores da família dos hidrocarbonetos cíclicos (esteranos), para as amostras em estudo.

Amostra	Formação	$C_{29S}/(C_{29S}+C_{29R})$	$C_{29\alpha\beta\beta}/(C_{29\alpha\beta\beta}+C_{29\alpha\alpha\alpha})$	D/E	C27 (%)	C28 (%)	C29 (%)	Hop/Est
04-056	P. Grossa	0,51	0,42	0,31	0,00	35,20	64,80	0,70
04-074	P. Grossa	0,48	0,50	0,64	0,00	13,88	86,12	38,54
04-077	P. Grossa	0,52	0,49	0,42	0,00	52,57	47,43	11,98
04-079	P. Grossa	0,50	0,44	0,25	0,00	40,32	59,68	8,37
05-077	P. Grossa	0,12	0,01	0,07	29,83	20,00	50,16	3,73
04-049	Irati	0,25	0,00	0,02	5,01	28,51	66,48	11,50
04-055	Irati	0,21	0,00	0,01	30,16	26,02	43,82	8,63
05-079B	Irati	0,15	0,05	0,10	32,72	17,37	49,90	0,89
05-064	Irati	0,21	0,26	0,14	36,76	23,39	39,84	1,47
04-165	Irati	0,34	0,41	0,02	0,00	37,24	62,76	26,87
04-166	Irati	0,29	0,25	0,02	0,00	35,88	64,12	26,92
04-117	Irati	0,33	0,22	0,04	32,24	21,06	46,70	1,57
04-118	Irati	0,15	0,00	0,04	27,53	21,97	50,51	0,63

$C_{29S}/(C_{29S}+C_{29R})$ : razão dos epímeros S e R do esterano  $C_{29}$  em configuração  $\alpha\alpha\alpha$ ;  $C_{29\alpha\beta\beta}/(C_{29\alpha\beta\beta}+C_{29\alpha\alpha\alpha})$ : razão do esterano  $C_{29}$  em configuração  $\alpha\beta\beta$  ( $C_{29\alpha\beta\beta}$ ) em relação ao de configuração  $\alpha\alpha\alpha$  ( $C_{29\alpha\alpha\alpha}$ );  $D/E$ : razão da concentração total dos diasteranos ( $D$ ) em relação aos esteranos ( $E$ ); %  $C_{27}$ : % da concentração do esterano  $C_{27}$  em configuração  $\alpha\alpha\alpha$  em relação a concentração total na faixa de  $C_{27}$ - $C_{29}$ ; %  $C_{28}$ : % da concentração do esterano  $C_{28}$  em configuração  $\alpha\alpha\alpha$  em relação a concentração total na faixa de  $C_{27}$ - $C_{29}$ ; %  $C_{29}$ : % da concentração do esterano  $C_{29}$  em configuração  $\alpha\alpha\alpha$  em relação a concentração total na faixa de  $C_{27}$ - $C_{29}$ ; **Hop/Est**: Concentração total de Hopanos (*Hop*) em relação a concentração total de Esteranos (*Est*).

No caso dos esteranos, as relações utilizadas para a determinação do grau de maturação da matéria orgânica são: razão das concentrações relativa dos epímeros S em relação ao R para o  $C_{29\alpha\alpha\alpha}$ , esterano (relação 2).

$$X = \frac{C_{29S_{\alpha\alpha\alpha}}}{C_{29S_{\alpha\alpha\alpha}} + C_{29R_{\alpha\alpha\alpha}}} \quad \text{relação 2}$$

E a razão entre as configurações  $C_{29\alpha\beta\beta}$  e  $C_{29\alpha\alpha\alpha}$ , relação 3.

$$X = \frac{C_{29\alpha\beta\beta}}{C_{29\alpha\beta\beta} + C_{29\alpha\alpha\alpha}} \quad \text{relação 3}$$

Que aumentam como o aumento do grau de maturação (Figura 35).

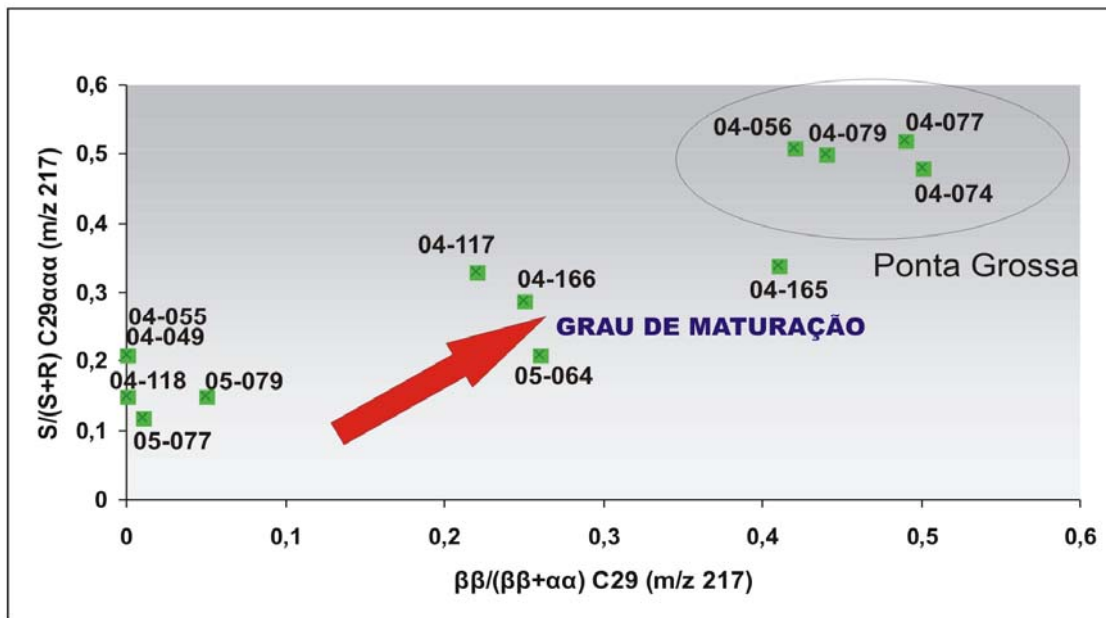


Figura 37. Correlação dos parâmetros de maturação térmica ( $\alpha\alpha / (\alpha\alpha + \beta\beta)$ )  $C_{29} (m/z 217)$  e  $(S/(S+R)) C_{29\alpha\alpha\alpha} (m/z 217)$ , baseados na isomerização de centros assimétricos do  $C_{29}$  esterano para as amostras analisadas.



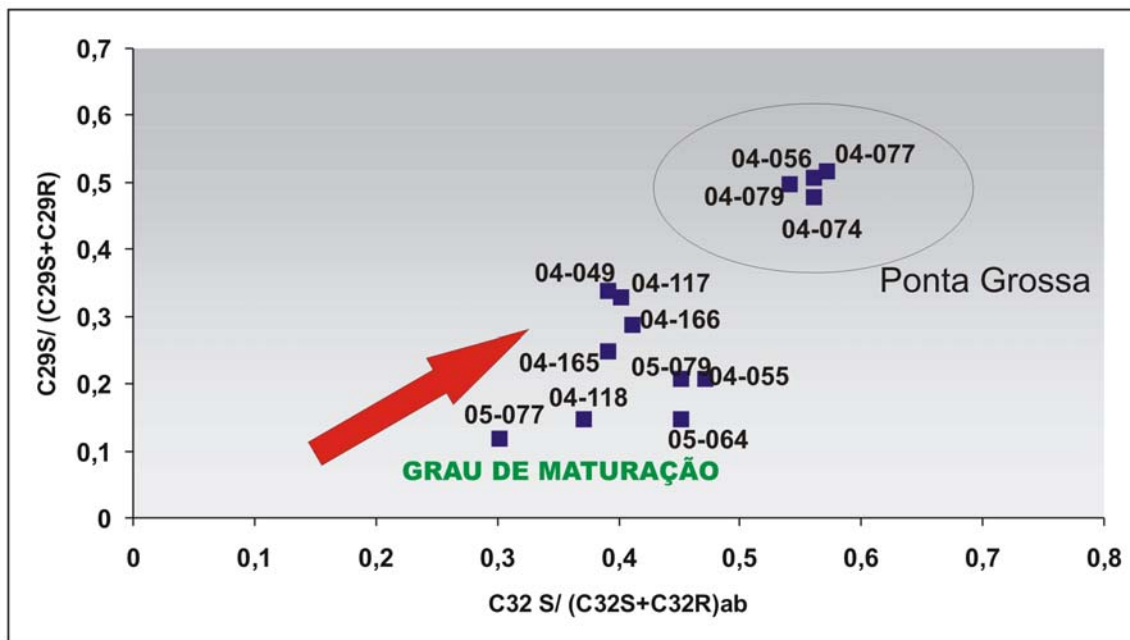


Figura 38. Correlação dos parâmetros de maturação térmica ( $S/(S+R)$ )  $C_{29}$   $\alpha\alpha\alpha$  esterano ( $m/z$  217) e ( $S/(S+R)$ )  $C_{32}$   $\alpha\beta$  hopano ( $m/z$  191), baseados na isomerização de centros assimétricos para as amostras analisadas.

O diagrama ternário dos esteranos regulares  $C_{27}$ - $C_{28}$ - $C_{29}$ <sup>30</sup> que informa as características ambientais dos extratos orgânicos, está apresentado na Figura 39. Observando esta Figura, tem-se que tanto as amostras da Formação Ponta Grossa, quanto da Formação Irati, apresentam, na sua maioria, características de material orgânico transicional (derivado de fontes marinhas e terrestres).

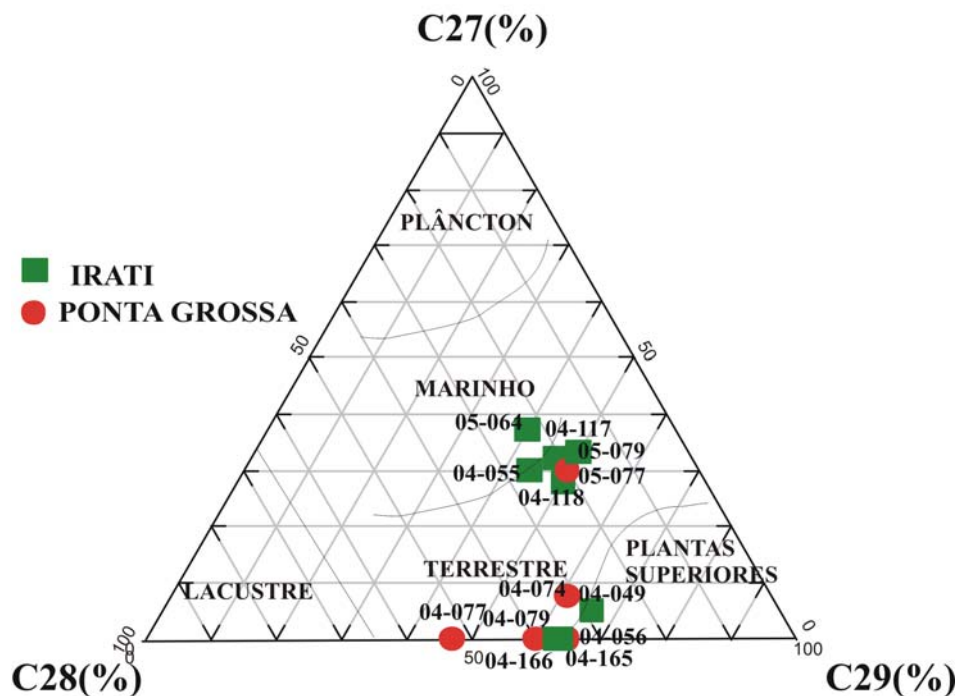


Figura 39. Diagrama Ternário relacionando os percentuais (%) dos esteranos regulares  $C_{27}$ - $C_{28}$ - $C_{29}$  com o tipo de aporte de matéria orgânica do paleoambiente deposicional. Este diagrama foi construído utilizando-se o software Min Pet versão 2.02.

A relação entre hopanos e esteranos é usualmente considerada como um indicador da contribuição relativa de organismos procarióticos (hopanóides) em relação à contribuição de precursores eucaróticos e de plantas superiores, provedores de esteróis.. Para as amostras analisadas, obteve-se valores para a razão hopanos/esteranos entre 0,70 e 11,98 com média de 12,66 para a Formação Ponta Grossa e entre 0,63 e 26,92 com média de 9,81 para a Formação Irati, sugerindo que a matéria orgânica de ambas as Formações tem origem mista ou transicional, derivada de fontes marinhas e terrestres.

## 5.5 INTEGRAÇÃO DOS PARÂMETROS ESTUDADOS

As tabelas XV e XVI apresentam um resumo dos principais resultados obtidos para a caracterização geoquímica orgânica das 13 amostras selecionadas para a análise de biomarcadores.

Tabela XV. Resultados obtidos para análise de COT, pirólise Rock-Eval e parâmetros petrográficos das amostras das Formações Irati e Ponta Grossa para as amostras selecionadas para análise de biomarcadores.

Identificação	Formação	COT (%)	S1	S2	S1+S2	S3	Tmax	HI	OI	IP	Ro (%)
04-056	Ponta Grossa	1,81	0,34	7,97	8,31	0,06	444	440,33	3,31	0,04	0,54
04-074	Ponta Grossa	1,19	0,12	1,61	1,73	0,60	437	135,29	50,42	0,07	0,55
04-077	Ponta Grossa	1,12	0,08	2,55	2,63	0,11	445	227,68	9,82	0,03	0,48
04-079	Ponta Grossa	1,00	0,13	0,01	0,14	0,23	437	1,00	23,00	0,93	0,53
05-077	Ponta Grossa	2,53	0,97	6,20	7,17	0,34	427	225,45	12,36	0,14	0,55
04-049	Irati	21,00	4,91	131,16	136,07	8,02	419	624,57	38,19	0,04	0,51
04-055	Irati	13,40	5,73	99,87	105,60	4,76	424	745,30	35,52	0,05	0,51
05-079b	Irati	3,31	1,58	10,11	11,69	0,65	388	368,98	23,72	0,14	0,56
05-064	Irati	2,41	8,41	63,13	71,54	0,04	337	756,45	0,98	0,12	0,45
04-165	Irati	5,49	1,39	66,27	67,66	0,42	432	726,64	4,60	0,02	0,52
04-166	Irati	1,28	1,66	51,55	53,21	0,27	429	991,34	5,19	0,03	0,47
04-117	Irati	1,34	0,14	1,24	1,38	0,43	431	92,54	32,08	0,10	0,58
04-118	Irati	1,68	0,24	2,85	3,09	0,62	417	169,64	36,9	0,08	0,56



Tabela XVI. Determinação das principais razões de biomarcadores determinados para as amostras em estudo.

Amostra	Formação	Origem	IPC	Pr/C <sub>17</sub>	Fit/C <sub>18</sub>	Pr/Fit	C32 S/ (C32S+C32R) $\alpha\beta$	G/C30 H	C30 M/H	C29S/ (C29S+C29R)	C29 $\alpha\beta\beta$ / (C29 $\alpha\beta\beta$ +C29 $\alpha\alpha\alpha$ )	C27 (%)	C28 (%)	C29 (%)
04-056	Ponta Grossa	Marinha	0,97	0,47	0,22	2,18	0,56	1,76	2,59	0,51	0,42	0,00	35,20	64,80
04-074	Ponta Grossa	Marinha	0,97	0,44	0,20	1,90	0,56	0,09	0	0,48	0,50	0,00	13,88	86,12
04-077	Ponta Grossa	Marinha	1,02	0,49	0,03	2,01	0,57	0,14	0,17	0,52	0,49	0,00	52,57	47,43
04-079	Ponta Grossa	Marinha	1,05	0,92	0,99	1,40	0,54	0	0,14	0,50	0,44	0,00	40,32	59,68
05-077	Ponta Grossa	Transicional	1,21	2,63	1,29	1,94	0,3	0,14	0,31	0,12	0,01	29,83	20,00	50,16
04-049	Irati	Transicional	1,41	2,88	4,35	1,44	0,39	0,24	0,22	0,25	0,00	5,01	28,51	66,48
04-055	Irati	Transicional	1,40	5,08	6,17	1,67	0,47	0,65	0,25	0,21	0,00	30,16	26,02	43,82
05-079B	Irati	Transicional	2,04	1,59	9,12	0,54	0,45	0,57	0,19	0,15	0,05	32,72	17,37	49,90
05-064	Irati	Marinha	1,21	1,62	8,56	0,38	0,45	0,49	0,33	0,21	0,26	36,76	23,39	39,84
04-165	Irati	Marinha	1,36	3,47	3,58	1,46	0,39	0,87	0,33	0,34	0,41	0,00	37,24	62,76
04-166	Irati	Marinha	1,41	4,74	5,96	1,39	0,41	0,86	0,35	0,29	0,25	0,00	35,88	64,12
04-117	Irati	Transicional	1,56	1,15	1,09	1,39	0,4	0	0,34	0,33	0,22	32,24	21,06	46,70
04-118	Irati	Transicional	2,16	2,77	3,20	0,75	0,37	0,71	0,50	0,15	0,00	27,53	21,97	50,51

A interpretação dos diversos resultados obtidos para experimentos de pirólise Rock-Eval, reflectância da vitrinita e a análise de biomarcadores permite a observação de um padrão de convergência entre os diversos dados, onde se tem dois perfis distintos em relação ao grau de evolução térmica da matéria orgânica:

- Amostras 04-056, 04-74, 04-077 e 04-079 com ICP tendendo a unidade, razões Pr/C<sub>17</sub>, Fit/C<sub>18</sub> e C<sub>30</sub> M/H baixas, razões C<sub>32</sub> S/(C<sub>32</sub>S+C<sub>32</sub>R)<sub>αβ</sub>, C<sub>29</sub>S/(C<sub>29</sub>S+C<sub>29</sub>R) e C<sub>29</sub>αββ/(C<sub>29</sub>αββ+C<sub>29</sub>ααα) tendendo ao equilíbrio e maiores valores de Tmax.
- Amostras 05-077, 04-049, 04-055, 05-079b, 05-064, 04-165, 04-166, 04-117 e 04-118 com ICP menores que a unidade, razões Pr/C<sub>17</sub>, Fit/C<sub>18</sub> e C<sub>30</sub> M/H mais altas, razões C<sub>32</sub>S/(C<sub>32</sub>S+C<sub>32</sub>R)<sub>αβ</sub>, C<sub>29</sub>S/(C<sub>29</sub>S+C<sub>29</sub>R) e C<sub>29</sub>αββ/(C<sub>29</sub>αββ+C<sub>29</sub>ααα) mais distantes do valor do equilíbrio e menores valores de Tmax.

Os esteranos nem sempre se apresentaram eficientes como biomarcadores para determinação da origem da matéria orgânica, derivada de fontes terrestres ou marinhas, uma vez que para algumas amostras (04-056, 04-74, 04-077 e 04-079, 04-165 e 04-166), o perfil de distribuição de *n*-alcanos indicaram contribuição de matéria orgânica de origem marinha, enquanto que não foi observada a presença do esterano C<sub>27</sub>, característico deste tipo de fonte. Este comportamento dos esteranos pode ser atribuído a sua baixa concentração nas amostras, dificultando em muito a sua correta identificação. Desta forma, pode-se inferir que o perfil de distribuição dos *n*-alcanos e o diagrama binário dos isoprenóides pristano e fitano em relação aos *n*-alcanos C<sub>17</sub> e C<sub>18</sub> são indicadores de maior confiabilidade para determinação da origem da matéria orgânica.

## 5.6 FRAÇÃO ASFALTÊNICA

### 5.6.1 Espectroscopia molecular na região do Infravermelho (IV)

A fração asfáltica das amostras de extrato de rocha geradora (04-049, 04-55, 04-165 e 04-166), betume e óleo expulso dos experimentos de hidropirólise (Tabela XVII) analisadas por Espectroscopia Molecular na região do Infravermelho (IV) apresentou bandas características semelhantes àsquelas encontradas na literatura <sup>65, 66</sup> para caracterização de óleos crus. Exceção é apresentada pela amostra 04-055 e 06-021 que não apresentam a banda em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramento  $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$  de carbonila (Figura 40), quando comparada com as demais amostras. As Tabelas XVIII e XIX apresentam as regiões observadas nos espectros de IV para as amostras 04-049 e 04-055, respectivamente.

Tabela XVII. Descrição das amostras de betume e óleo expulso provenientes dos experimentos de hidropirólise caracterizadas por IV.

Identificação	Tipo de amostra	Tempo de hidropirólise (horas)
06-021	Betume (amostra 04-049)	0
06-028	Betume (amostra 04-049)	72
06-029	Óleo expulso (amostra 04-049)	0
06-036	Óleo expulso (amostra 04-049)	72

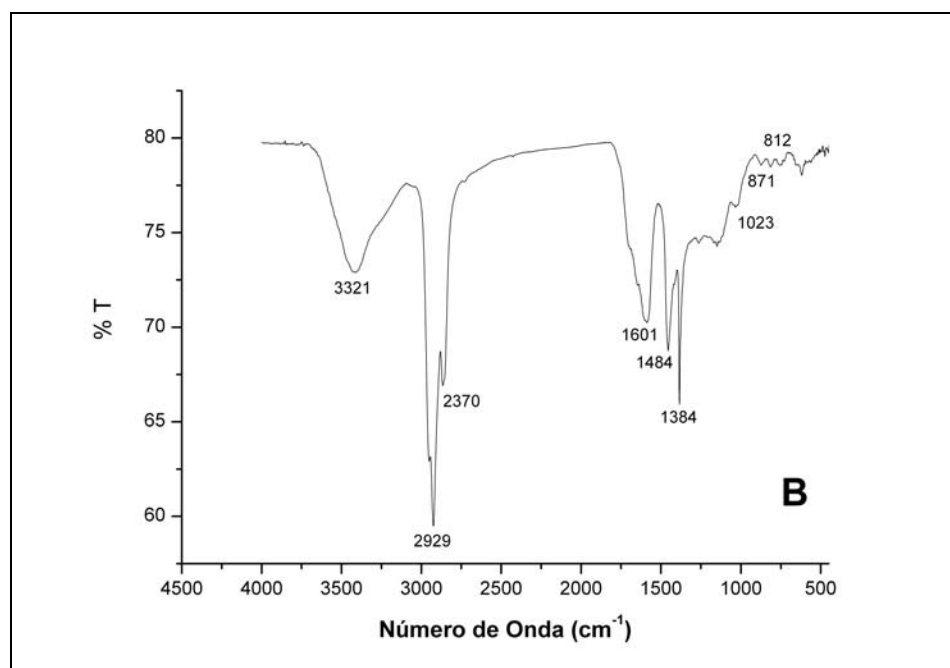
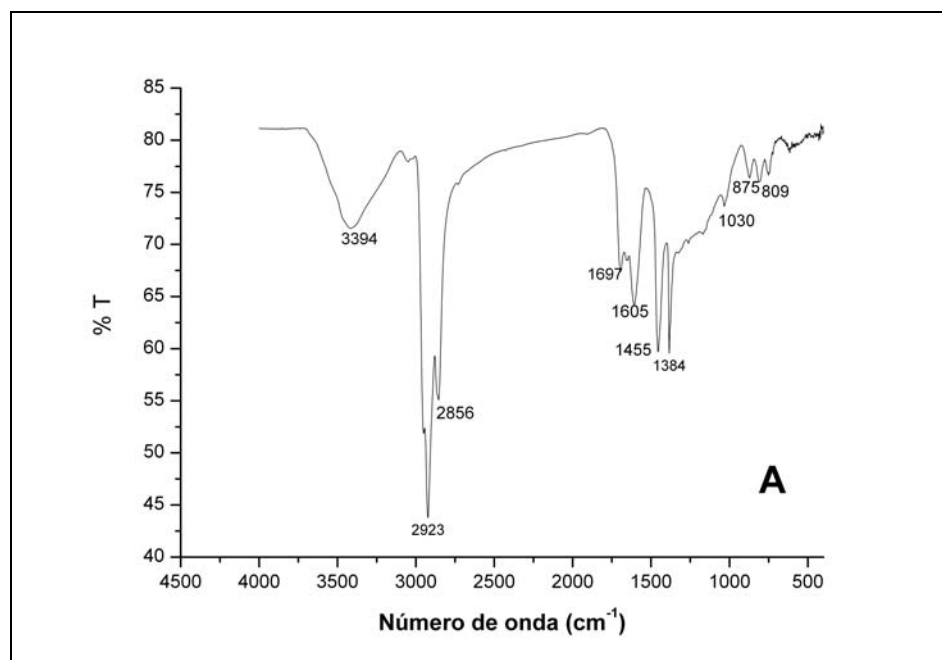


Figura 40. Espectro de IV da fração asfáltica para a amostra 04-049 (A) e 04-055 (B).



Tabela XVIII. Atribuições das bandas detectadas por IV para amostra 04-049.

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3394	Estiramento $\nu_{(\text{OH})}$ , e $\nu_{(\text{N-H})}$ de O-H (fenólico) e/ou N-H
2923 e 2856	Estiramento $\nu_{(\text{C-H})}$ de carbono alifático
1697	Estiramento $\nu_{(\text{C=O})}$ de carbonila
1605	Estiramento $\nu_{(\text{C=C})}$ de carbono aromático
1455 e 1376	Deformação angular simétrica $\delta_s(\text{CH}_3)$ e assimétrica $\delta_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ de grupamentos metila
1030	Estiramento $\nu_{\text{s}(\text{S=O})}$ , característico do grupo sulfóxido (S=O)
875 e 809	Deformação angular $\delta_{\text{oop}(\text{=C-H})}$

Tabela XIX. Atribuições das bandas detectadas por IV para amostra 04-055.

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3321	Estiramento $\nu_{(\text{OH})}$ , e $\nu_{(\text{N-H})}$ de O-H (fenólico) e/ou N-H
2929 e 2370	Estiramento $\nu_{(\text{C-H})}$ de carbono alifático
1601	Estiramento $\nu_{(\text{C=C})}$ de carbono aromático
1484 e 1384	Deformação angular simétrica $\delta_s(\text{CH}_3)$ e assimétrica $\delta_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ de grupamentos metila
1023	Estiramento $\nu_{\text{s}(\text{S=O})}$ , característico do grupo sulfóxido (S=O)
871 e 812	Deformação angular $\delta_{\text{oop}(\text{=C-H})}$

De acordo com dados da literatura <sup>65, 67, 68</sup> a banda em  $3300 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a OH de compostos fenólicos e o pequeno pico em aproximadamente  $1700 \text{ cm}^{-1}$  pode ser relacionado com o de grupos carbonílicos C=O de aldeídos e cetonas, os quais aparecem como uma banda de fraca intensidade. Outro dado a ser comentado é que os grupos contendo nitrogênio não são detectados nos espectros analisados, o que também acontece com outros trabalhos da literatura <sup>65, 67, 68</sup>, devido ao fato destas bandas aparecerem em

regiões características dos grupos  $\text{CH}_2$  ( $2967\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C}=\text{C}$  ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) e na região da ligação  $\text{C}-\text{H}$  aromática ( $800\text{ cm}^{-1}$ ).

Os resultados confirmam a complexa estrutura das moléculas asfálticas, as quais apresentam estrutura aromática e vários grupos funcionais polares.

### 5.6.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

Quanto à técnica de  $^1\text{H}$  RMN, os espectros obtidos revelaram que há três diferentes regiões ( $0.5 - 2$ ,  $2 - 4$  e  $6 - 9$  ppm), enquanto o espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN revela apenas duas diferentes regiões de integração ( $10-60$  e  $110-160$  ppm) semelhante aos listados na literatura <sup>47, 65, 69</sup>, para a caracterização de óleos. O assinalamento dos deslocamentos químicos para os espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  da amostra 04-049 está listado na Tabela XX. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  desta amostra estão apresentados nas Figuras 41 e 42, respectivamente, listadas abaixo.

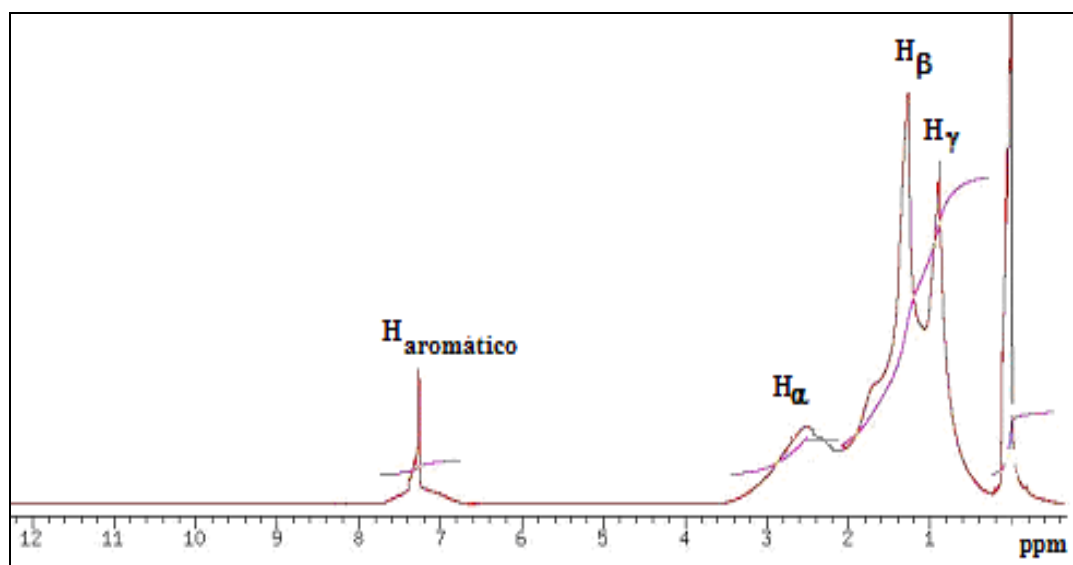


Figura 41. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 04-049.

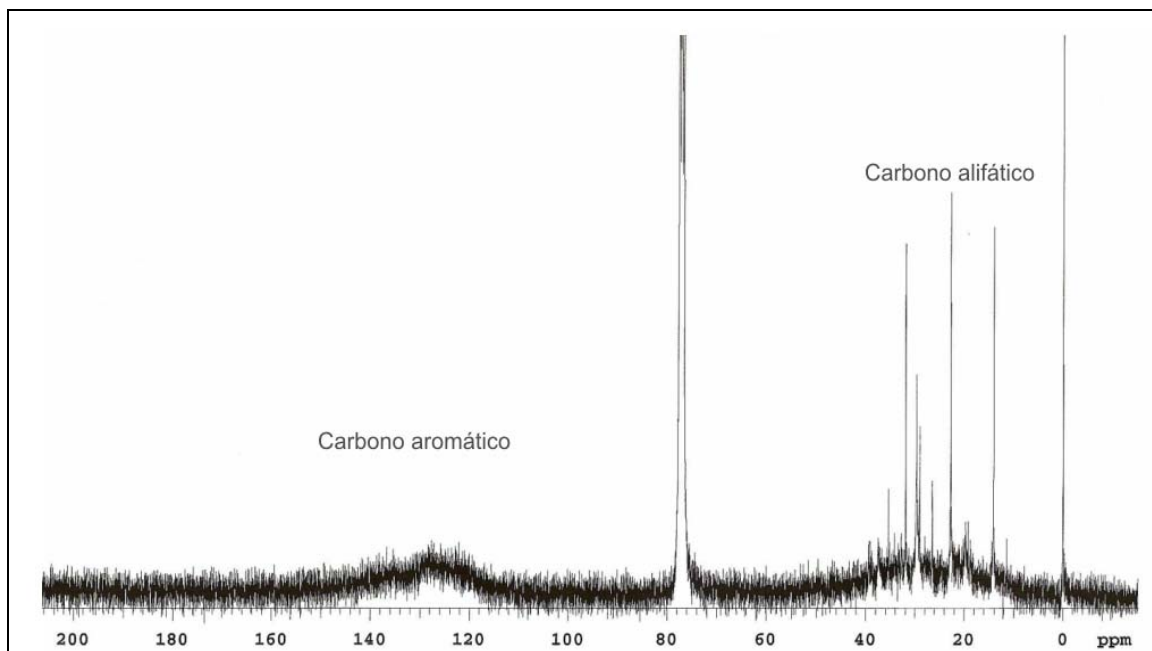


Figura 42. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da fração asfáltica para a amostra 04-049.

Tabela XX. Assinalamento dos deslocamentos químicos, em relação ao Tetrametilsilano (TMS), para os espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  da amostra 04-049.

<b>Tipo</b>	<b><math>\delta</math> ( ppm)</b>	<b>Atribuição</b>
$^1\text{H}$ alifático RMN	0,5 - 2	hidrogênio $\beta+\gamma$ em anel aromático
$^1\text{H}$ aromático RMN	2 - 4	hidrogênio $\alpha$ em anel aromático
$^{13}\text{C}$ RMN	6 - 9	hidrogênio aromático
	10 -60	carbono alifático
	110-160	carbono aromático

A relação entre o conteúdo de hidrogênio alifático total (%H alif.) apresentou uma pequena variação em todas as amostras de asfaltenos dos folhelhos da Formação Irati indicando perfil semelhante (amostras imaturas), uma vez que com o aumento do grau de

maturação há perda de ramificações alifáticas por meio do efeito de craqueamento térmico durante processo de maturação da matéria orgânica, dando um enriquecimento relativo do % de hidrogênio aromático (% H arom.). Este fato pode ser observado para as amostras submetidas ao processo acelerado de maturação através da técnica de hidropirólise à medida que aumenta o tempo de permanência no reator (tempo de análise), como mostra a Tabela XXI.

Tabela XXI. Percentuais de hidrogênio alifático (% de H alif.) e hidrogênio aromático (% de H arom.) para as amostras estudadas.

<b>Identificação</b>	<b>Tipo de amostra</b>	<b>Tempo de hidropirólise (horas)</b>	<b>H alif. (%)</b>	<b>H arom. (%)</b>
04-049	Formação Irati	-	96	4
04-055	Formação Irati	-	89	11
04-165	Formação Irati	-	84	16
04-166	Formação Irati	-	90	10
06-021	Betume (04-049)	0	88	12
06-022	Betume (04-049)	1/4	94	6
06-023	Betume (04-049)	1/2	92	8
06-024	Betume (04-049)	1/2	85	15
06-026	Betume (04-049)	18	81	19
06-027	Betume (04-049)	36	87	13
06-028	Betume (04-049)	72	79	21
06-029	Óleo expulso (04-049)	0	90	10
06-030	Óleo expulso (04-049)	1/4	89	11
06-031	Óleo expulso (04-049)	1/2	83	17
06-032	Óleo expulso (04-049)	1/2	88	12
06-036	Óleo expulso (04-049)	72	82	18

### **5.6.3 Espectrometria de massas por tempo de voo com desorção a laser e ionização assistida por matriz (MALDI-TOF-MS)**

#### **5.6.3.1 Seleção da matriz**

Para avaliar o efeito da matriz para a análise dos asfaltenos, foram empregados três distintas substâncias: ácido 3,5 dimetoxi-4-hidroxicinâmico (ácido sinápico), ácido 2,5 dihidróxibenzóico (DHB ou ácido gentílico) e ácido  $\alpha$ -ciano-4-hidroxicinâmico (CNCA), além da realização da análise em matriz. Este procedimento foi realizado com as amostras de betume do carvão Recreio (mina Recreio- RS), identificada como amostra 06-003.

A Figura 43 apresenta os espectros de MALDI-TOF-MS da amostra em estudo nas diferentes matrizes. Pode-se observar pela Figura que os espectros apresentaram perfil semelhante, com ionização na faixa  $m/z$  de 300 à 5000, onde o máximo de abundância ocorreu em  $m/z$  de aproximadamente 427.

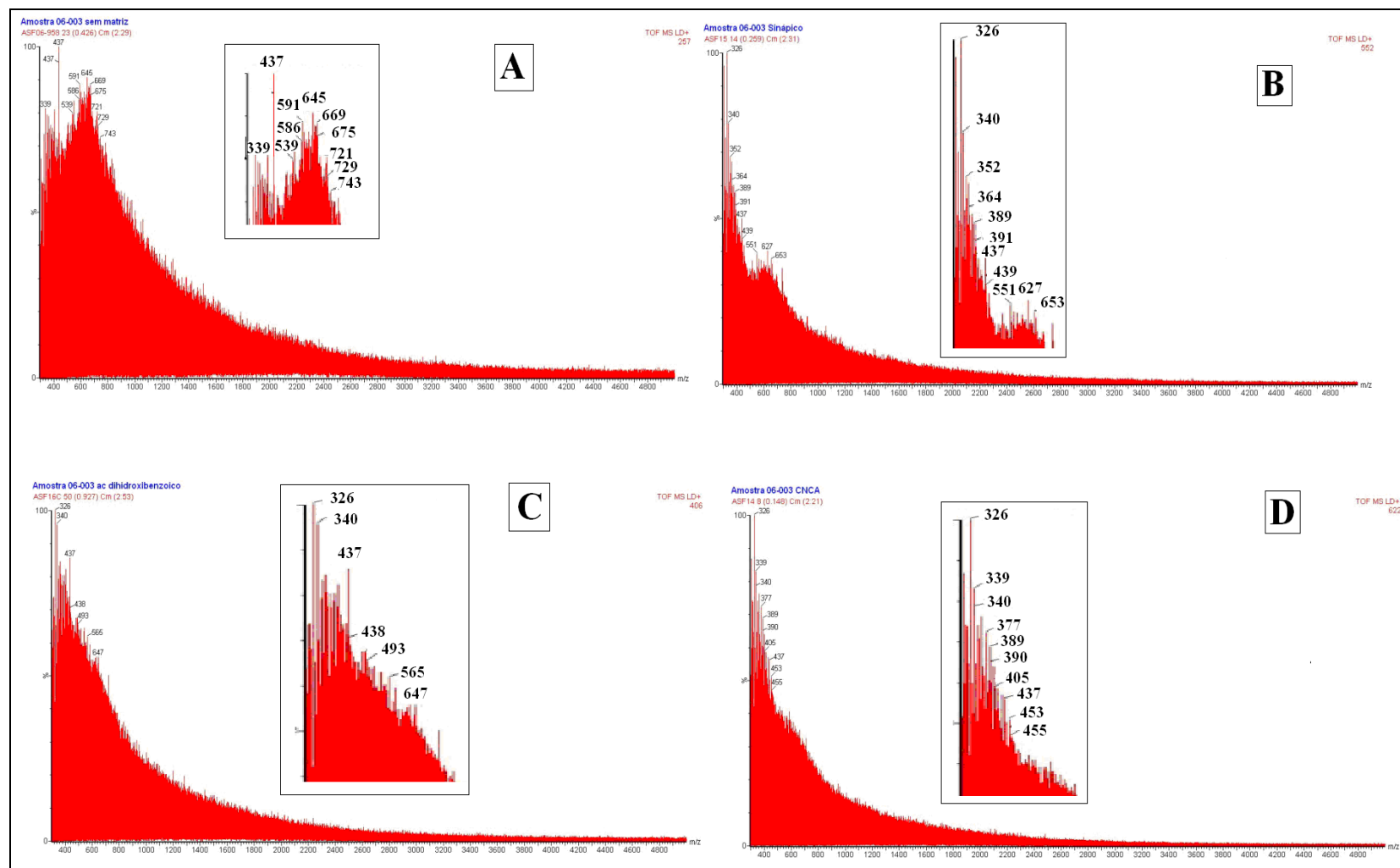


Figura 43. Espectro de MALDI-TOF-MS da fração asfáltica da amostra 06-003 sem a utilização de matriz (A) e utilizando como matriz o ácido sinápico (B), ácido 2,5 dihidróxibenzoico(C) e o  $\alpha$ -ciano-4-hidroxicinâmico (D).

Considerando que processos de ionização não eficientes conduzem a resultados de distribuição  $m/z$  mais baixos<sup>52</sup>, optou-se por analisar as demais amostras sem a utilização de matrizes.

#### **5.6.3.2 Determinação da razão massa/carga ( $m/z$ ) de máxima abundância**

A Tabela XXII mostra que valores de  $m/z$  de máxima de abundância.

No caso das amostras de betume e óleo expulso da amostra 04-049, verifica-se uma tendência de aumento, seguido de decréscimo da razão  $m/z$  como tempo de hidropirólise. Tal fato pode ser tentativamente relacionado como o processo de craqueamento que pode ocorrer com o aumento de tempo de hidropirólise. Para as amostras de betume dos Folhelhos da Formação Irati, o máximo de abundância  $m/z$  se apresentou em torno de  $m/z$  500, resultado semelhante àqueles encontrados na literatura para amostras de óleo<sup>52,70</sup>.

Tabela XXII. Máxima abundância (m/z) determinada para as amostras de betume e óleo expulso (experimentos de hidropirólise) e betume dos Folhelhos da Formação Irati para as amostras analisadas por LDI-TOF-MS.

<b>Identificação</b>	<b>Tipo de amostra</b>	<b>Tempo de hidropirólise (horas)</b>	<b>Máxima abundância (m/z)</b>
04-049	Betume (Formação Irati)	-	494
04-055	Betume (Formação Irati)	-	523
04-165	Betume (Formação Irati)	-	498
04-166	Betume (Formação Irati)	-	528
06-021	Betume (04-049)	0	617
06-022	Betume (04-049)	1/4	600
06-023	Betume (04-049)	1/2	627
06-024	Betume (04-049)	1/2	461
06-026	Betume (04-049)	18	400
06-027	Betume (04-049)	36	551
06-028	Betume (04-049)	72	443
06-029	Oleo expulso (04-049)	0	523
06-030	Oleo expulso (04-049)	1/4	490
06-031	Oleo expulso (04-049)	1/2	720
06-032	Oleo expulso (04-049)	1/2	644
06-035	Oleo expulso (04-049)	36	523
06-036	Oleo expulso (04-049)	72	551



## 6. CONCLUSÕES

A Formação Irati apresentou, para as amostras analisadas, elevada riqueza orgânica, com médias a excelentes condições de produção e preservação da matéria orgânica, enquanto que a Formação Ponta Grossa apresentou baixas a médias condições de preservação da matéria orgânica. Pode-se também verificar que as amostras influenciadas termicamente por rochas intrusivas mostraram baixíssimos teores de COT devido ao provável craqueamento térmico da matéria orgânica em consequência da proximidade dos corpos intrusivos.

O diagrama de *Van Krevelen* indicou como tipo de matéria orgânica para a Formação Irati, matéria orgânica classificada como sendo predominantemente derivada de biomassa marinha (tipo I) e de matéria orgânica de origem lacustre (Tipo II). Para a Formação Ponta Grossa a classificação foi predominantemente do tipo II. Não foi possível avaliar o tipo de matéria orgânica nas amostras influenciadas termicamente por corpos intrusivos.

O potencial gerador de hidrocarbonetos, obtido através da análise por pirólise de Rock-Eval, revelou, para as amostras da Formação Irati, a classificação de boa geradora de petróleo quando não influenciadas por corpos intrusivos. Cabe ressaltar que, apesar de apresentar características de elevado potencial gerador de petróleo, a Formação Irati possui a necessidade da influência térmica adicional, propiciada pelo calor das rochas intrusivas ígneas, para que ocorra o processo de geração e expulsão do petróleo. Por outro lado, a Formação Ponta Grossa apresentou característica de baixo potencial gerador.

Os valores de Tmax (temperatura em que ocorre a taxa máxima de geração) e de IP (Índice de Produção), obtidos através da pirólise de Rock-Eval, evidenciaram, para as amostras da Formação Irati sem influência de corpos intrusivos, baixo grau de evolução térmica. Para as amostras da Formação Ponta Grossa, o contrário acontece, ou seja, há um significativo grau de evolução térmica para a maioria das amostras.

Apesar das amostras da Formação Irati terem apresentado classificação de rochas potencialmente geradoras, os resultados dos percentuais das frações saturada, aromática e de resinas, Índice Preferencial de Carbono, razões dos isoprenóides pristano e fitano em relação aos *n*-alcanos C<sub>17</sub> e C<sub>18</sub>, razões dos epímeros R e S em configuração  $\alpha$  ou  $\beta$  de hopanos e esteranos indicaram baixo grau de maturação, classificando-as como imaturas, em relação à Formação Ponta Grossa, que apresentou matéria orgânica em estado mais maturo.

Os resultados das razões de Pristano e Fitano (Pr/Fit) para as amostras da Formação Ponta Grossa apresentam valores típicos de ambientes deposicionais oxidantes. A maioria das amostras da Formação Irati apresentou razões características de ambiente deposicionais também oxidantes, com exceção das amostras 04-118, 05-064 e 05-079, cujas razões são correspondentes a ambientes com condições redutoras.

A razão  $G/C_{30}$ , entre o não-hopanóide gamacerano e o hopano  $C_{30} 17\alpha(H), 21\beta(H)$ , revelou as condições de hipersalinidade do meio sedimentar analisado. Em função disso a Formação Ponta Grossa apresentou-se, predominantemente, como um ambiente deposicional menos hipersalino, em relação à Formação Irati.

As razões que determinam a origem de matéria orgânica dos paleoambientes (perfil de distribuição dos  $n$ -alcanos e diagrama binário Pr/ $n$ - $C_{17}$  X Fit/ $n$ - $C_{18}$ , diagrama ternário dos esteranos regulares  $C_{27}$ - $C_{28}$ - $C_{29}$ ) inferem que a matéria orgânica presente tanto na Formação Ponta Grossa quanto na Formação Irati, na sua maioria, tiveram origem que varia de marinha à transicional (matéria orgânica de fontes marinhas e terrestres).

Com base em que o tipo de petróleo gerado depende fundamentalmente do tipo de matéria orgânica preservada nos reservatórios e do estágio de evolução térmica, e que a matéria orgânica derivada de plantas superiores tendem a gerar gás enquanto o material derivado de zooplâncton e fitoplâncton, marinho ou lacustre, tende a gerar óleo<sup>16</sup>, pode-se sugerir que ambas as Formações, Irati e Ponta Grossa, apresentam uma leve tendência para geração de óleo.

A caracterização dos asfaltenos por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e por espectroscopia molecular na região do infravermelho (IV), das amostras de rochas da Formação Irati (amostras 04-049, 04-055, 04-165 e 04-166), revelou que a estrutura molecular dos asfaltenos é semelhante àquela presente em outros trabalhos publicados com óleos, com exceção da amostra 04-055 que não apresentou a banda em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$  característica de estiramento C=O de carbonila.

A relação entre o hidrogênio alifático total (%H alif.) e o hidrogênio aromático total (%H arom.), aplicada à fração de asfaltenos, poderá ser utilizada como nova ferramenta para a determinação do grau de maturação térmica, inclusive quando aplicada a experimentos de hidropirólise. Um maior número de experimentos deverá ser realizado, de modo a obter resultados que levem a conclusões mais precisas.

A técnica de LDI-TOF-MS, sem utilização de matriz, pode ser aplicada para determinação da distribuição da massa molecular da fração asfáltica. No entanto, cautela deve ser empregada na interpretação da distribuição da massa molecular de matrizes complexas com alta polidispersão de massa molecular, sendo necessário a comparação com técnicas tradicionais, tais como a Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e Osmometria de Pressão de Vapor (OPV).

## **7. TRABALHOS FUTUROS**

Os seguintes estudos, abaixo citados são sugeridos para continuidade do presente trabalho:

- Realização de estudos de biomarcadores aromáticos para melhorar o entendimento do paleoambiente deposicional e a evolução térmica das rochas geradoras das Formações Irati e Ponta Grossa.
- Realização de análises de CG-EM/EM com o propósito de uma melhor identificação dos biomarcadores.
- Medidas de massa molecular, da fração asfáltica, através das técnicas da Cromatografia de Permeação em Gel e a Osmometria de Pressão de Vapor para comparação com os valores obtidos pela técnica de LDI-TOF-MS.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Revista Petro & Química. **2004**. V. 28 (263). Valete Editora Técnica.: Rio de Janeiro.
2. Padula, V.T. ; *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. **1969**, 53, 591.
3. Goulart, E.P.; Jardim, N.S. In: Geologia da Bacia do Paraná: Reavaliação da potencialidade e prospectividade em hidrocarbonetos; PAULIPETRO - Consórcio CESP IPT (Edt): São Paulo, **1982**, p. 41-74.
4. Correa da Silva, Z.C., Conford, C., *Organic Geochemistry*. **1985**, 6, 399-411.
5. Zalán, P. V., Wolff, S., Astolfi, M. A. M., Vieira, I.S., Conceição, J. C. J., Appi, V., Santos Neto, E. V., Cerqueira, J. R., Marques, A.; *American Association of Petroleum Geologists Memoir.* **1990**, 51, 681-708.
6. Santos Neto, E. V. In: *Congresso Brasileiro de Geologia* (37). Boletim de resumos expandidos. SBG: Sao Paulo, **1992**. V. 2, p. 536.
7. Santos Neto, E. V. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Ciências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, **1993**.
8. Mendonça Filho, J. G. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Ciências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **1994**. 212 f. : il.
9. Araújo, L. M. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2001**.
10. Araújo, L. M.. In: *Congresso Brasileiro de Geoquímica* (8): Curitiba. Boletim de resumos 206, **2001**, p. 111.
11. Artur, P. C.; Soares, P. C. **2002**. *Revista Brasileira de Geociências*. 32(4), **2002**, pp. 433-448.

12. Lisboa, A. C. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Ciências, Instituto de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2006**.171 f. : il.
13. Milani, E. J. Revista Brasileira de Geociências, 28. (4), **1998**, pp. 527-544.
14. Magoon, L. B., Dow, W. G. *American Association of Petroleum Geologists Memoir 60*, **1994**, pp.3-24.
15. Milani, E.J.; Brandão, A.S.L.; Zalán P. V.; Gamboa, L. A. P. Revista Brasileira de Geofísica, 18 (3), **2000**, pp. 351-395.
16. Tissot B.; Welte, D. H. Petroleum Formation and Occurrence. Heidelberg: Springer Verlag, 2 ed. 699 p, **1984**.
17. Milani, E. J., Faccini, U. F., Scherer, C.M., Araújo, L, Cupertino, J. A.,. *Boletim Instituto de Geociências-USP: Série Científica* **1998**, 29, 125-173.
18. Scheneider R.L., Muhlmann H., Tommas, I., Medeiros, R.A. Deamon, R. F., Nogueira, *Congresso Brasileiro de Geologia*, **1974**, 1, 41-65.
19. Corrêa, L.M.; Pereira, E. Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados Cabo Frio, Rio de Janeiro. **2005**.
20. Hunt, J. M. Petroleum Geochemistry and Geology. Ed. Freeman, 2 ed., **1995**, 743 p.
21. Chiarelli, M. I. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Ciências. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 1982.
22. Peters, K.E.; Moldowan, J.M. The Biomarkers Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice Hall, Englewood Cliffs: New Jersey, **1993**, 363 p.
23. Epistalié, J. Madec, M.;Tissot, B. In: Offshore Technology Conference 9; Houston, Texas, **1977**.

24. Milner, C.W.D. SEPM (SEPM Short Course, 7; Houston, Texas, **1982**.
25. Killops, S.D.; Killops, V.J. An Introduction to Organic Geochemistry. Longman, Scientific & Technical. New York, 1994, 265 p.
26. Peters, K. E.; Cassa, M. R. 1994. In: Maggon, L. B. & Doe, W. G. (Eds). *American Association of Petroleum Geologists Memoir* 60, **1994**, p 93-120.
27. Espistalié J., Deroo, G.; Marquis F. Parties 1 e 2 Revue Inst. Fr. du Pétrole, **1985**, 40, 5-6.
28. Eglinton, G., Calvin, M. *Scientific American*, 261, **1961**, pp. 32-43.
29. Philp, R.P., Biological Markers in Fossil Fuel Production. *Mass Spectrometry Reviews*, vol.4, 1985, pp.1-54.
30. Waples, D. W.; Machihara, T. Biomarkers for Geologist – A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. *American Association of Petroleum Geologists Methods in Petroleum* 9, 1991. 85p.
31. Rohrback, B.J. In: BJOROY, M. et. Alli (eds). *Advances in Organic Geochemistry*, Wiley Chichester, 1983, pp. 39-48.
32. Eglinton, G.; Murphy, M. T. J. In: EGLINTON, G.; MURPHY, M. T. J. (eds). *Organic Geochemistry: Methods and Results*, 1969, pp. 1-19.
33. Han, J.; Calvin, M. Hydrocarbon Distribution of Algae and Bacteria, and Microbial Activity in Sediments. *Process National Academy of Sciences, USA*, 64, 1969, pp. 436-443.
34. Gelpi, E.; Schneider, H.; Mann, J.; Oro, J. *Phytochemistry*. 9, **1970**, pp. 603-612.
35. Brooks, P. W.; Eglinton, G.; Gaskell, S. J.; Mchugh, D. J.; Maxwell, J. R.; Philp, R. P. *Chemical Geology*. 18, **1976**, pp. 21-38.

36. Brassell, S. C.; Eglinton, G.; Maxwell, J. R.; Philp, R. P. In Hutzinger, O.; Van Lelyveld, L.H. & Zoeteman, B. C. J. (eds). *Aquatic Pollutants, Transformation and Biological Effects*. Pergamon Press, 1978, pp. 69-86.
37. Cranwell, P. A. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 42, **1978**, pp. 1523-1532.
38. Bray, E. E.; Evans, E. D. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 22, **1961**, pp. 2-15.
39. Ourisson, G.; Röhmer, M. *Acc. Chem. Res.* 25, **1982**, pp 403-408.
40. Kvenvolden, K.A; Simoneit, B.R.T. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*. 74, **1990**, pp 223-237.
41. Jones, P .J; Philp, R. P. *Applied Geochemistry*, 5, **1990**, pp 429-448.
42. Moldovan, J. M; Sundararaman, P. Schoell, M. *Organic Geochemistry*, 10, **1986**, pp. 915-926.
43. van Graas, G.W. *Organic Geochemistry*, 16, **1990**, pp 1025-1032.
44. Seifert, W. K.; Moldowan, J. M. 1986. In: R.B. Johns (ed). Elsevier, 1986, pp. 261-290.
45. Huang, W.Y., Meinschein, W.G. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, **1979**, pp. 739-745.
46. Mello, M.R., Gaglianone, P.C., Brassell, S.C., Maxwell, J.R. *Marine and Petroleum Geology*, 5, **1988**, pp. 205-223.
47. Ancheyta, J.; Enteno, G.; Trejo, F.; Maroquin N, G.; Garcia, J.; Tenorio. *Energy & Fuels*, 16, **2002**, pp. 1121-1127.
48. Cumberbatch T. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Trabajo Especial de Grado, 1999, 119 p.



49. González C. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Trabajo Especial de Grado, 2000, 99 p.
50. Bonilla H., Encio H. *8° Latin American Congress on Organic Geochemistry*, **2002** p. 249-252.
51. Rubinstein, I., Strausz, O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 43, 1979, p. 1887-1893.
52. Artok L.; Su, Y.; Hirose, Y.; Hosokara, M.; Murata, S.; Nomura, M. *Energy & Fuels*, **1999**, 13 pp. 287-296.
53. Tang K., Taranenko, N.I., Allman, S.L., Cháng, L.Y., Chen, C. H. *Rapid Commun. Mass Spectrometry*. 8 (9), **1994** pp. 727-730
54. Karas, M.; Bachmann, D.; Hillenkamp, F., *Analytical. Chemistry*. 57, **1985**, pp. 2935-2939.
55. Hardouin, J. *Mass Spectrometry Reviews* 26 (5), 2007, pp. 672-682.
56. Tanaka, K.; Waki, H.; Ido, Y.; Akita, S.; Yoshida, Y.; Yoshida, T. *Rapid Commun Mass Spectrometry* , 2, **1988**, pp. 151-153.
57. Beavis R.C., Chait, B.T. *Rapid Commun. Mass Spectrometry*. 3 (12), **1989**, pp. 432-435.
58. Strupat, K., Karas M, Hillenkamp F. *Ion Processes* 72 (111), **1991**, pp. 89-102.
59. Beavis R.C., Chait, B.T. *Organic Mass Spectrometry*. 27, 1992, pp. 156-158.
60. Herbert, C.G; Jonh, R.A.W; *Mass Spectrometry Basics*; CRC Press: Boca Raton, 2003.

61. ASTM. Annual Book of ASTM Standards, Section 5, Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, Volume 05.05 Gaseous Fuels, Coal and Coke, D 4596: Practice for collection of channel samples of coal in the mine, 1991, pp. 202-203.
62. ISO-7404/2. Methods for the Petrographic Analysis of Bituminous Coal and Anthracite. Part 2: Methods of Preparing Coal, 1985.
63. Souza, S., F., T. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Ciências . Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
64. Liu, L.; Lee. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 41, **2004**, pp 135-157.
65. Calemma, V.; Iwanski, M.N.; Scotti, R.; Montanari, L. *Energy & Fuels* , 9, **1995**, pp.225-230.
66. Gonzáles, G.; Sousa, M.A; Lucas, E.F. *Energy & Fuels*, 20, **2006**, pp.2544-2551.
67. Jada, A.; Ait Chaou, A. *Journal Petroleum Science Engineering*, 39, 2003, pp. 287.
68. Wilt, B.K.; Welch, W.T. *Energy & Fuels*, 12, **1998** , pp. 1008-1012.
69. Trejo, F.; Centeno, G.; Ancheyta, J. *Fuel*, 83, **2004**, pp. 2169-2175.
70. Acevedo, S.; Gutierrez, L.B.; Negrin, G.; Pereira, J.C. *Energy & Fuels*, 19, **2005**, pp. 1548-1560.



## 9. ANEXOS PARTE A: DEFINIÇÕES

Segundo a **USGS (United States Geological Survey)** e **North American Commission on Stratigraphic**.

Disponíveis em:

<http://geology.usgs.gov/>. Acessado em 30/10/2007.

[.http://www.agiweb.org/nacsn/code2.html#Article58](http://www.agiweb.org/nacsn/code2.html#Article58). Acessado em 02/05/2007.

### ***Área intracratônica***

Porção da litosfera continental estável, praticamente atectônica, por mais de 200 milhões de anos, caracterizada por grande espessura litosférica, tectônica essencialmente epirogênica e uma crosta em grande parte composta por rochas granitóides.

### ***Argila***

Material constituído de partículas com menos de  $1/256$  mm ( $< 4 \mu\text{m}$ ) de diâmetro.

### ***Argilitos***

Rocha sedimentar de granulação fina, constituída por argilas e minerais na fração de silte, maciça, pouco ou não estratificada.

### ***Arenitos***

Rocha sedimentar clástica cujas partículas são predominantemente do tamanho de areia (0,62 a 2,00 mm de diâmetro).

### ***Bacia Geológica***

Região que recebe ou recebeu sedimentos e/ou material vulcânico abaixo de um nível base de erosão, resultando em um pacote de rochas que registram processos geológicos e geotectônicos associados com a evolução dessa região.

### ***Bacia sedimentar intracratônica***

Bacia geológica correspondente a uma depressão topográfica em área cratônica, muitas vezes com incursões marinhas, com a forma de um prato ou alongadas, de dimensões variadas até de milhares de quilômetros de diâmetro, que recebe ou recebeu sedimentos provindos das áreas mais elevadas.

A espessura total do pacote sedimentar é da ordem de centenas a poucos milhares de metros, no que se distingue de bacias oceânicas que são, em geral, muito mais espessas.

### ***Dique***

Formação ígnea intrusiva de forma tabular. A espessura é geralmente muito mais pequena que as suas restantes dimensões e pode variar de alguns milímetros até muitos metros enquanto que a sua extensão lateral pode atingir muitos quilómetros.

### ***Eon***

A principal divisão do tempo geológico é dada em eons que são, dos mais antigos para os mais recentes: Hadeano, Arqueano, Proterozóico e Fanerozóico.

### ***Epirogênese***

Movimentação verticalizada, positiva ou negativa, da crosta terrestre, geralmente lenta e por ampla região, em decorrência de reações isostáticas atuantes em áreas cratônicas.

### ***Era***

Divisão do tempo geológico hierarquicamente abaixo de eon e acima de período.

Por exemplo, o Eon Fanerozóico subdivide-se nas eras: Paleozóica, Mesozóica e Cenozóica.

### ***Estratificação***

Estrutura originada pela acumulação progressiva de qualquer material (partículas clásticas, precipitação química ou decantação de colóides floculados, cristais em suspensão no magma), tendendo a formar estratos ou camadas definidas por discontinuidades físicas e/ou por passagens bruscas ou transicionais de mudanças de textura, estrutura ou quimismo.

Esta estrutura é mais típica de rochas sedimentares na forma de camadas, lâminas, lentes ou cunhas. Origina-se com as variações das condições geológicas, físicas, químicas e/ou biológicas durante a deposição do sedimento.

### ***Folhelho***

Rocha sedimentar clástica muito fina, argilosa a siltico-argilosa com ótima estratificação, finamente laminada.

### ***Formação***

Unidade litoestratigráfica fundamental na nomenclatura estratigráfica formal. Caracteriza-se por um corpo de rochas identificado pelas suas características líticas e sua posição estratigráfica. Ela deve ser mapeável em superfície ou em subsuperfície.

### ***Grau API (°API)***

Forma de expressar a densidade relativa de um óleo ou derivado. A escala API, medida em graus, varia inversamente à densidade relativa, isto é, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API. O grau API é maior quando o petróleo é mais leve. Petróleos com grau API maior que 30 são considerados leves; entre 22 e 30 graus API, são médios; abaixo de 22 graus API, são pesados; com grau API igual ou inferior a 10, são petróleos extra pesados.

### ***Litificação***

Processo de transformação de material friável, inconsolidado, principalmente sedimentar, em rocha maciça, podendo envolver vários processos como desidratação, compactação, cimentação, recristalizações, lateritização.

### ***Período***

Divisão do tempo geológico hierarquicamente inferior à era e superior à época.

## ***Plâncton***

Comunidade de seres, animais e/ou vegetais, unicelulares ou pluricelulares diminutos, que flutuam passivamente na superfície das águas salgadas, salobras ou doces dos oceanos, mares internos e lagos.

De acordo com o reino, distinguem-se:

- fitoplâncton, plâncton vegetal;
- zooplâncton, plâncton animal

Conforme o habitat, o plâncton é classificado em:

- limnoplâncton: vive em águas doces dos lagos;
- haloplâncton: vive em águas salgadas de mares e oceanos;
- hifalmiroplâncton: vive em águas salobras de estuários e outros ambientes



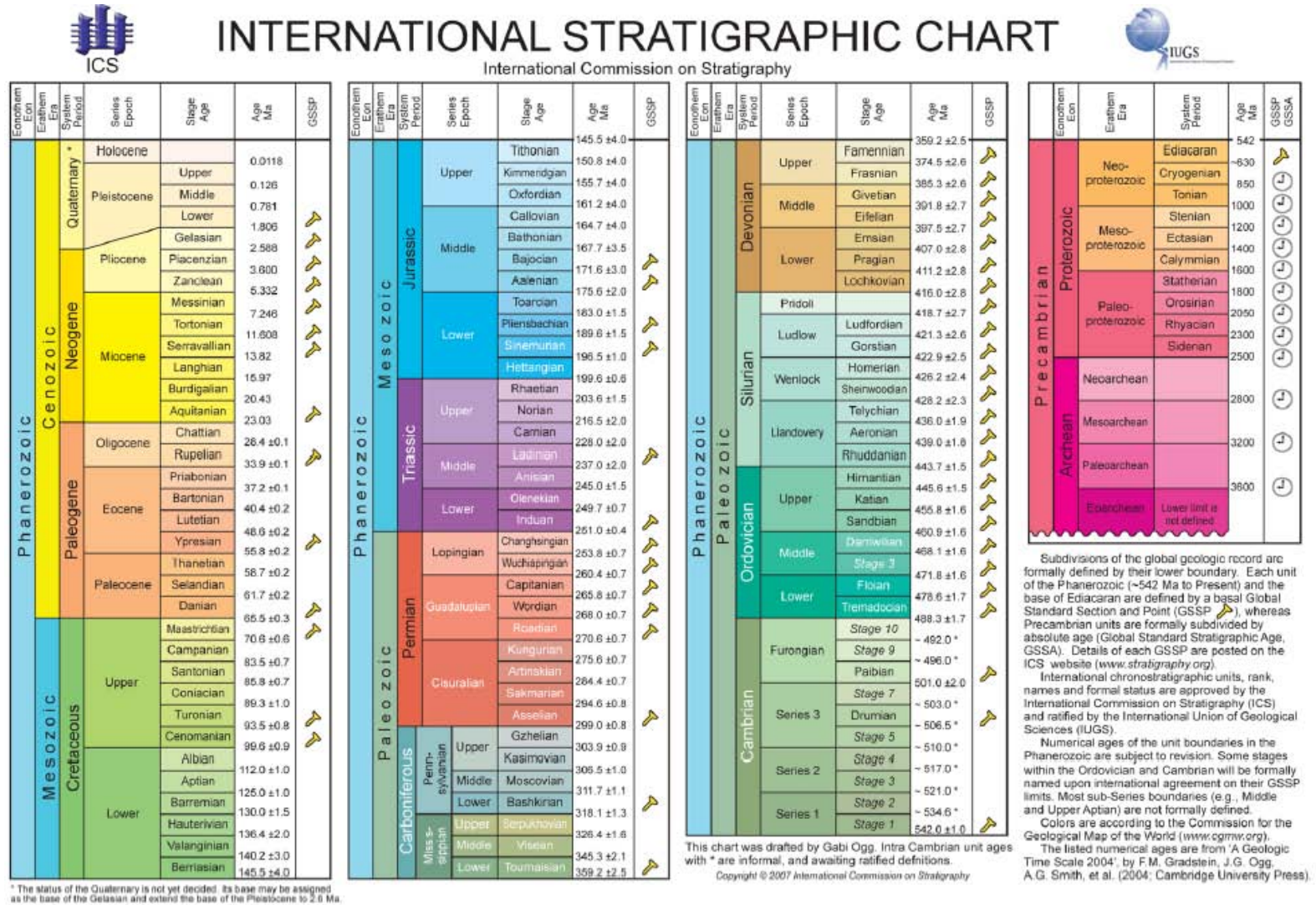


Figura 1 A. Carta Estratigrafica Internacional.

### ***Reflectância de vitrinitas***

Método óptico de medição da reflectância sobre uma superfície polida de uma partícula orgânica. Mede-se a reflectância em vitrinitas, pois estas apresentam respostas proporcionais à maturação da matéria orgânica.

A alteração química que ocasiona a variação da reflectância é irreversível. Esse fato confere a vitrinita um papel análogo ao de um termômetro de máxima, pois sua reflectância é a consequência da maior temperatura experimentada durante a sua existência.

O microscópio empregado para a medição da reflectância de partículas de vitrinita é o de luz refletida (Figura 2A), similar àqueles utilizados na microscopia de minerais opacos, a idéia é por comparação determinar a cor da vitrinita da amostra analisada e comparar com padrões de reflectância conhecida (como por exemplo, a safira sintética com reflectância nominal de  $R_o$  0,579 %) e assim estabelecer o nível de maturação da rocha analisada. Os valores variam de 0,5 até 1,3 % para amostras maduras, sendo que valores menores do que 0,5 % são característicos de amostras imaturas e acima de 1,3 % de amostras supermaturas ou senis.

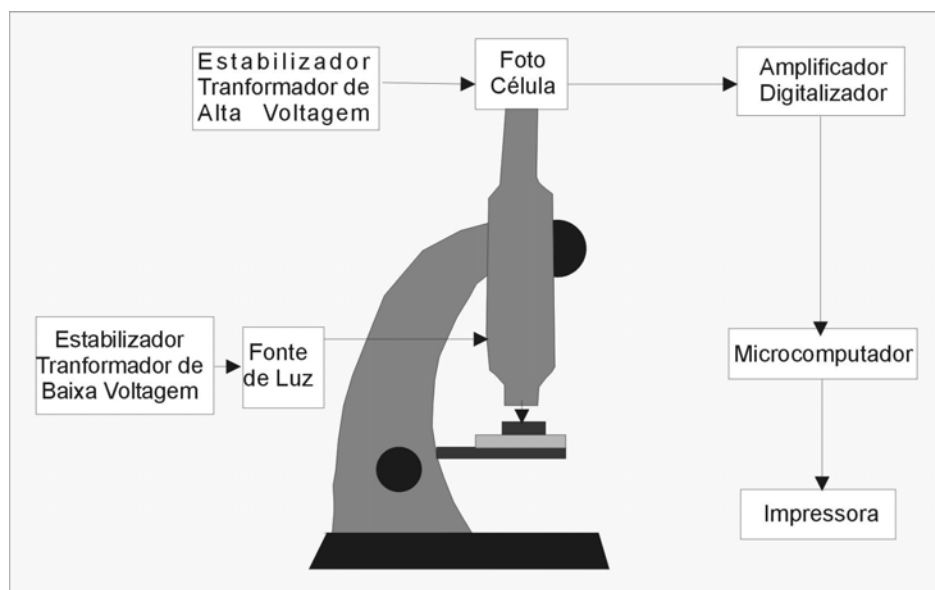


Figura 2A. Esquema do equipamento óptico utilizado para a determinação da reflectância da vitrinita.

### ***Rocha carbonática***

Rocha composta essencialmente por carbonatos, mais frequentemente calcita e dolomita, os principais constituintes de calcários calcícticos e dolomíticos.

### ***Rocha Ígnea***

Rocha que cristalizou a partir de um magma.

### ***Rocha Intrusiva***

Rocha ígnea formada pelo resfriamento de magma que ascendeu e se alojou em rochas pré-existentes da crosta.

### ***Rocha sedimentar***

Rocha constituída pela acumulação de sedimentos clásticos, químicos e/ou biogênicos e que sofre diagênese ou litificação.

### ***Rocha vulcânica***

Rocha ígnea formada por magma que extravasa como lava ao atingir a superfície da terra ou o fundo do mar onde se consolida.

### ***Silte***

Fragmento de mineral ou rocha menor do que areia fina e maior do que argila com diâmetro  $> 4 \mu\text{m}$  e  $< 64 \mu\text{m}$  (1/256 a 1/16 mm).

### ***Soleira***

Massa de rocha ígnea de forma tabular, muitas vezes horizontal e que intruiu lateralmente por entre camadas mais antigas de rocha sedimentar, lava ou tufos vulcânicos ou até mesmo segundo a direção de foliação em rochas metamórficas.

### ***Tempo geológico***

Assume-se para a Terra uma idade de mais de 4,5 bilhões de anos. Com base em estudos estratigráficos e geotectônicos de correlação mundial apoiados, em grande parte, nos registros fossilíferos, paleomagnéticos e em datações geocronológicas, este tempo geológico foi dividido em: Eons subdivididos em Eras; estas divididas em Períodos que, por sua vez, são divididos em Épocas as quais são divididas em Idades.

Os limites destas divisões são estabelecidos por comissões internacionais de correlação estratigráfica mundial e a base desta divisão temporal são os registros geológicos de várias partes do mundo, determinando-se áreas-tipos, as idades absolutas de seus limites, a correlação e o empilhamento estratigráfico entre elas de forma a se ter uma coluna cronoestratigráfica mundial subdividida em unidades cronogeológicas. A Figura 1A mostra a Carta Estratigráfica Internacional.

### ***Unidades aloestratigráficas***

Unidades hierarquizadas e balizadas por superfícies de não-deposição ou de erosão que estão amarradas lateralmente.

### ***Unidade Cronoestratigráfica***

Camada ou conjunto de camadas de rochas definido como referência de um intervalo de tempo geológico e atendendo a hierarquia da subdivisão do tempo geológico.

Distinguem-se as seguintes unidades cronoestratigráficas:

Eontema - unidade cronoestratigráfica representativa de um Eon.

Eratema - unidade cronoestratigráfica representativa de uma Era.

Sistema - unidade cronoestratigráfica representativa de um Período.

Série - unidade cronoestratigráfica representativa de uma Época.

Andar - unidade cronoestratigráfica representativa de uma Idade.

## **9. ANEXOS PARTE B: CROMATOGRAMAS**

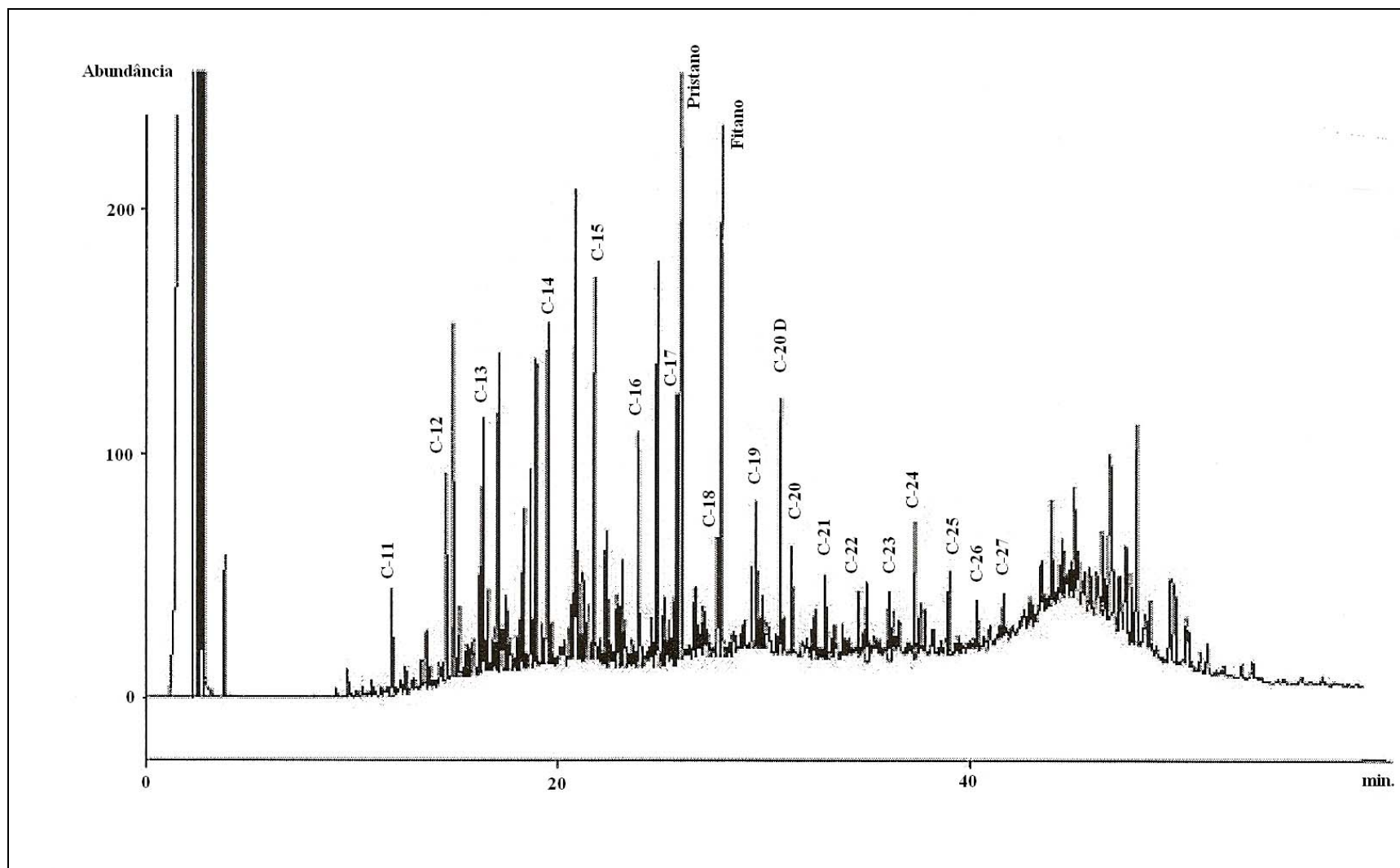


Figura 1B. Cromatograma da amostra 04-049 analisada por CG/EM dos folhelhos da Formação Irati.

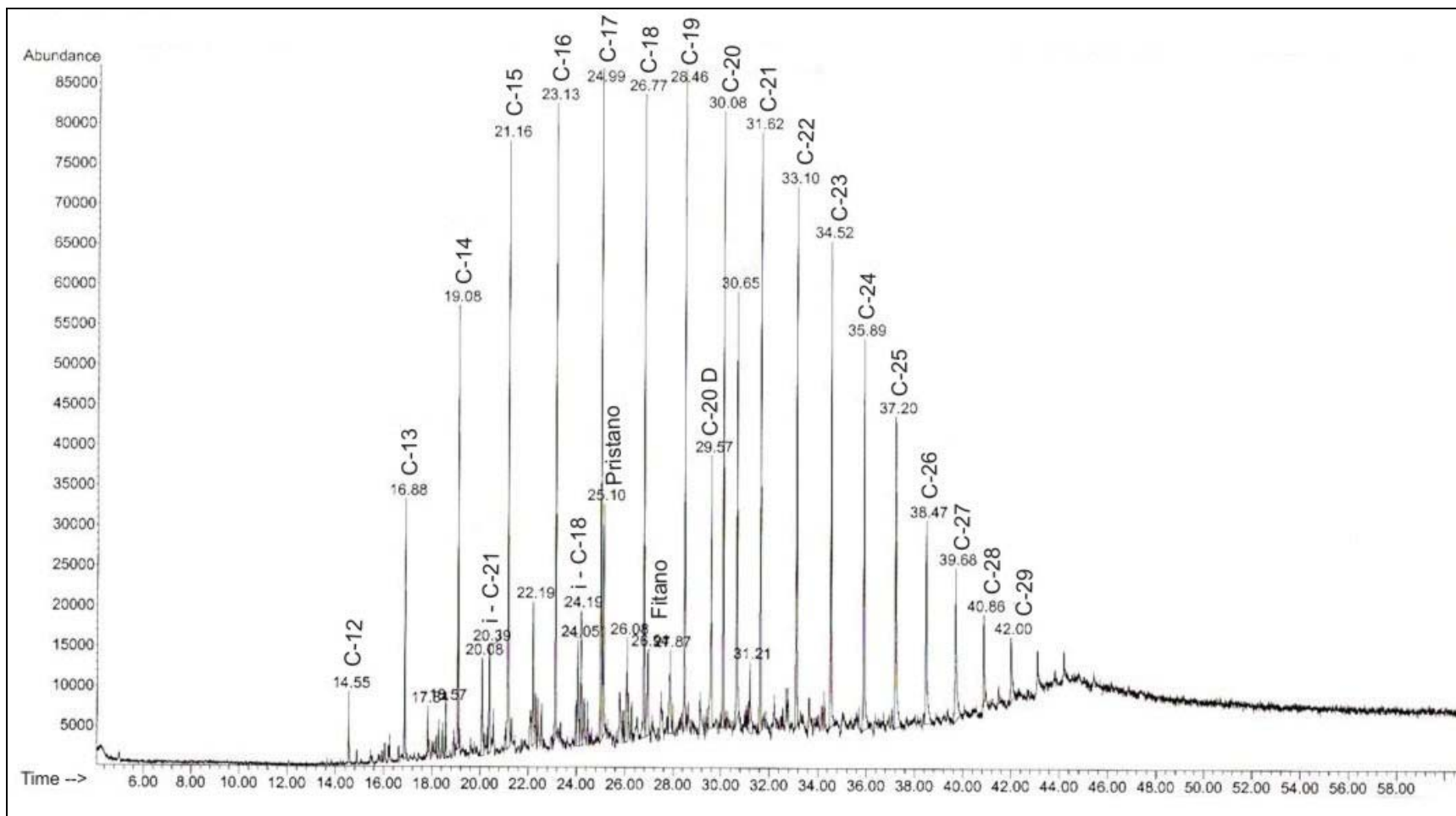


Figura 2B. Cromatograma da amostra 04-077 analisada por CG/EM dos folhelhos da Formação Ponta Grossa.



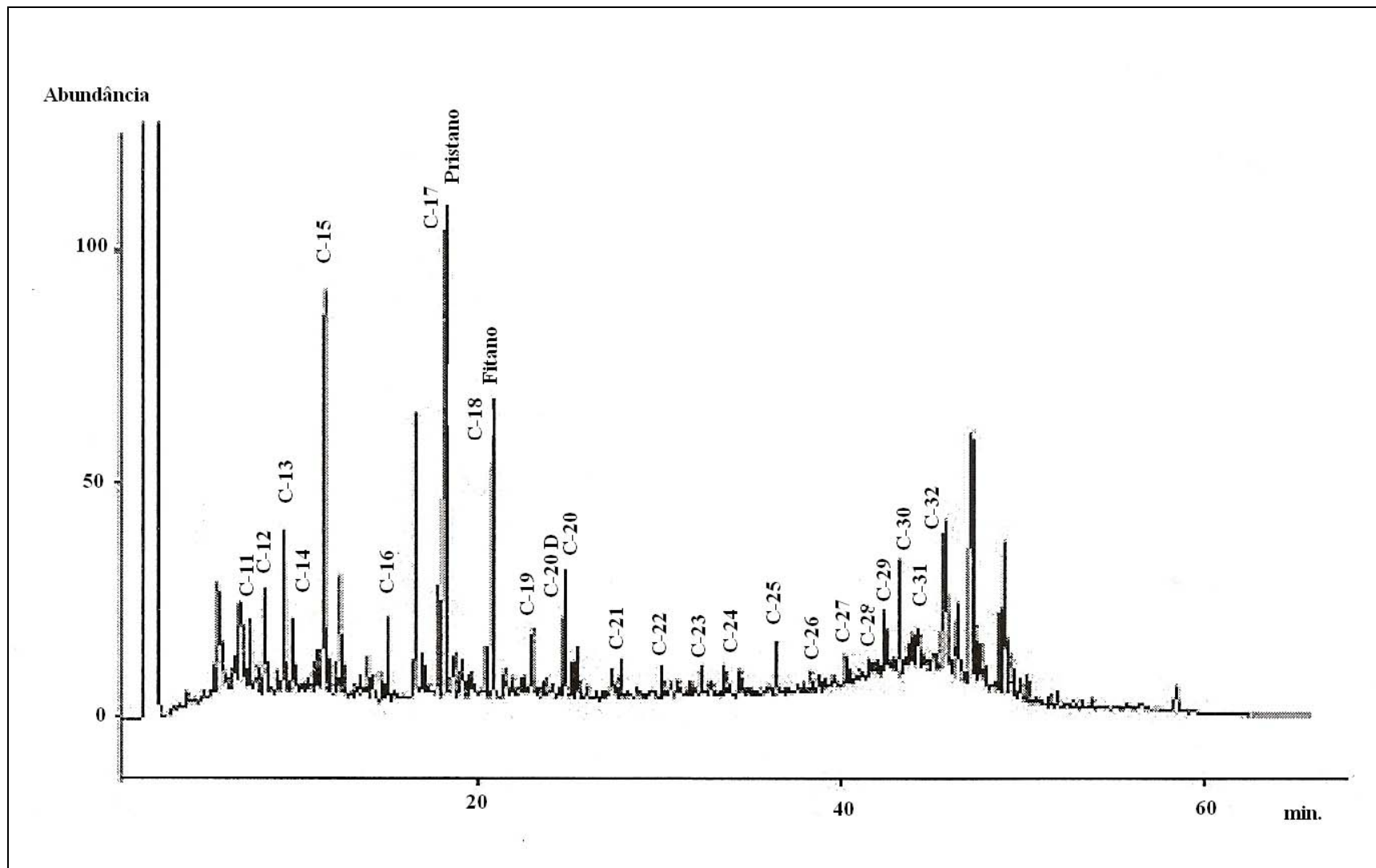


Figura 3B. Cromatograma da amostra 04-055 analisada por CG/EM dos folhelhos da Formação Irati.

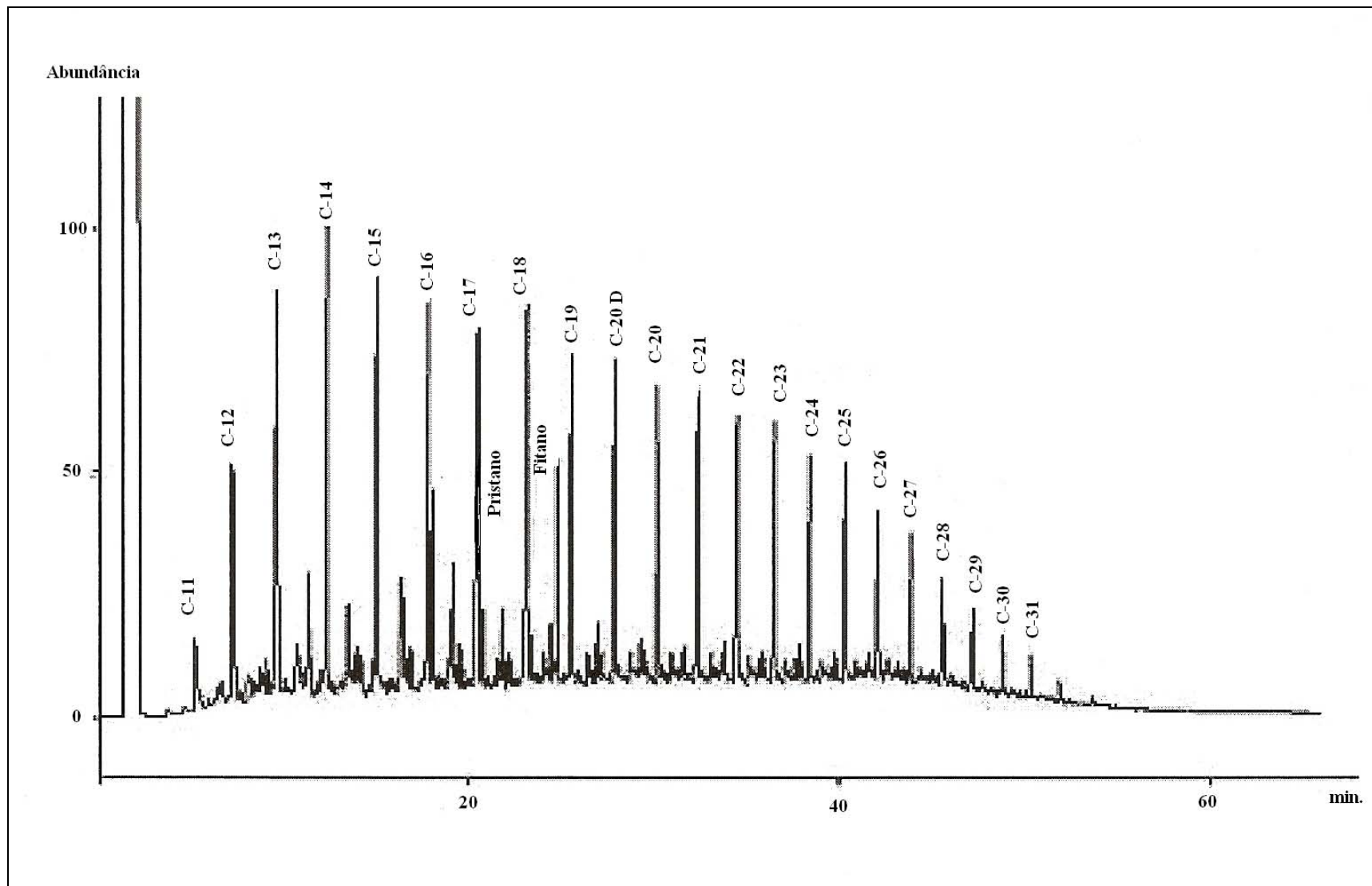


Figura 4B. Cromatograma da amostra 04-056 analisada por CG/EM dos folhetos da Formação Ponta Grossa.

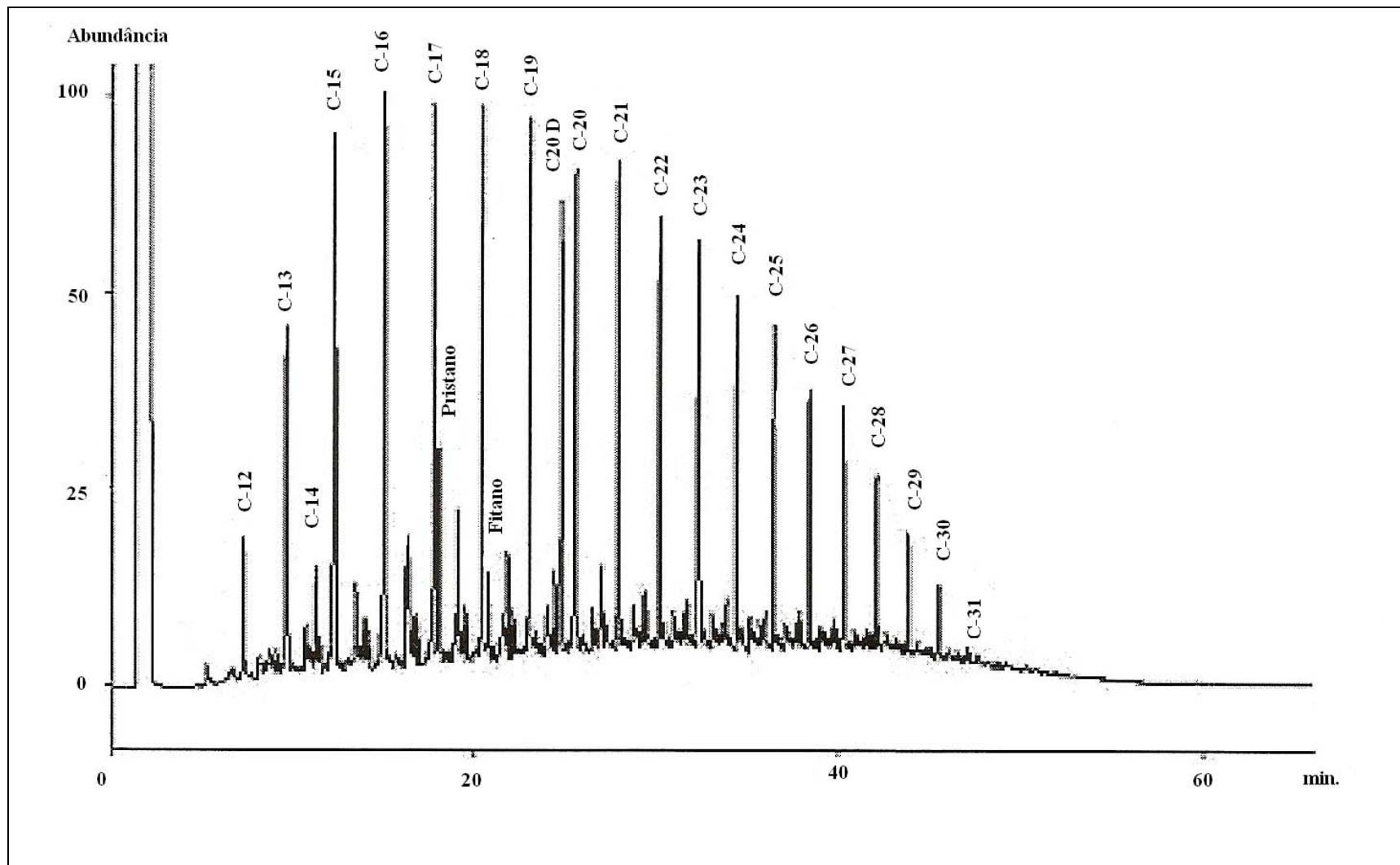


Figura 5B. Cromatograma da amostra 04-074 analisada por CG/EM dos folhelhos da Formação Ponta Grossa.

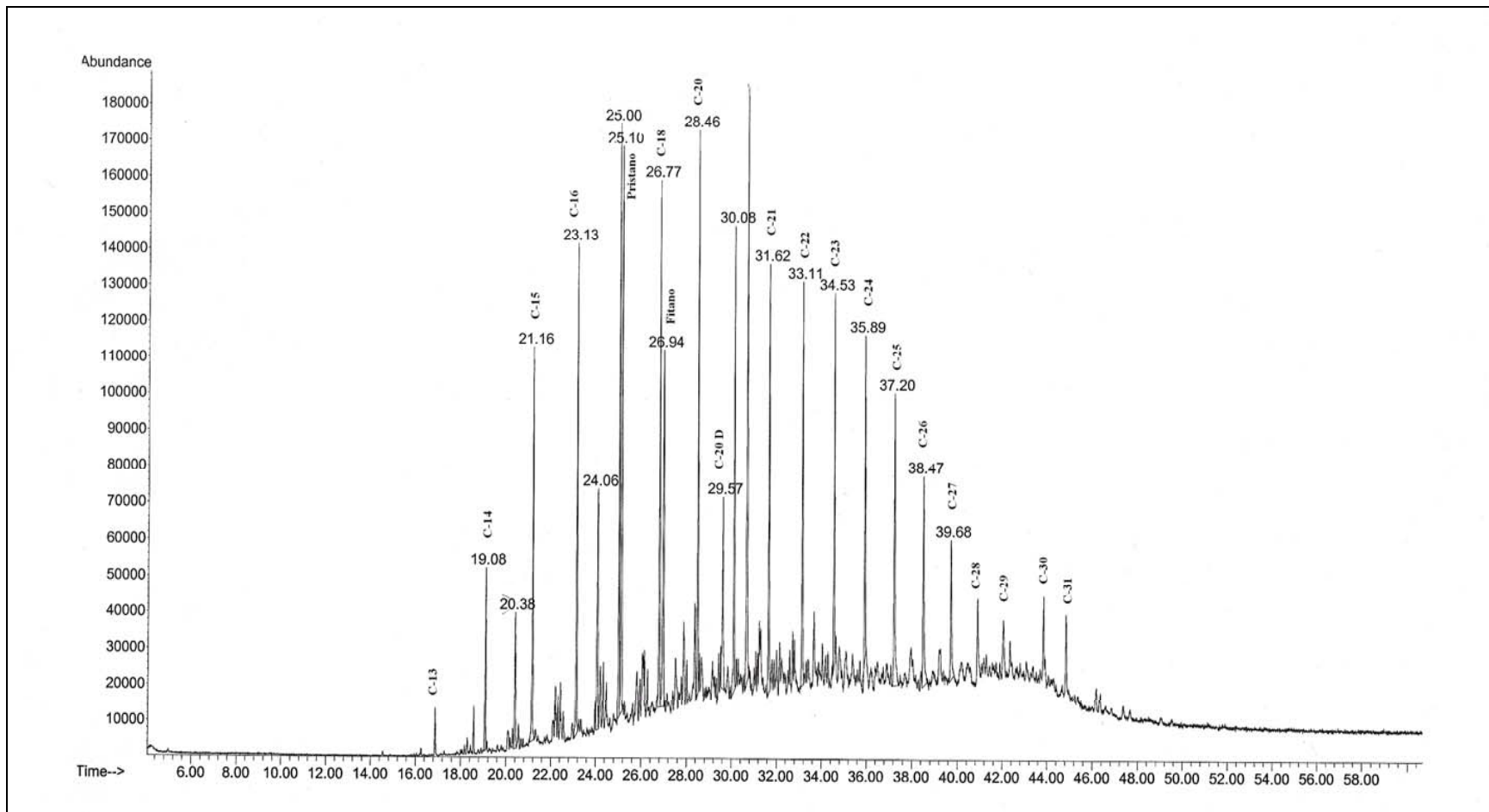


Figura 6B. Cromatograma da amostra 04-079 analisada por CG/EM dos folhelhos da Formação Ponta Grossa.

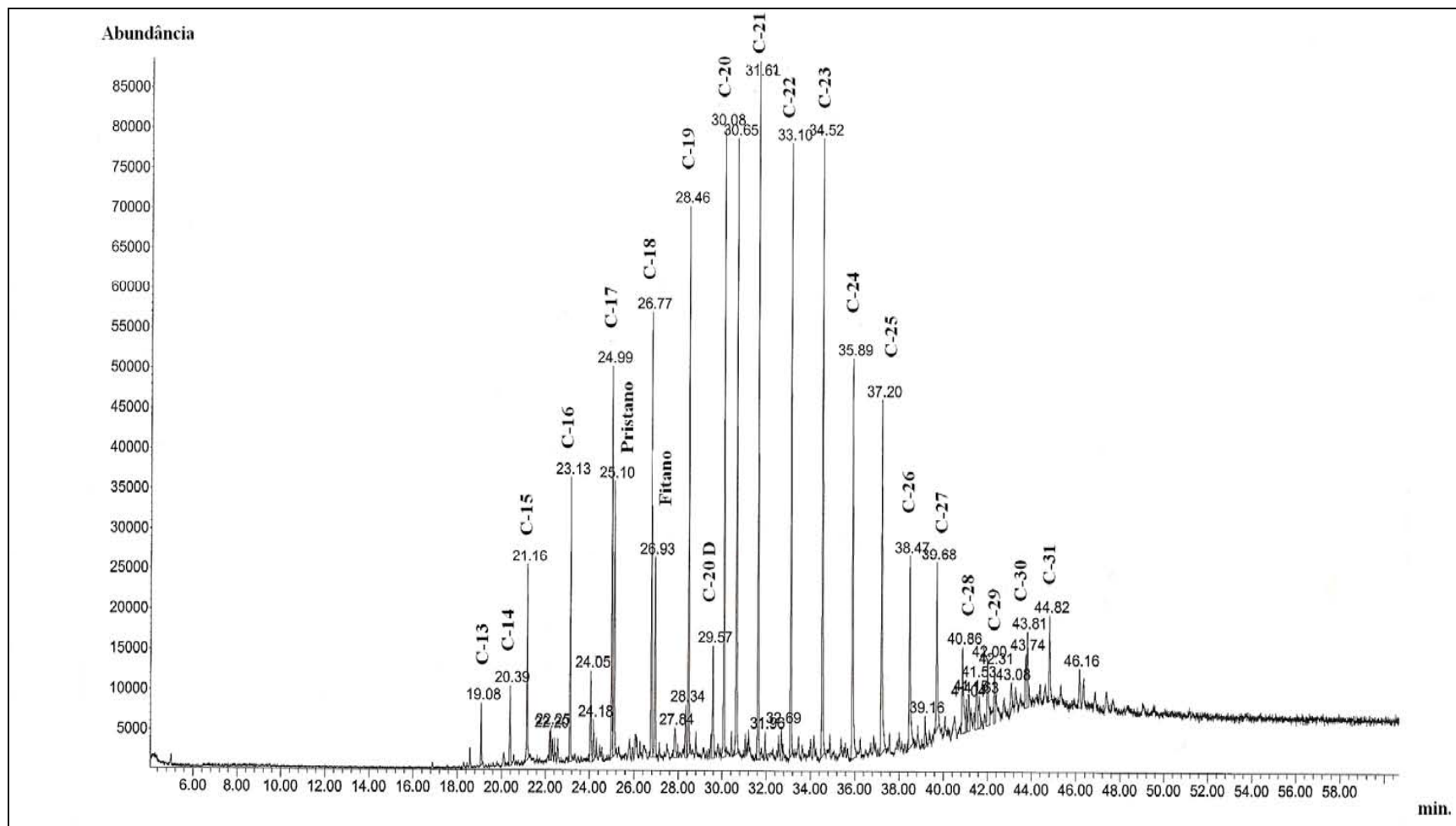


Figura 7B. Cromatograma da amostra 04-117 analisada por CG/EM dos folhelhos da Formação Irati.

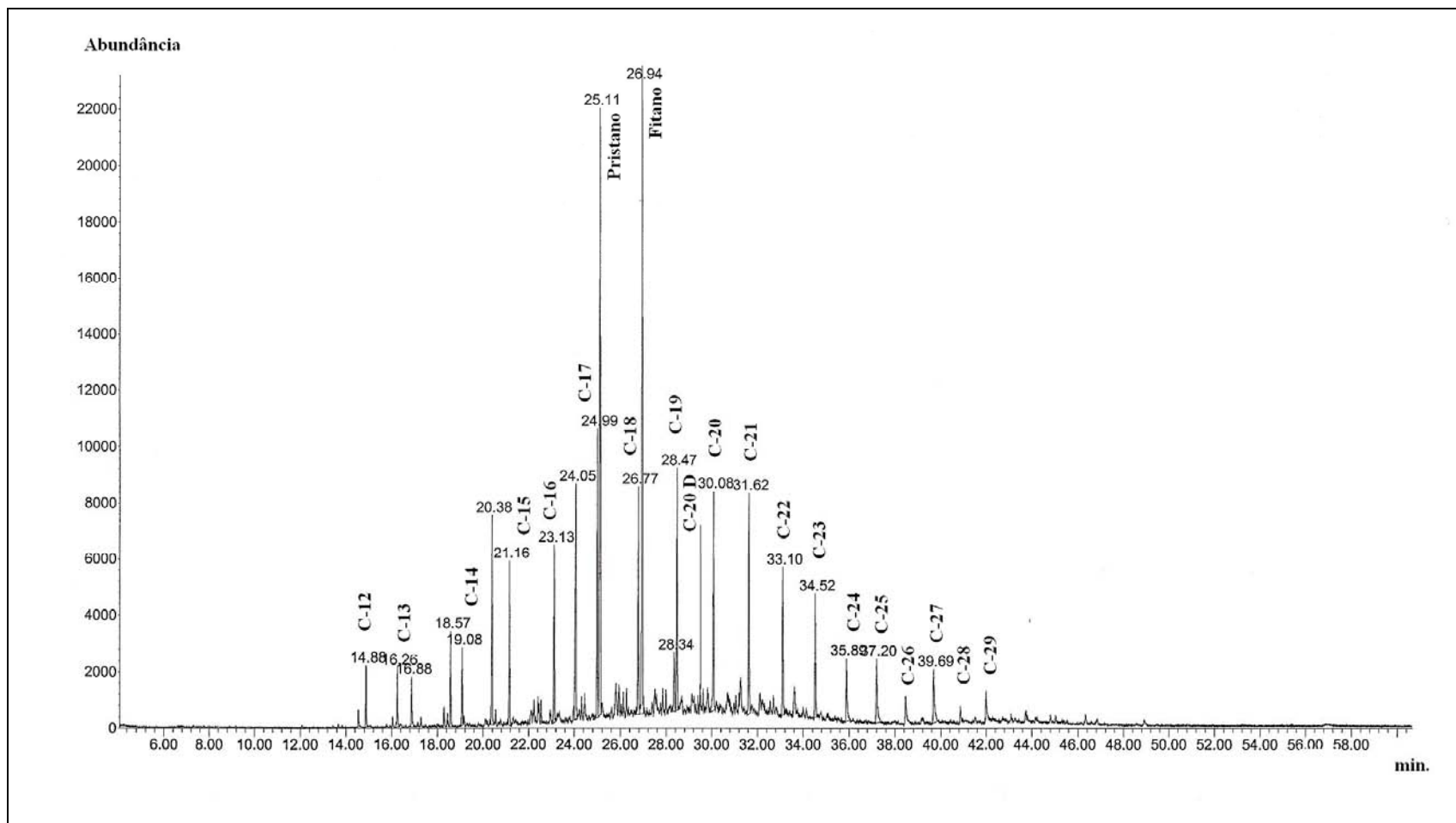


Figura 8B. Cromatograma da amostra 04-118 analisada por CG/EM dos folhelhos da Formação Irati.

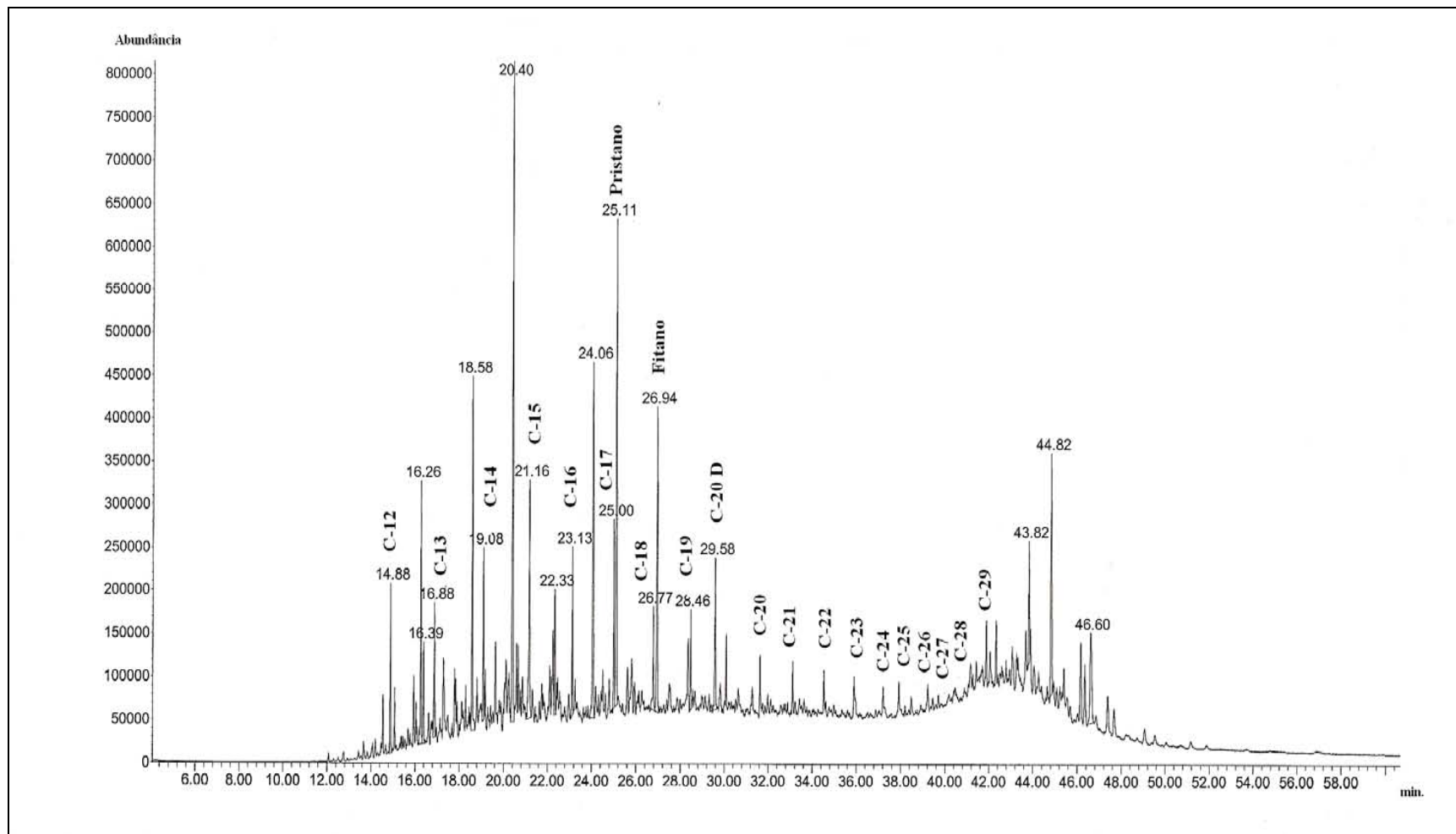


Figura 9B. Cromatograma da amostra 04-165 analisada por CG/EM dos folhelhos da Formação Irati.

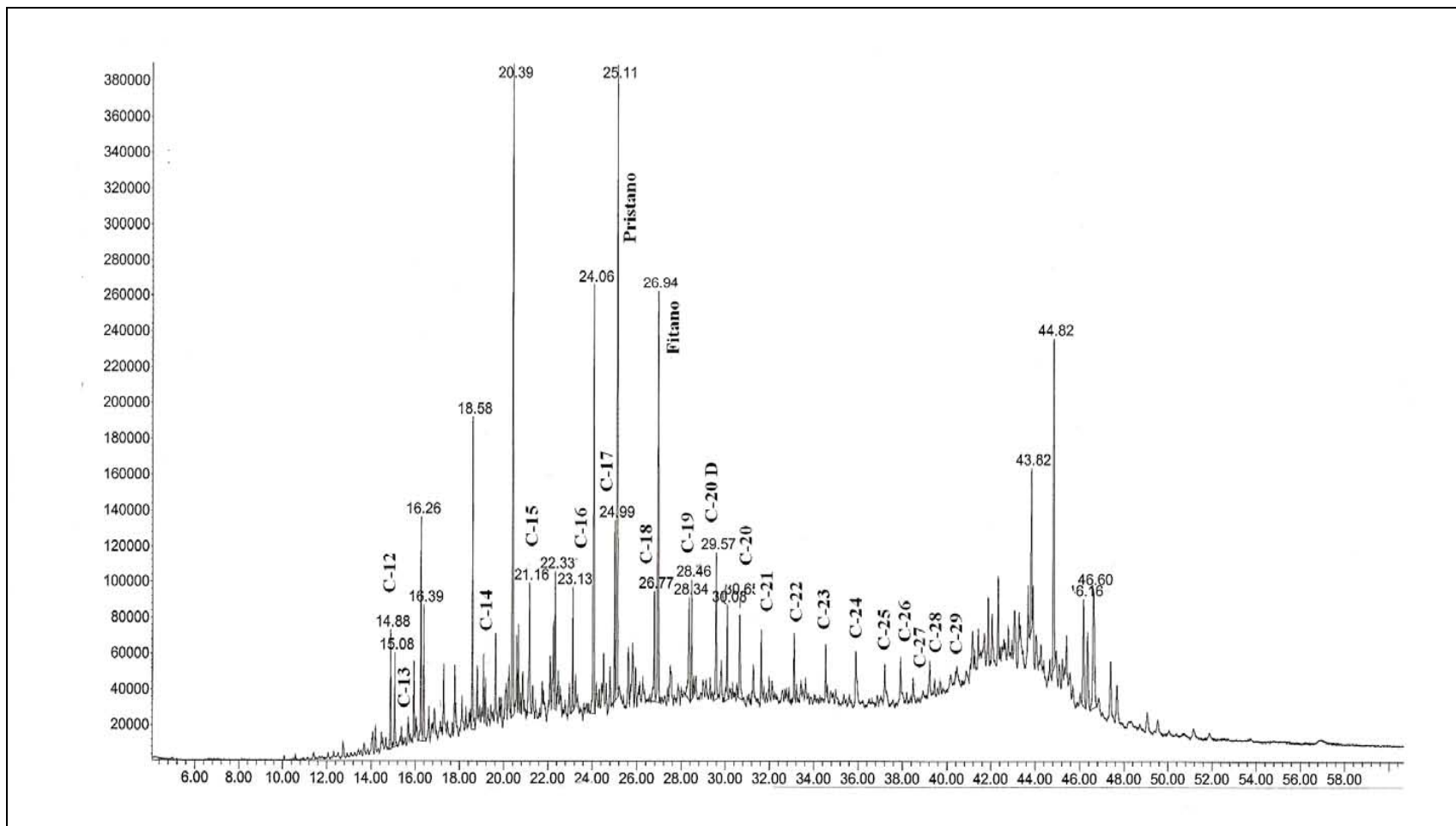


Figura 10B. Cromatograma da amostra 04-166 analisada por CG/EM dos folhelhos da Formação Irati.



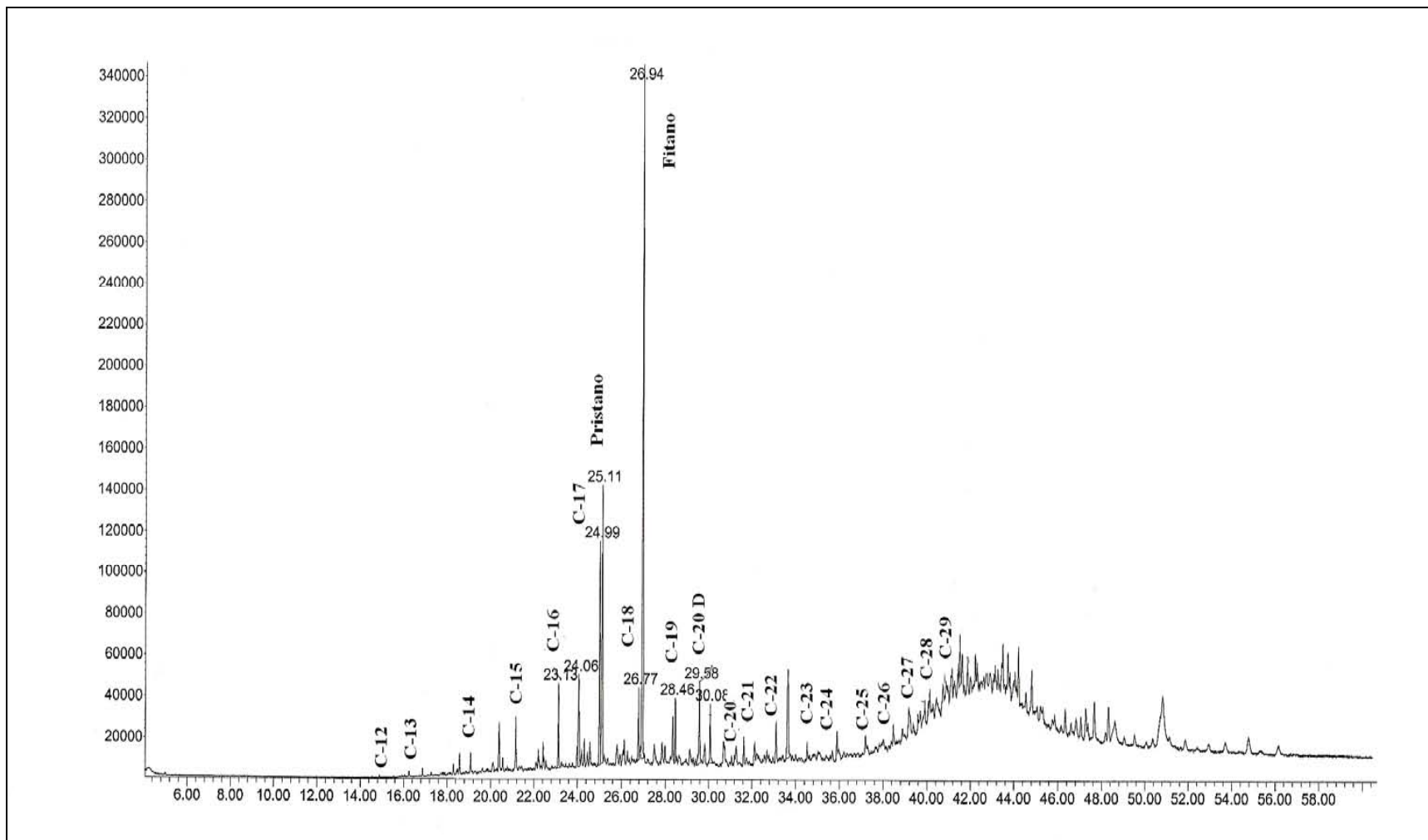


Figura 11B. Cromatograma da amostra 05-064 analisada por CG/EM dos folhelhos da Formação Irati.

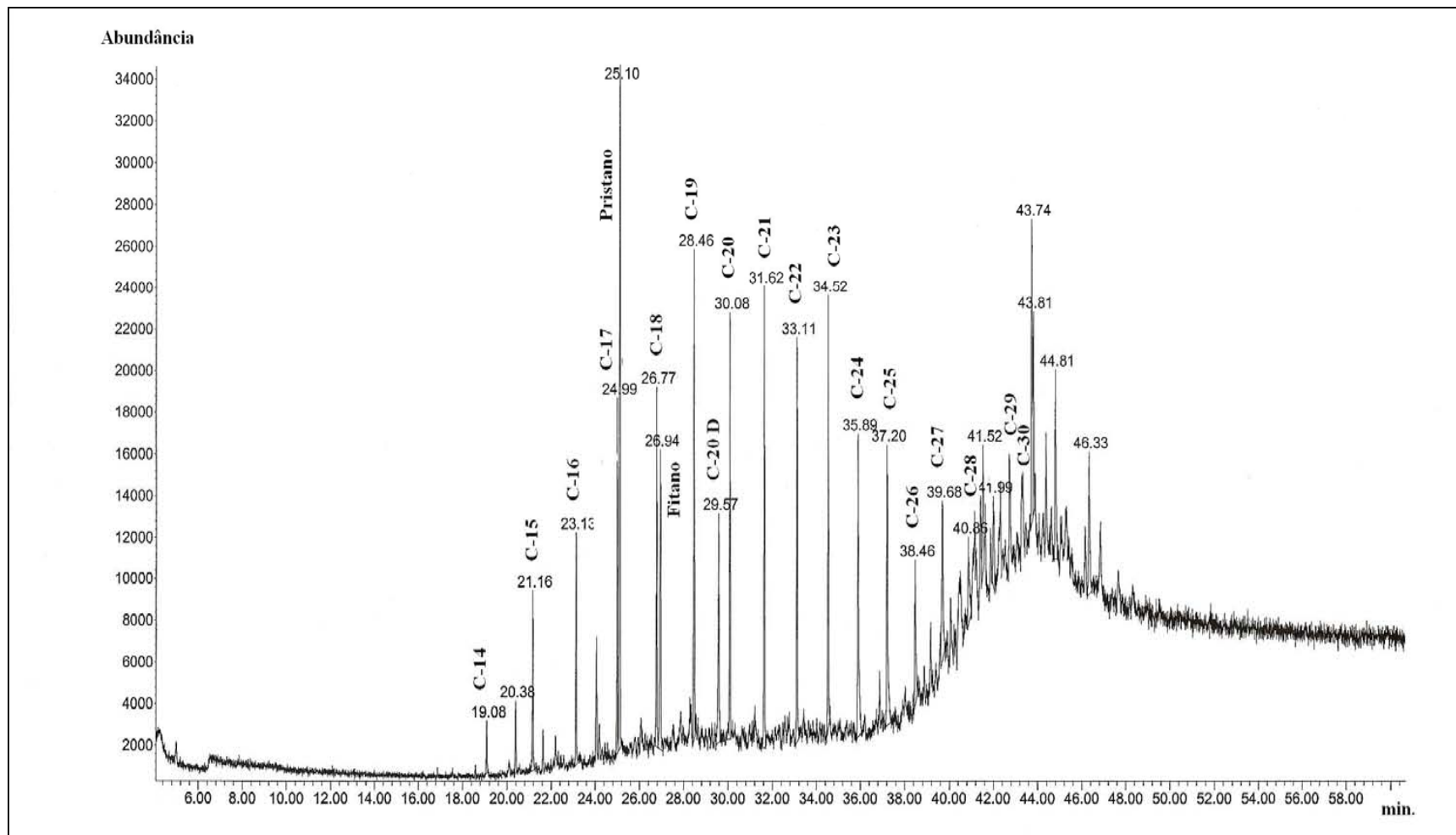


Figura 12B. Cromatograma da amostra 05-077 analisada por CG/EM dos folhelhos da Formação Ponta Grossa.

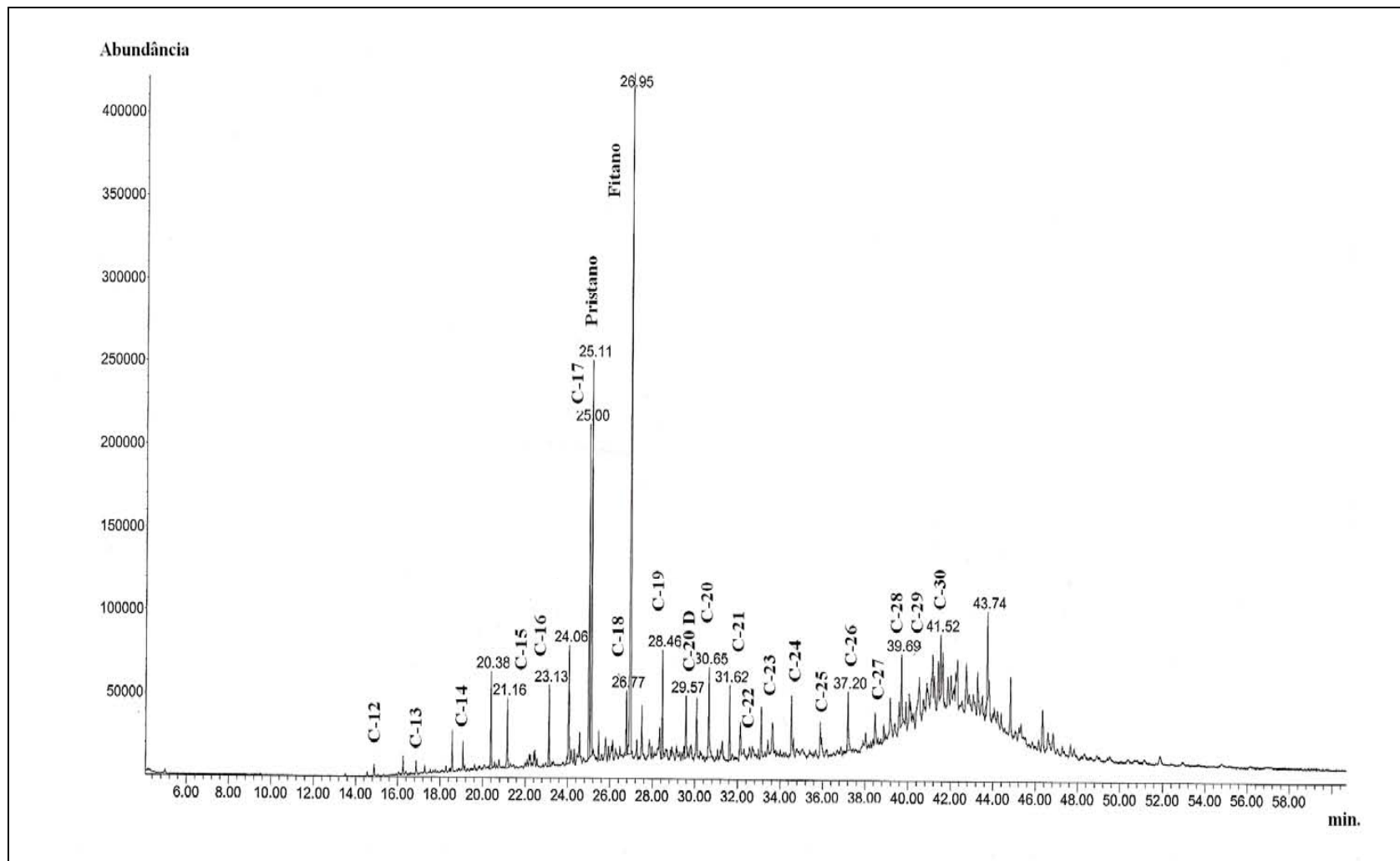


Figura 13B. Cromatograma da amostra 05-079B analisada por CG/EM dos folhelhos da Formação Irati.

## **9. ANEXOS PARTE C: FRAGMENTOGRAMAS DE MASSAS**

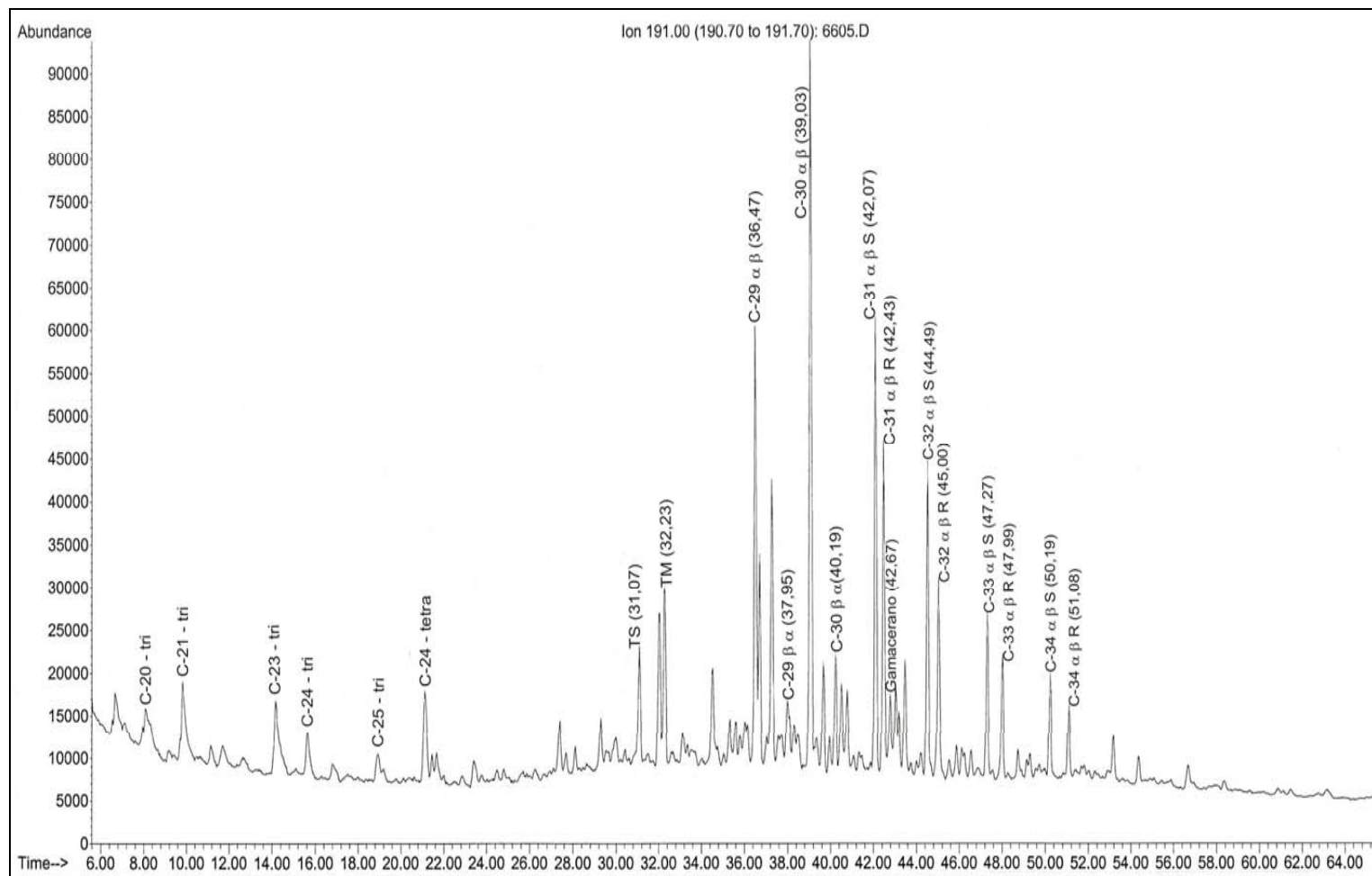


Figura 14C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  191 da amostras 04-077, mostrando os hopanos identificados por CG/EM.

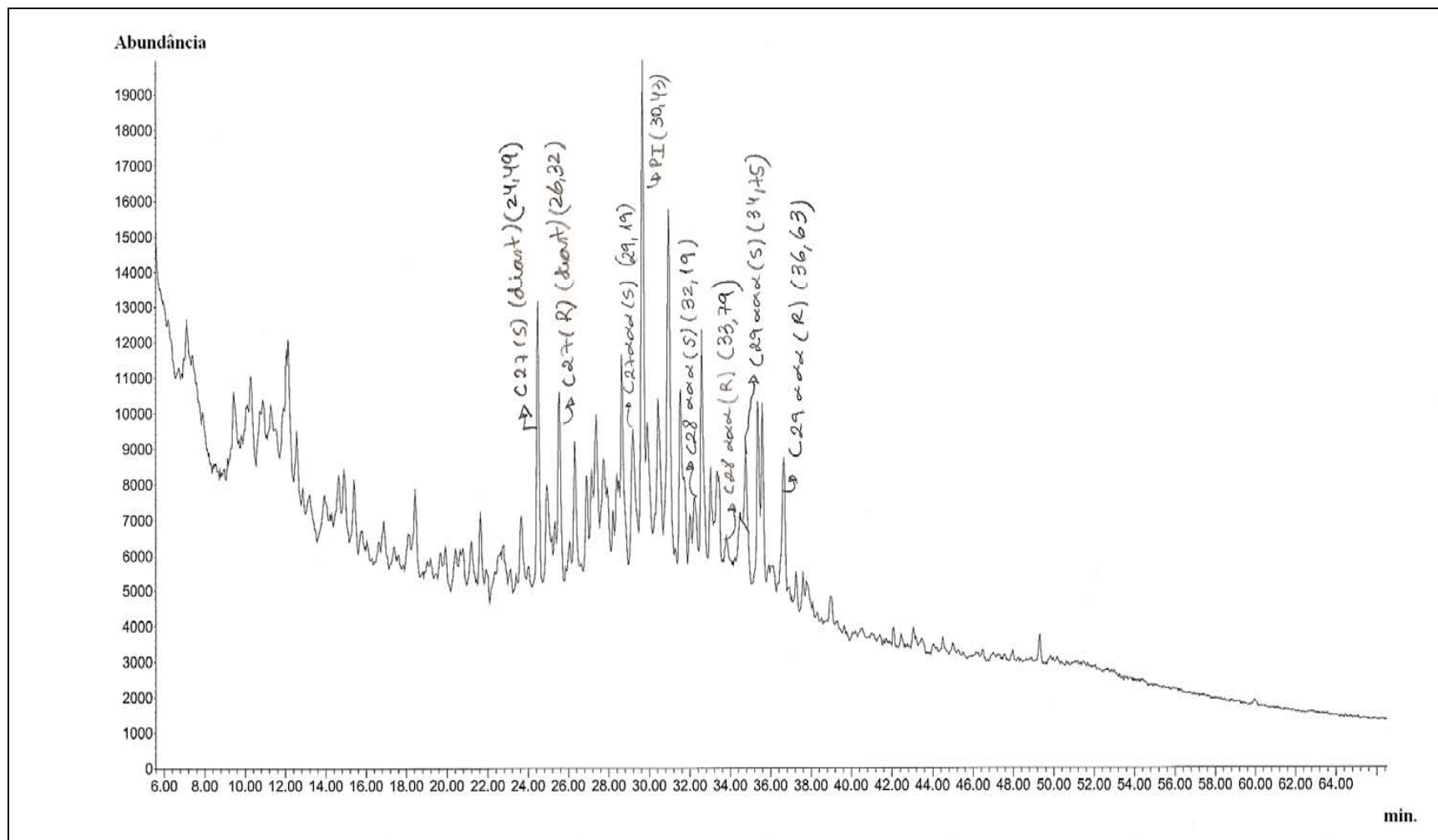


Figura 15C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  217 da amostras 04-077, mostrando os esteranos identificados por CG/EM.

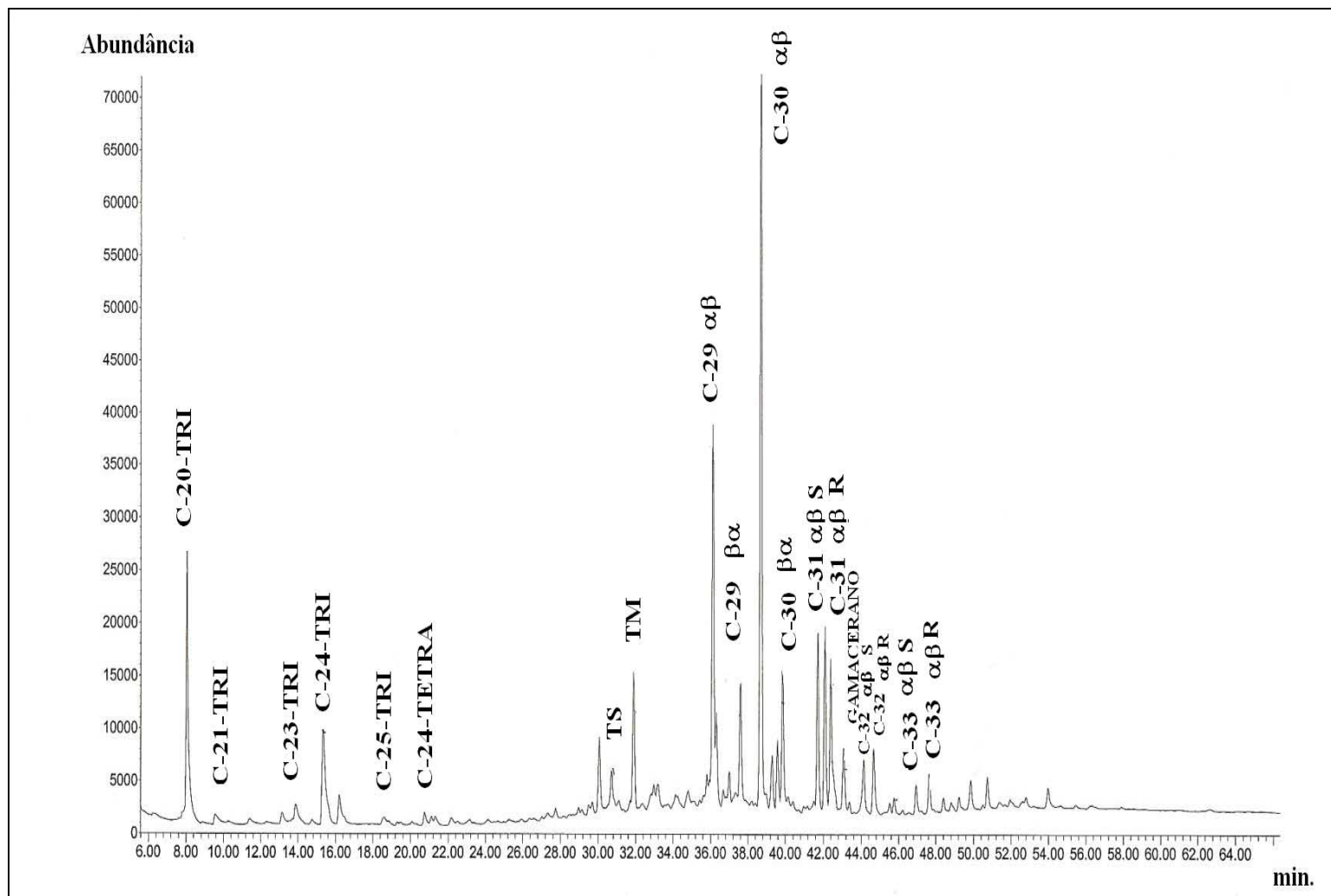


Figura 16C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  191 da amostras 04-049, mostrando os hopanos identificados por CG/EM.

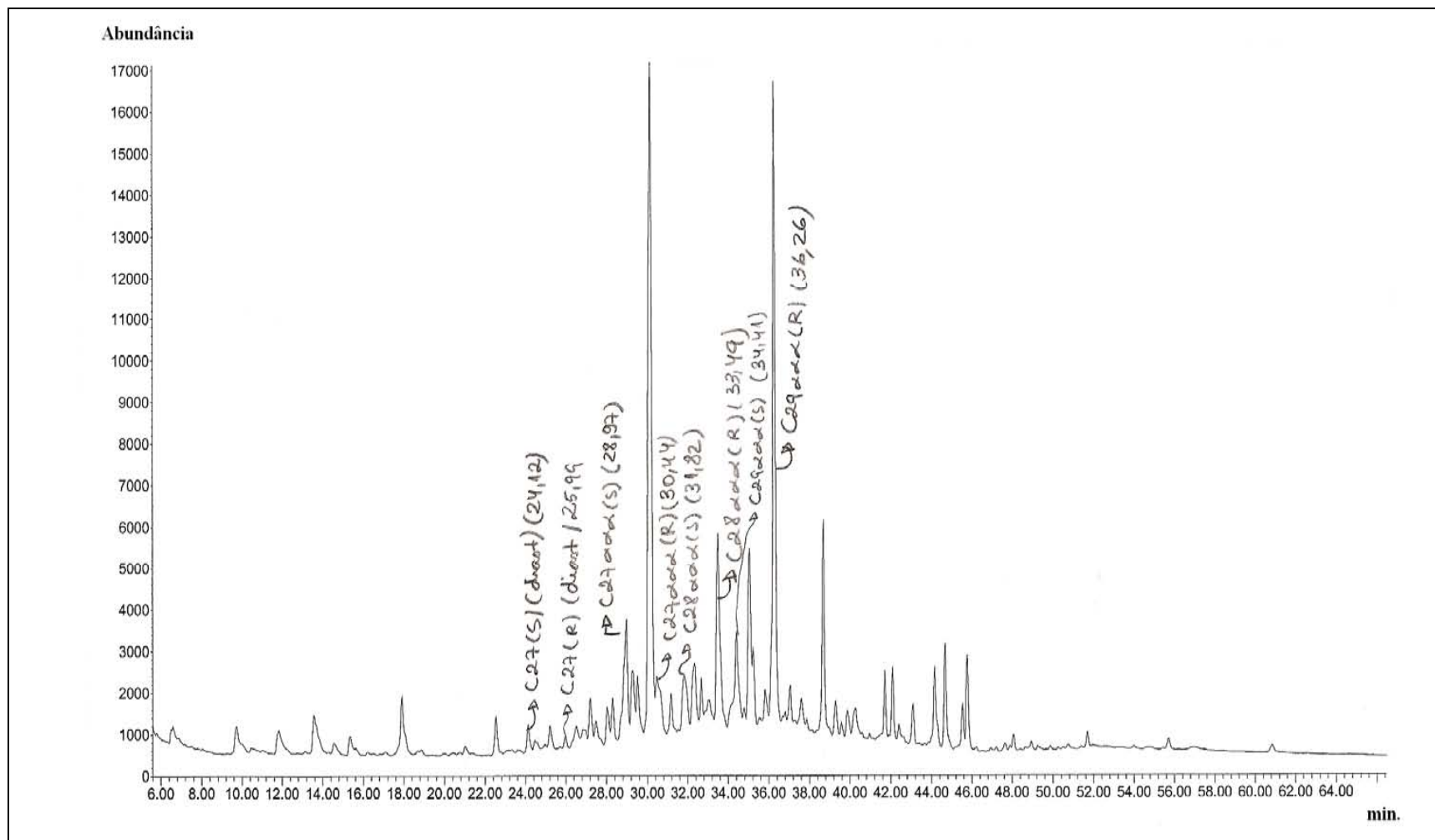


Figura 17C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  217 da amostras 04-049, mostrando os esteranos identificados por CG/EM.



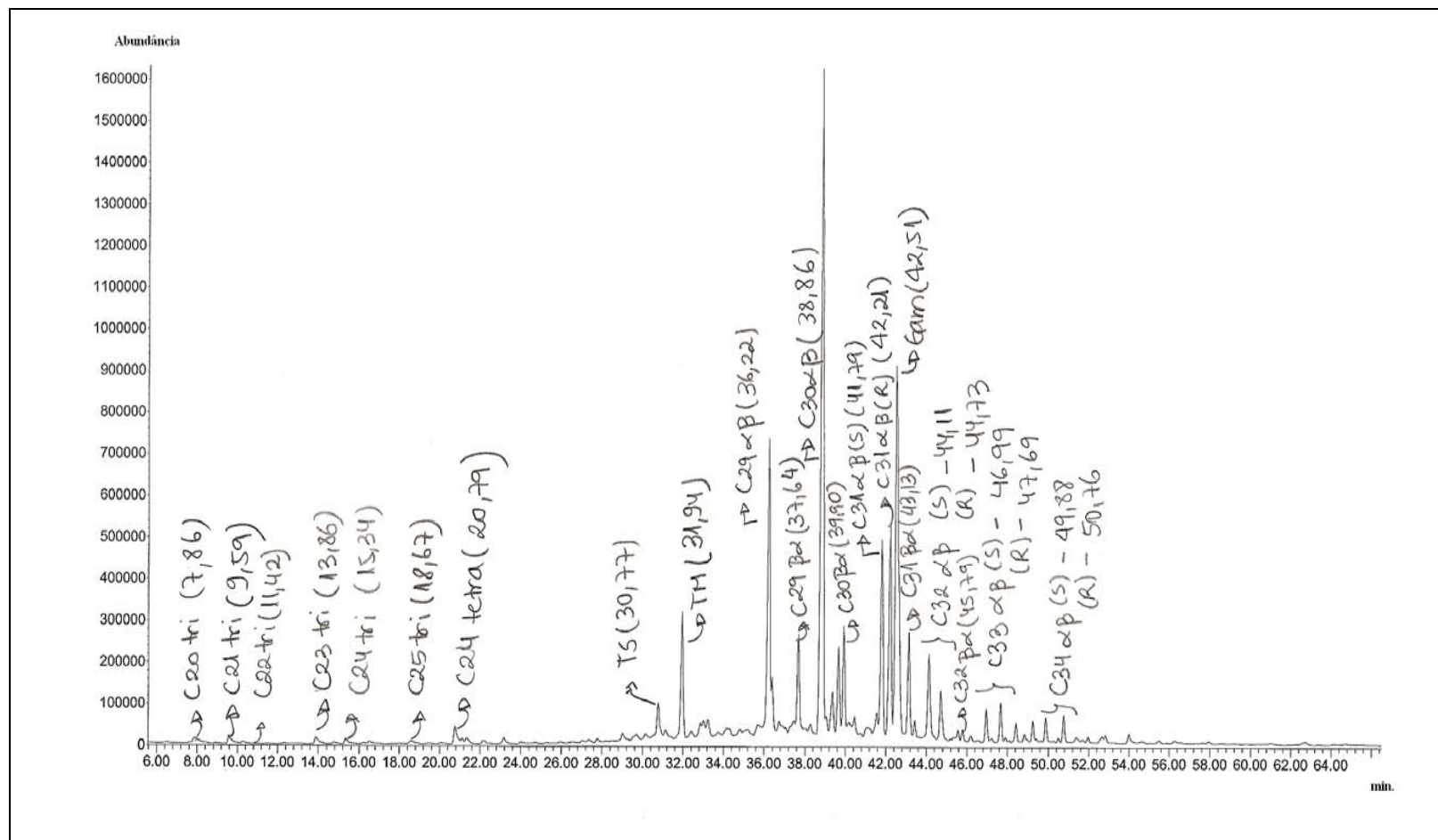


Figura 18C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  191 da amostras 04-055, mostrando os hopanos identificados por CG/EM.

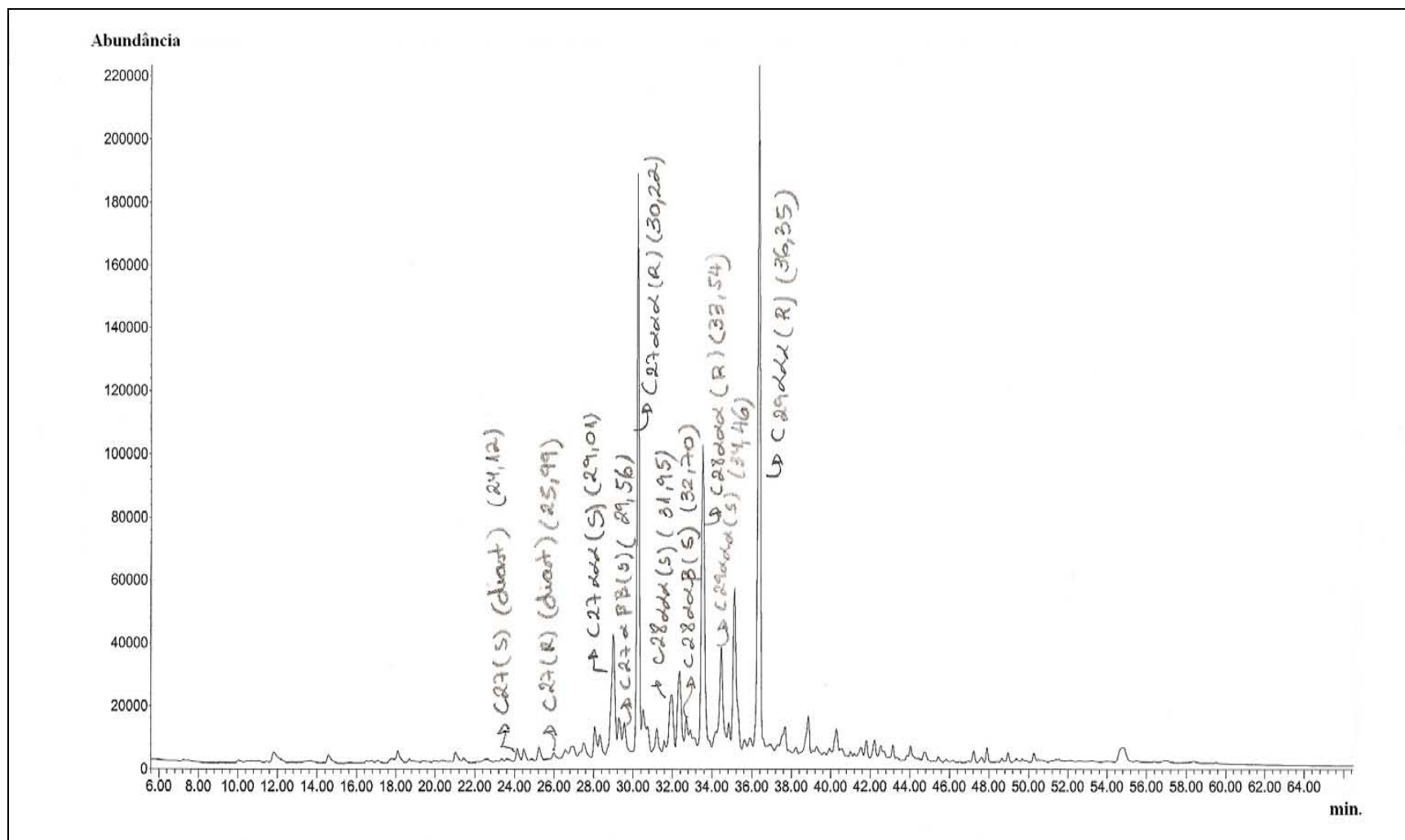


Figura 19C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  217 da amostras 04-055, mostrando os esteranos identificados por CG/EM.

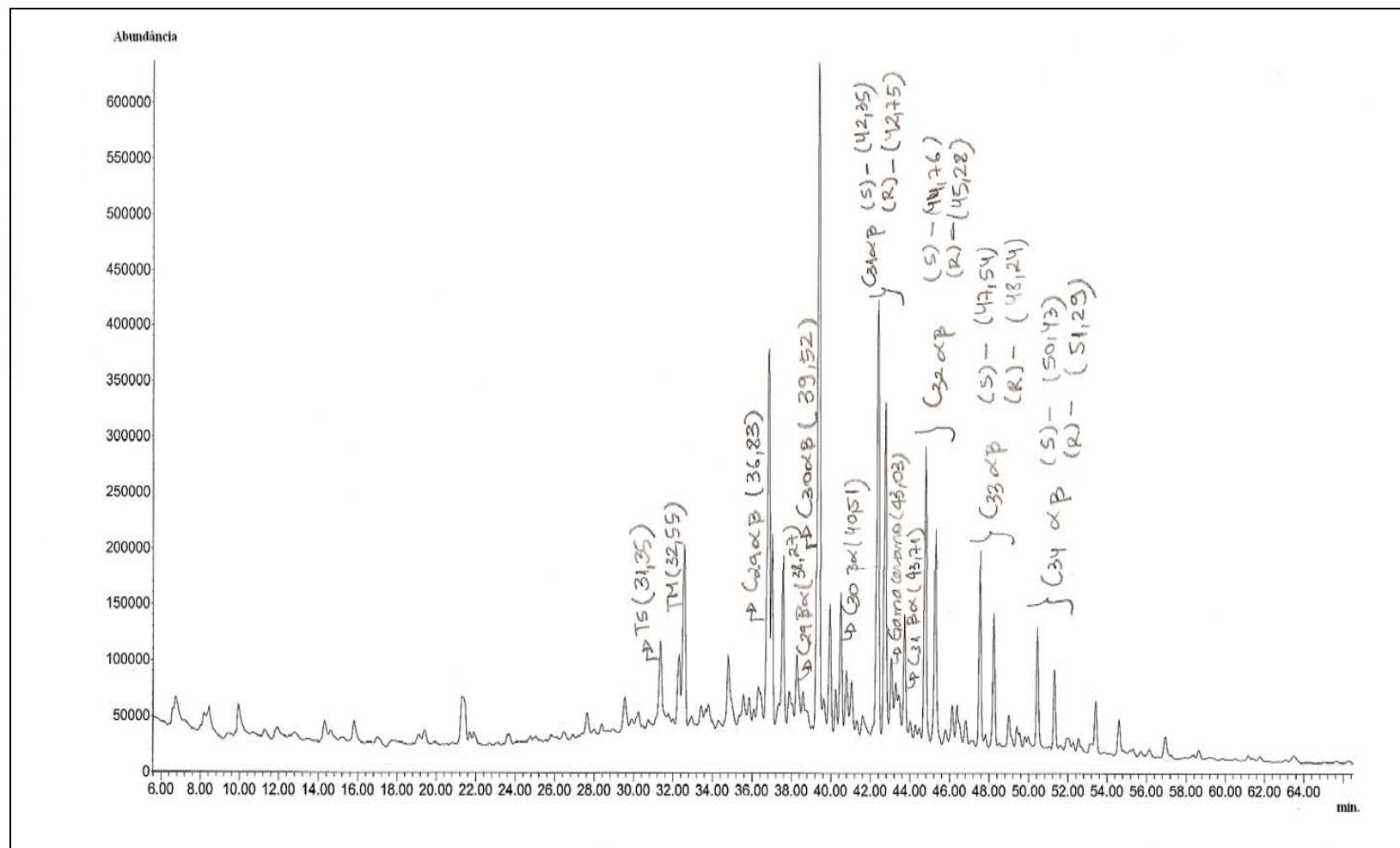


Figura 20C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  191 da amostras 04-056, mostrando os hopanos identificados por CG/EM.

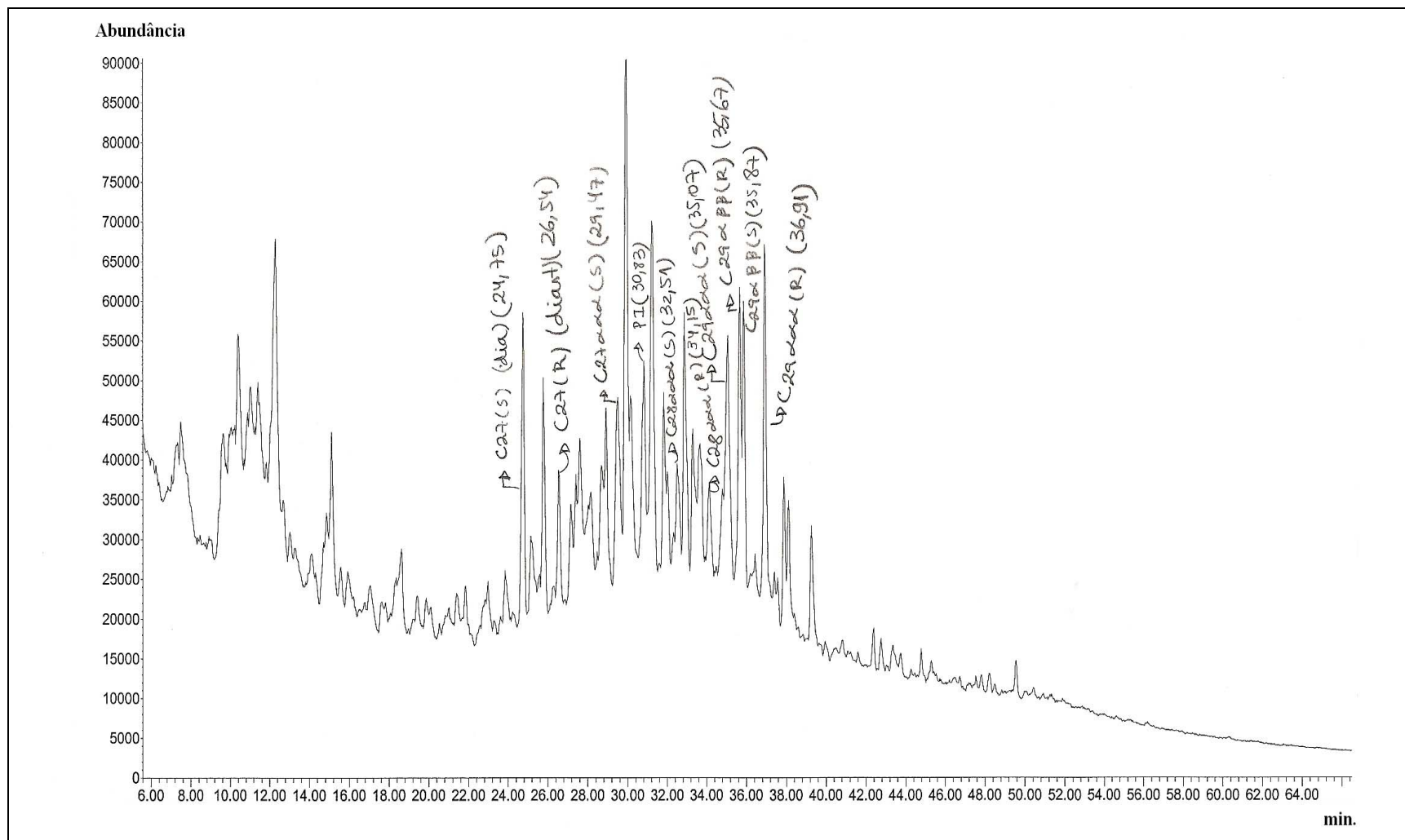


Figura 21C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  217 da amostras 04-056, mostrando os esteranos identificados por CG/EM.

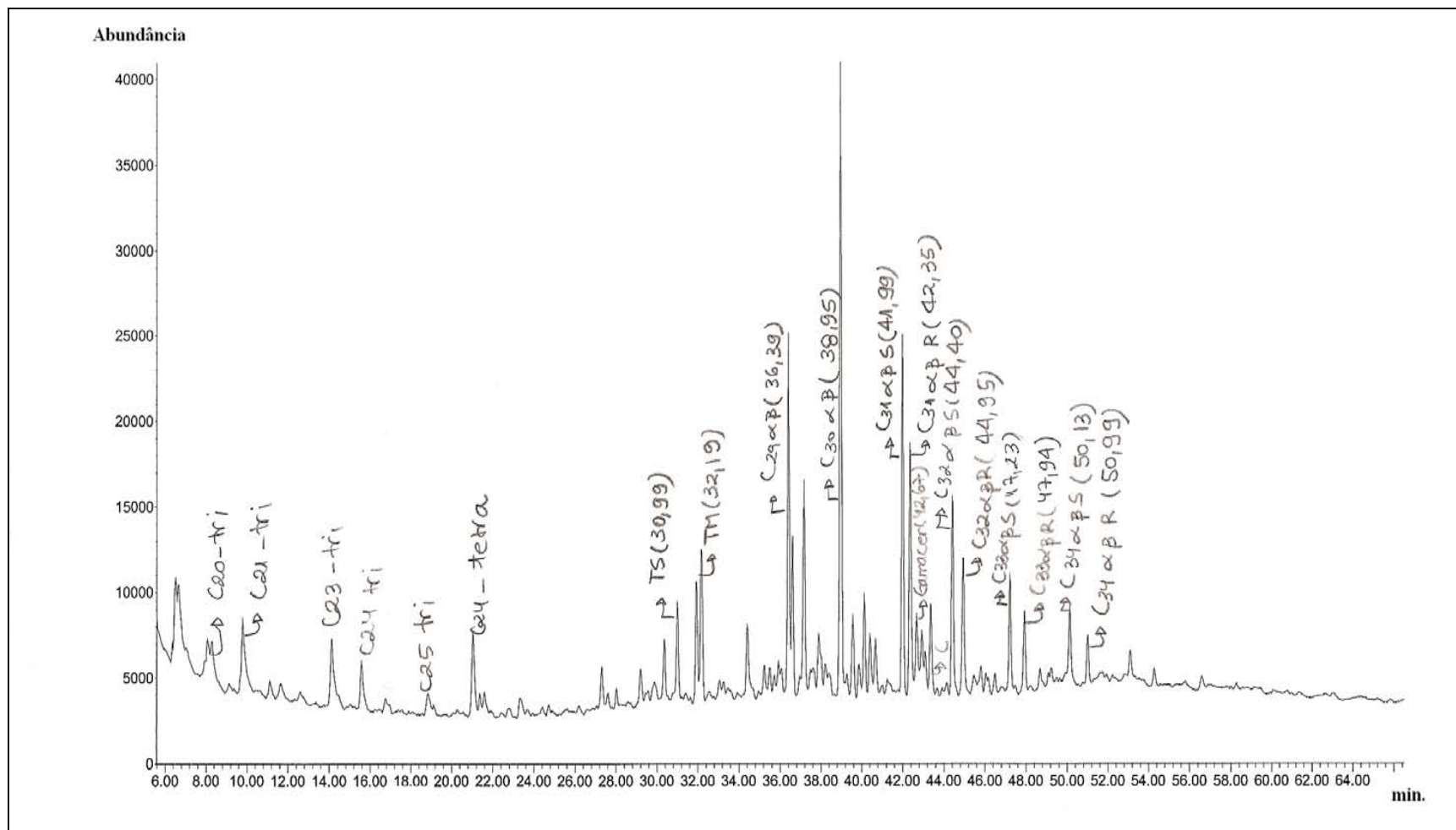


Figura 22C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  191 da amostras 04-074, mostrando os hopanos identificados por CG/EM.

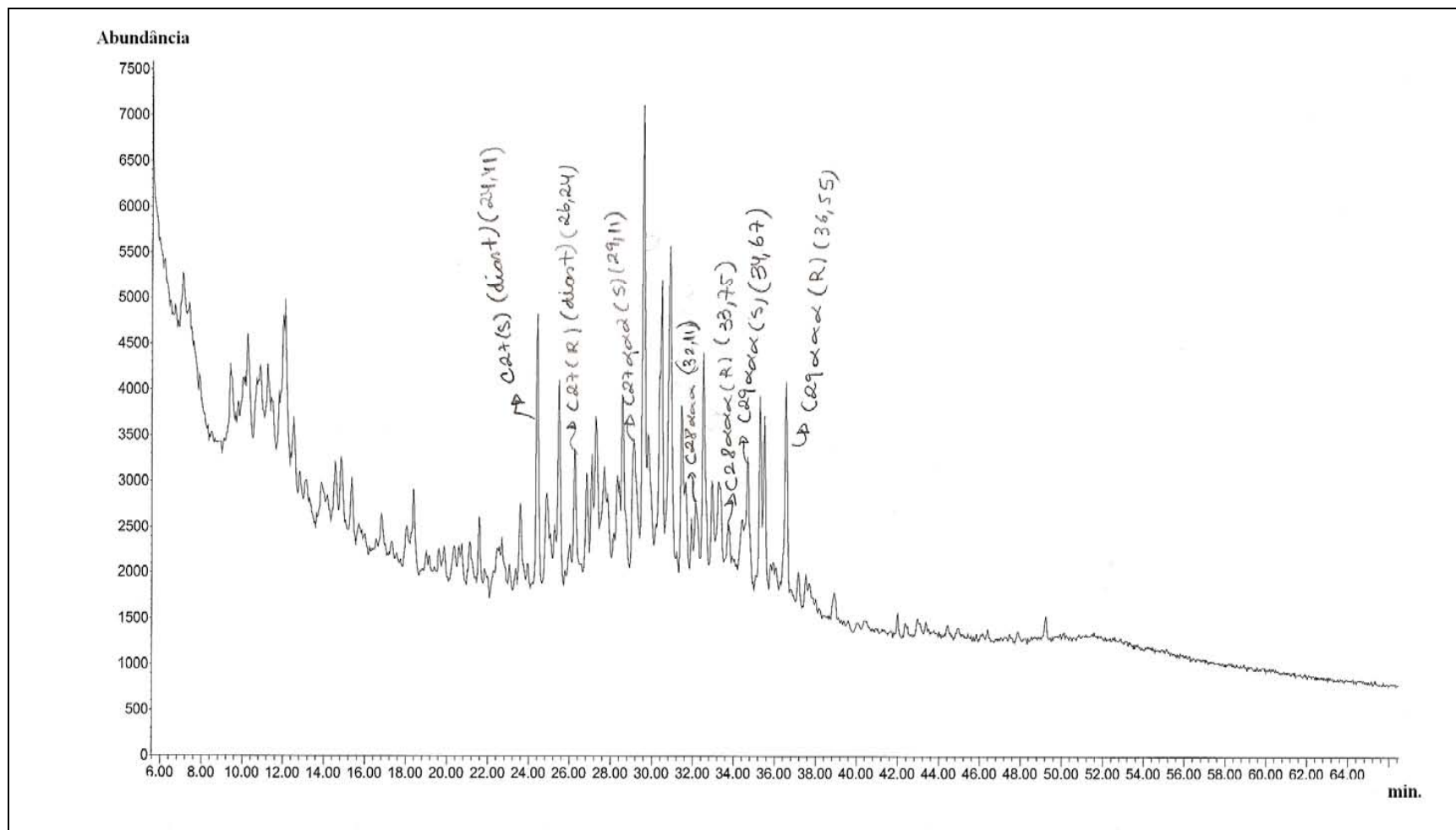


Figura 23C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  217 da amostras 04-074, mostrando os esteranos identificados por CG/EM.

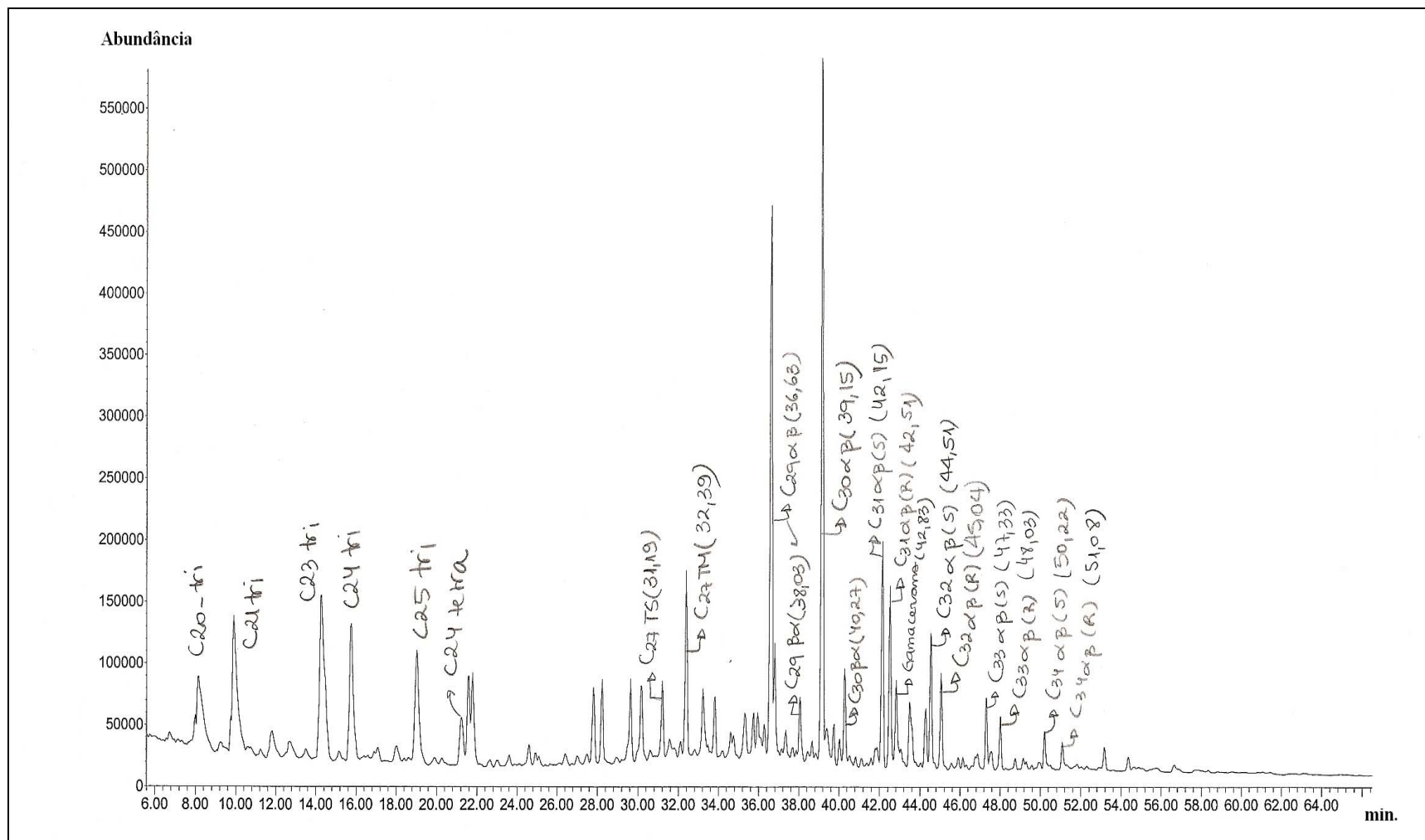


Figura 24C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  191 da amostras 04-079, mostrando os hopanos identificados por CG/EM.

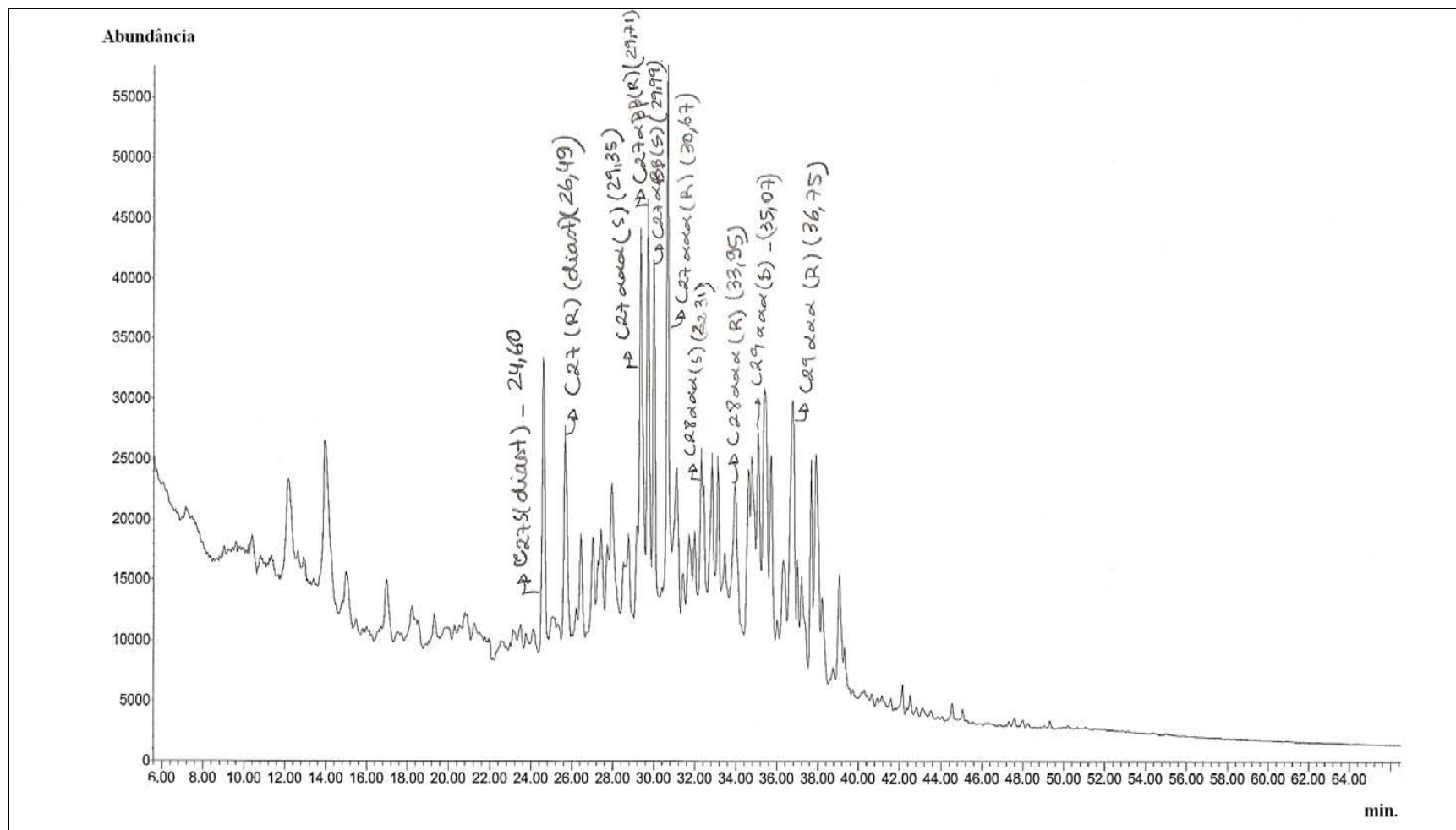


Figura 25C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  217 da amostras 04-079, mostrando os esteranos identificados por CG/EM.



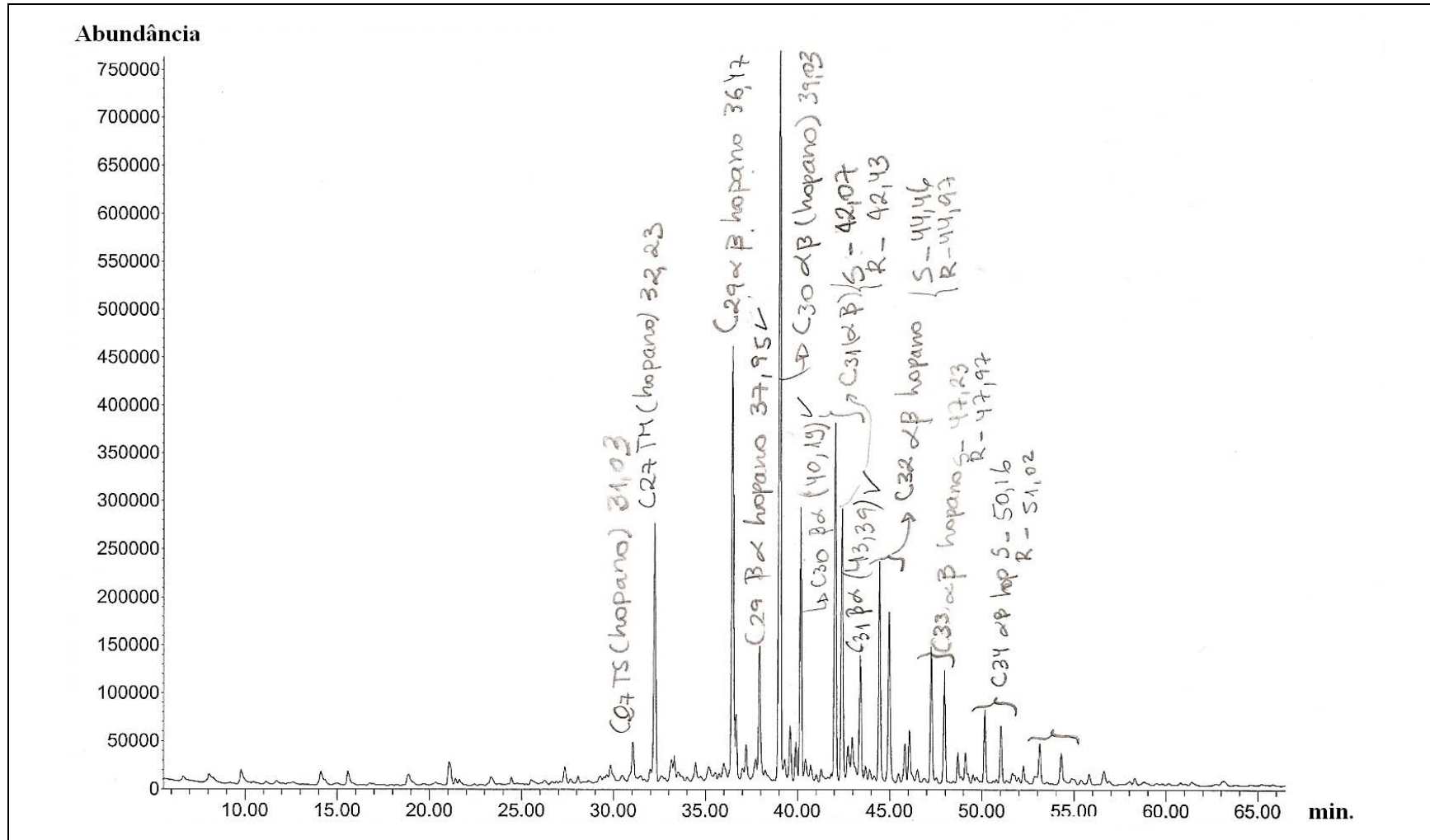


Figura 26C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  191 da amostras 04-117, mostrando os hopanos identificados por CG/EM.

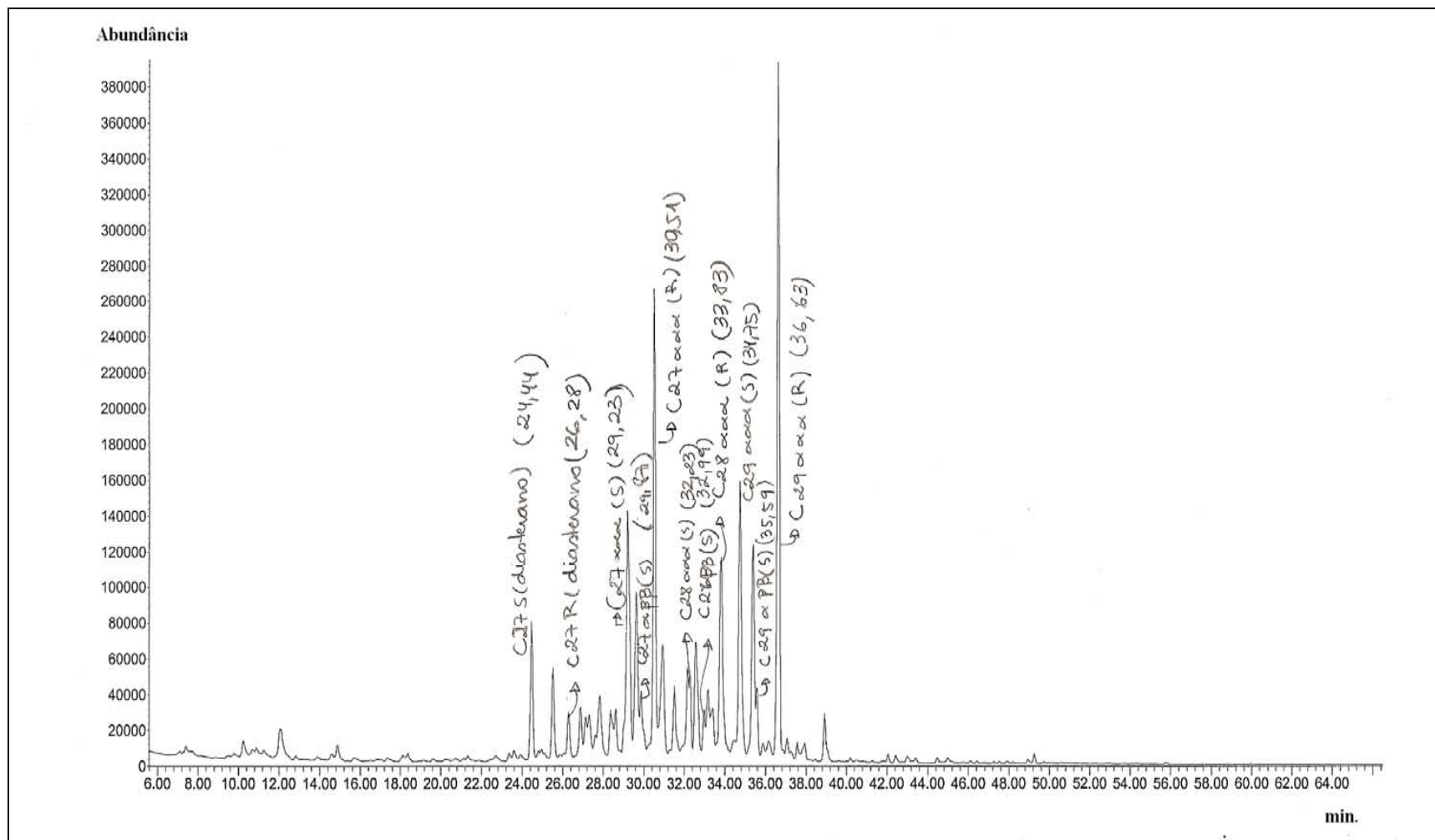


Figura 27C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  217 da amostras 04-117, mostrando os esteranos identificados por CG/EM.

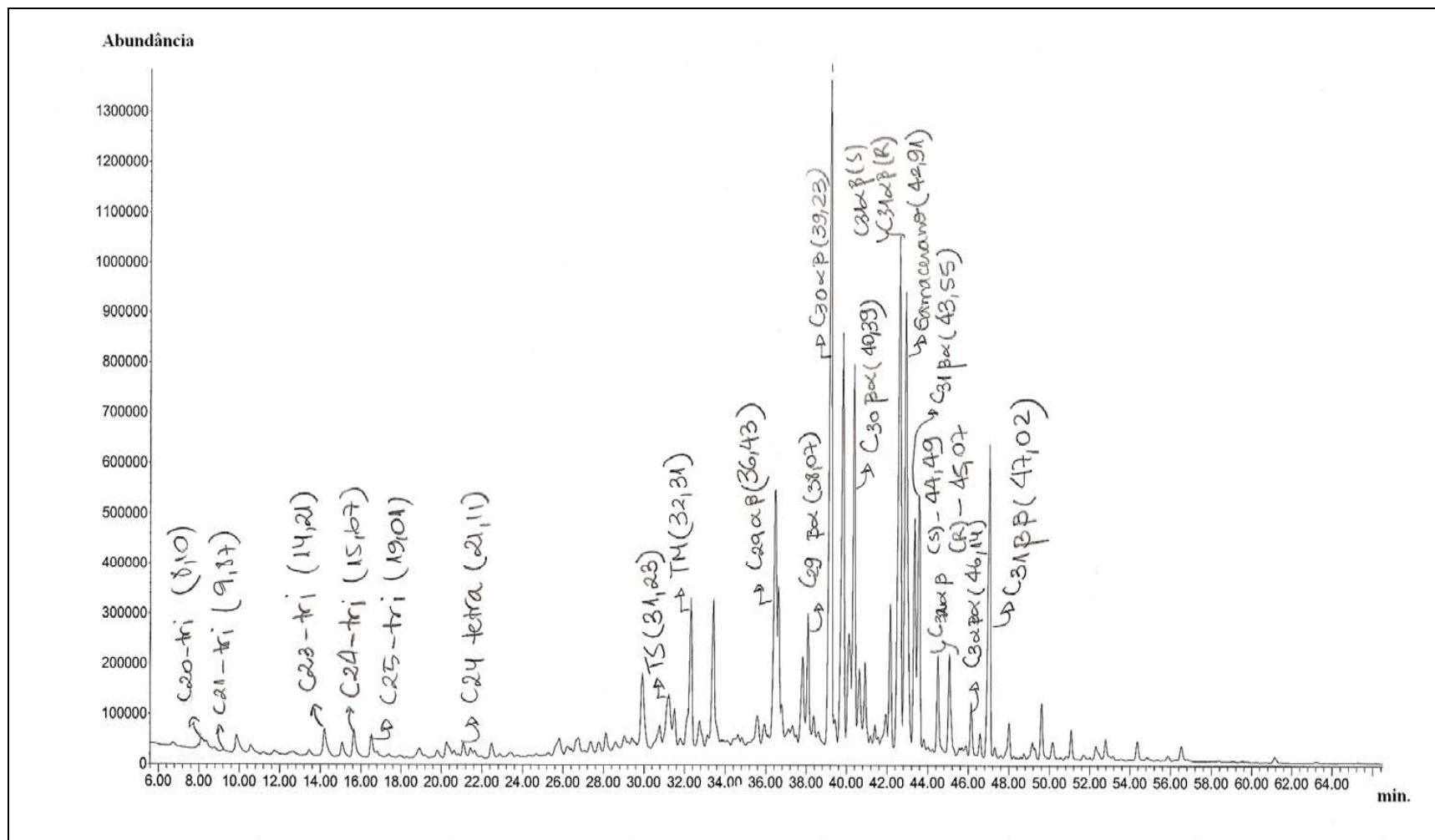


Figura 28C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  191 da amostras 04-118, mostrando os hopanos identificados por CG/EM.

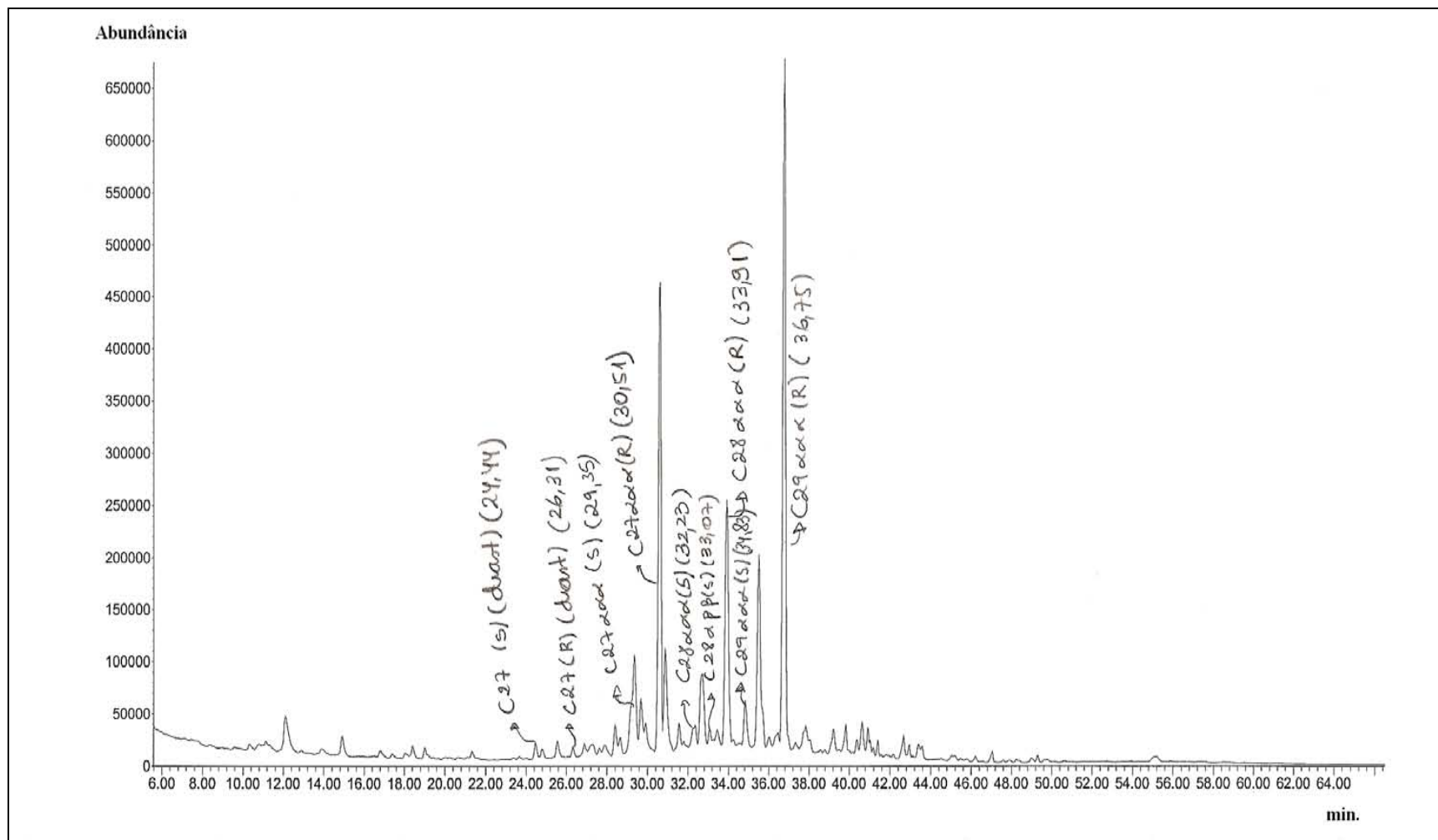


Figura 29C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  217 da amostras 04-118, mostrando os esteranos identificados por CG/EM.

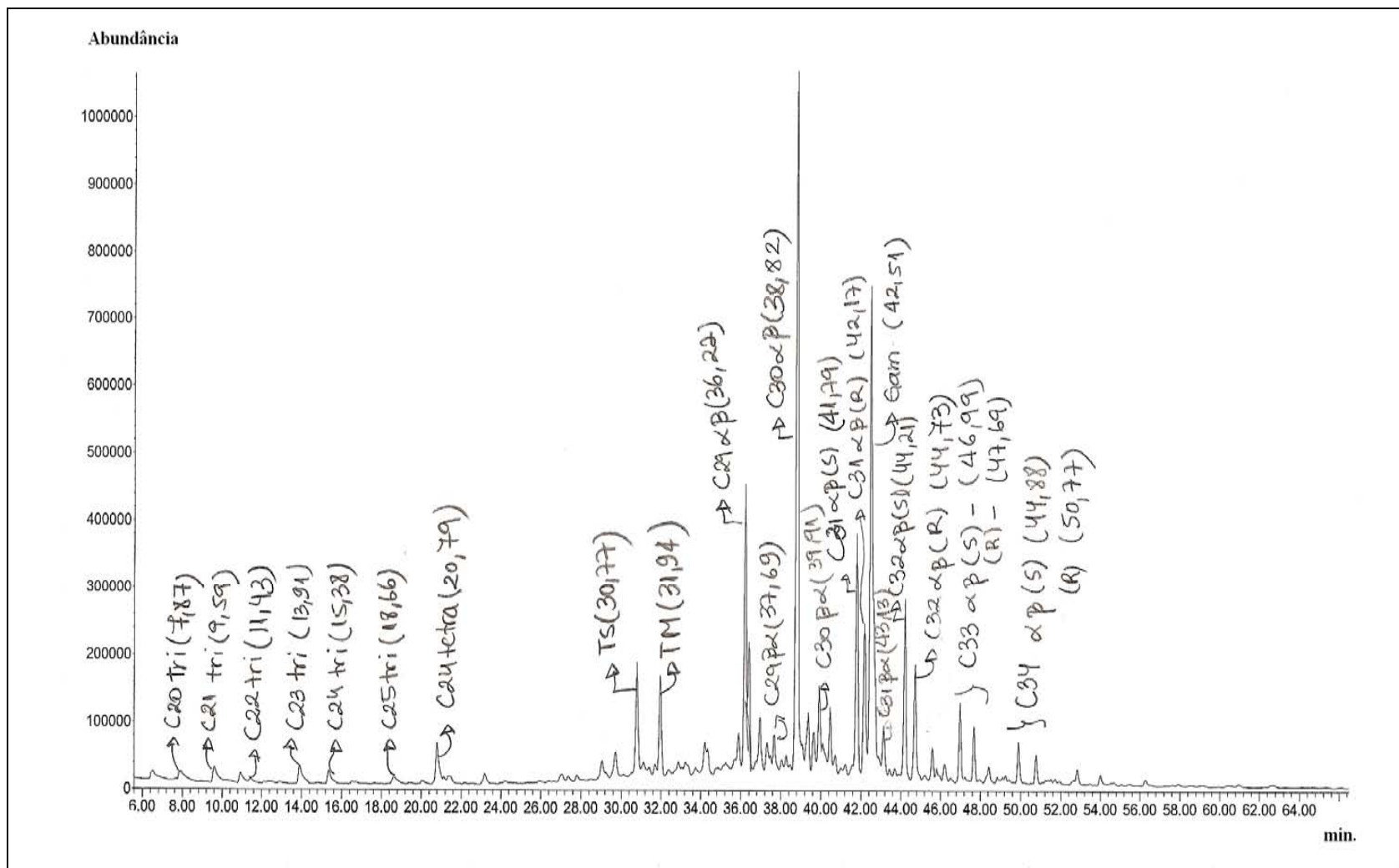


Figura 30C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  191 da amostras 04-165, mostrando os hopanos identificados por CG/EM.

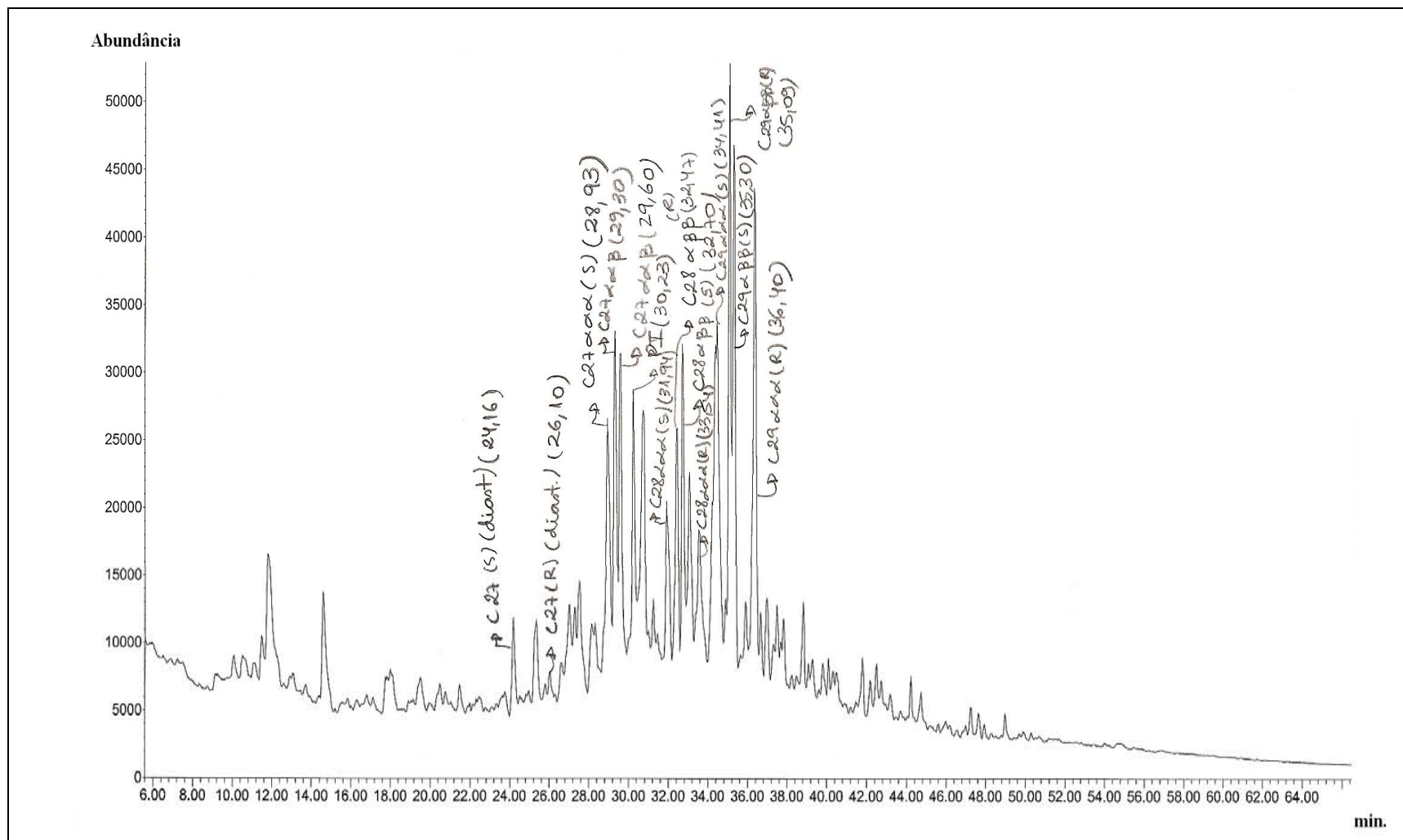


Figura 31C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  217 da amostras 04-165, mostrando os esteranos identificados por CG/EM.

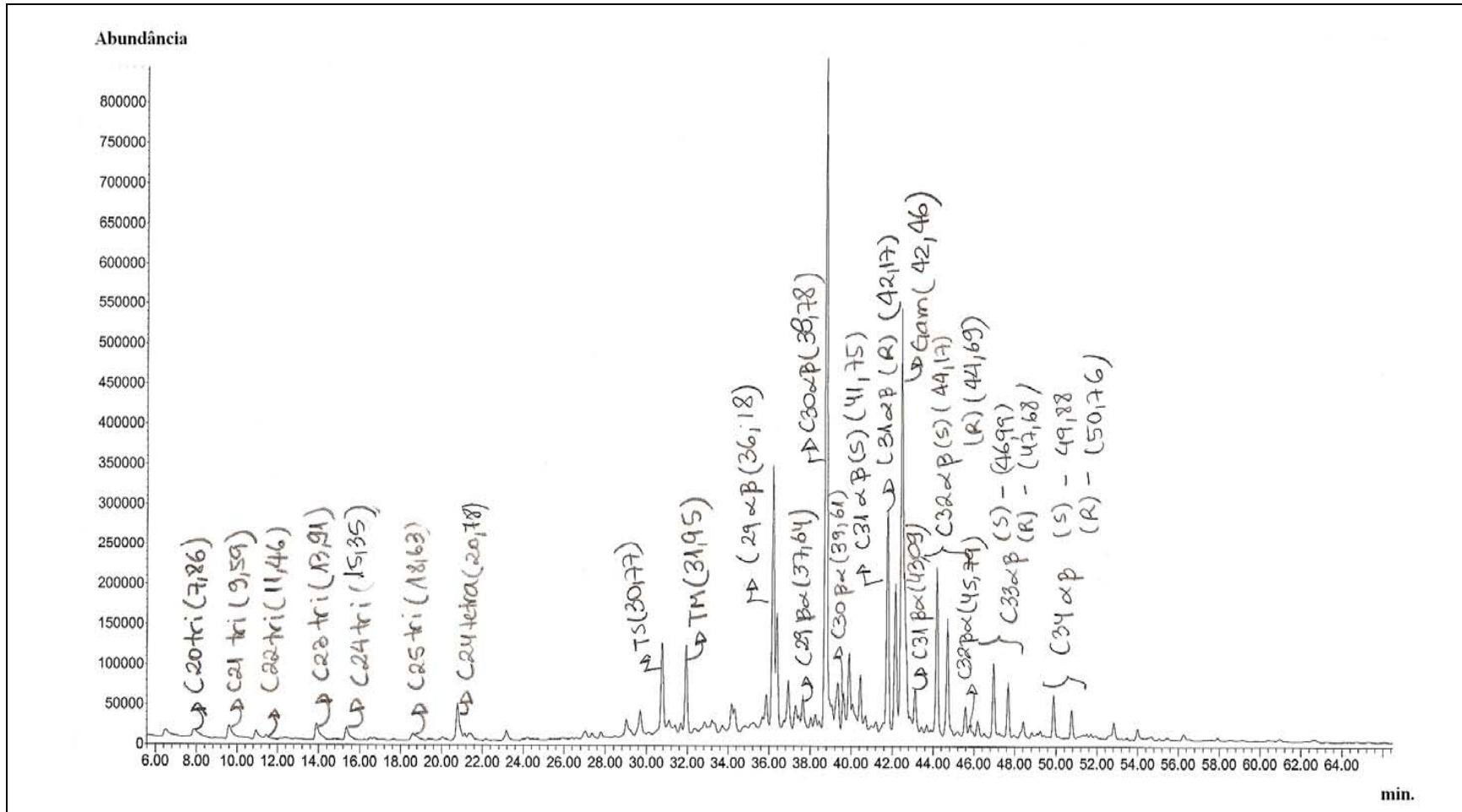


Figura 32C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  191 da amostras 04-166, mostrando os hopanos identificados por CG/EM.



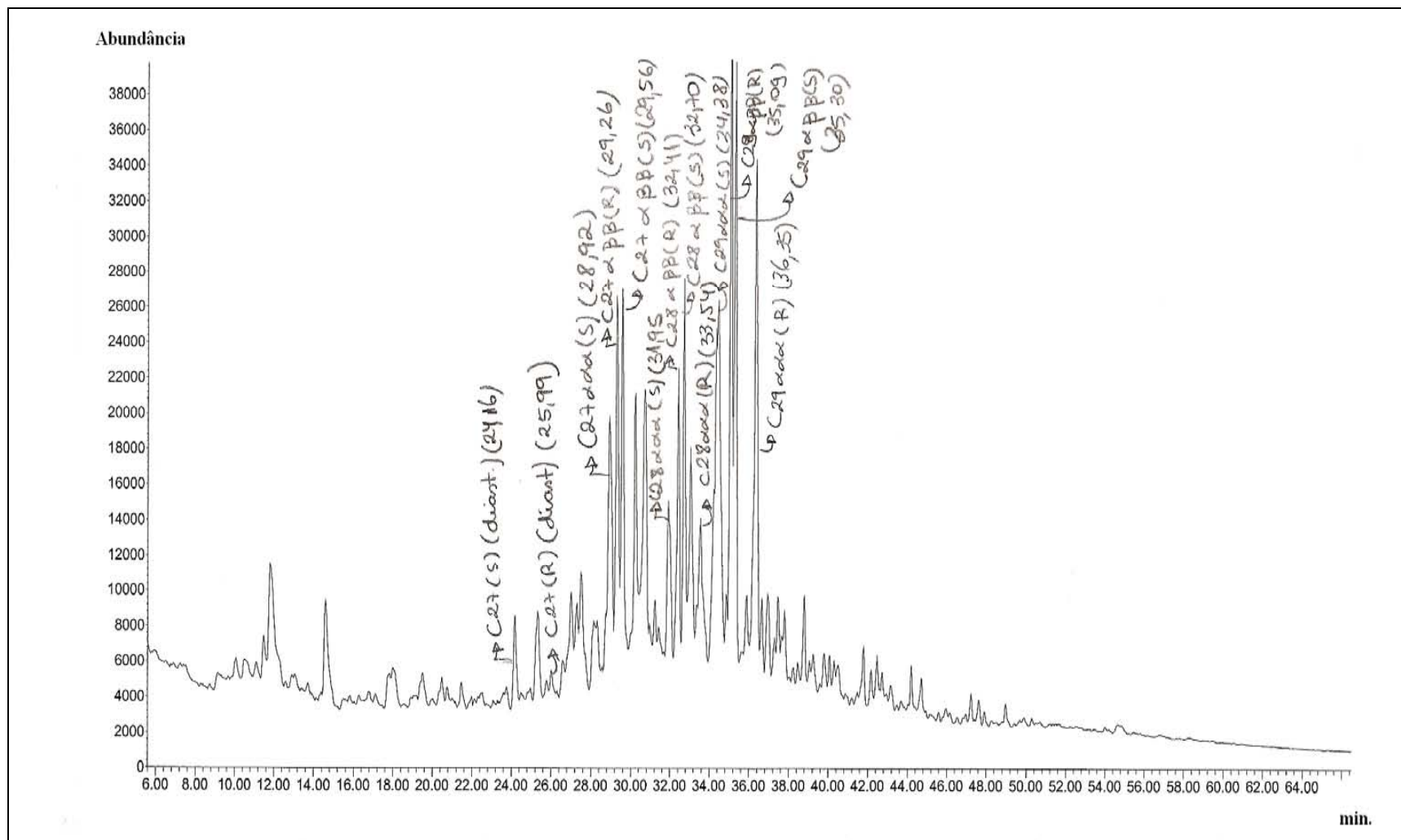


Figura 33C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  217 da amostras 04-166, mostrando os esteranos identificados por CG/EM.



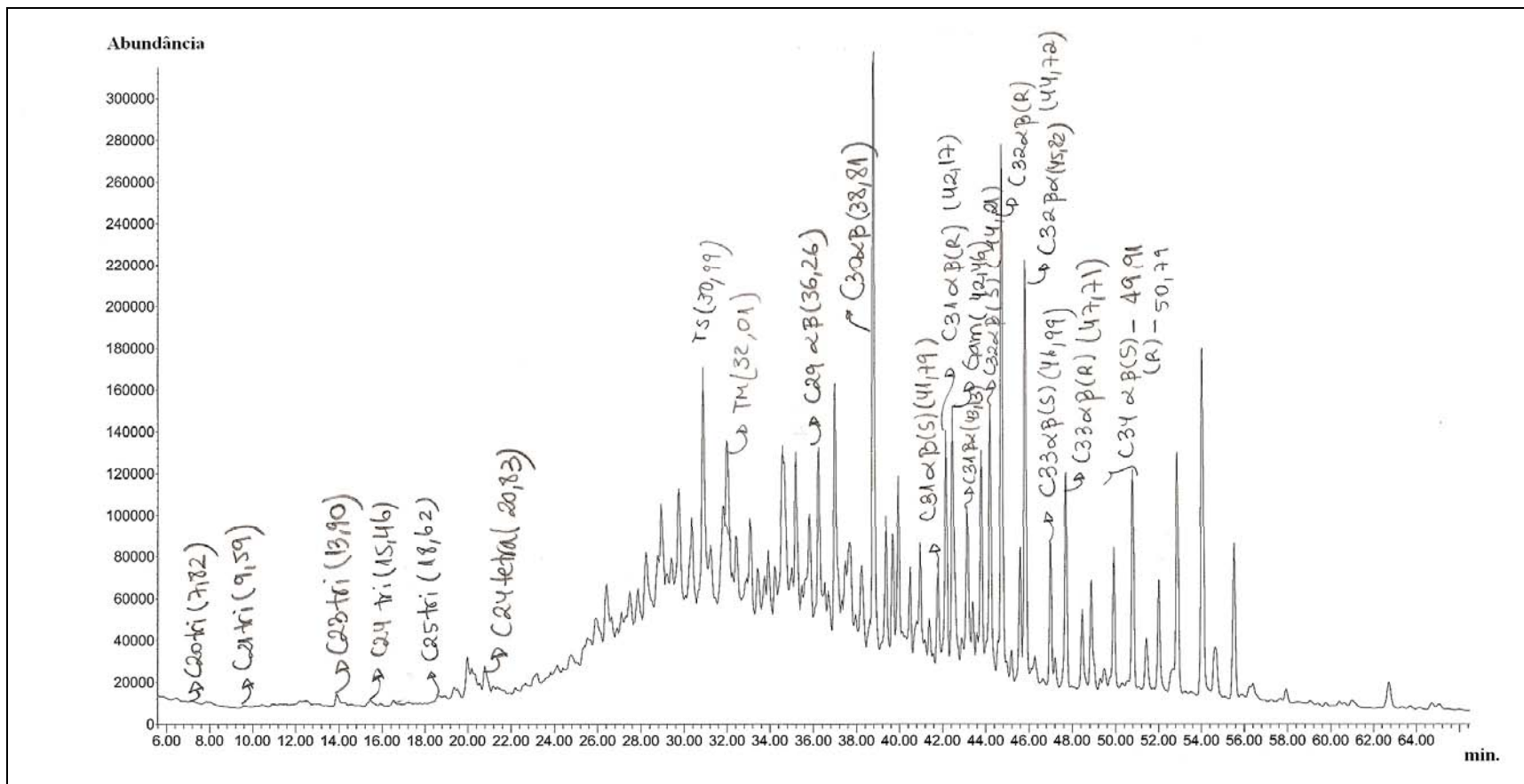


Figura 34C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  191 da amostras 05-064, mostrando os hopanos identificados por CG/EM.

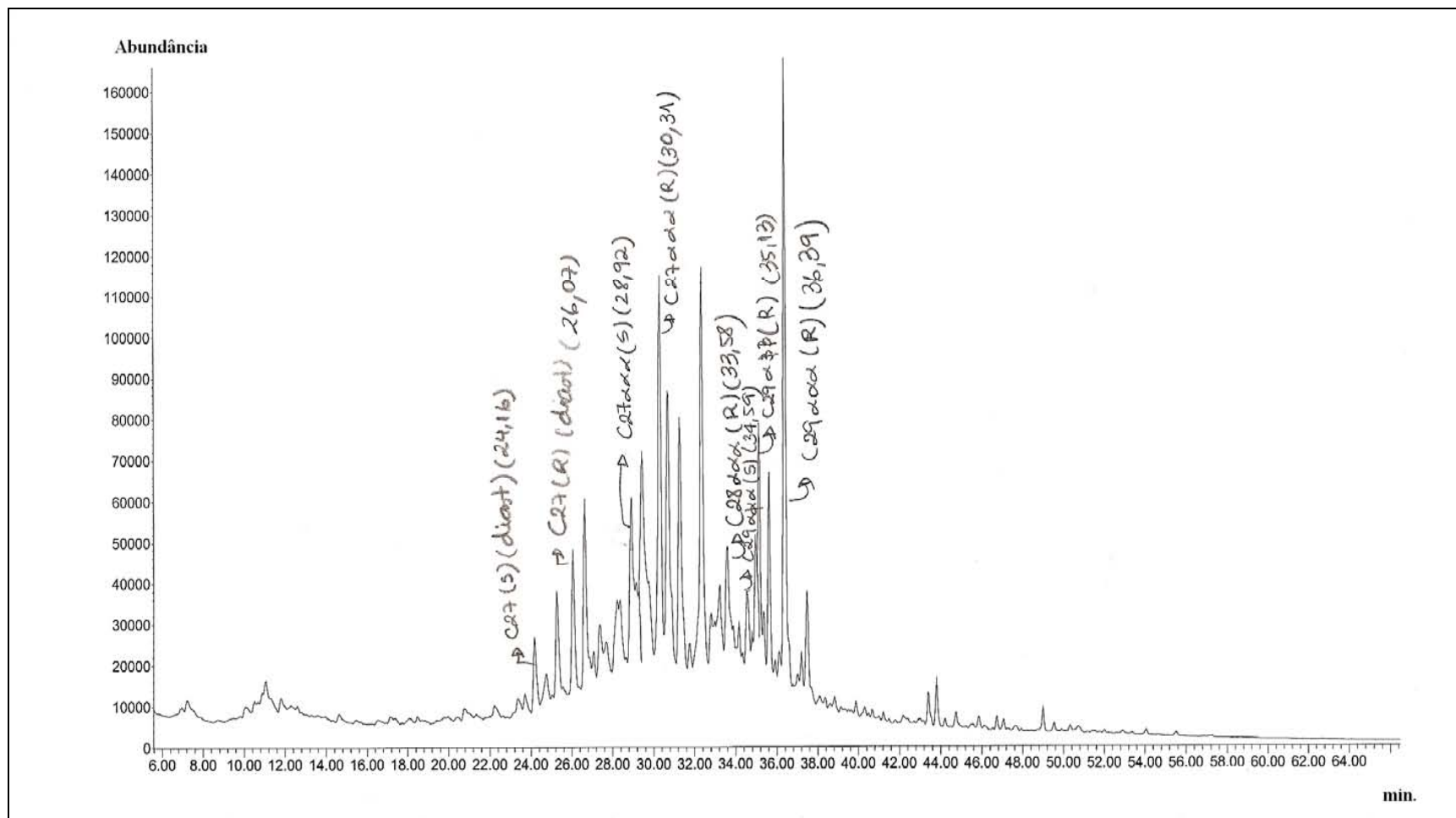


Figura 35C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  217 da amostras 05-064, mostrando os esteranos identificados por CG/EM.

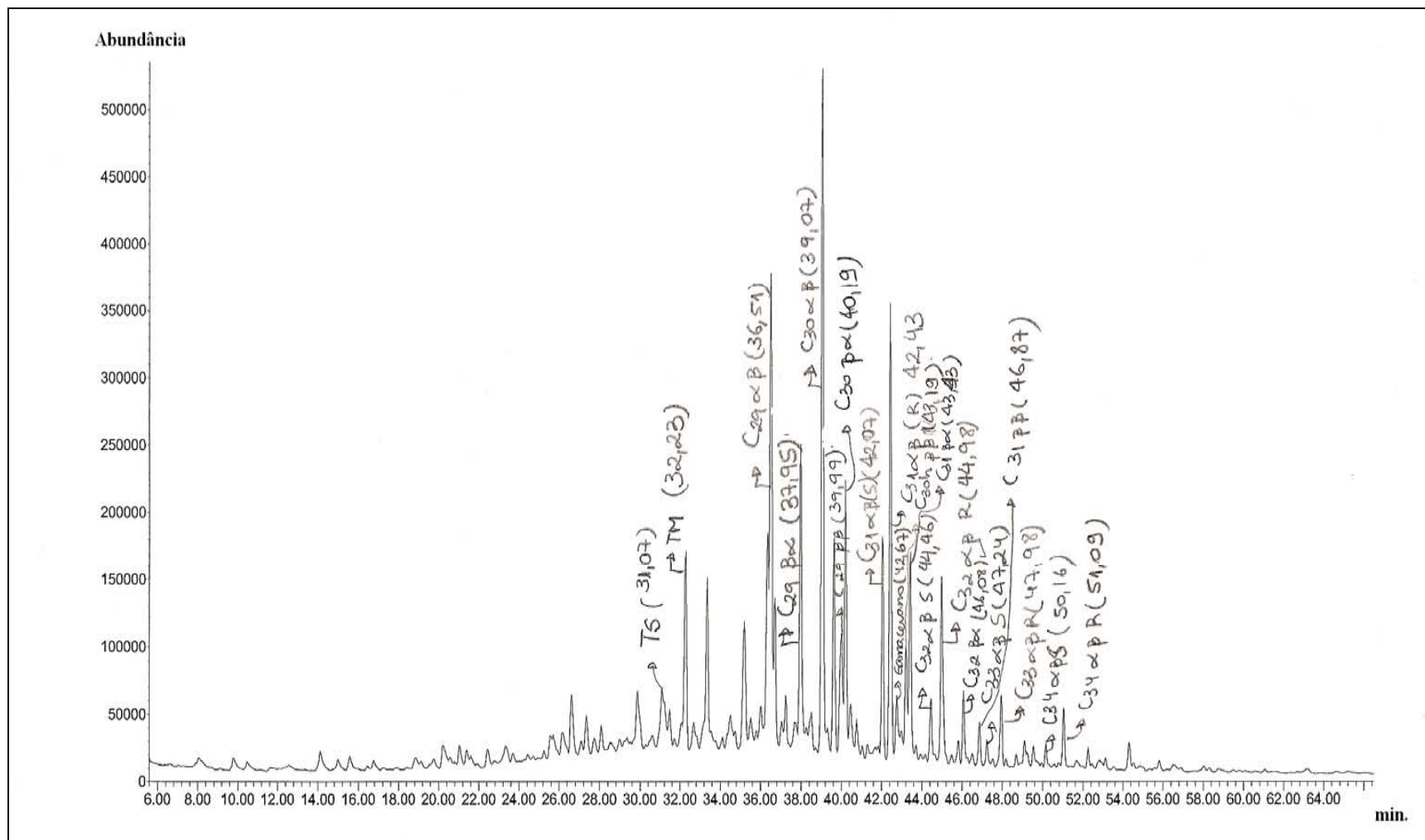


Figura 36C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  191 das amostras 05-077, mostrando os hopanos identificados por CG/EM.

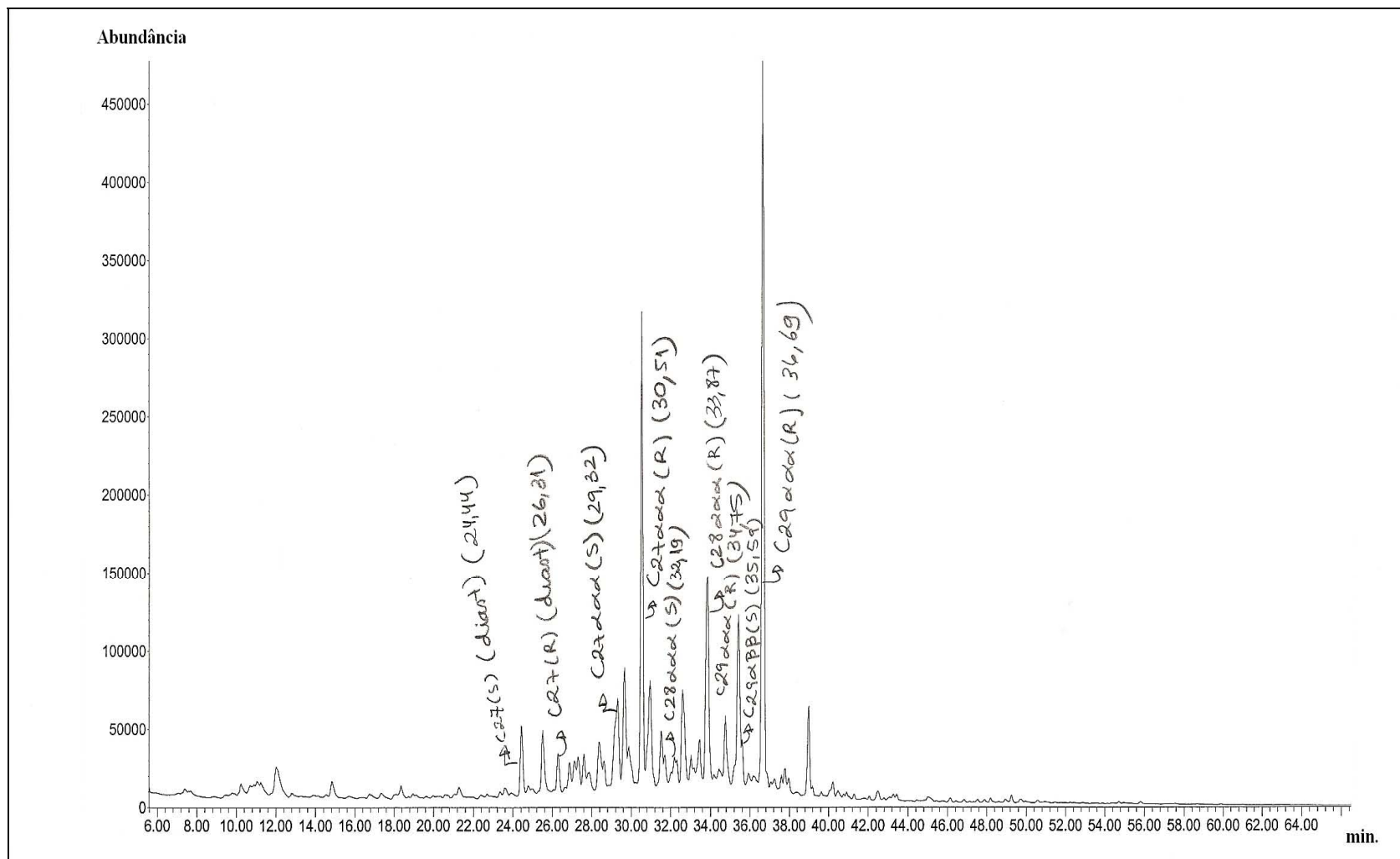


Figura 37C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  217 da amostras 05-077, mostrando os esteranos identificados por CG/EM.

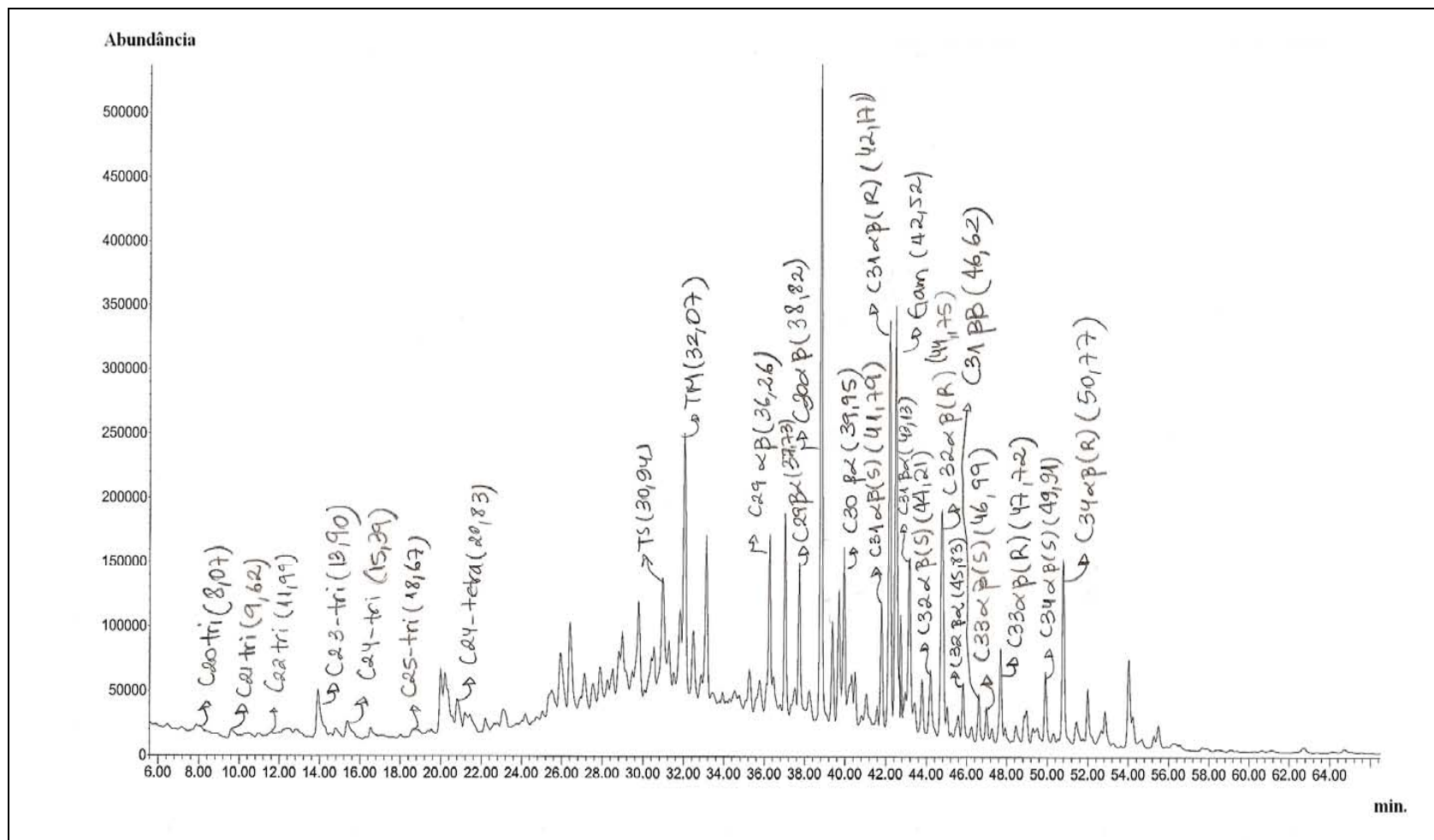


Figura 38C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  191 da amostras 05-079B, mostrando os hopanos identificados por CG/EM.

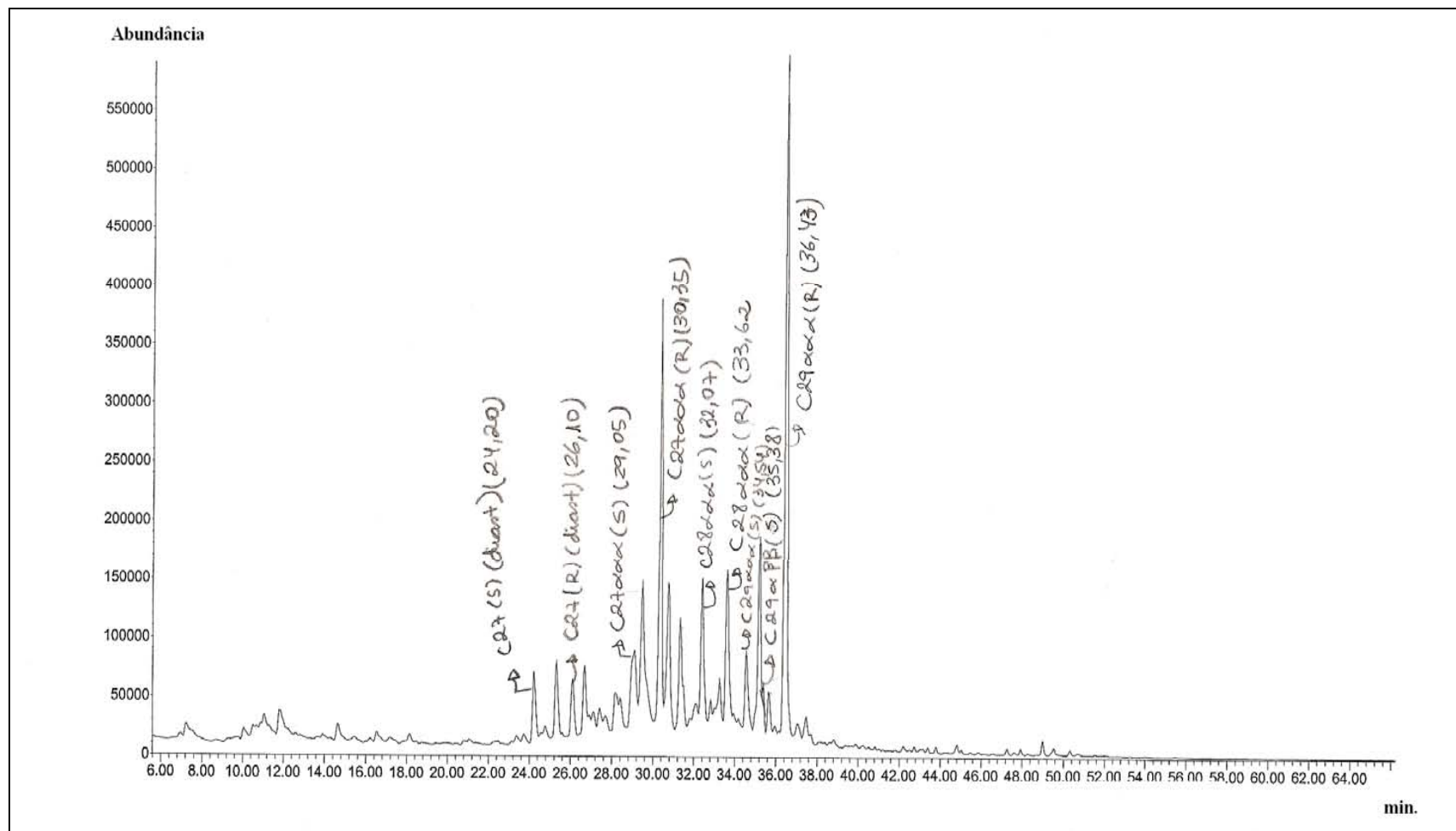


Figura 39C. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  217 da amostras 05-079B, mostrando os esteranos identificados por CG/EM.

## **9. ANEXOS PARTE D: ESPECTROS DE LDI-TOF-MS**

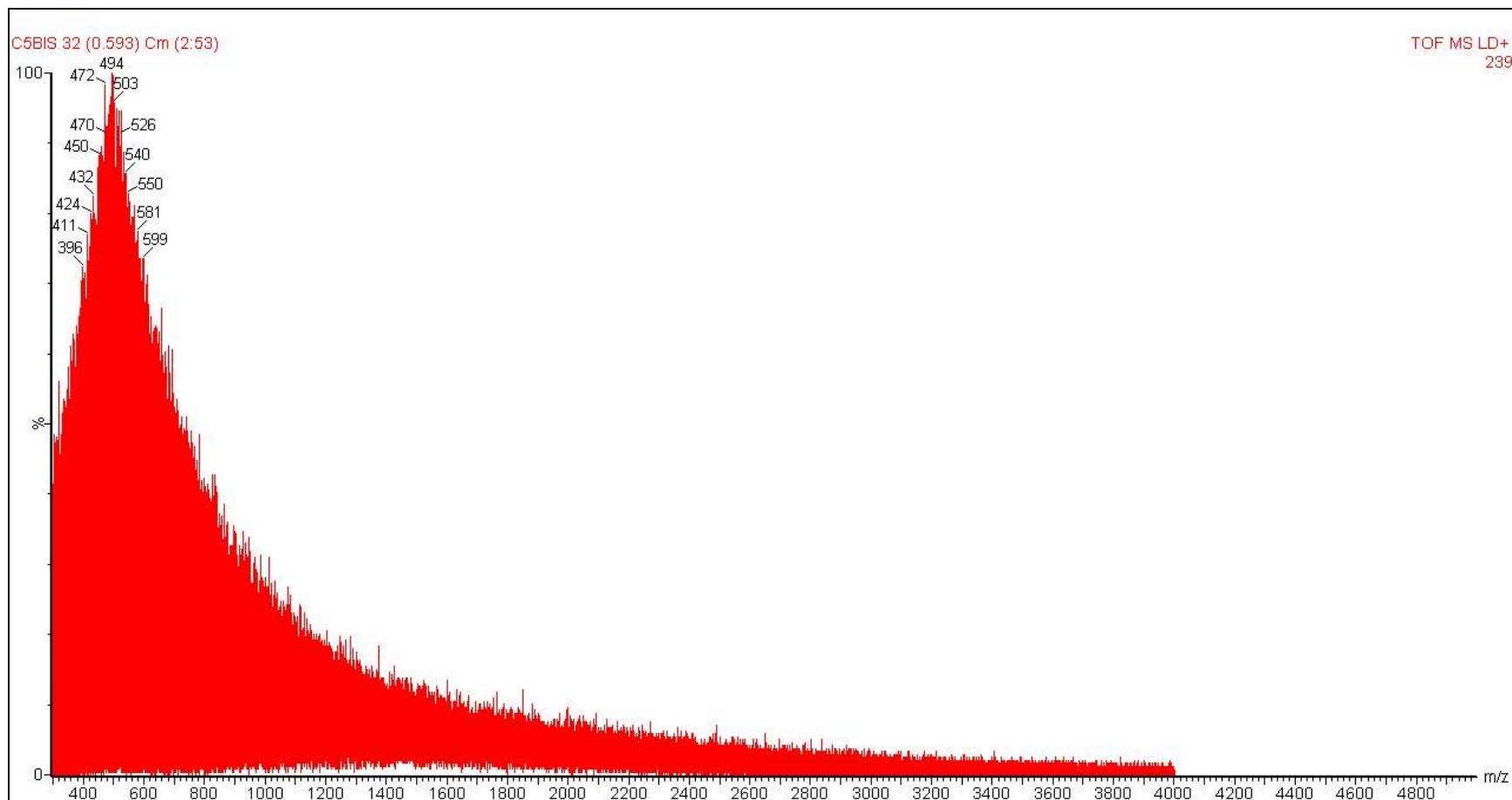


Figura 40D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 04-049.



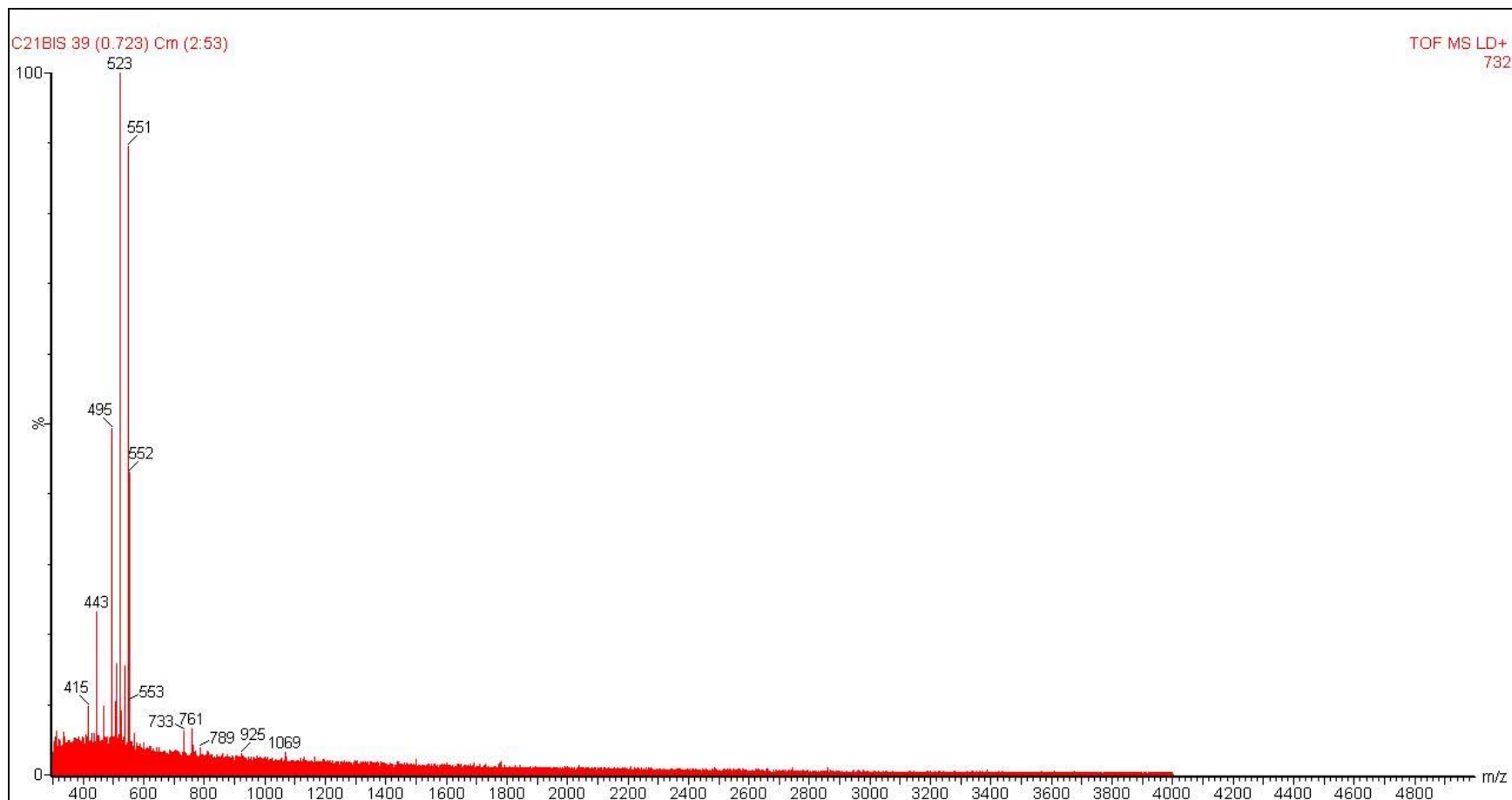


Figura 41D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 04-055.

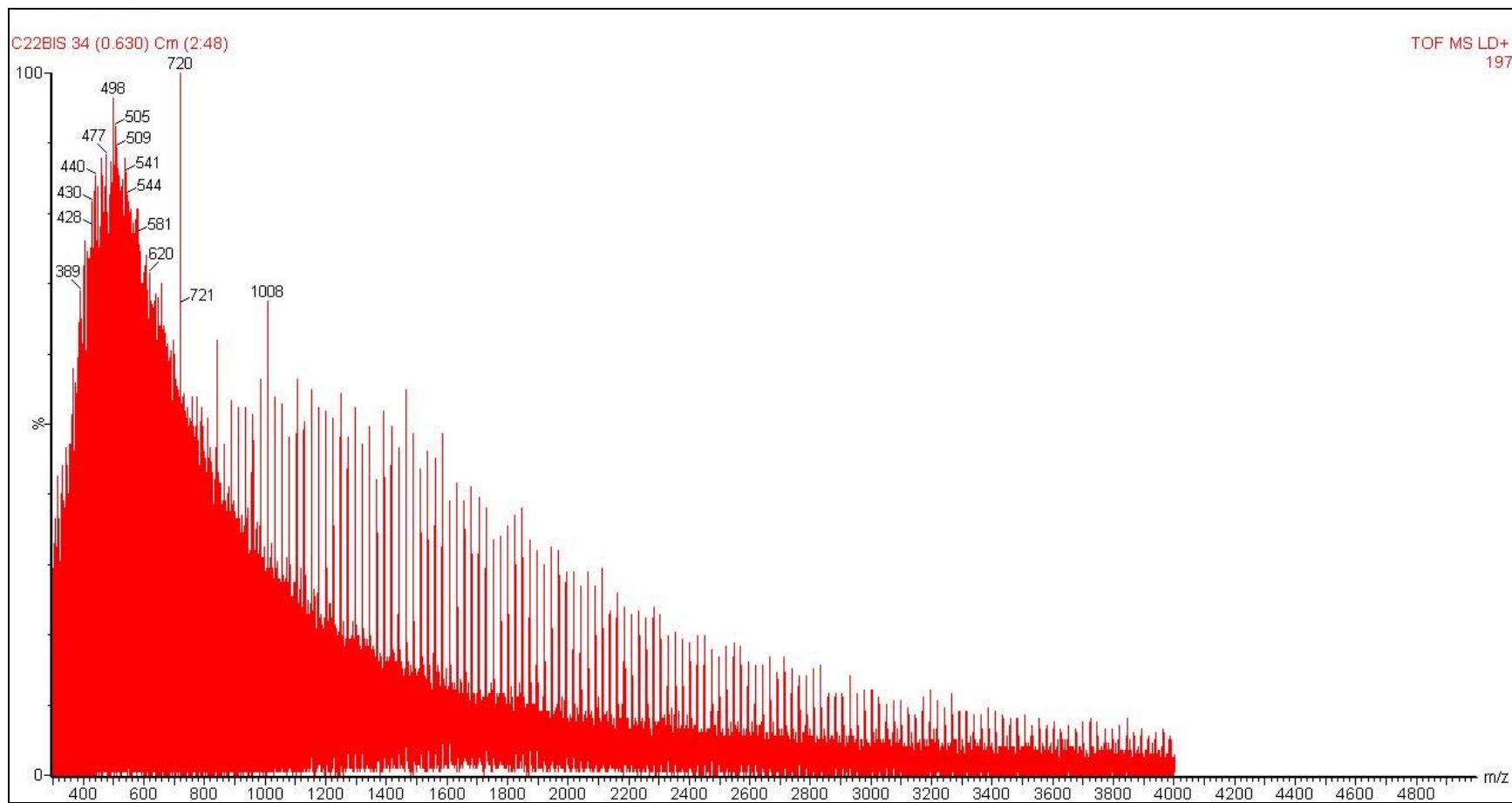


Figura 42D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 04-165.

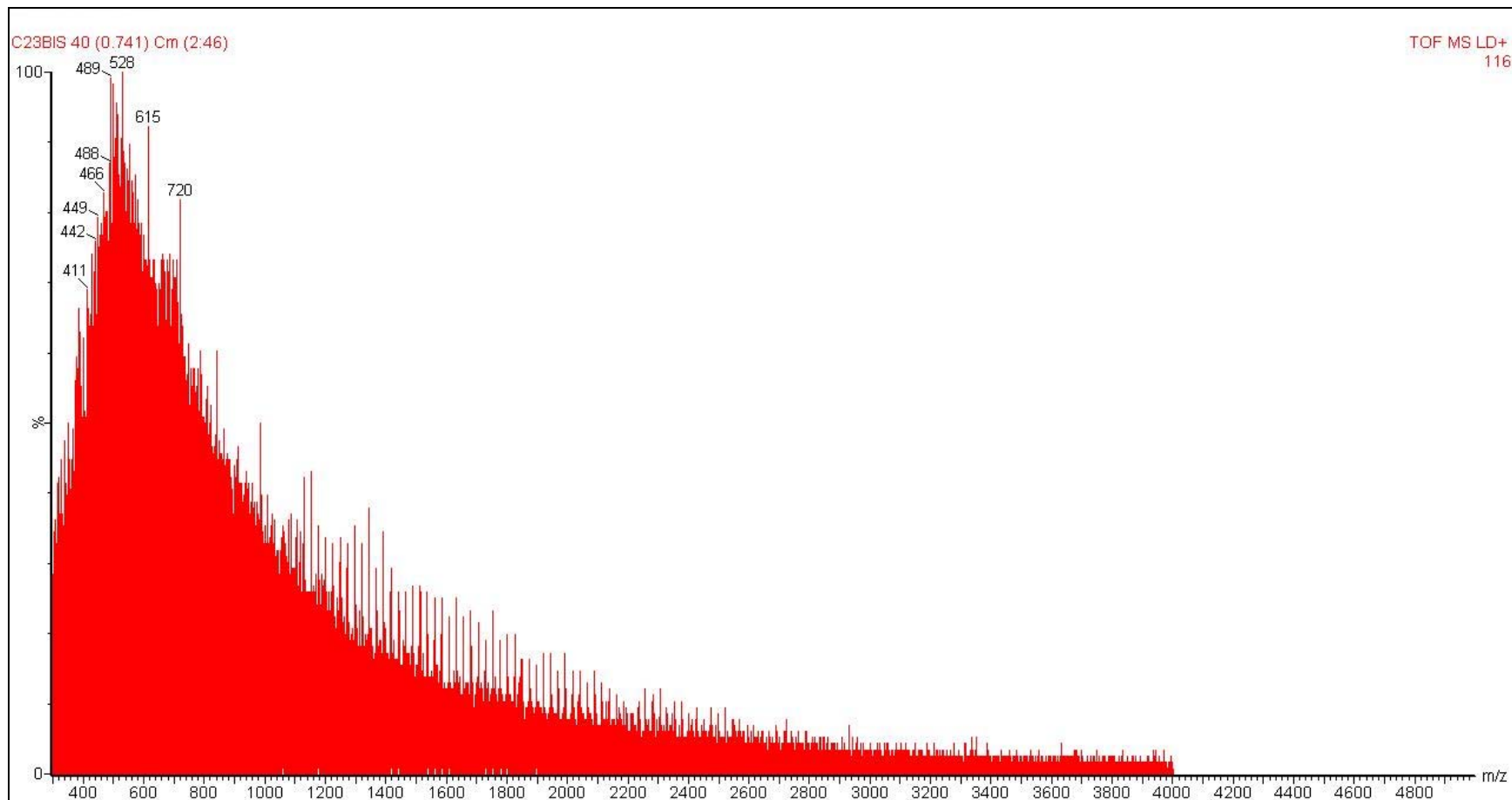


Figura 43D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 04-166.

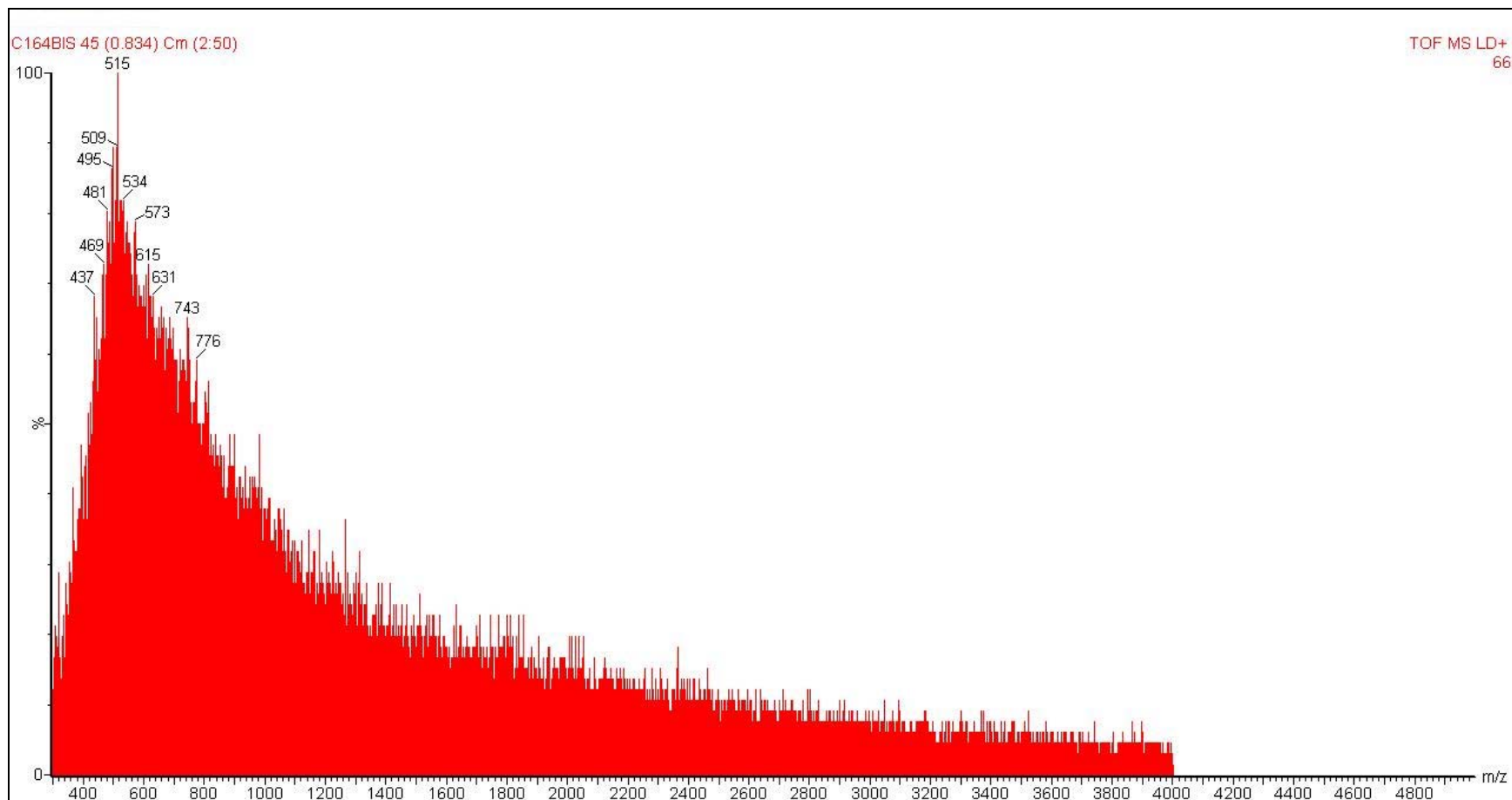


Figura 44D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 06-021.

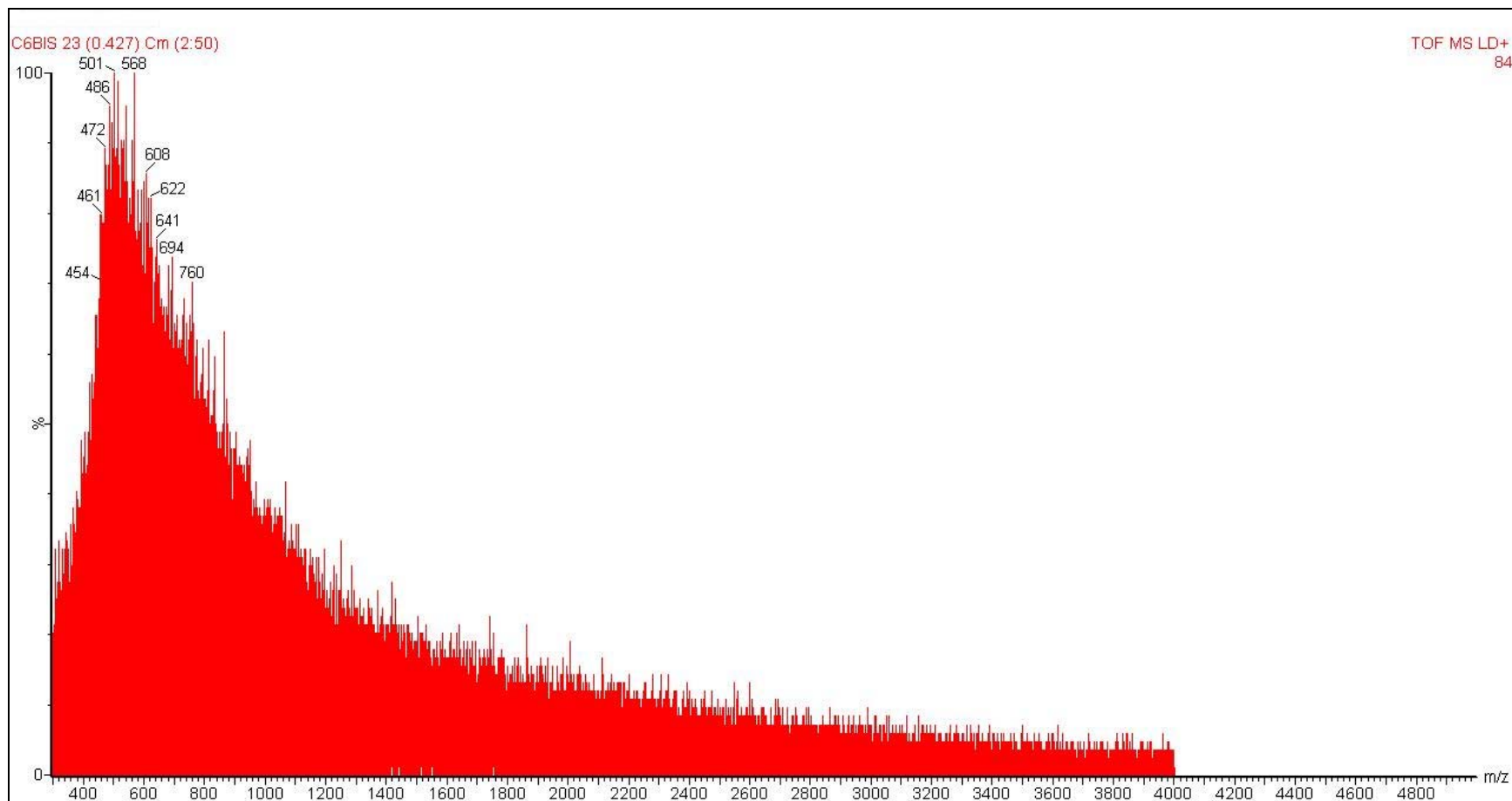


Figura 45D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 06-022.

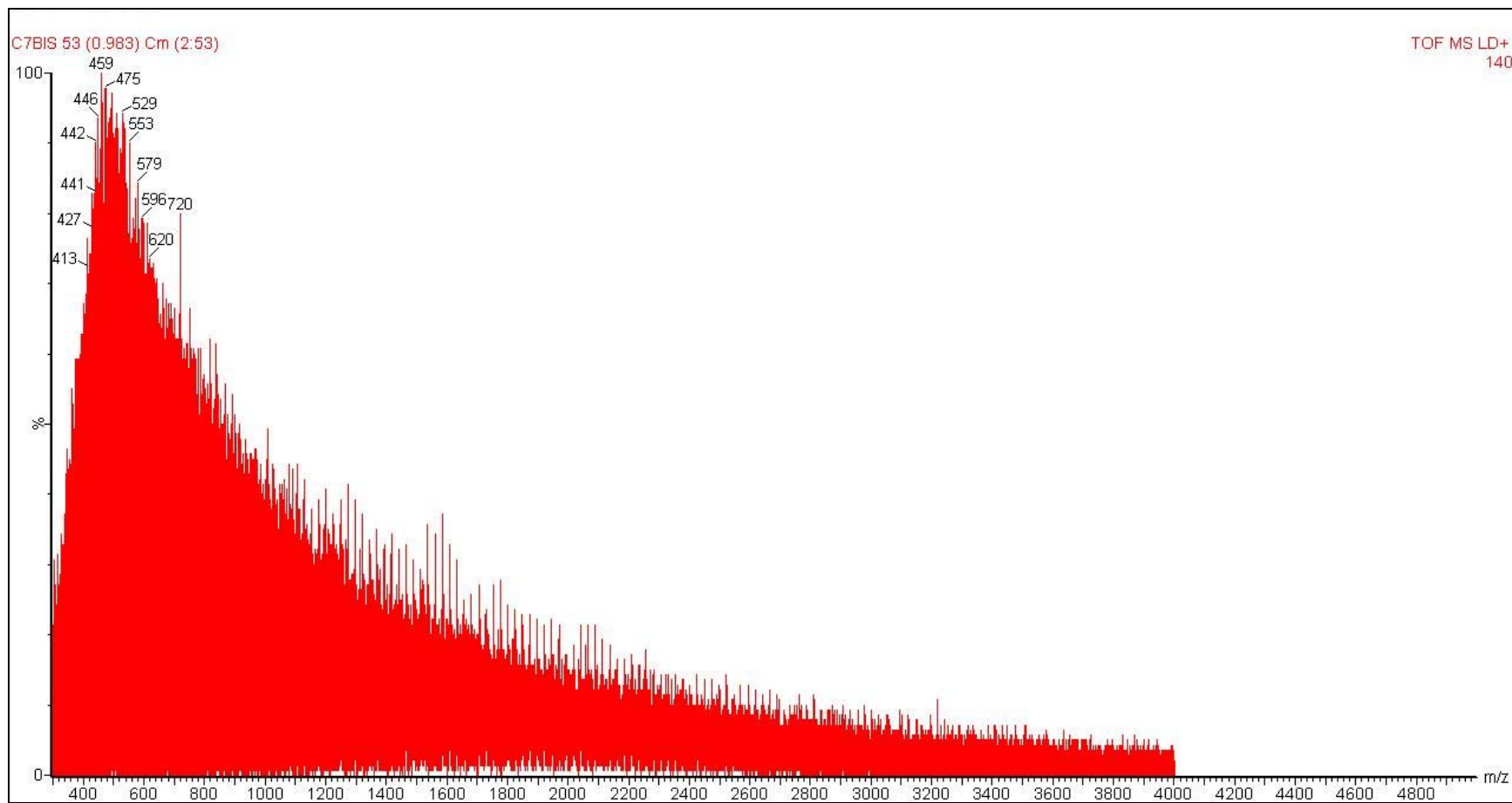


Figura 46D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 06-023.

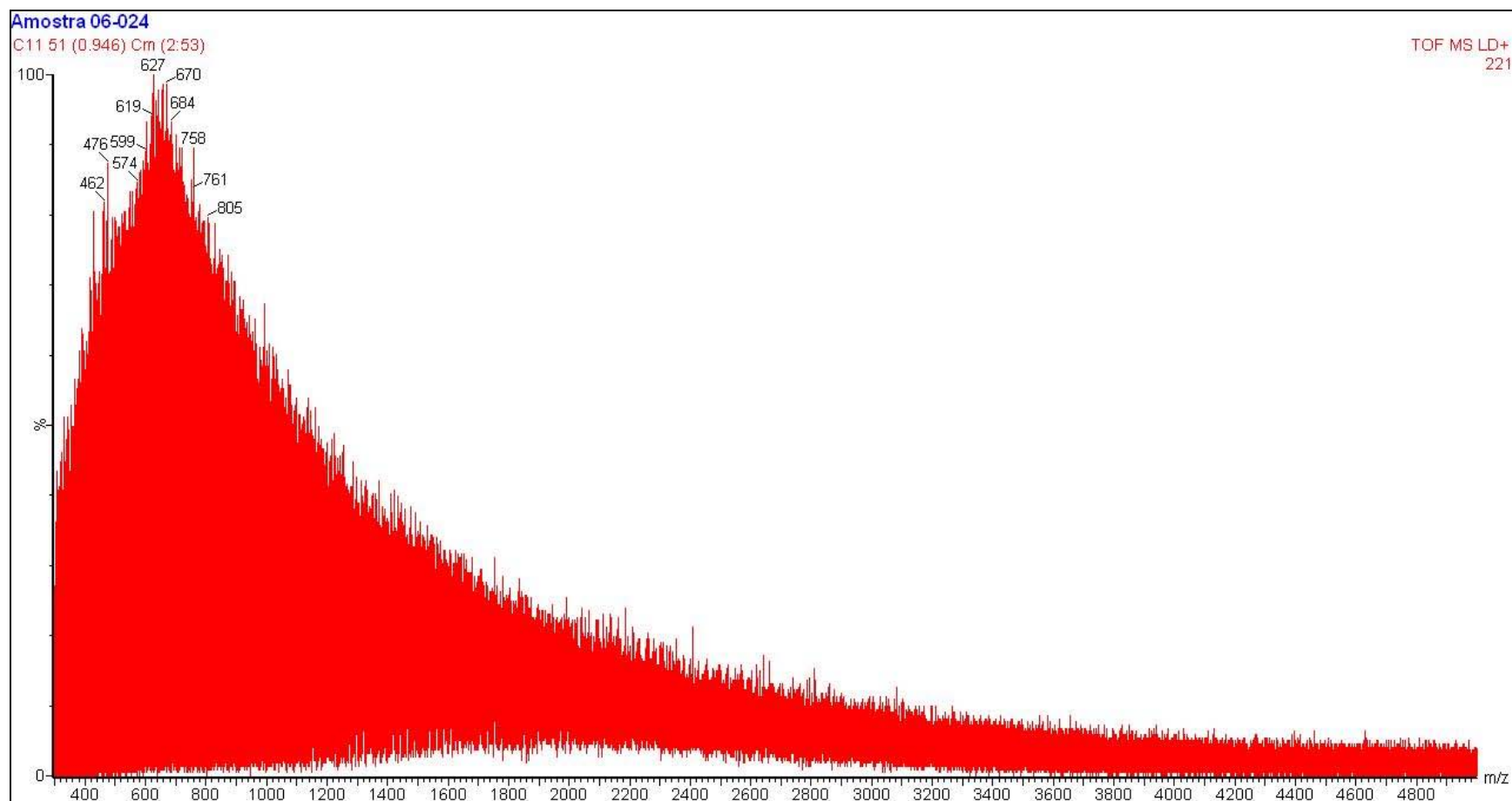


Figura 47D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 06-024.

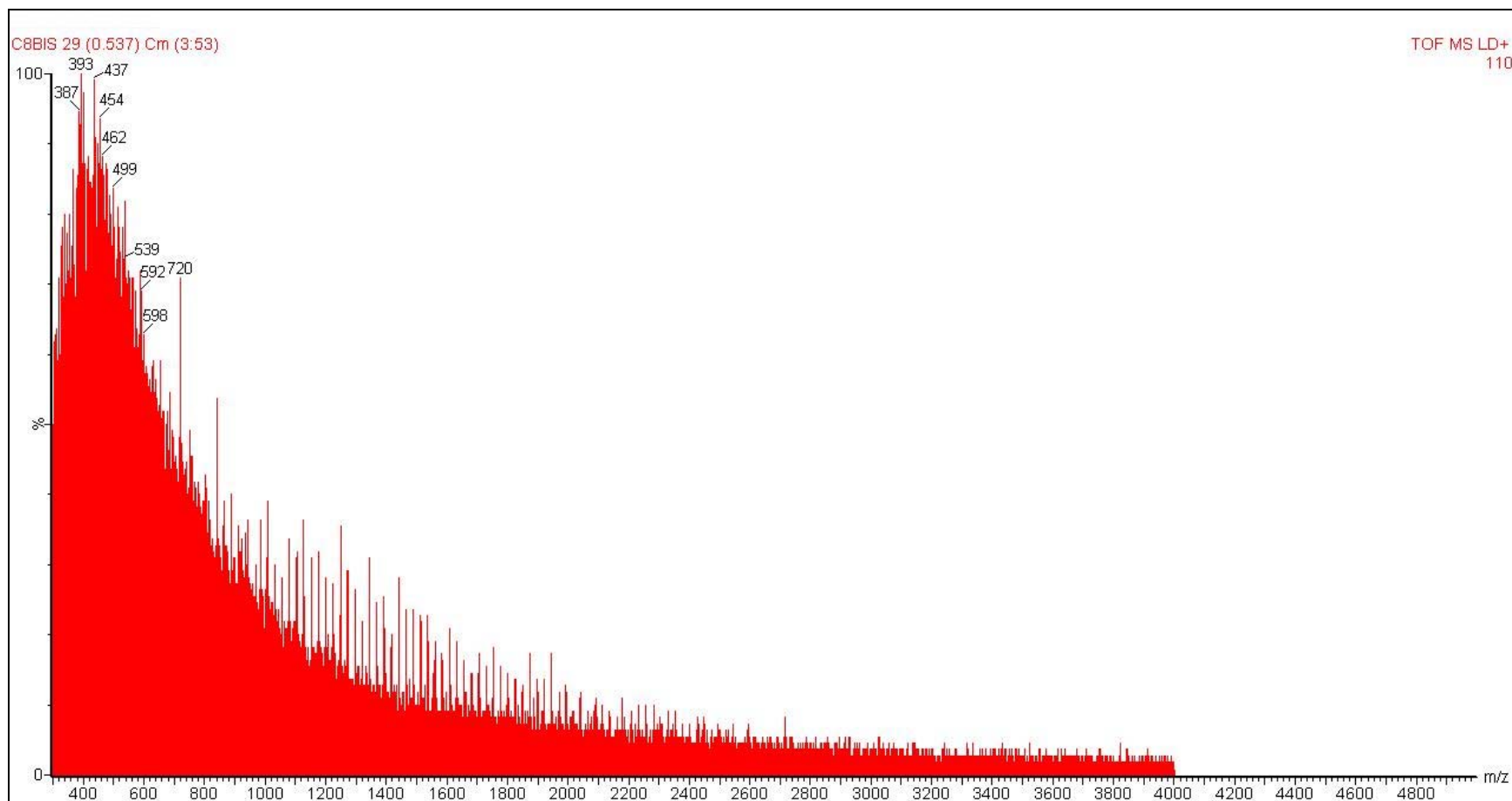


Figura 48D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 06-026.



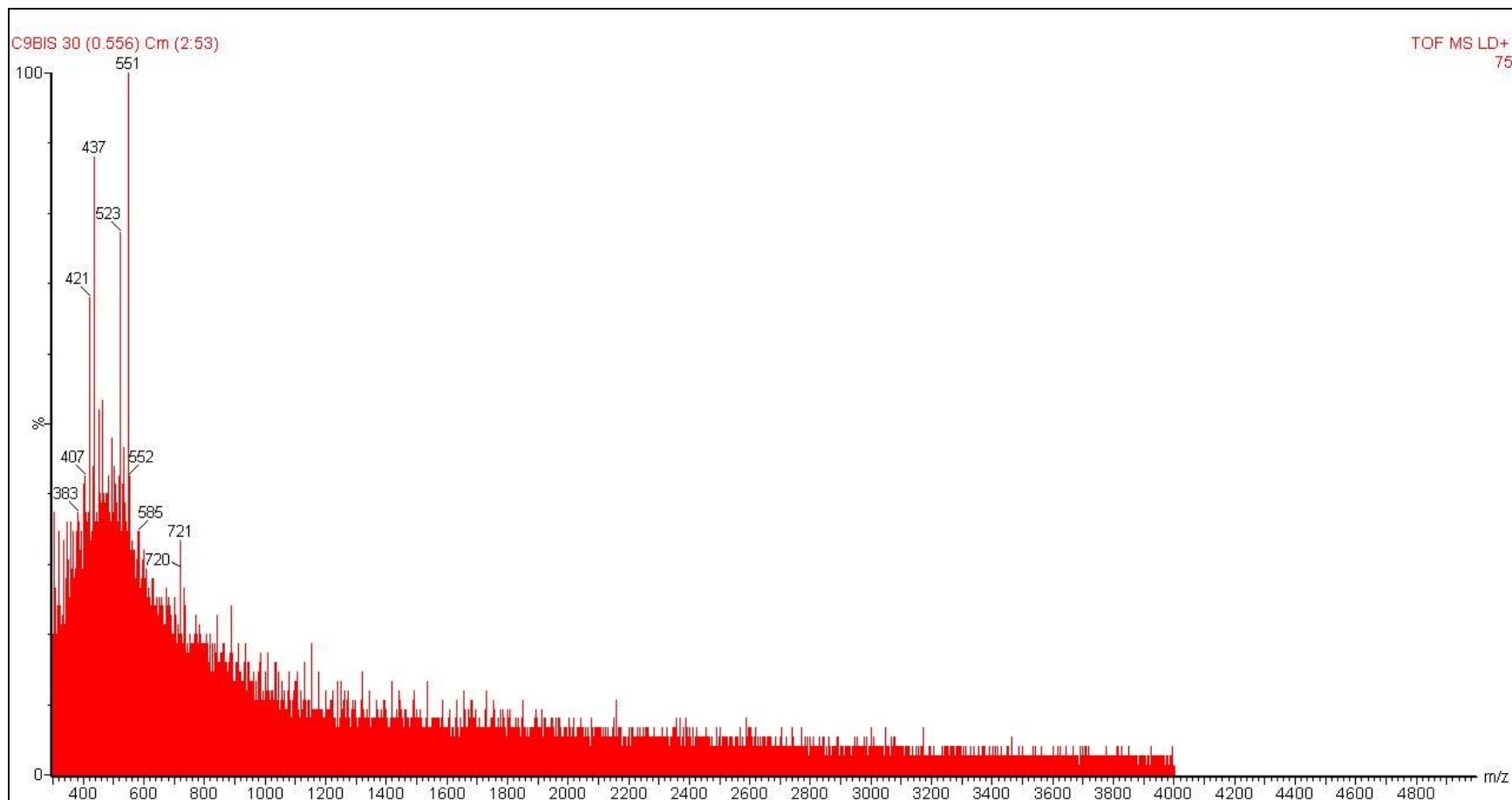


Figura 49D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 06-027.

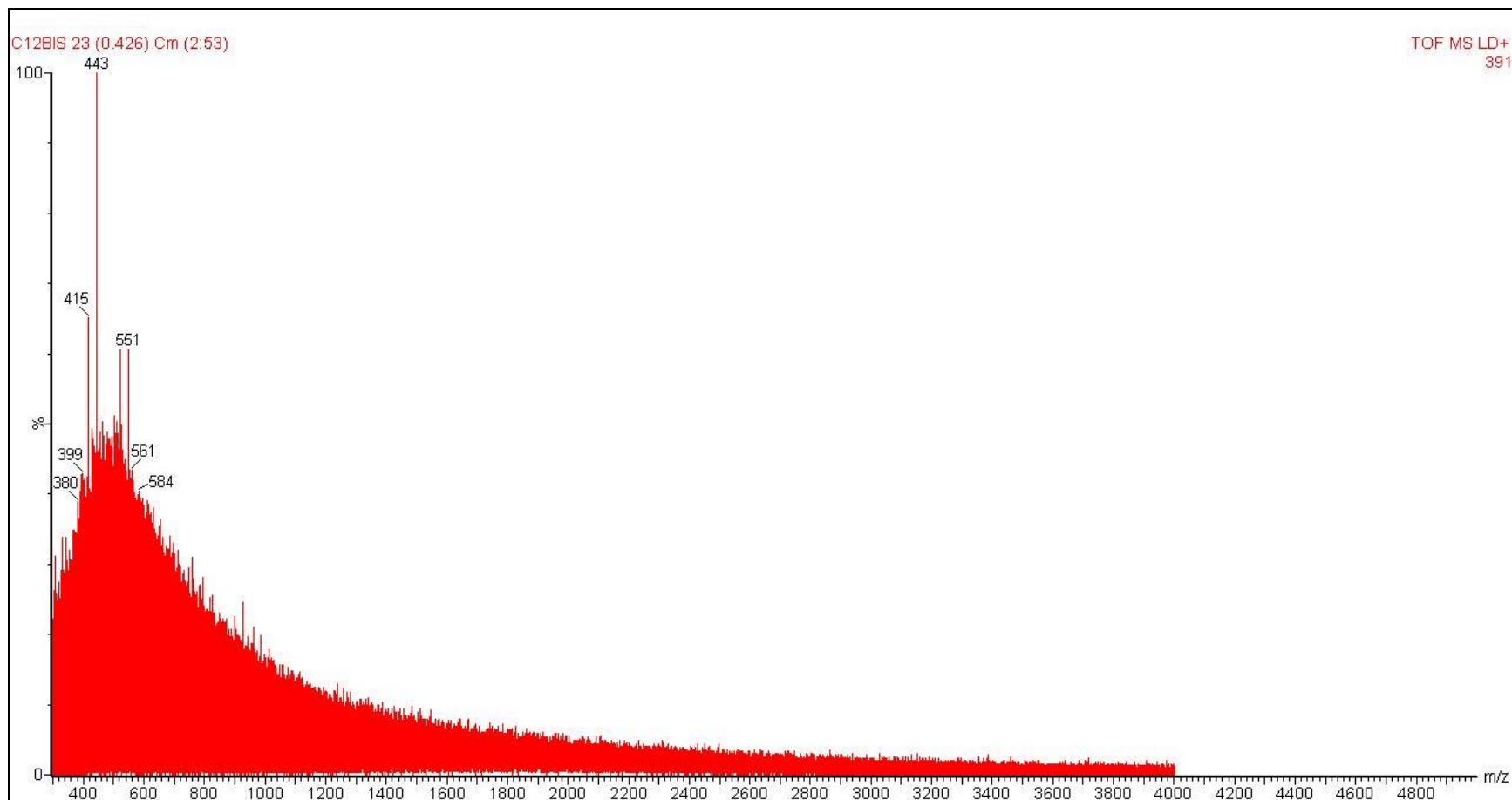


Figura 50D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 06-028.

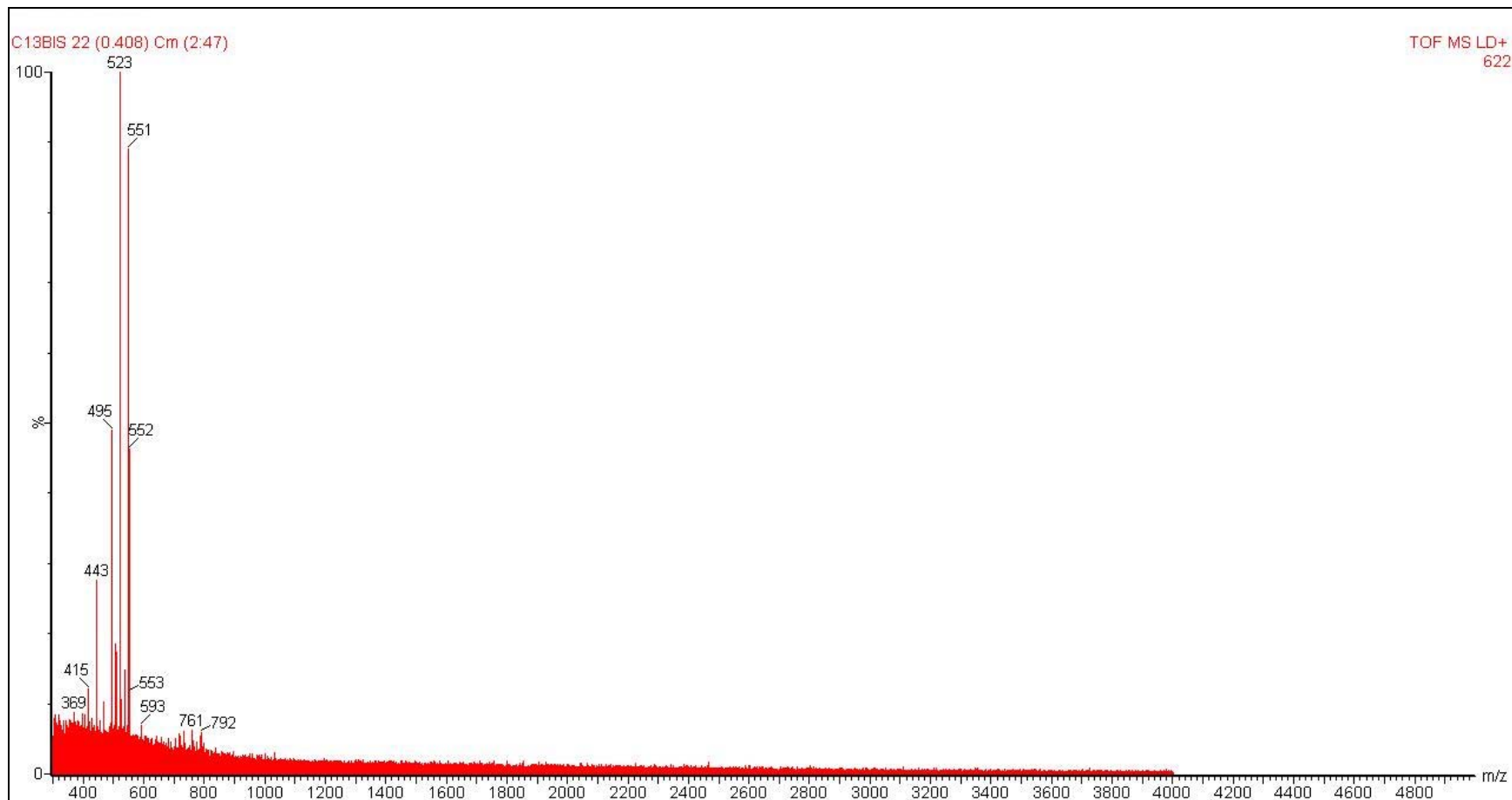


Figura 51D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 06-029.

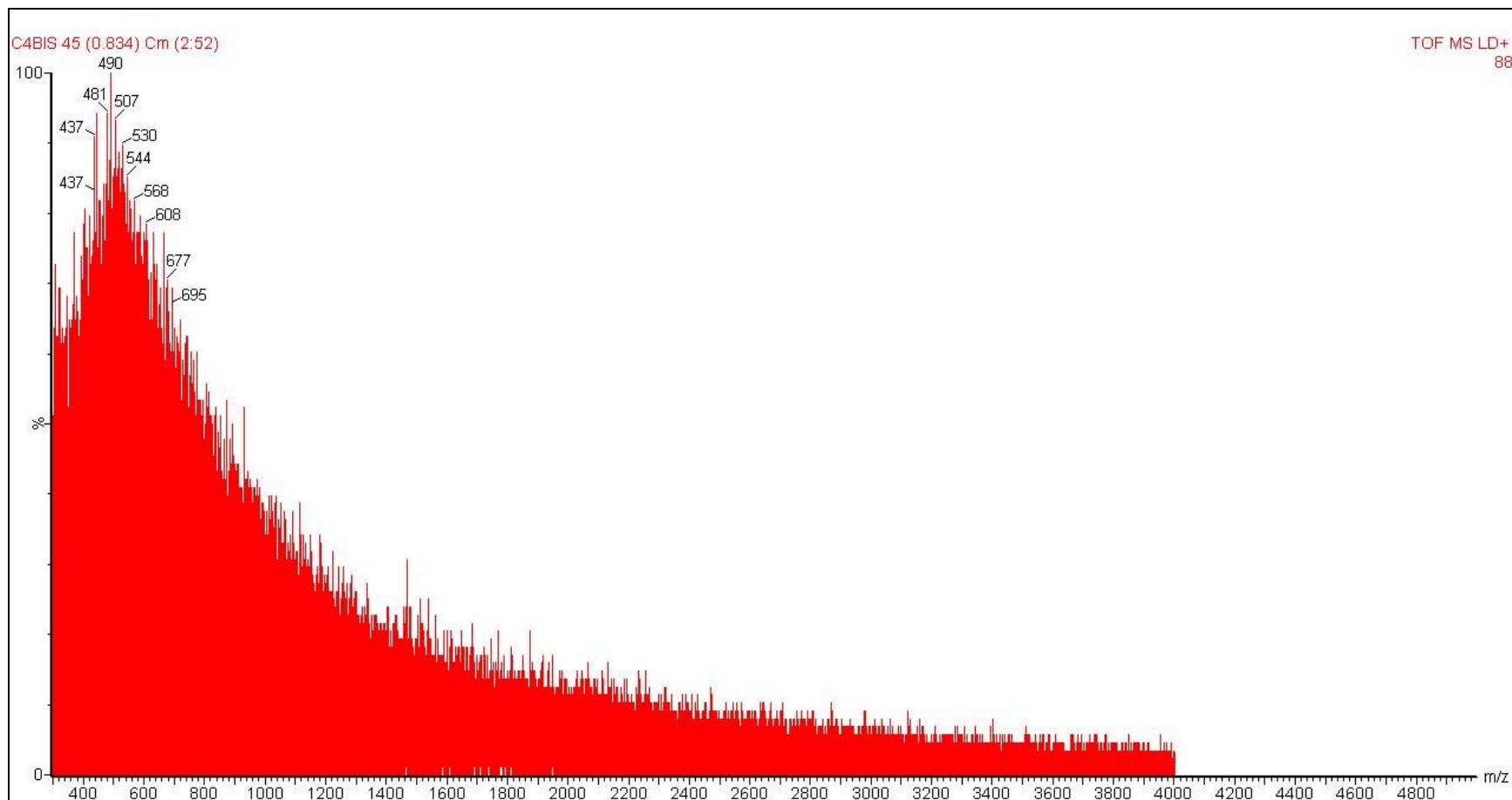


Figura 52D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 06-030.

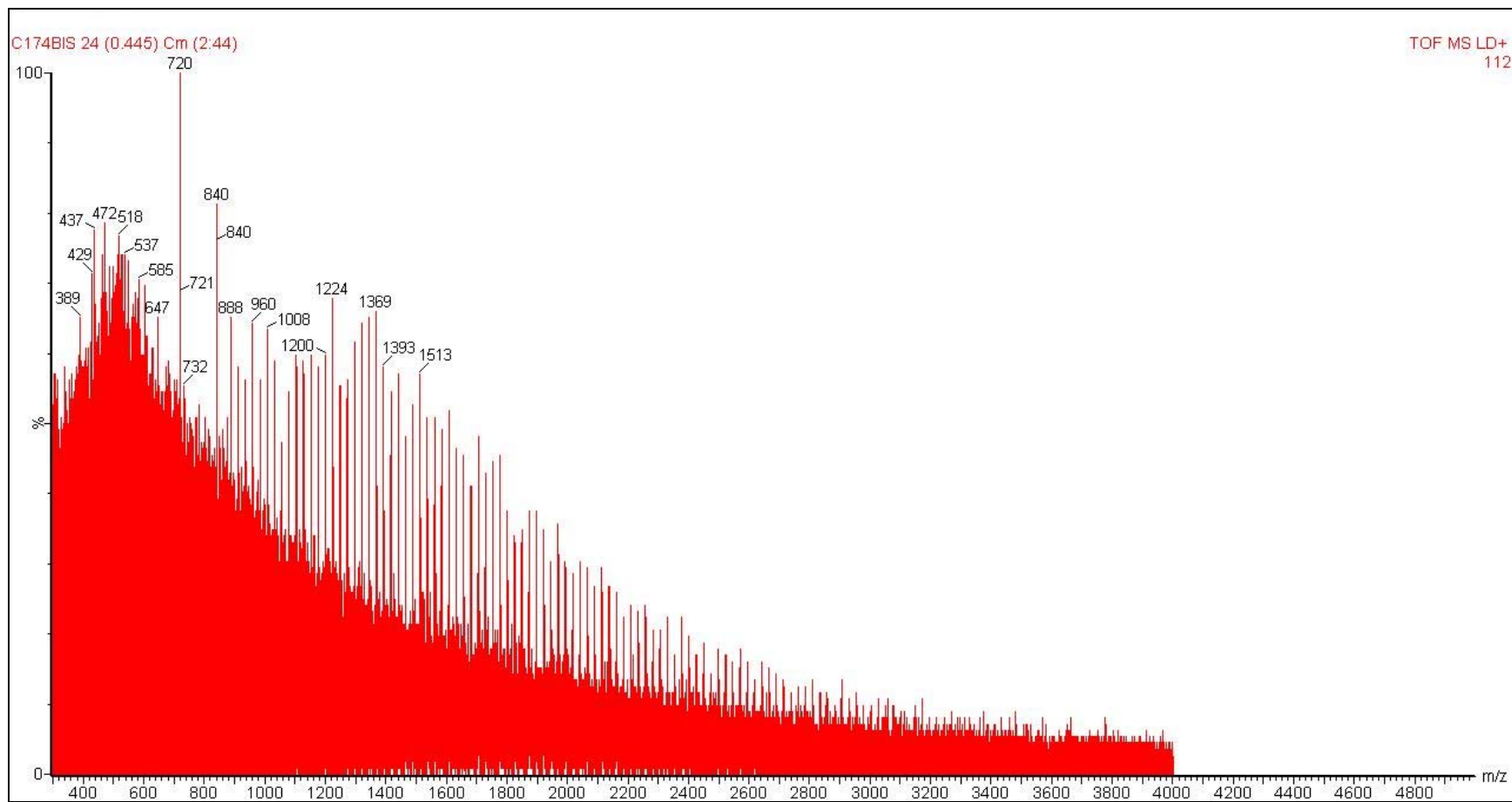


Figura 53D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 06-031.

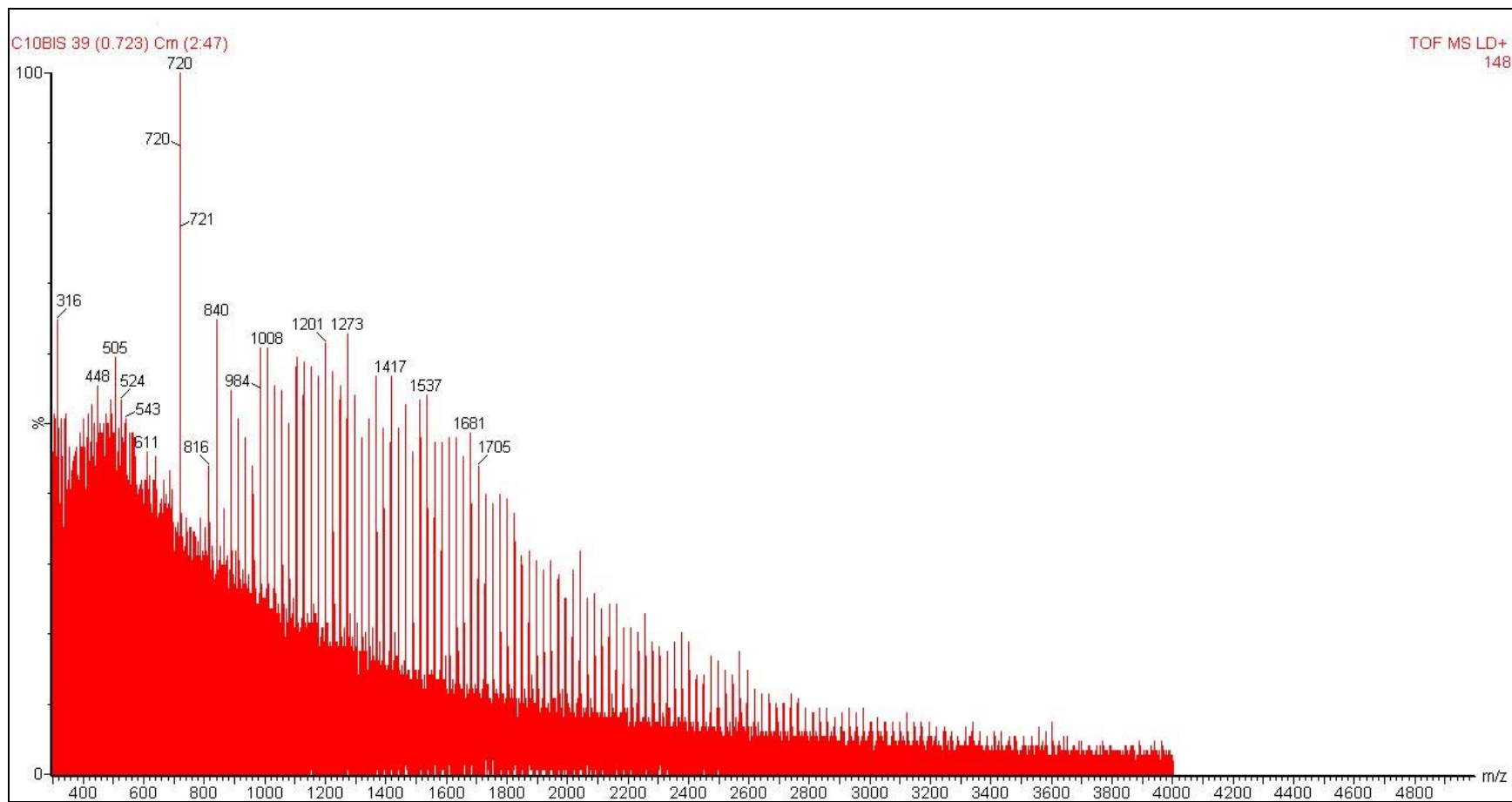


Figura 54D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 06-032.

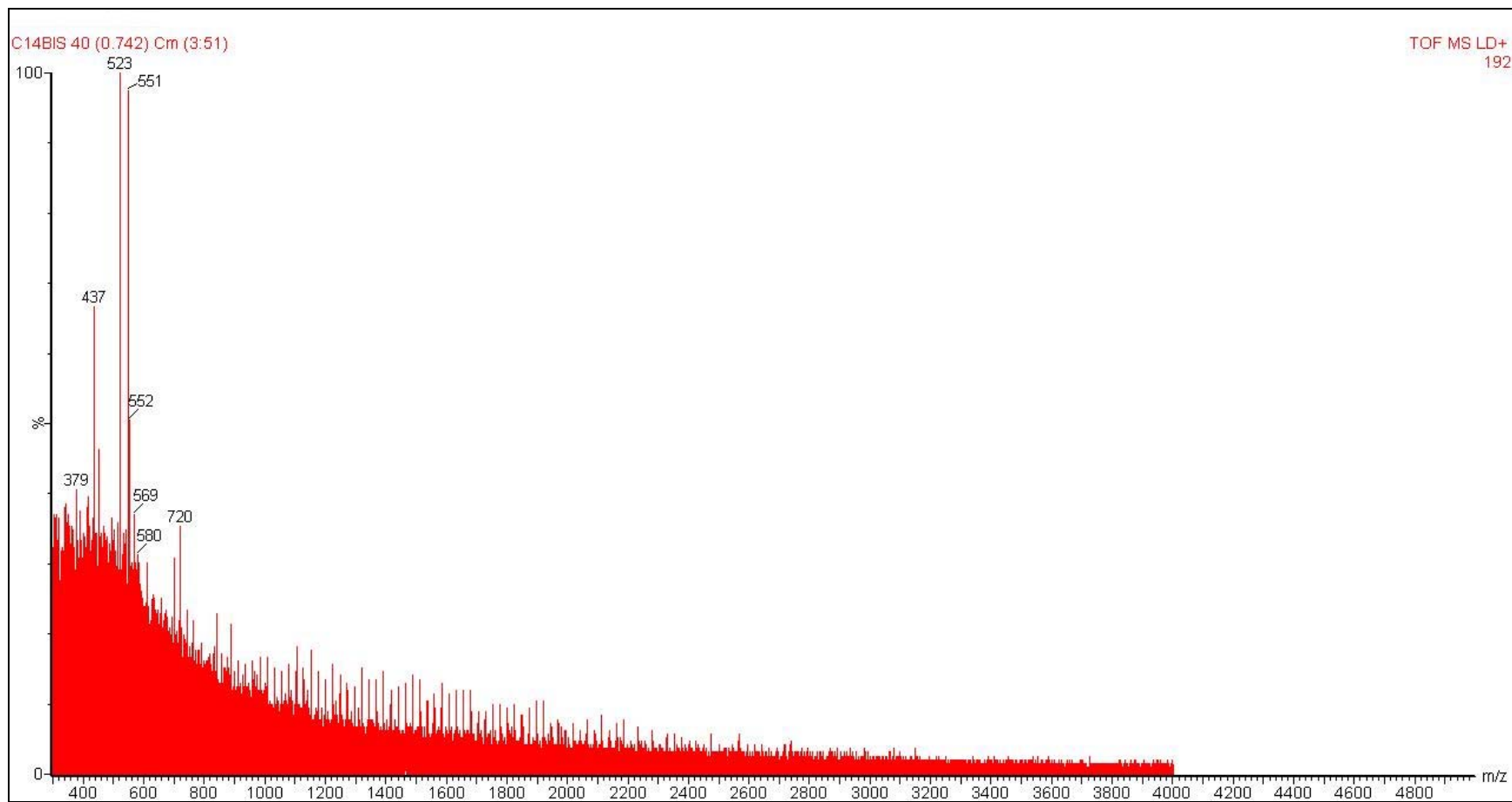


Figura 55D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 06-035.

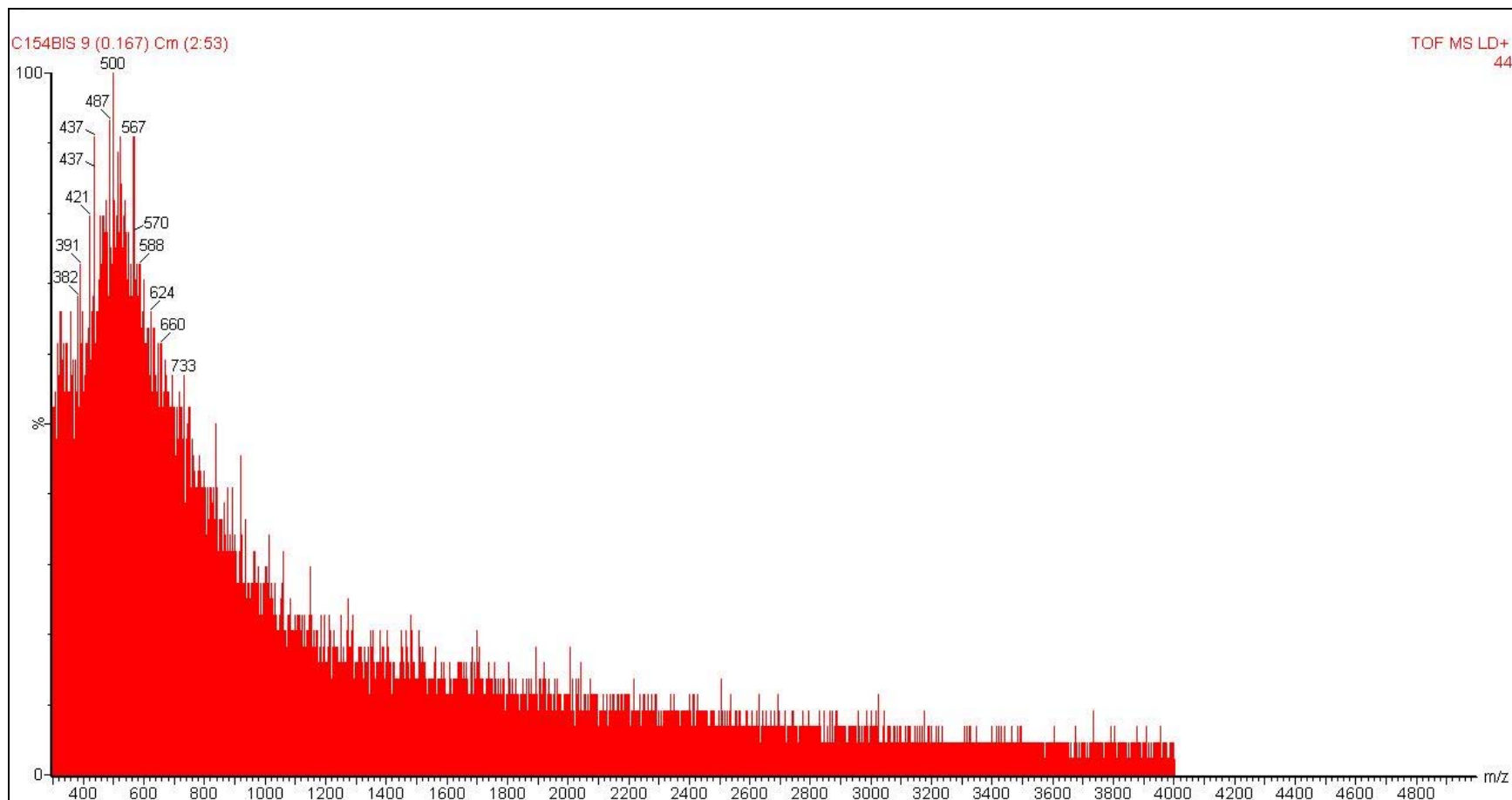


Figura 56D. Espectro de LDI-TOF-MS (sem matriz) da fração asfáltica da amostra 06-036.



## **9. ANEXOS PARTE E: ESPECTROS DE RMN**

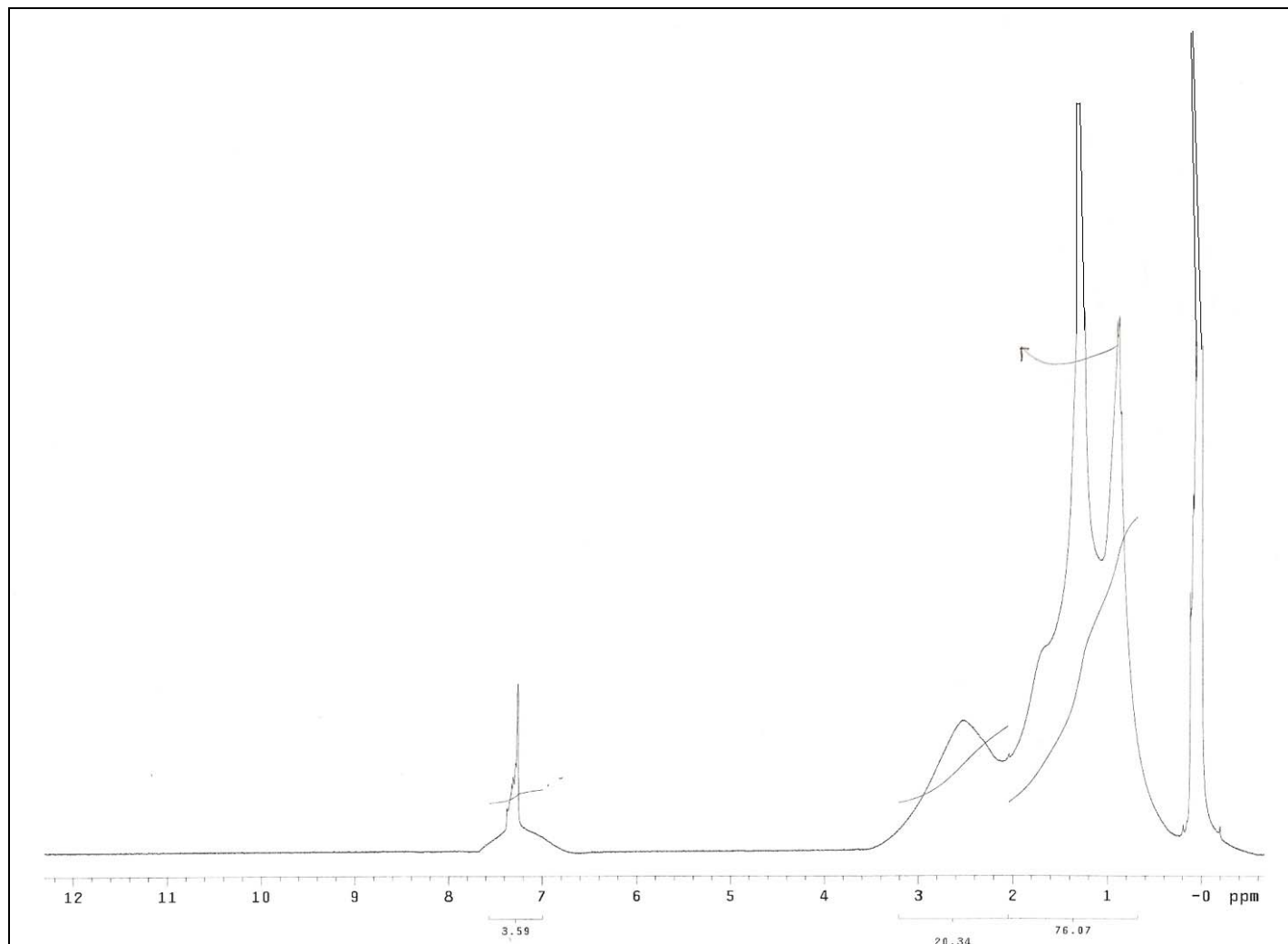


Figura 57E. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 04-049.

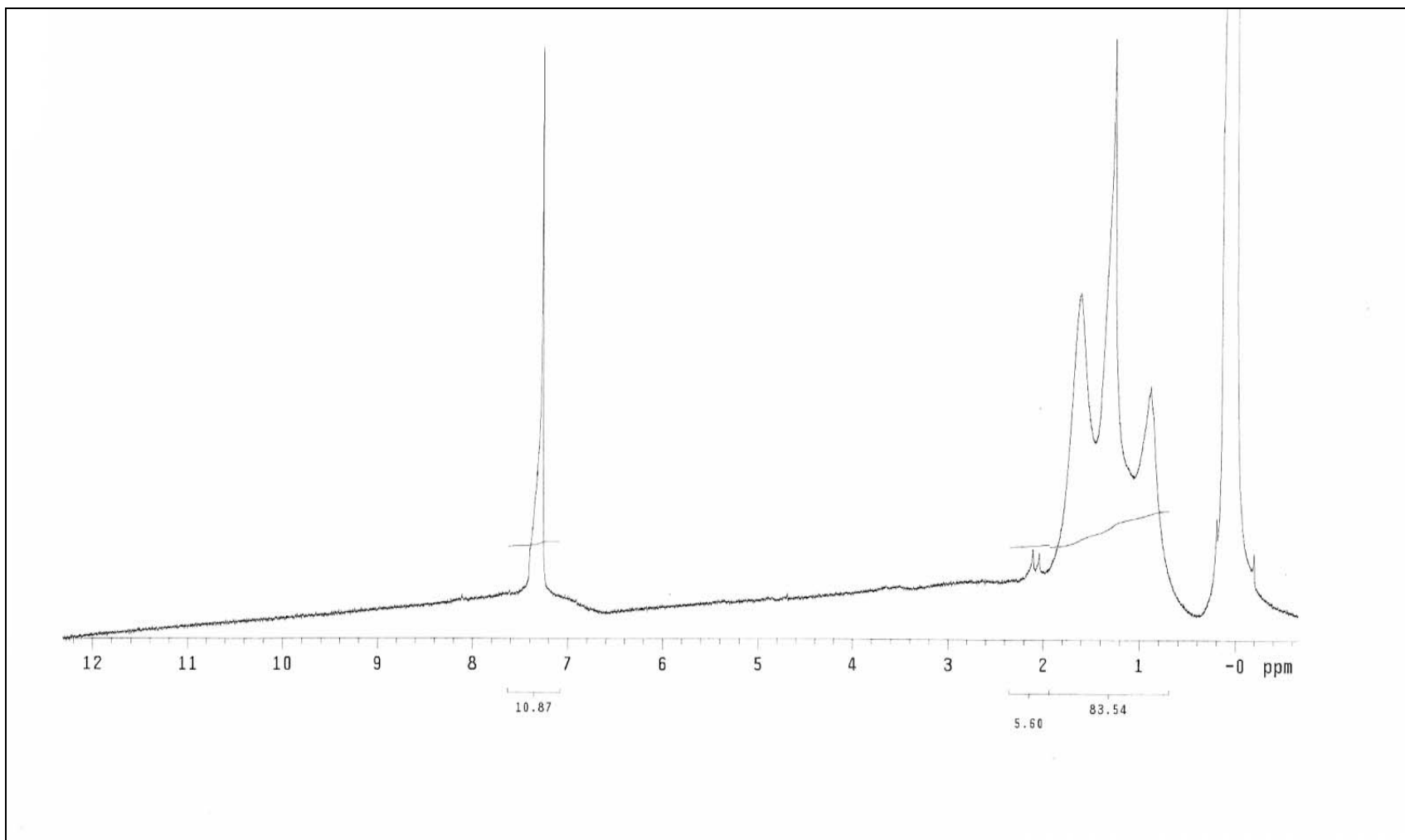


Figura 58E. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 04-055.

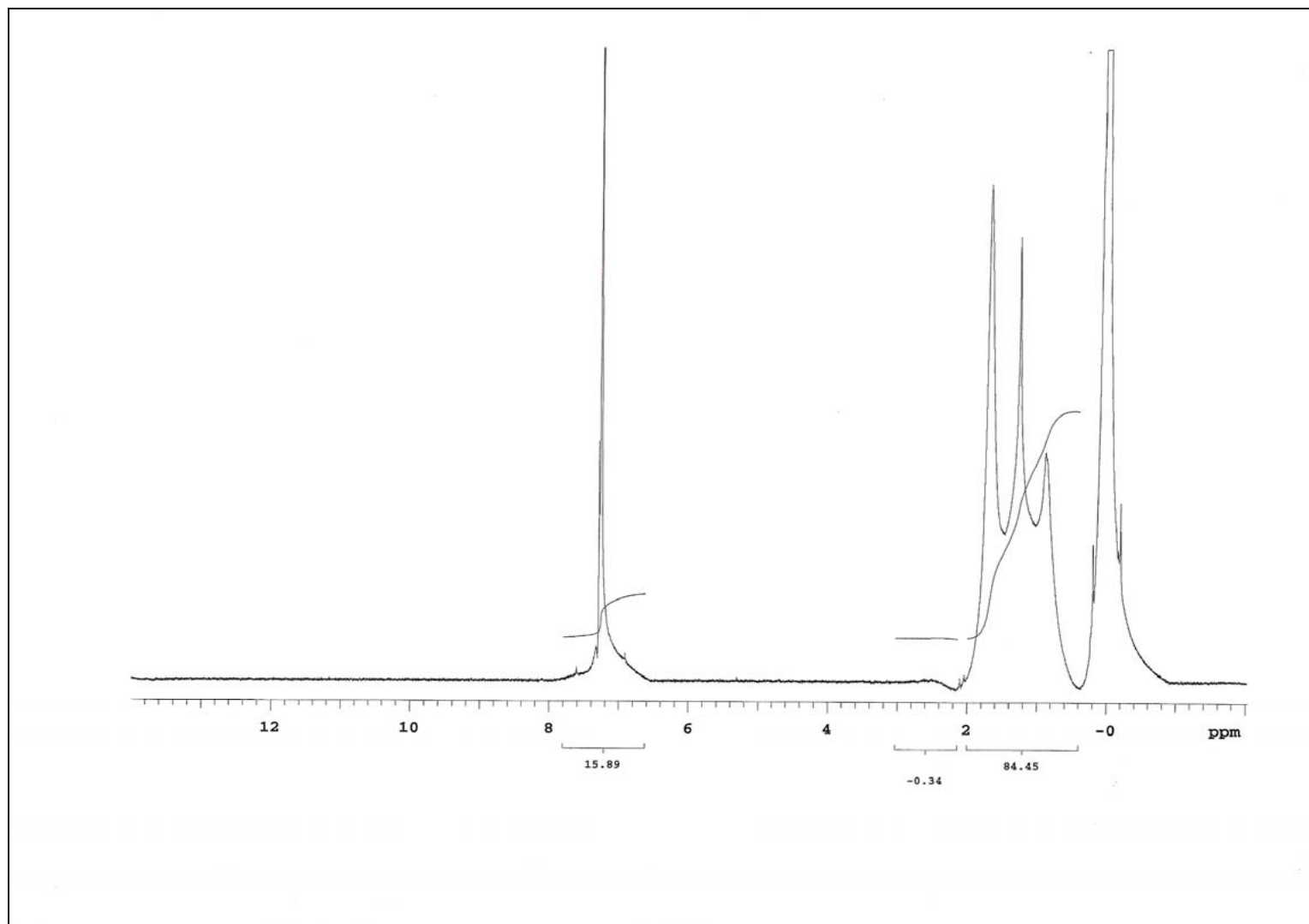


Figura 59E. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 04-165.

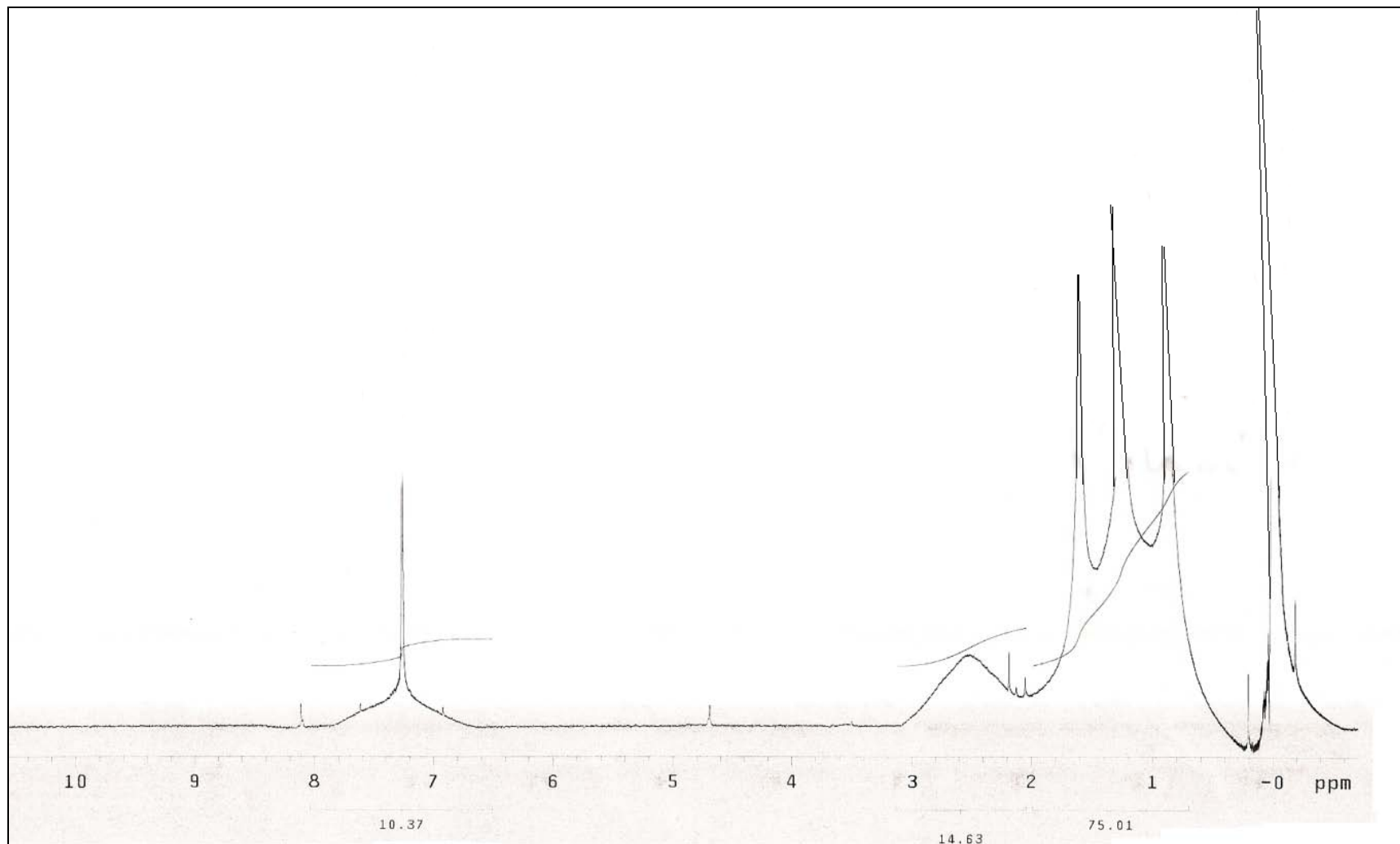


Figura 60E. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 04-166.

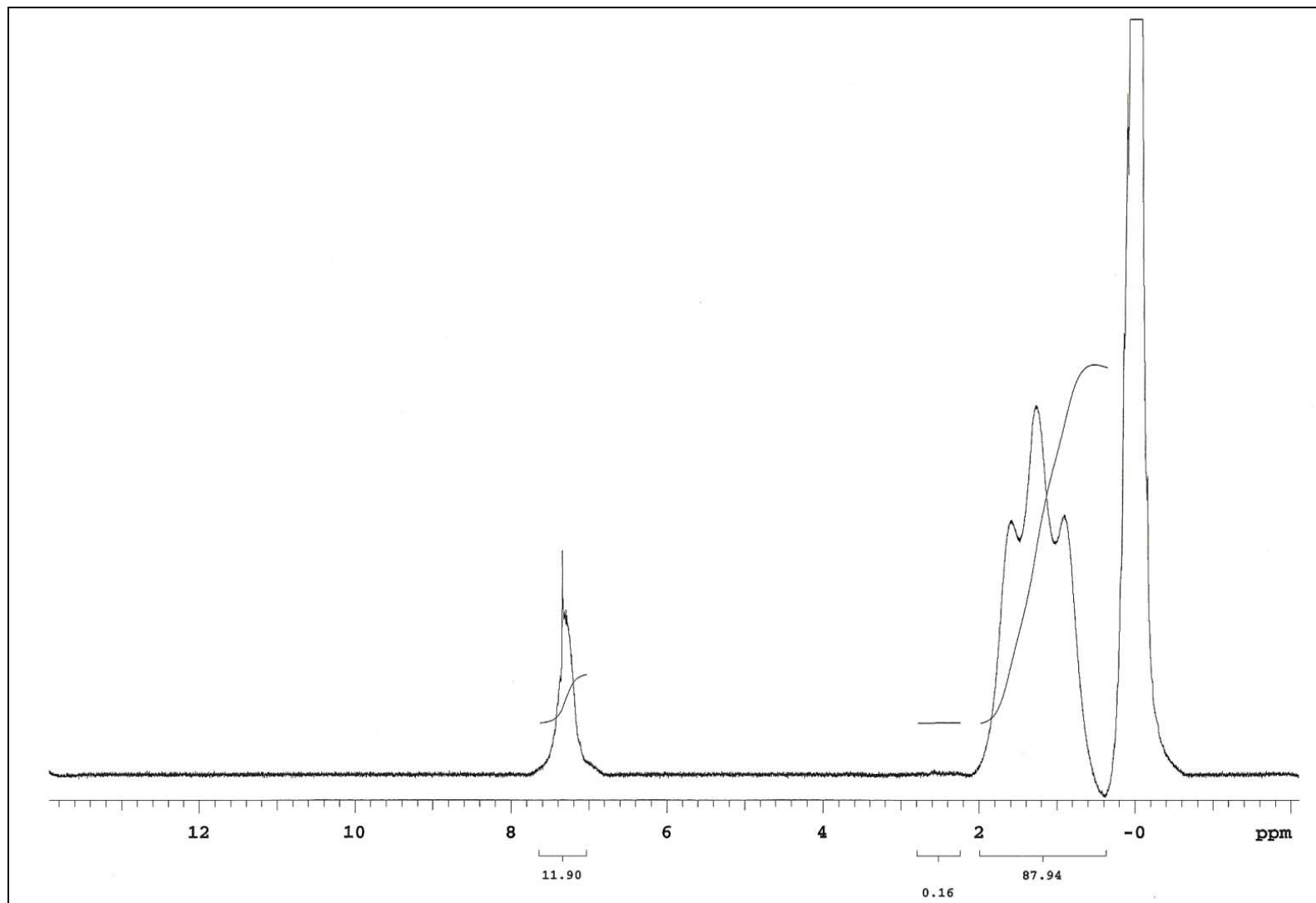


Figura 61E. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 06-021.

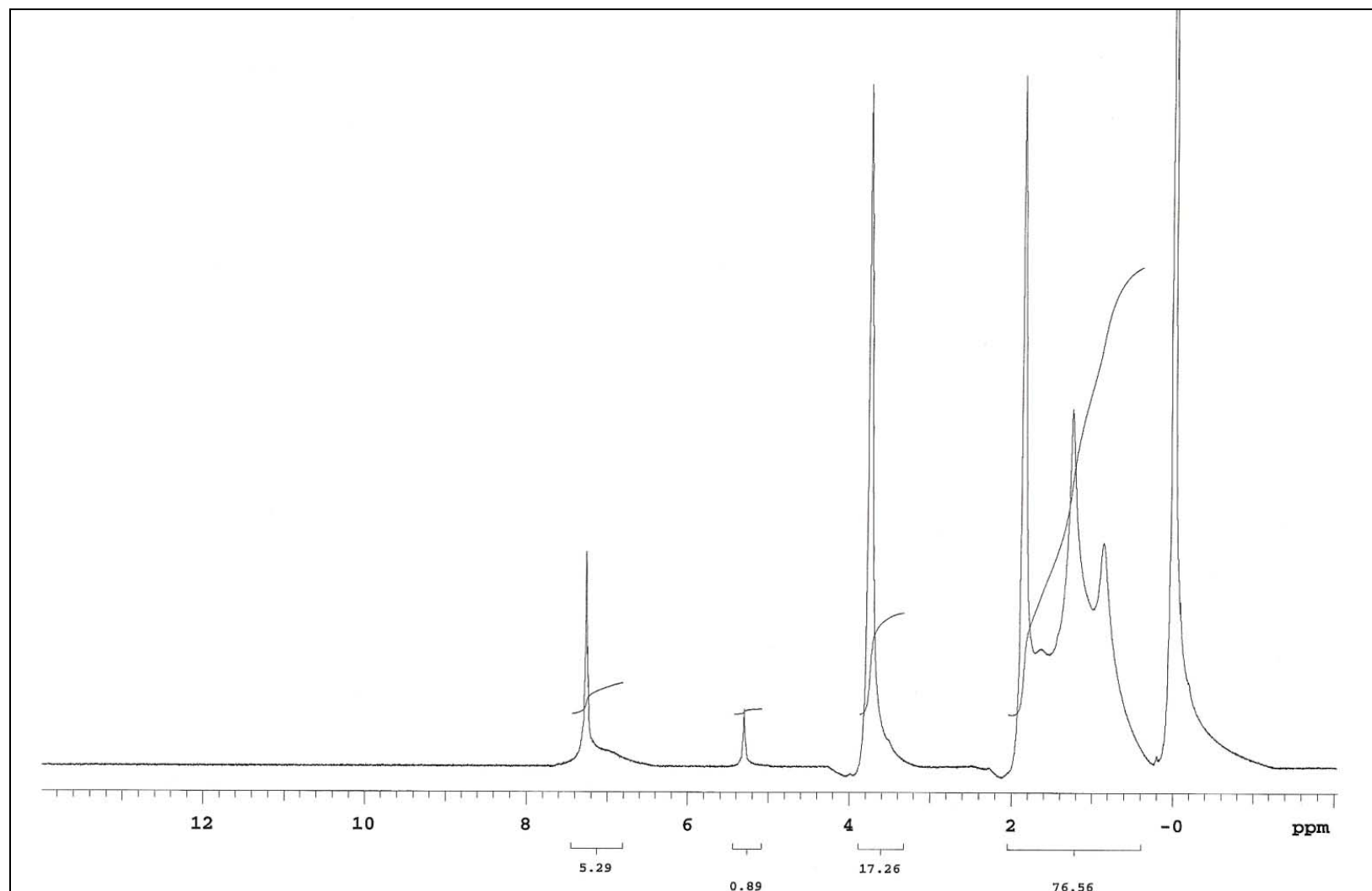


Figura 62E. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 06-022.

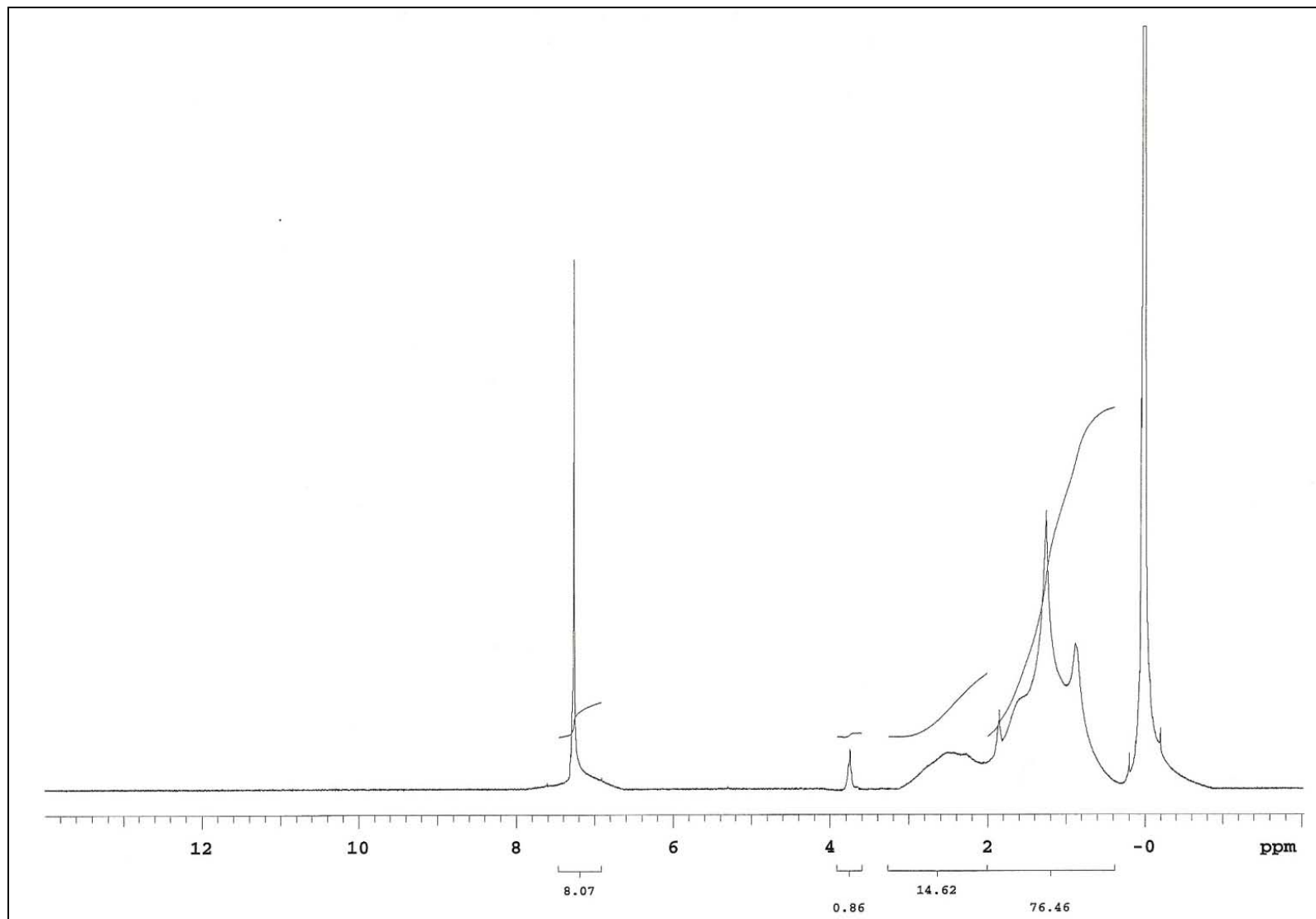


Figura 63E. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 06-023.



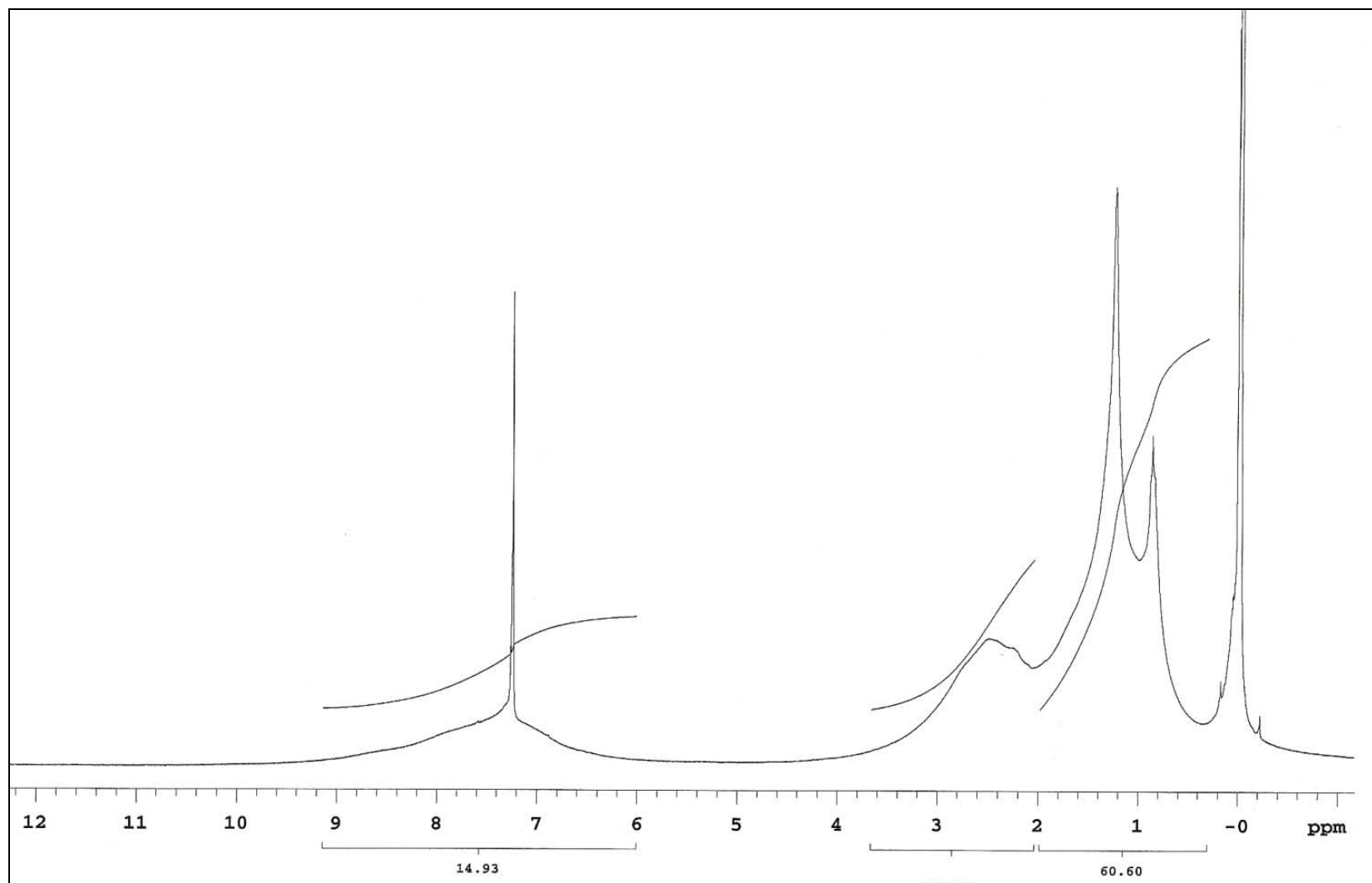


Figura 64E. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 06-024.

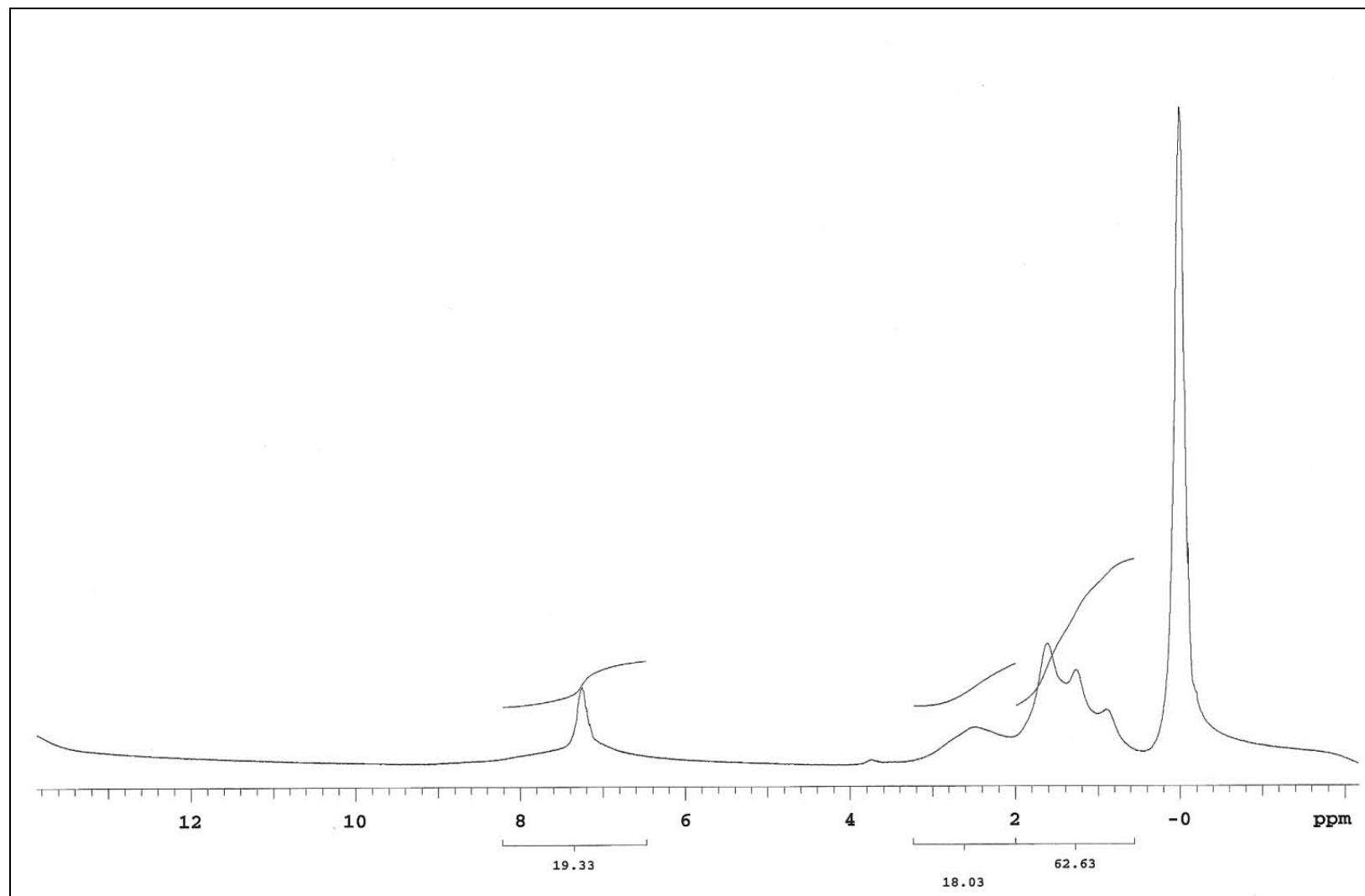


Figura 65E. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 06-026.

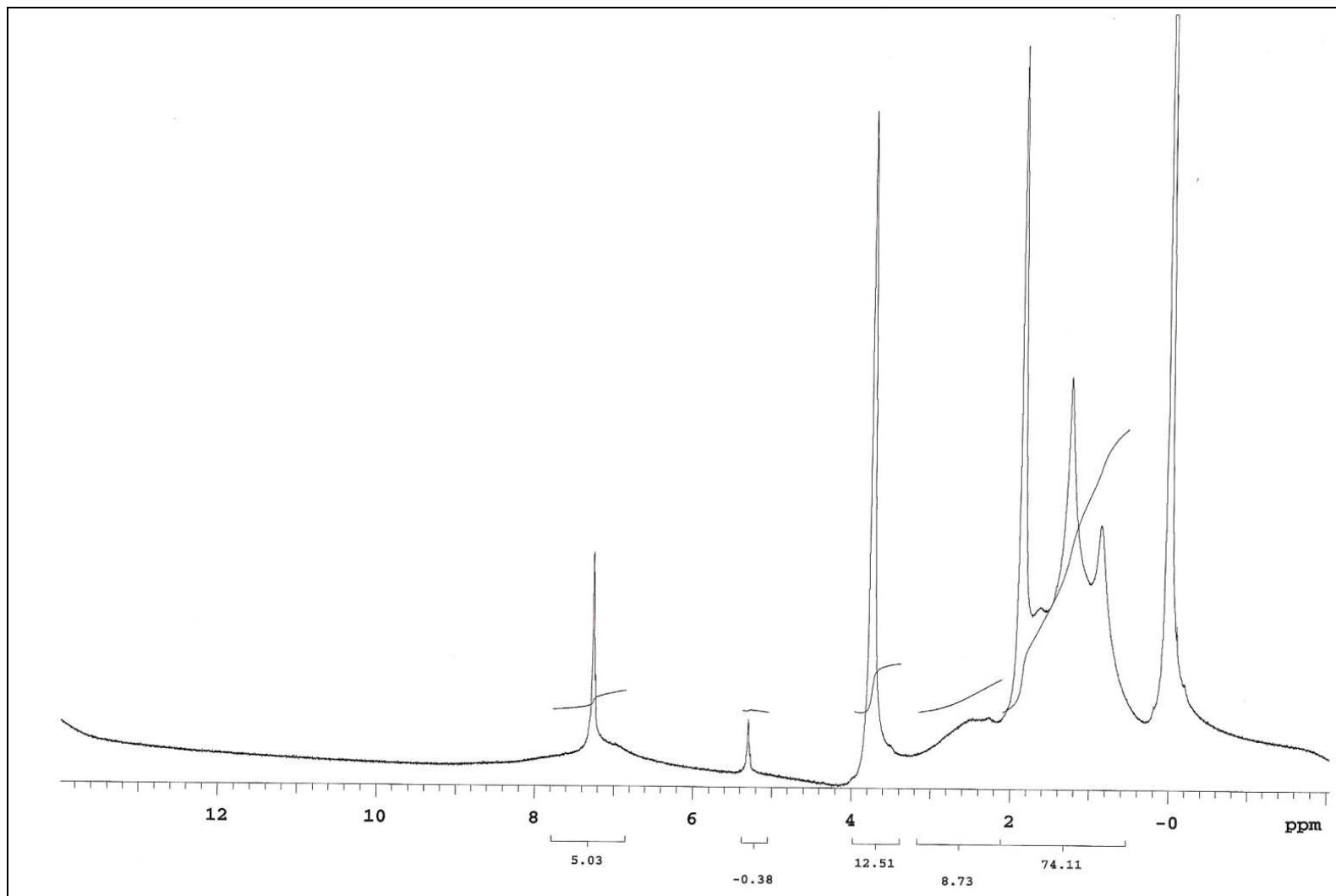


Figura 66E. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 06-027.

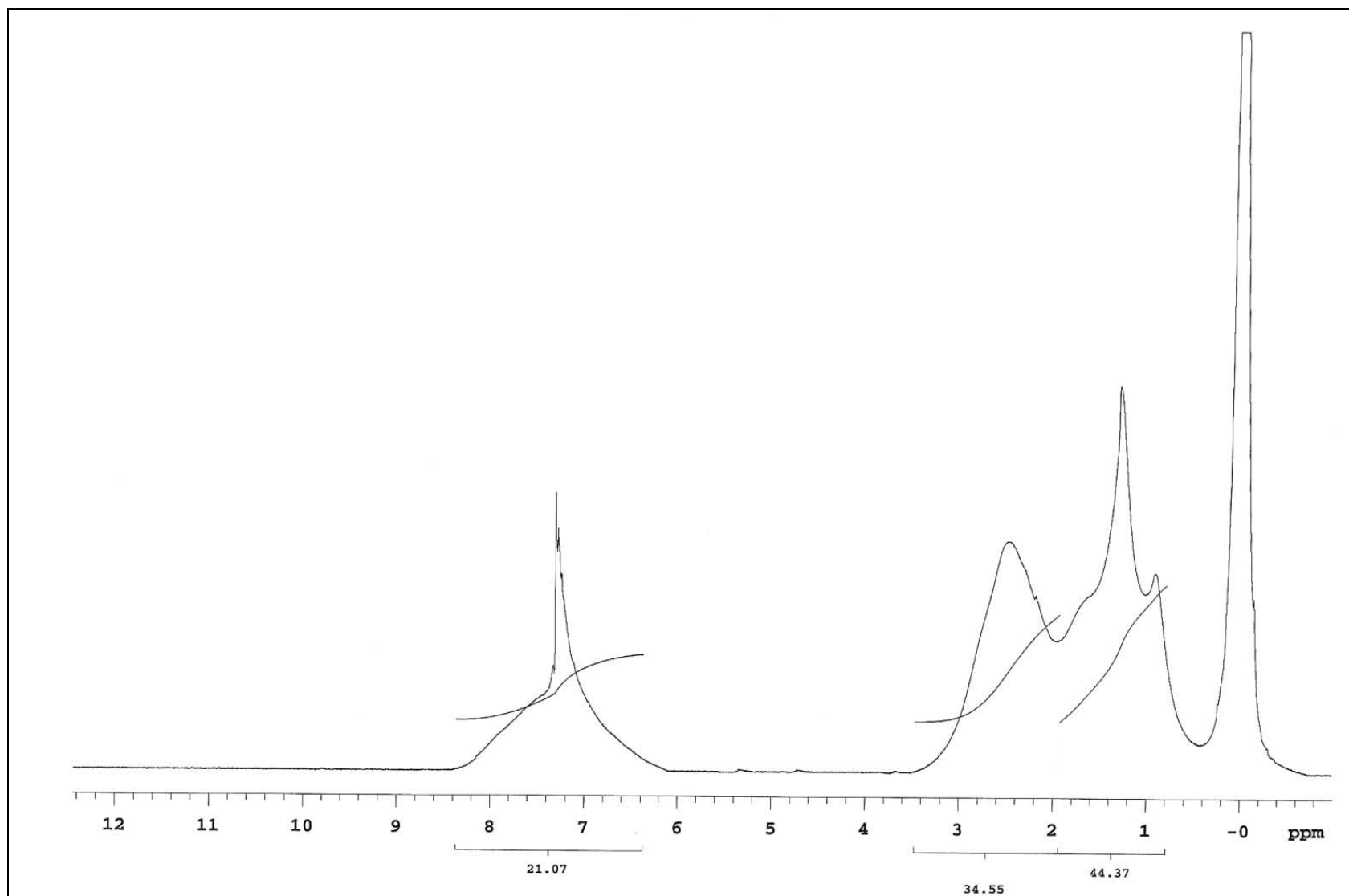


Figura 67E. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 06-028.

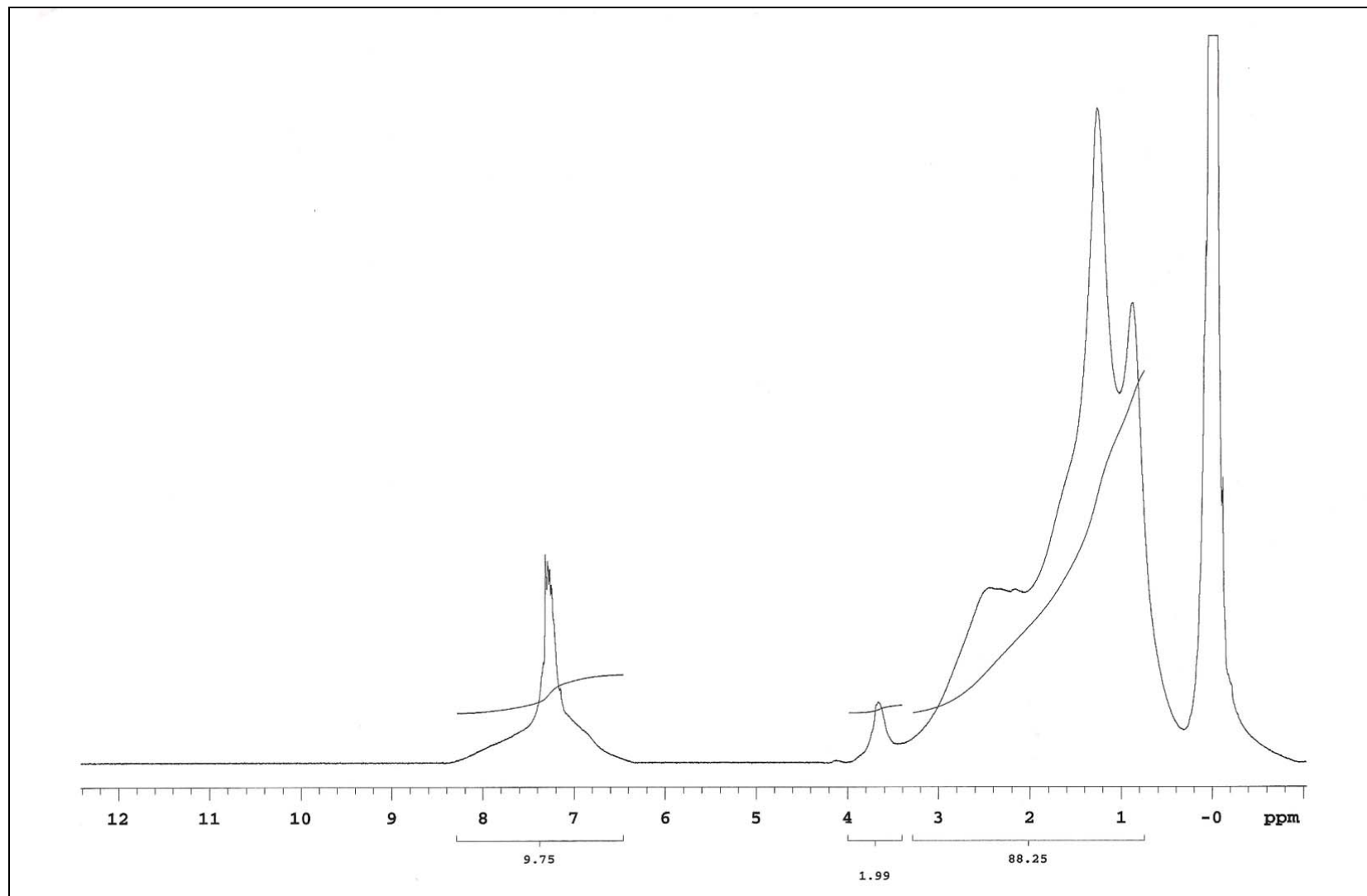


Figura 68E. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 06-029.

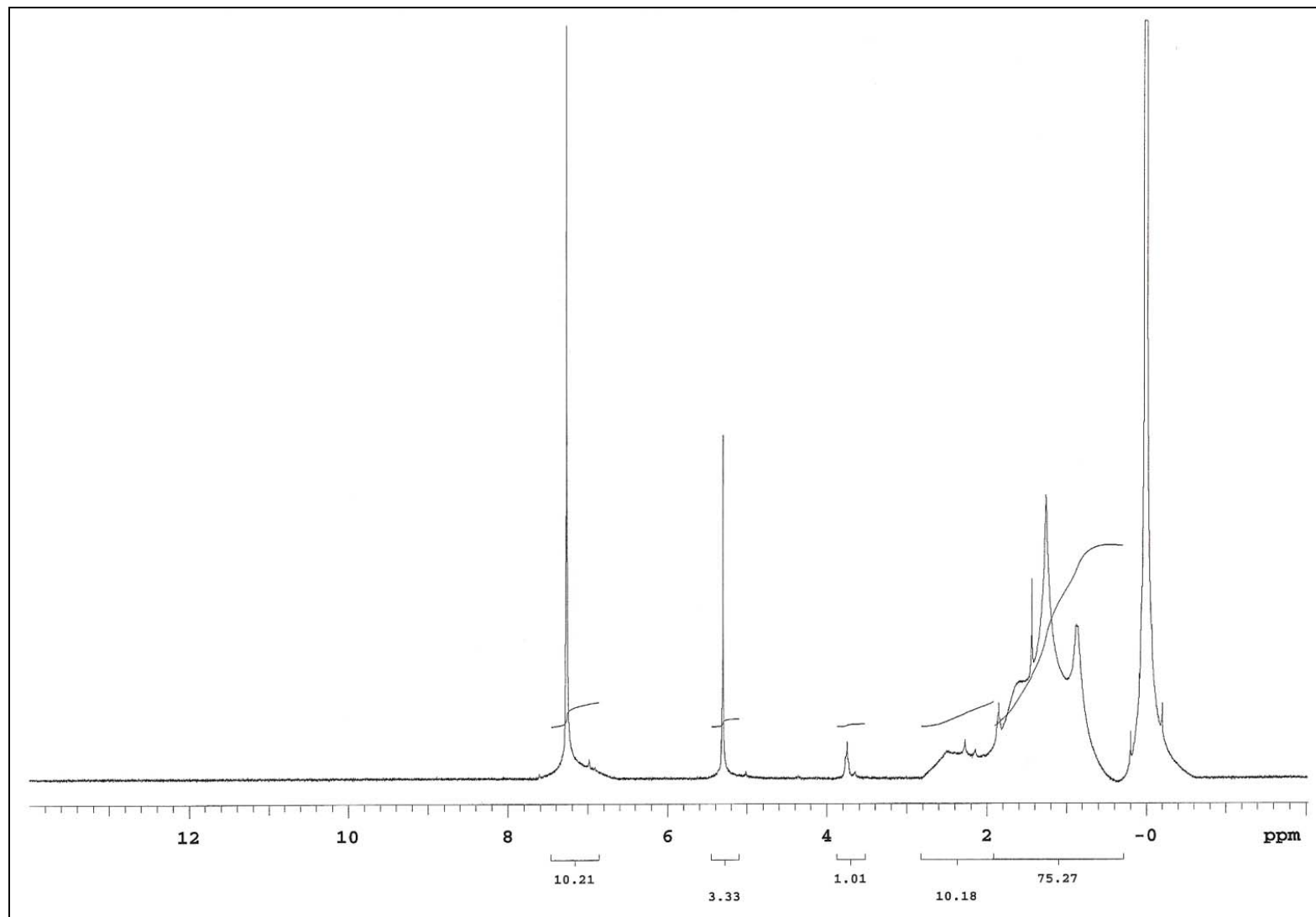


Figura 69E. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 06-030.

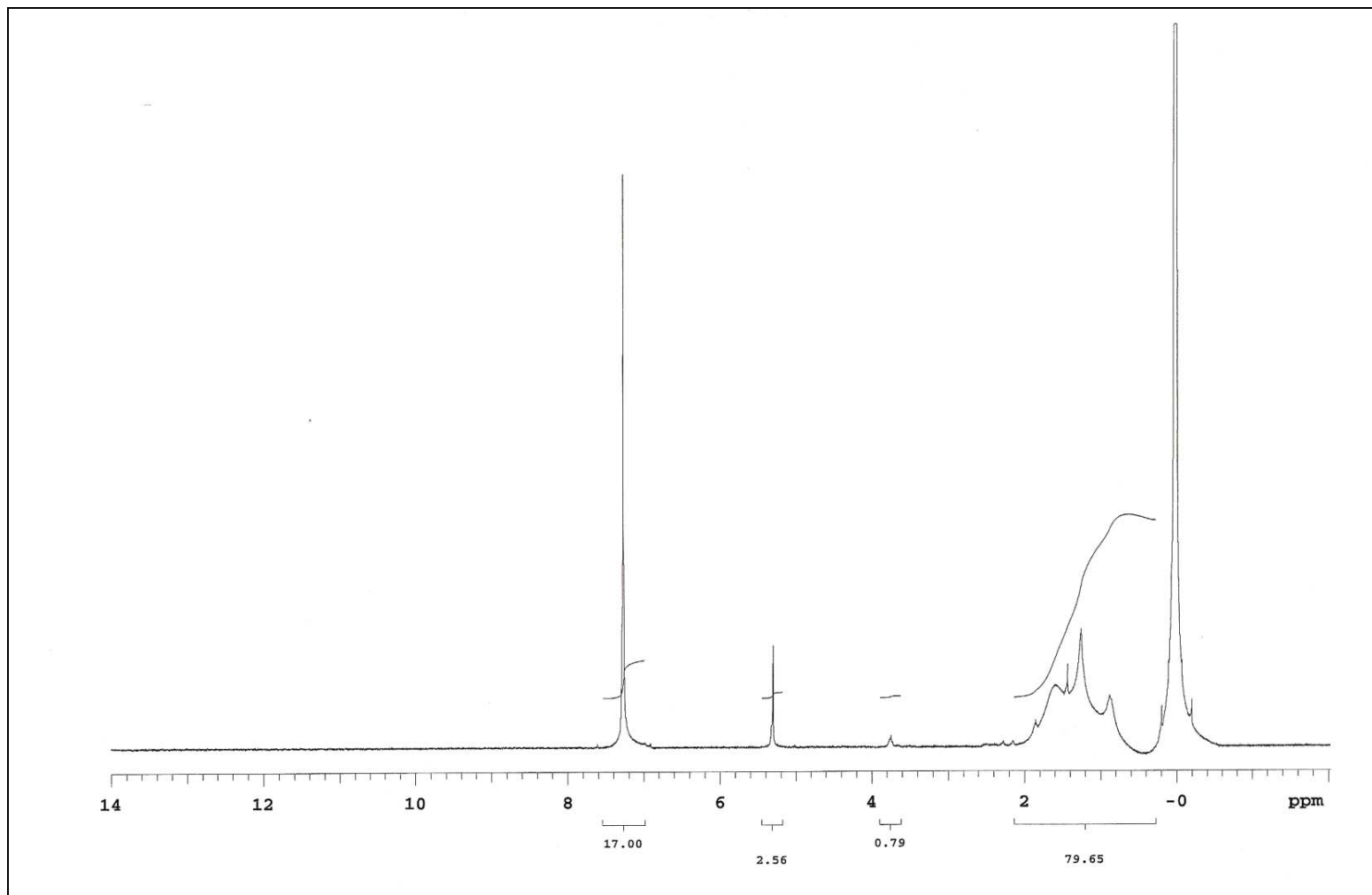


Figura 70E. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 06-031.

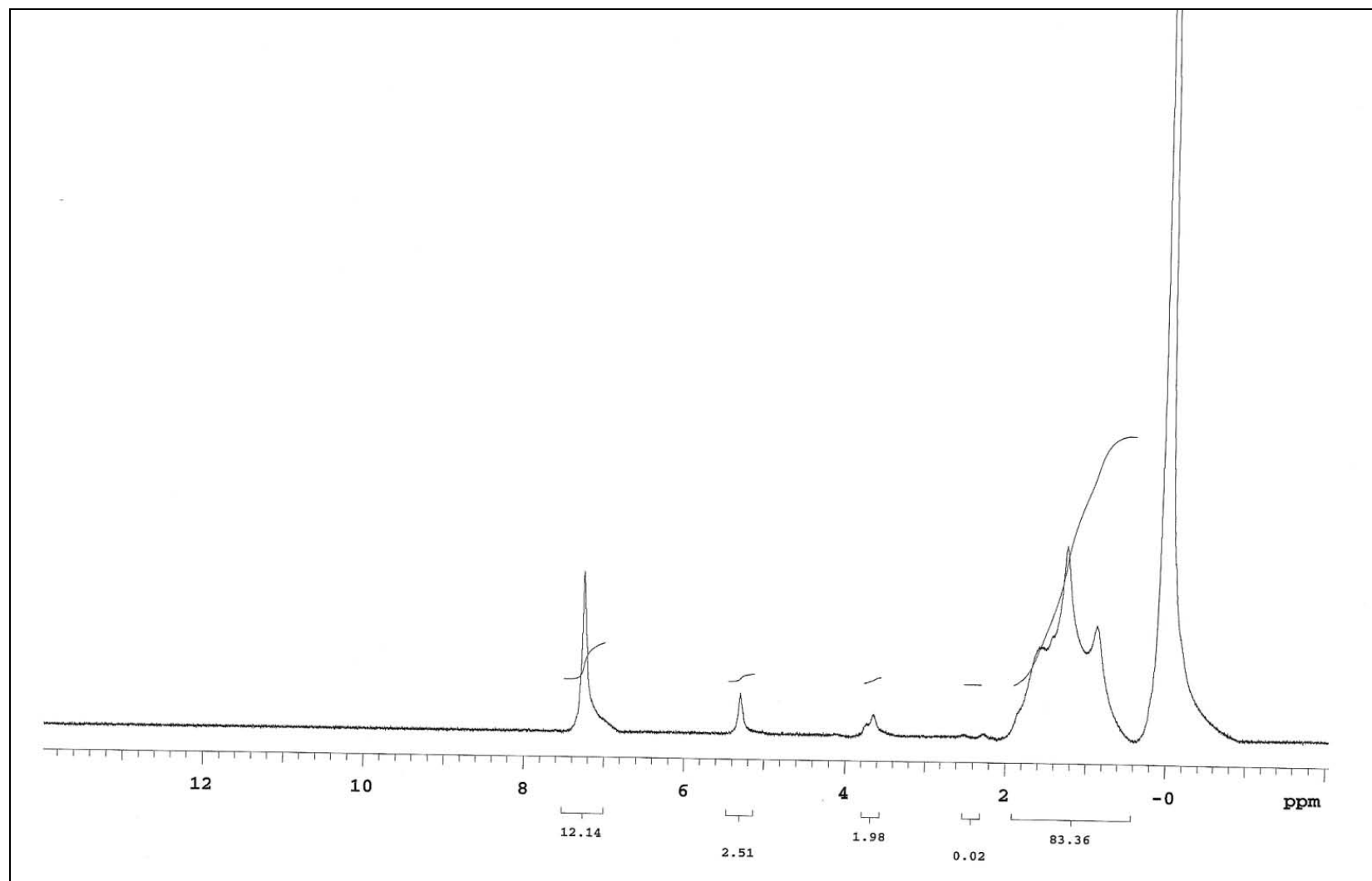


Figura 71E. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 06-032.



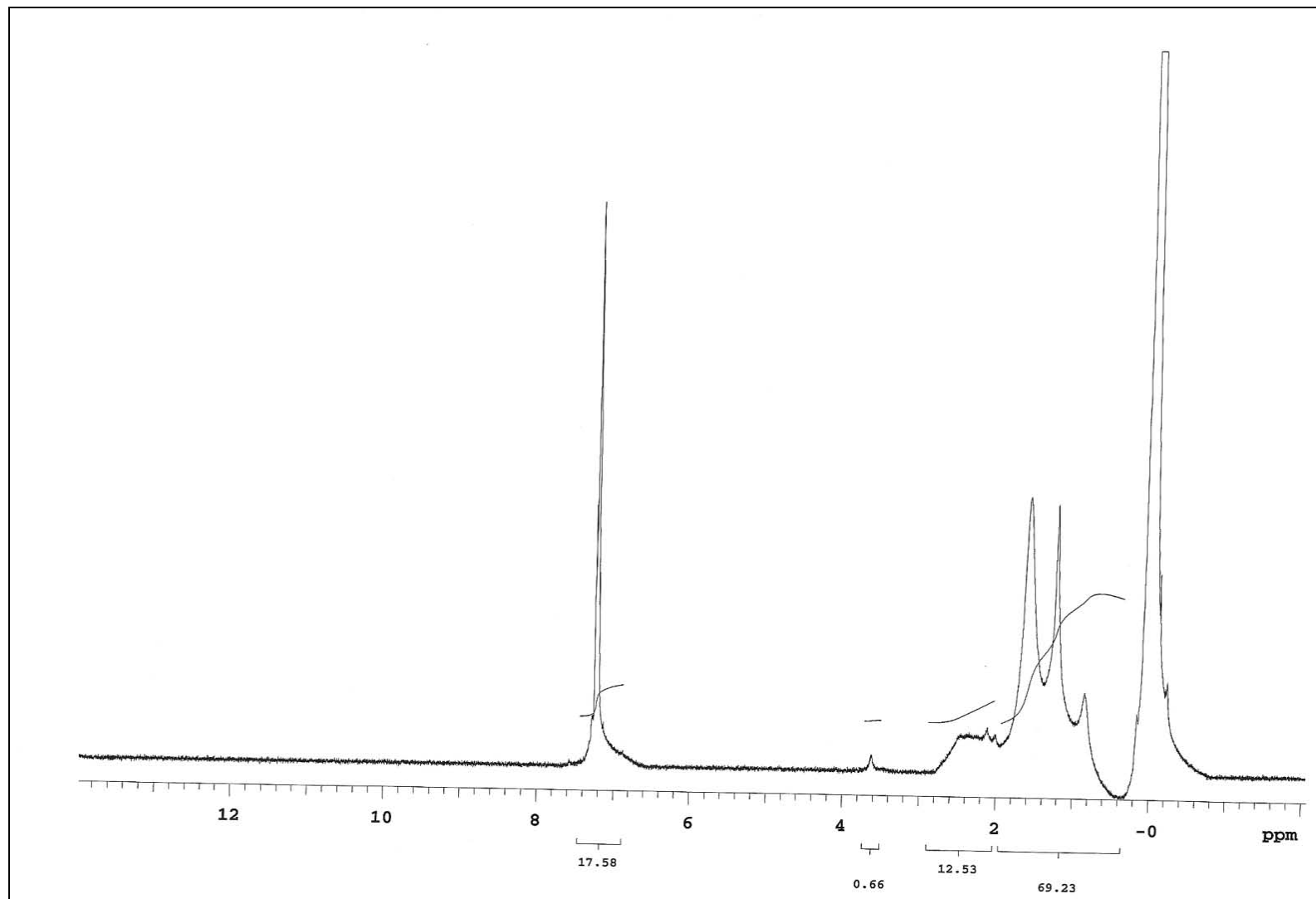


Figura 72E. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração asfáltica para a amostra 06-036.

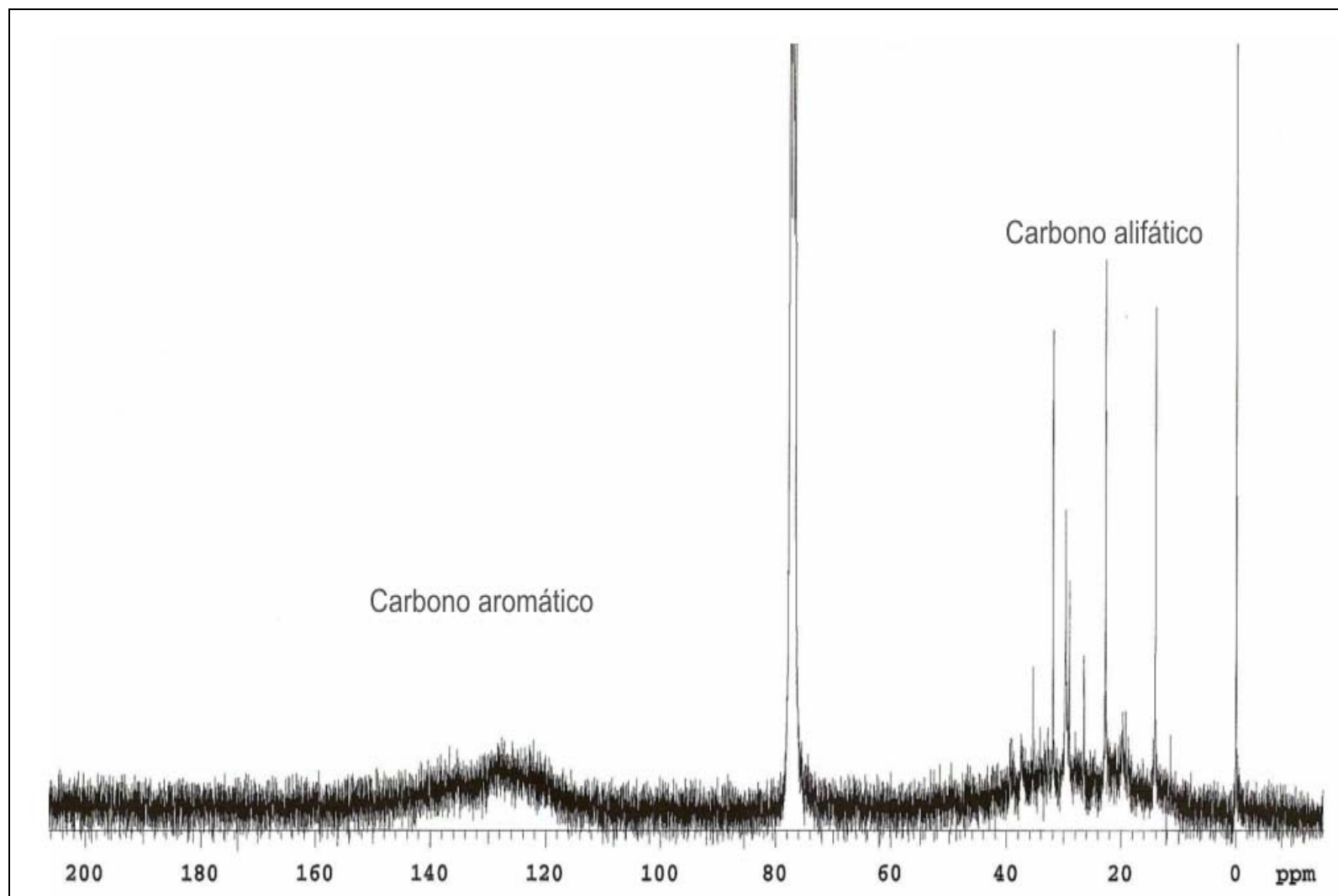


Figura 73E. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da fração asfáltica para a amostra 04-049.

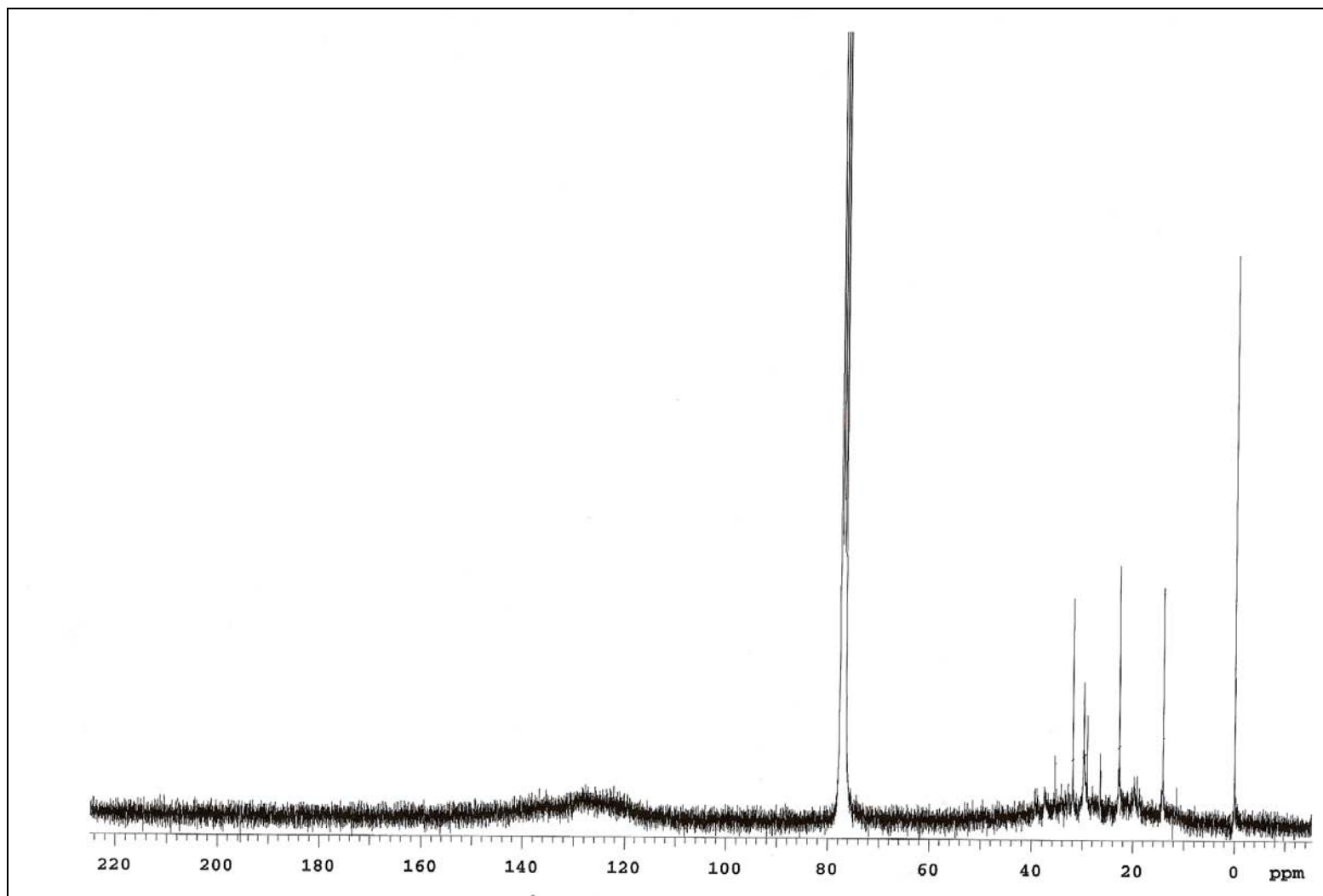


Figura 74E. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da fração asfáltica para a amostra 04-055.

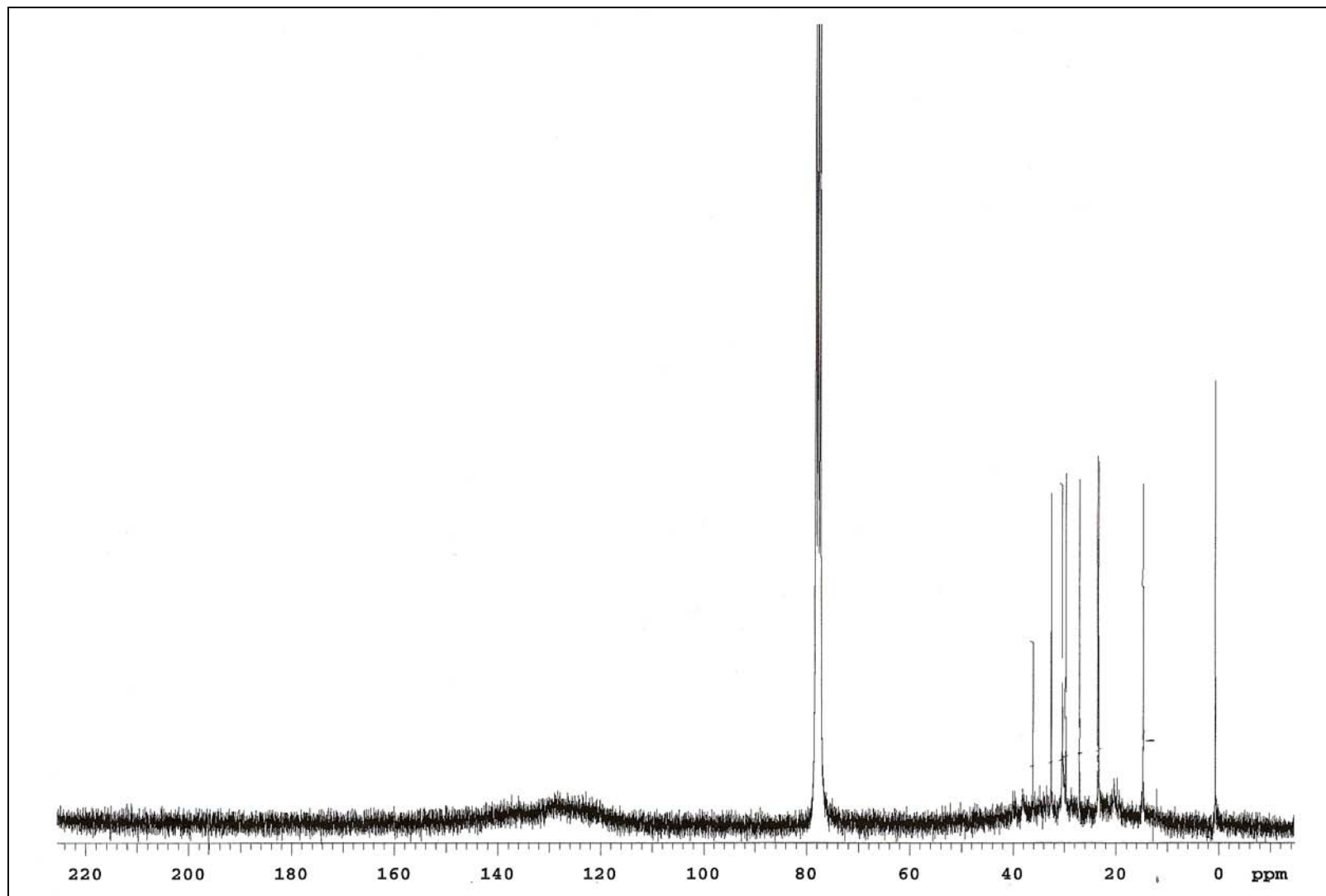


Figura 75E. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da fração asfáltica para a amostra 04-165.

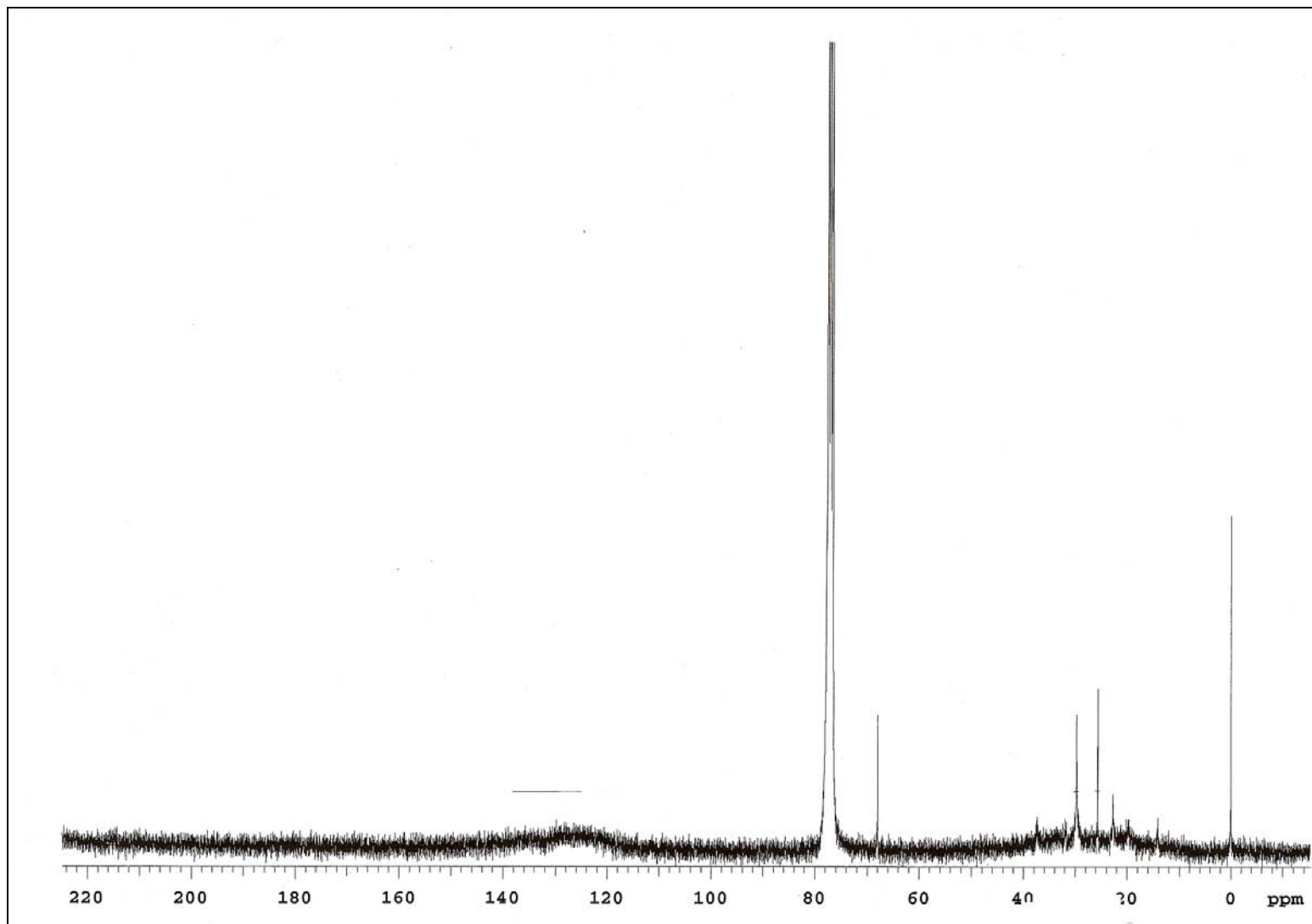


Figura 76E. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da fração asfáltica para a amostra 04-166.

## **9. ANEXOS PARTE F: ESPECTROS DE IV**

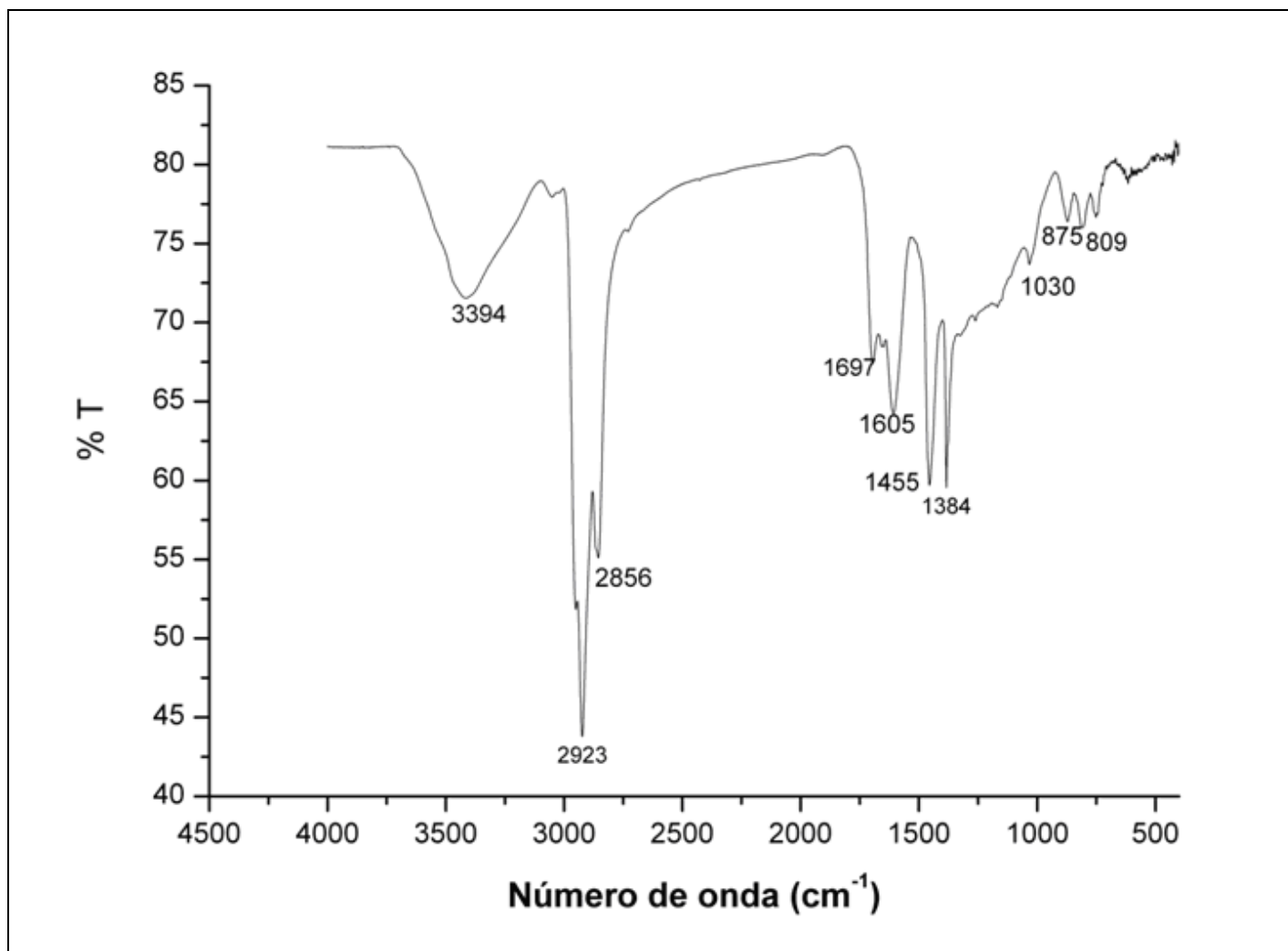


Figura 77F. Espectro de IV da fração asfáltica para a amostra 04-049 em pastilha de KBr.

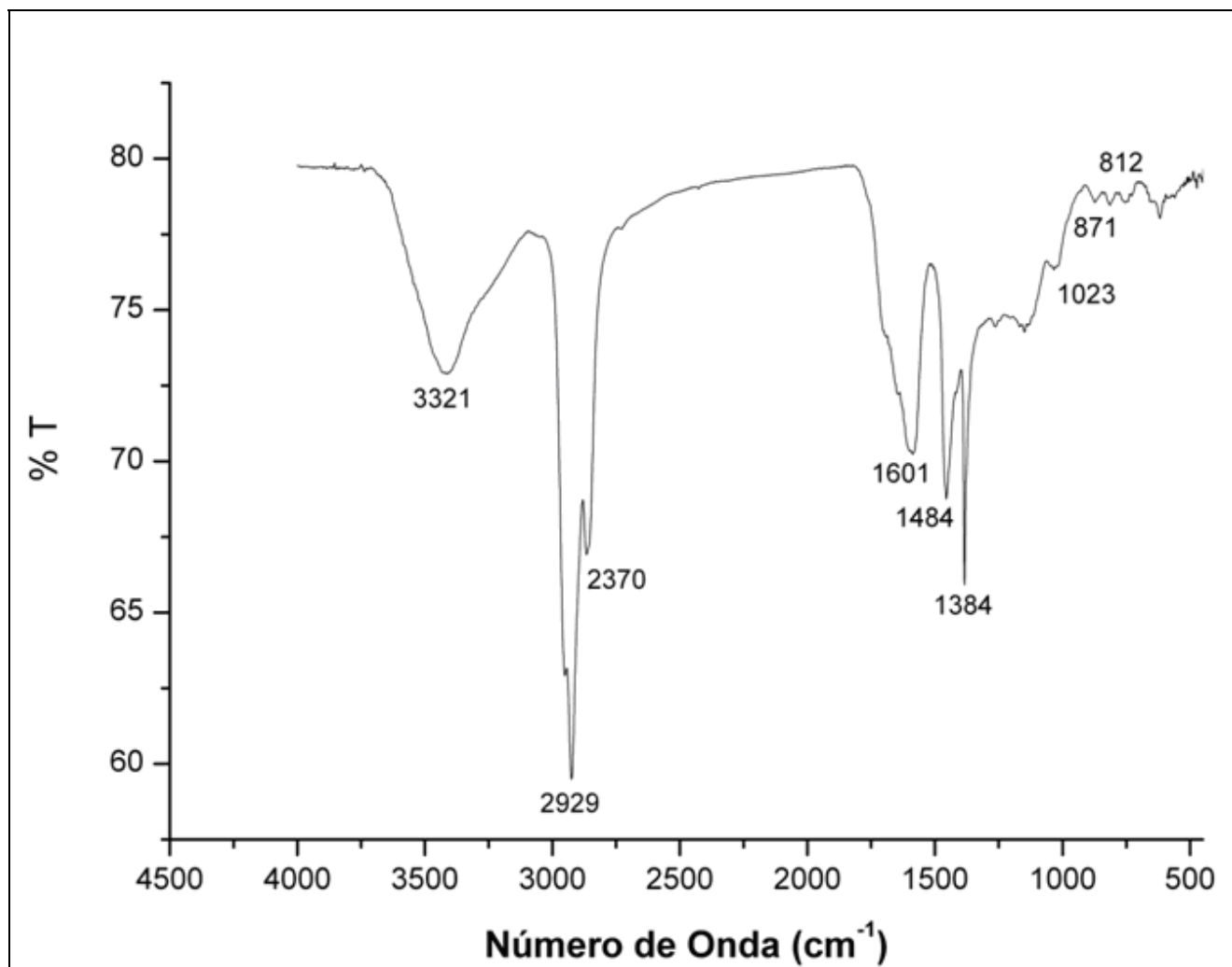


Figura 78F. Espectro de IV da fração asfáltica para a amostra 04-055 em pastilha de KBr.



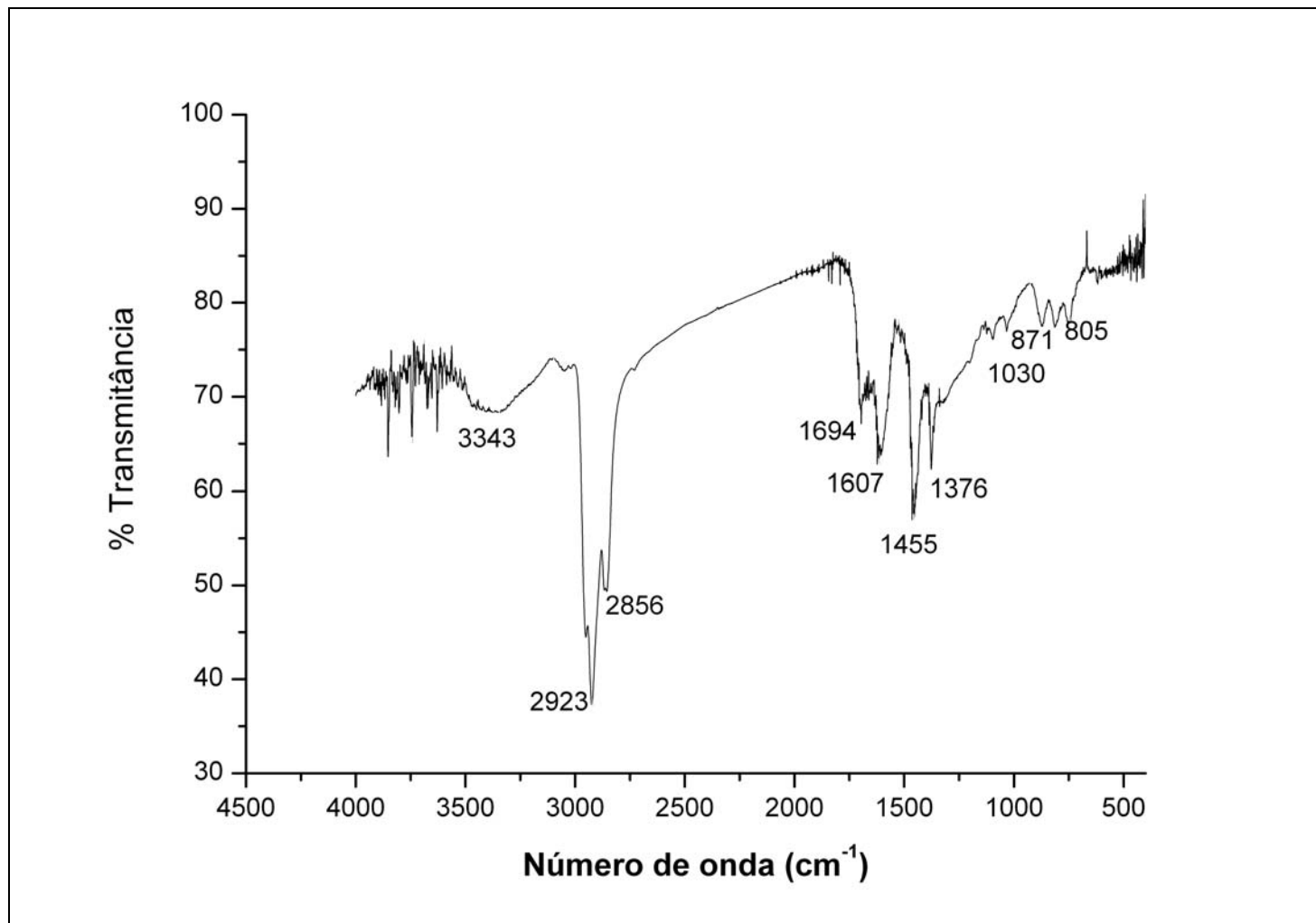


Figura 79F. Espectro de IV da fração asfáltica para a amostra 04-165 em pastilha de KBr.

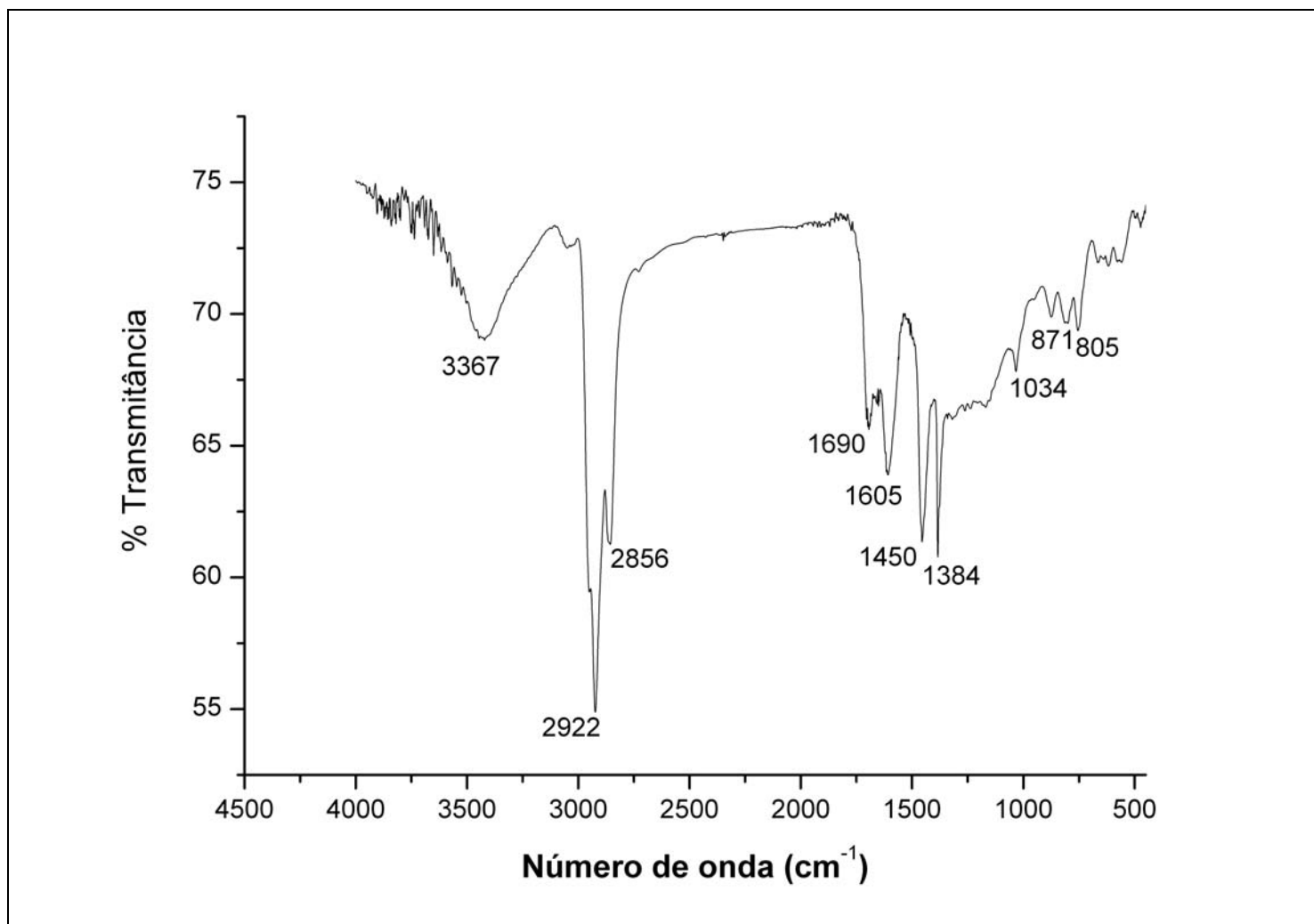


Figura 80F. Espectro de IV da fração asfáltica para a amostra 04-166 em pastilha de KBr.

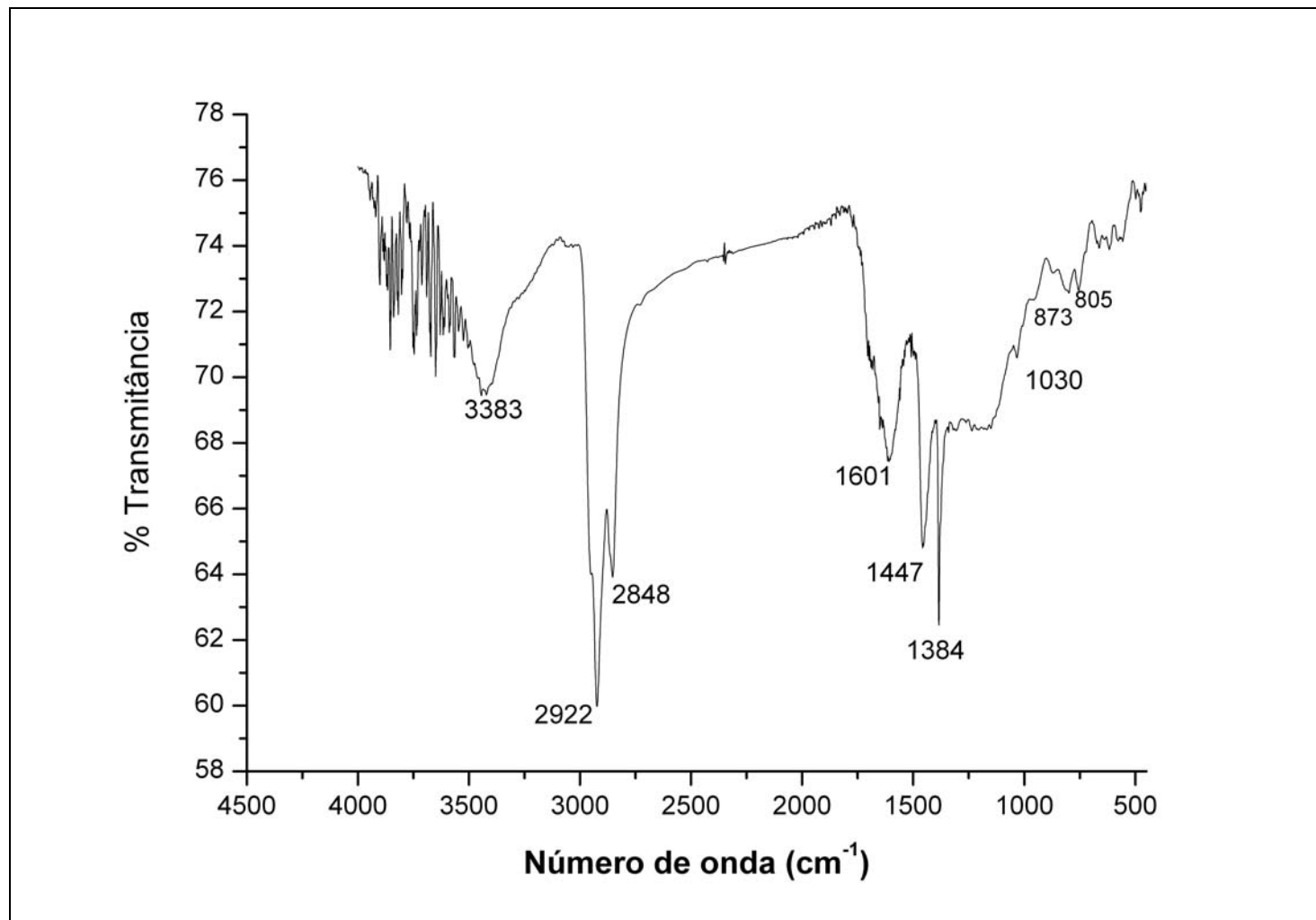


Figura 81F. Espectro de IV da fração asfáltica para a amostra 06-021 em pastilha de KBr.

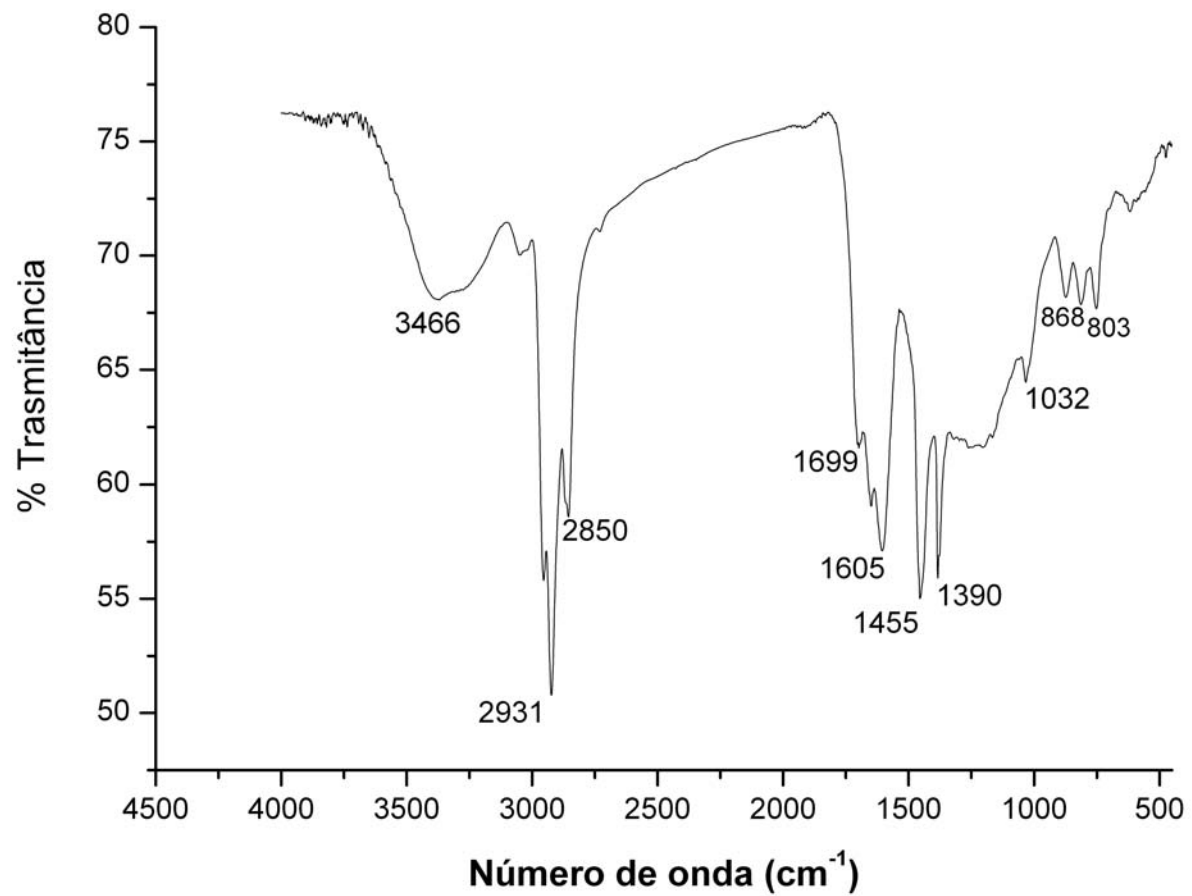


Figura 82F. Espectro de IV da fração asfáltica para a amostra 06-028 em pastilha de KBr.

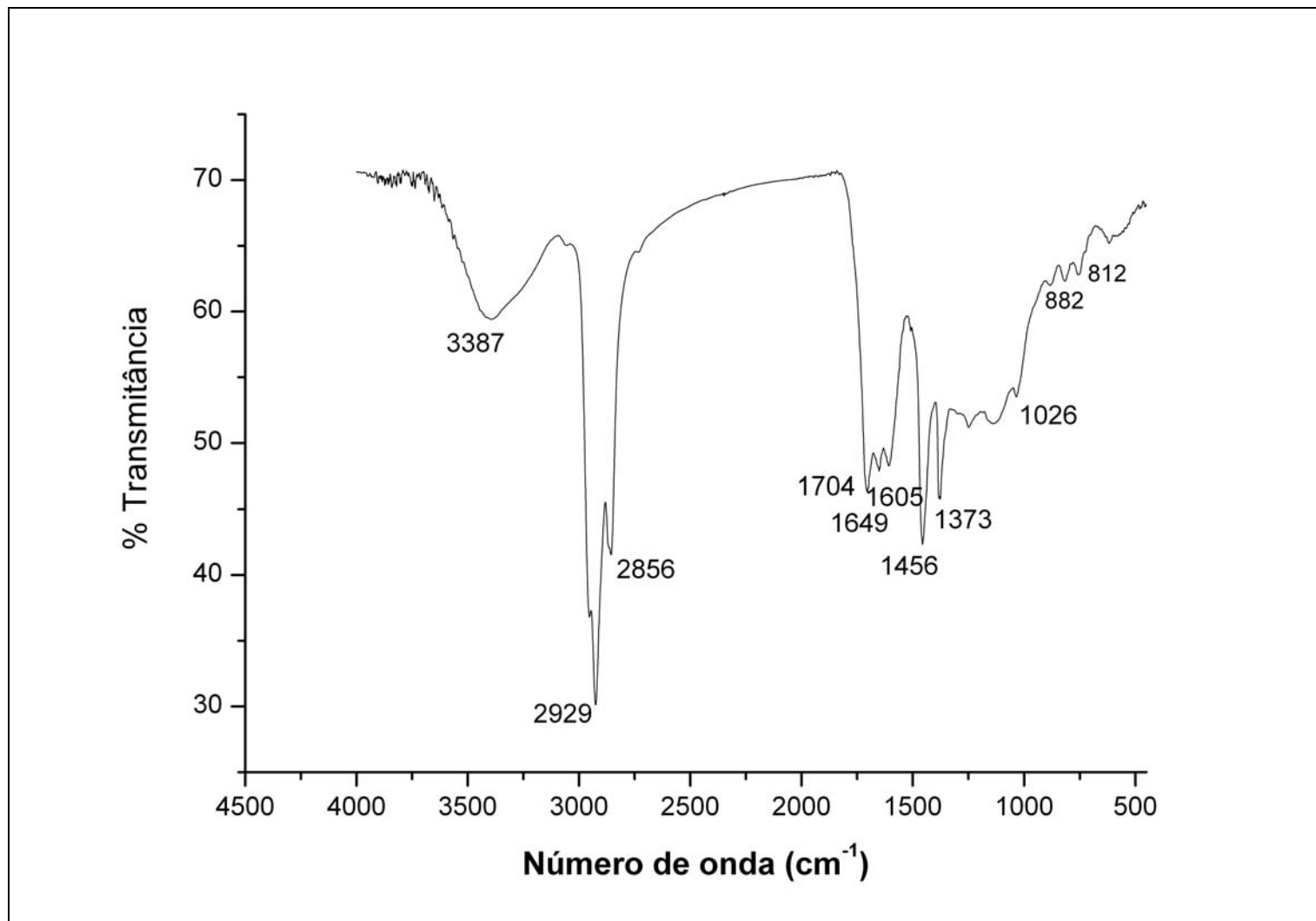


Figura 83F. Espectro de IV da fração asfáltica para a amostra 06-029 em pastilha de KBr.

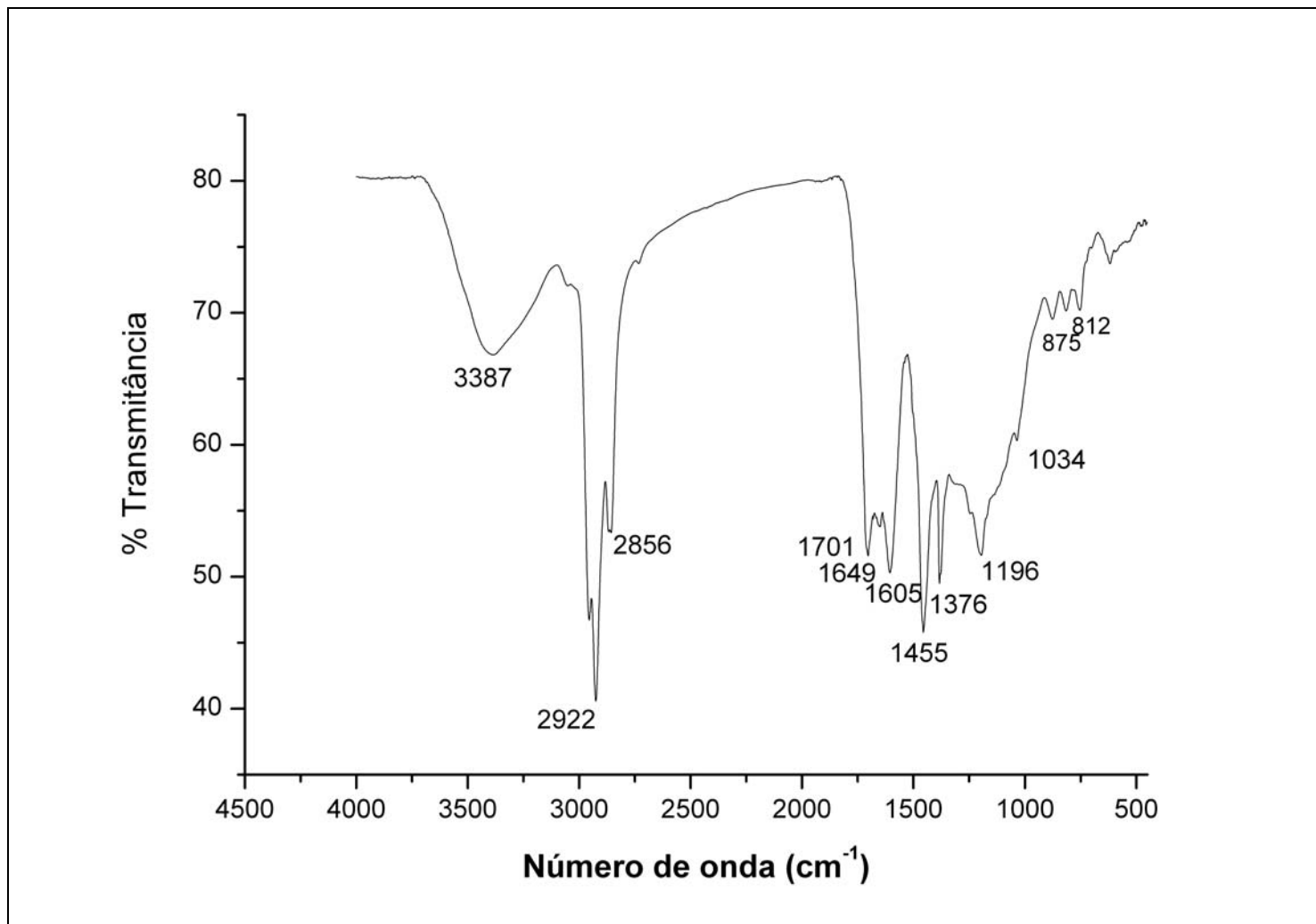


Figura 84F. Espectro de IV da fração asfáltica para a amostra 06-036 em pastilha de KBr.