

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**



**AVALIAÇÃO DA MATURAÇÃO DE ROCHAS SEDIMENTARES POR  
ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN EM FITOCLASTOS**

**Jaques Soares Schmidt**

**Dissertação de Mestrado**  
Porto Alegre, Janeiro de 2017



**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**AVALIAÇÃO DA MATURAÇÃO DE ROCHAS SEDIMENTARES POR  
ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN EM FITOCLASTOS**

**Jaques Soares Schmidt**

Dissertação realizada sob orientação da Prof. Dra. Ruth Hinrichs, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Janeiro de 2017

### CIP - Catalogação na Publicação

Schmidt, Jaques Soares

Avaliação da maturação de rochas sedimentares por espectroscopia micro-Raman em fitoclastos / Jaques Soares Schmidt. -- 2017.  
107 f.

Orientador: Ruth Hinrichs.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

1. Querogênio. 2. Geopolímeros húmicos e sapropélicos. 3. Paleotemperatura. 4. Rochas geradoras. 5. Hidrocarbonetos. I. Hinrichs, Ruth, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**Jaques Soares Schmidt**

**AVALIAÇÃO DA MATURAÇÃO DE ROCHAS SEDIMENTARES POR  
ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN EM FITOCLASTOS**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais, concedido pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Instituto de Química.

**Área de Concentração:** Materiais Estruturais, de Revestimento e Geológicos

**Defendida em 21 novembro de 2016**

**Banca examinadora**



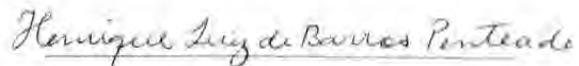
Prof. Dr. Marcos José Leite Santos

PPGCiMat - UFRGS



Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

PPGCiMat - UFRGS



Dr. Henrique Luiz de Barros Penteado

Externo - PETROBRAS

Dedico esta dissertação à minha esposa Amanda,  
pela compreensão e apoio.

## **AGRADECIMENTOS**

- À minha família.
- À professora Ruth Hinrichs pela orientação e pela inexorável dedicação.
- A Carla Viviane Araujo pelo apoio irrestrito para o sucesso desse projeto.
- Ao professor Marcos Antônio Zen Vasconcellos pela assistência na manutenção e calibração da microsonda Raman.
- A Nils Keno Lünsdorf pelas construtivas discussões acerca do artigo.
- A PETROBRAS, que por meio do programa de pós-graduação do Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello permitiu minha licença integral por nove meses para cursar as disciplinas do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais na UFRGS e pela liberação para executar esse projeto.
- A Alexandre Jonas Sant'Anna e Eraldo Felix da Silva pela preparação das amostras.
- A Eugenio Vaz dos Santos Neto e Fernando Pellon de Miranda pelas cartas de recomendação.
- A Christiano Ng, Renata Brenand Alvarenga das Chagas, Taíssa Rêgo Menezes e aos colegas do CENPES que me incentivaram a concluir esse projeto.

*Somos nuestra memoria, somos ese  
quimérico museo de formas inconstantes,  
ese montón de espejos rotos.*

---

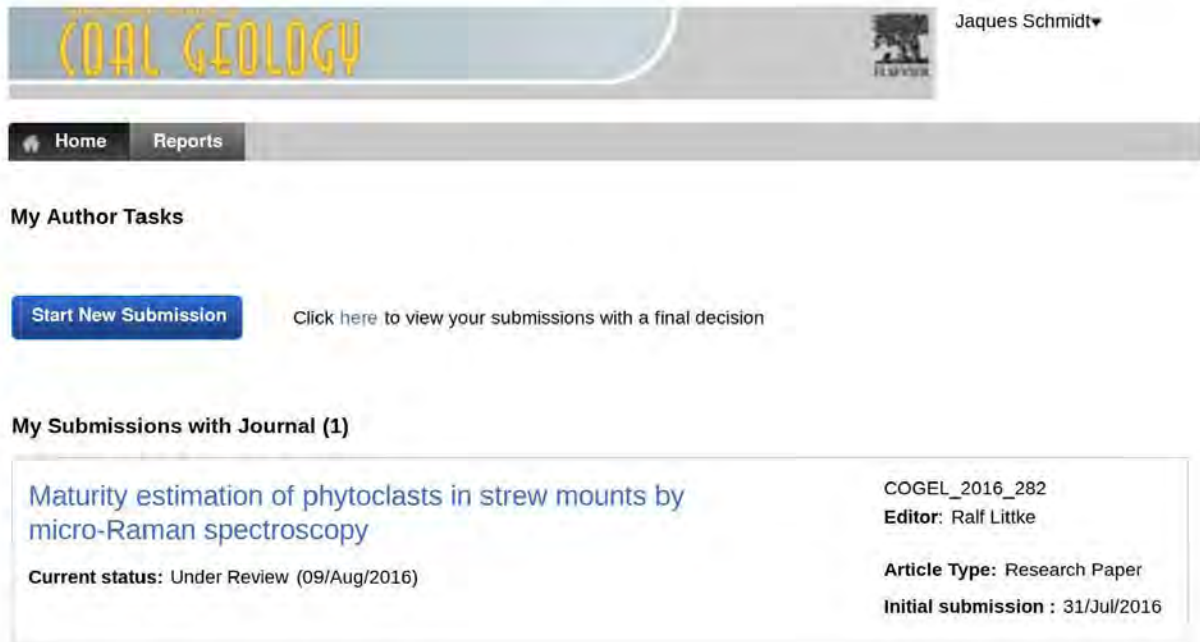
Jorge Luis Borges

Cambridge - *Elogio de la sombra* (1969)



## LISTA DE TRABALHOS GERADOS

- Artigo intitulado *Maturity estimation of phytoclasts in strew mounts by micro-Raman spectroscopy* submetido ao periódico *International Coal Geology* em 31 de Julho de 2016, cujos autores são Jaques Soares Schmidt, Ruth Hinrichs e Carla Viviane Araujo.



The screenshot shows the user interface of the journal's submission system. At the top, the journal title "COAL GEOLOGY" is displayed in a stylized font, alongside the Elsevier logo and the user's name "Jaques Schmidt". Below this is a navigation bar with "Home" and "Reports" buttons. The main content area is titled "My Author Tasks" and features a blue "Start New Submission" button and a link to view submissions with a final decision. Underneath, the "My Submissions with Journal (1)" section lists a single submission: "Maturity estimation of phytoclasts in strew mounts by micro-Raman spectroscopy", which is currently "Under Review" as of 09/Aug/2016. Additional details for this submission include the ID "COGEL\_2016\_282", the editor "Ralf Littke", the article type "Research Paper", and the initial submission date "31/Jul/2016".

COAL GEOLOGY

Jaques Schmidt

Home Reports

My Author Tasks

Start New Submission Click here to view your submissions with a final decision

My Submissions with Journal (1)

Maturity estimation of phytoclasts in strew mounts by micro-Raman spectroscopy	COGEL_2016_282
Current status: Under Review (09/Aug/2016)	Editor: Ralf Littke
	Article Type: Research Paper
	Initial submission : 31/Jul/2016

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Revisão bibliográfica</b>	<b>4</b>
2.1	Geração e acumulação de petróleo	4
2.2	Querogênio	6
2.2.1	Categorias de fitoclastos	9
2.2.2	Origem dos fitoclastos	10
2.2.2.1	Processos pré-deposicionais	10
2.3	Maturação térmica	11
2.3.1	Avaliação da maturação por refletância da vitrinita	12
2.3.2	Avaliação da maturação por refletância do betume sólido	16
2.4	Espectroscopia Raman	16
2.5	Espectroscopia micro-Raman de material carbonáceo	18
2.5.1	Efeito do polimento nos espectros de material carbonáceo	20
2.6	Espectroscopia micro-Raman de querogênio	22
2.6.1	Ajuste de funções de pico aos espectros Raman	23
2.6.2	Modelos de ajuste	25
2.6.3	Avaliação da maturação por espectroscopia Raman	31
2.6.3.1	Espectros Raman obtidos em seções polidas de querogênio	31
2.6.3.2	Espectros Raman obtidos em querogênio não polido	34
<b>3</b>	<b>Materiais e métodos</b>	<b>36</b>
3.1	Preparação das amostras	36
3.2	Caracterização das amostras	38
3.3	Espectrômetro micro-Raman	38
3.4	Rejeição do espalhamento Rayleigh	40
3.4.1	Filtro <i>notch</i>	40
3.4.2	Filtro <i>supernotch</i>	42
3.5	Calibração do espectrômetro micro-Raman	44
3.6	Aquisição dos espectros de fitoclastos	44
3.7	Análises estatísticas	45

<b>4</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>47</b>
4.1	Refletância da vitrinita e análise de palinofácies	47
4.2	Espectros de fitoclastos	48
4.3	Parametrização dos espectros	48
4.3.1	Procedimento de ajuste com linha de base linear	48
4.3.2	Procedimento de ajuste com linha de base cúbica	49
4.4	Parâmetros espectrais: categorias e <i>outliers</i>	51
4.4.1	Comparação dos parâmetros espectrais com a literatura	57
4.5	Avaliação da maturação	58
4.5.1	Seleção de parâmetros por análise de componentes principais	59
4.5.2	Regressão polinomial com os parâmetros selecionados por PCA	61
4.5.2.1	Validação cruzada externa	62
4.5.3	Regressão multilinear com os parâmetros selecionados por PCA	64
4.5.3.1	Validação cruzada externa	66
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>68</b>
	<b>Referências bibliográficas</b>	<b>78</b>
	<b>Apêndice A - Script usado para automatizar o ajuste de funções analíticas</b>	<b>79</b>
	<b>Apêndice B - Exemplos de ajustes de funções analíticas</b>	<b>80</b>
	<b>Apêndice C - Tabelas com as médias dos parâmetros espectrais</b>	<b>83</b>
	<b>Apêndice D - Validação interna das regressões multilineares</b>	<b>86</b>
	<b>Anexo A - Especificação técnica dos filtros de rejeição do espalhamento Rayleigh</b>	<b>89</b>

## LISTA DE FIGURAS

1	Principais associações de matéria orgânica durante os períodos geológicos . . .	5
2	Geometria do sistema petrolífero . . . . .	6
3	Diagrama da evolução química do querogênio . . . . .	7
4	Modelo computacional da taxa subsidência da bacia sedimentar . . . . .	8
5	Fotomicrografias representativas das categorias de fitoclastos . . . . .	9
6	Evolução da coloração de palinormorfos . . . . .	12
7	Zonas de geração e destruição do petróleo . . . . .	13
8	Fotomicrografias de vitrinita e inertinita em seção polida de carvão . . . . .	14
9	Fotomicrografias de vitrinita e inertinita em seção polida de folhelho . . . . .	15
10	Esquema de níveis de energia eletrônicos e vibracionais . . . . .	17
11	Espectro do efeito Raman tipo anti-Stokes e Stokes . . . . .	17
12	Espectros Raman de material carbonáceo metamórfico . . . . .	19
13	Espectros Raman de material carbonáceo artificial . . . . .	19
14	Largura da banda G vs. $d_{002}$ e delimitação das fácies metamórficas . . . . .	20
15	Espectros Raman de grafita polida e sob mineral transparente . . . . .	21
16	Espectros Raman de material carbonáceo polido e sob mineral transparente . .	21
17	Artefatos de polimento em espectros Raman de grafita e meta-antracitos . . . .	22
18	Espectros Raman da vitrinita vs. refletância da vitrinita . . . . .	23
19	Posição da banda D de espectros da vitrinita vs. comprimento de onda do laser .	24
20	Ajuste com cinco bandas espectrais e uma linha de base linear - coque de carvão	26
21	Ajuste com dez bandas espectrais e uma linha de base linear - <i>char</i> . . . . .	27
22	Ajuste com seis bandas espectrais e uma linha de base linear - querogênio tipo III	28
23	Ajuste com funções pseudo-Voigt e uma linha de base polinomial - vitrinita . .	29
24	Ajuste com duas funções Lorentzianas e uma linha de base linear - vitrinita . .	29
25	Ajuste com cinco bandas espectrais e uma linha de base linear - vitrinita . . . .	30
26	Regressões lineares para avaliar maturação de vitrinita com laser 532 nm . . . .	31
27	Regressões biexponenciais para avaliar maturação de vitrinita com laser 633 nm	32
28	Regressões multilineares para avaliar maturação de vitrinita com laser 488 nm .	33
29	Regressão linear para avaliar maturação de vitrinita com laser 488 nm . . . . .	33
30	Tendências de maturação baseadas nas bandas Raman de querogênio isolado . .	35

31	Regressão linear para avaliar maturação de querogênio tipo III com laser 532 nm	35
32	Fotografia de lâminas de palinofácies e seções polidas . . . . .	36
33	Espectrômetro micro-Raman . . . . .	39
34	Espectro de transmitância do filtro <i>notch</i> . . . . .	40
35	Ajuste de funções senoidais para remoção do ruído de fundo . . . . .	41
36	Remoção do ruído de fundo por subtração de função senoidal . . . . .	42
37	Redução do ruído de fundo com filtros passa-baixas . . . . .	42
38	Espectros de fitoclastos obtidos com filtros <i>notch</i> e <i>supernotch</i> . . . . .	43
39	Espectros Raman de fitoclastos vs. refletância da vitrinita . . . . .	48
40	Ajuste de funções analíticas em espectro de fitoclasto - linha de base linear . . .	49
41	Ajuste de funções analíticas em espectro de fitoclasto - linha de base cúbica . .	50
42	Parâmetros espectrais (posição central) vs. refletância da vitrinita . . . . .	52
43	Parâmetros espectrais (altura) vs. refletância da vitrinita . . . . .	54
44	Parâmetros espectrais (área) vs. refletância da vitrinita . . . . .	55
45	Parâmetros espectrais (largura) vs. refletância da vitrinita . . . . .	56
46	Questão do polimento - parâmetro DH/GH de fitoclastos e de vitrinitas . . . . .	58
47	Análise de principais componentes dos parâmetros espectrais . . . . .	60
48	Validação cruzada externa para os modelos de regressão polinomial . . . . .	62
49	Validação cruzada externa para o modelo de regressão multilinear . . . . .	66

## LISTA DE TABELAS

1	Bandas Raman dos compostos moleculares de coque de carvão . . . . .	26
2	Bandas Raman dos compostos moleculares de resíduos carbonáceos . . . . .	27
3	Bandas Raman dos compostos moleculares de querogênio tipo III . . . . .	28
4	Contextos geológicos das amostras . . . . .	37
5	Especificações dos filtros <i>notch</i> e <i>supernotch</i> . . . . .	43
6	Resultados das análises de refletância da vitrinita e palinofácies das amostras . .	47
7	Reprodutibilidade e estabilidade térmica dos espectros de fitoclastos . . . . .	51
8	Validação cruzada externa para os modelos de regressão polinomial . . . . .	63
9	Validação cruzada externa para o modelo de regressão multilinear . . . . .	67

## **Resumo**

O presente estudo propõe a avaliação da maturação térmica de rochas potencialmente geradoras de petróleo através de espectros micro-Raman obtidos em querogênio separado dos minerais através de tratamento ácido e disperso sobre lâminas de palinofácies. As vantagens deste procedimento são que as lâminas apresentam uma área de análise maior por grama de querogênio isolado que as seções polidas de querogênio isolado, que são habitualmente utilizadas para a determinação da maturidade através da refletância da vitrinita. O estudo foi realizado em querogênio isolado de rochas com diferentes graus de maturidade, no intervalo de refletância da vitrinita de 0,3 até 2,1%, que é o intervalo de maturidade de interesse para geração de petróleo e gás. Os resultados foram testados através de validação cruzada e mostram que é possível avaliar a maturidade através de uma regressão multilinear de um conjunto de parâmetros espectrais micro-Raman obtidos em fitoclastos translúcidos em lâminas de palinofácies, evitando a dispendiosa etapa de polimento.

## **Abstract**

The present study proposes to evaluate the thermal maturation of potential petroleum source rocks through micro-Raman spectra obtained in kerogen separated from the minerals by acid treatment and dispersed on strew mounts. The advantages of this procedure are that the slides have a larger area of analysis per gram of isolated kerogen than the polished sections, which are commonly used for the determination of maturity by vitrinite reflectance. The study was conducted using isolated kerogen of rocks with different degrees of maturity, in the vitrinite reflectance range of 0.3 to 2.1%, which is the maturity interval for oil and gas generation. The results were tested through cross-validation and show that it is possible to evaluate the maturity through a multilinear regression of a set of micro-Raman spectral parameters, obtained in translucent phytoclasts on strew mounts, avoiding the expensive polishing step.



# 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é um importante bem de consumo na sociedade moderna e seus derivados são usados para diversas finalidades<sup>1</sup>, como produção de combustíveis, polímeros, lubrificantes e fertilizantes. O petróleo é constituído por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos - HC e não hidrocarbonetos - NSO) que são originados a partir da matéria orgânica (MO) depositada junto com os sedimentos<sup>2</sup>.

A prospecção de petróleo em novas fronteiras exploratórias é uma tarefa longa e dispendiosa, que envolve o estudo e a análise de dados geofísicos e geológicos<sup>2</sup>. Em um programa de prospecção, procura-se dentro de uma bacia sedimentar situações geológicas que tenham condições para acumular petróleo. Dentre essas situações, aquelas mais favoráveis para ocorrência de reservas de petróleo são verificadas por diversos métodos de análise. Procede-se então com a etapa de perfuração do poço para confirmar as ocorrências, que é a etapa mais dispendiosa dos custos exploratórios<sup>2</sup>. As amostras de rochas obtidas nesta etapa, além de ter um elevado custo de aquisição, são insubstituíveis porque amostram regiões da bacia sedimentar pouco acessíveis<sup>3</sup>. Essas amostras são utilizadas para realizar vários procedimentos analíticos, que servem para averiguar as razões para o sucesso ou insucesso de um prospecto e para propiciar informações que refinarão o modelo exploratório utilizado para escolher futuras locações de poços.

Para que se forme uma acumulação de petróleo em uma rocha reservatório, é indispensável que anteriormente tenha havido um processo de geração a partir da matéria orgânica de uma rocha geradora<sup>3;4</sup>. A temperatura alcançada no passado geológico pela rocha geradora é um dos principais fatores responsáveis pela geração de petróleo<sup>4;5</sup> e é utilizada, juntamente com a qualidade e a quantidade de matéria orgânica disponível na rocha<sup>5</sup>, para caracterizar o potencial da rocha geradora.

A qualidade da matéria orgânica é definida pelo tipo de palinofácies encontrado na rocha geradora. O conceito de palinofácies<sup>6</sup> descreve a assembleia total de constituintes da matéria orgânica contida em uma rocha sedimentar após a remoção da fração mineral por maceração ácida. Ela é determinada pela proporção dos fragmentos orgânicos isolados, e esses variam de acordo com a distância da fonte da matéria orgânica, do processo de transporte, do regime de oxigênio do ambiente deposicional e da taxa de acumulação sedimentar<sup>5</sup>. A matéria orgânica precursora do petróleo consiste de microplâncton de água doce ou marinho (algas, dinocistos

e acritarcos), material orgânico derivado de ataque microbiológico (matéria orgânica amorfa), esporos e polens (esporomorfos) e fragmentos de tecido de sustentação de plantas terrestres (fitoclastos)<sup>5</sup>. Outros componentes encontrados nas rochas sedimentares são os zooclastos (e.g. palinoforaminíferos, escolecodontes, quitinozoários e graptólitos) que, embora não possuam potencial orgânico para geração de petróleo, fornecem informações paleoambientais<sup>5</sup>.

Várias técnicas podem ser usadas para estimar o grau de maturação da matéria orgânica na rocha geradora<sup>4;5;7;8</sup>, que indicará a possibilidade de formação de óleo ou gás: e.g. refletância da vitrinite (*vitrinite reflectance* - VR), refletância do betume sólido, índice de coloração de esporos (ICE), espectro de micro-fluorescência de matéria orgânica amorfa, pirólise *Rock-Eval* e análise de biomarcadores. A aplicação de múltiplos métodos aumenta a confiabilidade da estimativa da maturidade e é uma prática recomendada em estudos de caracterização de rochas geradoras<sup>4</sup>. Entretanto, nos casos de amostras ricas em matéria orgânica amorfa com populações escassas de fitoclastos e esporomorfos, a maior parte das técnicas de microscopia óptica não pode ser aplicada ou seus resultados são apenas qualitativos. Adicionalmente, a análise de maturação realizada por meio da pirólise *Rock-Eval* (usada para triagem preliminar das amostras de um poço devido ao baixo custo analítico) tem sido prejudicada devido ao crescente uso de fluido de perfuração parafínico<sup>2</sup>, essas parafinas soma-se ao óleo e betume presente na rocha alterando os parâmetros da pirólise. Esse fluido propicia melhor estabilidade mecânica do poço em comparação ao fluido à base de água.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia complementar que estime a maturidade térmica, normalmente avaliada através da refletância de vitrinite, por meio dos espectros Raman dos componentes do grupo do fitoclasto em lâminas de palinofácies (*strew mounts*), evitando os passos de embutimento em resina e polimento preconizados pela norma de obtenção de VR.

Frequentemente em campanhas de exploração de petróleo, apenas uma pequena quantidade de massa de rocha está disponível para realizar vários procedimentos analíticos. A preparação de lâminas de palinofácies consome apenas 5 - 10% da massa de querogênio isolado necessária para montar uma seção polida, sendo essa economia um dos principais motivos para a proposta deste trabalho. Adicionalmente, quando os custos de preparação da seção polida de querogênio isolado e da lâmina de palinofácies são comparados, desconsiderando a etapa de isolamento e concentração comum a ambas, fica evidente que as lâminas de palinofácies têm menor custo, pois requerem apenas lâminas e lamínulas de vidro, resina e uma chapa

quente, enquanto que as seções polidas têm custo maior, demandando molde e contramolde de resina, dissecador a vácuo, sistemas de lixamento e polimento, porta-amostras, além de discos, panos e pastas diamantadas de polimento. Se uma análise expedita for necessária, a lâmina pode ser preparada secando o querogênio isolado sobre a lâmina de vidro, sem usar resina e lamínula<sup>9;10</sup>. Entretanto, lamínulas são coladas sobre o querogênio para fixá-lo na posição e protegê-lo durante o manuseio e o armazenamento, visando a preservação das amostras para acervo. A resina utilizada e a lamínula de recobrimento não interferem na análise Raman<sup>11</sup>. As lâminas de palinofácies são de fácil armazenagem e apresentam uma maior área disponível para análise, quando comparadas com seções polidas de querogênio isolado, aumentando a chance de encontrar componentes do grupo do fitoclasto em amostras onde eles são escassos. Esse tipo de preparação é utilizado principalmente para análises de palinofácies e de índice de coloração de esporos, mas não podem ser utilizados para obter os dados de refletância, que exige a preparação de superfície polida.

Tendo em vista a relevância para a prospecção de novos campos petrolíferos, o desenvolvimento de novas ferramentas para avaliar a maturação das rochas sedimentares é de grande importância, pois pode permitir análise de amostras antes não elegíveis, como também pode implicar redução dos custos operacionais. Para este fim, amostras de rochas do acervo da PETROBRAS foram selecionadas, e sua matéria orgânica foi separada da fração mineral para obter a maturidade térmica pelo modo convencional em seções polidas (VR) e pela composição de parâmetros de espectros Raman obtidos em fitoclastos em lâminas de palinofácies.

Para inserir esta investigação no contexto do conhecimento atual, no capítulo dois está revisada a literatura pertinente sobre a geologia do petróleo, sobre as categorias de matéria orgânica estudadas e sobre as análises de maturação térmica da matéria orgânica por refletância da vitrinite e por espectroscopia micro-Raman. No capítulo três estão descritas as amostras de rochas analisadas e suas formas de preparação, os métodos de aquisição dos dados de refletância da vitrinite e de espectroscopia micro-Raman, as particularidades da calibração do sistema de espectroscopia micro-Raman e os métodos de análise estatística dos resultados. No capítulo quatro são apresentados e discutidos os resultados de refletância da vitrinite e de espectroscopia micro-Raman das amostras, os processos de parametrização dos espectros, a distribuição dos parâmetros por categoria, a proposta de avaliação da maturação e sua correlação com a literatura, além do tratamento estatístico dado a eles. No capítulo cinco são apresentadas as conclusões deste estudo.

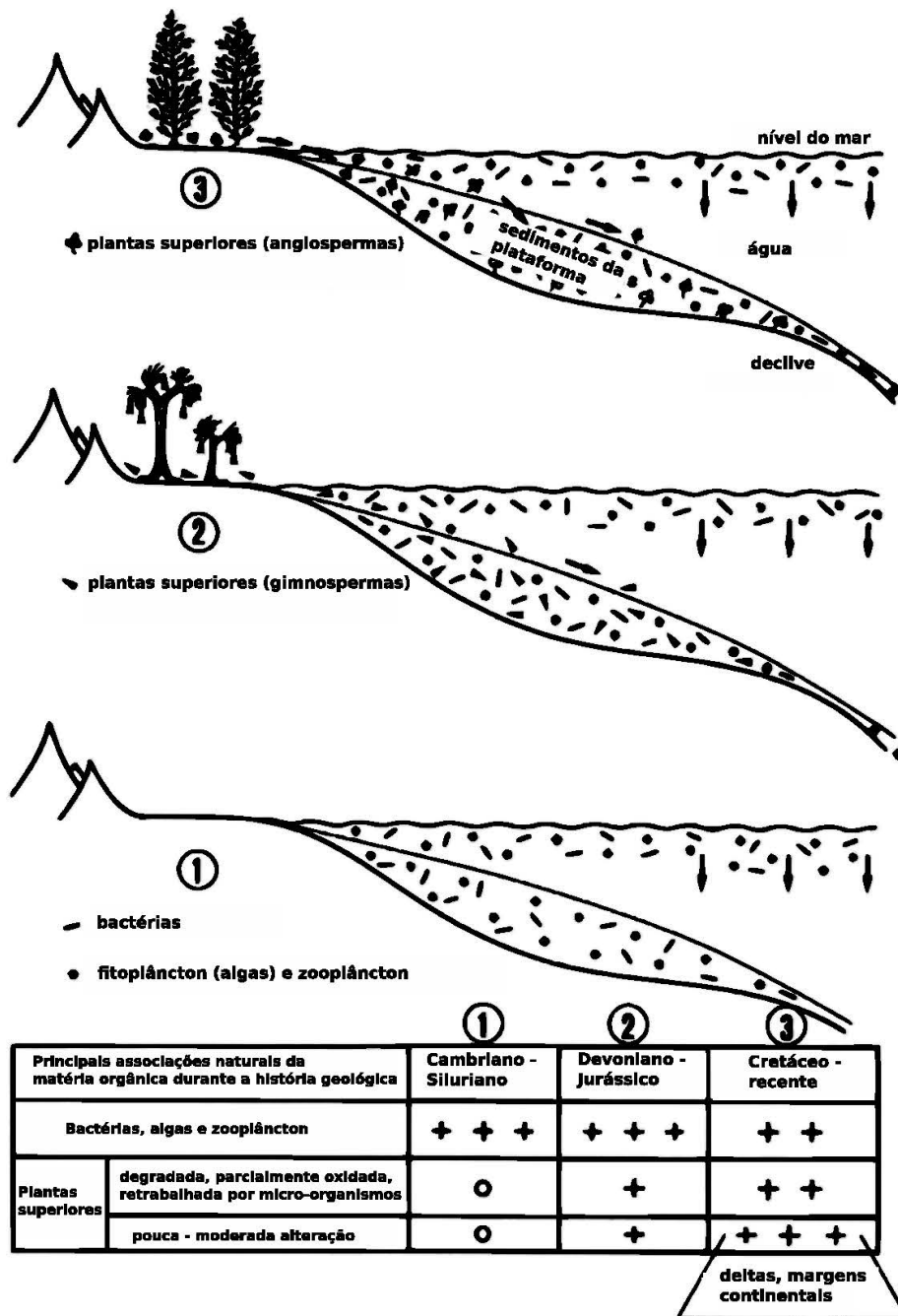
## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 GERAÇÃO E ACUMULAÇÃO DE PETRÓLEO**

A geração e acumulação de petróleo ocorre na natureza quando os seguintes eventos<sup>2-4</sup> se sucedem dentro de uma bacia sedimentar no decorrer do tempo geológico:

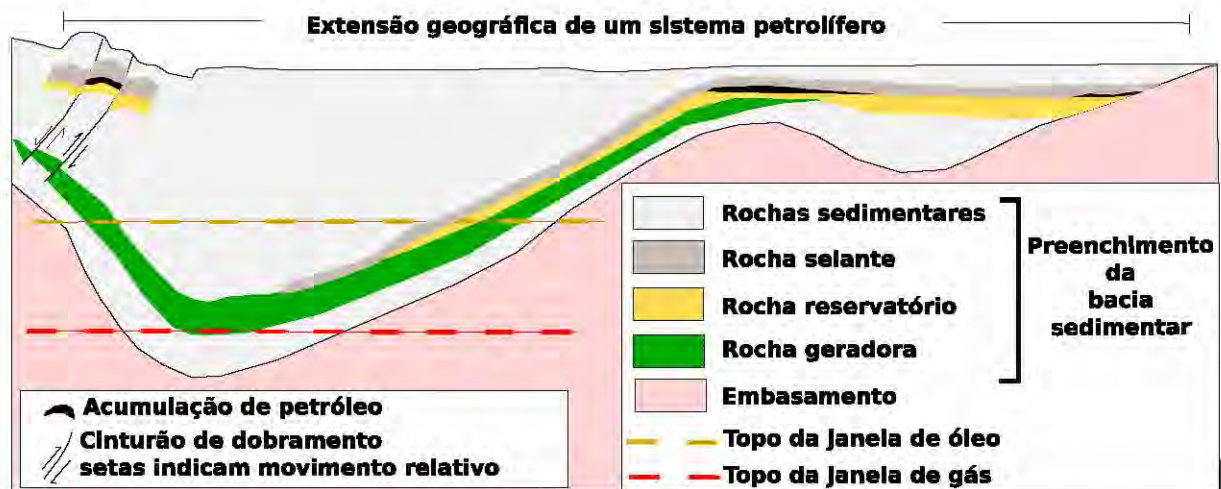
- Primeiro deve ocorrer a deposição de sedimentos de granulação fina, característicos de sistemas deposicionais de baixa energia, cujo regime energético também é propício para acumulação da matéria orgânica (MO) que porventura estiver disponível no ambiente deposicional (Fig. 1). Assumindo que a MO depositada tenha potencial para gerar petróleo, que seu volume seja significativo e as condições paleoambientais permitiram a preservação do potencial, teremos uma rocha geradora após o processo de litificação.
- Acima do pacote sedimentar que dará origem à rocha geradora é necessária a deposição de uma camada de sedimento de granulação apropriada para gerar um meio com porosidade e permeabilidade adequadas para permitir a migração e o armazenamento dos petróleo. Após o soterramento, esse pacote se tornará uma rocha reservatório, sendo que sua posição deve estar acima ou adjacente à rocha geradora.
- Sobre o pacote sedimentar que originará a rocha reservatório deve ocorrer a deposição de sedimentos de granulação fina ou ocorrer algum processo de precipitação química que produza uma camada impermeável, denominada rocha selante. Esse selo impede que o petróleo acumulado na rocha reservatório continue a migrar até a superfície, onde ele seria degradado.
- A presença de uma armadilha estrutural ou estratigráfica é essencial para que o sistema armazene o petróleo que será gerado e expulso pela rocha geradora.
- A elevação da temperatura, devida ao soterramento da seção sedimentar, propicia as condições necessárias para que a rocha geradora produza petróleo, o que também pode ser desencadeado pela ocorrência de um evento ígneo nas adjacências da mesma<sup>4</sup>.
- Esses eventos devem ocorrer sucessivamente, de forma que o sistema rochas reservatório e selante e a armadilha já existam no momento em que ocorre o evento de migração e acumulação, caso contrário o petróleo migrará até a superfície e será biodegradado.

- A armadilha deverá permanecer estável no decorrer do tempo geológico, a fim de preservar a acumulação.



**Figura 1:** Principais associações de matéria orgânica depositadas em ambiente de plataforma continental durante os períodos geológicos<sup>4</sup>. o: inexistente; +: raros; ++: abundantes; +++: domina assembleia de palinofácies.

Esses eventos são esquematizados na Figura 2, que permite visualizar a geometria e as configurações de um sistema petrolífero.



**Figura 2:** Geometria dos elementos do sistema petrolífero<sup>3</sup>. As linhas tracejadas indicam as profundidades mínimas em que a matéria orgânica pode ser transformada em óleo (linha amarela) ou em gás (linha vermelha).

O processo de geração consiste na produção de moléculas simples, que compõem o petróleo, a partir da quebra das moléculas complexas precursoras (i.e. craqueamento da MO)<sup>8</sup>. A rocha geradora é fraturada durante este processo, pois a fase líquida gerada ocupa um volume maior que a fase sólida original, consequentemente aumentando a pressão interna do sistema até a ruptura. As fraturas interconectam a rocha geradora com outras rochas permeáveis, permitindo que o petróleo migre por empuxo até o sistema reservatório-selo-armadilha no qual será acumulado<sup>3</sup>.

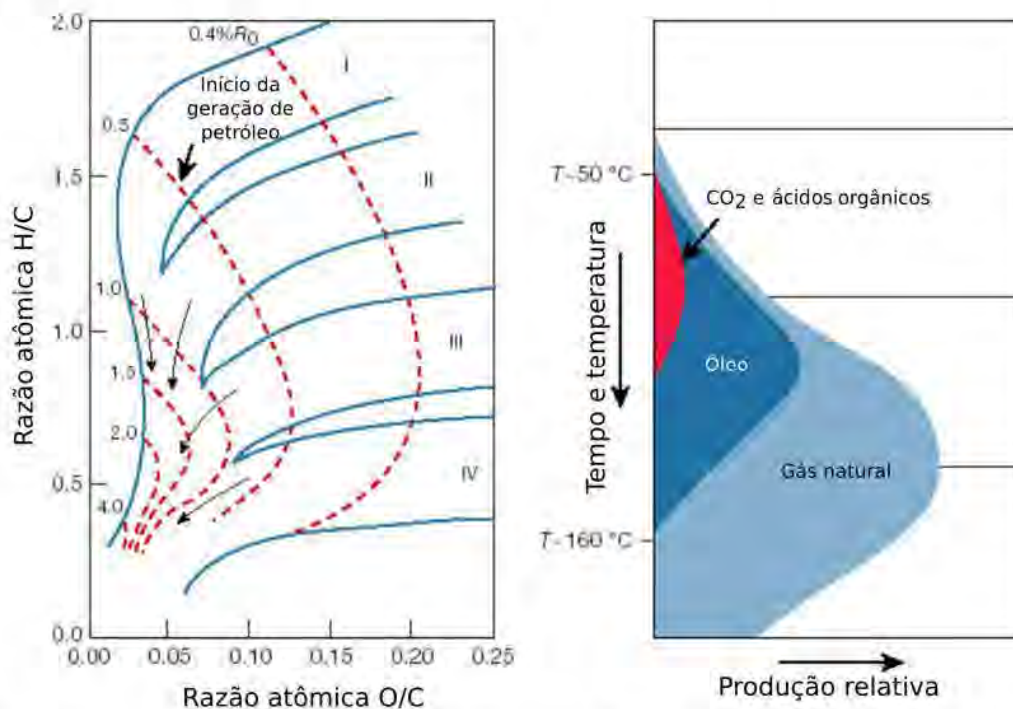
## 2.2 QUEROGÊNIO

A matéria orgânica encontrada nas rochas sedimentares é proveniente de biopolímeros<sup>4</sup> (e.g. restos de fitoplâncton marinho, cianobactérias, microplâncton, ligninas de plantas superiores, cutículas de folhas, esporos e polens), que foram depositados junto aos minerais, fragmentos de rochas e bioclastos nas bacias sedimentares. À medida que esses depósitos se acumularam ao longo do tempo, ocorre o soterramento do pacote sedimentar. Nesse processo, a pressão e a temperatura são gradativamente elevadas, transformando os sedimentos em rochas sedimentares (litificação). Durante o soterramento, os biopolímeros sofrem processos de polimerização, condensação, humificação e insolubilização, que culminarão na sua transformação em geopolímeros húmicos e sapropélicos<sup>4;8;12;13</sup>. Esses geopolímeros são

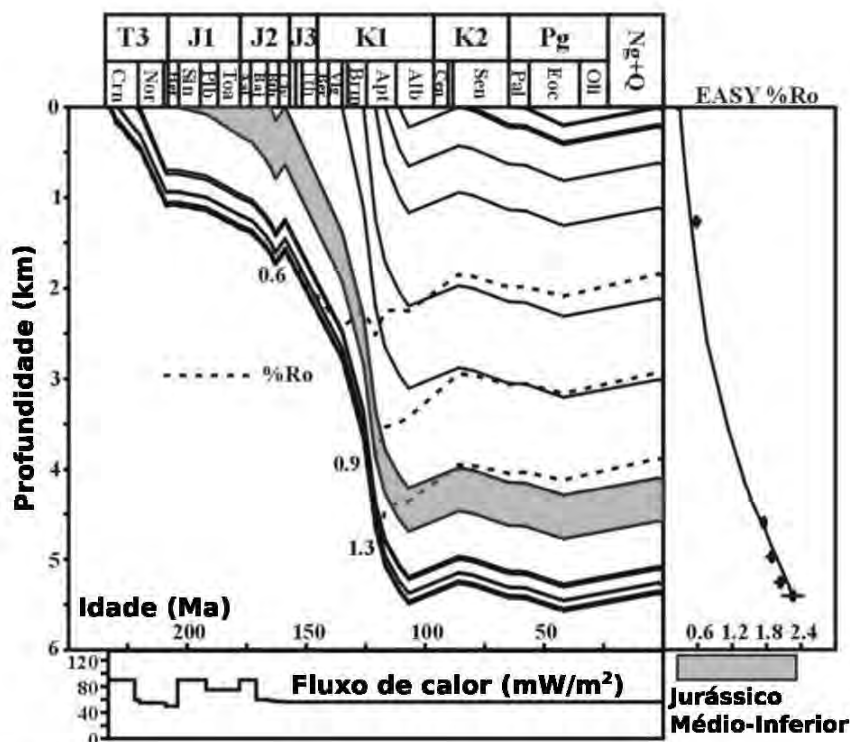
considerados precursores do petróleo e gás e foram denominados de querogênio<sup>13</sup>.

Os fatores necessários para a classificar uma rocha como geradora de petróleo são a maturação térmica máxima alcançada por ela no passado e a quantidade e a qualidade do querogênio preservado na rocha<sup>4,5</sup>. Uma rocha que tenha querogênio com potencial para geração de petróleo, mas que não tenha sido aquecida o suficiente para gerar petróleo, é classificada como rocha potencialmente geradora<sup>7</sup>.

O querogênio retém várias características ópticas e químicas, correlacionáveis com as de seus precursores biológicos. Pode ser classificado segundo parâmetros geoquímicos globais - *bulk geochemistry*<sup>4</sup> (e.g. teores de hidrogênio, oxigênio e carbono), e segundo critérios petrográficos em luz transmitida<sup>5</sup> e refletida<sup>7</sup>. A análise de geoquímica global permite classificar os constituintes da matéria orgânica presente nas rochas em quatro tipos de querogênio (Fig. 3a). Dependendo da história térmica forma-se uma fração maior ou menor de óleo ou gás (Figs. 3b e 4).



**Figura 3:** a) Diagrama de van Krevelen apresentando a evolução química do querogênio de várias composições geoquímicas (tipo I, II, III e IV) em diferentes estágios de maturação<sup>14</sup>. b) eficiência de geração de óleo e gás em função da temperatura<sup>14</sup>. %Ro - Refletância da vitrinite.



**Figura 4:** Modelo computacional da taxa subsidência da bacia sedimentar baseado na refletância da vitrinita e na litoestratigrafia<sup>15</sup>. Idade em milhão de anos; %Ro - Refletância da vitrinita. Modelo EASY%Ro de Sweeney and Burnham<sup>16</sup>.

Cada tipo de querogênio é dominado por componentes orgânicos específicos e estes são classificados segundo nomenclaturas de microscopia óptica de luz refletida (LR) ou transmitida (LT):

- Tipo I: elevado potencial de geração de petróleo; Querogênio sapropélico (liptínítico); LR: grupo da liptinita, subgrupos da lamalginita, telalginita e esporinita; LT: matéria orgânica amorfa, algas unicelulares e esporomorfos, respectivamente.
- Tipo II: baixo potencial de geração de petróleo; Mistura entre querogênio sapropélico e húmico.
- Tipo III: potencial de geração de gás; Querogênio húmico; LR: grupo da vitrinita; LT: fitoclastos não opacos.
- Tipo IV: sem potencial para geração; Querogênio húmico; LR: grupo da inertinita; LT: fitoclastos opacos.

Neste estudo, a espectroscopia Raman é aplicada ao grupo dos fitoclastos (nomenclatura de LT), que contém os fragmentos do tecido de sustentação de plantas superiores (lignina).

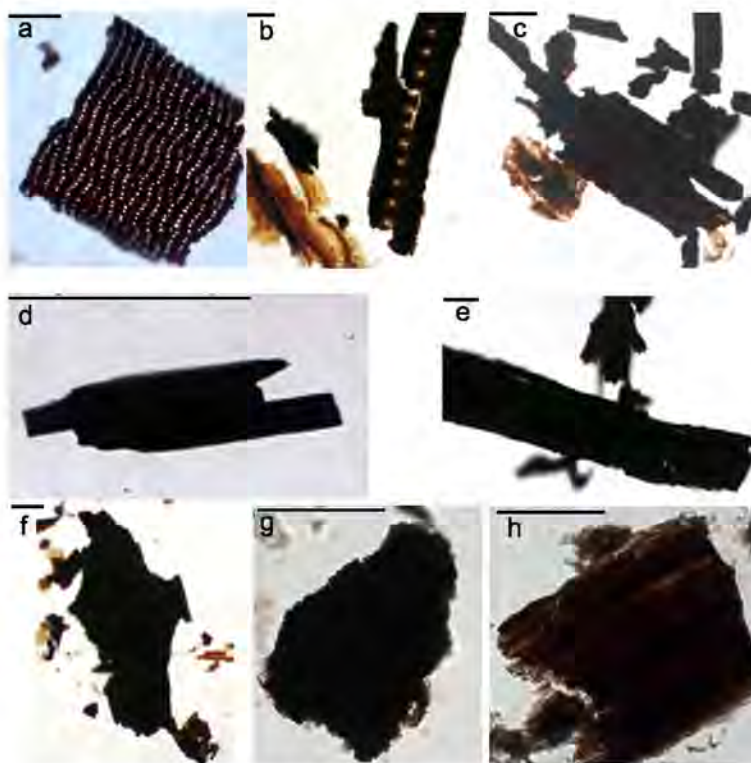


### 2.2.1 Categorias de fitoclastos

Os componentes do grupo dos fitoclastos foram classificados em três categorias (baseadas na classificação de palinofácies<sup>5</sup>), a fim de permitir o reconhecimento de diferenças nas tendências dos parâmetros espectrais dos espectros micro-Raman a serem colhidos:

- Fitoclastos translúcidos - fitoclastos com bioestrutura definida (e.g. pontoados) ou com bioestrutura indefinida, mas com forma quadrada, alongada, ou em ripa (feixes fibrosos e não fibrosos, maciços, com ou sem tiras paralelas ou bandas, ou fenestriiformes).
- Fitoclastos degradados - fitoclastos sem bioestrutura definida ou com traço residual de estrutura (fitoclastos pseudo-amorfos), e com aparência irregular ou degradada.
- Fitoclastos opacos - fitoclastos que são opacos até a borda, não fluorescentes sob irradiação ultravioleta, com ou sem bioestrutura.

Na Figura 5 são apresentadas fotomicrografias<sup>17;18</sup> representativas de cada categoria de fitoclastos, escolhidas por delimitarem diferentes processos que impactam a organização da estrutura molecular.



**Figura 5:** Fotomicrografias obtidas em luz transmitida de lâminas de palinofácies<sup>17;18</sup>, representativas das categorias de fitoclastos: a-c - fitoclastos translúcidos; d-e - fitoclastos opacos; f-h - fitoclastos degradados. Escalas de 50  $\mu\text{m}$ .

## 2.2.2 Origem dos fitoclastos

A maioria dos fitoclastos translúcidos preservados nas rochas sedimentares é derivada de tecidos ligno-celulósicos de macrófitas terrestres<sup>5</sup>. Muito provavelmente representam fragmentos de tecido vasculares e de sustentação mecânica (lignina) do xilema secundário (lenho) de gimnospermas e angiospermas arborescentes, acrescidos dos tecidos análogos de pteridospermas e de plantas vasculares extintas que exibiam crescimento secundário<sup>19-21</sup>. A preservação desse material é facilitada devido à natureza hidrofóbica, estabilidade e resistência da lignina<sup>5</sup>. As estruturas da lignina mais notáveis em preparações de palinologia são os fragmentos de elementos do xilema, compreendendo traqueídeos e vasos<sup>22</sup>. Os traqueídeos podem ser reconhecidos pelas suas estruturas escalariformes ou outros tipos de pontoações, ou seja, poros que serviam para comunicar fluidos com as células adjacentes<sup>5</sup>. Alguns fitoclastos dispersos nas rochas sedimentares consistem de seções vazias ou preenchidas de traqueídeos tubulares. Muitos são fragmentos alongados e relativamente finos formados a partir de um dos dois lados de um traqueídeo<sup>5</sup>. Com o surgimento das angiospermas, os lenhos tornaram-se mais heterogêneos, sendo constituídos predominantemente de fibras e vasos<sup>23</sup>. As fibras são células de paredes espessas alongadas, e os vasos são estruturas análogas aos traqueídeos, porém mais longos e com maior diâmetro<sup>22</sup>.

Depois que um fitoclasto foi submetido a suficiente maturação ou alteração oxidativa, a classificação de luz transmitida perde sensibilidade para separar fitoclastos que ficaram opacos devido à maturação, daqueles que já eram opacos desde antes de entrarem na bacia sedimentar<sup>5</sup>. A partir desse ponto, é necessário o uso de luz refletida para poder discriminá-los através do índice de refletância<sup>7;24</sup>.

A mais antiga ocorrência de fósseis de tecido vascular, que dão origem à vitrinita e permitem a avaliação da maturidade da matéria orgânica pelo índice de refletância deste maceral, data do período Siluriano Médio ( $\approx 420$  Ma)<sup>25</sup>. Contudo, a vitrinita é escassa ou ausente em rochas até o Devoniano Superior ( $\approx 385$  Ma)<sup>26;27</sup>. Isso possivelmente se deve às condições paleoambientais e/ou da dispersão geográfica dos espécimes percursores<sup>28</sup>.

### 2.2.2.1 Processos pré-deposicionais

A degradação da lignina é decorrente majoritariamente da decomposição causada pelo lento crescimento de fungos lignolíticos (*white-rot*) em ambientes óxidos subaéreos<sup>5;19;23;29;30</sup>. A

digestão da celulose ligada à lignina é preferida pelos fungos, por ser mais eficiente em termos metabólicos<sup>29</sup>. Isso pode ser a razão pela qual a ação dos fungos lignolíticos não necessariamente causa uma extensiva despolimerização da lignina<sup>31</sup>, sendo responsável pela persistência de algumas estruturas lenhosas mesmo após avançados estágios de degradação. Contudo, os fungos podem também quebrar fisicamente o material lenhoso, destruindo a adesão entre as células.

Os fitoclastos que entraram no registro sedimentar já completamente opacos podem ter duas origens<sup>5</sup>. O processo mais simples é a pirólise natural do material de macrófitas terrestres, i.e. a ação de alta temperatura em condições de escassez de oxigênio<sup>32-34</sup>. O carvão carbonizado (*charcoal*) produzido nesses incêndios florestais é constituído do resíduo carbonáceo não metabolizado, e a carbonização representa um importante mecanismo de conversão de biomassa metabolizável em material refratário com alto potencial de preservação geológica. Os carvões carbonizados usualmente preservam a estrutura botânica original e suas partículas são ostensivamente bioestruturadas e porosas. Embora o carvão carbonizado seja biologicamente refratário, pois ele é quimicamente inerte e não tem valor nutricional, ele é frágil, extremamente sensível ao estresse mecânico e se desintegra ao longo de fraturas de encolhimento, produzindo fragmentos finos, angulares ou estilhaçados. As partículas mais comuns são alongadas, angulares e prismáticas, porém devido aos processo de transporte podem ficar equidimensionais<sup>32;35</sup>. O outro processo é atribuído à erosão e ressedimentação de carvões minerais, sendo os fitoclastos destes reciclados em um novo depósito sedimentar.

### **2.3 MATURAÇÃO TÉRMICA**

A análise do grau de maturação térmica da matéria orgânica é empregada para mapear zonas da seção sedimentar em que a temperatura alcançada no passado permitiria a geração de petróleo. Quando aplicada conjuntamente a informações sobre o potencial de geração de petróleo e a geometria da bacia, permite definir zonas nas quais a rocha geradora teria produzido petróleo. Essas informações auxiliam a delimitação de regiões nas quais há maior probabilidade de encontrar rochas reservatório preenchidas por petróleo. A maturação térmica das rochas sedimentares no âmbito da exploração de petróleo é corroborada por meio de técnicas analíticas complementares que medem propriedades químicas e/ou ópticas da matéria orgânica<sup>7</sup>. A variação gradual dessas propriedades é consequência das transformações químicas sofridas pela matéria orgânica, que são ocasionadas pelo acréscimo da temperatura e geram o petróleo como

um de seus subprodutos<sup>4</sup>. A matéria orgânica, na maior parte dos casos, está dispersa em meio à fração mineral que constitui a rocha, em geral rochas siliciclásticas e carbonáticas de granulção fina. Em rochas com elevado conteúdo orgânico, esta relação é inversa, estando a fração mineral dispersa em meio à fração orgânica, como no caso dos carvões minerais.

Durante a maturação, o querogênio apresenta um aumento na aromaticidade, redução dos teores de hidrogênio e oxigênio e perda de nitrogênio e enxofre<sup>4</sup>. Como resultado das reações de polimerização e de aromatização, a estrutura do querogênio torna-se mais ordenada, produzindo uma progressiva mudança de coloração dos componentes dos grupos da matéria orgânica amorfa (MOA) e palinomorfos<sup>5;36</sup> (Fig. 6) e o aumento do poder refletor dos macerais<sup>7;36</sup>.

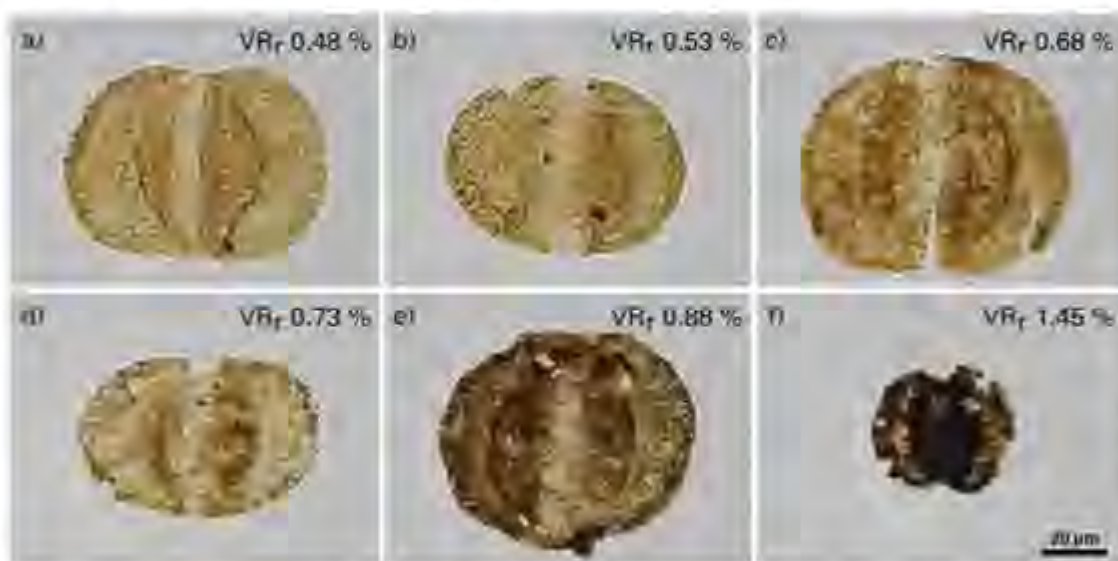


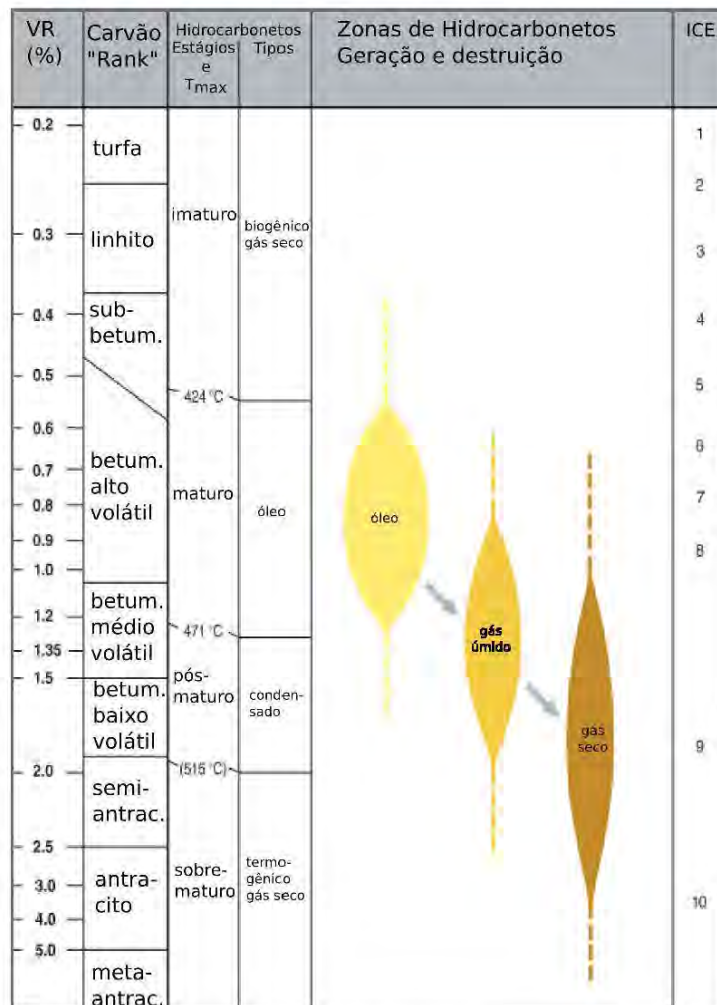
Figura 6: Evolução da coloração de palinomorfos (pólen bissacado - Jurássico) e sua correlação com a refletância da vitrinite (VR<sub>r</sub>)<sup>37</sup>.

### 2.3.1 Avaliação da maturação por refletância da vitrinite

Dentre as técnicas empregadas na avaliação da maturação, a refletância da vitrinite (VR) é a mais disseminada entre os laboratórios de petrografia orgânica, pois sua correlação com a temperatura cobre tanto os intervalos de interesse da indústria do petróleo quanto do carvão (Fig. 7). Originalmente, esta técnica foi concebida para classificar os produtos industriais do carvão em termos de qualidade de poder calorífico para o consumo.

A refletância da vitrinite é obtida na seção polida de carvão, em que são identificados fragmentos cuja origem remonta aos tecidos de sustentação de plantas superiores. A medida da refletância em carvão é feita segundo as normas ISO 7404-5<sup>38</sup> e ASTM 2798<sup>39</sup> e o valor de refletância é correlacionável com o teor de matéria orgânica volátil e o poder

calorífico do carvão<sup>40</sup>. Para determinar VR em matéria orgânica dispersa na fração mineral, utiliza-se a norma ASTM D7708<sup>41</sup>, que recomenda obter VR em seções polidas de querogênio isolado. A refletância da vitrinite é dependente dos índices de refração e de absorção, ambos aumentam acompanhando o grau de aromatização e são dependentes da concentração de elétrons deslocalizados<sup>7;36</sup>.



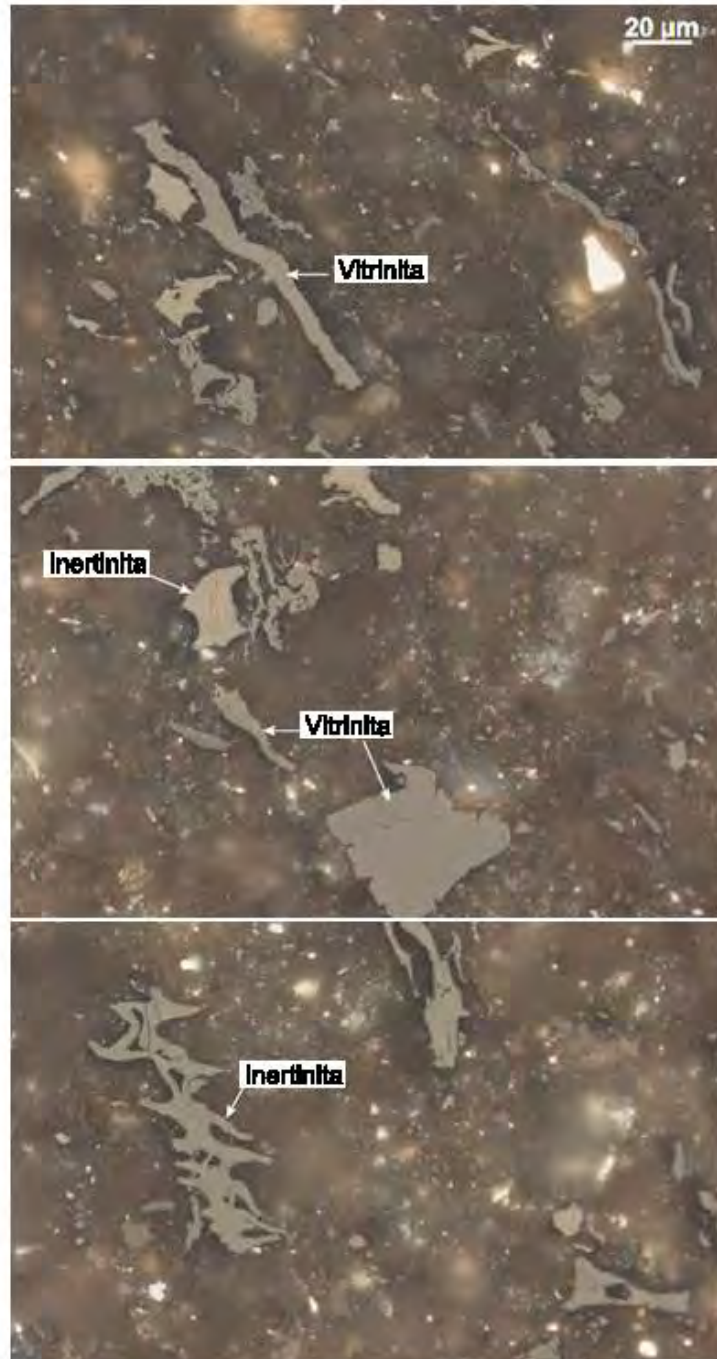
**Figura 7:** Maturidade do carvão ("rank") e as zonas de geração e destruição do petróleo<sup>7;37</sup>. VR(%) - refletância da vitrinite; ICE - índice de coloração de esporos.

Nas Figuras 8-9 são mostrados os macerais do grupo da vitrinita e inertinita em seções polidas de carvão e de folhelho. A inertinita (fitoclastos opacos) apresenta tons mais claros, pois sua refletância é mais elevada devido a processos de carbonização ou de reciclagem sedimentar<sup>7</sup>.

O carvão é uma rocha sedimentar constituída por mais de 50% m/m de matéria orgânica<sup>40</sup>, enquanto uma rocha geradora de petróleo apresenta valores bem menores, usualmente da ordem de 0,5 - 5% m/m. Quando a rocha geradora está presente em grandes volumes, mesmo teores baixos de matéria orgânica podem gerar quantidades apreciáveis de petróleo. Estudos regionais de bacias sedimentares e a análise de poços levaram à proposição de que o valor de VR também era correlacionado com a temperatura máxima a que a rocha havia sido exposta no passado<sup>40;42</sup>, de modo que a VR passou a ser determinada rotineiramente para avaliação de maturidade de rochas geradoras na indústria petróleo<sup>4;7</sup>. A refletância da vitrinita pode ser medida de duas formas: “refletância média randômica”, forma usual na indústria do petróleo, simbolizada como VR,  $VR_r$  ou  $Ro$  (%); ou o “valor máximo de refletância”, obtido com auxílio de uma platina giratória em cada grão, simbolizada por  $VR_{max}$  ou  $Ro_{max}$  (%), empregada na indústria de carvão.



**Figura 8:** Fotomicrografias de vitrinita e inertinita em seção polida de carvão<sup>43</sup>.



**Figura 9:** Fotomicrografias de vitrinita e inertinita em seção polida de folhelho (querogênio disperso na fração mineral)<sup>43</sup>.

### 2.3.2 Avaliação da maturação por refletância do betume sólido

O betume sólido é uma maceral secundário que pode ocorrer preenchendo poros, fraturas e cavidades<sup>44</sup> sua ocorrência está ligada a geração de óleo<sup>45</sup>. Ele pode ser usado para avaliar a maturação<sup>46</sup>, sendo usualmente empregado em casos de rochas geradoras de petróleo que não apresentam macerais do grupo da vitrinita<sup>47;48</sup>. Sua refletância percentual é menor que a da vitrinita, isso deve-se a barreiras cinéticas de maturação mais elevadas<sup>47</sup>. Portanto costuma-se converter o valor de refletância do betume para um valor equivalente de refletância da vitrinita, por meio de uma das equações disponíveis na literatura<sup>44;45;49-51</sup>.

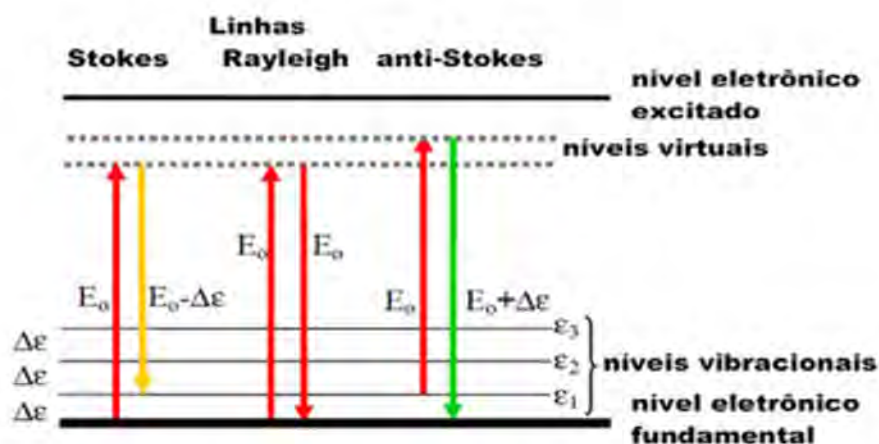
## 2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica de espectroscopia Raman consiste na determinação da alteração do comprimento de onda de luz incidente sobre uma amostra, devido ao espalhamento inelástico dos fótons com os quanta vibracionais das moléculas ou da rede cristalina do material a ser analisado, isto é, o efeito Raman ocorre quando um fóton espalhado perde parte de sua energia para a rede cristalina. A Figura 10 mostra esquematicamente a configuração de energia de níveis eletrônicos (linhas grossas) e níveis vibracionais (linhas finas) de átomos em estruturas cristalinas ou moleculares. O comprimento das setas vermelhas corresponde à energia do laser, insuficiente para alcançar níveis eletrônicos excitados. A energia do laser apenas consegue levar o átomo a estados virtuais (linhas pontilhadas), dos quais ele decai para algum nível vibracional do estado eletrônico fundamental. Em geral, a luz reflete de forma elástica (espalhamento Rayleigh), mas em uma fração pequena das vezes, o espalhamento é inelástico (espalhamento Raman tipo Stokes ou anti-Stokes)<sup>52</sup>.

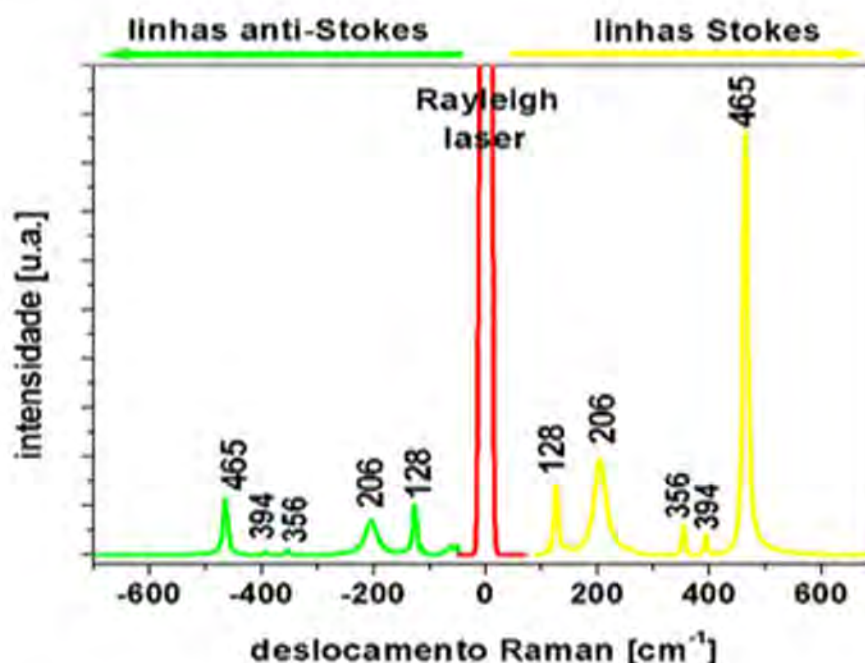
Em  $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  dos casos, o átomo não decai para o mesmo nível vibracional do qual ele foi excitado. Quando decai para um estado vibracional mais alto (seta amarela na Fig. 10), a luz emitida tem comprimento de onda maior (energia menor) e as linhas Raman emitidas são denominadas “Stokes”. Se o elétron for proveniente de um estado vibracional excitado, ele pode decair para o estado fundamental e emitir fótons com energia maior (linhas anti-Stokes). A linha Rayleigh (que equivale ao comprimento de onda de excitação), as linhas Stokes e anti-Stokes do mineral quartzo estão mostradas na Figura 11. O gráfico está apresentado em “deslocamento Raman”, em que a energia do laser ( $E_0$ ) está na origem, e os picos representam o número de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ) equivalente à energia do modo vibracional ( $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ , etc.).

Quando a iluminação da amostra é feita com uma fonte intensa e monocromática (laser),





**Figura 10:** Esquema de níveis de energia eletrônicos e vibracionais, e as transições provocadas pela incidência de luz<sup>53</sup>.



**Figura 11:** Espectro do efeito Raman, apresentando a linha laser na origem, o efeito Raman tipo anti-Stokes à esquerda e o tipo Stokes à direita<sup>53</sup>.

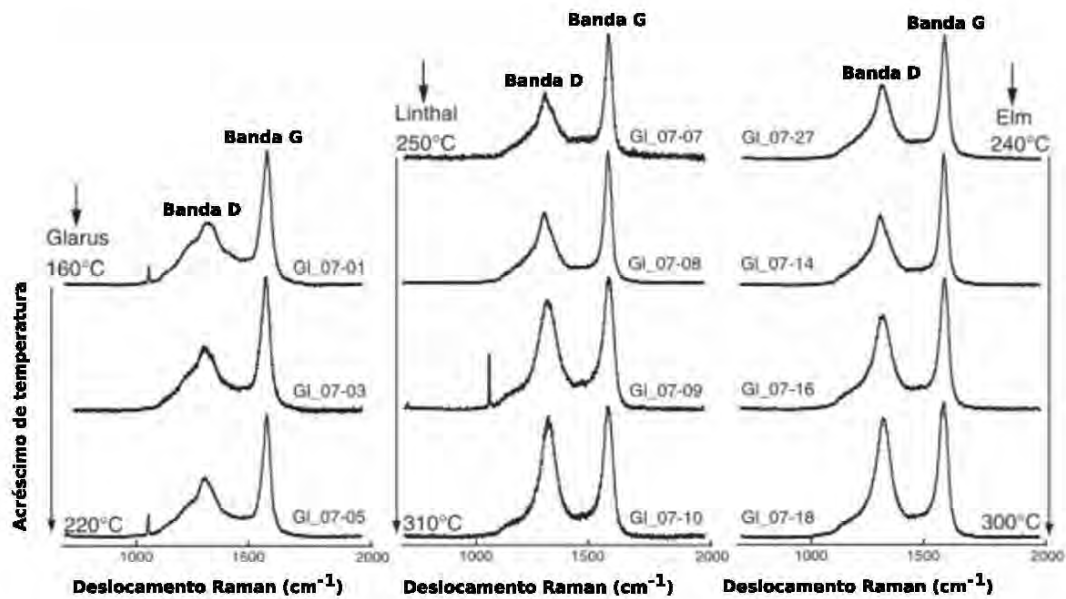
é possível determinar a perda de energia dos fótons espalhados inelasticamente. Os dados são apresentados em função do “deslocamento Raman”, i.e., como diferença entre a energia da luz incidente e da luz espalhada, apresentada em unidades de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Os picos neste espectro fornecem informações sobre os níveis vibracionais do material, que são característicos e permitem identificar minerais e compostos moleculares.

## 2.5 ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN DE MATERIAL CARBONÁCEO

Desde de 1970<sup>54</sup> são conhecidos os espectros Raman de material carbonáceo com diferentes graus de ordenamento cristalino. Grafita mono-cristalina apresenta uma única banda (banda G), enquanto que os demais materiais carbonáceos apresentam uma banda larga adicional em torno de  $1355\text{ cm}^{-1}$  (banda D), induzida pela desordem, cuja intensidade aumenta em função de dois fatores: i) a redução do tamanho de grão; ii) o aumento de volume de “carbono desorganizado” na amostra<sup>55-59</sup>. A partir do trabalho seminal de Tuinstra e Koenig<sup>54</sup> vários estudos<sup>58;60-70</sup> mostram que os espectros Raman de materiais carbonáceos fornecem informações sobre o ordenamento estrutural. O espectro Raman da grafita altamente ordenada é caracterizado por uma banda com número de onda centrado em  $1583\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde às vibrações simétricas  $E_{2g}$  dos anéis de carbono dentro do plano do grafeno<sup>67</sup>. A banda D é relacionada ao modo de respiração  $A_{1g}$ , permitido apenas nas bordas de planos de grafeno<sup>63</sup>. A posição dessa banda apresenta uma particularidade devida à dupla ressonância Raman entre as bandas do material grafítico<sup>58</sup>: ao contrário do que ocorre na maioria dos casos, sua posição depende da energia dos fótons incidentes e se move para deslocamentos Raman maiores com o aumento desta energia.

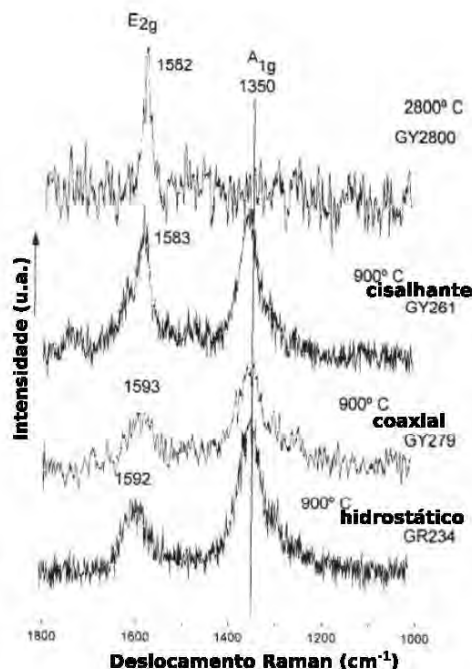
Vários pesquisadores utilizaram a espectroscopia Raman em material carbonáceo de rochas metamórficas, buscando correlacionar as variações dos parâmetros espectrais com a temperatura do metamorfismo<sup>9;71-74</sup>. Alguns desses estudos versaram sobre a transformação estrutural do material carbonáceo em grafita<sup>9</sup>. Os parâmetros espectrais do carbono orgânico de rochas sedimentares e metamórficas (também em meteoritos) foram utilizados para derivar um modelo cinético de evolução térmica aplicável ao carbono meteorítico<sup>74</sup>.

Na Figura 12 são apresentados espectros Raman de material carbonáceo de alta maturidade térmica de rochas metamórficas dos Alpes<sup>73</sup>.



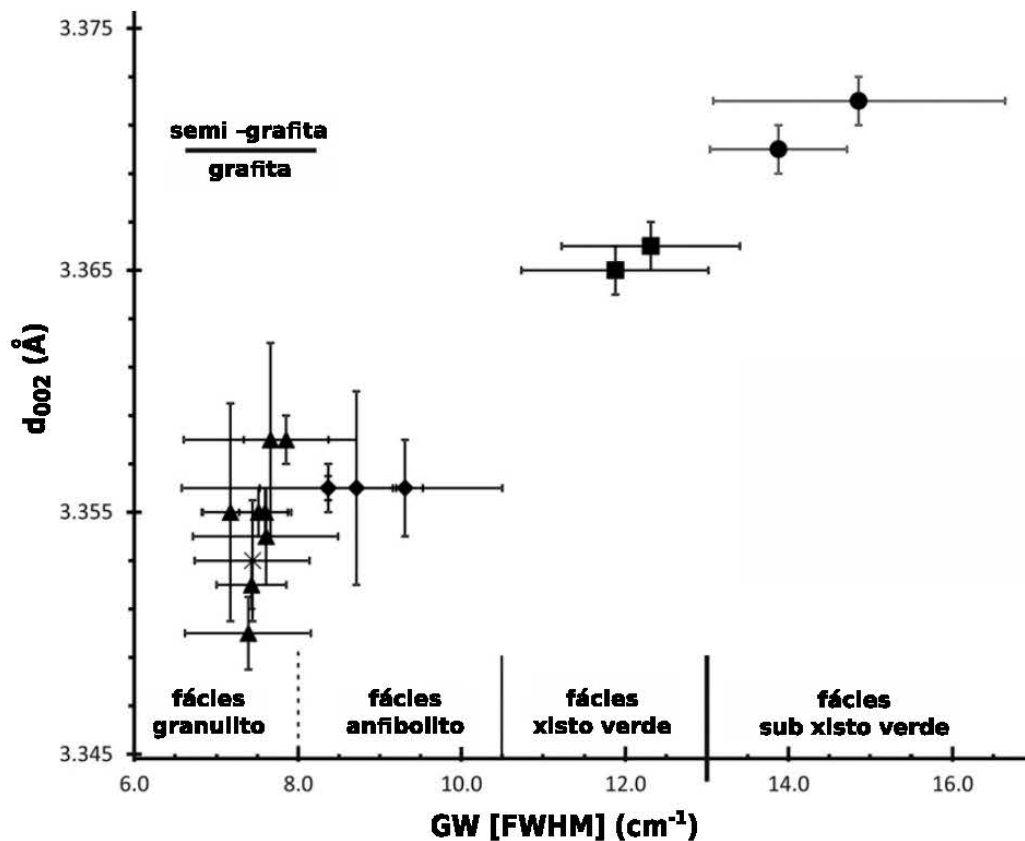
**Figura 12:** Exemplos de espectros Raman de material carbonáceo de alta maturidade térmica de rochas metamórficas dos Alpes<sup>73</sup>.

A evolução dos espectros Raman do material carbonáceo resultante do tratamento térmico de querogênio sob diferentes pressões (maturação artificial) é apresentada na Figura13, onde pode ser visto que a variação na intensidade relativa das bandas D e G do espectro reflete o aumento do grau de ordenamento estrutural<sup>72</sup>.



**Figura 13:** Espectros Raman de material carbonáceo tratado a 900-2800°C sob diferentes condições de pressão<sup>72</sup>. Note a escala decrescente de deslocamento Raman mostrando a banda G à esquerda e a banda D à direita.

Recentemente (2016)<sup>75</sup> foi estabelecida uma nova delimitação de fácies metamórficas baseada nas propriedades do material carbonáceo, utilizando como parâmetros a largura da banda G no espectro Raman e a distância interplanar  $d_{002}$ , obtida por difração de raios X (Fig. 14).

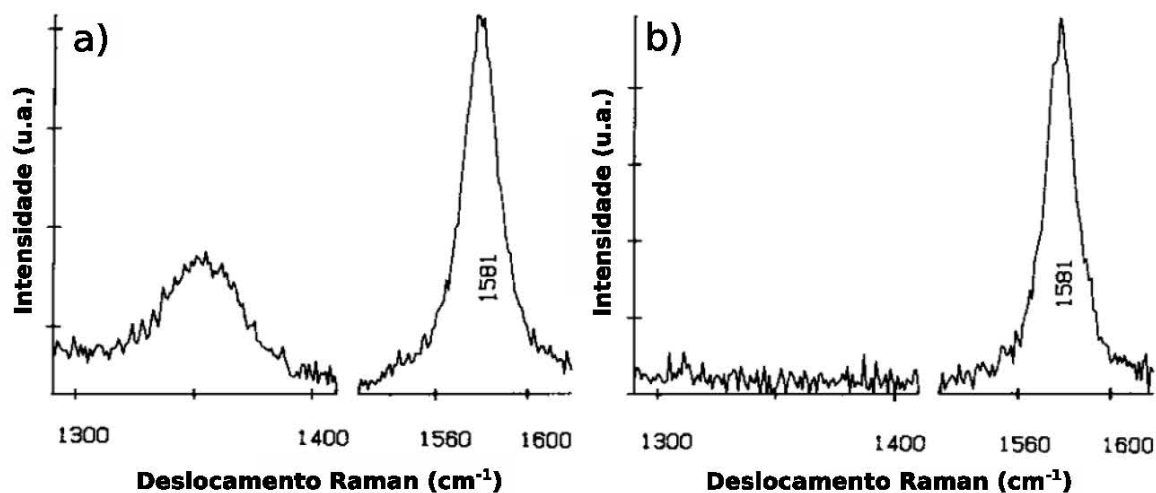


**Figura 14:** Correlação entre a largura da banda G (GW) e a distância interplanar ( $d_{002}$ ), e delimitação dos campos das fácies metamórficas<sup>75</sup>. FWHM - Largura à meia altura.

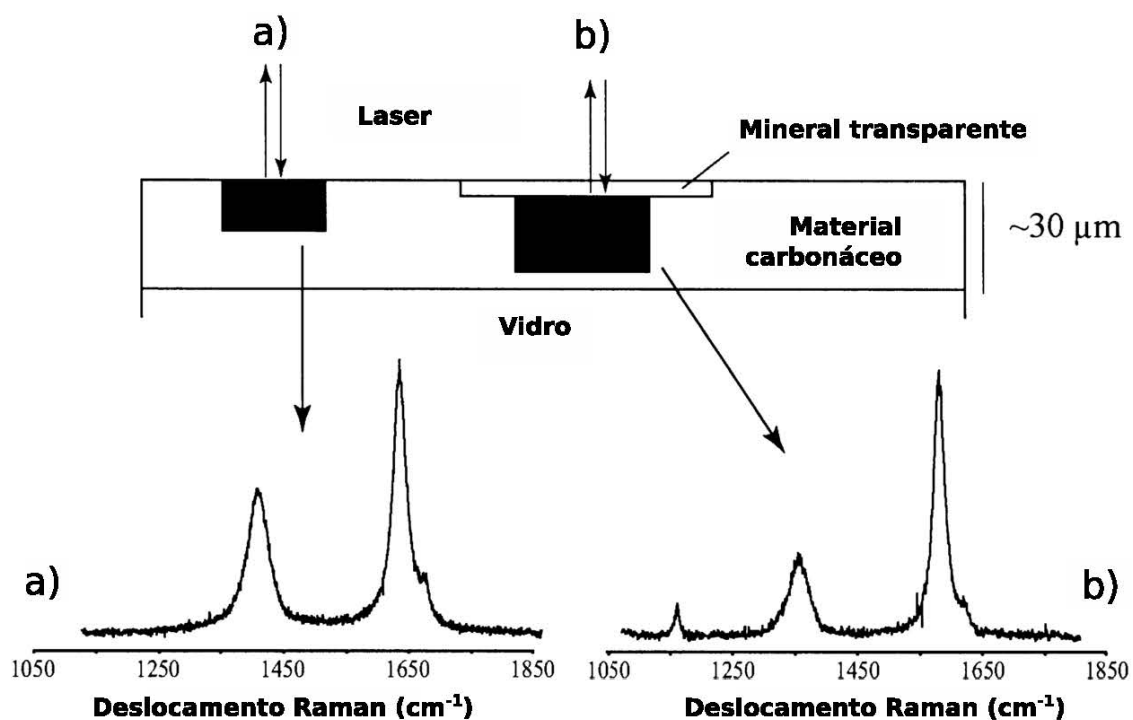
### 2.5.1 Efeito do polimento nos espectros de material carbonáceo

Diversos autores advertem que o polimento pode alterar o espectro Raman do material carbonáceo, e contribuir para aumentar a intensidade da banda de desordem (banda D). Estes artefatos de polimento seriam indistinguíveis dos defeitos intrínsecos da estrutura do material<sup>76-78</sup>. Esses autores obtiveram espectros de material carbonoso parcialmente protegido do polimento por um grão mineral transparente, afortunadamente localizado acima da matéria orgânica, permitindo visualizar o efeito do polimento sobre o espectro Raman (Fig. 15 - 17). Porém, uma constelação fortuita deste tipo não pode servir de base para estudos sistemáticos de maturidade de rochas sedimentares. Parece, portanto, importante a obtenção de espectros em material sem polimento, evitando possíveis artefatos da preparação abrasiva no espectro

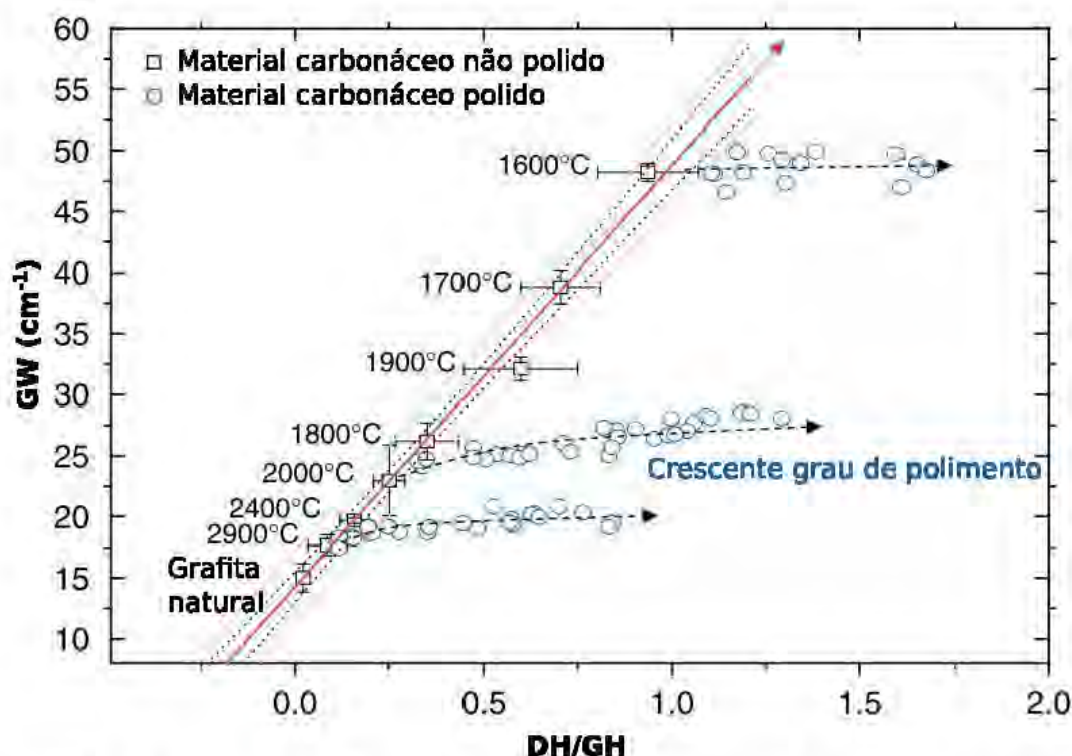
Raman.



**Figura 15:** Espectros Raman de a) grão de grafita com superfície polida; b) Continuação do grão de grafita sob mineral silicático transparente<sup>78</sup>.



**Figura 16:** Espectros Raman de a) material carbonáceo polido; b) sob mineral transparente<sup>77</sup>. O pico adicional entre 1050 e 1250  $\text{cm}^{-1}$  é devido à presença do mineral.



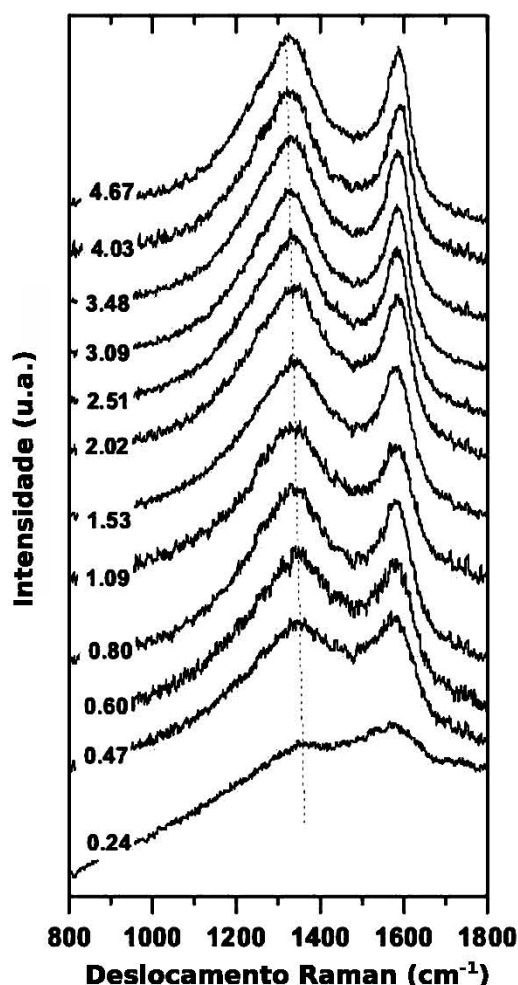
**Figura 17:** Artefatos de polimento em espectros Raman de grafita e meta-antracitos artificiais<sup>76</sup>. GW - largura à meia altura (FWHM) da banda G; DH/GH - razão das alturas das bandas D e G.

## 2.6 ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN DE QUEROGÊNIO

Alguns estudos buscaram caracterizar o ordenamento estrutural do carvão por meio de espectroscopia micro-Raman<sup>79-81</sup>. Diversos autores utilizaram lasers de vários comprimentos de onda buscando vincular variações de parâmetros espectrais das bandas à evolução térmica do querogênio<sup>10;56;82-92</sup> (e.g. Fig. 18). Dentre esses, alguns estudos fizeram correlações gráficas dos parâmetros com a maturação empregando seções polidas<sup>56;83;90</sup>, e outros utilizando querogênio isolado<sup>10;82;85</sup>. Alguns estudos utilizaram regressões quantitativas para prever o valor da VR com base nos parâmetros espectrais, esses se concentraram em amostras de carvão em seções polidas<sup>84;86;87;91-93</sup> e apenas um trabalho empregou querogênio isolado<sup>82</sup>. A maioria deles estudou querogênio tipo III<sup>82;84;86;87;91-93</sup> e apenas um<sup>93</sup> estudou graptólitos (zooclastos).

Outros estudos versaram sobre a caracterização estrutural de produtos de combustão do carvão e biomassa (fuligem, coque e resíduos carbonáceos) e são voltados para determinação da proveniência dessas partículas no âmbito de contaminações ambientais<sup>62;65;68;94;95</sup>.

Recentemente (2016)<sup>87</sup> foi demonstrado que a relação sinal-ruído dos espectros melhora quando se utilizam comprimentos de onda que correspondem à energia de uma transição

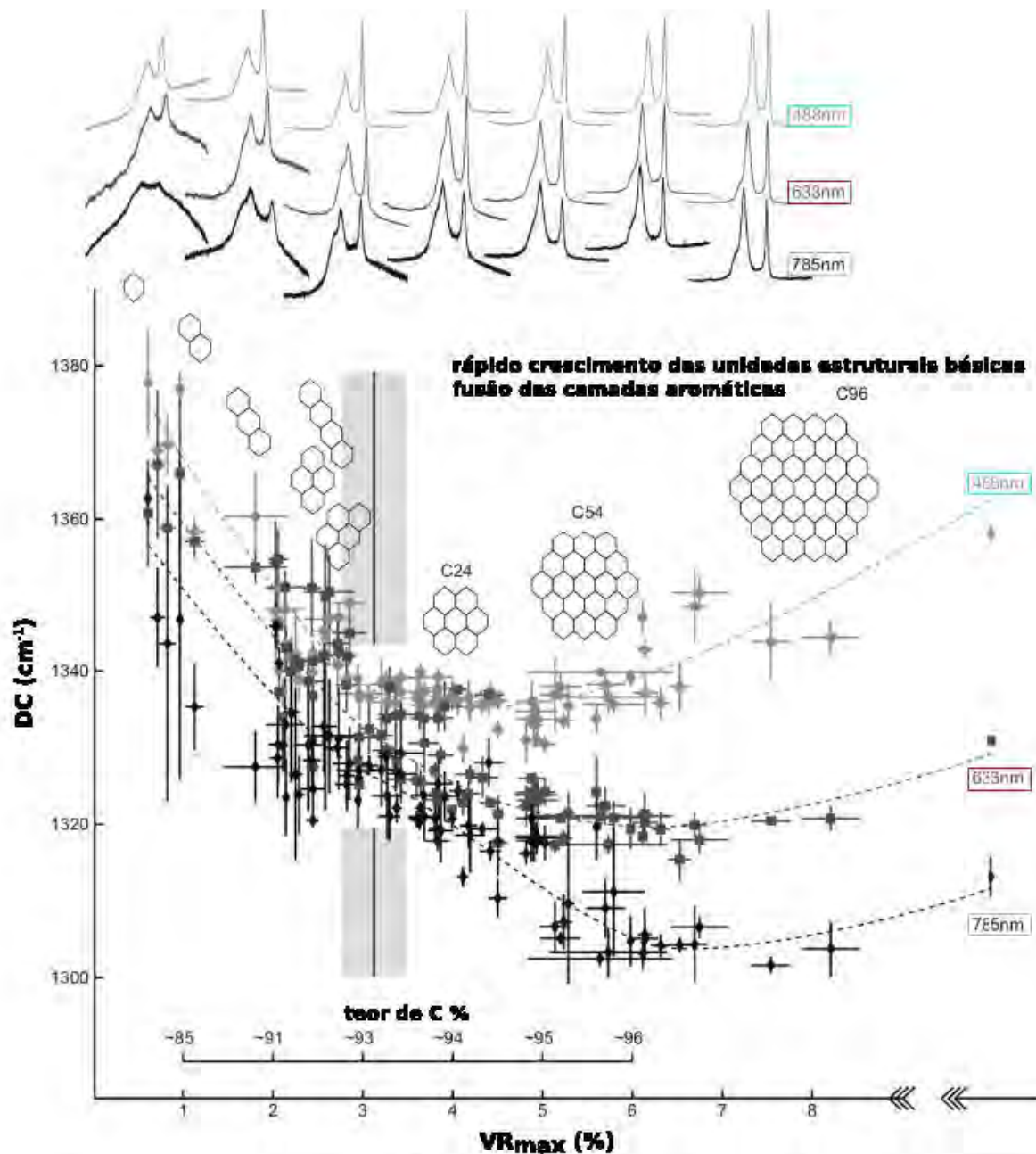


**Figura 18:** Espectros Raman da vitrinita em seções polidas de carvão com gradual aumento da refletância da vitrinita (%); Laser 633 nm<sup>84</sup>.

eletrônica da amostra, provocando o efeito de ressonância<sup>96</sup>. Desta forma, lasers de comprimento de onda curto (e.g. 488 nm) apresentam vantagens para algumas categorias de MO de baixa maturidade porque a energia da radiação de excitação coincide com a transição eletrônica das estruturas dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs)<sup>97-99</sup>, os quais são os constituintes das unidades estruturais básicas do querogênio tipo III<sup>100</sup> (Fig. 19).

### 2.6.1 Ajuste de funções de pico aos espectros Raman

Para extrair os parâmetros espectrais dos dados experimentais, é realizado um ajuste com funções analíticas (Gaussianas, Lorentzianas ou pseudo-Voigt) que descrevem a forma dos picos, somados a uma função que descreve o *background*. O espectro Raman passa então a ser descrito por “parâmetros espectrais” como posição, largura e intensidade (altura ou área) de cada banda.



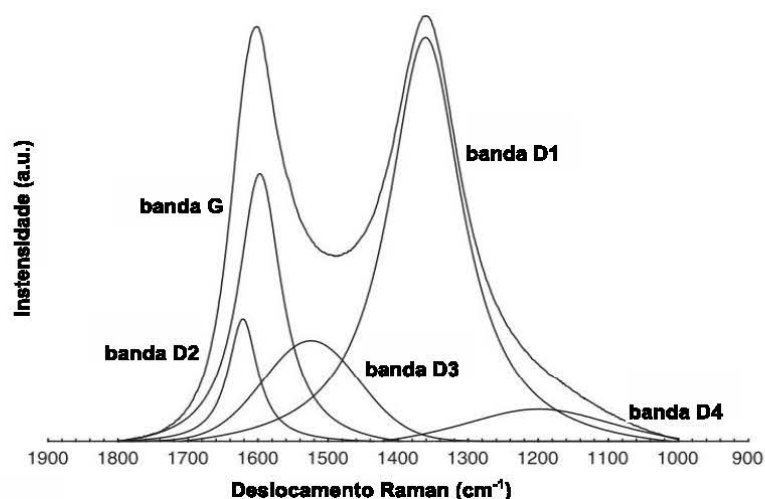
**Figura 19:** Posição da banda D (DC) de espectros Raman da vitrinita obtidos com lasers com diferentes comprimentos de onda<sup>87</sup>.



No espectro Raman ideal, uma banda vibracional deveria ter uma forma Lorentziana<sup>84</sup>, descrita com três parâmetros: posição (frequência), largura à meia altura (FWHM - *full width at half maximum*) e área (intensidade integral)<sup>101</sup>. A largura natural de uma banda depende do tempo de vida finito do fônon, isto é, da excitação vibracional da rede, que é mais estreita para estados excitados com tempo de vida maior. Esta largura mínima, porém, não pode ser determinada por espectrômetros com resolução da ordem de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . O que se observa no espectro é a largura instrumental, convoluída com a largura natural. No espectro Raman de querogênio, a largura da banda é ainda maior que a largura de linha instrumental<sup>84</sup>. Em cristais desordenados, os defeitos (impurezas, tensões elásticas local, a dimensão diferente dos grãos, etc.) ampliam adicionalmente a largura da banda e a contribuição Gaussiana aumenta<sup>87;101</sup>. Os dois efeitos em conjunto produzem uma forma complexa para a banda Raman, uma convolução de uma função Lorentziana e uma Gaussiana (função Voigt). Para facilitar o ajuste, a função Voigt é substituída por uma soma ponderada de uma Gaussiana e uma Lorentziana (i.e. uma função pseudo-Voigt). A pseudo-Voigt aumenta o número dos parâmetros que descrevem a banda, porque para seu ajuste é necessário estabelecer o percentual de contribuição das funções Lorentziana e Gaussiana. Em muitos estudos<sup>56;77;82</sup> que relatam um ajuste com uma função pseudo-Voigt, o percentual de contribuição de cada curva não é explicitamente indicado, ou então é indicado como 100% Lorentziana<sup>62</sup>. Alguns autores<sup>84;91;92</sup> afirmam que o ajuste com Lorentzianas é suficiente para ajustar espectros de querogênio.

### 2.6.2 Modelos de ajuste

Para extrair os parâmetros espectrais, vários procedimentos de ajuste dos espectros Raman foram propostos. Em alguns estudos, os espectros Raman de materiais carbonáceos (e.g. fuligem de carvão, coque de carvão e resíduos carbonáceos resultantes da combustão de carvão) foram ajustados com cinco bandas espectrais<sup>62;68;94;102</sup> (Fig. 20 e Tabela 1).

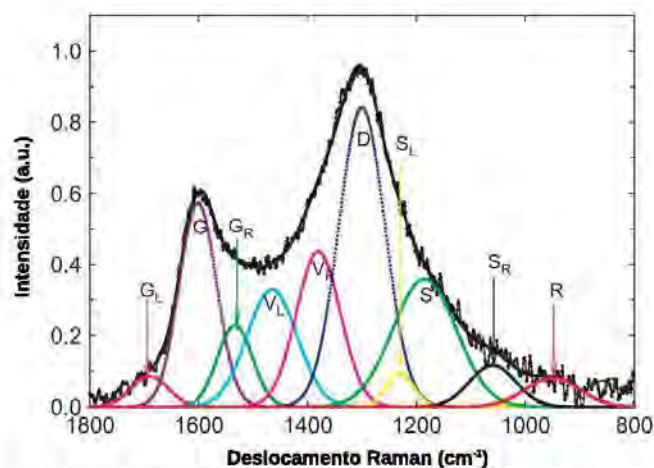


**Figura 20:** Ajuste com cinco bandas espectrais e uma linha de base linear para espectros de coque de carvão<sup>94</sup>. Ver nomenclatura na Tabela 1.

**Tabela 1:** Bandas Raman de compostos moleculares presumivelmente presentes no coque de carvão<sup>94</sup>. Identificação (ID), deslocamento Raman da banda e origem das vibrações.

ID	Posição (cm <sup>-1</sup> )	Descrição
G	≈ 1595	Vibrações de estiramento simétrico $E_{2g}$ das camadas de grafeno
D2	≈ 1620	Vibrações de estiramento simétrico $E_{2g}$
D3	≈ 1520	Defeitos intersticiais fora do plano das camadas aromáticas; grupos funcionais das estruturas de carbono amorfo
D1	≈ 1360	Vibrações de retículo da grafita $A_{1g}$ ; defeitos dentro dos planos das unidades estruturais básicas
D4	≈ 1200	C-C em estruturas da alquila-arila

Outros artigos apresentaram ajustes usando nove a dez bandas espectrais em resíduos carbonáceos durante a combustão de carvão e de biomassa<sup>65;103;104</sup> (Fig. 21), utilizando as frequências de compostos moleculares presumivelmente presentes no material, descritos na Tabela 2.

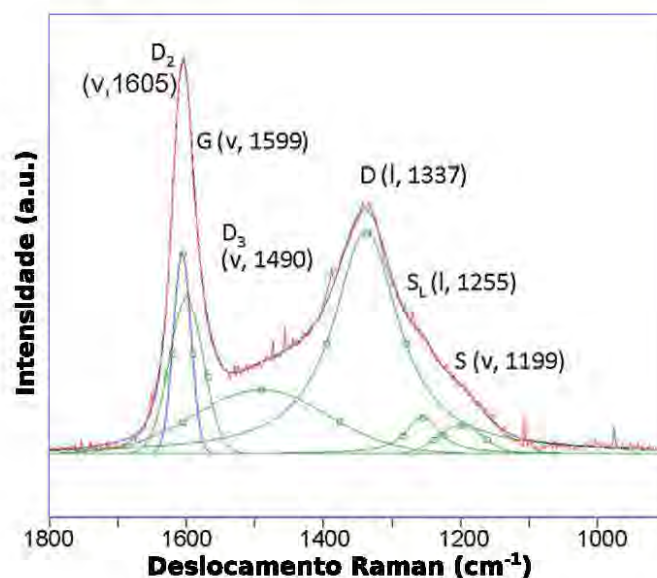


**Figura 21:** Ajuste com dez bandas espectrais e uma linha de base linear para espectros de resíduos da combustão de carvão (*char*)<sup>103</sup>. Ver nomenclatura na Tabela 2.

**Tabela 2:** Bandas Raman de compostos moleculares presumivelmente presentes nos resíduos carbonáceos resultantes da combustão de carvão<sup>103</sup>. Identificação (ID), deslocamento Raman da banda e origem das vibrações.

ID	Posição (cm <sup>-1</sup> )	Descrição
G <sub>L</sub>	1700	C=O grupo carbonila
G	1590	Vibrações simétricas $E_{2g}^2$ da grafita; modo de respiração quadrante do anel aromático; C=C alcanos
G <sub>R</sub>	1540	Aromáticos com 3-5 anéis; estruturas de carbono amorfo
V <sub>L</sub>	1465	Metileno e metila; modo de respiração semicircular do anel aromático; estruturas de carbono amorfo
V <sub>R</sub>	1380	Grupo da metila; modo de respiração semicircular do anel aromático; estruturas de carbono amorfo
D	1300	Banda desordem em materiais carbonáceos; C-C em aromáticos com > 6 anéis
S <sub>L</sub>	1230	Éter alquila-arila; para-aromáticos
S	1185	Alquila-aromáticos; aromáticos (alifáticos); C-C em anéis heteroaromáticos; carbono de diamante hexagonal; C-H em anéis aromáticos
S <sub>R</sub>	1060	C-H em anéis aromáticos; anel de benzeno (dissubstituído-orto)
R	960 - 800	C-C em alcanos e alcanos cíclicos; C-H em anéis aromáticos

Recentemente (2016)<sup>82</sup> o ajuste de espectros de querogênio tipo III foi realizado com um ajuste de seis bandas espectrais (Voigt e Lorentzianas). Um exemplo dessa abordagem é apresentado na Figura 22, e os compostos moleculares presumivelmente presentes no querogênio tipo III são compilados na Tabela 3.

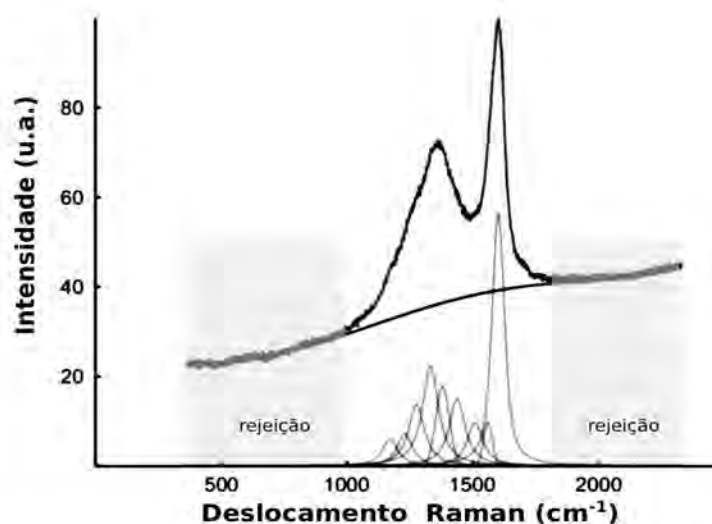


**Figura 22:** Ajuste com seis bandas espectrais e uma linha de base linear para espectros de querogênio tipo III<sup>82</sup>. l - Lorentziana; v - Voigt. Ver nomenclatura na Tabela 3.

**Tabela 3:** Bandas Raman de compostos moleculares presumivelmente presentes no querogênio tipo III<sup>82</sup>. Identificação (ID), deslocamento Raman da banda e origem das vibrações.

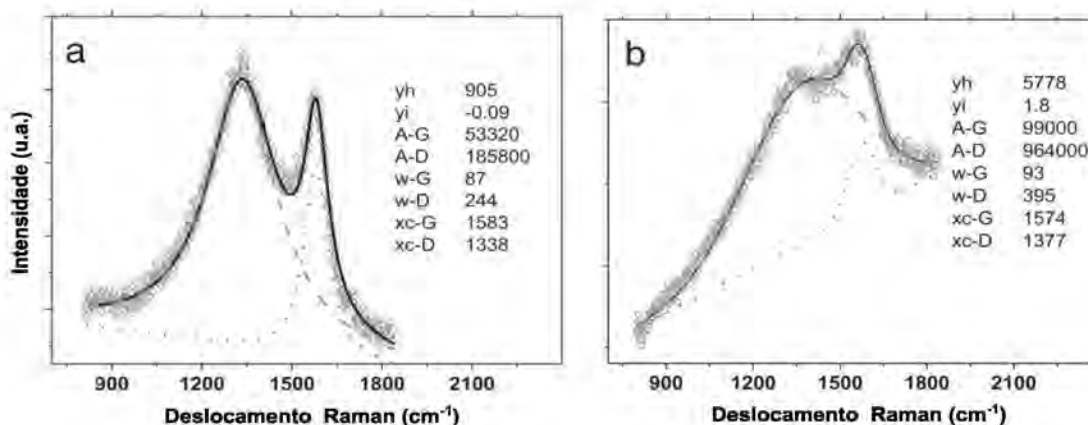
ID	Posição (cm <sup>-1</sup> )	Descrição
G	1570 - 1600	Grafita com retículo $sp^2$ ideal; modo de respiração quadrante do anel aromático;
D	≈ 1350	Estruturas de grafita desordenada (bordas de planos de grafeno); C-C em aromáticos com > 6 anéis
D <sub>2</sub>	≈ 1610	Estruturas de grafita desordenada (defeitos de empilhamento)
D <sub>3</sub>	1470 - 1500	Modo de respiração semicircular de anéis aromáticos com 3-5 anéis; carbono com estrutura $sp^2 - sp^3$ (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ) do anel aromático; estruturas de carbono amorfo
S <sub>L</sub>	≈ 1250	Éter alquila-arila; para-aromáticos
S	≈ 1200	Alquila-aromáticos; aromáticos (alifáticos); C-C em anéis hidroaromáticos; C-H em anéis hidroaromáticos

Outro estudo recente (2016)<sup>88</sup> propôs o uso de um número variável de funções pseudo-Voigt para ajustar espectros de vitrinita (Fig. 23), sem a preocupação de atribuir essas funções a algum modo vibracional específico, convoluído dentro das bandas D e G, diferindo radicalmente de outros autores<sup>62;65;68;82;94;102-104</sup> que variaram as intensidades dos modos vibracionais em posições predeterminadas.



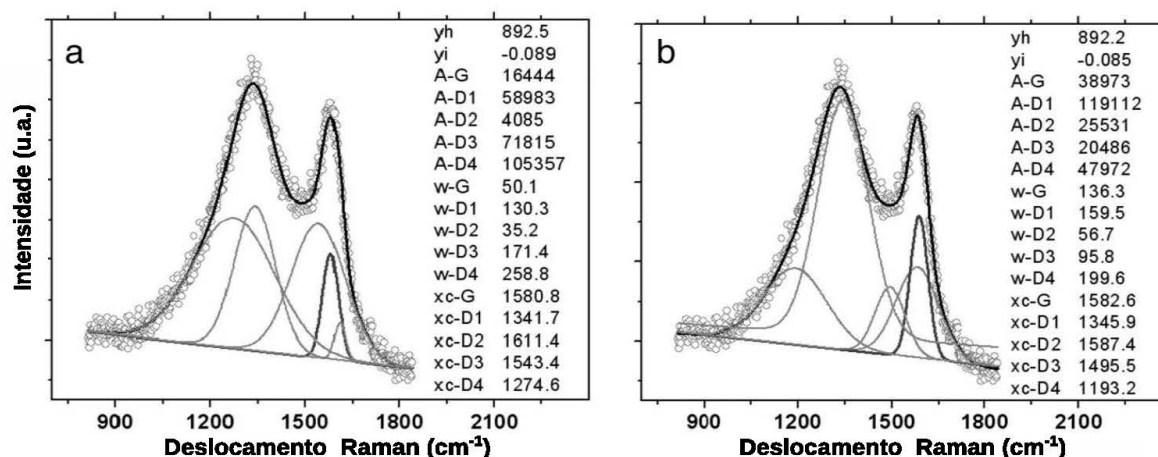
**Figura 23:** Ajuste de espectros de vitrinita com múltiplas funções pseudo-Voigt e uma linha de base polinomial<sup>87</sup>.

Em uma abordagem empírica, que prescinde da identificação das múltiplas vibrações que compõem as bandas, alguns autores<sup>84;91;92</sup> utilizam apenas duas bandas Lorentzianas para ajustar os espectros Raman de vitrinitas (Fig. 24).



**Figura 24:** Ajuste com duas funções Lorentzianas e uma linha de base linear de espectros de vitrinita com diferentes graus de maturidade, VR(%) = a) 1,65 e b) 0,18<sup>84</sup>.

Os procedimentos de ajuste com cinco a dez bandas foram explorados para espectros do querogênio, e eles apenas convergem para valores reprodutíveis quando vários parâmetros (e.g. as posições e larguras das bandas) são fixados no ajuste, deixando livres apenas as intensidades das bandas<sup>65</sup>. Um ajuste com mais de duas funções para deconvoluir duas entidades espectrais de destaque (bandas D e G) é discutível<sup>84;91</sup>. A tentativa de ajustar espectros de querogênio com cinco Gaussianas, deixando livres todos os parâmetros, mostrou dependência dos valores iniciais dos parâmetros de ajuste e da ordem de liberação dos parâmetros no refinamento (Fig. 25)<sup>84</sup>.



**Figura 25:** Ajuste do espectro de vitrinita com refletância de 1,65% da Figura 24 com cinco funções Gaussianas: O ajuste por mínimos quadrados convergiu nos dois casos, porém para resultados diferentes<sup>84</sup>.

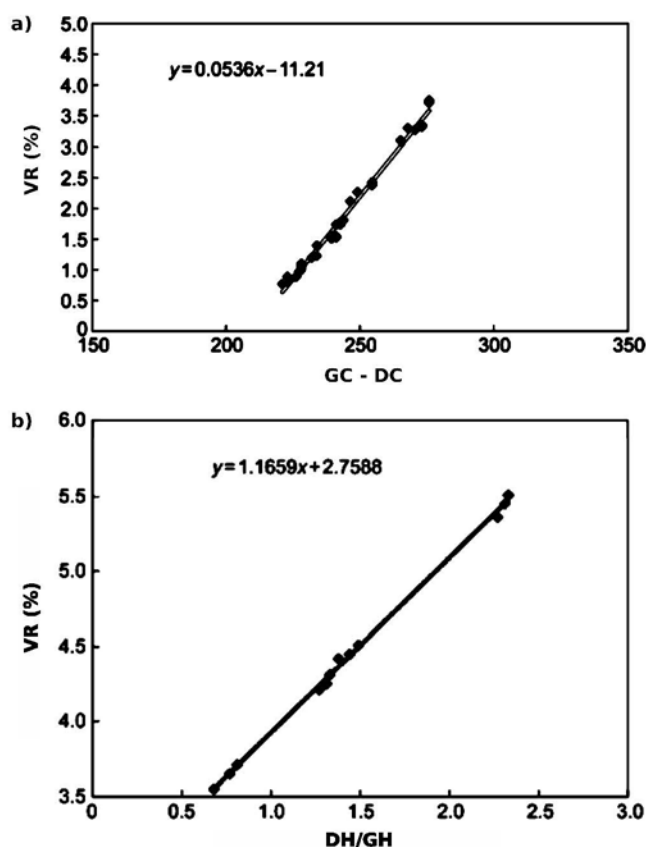
Neste trabalho optou-se por utilizar o ajuste de espectros Raman de fitoclastos (i.e. vitrinitas e inertinitas não polidas) com duas Lorentzianas. Diferentemente de Hinrichs et al.<sup>84</sup>, que utilizaram um *background* linear, foi utilizado um *background* polinomial, como também preconizado por Lünsdorf<sup>87</sup>. As regressões obtidas por estes autores com os parâmetros de ajuste dos espectros micro-Raman de vitrinita apresentaram boa correlação com a refletância da vitrinita, sendo portanto metodologias promissoras para estimativa de maturidade térmica através de espectros micro-Raman obtidos em lâminas de palinofácies.

## 2.6.3 Avaliação da maturação por espectroscopia Raman

### 2.6.3.1 Espectros Raman obtidos em seções polidas de querogênio

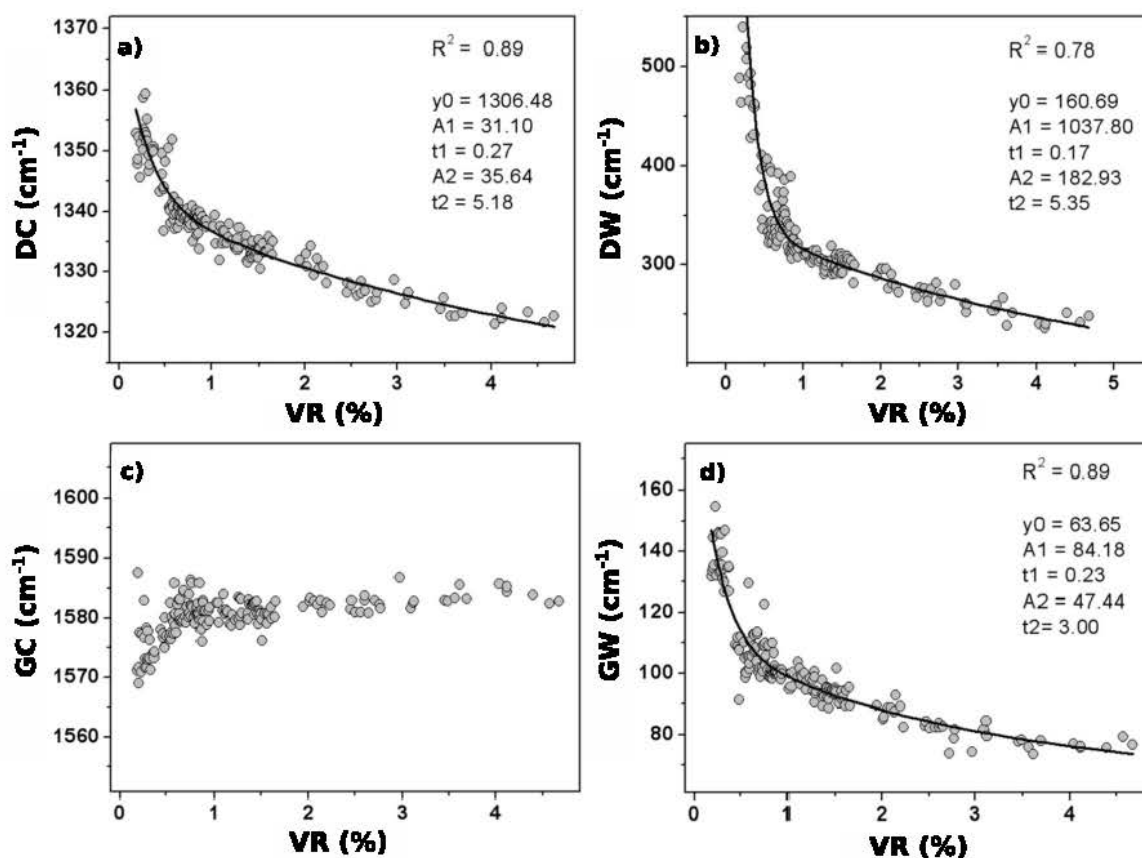
A estimativa de maturação por meio dos espectros Raman de macerais de carvões húmicos, i.e. rochas ricas em querogênio, cujas origens remontam a fragmentos de plantas superiores, foi proposta por vários autores nos últimos anos (2013 - 2016)<sup>82;84;86;87;91;92</sup>, obtendo-se os espectros micro-Raman em seções polidas de carvão.

Em 2013, Liu et al.<sup>86</sup>, autores de um estudo baseado em espectros Raman de vitrinita e betume sólido, obtidos com laser de 532 nm, propuseram duas equações baseadas nos parâmetros de espectros Raman obtidos em amostras no intervalo de VR 0,65 - 5,81%. Foi observada uma correlação de várias composições de parâmetros com a refletância da vitrinita, e.g. a diferença entre posições centrais das bandas G e D (GC-DC no intervalo de VR de 0,65 - 3,8% - Fig. 26a) e razão das alturas das bandas D e G (DH/GH no intervalo VR de 3,5-5,5% - Fig. 26b).



**Figura 26:** Correlação da refletância da vitrinita (VR%) com parâmetros das bandas D e G de espectros Raman obtidos com laser de 532 nm: a) diferença entre as centroides GC e DC; b) razão entre as alturas DH e GH<sup>86</sup>.

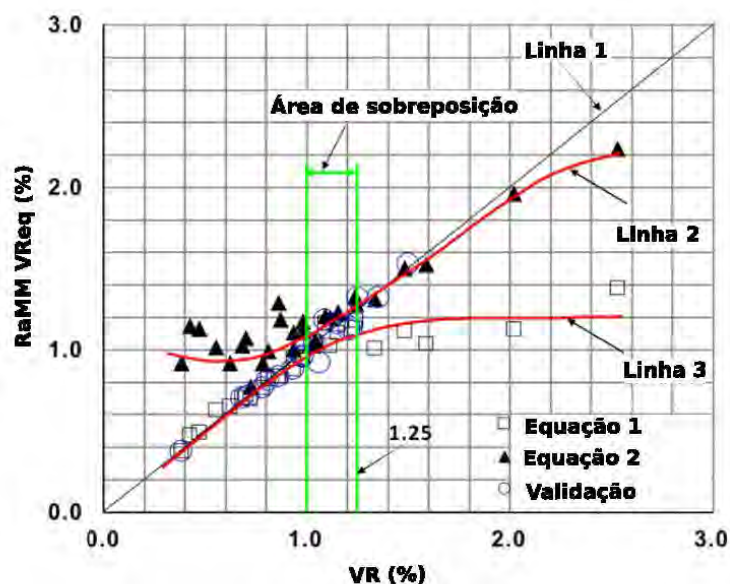
Em um estudo de 2014<sup>84</sup> utilizando um laser de 633 nm, foram caracterizados os grupos da vitrinita e inertinita em intervalos de VR de 0,2 - 4,7%. As vitrinitas e inertinitas apresentaram os picos G e D com deslocamentos Raman semelhantes, porém com larguras distintas do pico D. Para as vitrinitas, o aumento da refletância (0,2 - 4,7%) pode ser correlacionado com a diminuição sistemática da largura do pico G, e a largura e posição do pico D (Fig. 18). Essa correlação foi expressa por regressões de decaimentos biexponenciais<sup>84</sup> (Fig. 27).



**Figura 27:** Correlação da refletância da vitrinita (VR%) com parâmetros de espectros Raman obtidos com laser de 633 nm: a) centroide DC; b) largura DW; c) centroide GC; d) largura GW. A correlação de DC, DW e GW com VR% foi modelada por funções biexponenciais<sup>84</sup>.

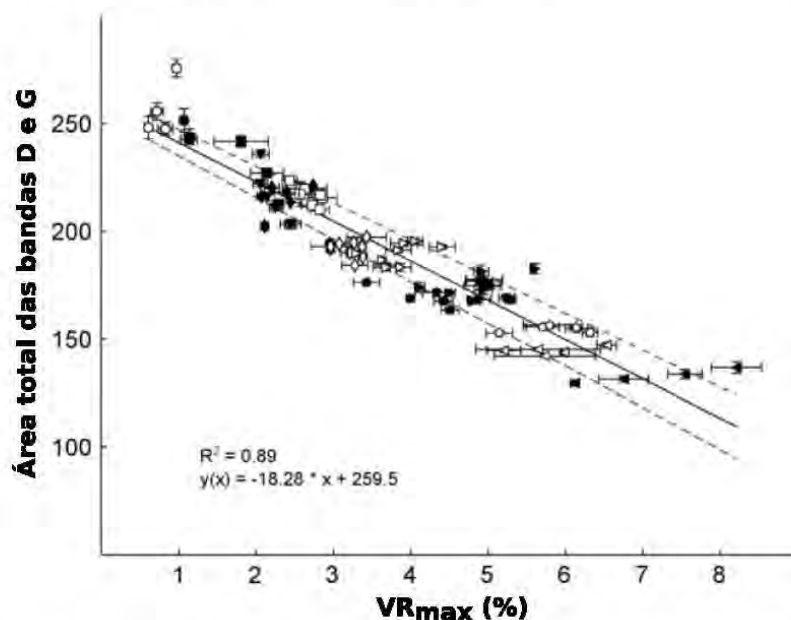
Em outro estudo de 2014, foi proposta uma nova ferramenta para avaliação da maturação de matéria orgânica denominada RaMM - *Raman Maturity Method*<sup>91</sup>, em que é determinada uma “refletância da vitrinita equivalente” a partir da regressão multilinear (*multilinear regression* - MLR) de parâmetros extraídos por ajuste de duas Lorentzianas aos espectros Raman. Foi utilizado um laser de 488 nm e os espectros foram obtidos em amostras polidas de querogênio no intervalo de VR de 0,4 a 1,2%. Essa proposta foi estendida em 2015<sup>92</sup>, usando uma segunda regressão multilinear que abrange o intervalo de VR de 1 - 2,5% (Fig. 28).





**Figura 28:** Regressões multilíneas dos parâmetros de espectros Raman de vitrinita obtidos com laser de 488 nm<sup>92</sup>. Linhas: 1 - 100% de correlação, 2 - correlação da equação 2, e 3 - correlação da equação 1.

Recentemente (2016) foi proposta a avaliação da maturação por meio do programa IFORS - *Iterative Fitting of Raman Spectra*<sup>88</sup>, que calcula o área total dos picos por meio do ajuste de múltiplas funções pseudo-Voigt. A área total foi utilizada para o definir uma correlação linear<sup>87</sup>, mostrada na Figura 29. O intervalo de  $VR_{max}$  estudado compreendeu 0,8 - 7,1%, e o comprimento de onda do laser utilizado foi de 488 nm.



**Figura 29:** Regressão linear da área total das bandas D e G de espectros Raman de vitrinita, obtidos com laser 488 nm<sup>87</sup>. Linha tracejada: limite de 90% de confiança.

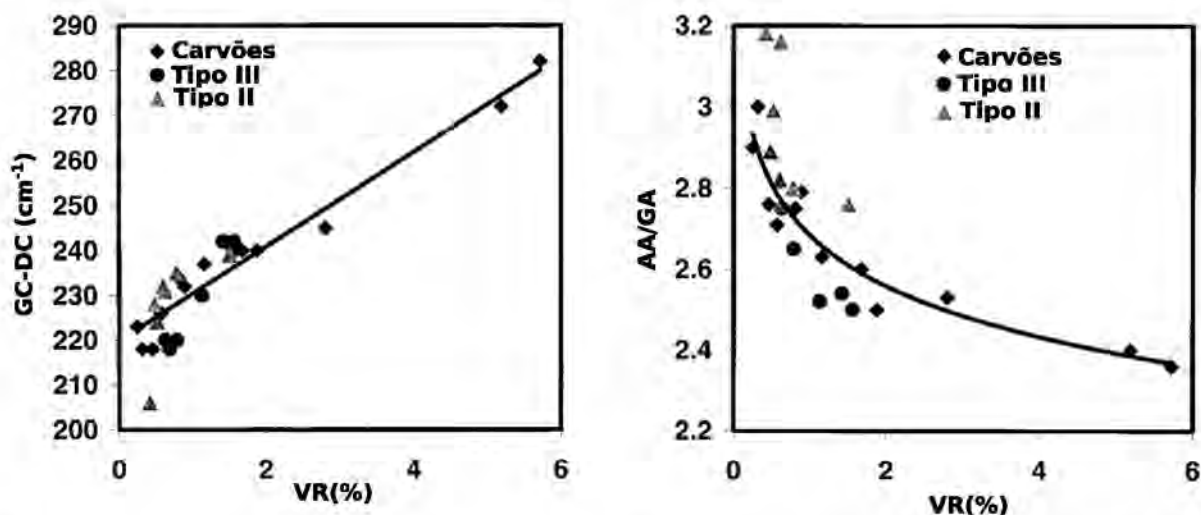
Lünsdorf<sup>87</sup> obteve espectros Raman de vitrinitas polidas com diferentes graduações granulométricas de lixas e pastas de polimento e não observou alterações no espectro Raman devido aos diferentes polimentos, porém não apresentou resultados Raman de amostras sem polimento nenhum, de modo que ainda faltam informações para afirmar se os artefatos de polimento que alteram o espectro Raman do material carbonáceo também afligem os espectros de querogênio.

### **2.6.3.2 Espectros Raman obtidos em querogênio não polido**

O carbono orgânico total (COT) de rochas potencialmente geradoras pode ser muito baixo. Quando é necessário estabelecer a maturação de rochas com COT < 5% m/m por meio de técnicas de microscopia óptica, é indispensável concentrar o querogênio por meio de maceração ácida, para depois prepará-lo como seção polida<sup>105</sup> ou como *strew mount*<sup>5</sup>. Conforme vários autores<sup>10;85;106;107</sup>, o tratamento ácido empregado para isolar o querogênio da fração de mineral não interfere nos espectros Raman. Esses trabalhos versaram em querogênio tipo III<sup>10;85</sup>, testas orgânica de foraminíferos<sup>106</sup> e quitinozoários<sup>107</sup>.

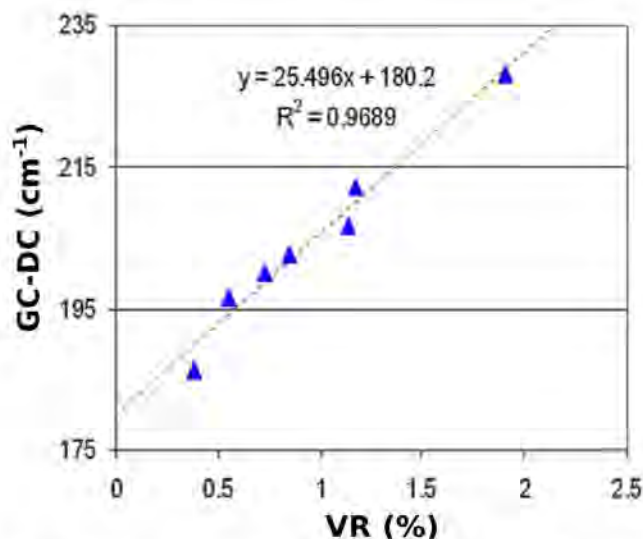
O primeiro estudo que mediu espectros de querogênio em preparações do tipo *strew mount*<sup>10</sup> permitiu obter informações qualitativas acerca da evolução térmica do querogênio no intervalo de VR de 2 - 6%, porém não abrangeu a janela de formação de petróleo, relevante para a prospecção.

Kelemen e Fang<sup>85</sup> utilizaram a distância entre as bandas em  $\approx 1350$  e  $1580 \text{ cm}^{-1}$  e a razão das intensidades para avaliar a maturidade térmica de querogênio isolado (não polido). Porém, diferentemente dos demais autores, não ajustaram funções analíticas aos espectros mas extraíram os parâmetros medindo diretamente nos espectros Raman obtidos com laser de 633 nm. Estes autores mostram poucos espectros, utilizam uma nomenclatura pouco usual (banda A para o pico de desordem) e seu método teve pouca repercussão (Fig. 30). Também reportaram que o sinal Raman do querogênio tipo I é obliterado devido à elevada fluorescência de fundo de seus componentes.



**Figura 30:** Tendências de maturação baseadas nas distância entre as bandas Raman (GC-DC) e razão das áreas (AA/GA) obtidas em querogênio isolado (não polido)<sup>85</sup>. A banda A é pico de desordem (banda D).

Em outro trabalho recente<sup>82</sup>, estudo-se querogênio tipo III maturado artificialmente. Para análise espectral, foi usado laser de 532 nm em querogênio disperso na fração mineral, os fragmentos das amostras não foram polidos e o intervalo de maturação abrangido foi de VR = 0,4 - 2%. A regressão linear utilizada baseou-se na distância entre as bandas Raman (Fig. 31).



**Figura 31:** Regressão linear baseada na distância entre as bandas Raman (GC-DC) de espectros obtidos com laser de 532 nm obtidas em querogênio não polido<sup>82</sup>.

Nesses estudos<sup>10;82;85</sup>, o querogênio não foi classificado segundo os grupos de palinofácies, o que pode ter aumentado a dispersão dos dados espectrais, tendo em vista que os diferentes subgrupos apresentam diferentes graus de aromatização.

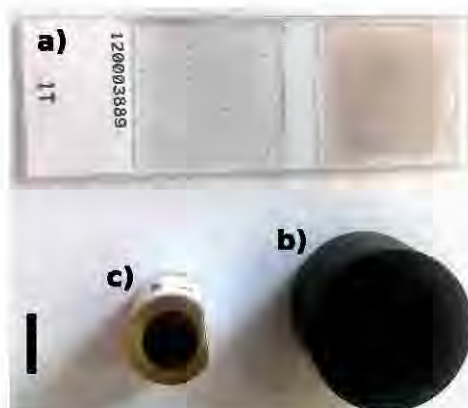
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O querogênio de 28 rochas sedimentares com teores de carbono orgânico total (COT) variando de 0,3 - 12,2% m/m foi coletado em testemunhos de sondagem, amostras laterais e afloramentos. As amostras selecionadas para realizar esse estudo, identificadas na Tabela 4, abrangem uma variedade de bacias sedimentares e de idades estratigráficas, garantindo que o modelo preditivo possa ser aplicado em diversos contextos geológicos.

Foram testadas duas metodologias para parametrizar os espectros, uma com *background* linear e a outra com *background* polinomial. A segunda, que obteve melhores resultados, foi escolhida para estabelecer regressões polinomiais e multilíneas dos parâmetros espectrais em correlação com a refletância da vitrinita, para testar a viabilidade de estimar a maturação térmica a partir dos espectros micro-Raman. Seguiu-se com a validação externa das regressões utilizando um subconjunto das amostras que não foram utilizadas para compor o modelo (validação externa).

#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O querogênio foi isolado da fração mineral da rocha por meio de maceração ácida com HCl e HF, sem etapa oxidativa<sup>5;108</sup>. Uma alíquota do querogênio isolado de cada amostra foi embutida em resina e preparada como seção polida, outra alíquota foi dispersada sobre lâminas de vidro, fixada com resina (Entellan<sup>®</sup> - Merck, Brasil), selada com lamínulas e curada à temperatura ambiente<sup>7</sup> (Fig. 32). Todos os procedimentos de preparação das amostras foram realizados no Laboratório de Petrografia Orgânica da Gerência de Geoquímica do Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) - PETROBRAS.



**Figura 32:** Fotografia de a) lâmina de palinofácies, b) de uma seção polida de rocha total e c) de uma seção polida de querogênio isolado. Escala = 1 cm.

**Tabela 4:** Identificação das amostras (ID), sua proveniência (bacia sedimentar e país) e período de formação.

ID	Bacia	País	Período
1	Alagoas	Brasil	Cretáceo
2	Costa leste	Nova Zelândia	Paleoceno
3	Ceará	Brasil	Cretáceo
4	Trácia	Turquia	Cenozoico
5	Parnaíba	Brasil	Cretáceo
6	Barreirinhas	Brasil	Cretáceo
7	Santos	Brasil	Cretáceo
8	Parnaíba	Brasil	Devoniano Superior
9	Potiguar	Brasil	Cretáceo
10	Paraná	Brasil	Permiano
11	Ceará	Brasil	Cretáceo
12	Punta del Este	Uruguai	Permiano
13	Potiguar	Brasil	Cretáceo
14	Espírito Santo	Brasil	Cretáceo
15	Parnaíba	Brasil	Devoniano Superior
16	Espírito Santo	Brasil	Cretáceo
17	Ceará	Brasil	Cretáceo
18	Ceará	Brasil	Cretáceo
19	Apalaches	EUA	Devoniano
20	Potiguar	Brasil	Cretáceo
21	Espírito Santo	Brasil	Cretáceo
22	Neuquén	Argentina	Jurássico
23	Potiguar	Brasil	Cretáceo
24	Parnaíba	Brasil	Devoniano Superior
25	Potiguar	Brasil	Cretáceo
26	Espírito Santo	Brasil	Cretáceo
27	Espírito Santo	Brasil	Cretáceo
28	Sub-andina	Bolívia	Siluriano

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A refletância da vitrinita foi determinada de acordo com a norma ASTM D7708<sup>41</sup> em seções polidas de querogênio isolado, utilizando um microscópio de luz refletida (Zeiss® Imager A2M, Alemanha) acoplado a um fotômetro (J & M Analytische Mess- und Regeltechnik GmbH, Alemanha). O percentual de refletância randômico médio da vitrinita (VR) foi medido com comprimento de onda de 546 nm em óleo de imersão ( $n_e = 1,518$  a 23°C), o sistema foi calibrado com padrões de refletância (Klein & Beckers®, Alemanha). A maturidade foi estabelecida com medidas de refletância da vitrinita em 26 amostras. As outras duas amostras, mais antigas que Devoniano Superior (ID: 19 e 28), foram avaliadas por meio da refletância do betume sólido e corrigidos para uma refletância da vitrinita equivalente<sup>49</sup>.

### 3.3 ESPECTRÔMETRO MICRO-RAMAN

A espectroscopia micro-Raman foi realizada em um equipamento aberto, montado sobre uma bancada óptica no Laboratório de Microanálise do Instituto de Física da UFRGS, que consiste de um laser de He-Ne de 633 nm (Coherent, Inc. - EUA), focado sobre a amostra com um microscópio de luz refletida (Zeiss® Axiotech HD25, Alemanha), em geometria de retro-espalhamento. O espalhamento Rayleigh foi rejeitado por um filtro holográfico (filtro *notch* ou *supernotch*). A luz espalhada inelasticamente foi dispersada com uma grade de dispersão holográfica de 600 g/mm em um espectrômetro com comprimento focal de 0,5 m (Acton Research Company, EUA), acoplado a uma câmera CCD (*charge-coupled device*, Princeton Instruments, EUA) arrefecida com nitrogênio líquido. O equipamento foi controlado com um computador, utilizando o programa “winspec” (Princeton Instruments, EUA). O sistema e suas partes principais estão mostrados na Figura 33.



**Figura 33:** Disposição do espectrômetro micro-Raman no Laboratório de Microanálise do IF-UFRGS: 1- reservatório com nitrogênio líquido, 2 - câmara CCD, 3 - espectrômetro para dispersão da luz, 4 - laser de He-Ne, 5 - atenuador (polarizador), 6 - filtro *notch*, 7 - microscópio óptico, 8 - computador com software de controle, 9 - plataforma (platina de movimentação micrométrica) da amostra.

### 3.4 REJEIÇÃO DO ESPALHAMENTO RAYLEIGH

#### 3.4.1 Filtro notch

Nos primeiros testes de aquisição dos espectros, foi utilizado um filtro *notch* (Iridian Spectral Technologies, Ltd. - Canadá), compatível com medidas de minerais que apresentam baixa fluorescência. Para amostras com *background* fluorescente, este filtro se mostrou pouco apropriado. A interferência da luz nas multicamadas, também visível no espectro do folheto de especificações (Fig. 34), introduzia uma oscilação no *background* do espectro que não foi passível de remoção por meios matemáticos, sem interferir nos parâmetros espectrais das bandas Raman. A seguir são comentados os processos testados para subtrair ou filtrar o ruído de fundo.



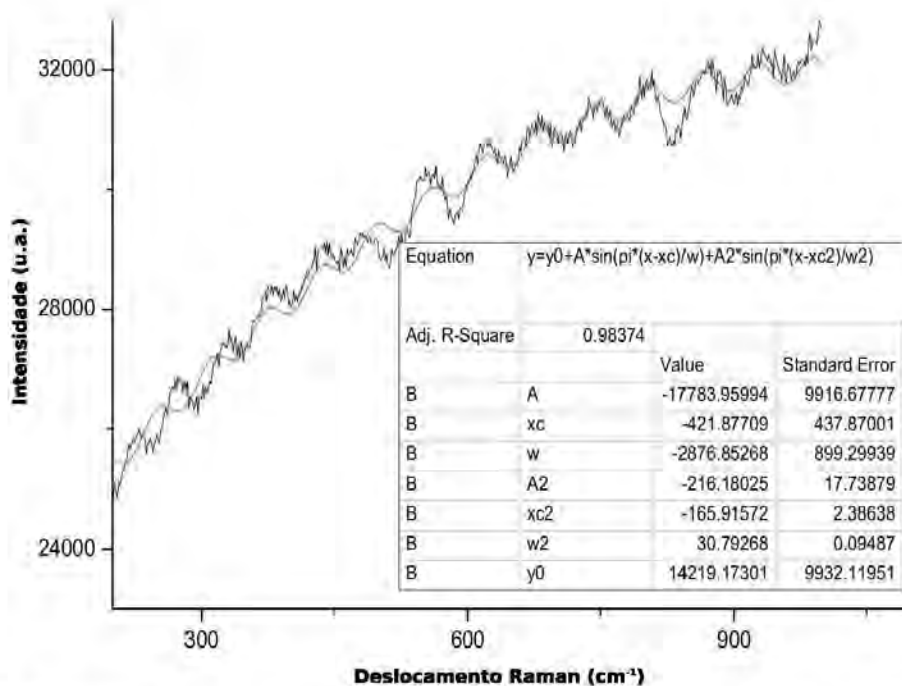
Figura 34: Espectro de transmitância do filtro *notch* - Iridian Spectral Technologies, Ltd.<sup>109</sup>.

A primeira tentativa consistiu de modelar o ruído com uma função senoidal. A hipótese inicial considerava que o ruído era constante, logo ao definir uma função senoidal equivalente, poder-se-ia subtrair o ruído de todo o espectro. Na Figura 35 é apresentada a região de um espectro que apresenta apenas a variação da fluorescência de fundo e do ruído de fundo. Nesta região, ajustaram-se duas funções senoidais. A função senoidal que melhor ajustou a oscilação é apresentada na Equação 1.

$$I = 9000 - 216,18(\text{sen}(3,14(k + 165,91)/30,79)) \quad (1)$$

$I$  = intensidade;  $k$  = número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

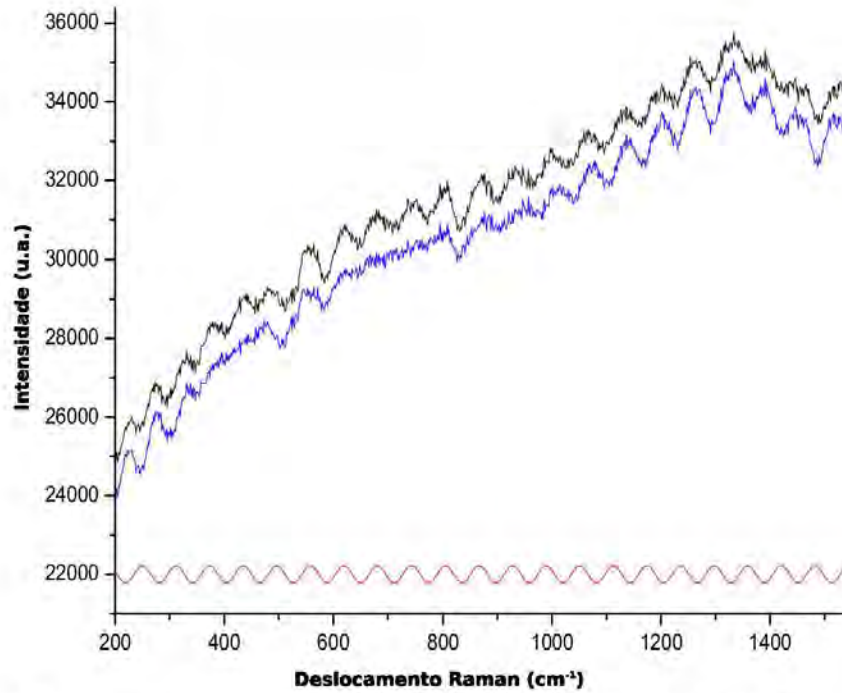




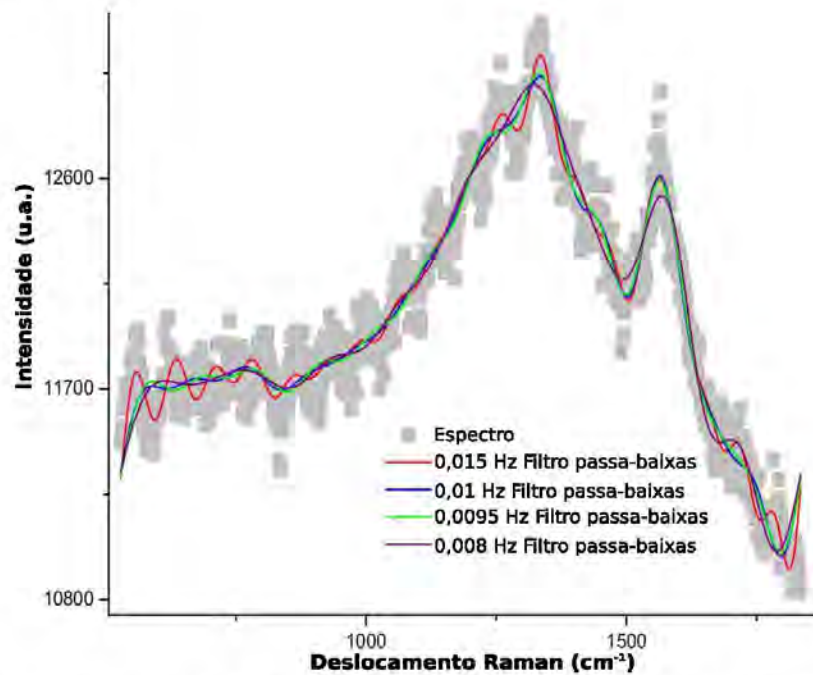
**Figura 35:** Gráfico mostrando o ruído de fundo de um espectro de fitoclasto. Em vermelho o ajuste de duas funções senoidais, uma de maior comprimento de onda para ajustar a inclinação do espectro e outra de menor comprimento de onda para ajustar o ruído do *notch*.

Com essa função senoidal, pode-se executar a subtração do espectro original (Fig. 36), porém a equação não foi satisfatória para as regiões fora da área de ajuste, assim descartou-se esse método de remoção do ruído.

A segunda tentativa consistiu na filtragem do espectro por meio de filtros passa-baixas, que eliminam frequências acima de um limite pré-determinado. Na Figura 37 são mostrados quatro filtros passa-baixas com diferentes especificações. Constatou-se que filtros que eliminam frequências maiores que 0,015 Hz ainda guardam oscilação advinda do filtro *notch* e filtros  $\leq 0,008$  Hz alteram significativamente as posições centrais dos picos de interesse. Dentre estes, o melhor filtro foi o de 0,01 Hz, porém o espectro filtrado apresentou artefatos de filtragem, e.g. terminações em funções assintóticas e o surgimento de oscilações de baixa intensidade dentro dos picos de interesse. Esses artefatos modificaram significativamente as relações de largura entre picos e alteraram a posição central dos mesmos de forma aleatória, inserindo imprecisões nas médias dos espectros de uma mesma partícula. Dada esta limitação experimental, adquiriu-se um filtro *supernotch* de outro fornecedor.



**Figura 36:** Gráfico mostrando o a tentativa de remoção do ruído de fundo por subtração de função. Em preto espectro original, em azul espectro após a subtração da função senoidal e em vermelho função senoidal.

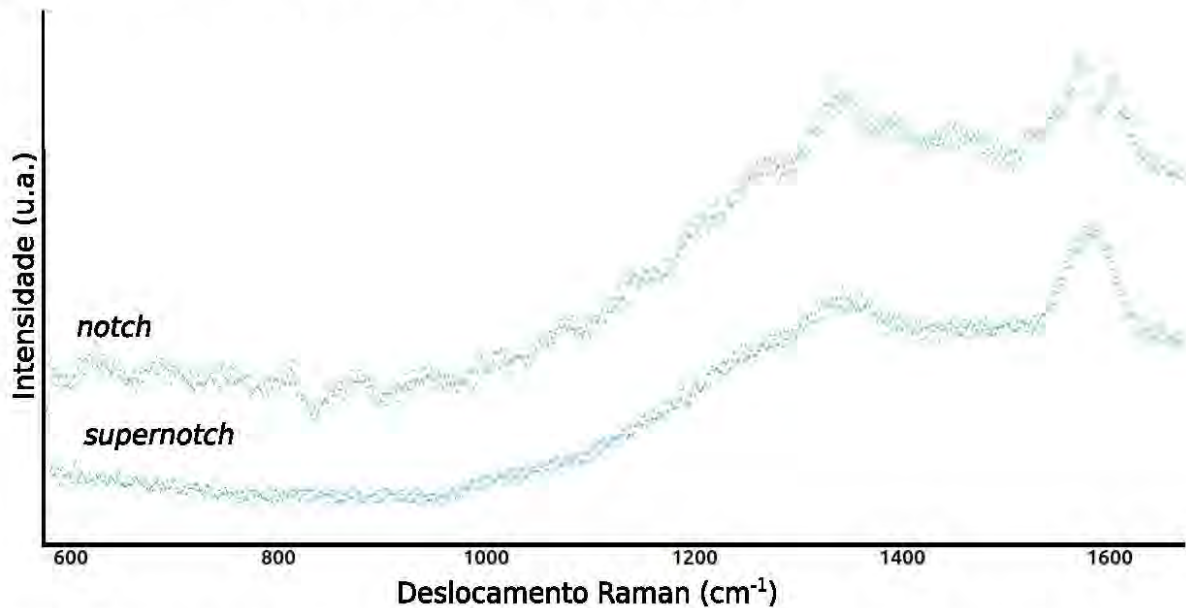


**Figura 37:** Gráfico mostrando o ruído de fundo de um espectro de fitoclasto. Linhas mostram espectro após aplicação de diferentes filtros passa-baixas.

### 3.4.2 Filtro *supernotch*

O filtro *supernotch* (Optical Systems Kaiser, Inc .- Alemanha) tem uma durabilidade (*shelf live*) inferior ao tipo de filtro *notch* fornecido pela Iridian, porém não apresentou a oscilação no

espectro (Fig. 38). As especificações relevantes de ambos filtros são comparadas na Tabela 5 e as descrições completas dos filtros constam no Anexo A.



**Figura 38:** Espectros de um mesmo fitoclastos obtidos com filtro *notch* e *supernotch*.

**Tabela 5:** Especificações relevantes dos filtros *notch* e *supernotch*.

Parâmetro	<i>notch</i> (Iridian)	<i>supernotch</i> (Kaiser)
Atenuação do laser	> 6	> 4
Diafragma	8 mm	9,5 mm
Espessura	3 mm	5,8 mm
<i>Bandwidth</i>	< 20 nm	< 10 nm
<i>Edgewidth</i>	< 9 nm	< 4 nm

Como pode ser visto na Tabela 5, o filtro *supernotch* apresenta uma largura de banda de rejeição bem menor (10 nm), permitindo medidas com baixo deslocamento Raman, além de ter uma largura de canto menor, implicando na transição mais abrupta da banda passante para a banda rejeitada, o que também melhora o desempenho de medidas com deslocamento Raman baixo. Estas melhorias não são importantes para a região do sinal do material carbonáceo, que apresenta alto deslocamento Raman. A diferença maior foi a inexistência no filtro *supernotch* de um “ripple” proveniente da interferência interna do sinal Raman no interior do filtro *notch* (Iridian). Este efeito ocorreu apenas na matéria orgânica, tendo em vista que o filtro *notch* teve desempenho satisfatório na aquisição de espectros Raman de minerais e gemas, em que é possível utilizar uma intensidade de laser maior que na matéria orgânica.

Os espectros adquiridos com o filtro *supernotch* puderam ser ajustados pelo procedimento de ajuste de mínimos quadrados, obtendo parâmetros espectrais reprodutíveis para as funções Lorentzianas, independentemente dos valores iniciais dos parâmetros.

### **3.5 CALIBRAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO MICRO-RAMAN**

Antes de cada sessão da aquisição de espectros, a câmara CCD do espectrômetro micro-Raman foi arrefecida com nitrogênio líquido. Uma vez alcançada a temperatura de  $-120^{\circ}\text{C}$ , o software de controle mantinha esta temperatura estável enquanto houvesse nitrogênio no reservatório. Com a câmara termalizada, o deslocamento Raman do espectrômetro foi calibrado, utilizando a posição da linha do diamante ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ), que é um calibrante adequado para medidas de material carbonáceo por apresentar um pico estreito e de alta intensidade no intervalo de interesse.

São bem conhecidos os problemas de degradação de matéria carbonácea submetida à alta densidade de energia luminosa<sup>77;90</sup>. Os espectros que foram gerados usando a intensidade total do laser de excitação (30 mW) focalizada sobre a amostra por 5 s não apresentaram reprodutibilidade para um mesmo fitoclasto, degradando severamente a região onde o laser incidiu e eventualmente perfurando o fitoclasto e a resina. Foram realizados testes com diferentes densidades de energia em partículas de matéria orgânica em lâmina de palinofácies, observando-se alteração de espectros e a presença de marcas visíveis na superfície das amostras. Constatou-se que, para adquirir espectros reprodutíveis em regiões com diâmetro de 1-2  $\mu\text{m}$  (focalização com objetiva de 100 $\times$ ), era necessário reduzir a potência do laser para menos de 0,15 mW (5% da potência nominal do laser de He-Ne), evitando a degradação induzida por aquecimento<sup>77;90</sup>. Para atenuar a intensidade do laser, foi utilizado um polarizador. A potência do laser foi mensurada com um medidor de potência Thorlabs PM100USB (EUA) e simultaneamente foi medida a intensidade da linha  $1332\text{ cm}^{-1}$  do diamante padrão. A estabilidade da potência durante a aquisição dos espectros foi controlada por meio de medições intercaladas da intensidade da linha do diamante, que foi estável dentro de um intervalo de  $\pm 5\%$ .

### **3.6 AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS DE FITOCLASTOS**

Para a aquisição dos espectros micro-Raman, o laser foi focado abaixo da lamínula de proteção, na superfície dos fitoclastos dispersados sobre a lâmina de vidro. Um procedimento análogo está

descrito na literatura, que reporta a aquisição de espectros Raman de materiais carbonáceos sob finas camadas de fases minerais transparentes<sup>60</sup>. A fixação dos fitoclastos com resina Entellan<sup>®</sup> não interferiu na aquisição do espectro, porque a resina apenas apresentou um sinal de baixa intensidade em outra região espectral<sup>11</sup>. Três subgrupos de fitoclastos (translúcidos, opacos e degradados) provenientes de todas as 26 amostras foram estudados separadamente, a fim de discriminar possíveis comportamentos espectrais distintos. O procedimento para aquisição de cada espectro seguiu os seguintes passos: i) de cada lâmina foram escolhidos fitoclastos, utilizando uma objetiva de baixa magnificação (20×); ii) o fitoclasto escolhido foi ampliado, utilizando a objetiva de 100×; iii) no modo de aquisição contínua do espectro, o foco fino do microscópio foi ajustado até se obter a melhor relação sinal-ruído no espectro de aquisição rápida; iv) o espectro foi registrado com tempo de aquisição de 5 s, um lapso de tempo que resultou em espectros reprodutíveis em todo intervalo de maturação, análogo ao que foi relatado em espécimes de graptólitos<sup>93</sup>. Esse tempo de aquisição foi escolhido porque permitia a aquisição estatisticamente satisfatória dos espectros com baixo *background* e mantinha os espectros com alta intensidade de *background* abaixo do limite de saturação da câmera CCD (64 mil contagens por pixel). Neste trabalho, foram adquiridos apenas espectros de linhas Stokes (mais intensas que as linhas anti-Stokes). Para o controle da reprodutibilidade e estabilidade térmica dos espectros, realizaram-se medidas consecutivas de um mesmo fitoclasto, visando verificar se os parâmetros espectrais mantinham-se estáveis.

### 3.7 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

O programa Statistica 10 (Statsoft<sup>®</sup>, Dell inc. - USA), disponível gratuitamente para fins acadêmicos no portal do aluno da UFRGS, foi utilizado para calcular as regressões polinomiais correlacionando os parâmetros dos espectros Raman de cada grupo de matéria orgânica e os dados de maturação térmica (refletância de vitrinita). Nele também foram realizados os procedimentos de análise de componentes principais (*principal component analysis* - PCA) e de regressão multilinear (MLR).

A PCA é comumente usada como uma ferramenta de análise exploratória de dados e para nortear modelos preditivos<sup>110</sup>. O processo de PCA costuma ser realizado por decomposição em autovalores de uma matriz covariância, geralmente depois de centralizar (e normalizar ou usar pontuações-Z) a matriz de dados para cada atributo. Os resultados de PCA são discutidos em termos das porcentagens de dados explicados por cada fator-plano. A PCA é a mais simples

das análises multivariadas por autovetores. Com frequência, sua operação revela informações da estrutura interna dos dados de uma forma que melhor explica a sua variância. Partindo de uma visualização de conjunto de dados multivariados em um espaço com um eixo por variável, ao se aplicar uma PCA obteremos uma visualização em dimensões mais baixas dos mesmos dados, uma projeção do objeto original quando visto de seu ponto mais informativo. Isto é feito usando-se apenas os primeiros componentes principais (fator  $1 \times 2$ ), de forma que a dimensionalidade dos dados transformados é reduzida.

A MLR é um método estatístico baseado no modelo linear geral (*general linear model*) que emprega a operação de mínimos quadrados (*least square fit* - LSF) de Levenberg-Marquardt<sup>111</sup>. Seu propósito é relacionar as variações de uma variável a ser prevista com as variações das variáveis preditoras. Um pressuposto importante para esse método é que os preditores sejam linearmente independentes. Quando os preditores apresentam dependência linear, podem surgir problemas devido à multicolinearidade. Essa situação é caracterizada por coeficientes de determinação elevados aliados a coeficientes da regressão não significativos segundo o teste t.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 REFLETÂNCIA DA VITRINITA E ANÁLISE DE PALINOFÁCIES

Na Tabela 6 são apresentados os resultados de refletância da vitrinita e de palinofácies.

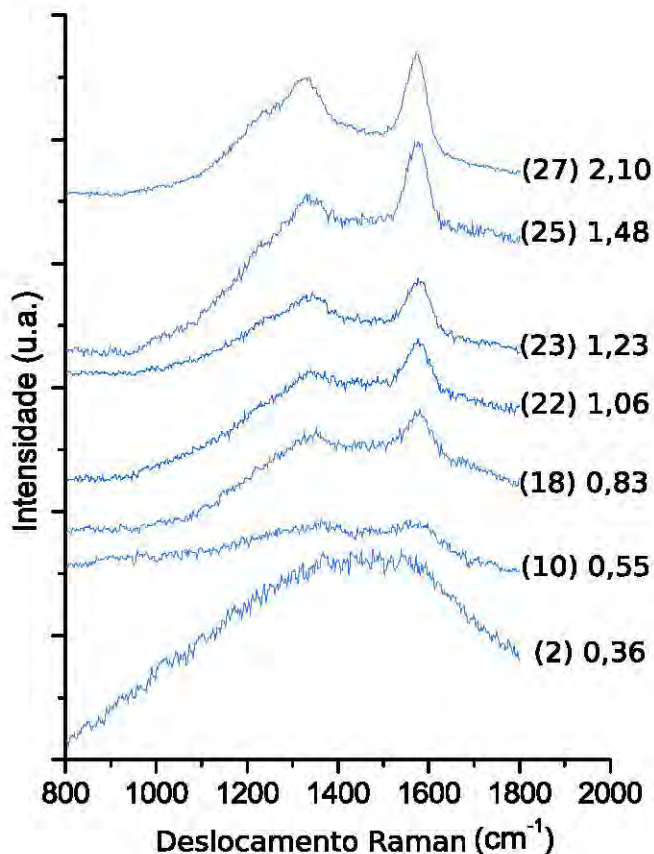
**Tabela 6:** Amostras ordenadas pelo grau de maturidade; número de identificação (ID); refletância da vitrinita (VR): média ( $\bar{x}$ ), desvio padrão ( $s$ ) e número de campos medidos ( $n$ ); abundância percentual dos principais grupos de palinofácies: Matéria Orgânica Amorfa (MOA), Palinomorfo (Pm) e Fitoclasto (Fito) e abundância percentual do betume sólido (Bit).

ID	VR (%)			Palinofácies (%)			Bit (%)
	$\bar{x}$	$s$	$n$	MOA	Pm	Fito	
1*	0,31	0,06	26	89	2	9	0
2	0,36	0,02	55	0	2	98	0
3	0,38	0,05	6	87	10	3	0
4	0,39	0,06	18	10	48	42	0
5*	0,45	0,04	56	1	3	96	0
6	0,50	0,04	54	0	5	95	0
7	0,50	0,05	16	88	2	10	0
8*	0,50	0,05	18	13	66	21	0
9*	0,53	0,04	7	79	6	15	0
10*	0,55	0,06	51	0	2	98	0
11*	0,61	0,07	14	63	10	27	0
12	0,65	0,03	59	0	2	98	0
13*	0,71	0,05	16	53	2	45	0
14	0,73	0,07	47	10	6	85	0
15*	0,79	0,02	2	13	66	21	0
16*	0,80	0,03	8	66	5	29	0
17*	0,83	0,05	52	5	3	92	0
18	0,85	0,05	9	54	10	36	0
19	0,89 <sup>a</sup>	0,06	50	65	0	0	35
20*	0,92	0,04	10	83	6	12	0
21*	1,05	0,10	32	36	3	61	0
22	1,06	0,04	69	0	3	97	0
23	1,23	0,07	50	3	6	91	0
24	1,27	0,04	50	7	4	89	0
25*	1,48	0,06	20	0	24	76	0
26*	2,06	0,1	50	0	8	92	0
27*	2,10	0,11	50	0	7	93	0
28	2,23 <sup>b</sup>	0,11	46	2	12	0	86

ID marcados com asterisco denotam conjunto usado para o treinamento das regressões para o caso dos fitoclastos translúcidos; Valores de VR com sobrescrito foram obtidos medidos em betume sólido e corrigidos para refletância da vitrinita<sup>49</sup> (BR: a = 0,69 e b = 1,90%).

## 4.2 ESPECTROS DE FITOCLASTOS

Uma seleção de espectros Raman de fitoclastos translúcidos obtidos com o filtro *supernotch* é apresentada na Figura 39.



**Figura 39:** Seleção de espectros Raman de fitoclastos translúcidos. Os espectros foram deslocados verticalmente. Legenda: (ID - Tabela 6) refletância da vitrinita (%).

## 4.3 PARAMETRIZAÇÃO DOS ESPECTROS

Para estudar as possíveis correlações dos espectros com a maturação, foi necessário realizar um conjunto de etapas para derivar parâmetros que descrevem o sinal Raman de cada fitoclasto.

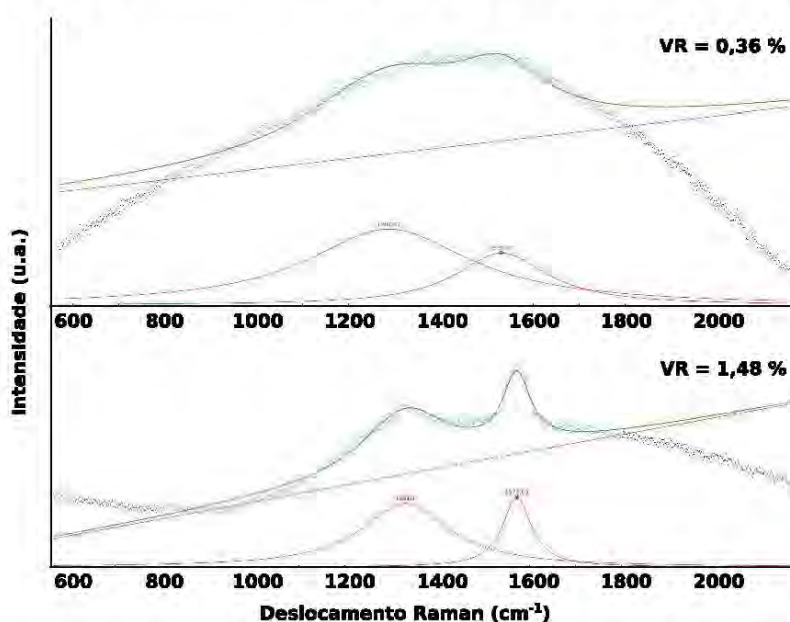
### 4.3.1 Procedimento de ajuste com linha de base linear

Baseado em Hinrichs et al.<sup>84</sup>, que ajustaram espectros de vitrinitas, utilizou-se um ajuste com duas funções Lorentzianas e uma correção de *background* linear, numa janela espectral de 800 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ . A sequência de passos para realizar o ajuste das funções ao espectro foi ligeiramente alterada para adaptá-la ao programa de código aberto (Fytik 1.2.1<sup>112</sup>): (1) Na primeira iteração, as funções Lorentzianas, centradas em  $\approx 1330$  e  $\approx 1560$   $\text{cm}^{-1}$ , e com larguras



de  $\approx 200$  e  $\approx 140 \text{ cm}^{-1}$  foram fixadas, e apenas os parâmetros da linha de base linear foram estabelecidos; (2) Uma constante foi adicionada à linha de base, para forçar a interceptação da linha com o espectro no lado de alta energia da faixa espectral considerada. Em seguida, ambos os parâmetros da linha de base foram fixados; (3) Nas iterações finais, todos os outros parâmetros (i.e. as funções Lorentzianas) foram liberados para variar até a convergência do ajuste.

O resultado do procedimento de ajuste não convergiu com sucesso para espectros de fitoclastos de amostras imaturas, que apresentaram uma fluorescência de fundo considerável, a qual foi englobada erroneamente como parte das bandas Raman, resultando em parâmetros que apresentaram elevada dispersão para uma mesma amostra. Na Figura 40, são apresentados resultados da sequência de ajuste. No caso do espectro de amostra imatura ( $\text{VR} = 0,36\%$ ), fica evidente o elevado resíduo não ajustado nas terminações do espectro e o englobamento da fluorescência de fundo como banda Raman. Para evitar mesclar os dados do sinal Raman e da fluorescência de fundo, foi necessário desenvolver um novo modelo de ajuste.

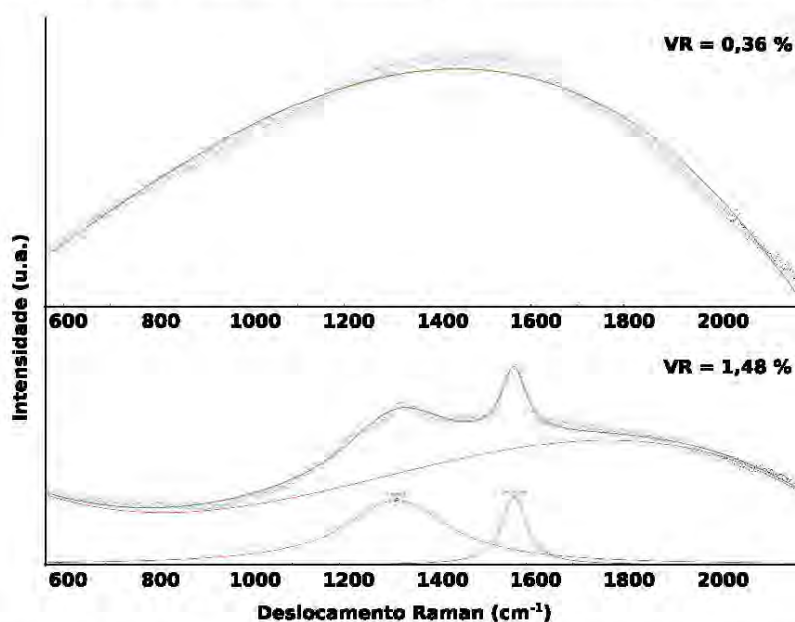


**Figura 40:** Ajuste de funções analíticas em espectros de fitoclastos. Espectro de fitoclasto imaturo ( $\text{VR} = 0,36\%$ ) e de fitoclasto na janela de gás úmido ( $\text{VR} = 1,48\%$ ), ajustados com uma função linear e duas Lorentzianas.

#### 4.3.2 Procedimento de ajuste com linha de base cúbica

O procedimento de ajuste com duas Lorentzianas e correção de “background” polinomial baseou-se em Lünsdorf<sup>87</sup>, que estudou espectros Raman de vitrinitas. Polinômios até quinta

ordem foram testados para remover o fundo fluorescente, sendo que o polinômio cúbico mostrou ser a função de menor ordem capaz de ajustar todos os espectros deste trabalho. Essa função não necessitou de nenhum ajuste adicional e não englobou as bandas D e G em nenhuma das amostras analisadas. Polinômios de grau superior, em alguns casos, ajustavam uma das bandas Raman além da fluorescência de fundo. Para melhor ajustar a fluorescência, optou-se por aumentar o intervalo espectral considerado no ajuste. O procedimento de ajuste foi iniciado ajustando o polinômio cúbico no intervalo de 510 - 1150 e 1740 - 2010  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que o intervalo de 2010 - 2210  $\text{cm}^{-1}$  foi mantido inativo, sendo usado para verificar a adequação da função cúbica. Quando feições espectrais adicionais foram observadas acima do polinômio, uma função Lorentziana com centroide no intervalo de 1150 - 1430  $\text{cm}^{-1}$  (banda D) e outra com centroide no intervalo de 1430 - 1740  $\text{cm}^{-1}$  (banda G) foram ajustadas ao espectro. Os parâmetros espectrais obtidos de cada função Lorentziana foram posição central da banda (C), largura à meia altura - FWHM (W), a altura (H) e a área (A). Quando as feições espectrais adicionais acima do polinômio cúbico não puderam ser ajustadas com as funções Lorentzianas, optou-se somente pelo polinômio, a altura e a área de cada banda foram compiladas como zero, e o centro e a largura foram desconsiderados. Um exemplo do procedimento de ajuste é mostrado na Figura 41, e o *script* usado para automatizar o ajuste está no Apêndice A. Exemplos adicionais do resultado desse procedimento de ajuste foram compilados no Apêndice B de forma a abranger todo o intervalo de maturação considerado pelas amostras.



**Figura 41:** Ajuste de funções analíticas em espectros de fitoclastos. Espectro de fitoclasto imaturo (VR = 0,36%) ajustado apenas com o polinômio cúbico; Espectro de fitoclasto na janela de gás úmido (VR = 1,48%), com polinômio cúbico e duas Lorentzianas.

Para verificar a reprodutibilidade do ajuste com linha de base cúbica e a estabilidade térmica dos fitoclastos, realizou-se uma medição sequencial de um mesmo ponto de um fitoclasto (Tabela 7). A reprodutibilidade entre espectros foi excelente, e no intervalo de tempo necessário para realizar as medidas não ocorreu degradação dos fitoclastos induzida pelo laser.

**Tabela 7:** Parâmetros Raman dos espectros obtidos após um tempo  $t$  (em segundos) de exposição ao laser focalizado sobre um mesmo fitoclasto. A nomenclatura dos parâmetros espectrais está conforme o texto. média ( $\bar{x}$ ); desvio padrão ( $s$ ).

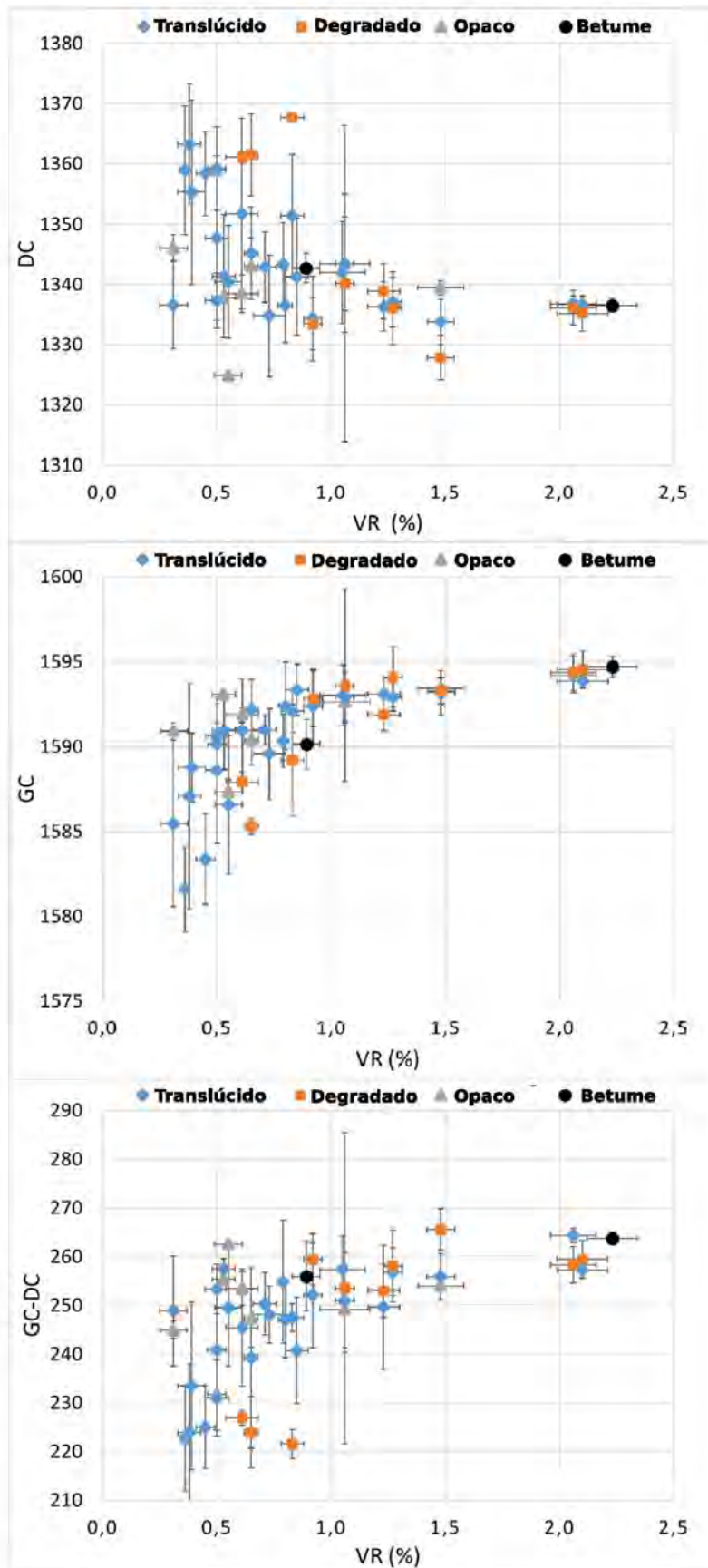
t	DC	DW	GC	GW	DH/GH	DA/GA	DW/GW	GC-DC
0	1339,6	247,1	1593,9	77,0	1,115	3,58	3,21	254,3
82	1340,2	244,3	1593,9	76,4	1,112	3,55	3,20	253,7
143	1340,0	245,3	1594,8	76,2	1,115	3,59	3,22	254,9
188	1339,3	244,5	1594,4	76,0	1,106	3,56	3,22	255,2
262	1340,1	243,8	1594,5	75,9	1,109	3,56	3,21	254,4
334	1340,3	241,6	1594,5	75,4	1,104	3,54	3,20	254,2
$\bar{x}$	1339,9	244,4	1594,3	76,1	1,110	3,56	3,21	254,4
$s$	0,4	1,8	0,4	0,5	0,005	0,02	0,01	0,5

#### 4.4 PARÂMETROS ESPECTRAIS: CATEGORIAS E *OUTLIERS*

Nas Figuras 42 - 45 são apresentados os parâmetros dos espectros Raman das três categorias de fitoclastos analisados neste trabalho: fitoclastos translúcidos, opacos e degradados (também apresentados em forma de tabela no Apêndice C). Espectros de fitoclastos que estavam próximos a componentes do grupo dos esporomorfos ou da MOA apresentaram valores atípicos e foram marcados como *outliers*, os componentes desses dois grupos apresentaram espectros Raman com elevada fluorescência de fundo em quase todo o intervalo de maturação analisado, conforme descrito por Kelemen e Fang<sup>85</sup>. Após a remoção dos *outliers*, as populações de espectros restantes foram de 577 fitoclastos translúcidos, 51 opacos e 110 degradados.

As categorias de fitoclastos puderam ser diferenciadas também pelos seus espectros, evidenciando as diferenças de ordem estrutural (i.e. diferenças no grau de aromaticidade e polimerização causadas pela carbonização e degradação).

Os parâmetros derivados da posição central (DC e GC) e a diferença entre as posições das bandas (GC-DC), como observado na Figura 42, apresentaram distribuições exponenciais, sendo os grupos dos fitoclastos translúcidos e opacos muito semelhantes, e o grupo dos degradados apresentando valores maiores de DC e menores de GC (e da diferença GC-DC).



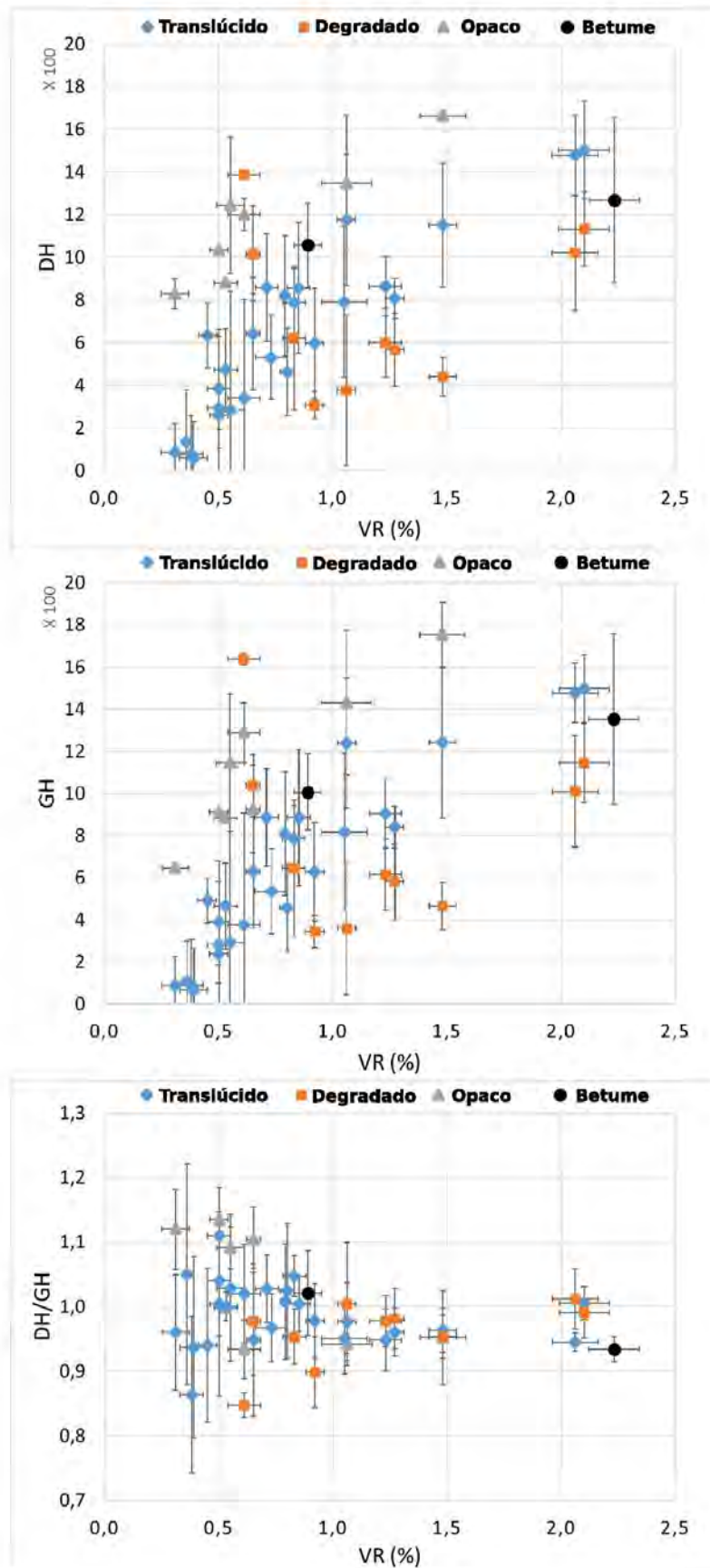
**Figura 42:** Média e desvio padrão do parâmetro posição central em função da VR, nos quais DC e GC são as posições centrais das bandas D e G ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Os parâmetros derivados da altura (DH e GH) e da razão das alturas (DH/GH) são apresentados na Figura 43. As alturas apresentaram distribuições semelhantes para os grupos dos fitoclastos translúcidos e opacos, suas distribuições são lineares e a categoria dos fitoclastos opacos apresentou maiores valores em média. O grupo dos fitoclastos degradados apresentou comportamento exponencial até VR = 0,8% e posteriormente seguem uma tendência linear, essa última apresentando valores menores que os dos translúcidos. A razão (DH/GH) apresentou um espalhamento até VR = 0,5% e depois tem comportamento constante.

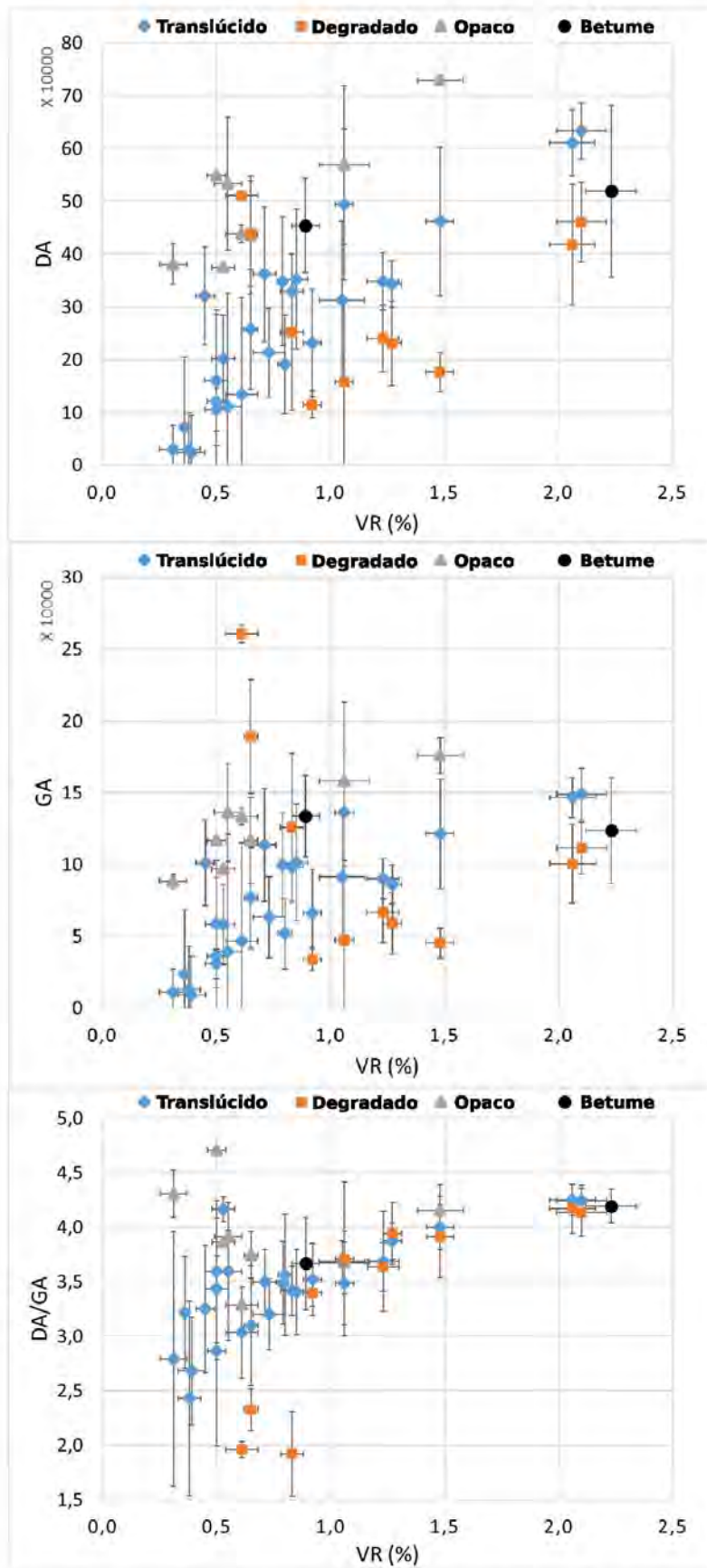
Os parâmetros derivados da área (DA e GA) e da razão entre as áreas (DA/GA) são apresentados na Figura 44. As áreas apresentaram distribuições semelhantes para os grupos dos fitoclastos translúcidos e opacos, suas distribuições são lineares e a categoria dos fitoclastos opacos apresentou sempre valores médios maiores. O grupo dos fitoclastos degradados apresentou comportamento exponencial até VR = 0,8% e posteriormente seguem uma tendência linear, essa última sempre apresentando valores menores que os dos translúcidos. A razão (DA/GA) apresentou comportamento linear para os fitoclastos translúcidos; para os opacos e degradados até VR = 0,8% temos valores respectivamente maiores e menores que os dos translúcidos, e a partir de VR = 0,8% o comportamento dos três grupos é similar.

Os parâmetros derivados da largura (DW e GW) e da razão entre as larguras (DW/GW) são apresentados na Figura 45. As larguras da banda D apresentaram distribuições semelhantes para os três grupos, com espalhamento até VR = 0,5% e depois com comportamento constante. Para as larguras da banda G o comportamento acima descrito foi visto para os grupos de fitoclastos translúcidos e opacos, o grupo dos degradados apresentou um deslocamento para valores maiores até VR = 0,8%. A razão (DW/GW) apresentou distribuições lineares para os fitoclastos translúcidos e opacos; os fitoclastos degradados apresentaram deslocamento para valores menores até VR = 0,8%, a partir desse valor o comportamento deles é similar ao dos outros grupos.

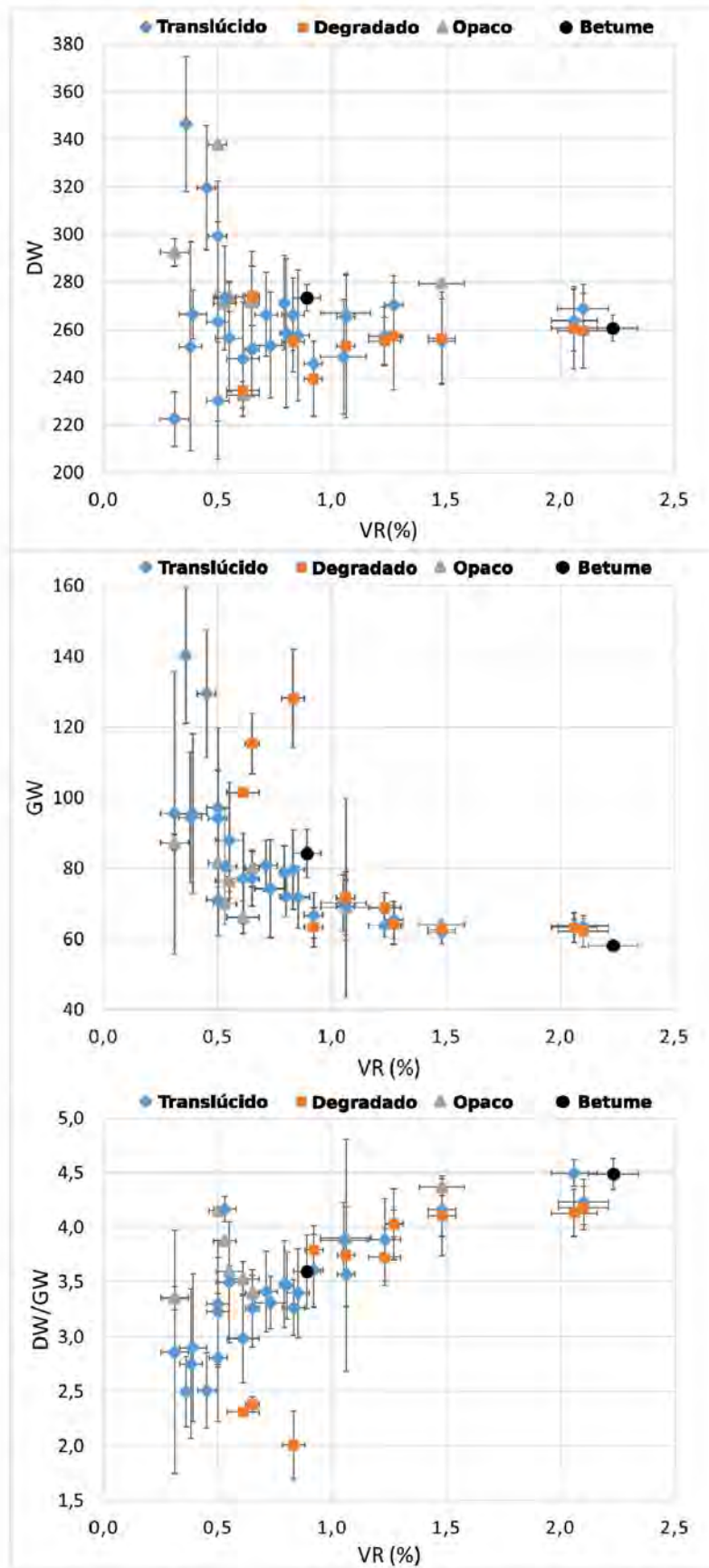
As duas amostras que apresentaram betume sólido seguiram as tendências do grupo dos fitoclastos translúcidos.



**Figura 43:** Média e desvio padrão do parâmetro altura em função da VR, nos quais DH e GH são as alturas das bandas D e G (intensidade).



**Figura 44:** Média e desvio padrão do parâmetro área em função da VR, nos quais DA e GA são as áreas das bandas D e G.



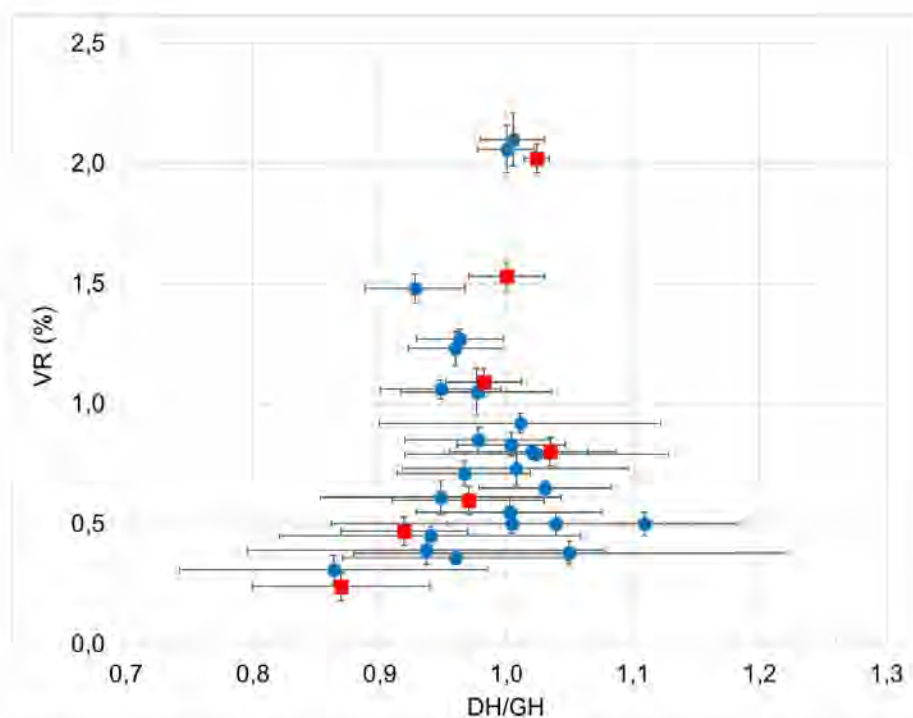
**Figura 45:** Média e desvio padrão do parâmetro largura (FWHM) em função da VR, nos quais DW e GW são as larguras das bandas D e G ( $\text{cm}^{-1}$ ).



#### 4.4.1 Comparação dos parâmetros espectrais com a literatura

Comparando as tendências dos parâmetros espectrais em relação à refletância da vitrinita dos diferentes fitoclastos nas Figuras 42 - 45 com as tendências apresentadas por outros autores que adquiriram espectros Raman de vitrinitas com lasers de mesmo comprimento de onda<sup>56;84;87;90</sup>, nota-se que a largura e posição das bandas D e G apresentam tendências semelhantes. Para fitoclastos translúcidos e opacos, os parâmetros DH/GH, DW e GW apresentaram uma súbita redução no desvio padrão a partir de VR > 0,5%, assim podem ser empregados para demarcar qualitativamente o início da janela de óleo (Fig. 43 e 45). Os dados espectrais obtidos a partir dos fitoclastos em lâminas de palinofácies apresentaram maior dispersão quando comparados com o procedimento de adquirir VR e espectro Raman no mesmo grupo maceral em seções polidas, como realizado por outros autores<sup>56;84;85;87;88;91;92</sup>. Possivelmente, isso decorre da medição indireta da VR na alíquota de querogênio preparada como seção polida.

As Figuras 27 e 42 - 45 permitem comparar os dados espectrais de fitoclastos e vitrinitas<sup>84</sup>, obtidas com o mesmo espectrômetro micro-Raman. Observa-se que as tendências de amostras polidas (Fig. 27) e não polidas (Fig. 42 - 45) são similares, indicando que o polimento não influenciou significativamente nos espectros. Isto corrobora a observação de outros autores em espectros de vitrinitas medidos entre etapas de polimento<sup>87</sup>. Para confirmar isso, utilizou-se o parâmetro DH/GH, que é sensível aos defeitos de polimento<sup>60;76</sup> (Fig. 17). A vantagem de utilizar a razão entre dois parâmetros é que as possíveis variações de intensidade devido ao tempo de aquisição e a potência do laser podem ser desconsideradas. A largura da banda G (GW) não foi utilizada como balizador por causa dos diferentes processos de ajuste utilizados, sendo substituído pela VR na Figura 46. Não há alteração no parâmetro DH/GH no intervalo de maturação estudado, logo o polimento não induz modificações perceptíveis na aquisição do espectro Raman do querogênio tipo III. Isso possibilita avaliar a maturação de um fitoclasto disperso na fração mineral de lâminas delgadas, sem necessitar aguardar o processo de isolamento e a preparação da lâmina de palinofácies e da seção polida.



**Figura 46:** Efeito do polimento averiguado pela razão de alturas das bandas D e G (DH/GH). Círculos azuis: DH/GH de espectros de fitoclastos (sem polimento); quadrados vermelhos: DH/GH de espectros de vitrinitas (com polimento)<sup>84</sup>.

#### 4.5 AVALIAÇÃO DA MATURAÇÃO

Para avaliação da maturação baseada nos parâmetros extraídos dos espectros micro-Raman, iniciou-se com a análise de componentes principais (PCA) para reduzir o número de variáveis a serem testadas nas regressões. Na etapa subsequente, foram utilizadas duas abordagens: 1) regressões polinomiais daqueles parâmetros identificados como bem correlacionados com VR% na PCA; e 2) a regressão multilinear (MLR) de combinações desses mesmos parâmetros.

Conforme recomendado na literatura<sup>92</sup>, as regressões polinomiais e a MLR foram estabelecidas com base nos parâmetros Raman de um conjunto de querogênicos com maturidades conhecidas. Para desenvolver os modelos de previsão, para o caso dos fitoclastos translúcidos, as amostras foram divididas em dois conjuntos. O primeiro deles consistiu de 15 amostras (marcadas com asterisco na Tabela 6), que foi usado para treinar as regressões, e o segundo conjunto foi usado para realizar a validação cruzada externa dos modelos preditivos. Nos casos dos grupos dos fitoclastos opacos e degradados todas as amostras foram usadas para gerar as regressões, devendo-se isso ao número menor de casos para esses grupos (9 e 11 amostras, respectivamente). É necessária a ressalva de que estas regressões são válidas apenas para espectros medidos com laser de 633 nm, tendo em vista que o centroide da banda D varia com

o comprimento de onda do laser. A relevância desta abordagem é a proposta metodológica, que, como outras sugeridas por autores anteriores<sup>82;84;86;87;91;92</sup>, precisa ser adequada a cada equipamento com medidas de amostras conhecidas para calibração.

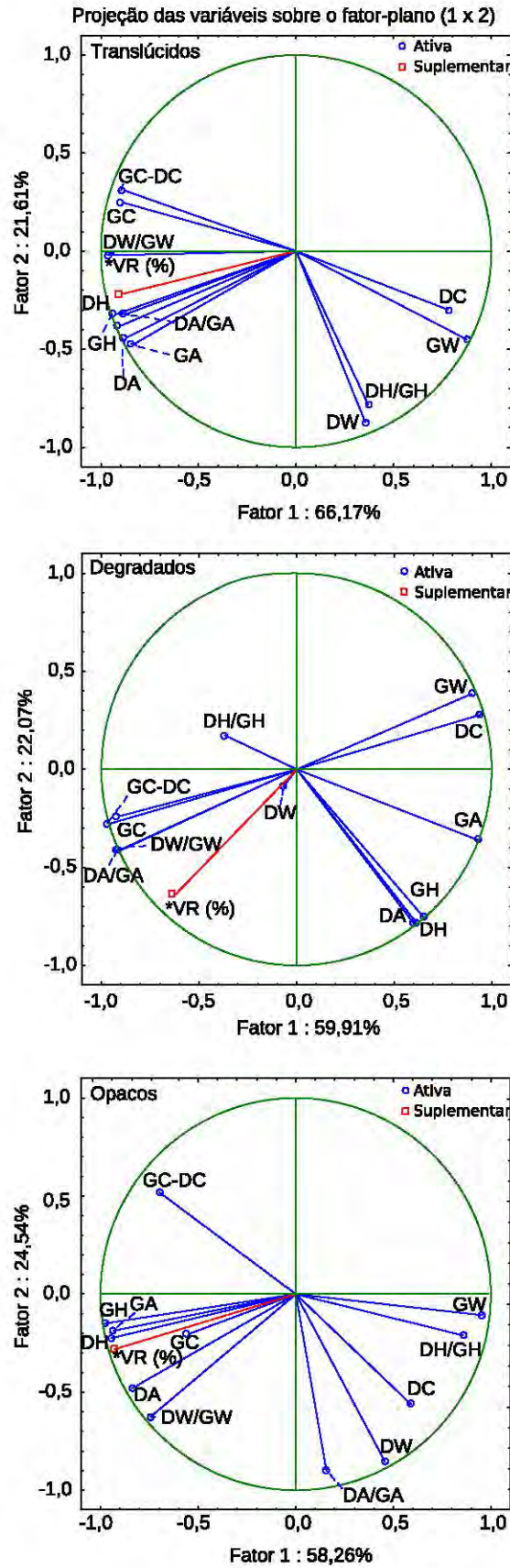
#### **4.5.1 Seleção de parâmetros por análise de componentes principais**

Visando reduzir o número de combinações a serem testadas para avaliar quantitativamente a maturação, utilizou-se a análise de componentes principais (PCA) no conjunto de todos os parâmetros espectrais provenientes de cada categoria de fitoclastos (Fig. 47).

Ao projetar os dados sobre o fator-plano  $1 \times 2$ , foi possível explicar melhor a variância dos dados e agrupar as dispersões dos dados de cada parâmetro, comparando-os com a dispersão da VR. Os parâmetros que ficaram agrupados com a VR são bons candidatos para as regressões. Os parâmetros selecionados foram:

- Para os fitoclastos translúcidos: DH, DA/GA, GH, DA, GA, e DW/GW;
- Para os fitoclastos degradados: DA/GA, DW/GW, GC, GC-DC, e DW.
- Para os fitoclastos opacos: DH, GA, GH, DA, DW/GW, e GC;

As PCA demonstraram que o aumento da área das bandas Raman em relação à intensidade de fundo tem correlação com a tendência da VR para fitoclastos translúcidos e opacos. Como a proposta desse trabalho é avaliar a maturidade com medições de cerca de dez a vinte fitoclastos translúcidos de cada amostra de rocha, constatou-se que os espectros sem sinal Raman discernível não devem ser descartados, pois contribuem para diminuir os valores médios dos parâmetros área/altura. Quanto mais espectros de fitoclastos forem dominados pela fluorescência de fundo, mais imatura é a amostra. Os modelos que descartam os espectros sem sinal foram testados, mas apresentaram previsões significativamente inferiores às dos modelos apresentados.



**Figura 47:** Análise de principais componentes dos parâmetros espectrais de fitoclastos translúcidos, degradados e opacos. Os parâmetros ativos são C - centro, W - largura (FWHM), H - altura e A - área das bandas D e G, as razões DH/GH, DA/GA e DW/GW e a diferença GC-DC. A refletância da vitrinite (VR) é empregada como parâmetro suplementar.

#### 4.5.2 Regressão polinomial com os parâmetros selecionados por PCA

Foram testadas regressões polinomiais individuais para cada parâmetro e se obteve elevado coeficiente de determinação (preditivo) no intervalo VR de 0,31 a 2,10%, com os parâmetros DH, DA/GA e DW/GW de fitoclastos translúcidos (Eq.2 - 4).

$$VReq.(DH) = 9 * 10^{-7}(DH)^2 - 0,0003(DH) + 0,5 \quad [R^2 = 0,88] \quad (2)$$

$DH$  = altura da banda D.

$$VReq.(DA/GA) = 0,77(DA/GA)^2 - 4,3(DA/GA) + 6,4 \quad [R^2 = 0,90] \quad (3)$$

$DA/GA$  = razão das áreas das bandas D e G.

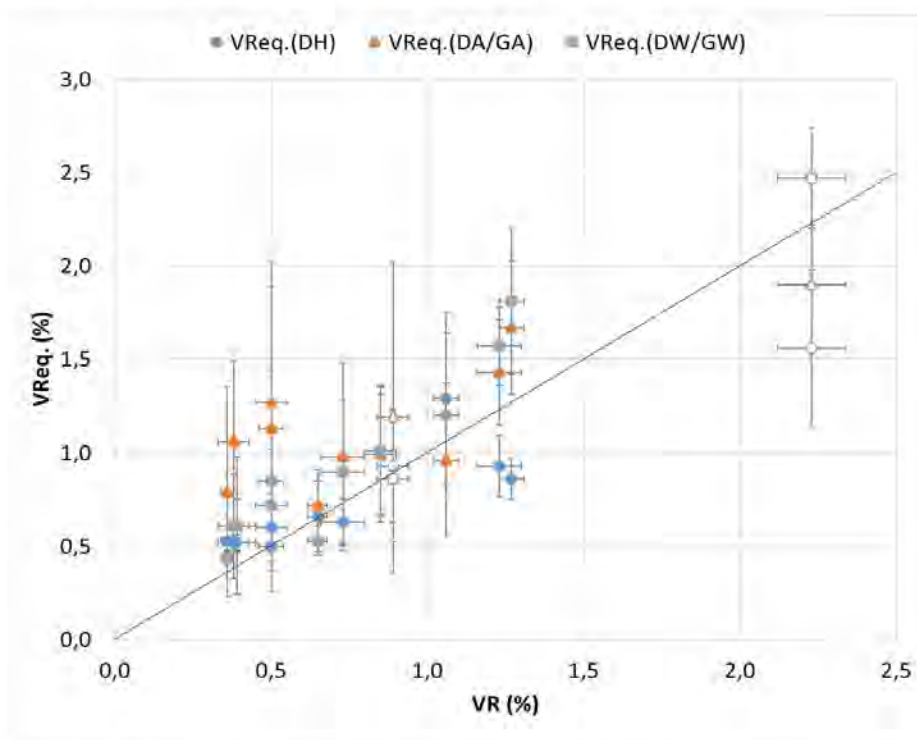
$$VReq.(DW/GW) = 0,59(DW/GW)^2 - 3,1(DW/GW) + 4,5 \quad [R^2 = 0,91] \quad (4)$$

$DW/GW$  = razão das larguras das bandas D e G.

Os parâmetros espectrais dos grupos de fitoclastos degradados e opacos não apresentaram coeficiente de determinação com valores tão elevados como os de fitoclastos translúcidos.

#### 4.5.2.1 Validação cruzada externa

Na Figura 48 e na Tabela 8 são apresentados os resultados da validação cruzada externa dos valores de maturidade obtidos com as equações 2 - 4. Apesar dos elevados coeficientes de determinação, a validação cruzada mostra que essas regressões geram resultados com exatidão e incerteza pouco satisfatórios para fitoclastos translúcidos. O mesmo resultado foi obtido para as duas amostras que apresentaram betume sólido .



**Figura 48:** Resultado da validação cruzada externa para os modelos de regressão polinomial. Refletância da vitrinita (VR) medida em seções polidas de querogênio isolado e a refletância da vitrinita prevista (VReq. - Eq. 2 - 4) obtida de espectros Raman de fitoclastos translúcidos em lâminas de palinofácies. Símbolos sem preenchimento: betume sólido. Linha: - 100% de correlação.

**Tabela 8:** Resultado da validação cruzada externa para os modelos de regressão polinomial. Refletância da vitrinita (VR) medida em seções polidas de querogênio isolado e a refletância da vitrinita prevista (Eq. 2 - 4) obtida de espectros Raman de fitoclastos translúcidos em lâminas de palinofácies; Número de identificação (ID), média ( $\bar{x}$ ), desvio padrão ( $s$ ) e número de campos medidos e espectros ( $n$  e  $N$ ). † refletância de vitrinita equivalente obtida a partir da refletância betume sólido; ‡ derivado de espectros Raman de betume sólido.

ID	VR			VReq.(DH)			VReq.(DA/GA)			VReq.(DW/GW)		
	$\bar{x}$ (%)	$s$ (%)	n	$\bar{x}$ (%)	$s$ (%)	N	$\bar{x}$ (%)	$s$ (%)	N	$\bar{x}$ (%)	$s$ (%)	N
2	0,36	0,02	55	0,53	0,06	19	0,79	0,56	5	0,44	0,04	5
3	0,38	0,05	6	0,52	0,04	30	1,06	0,43	4	0,61	0,28	4
4	0,39	0,06	18	0,52	0,04	24	0,61	0,14	3	0,61	0,37	3
7	0,50	0,05	16	0,60	0,18	16	1,27	0,75	6	0,72	0,30	6
6	0,50	0,04	54	0,50	0,01	30	1,13	0,76	28	0,85	0,59	28
12	0,65	0,03	59	0,66	0,19	13	0,72	0,19	13	0,53	0,08	13
14	0,73	0,07	47	0,63	0,12	23	0,98	0,50	23	0,90	0,38	23
18	0,85	0,05	9	0,99	0,32	29	0,99	0,36	29	1,01	0,35	29
19	0,89†	0,05	52	0,93‡	0,30	29	1,19‡	0,83	29	0,86‡	0,33	29
22	1,06	0,04	69	1,29	0,46	15	0,96	0,41	15	1,20	0,44	15
23	1,23	0,07	50	0,93	0,16	9	1,43	0,28	9	1,57	0,21	9
24	1,27	0,04	50	0,86	0,11	10	1,67	0,36	10	1,81	0,39	10
28	2,23†	0,11	46	1,56‡	0,42	20	1,90‡	0,32	20	2,47‡	0,27	20

### 4.5.3 Regressão multilinear com os parâmetros selecionados por PCA

Para elevar a exatidão e diminuir o desvio padrão da maturidade estimada, foi utilizada regressão multilinear (MLR) dos espectros colhidos em lâminas de palinofácies, análogo ao proposto por Wilkins et al.<sup>91;92</sup> para espectros de vitrinita.

Com base nos espectros do grupo dos fitoclastos translúcidos foi obtida uma equação MLR com excelente valor de predição da maturação. A melhor combinação de parâmetros espectrais foi baseada em DH e GA ( $F(2,12) = 212,87$ ,  $p < 0,00000$ ), com  $R^2$  de 0,97. A combinação dos parâmetros DH e GA configuram preditores significativos de VR a nível de probabilidade de  $\leq 0,0001\%$ . A validação interna foi compilada no Apêndice D. A MLR obtida é apresentada na Equação 5, o intervalo de validade é VR de 0,31 a 2,10%.

$$VReq.(DH, GA) = 0,38 + 0,003064(DH) - 0,00002(GA) \quad [R^2 = 0,97] \quad (5)$$

$DH$  = altura da banda D;  $GA$  = área da banda G.

O modelo preditivo baseado nos parâmetros dos espectros Raman de fitoclastos translúcidos gerou uma previsão quantitativa da maturação equivalente ao valor obtido com o procedimento tradicional de refletância da vitrinita, com a vantagem de que esta análise é realizada em lâminas, utilizadas também para análises de palinofácies e o índice de coloração de esporos. A forma de preparação de amostra como lâmina de palinofácies também é mais eficiente em termos de consumo de massa de querogênio isolado e reduz custos operacionais por dispensar as etapas de desbaste e polimento.

O poder de correlação dos parâmetros DH e GA com a VR são atestados por outros trabalhos que utilizaram em suas regressões a área total<sup>87;88</sup>, a razão da área<sup>85</sup> e a razão da altura<sup>86;92</sup>. Quando os resultados da regressão são comparados com a literatura, pode ser visto que os autores<sup>82;84;87;88;91-93</sup> que selecionaram diferentes combinações de parâmetros de Raman (ou usaram razões, área total, distância entre posições centrais das banda, ou o ponto de sela entre as bandas) obtiveram equações diferentes, e em alguns casos optaram por obter vários conjuntos de regressões para diferentes intervalos de maturação<sup>92</sup>.

A explicação física para o modelo de MLR proposto encontra-se no processo reforço de intensidade do sinal Raman por efeito de ressonância. Os espectros Raman de fitoclastos translúcidos gerados com laser de 633 nm (1,96 eV) são pouco reforçados por efeito de ressonância no caso de amostras imaturas e, portanto, obliterados pela fluorescência de fundo.



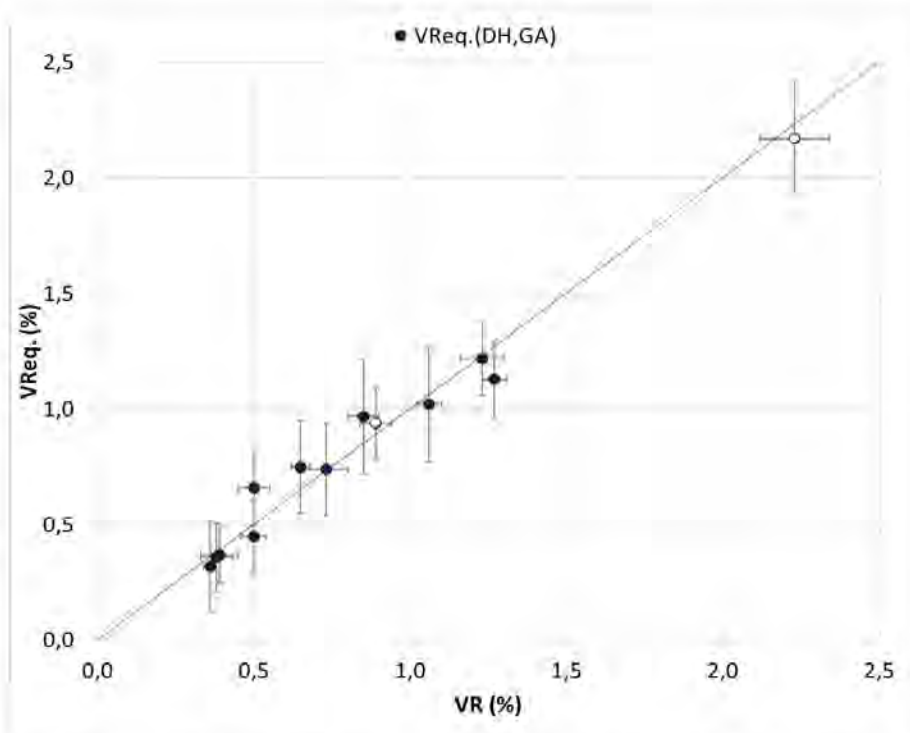
Muitos espectros com baixa maturidade puderam ser modelados apenas com um polinômio cúbico; nestes casos foram atribuídas área e altura iguais a zero para as bandas D e G. Conforme a maturidade atingiu a janela de óleo ( $VR > 0,5 - 0,6\%$ ), a lacuna da energia de transição diminui como consequência da fusão de anéis aromáticos em diferentes HAPs<sup>97-99</sup>, e a energia do laser de 633 nm passa a ser suficiente para provocar ressonância. Desta forma, ocorre um reforço na intensidade das bandas Raman, sobrepujando a fluorescência de fundo em vários fitoclastos. Todos os espectros de fitoclastos translúcidos medidos em amostras com  $VR > 0,8\%$  foram ajustados com duas bandas Lorentzianas após modelar a fluorescência de fundo com o polinômio cúbico. O aumento da altura e da área das bandas D e G foi sistemático até  $VR = 2,1\%$ . A exposição gradual das bandas Raman sobre o fundo é o resultado da fusão dos anéis aromáticos, o que leva ao aumento do número de HAPs com lacuna de energia adequada para produzir ressonância com o laser de 633 nm. Esse processo também explica porque os grupos dos esporomorfos e da MOA só começam a apresentar sinal Raman após  $VR \approx 0,8\%$ , sendo os parâmetros inconstantes até  $VR \approx 1,8\%$ , uma vez que na janela de gás seco esses componentes finalmente perderam todo o hidrogênio original, se transformando em um resíduo rico em carbono cujo grau de aromatização produz uma lacuna de energia propícia para que se estabeleça o reforço do sinal Raman por ressonância.

As tendências dos parâmetros dos grupos dos fitoclastos opacos e degradados não permitiram gerar regressões significativas (validação interna dessas são compiladas no Apêndice D). No caso dos fitoclastos opacos, os valores dos parâmetros DH, GH, DA e GA foram superiores àqueles do grupo translúcido. Isto é condizente com a origem pré-deposicional atribuída a esse grupo, dado que ele é descrito como fragmentos de tecidos de plantas terrestres que foram oxidados ou carbonizados antes de entrar na bacia sedimentar<sup>5</sup>. Em luz refletida, estes fitoclastos são classificados como inertinita, maceral bem conhecido por ter maior valores de refletância do que os do grupo da vitrinita, pois seu grau de aromaticidade é mais elevado<sup>7</sup>. No caso dos fitoclastos degradados, o comportamento dos parâmetros pode ser descrito por meio de dois estágios, separados por  $VR = 0,8\%$ . Para os dados obtidos de amostras com  $VR \leq 0,8\%$ , temos valores maiores no caso de DC, DH, GH, DA, GA e GW, e menores no caso de GC, GC-DC, DA/GA e DW/GW, em relação ao grupo translúcido. Para  $VR > 0,8\%$  os valores de DH, GH, DA e GA são menores que os dos translúcidos, e DC, GC, GC-DC, DH/GH, DA/GA, DW, GW, DW/GW acompanham os valores do grupo dos translúcidos e opacos. Esse comportamento irregular foi atribuído à desordem estrutural causada pelo processo de

degradação (i.e. despolimerização da lignina).

#### 4.5.3.1 Validação cruzada externa

Na Figura 49 e na Tabela 9, são apresentados os resultados da validação cruzada externa para a MLR. Em todos os casos da validação cruzada, a média da  $VReq.(DH,GA)$  e a média da VR foram compreendidas por  $\pm 1$  desvio padrão. O desvio padrão da  $VReq.(DH,GA)$  é maior do que da VR, isso é consequência da maior dispersão de dados. As previsões de outras equações para estimativa da maturação baseados em parâmetros de espectros Raman da literatura<sup>82;84;87;88;91-93</sup> também apresentaram maior desvio padrão do que as medições diretas de VR.



**Figura 49:** Resultado da validação cruzada externa para o modelo de regressão multilinear. Refletância da vitrinite (VR) medida em seções polidas de querogênio isolado e a refletância da vitrinite prevista (Eq. 5) obtida de espectros Raman de fitoclastos translúcidos em lâminas de palinofácies. Símbolos sem preenchimento: betume sólido. Linha: - 100% de correlação.

**Tabela 9:** Resultado da validação cruzada externa para o modelo de regressão multilinear. Refletância da vitrinita (VR) medida em seções polidas de querogênio isolado e a refletância da vitrinita prevista (Eq. 5) obtida de espectros Raman de fitoclastos translúcidos em lâminas de palinofácies; Número de identificação (ID), média ( $\bar{x}$ ), desvio padrão ( $s$ ) e número de campos medidos e espectros ( $n$  e  $N$ ). † refletância de vitrinita equivalente obtida a partir da refletância betume sólido; ‡ derivado de espectros Raman de betume sólido.

ID	VR			VReq.(DH,GA)		
	$\bar{x}$ (%)	$s$ (%)	n	$\bar{x}$ (%)	$s$ (%)	N
2	0,36	0,02	55	0,32	0,20	19
3	0,38	0,05	6	0,36	0,15	30
4	0,39	0,06	18	0,37	0,12	24
6	0,50	0,04	54	0,66	0,16	30
7	0,50	0,05	16	0,45	0,16	16
12	0,65	0,03	59	0,75	0,20	13
14	0,73	0,07	47	0,74	0,20	23
18	0,85	0,05	9	0,97	0,25	29
19	0,89†	0,05	52	0,94‡	0,16	29
22	1,06	0,04	69	1,02	0,25	15
23	1,23	0,07	50	1,22	0,16	9
24	1,27	0,04	50	1,13	0,17	10
28	2,23†	0,11	46	2,17‡	0,25	20

Uma observação interessante foi que a maturação estimada por espectroscopia Raman (Eq. 5) das ocorrências de betume sólido (ID: 19 e 28) não apresentaram valores menores, ao contrário dos resultados da refletância do betume sólido. Isso indica que o grau de aromaticidade que controla os parâmetros espectrais está de acordo com a maturidade da rocha. Isso corrobora o trabalho de Liu et al.<sup>86</sup>, indicando que a avaliação da maturação por espectroscopia Raman pode ser realizada diretamente de betume sólido, sem necessidade de correção.

## 5 CONCLUSÃO

Foi desenvolvida uma análise adicional de maturação de rochas geradoras de petróleo através dos parâmetros Raman obtidos em fitoclastos translúcidos em lâminas de palinofáceis. Essa análise (i) evita etapas de preparação de embutimento, cura e polimento; (ii) é rápida e não destrutiva; (iii) requer menor massa de querogênio isolado que seções polidas e (iv) o tipo de preparação de amostra empregado permite realizar outras técnicas de rotina. A regressão proposta neste trabalho foi realizada com parâmetros espectrais obtidos através de um ajuste matemático simples e robusto, executado com um programa de código aberto. Uma regressão equivalente pode ser gerada para espectros micro-Raman obtidos com outros comprimentos de onda.

Dois resultados secundários deste estudo foram que as estimativas de maturidade Raman propostas parecem funcionar para o betume sólido, sem requerer recurso à equações de correção, e que os procedimentos de polimento, embora demorados, não modificam os parâmetros dos espectros Raman do querogênio.

Em trabalhos futuros poderia-se focar em rochas geradoras maturadas artificialmente por meio de hidropirolise, afim de ter maior controle da temperatura e da assembleia de palinofácies.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Farah, M. A., *Petróleo e seus derivados*, LTC, 2012.
2. Triggia, A. and Thomas, J., *Fundamentos de engenharia de petróleo*, Interciência, 2001.
3. Magoon, L. and Dow, W., *The Petroleum System: From Source to Trap*, No. 60 in AAPG Memoir, American Association of Petroleum Geologists, 1994.
4. Tissot, B. and Welte, D., *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer-Verlag, 1984.
5. Tyson, R. V., *Sedimentary Organic Matter*, Springer Netherlands, 1995.
6. Combaz, A., “Les palynofacies,” *Revue de Micropaléontologie*, Vol. 7, No. 3, 1964, pp. 205–218.
7. Taylor, G. H., Teichmuller, M., Davis, A., Diessel, C. F. K., Littke, R., and Robert, P., *Organic Petrology*, Gebruder Borntraeger: Berlin, Stuttgart, 1998.
8. Killips, S. and Killips, V., *Introduction to Organic Geochemistry*, Wiley, 2013.
9. Rantitsch, G., Grogger, W., Teichert, C., Ebner, F., Hofer, C., Maurer, E. M., Schaffer, B., and Toth, M., “Conversion of carbonaceous material to graphite within the Greywacke Zone of the Eastern Alps,” *International Journal of Earth Sciences*, Vol. 93, No. 6, 2004, pp. 959–973.
10. Spötl, C., W. Houseknecht, D., and Jaques, R. C., “Kerogen maturation and incipient graphitization of hydrocarbon source rocks in the Arkoma Basin, Oklahoma and Arkansas: A combined petrographic and Raman spectrometric study,” *Organic Geochemistry*, Vol. 28, No. 9-10, 1998, pp. 535–542.
11. Yu, M. M. L. and Sandercock, P. M. L., “Principal Component Analysis and Analysis of Variance on the Effects of Entellan New on the Raman Spectra of Fibers,” *Journal of Forensic Sciences*, Vol. 57, No. 1, 2012, pp. 70–74.
12. Davidovits, J., *Geopolymer Chemistry and Applications*, Geopolymer Institute, 2008.
13. Durand, B., *Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*, Editions Technip, 1980.
14. Seewald, J. S., “Organic–inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins,” *Nature*, Vol. 426, No. 6964, 2003, pp. 327–333.
15. Botoucharov, N., “Vitrinite Reflectance - a Major Method in Analysis of Maturity and Thermal History of Sediments in North Bulgaria,” *7th International Scientific Conference - SGEM2007*, , No. March, 2007.

16. Sweeney, J. J. and Burnham, A. K., "Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics (1)," *AAPG bulletin*, Vol. 74, No. 10, 1990, pp. 1559–1570.
17. Gadens-Marcon, G. T., Guerra-Sommer, M., Mendonça-Filho, J. G., de Oliveira Mendonça, J., de Araújo Carvalho, M., and Hartmann, L. A., "Holocene environmental climatic changes based on palynofacies and organic geochemical analyses from an inland pond at altitude in Southern Brazil," *American Journal of Climate Change*, Vol. 2014, 2014.
18. Gonçalves, P. A., Filho, J. G. M., Mendonça, J. O., da Silva, T. F., and Flores, D., "Paleoenvironmental characterization of a Jurassic sequence on the Bombarral sub-basin (Lusitanian basin, Portugal): Insights from palynofacies and organic geochemistry," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 113, 2013, pp. 27 – 40.
19. Teichmüller, M., "Origin of the petrographic constituents of coal," *Stach's Textbook of coal petrology*, Vol. 3, 1982.
20. Correia, M., "Diagenesis of sporopollenin and other comparable organic substances: application to hydrocarbon research," *Symposium On Sporopollenin*, 1970.
21. Harmon, M. E., Franklin, J. F., Swanson, F. J., Sollins, P., Gregory, S., Lattin, J., Anderson, N., Cline, S., Aumen, N. G., Sedell, J., et al., "Ecology of coarse woody debris in temperate ecosystems," *Advances in ecological research*, Vol. 15, 1986, pp. 133–302.
22. Eaton, R. A. and Hale, M. D., *Wood: decay, pests and protection.*, Chapman and Hall Ltd, 1993.
23. Rayner, A. D. and Boddy, L., *Fungal decomposition of wood. Its biology and ecology.*, John Wiley & Sons Ltd., 1988.
24. Dow, W. G., "Kerogen studies and geological interpretations," *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 7, 1977, pp. 79 – 99.
25. Gensel, P. G. and Andrews, H. N., "The evolution of early land plants." *American Scientist*, Vol. 75, No. 5, 1987, pp. 478–489.
26. Araujo, C. V., Borrego, A. G., Cardott, B., das Chagas, R. B. A., Flores, D., Gonçalves, P., Hackley, P. C., Hower, J. C., Kern, M. L., Kus, J., et al., "Petrographic maturity parameters of a Devonian shale maturation series, Appalachian Basin, USA. ICCP Thermal Indices Working Group interlaboratory exercise," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 130, 2014, pp. 89–101.

27. Newman, J., Edman, J., Howe, J., and LeFever, J., "The Bakken at Parshall Field: inferences from new data regarding hydrocarbon generation and migration," *Unconventional Resources Technology Conference*, Society of Petroleum Engineers, 2013.
28. Schmidt, J. S., Araujo, C. V., Souza, I. V. A. F., and Chagas, R. B. A., "Hydrous pyrolysis maturation of vitrinite-like and humic vitrinite macerals: Implications for thermal maturity analysis," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 144–145, No. 0, 2015, pp. 5 – 14.
29. Deacon, J. W., *Fungal biology*, John Wiley & Sons, 2013.
30. Robinson, J. M., "Lignin, land plants, and fungi: biological evolution affecting Phanerozoic oxygen balance," *Geology*, Vol. 18, No. 7, 1990, pp. 607–610.
31. Given, P. H., "The origin of coals," *New Trends in Coal Science*, Springer, 1988, pp. 1–52.
32. Cope, M. J., "Physical and chemical properties of coalified and charcoaled phytoclasts from some British Mesozoic sediments: an organic geochemical approach to palaeobotany," *Physics and Chemistry of the Earth*, Vol. 12, 1980, pp. 663–677.
33. Cope, M., "Products of natural burning as a component of the dispersed organic matter of sedimentary rocks," *Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration*. Academic Press, London, 1981, pp. 89–109.
34. Chaloner, W., "Fossil charcoal as an indicator of palaeoatmospheric oxygen level," *Journal of the Geological Society*, Vol. 146, No. 1, 1989, pp. 171–174.
35. Goldberg, E., "Black carbon in the environment," 1985.
36. Waples, D., *Organic geochemistry for exploration geologists*, Geoscience Series, Burgess Pub. Co., 1981.
37. Hartkopf-Fröder, C., Königshof, P., Littke, R., and Schwarzbauer, J., "Optical thermal maturity parameters and organic geochemical alteration at low grade diagenesis to anchimetamorphism: A review," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 150-151, 2015, pp. 74–119.
38. ISO-7404-5, "Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite part 5: method of determining microscopically the reflectance of vitrinite," Tech. rep., 2009.
39. ASTM-D2798, "Standard Test Method for Microscopical Determination of the Vitrinite Reflectance of Coal," Tech. rep., 2011.
40. Stach, E. and Murchison, D., *Stach's Textbook of coal petrology*, Borntraeger, 1982.
41. ASTM-D7708, "Standard Test Method for Microscopical Determination of the Reflectance of Vitrinite Dispersed in Sedimentary Rocks," Tech. rep., 2014.

42. Bustin, R., *Coal Petrology: Its Principles, Methods, and Applications*, Geological Association of Canada short course notes, Geological Association of Canada, 1985.
43. "Photomicrograph Atlas - USGS - supplement to ASTM D7708-11," <http://energy.usgs.gov/Coal/OrganicPetrology/PhotomicrographAtlas/ASTMCoalMaceralClassification.aspx>, Accessed: 2016-10-01.
44. Jacob, H., "Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid oil bitumen ("migrabitumen")," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 11, No. 1, 1989, pp. 65–79.
45. Landis, C. R. and Castaño, J. R., "Maturation and bulk chemical properties of a suite of solid hydrocarbons," *Organic Geochemistry*, Vol. 22, No. 1, 1995, pp. 137–149.
46. Cardott, B. J., Landis, C. R., and Curtis, M. E., "International Journal of Coal Geology bitumen network in the Woodford Shale , USA — A potential primary migration pathway," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 139, 2015, pp. 106–113.
47. Hackley, P. C. and Cardott, B. J., "Application of organic petrography in North American shale petroleum systems : A review," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 163, 2016, pp. 8–51.
48. Wei, L., Wang, Y., and Mastalerz, M., "Comparative optical properties of macerals and statistical evaluation of mis-identification of vitrinite and solid bitumen from early mature Middle Devonian – Lower Mississippian New Albany Shale: Implications for thermal maturity assessment," *International Journal of Coal Geology*, 2016.
49. Bertrand, R. and Malo, M., "Dispersed organic matter reflectance and thermal maturation in four hydrocarbon exploration wells in the Hudson Bay Basin: regional implications," *Geological Survey of Canada Open File*, Vol. 7066, 2012, pp. 54.
50. Riediger, C. L., "Solid bitumen reflectance and Rock-Eval Tmax as maturation indices: an example from the "Nordegg Member", Western Canada Sedimentary Basin," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 22, No. 3-4, 1993, pp. 295–315.
51. Schoenherr, J., Littke, R., Urai, J. L., Kukla, P. A., and Rawahi, Z., "Polyphase thermal evolution in the Infra-Cambrian Ara Group (South Oman Salt Basin) as deduced by maturity of solid reservoir bitumen," *Organic Geochemistry*, Vol. 38, No. 8, 2007, pp. 1293–1318.
52. Harris, D. and Bertolucci, M., *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover Books on Chemistry Series, Dover Publications, 1978.



53. Hinrichs, R., *Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul*, UFRGS, 2014.
54. Tuinstra, F. and Koenig, J. L., “Raman Spectrum of Graphite,” *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 53, No. 3, 1970, pp. 1126–1130.
55. Ferrari, A. C., “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects,” *Solid State Communications*, Vol. 143, No. 1–2, 2007, pp. 47 – 57, Exploring graphene Recent research advances.
56. Guedes, A., Valentim, B., Prieto, A., Rodrigues, S., and Noronha, F., “Micro-Raman spectroscopy of collotelinite, fusinite and macrinite,” *International Journal of Coal Geology*, Vol. 83, No. 4, 2010, pp. 415 – 422.
57. Pimenta, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M., Cançado, L., Jorio, A., and Saito, R., “Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 9, No. 11, 2007, pp. 1276–1291.
58. Thomsen, C. and Reich, S., “Double Resonant Raman Scattering in Graphite,” *Physical Review Letters*, Vol. 85, No. 24, 2000, pp. 5214–5217.
59. Wang, Y., Alsmeyer, D. C., and McCreery, R. L., “Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra,” *Chem. Mater.*, Vol. 2, No. 5, 1990, pp. 557–563.
60. Ammar, M. R., Charon, E., Rouzaud, J. N., Aleon, J., Guimbretière, G., and Simon, P., “On a Reliable Structural Characterization of Polished Carbons in Meteorites by Raman Microspectroscopy,” *Spectroscopy Letters*, Vol. 44, No. 7-8, 2011, pp. 535–538.
61. Ammar, M. R., Galy, N., Rouzaud, J. N., Toulhoat, N., Vaudey, C. E., Simon, P., and Moncoffre, N., “Characterizing various types of defects in nuclear graphite using Raman scattering: Heat treatment, ion irradiation and polishing,” *Carbon*, Vol. 95, No. July, 2015, pp. 364–373.
62. Chabalala, V., Wagner, N., and Potgieter-Vermaak, S., “Investigation into the evolution of char structure using Raman spectroscopy in conjunction with coal petrography; Part 1,” *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, No. 4, 2011, pp. 750 – 756, Selected Papers from the International Conference Coal Science and Technology 2009.
63. Ferrari, A. C. and Robertson, J., “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,” *Phys. Rev. B*, Vol. 61, May 2000, pp. 14095–14107.

64. Jehlicka, J., Urban, O., and Pokorný, J., "Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks," *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 59, No. 10, 2003, pp. 2341–2352.
65. Keown, D. M., Li, X., Hayashi, J. I., and Li, C. Z., "Characterization of the Structural Features of Char from the Pyrolysis of Cane Trash Using Fourier Transform-Raman Spectroscopy," *Energy & Fuels*, Vol. 21, No. 3, 2007, pp. 1816–1821.
66. Kwiecinska, B., Suárez-Ruiz, I., Paluszkiwicz, C., and Rodrigues, S., "Raman spectroscopy of selected carbonaceous samples," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 84, No. 3–4, 2010, pp. 206 – 212, Joint 61st ICCP/26th {TSOP} Meeting: Advances in Organic Petrology and Organic Geochemistry.
67. Reich, S. and Thomsen, C., "Raman spectroscopy of graphite," *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 362, No. 1824, 2004, pp. 2271–2288.
68. Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., and Pöschl, U., "Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information," *Carbon*, Vol. 43, No. 8, 2005, pp. 1731 – 1742.
69. Zeng, Y. and Wu, C., "Raman and infrared spectroscopic study of kerogen treated at elevated temperatures and pressures," *Fuel*, Vol. 86, No. 7–8, 2007, pp. 1192 – 1200.
70. Zaida, A., Bar-Ziv, E., Radovic, L. R., and Lee, Y.-J., "Further development of Raman Microprobe spectroscopy for characterization of char reactivity," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 31, No. 2, 2007, pp. 1881 – 1887.
71. Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C., and Rouzaud, J. N., "Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer," *Journal of Metamorphic Geology*, Vol. 20, No. 9, 2002, pp. 859–871.
72. Bustin, R., Ross, J., and Rouzaud, J.-N., "Mechanisms of graphite formation from kerogen: experimental evidence," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 28, No. 1, 1995, pp. 1 – 36.
73. Lahfid, A., Beyssac, O., Deville, E., Negro, F., Chopin, C., and Goffé, B., "Evolution of the Raman spectrum of carbonaceous material in low-grade metasediments of the Glarus Alps (Switzerland)," *Terra Nova*, Vol. 22, No. 5, 2010, pp. 354–360.
74. Muirhead, D. K., Parnell, J., Taylor, C., and Bowden, S. A., "A kinetic model for the thermal evolution of sedimentary and meteoritic organic carbon using Raman spectroscopy," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 96, No. 0, 2012, pp. 153 – 161.

75. Rantitsch, G., Lämmerer, W., Fisslthaler, E., Mitsche, S., and Kaltenböck, H., "On the discrimination of semi-graphite and graphite by Raman spectroscopy," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 159, 2016, pp. 48–56.
76. Ammar, M. R. and Rouzaud, J. N., "How to obtain a reliable structural characterization of polished graphitized carbons by Raman microspectroscopy," *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 43, No. 2, 2012, pp. 207–211.
77. Beyssac, O., Goffé, B., Petitet, J.-P., Froigneux, E., Moreau, M., and Rouzaud, J.-N., "On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 59, No. 10, 2003, pp. 2267 – 2276, Georaman 2002, Fifth International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences.
78. Pasteris, J. D., "In Situ Analysis in Geological Thin-Sections by Laser Raman Microprobe Spectroscopy: A Cautionary Note," *Appl. Spectrosc.*, Vol. 43, No. 3, Mar 1989, pp. 567–570.
79. Brown, M. T., *Caracterização petrológica e química dos carvões utilizados em usinas termelétricas brasileiras e as cinzas geradas no processo de combustão*, Master's thesis, UFRGS, 2011.
80. Sonibare, O. O., Haeger, T., and Foley, S. F., "Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy," *Energy*, Vol. 35, No. 12, 2010, pp. 5347–5353.
81. Zerda, T. W., John, A., and Chmura, K., "Raman studies of coals," *Fuel*, Vol. 60, No. 5, 1981, pp. 375 – 378.
82. Bonoldi, L., Paolo, L. D., and Flego, C., "Vibrational spectroscopy assessment of kerogen maturity in organic-rich source rocks," *Vibrational Spectroscopy*, 2016.
83. Du, J., Geng, A., Liao, Z., and Cheng, B., "Potential Raman parameters to assess the thermal evolution of kerogens from different pyrolysis experiments," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 107, 2014, pp. 242 – 249.
84. Hinrichs, R., Brown, M. T., Vasconcellos, M. A. Z., Abrashev, M. V., and Kalkreuth, W., "Simple procedure for an estimation of the coal rank using micro-Raman spectroscopy," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 136, No. 0, 2014, pp. 52 – 58.
85. Kelemen, S. R. and Fang, H. L., "Maturity Trends in Raman Spectra from Kerogen and Coal," *Energy & Fuels*, Vol. 15, No. 3, 2001, pp. 653–658.

86. Liu, D., Xiao, X., Tian, H., Min, Y., Zhou, Q., Cheng, P., and Shen, J., "Sample maturation calculated using Raman spectroscopic parameters for solid organics: Methodology and geological applications," *Chinese Science Bulletin*, Vol. 58, No. 11, 2013, pp. 1285–1298.
87. Lünsdorf, N. K., "Raman spectroscopy of dispersed vitrinite - Methodical aspects and correlation with reflectance," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 153, 2016, pp. 75 – 86.
88. Lünsdorf, N. and Lünsdorf, J., "Evaluating Raman spectra of carbonaceous matter by automated, iterative curve-fitting," *International Journal of Coal Geology*, 2016, pp. –.
89. Marques, M., Suárez-Ruiz, I., Flores, D., Guedes, A., and Rodrigues, S., "Correlation between optical, chemical and micro-structural parameters of high-rank coals and graphite," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 77, No. 3–4, 2009, pp. 377 – 382, CSCOP-TSOP-ICCP 2007 Selected papers from the 2007 joint meeting of CSCOP-TSOP-ICCP: Unconventional petroleum systems & advances in organic petrology and geochemistry.
90. Quirico, E., Rouzaud, J.-N., Bonal, L., and Montagnac, G., "Maturation grade of coals as revealed by Raman spectroscopy: Progress and problems," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 61, No. 10, 2005, pp. 2368 – 2377, Georaman 2004: Sixth International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth and Planetary Sciences Georaman 2004: Georaman 2004: Sixth International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth and Planetary Sciences.
91. Wilkins, R. W. T., Boudou, R., Sherwood, N., and Xiao, X., "Thermal maturity evaluation from inertinites by Raman spectroscopy: The 'RaMM' technique," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 128–129, No. 0, 2014, pp. 143 – 152.
92. Wilkins, R. W., Wang, M., Gan, H., and Li, Z., "A RaMM study of thermal maturity of dispersed organic matter in marine source rocks," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 150–151, 2015, pp. 252 – 264.
93. Mumm, A. S. and İnan, S., "Microscale Organic Maturity determination of Graptolites using Raman Spectroscopy," *International Journal of Coal Geology*, 2016, pp. –.
94. Morga, R., Jelonek, I., Kruszewska, K., and Szulik, W., "Relationships between quality of coals, resulting cokes, and micro-Raman spectral characteristics of these cokes," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 144–145, 2015, pp. 130 – 137.
95. Zhang, S., Min, Z., Tay, H.-L., Asadullah, M., and Li, C.-Z., "Effects of volatile-char interactions on the evolution of char structure during the gasification of Victorian brown coal in steam," *Fuel*, Vol. 90, No. 4, 2011, pp. 1529 – 1535.

96. Rull, F., "The Raman effect and the vibrational dynamics of molecules and crystalline solids," *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy*, Vol. 12, No. 1, 2012, pp. 1–60.
97. Dabestani, R. and Lvanov, I. N., "A Compilation of Physical, Spectroscopic and Photophysical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons," *Photochemistry and photobiology*, Vol. 70, No. 1, 1999, pp. 10–34.
98. Ruiz-Morales, Y., "HOMO-LUMO Gap as an Index of Molecular Size and Structure for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Asphaltenes: A Theoretical Study . I," *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 106, No. 46, 2002, pp. 11283–11308.
99. Ruiz-Morales, Y. and Mullins, O. C., "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Asphaltenes Analyzed by Molecular Orbital Calculations with Optical Spectroscopy," *Energy & Fuels*, Vol. 21, No. 1, 2007, pp. 256–265.
100. Oberlin, A., Bonnamy, S., et al., "A realistic approach to disordered carbons," *Chemistry and physics of carbon, Marcel Dekker, New York*, 2012, pp. 1–77.
101. Lewis, I. and Edwards, H., *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*, Practical Spectroscopy, CRC Press, 2001.
102. Ulyanova, E., Molchanov, A., Prokhorov, I., and Grinyov, V., "Fine structure of Raman spectra in coals of different rank," *International Journal of Coal Geology*, Vol. 121, No. 0, 2014, pp. 37 – 43.
103. Li, X., Hayashi, J. I., and Li, C. Z., "Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part VII. Raman spectroscopic study on the changes in char structure during the catalytic gasification in air," *Fuel*, Vol. 85, No. 10–11, 2006a, pp. 1509 – 1517.
104. Li, X., Hayashi, J. I., and Li, C. Z., "FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal," *Fuel*, Vol. 85, No. 12–13, 2006b, pp. 1700 – 1707.
105. Mukhopadhyay, P. and Dow, W., *Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter: Applications and Limitations*, No. v. 570 in ACS symposium series, American Chemical Society, 1994.
106. McNeil, D. H., Schulze, H. G., Matys, E., and Bosak, T., "Raman spectroscopic analysis of carbonaceous matter and silica in the test walls of recent and fossil agglutinated foraminifera," *AAPG Bulletin*, Vol. 99, No. 6, 2015, pp. 1081–1097.
107. Roberts, S., Tricker, P. M., and Marshall, J. E. a., "Raman spectroscopy of chitinozoans as a maturation indicator," *Organic Geochemistry*, Vol. 23, No. 3, 1995, pp. 223–228.

108. Durand, B. and Nicaise, G., "Procedures for kerogen isolation," *Kerogen. Technip, Paris*, 1980, pp. 35–53.
109. "Especificação do filtro notch - Iridian," <http://www.iridian-optical-filters.com/product/632.8-25-nf/>, Accessed: 2016-11-20.
110. Jolliffe, I. T., *Principal component analysis*, Wiley Online Library, 2002.
111. Kutner, M. H., Nachtsheim, C. J., Neter, J., and Li, W., *Applied linear statistical models*, McGraw-Hill Irwin New York, 2005.
112. Wojdyr, M., "Fityk: a general-purpose peak fitting program," *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 43, No. 5 Part 1, Oct 2010, pp. 1126–1128.

## APÊNDICE A

*Script usado para automatizar o ajuste de funções analíticas.*

```
# Fityk script JSS. Fityk version: 1.2.1
```

```
@*: A = a and not (0 < x and x < 510)
```

```
@*: A = a and not (2010 < x and x < 2500)
```

```
@*: A = a and not (1150 < x and x < 1740)
```

```
@*: guess cubic
```

```
@*: fit
```

```
@*: A = a or (1150 < x and x < 1430)
```

```
@*: guess lorentzian
```

```
@*: fit
```

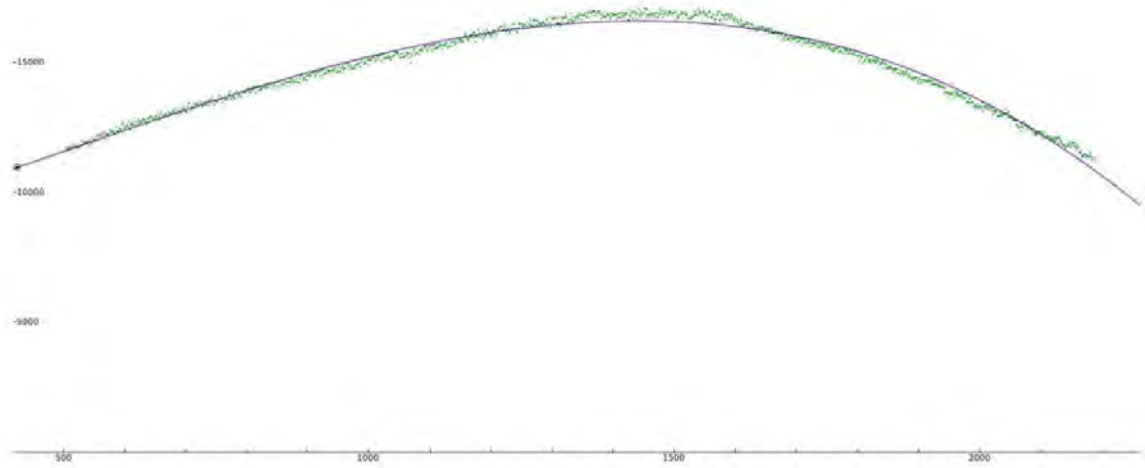
```
@*: A = a or (1430 < x and x < 1740)
```

```
@*: guess lorentzian
```

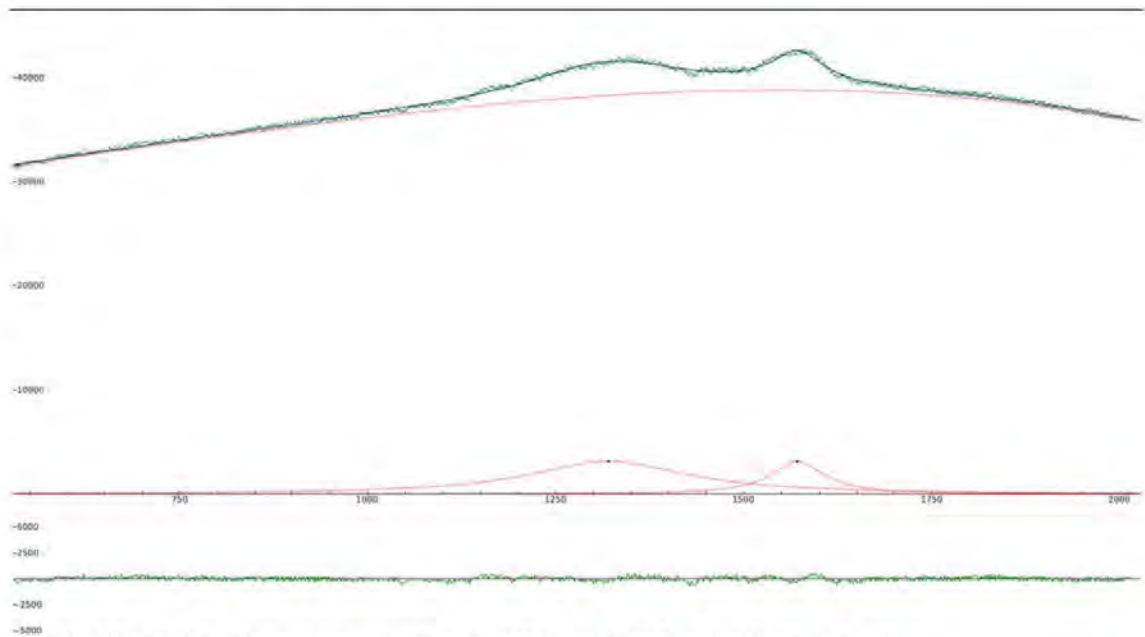
```
@*: fit
```

## APÊNDICE B

Exemplos de ajustes de funções analíticas em espectros Raman de fitoclastos translúcidos.

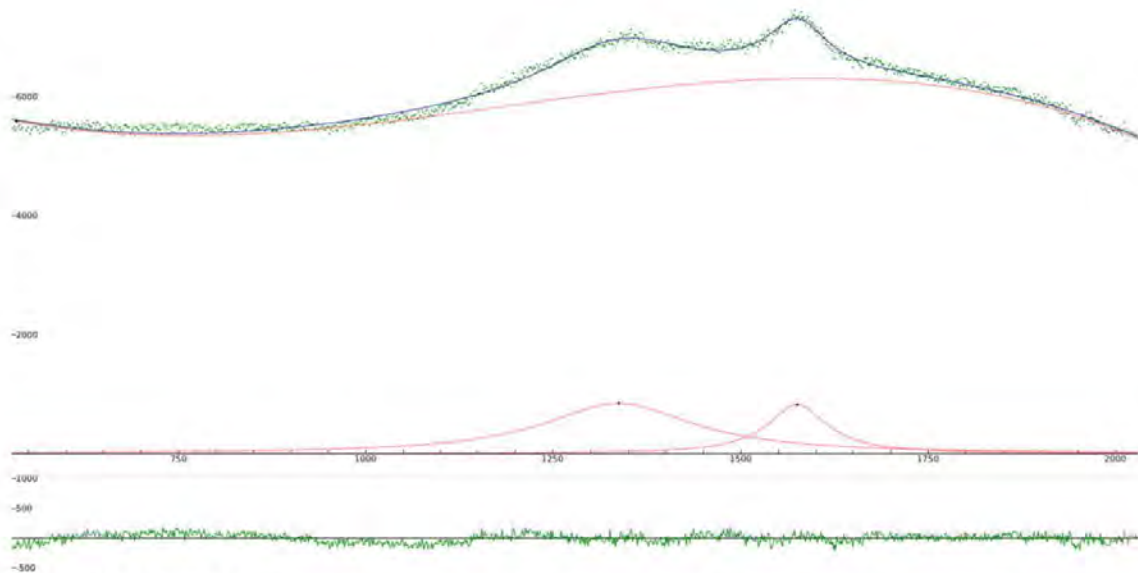


ID 1; VR 0,36%; Ajuste com uma função cúbica.



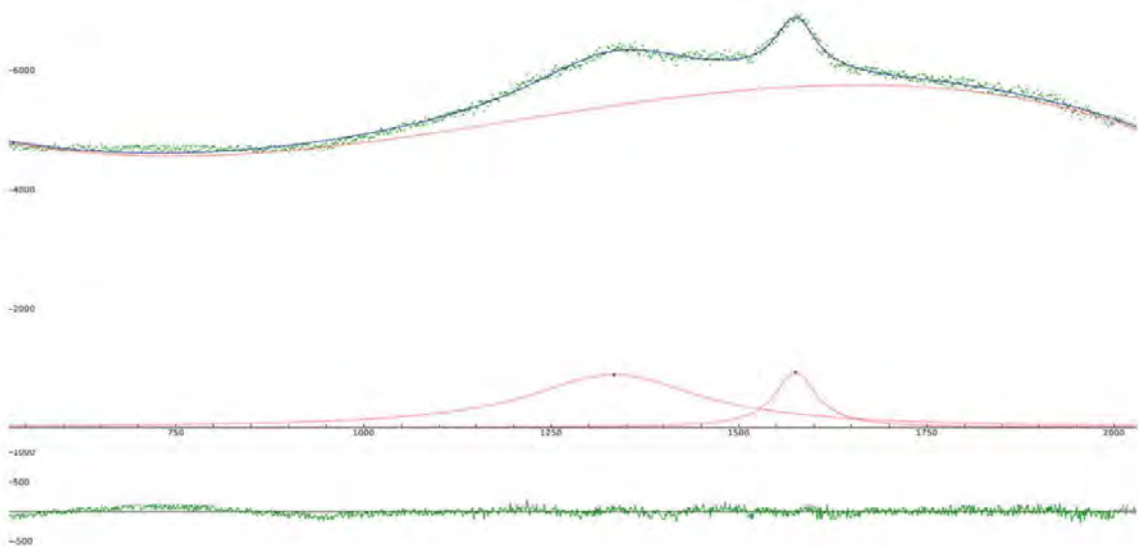
ID 10; VR 0,55%; Ajuste com uma função cúbica e duas funções Lorentzianas.





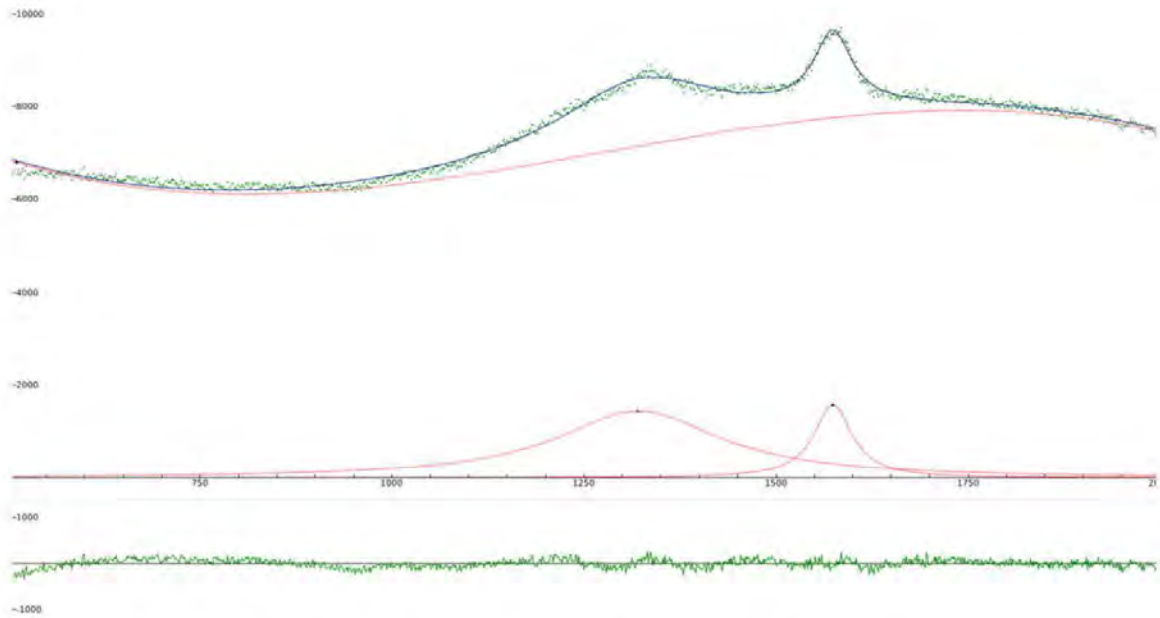
ID 17; VR 0,83%; Ajuste com uma função cúbica e duas funções Lorentzianas.

---

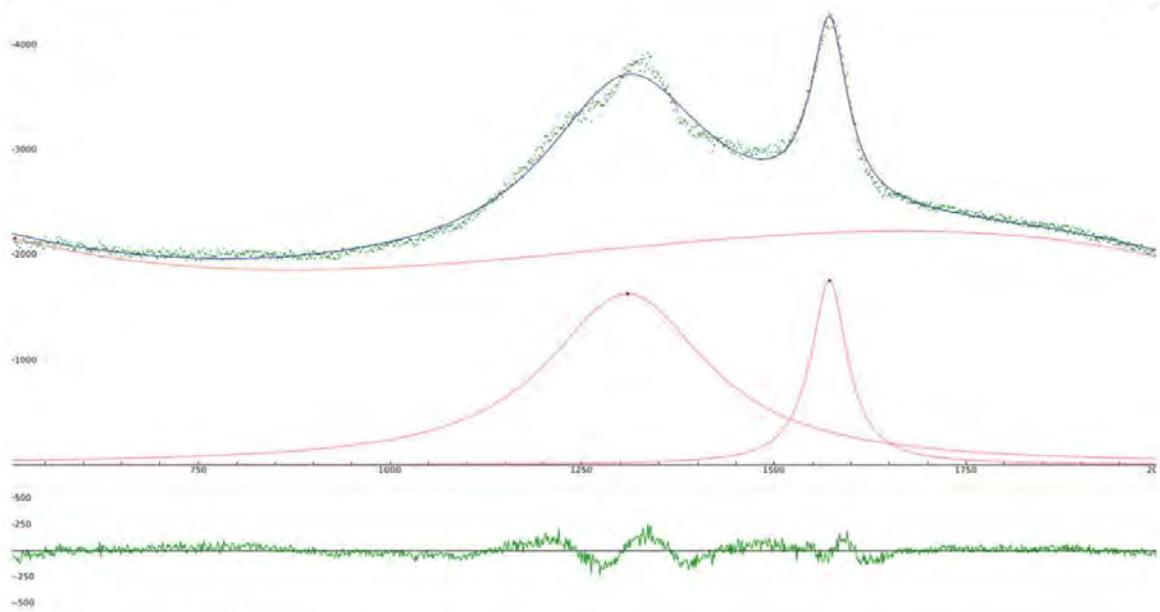


ID 22; VR 1,06%; Ajuste com uma função cúbica e duas funções Lorentzianas.

---



ID 25; VR 1,48%; Ajuste com uma função cúbica e duas funções Lorentzianas.



ID 26; VR 2,06%; Ajuste com uma função cúbica e duas funções Lorentzianas.

## APÊNDICE C

Tabelas contendo o número de espectros; a média e o desvio padrão de cada parâmetro, subtração e razões entre parâmetros; categorizados pelo número de identificação de cada amostra. Dados apresentando graficamente nas Figuras 42 - 45.

Legenda:

Tipo: T - fitoclastos translúcido, D - fitoclastos degradado, O - fitoclastos opaco, B- betume sólido.

ID: número de identificação.

n: Número de espectros.

$\bar{x}$  : média.

s: desvio padrão.

DC e GC são as posições centrais das bandas D e G ( $\text{cm}^{-1}$ ).

DH e GH são as alturas das bandas D e G (intensidade).

DA e GA são as áreas das bandas D e G.

DW e GW são as larguras das bandas D e G ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Parâmetros individuais

Tipo	ID	n	DC		DH		DA		DW		GC		GH		GA		GW	
			$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
T	1	53	1337	7	86	137	29554	46776	222	11	1585	5	88	138	10973	16333	96	40
T	2	20	1359	11	135	244	72795	132175	346	28	1582	2	105	192	23737	44788	140	19
T	3	30	1363	10	76	181	29407	70119	253	44	1587	7	89	215	12834	30662	94	19
T	4	25	1355	15	58	172	24120	70572	266	10	1589	2	66	199	9214	27268	95	23
T	5	40	1358	7	634	151	320523	92951	320	26	1583	3	491	106	101133	29993	129	18
T	6	19	1359	7	260	371	121735	173303	299	23	1590	1	237	344	36211	54780	94	14
T	7	30	1348	14	384	279	160800	124600	263	42	1589	4	389	289	58405	44329	97	22
T	8	30	1337	5	292	101	106186	41058	230	25	1591	2	282	97	30956	10177	71	10
T	9	30	1341	10	472	195	201854	82725	273	22	1591	2	466	203	58278	28023	80	16
T	10	30	1340	9	283	559	111523	214673	257	23	1587	4	290	592	39456	81491	88	17
T	11	28	1352	16	339	464	133689	184148	248	24	1591	3	376	531	46854	68058	77	13
T	12	60	1345	8	642	265	257405	113661	252	20	1592	2	629	270	76895	35211	77	8
T	13	30	1343	6	859	251	362289	127714	266	17	1591	1	886	233	113633	39481	81	7
T	14	55	1335	10	531	196	213433	83386	253	22	1590	3	535	203	63279	28144	74	14
T	15	30	1343	7	819	284	348694	121994	271	20	1590	2	807	294	99606	36537	79	8
T	16	23	1336	6	462	206	191215	93104	258	31	1592	3	457	208	51997	24699	72	6
T	17	30	1351	10	787	160	329518	71255	266	15	1592	1	785	156	98596	25048	80	11
T	18	30	1341	10	856	306	352385	132936	258	27	1593	2	885	324	101515	40776	72	9
T	19	30	1343	2	1055	198	453770	88965	273	6	1590	1	1006	182	133760	28467	84	7
T	20	31	1334	7	597	260	231813	101219	246	1	1592	2	627	233	66194	30446	67	6
T	21	30	1342	8	790	354	312561	149651	249	24	1593	2	816	375	91228	44762	70	8
T	22	30	1343	11	1176	308	494144	143050	265	17	1593	1	1239	309	136280	43258	69	10
T	23	26	1336	4	864	139	348492	53977	257	12	1593	1	904	164	90191	14214	64	3
T	24	30	1337	4	808	95	343618	43550	271	12	1593	1	840	100	86295	13514	65	5
T	25	30	1334	4	1152	291	461799	140959	255	18	1593	1	1243	360	121372	38258	62	3
T	26	11	1337	1	1477	188	611175	62875	264	13	1594	1	1476	140	146771	14194	63	2
T	27	26	1337	1	1502	230	633006	54121	269	10	1594	0	1495	160	149186	17874	64	2
T	28	26	1337	1	1266	387	519142	162006	261	6	1595	1	1352	403	123549	37157	58	1
D	11	30	1361	1	1386	9	510562	8025	234	2	1588	1	1637	26	260697	6078	101	1
D	12	26	1361	7	1015	186	439229	99045	274	12	1585	0	1038	148	189257	39880	115	9
D	17	13	1368	0	621	336	252026	147029	255	13	1589	3	644	324	126135	51196	128	14
D	20	12	1333	4	307	62	115188	24612	239	16	1593	2	343	77	33972	7569	63	5
D	22	14	1340	26	376	352	157679	157755	253	30	1594	6	359	317	47444	51592	72	28
D	23	29	1339	5	600	162	240063	62542	255	10	1592	1	615	169	66787	20888	69	4
D	24	29	1336	6	567	170	231179	80447	257	23	1594	2	581	178	58982	21244	64	5
D	25	2	1328	4	440	91	176781	37285	256	19	1593	1	464	112	45458	10282	63	1
D	26	29	1336	3	1021	271	418145	114261	261	17	1594	1	1009	265	100515	27635	63	4
D	27	22	1335	3	1131	174	460725	75430	260	16	1595	1	1144	188	111485	17869	62	4
O	1	12	1346	2	829	71	380928	39106	292	6	1591	1	644	25	88279	4999	87	2
O	6	23	1359	2	1034	587	548673	15489	338	7	1591	1	912	60	116592	5489	81	2
O	9	7	1338	3	880	245	374478	14484	271	5	1593	1	882	144	96959	1454	70	3
O	10	23	1325	1	1243	320	533336	125279	274	6	1587	1	1145	327	136439	33938	76	3
O	11	47	1338	3	1200	75	438048	16681	233	6	1592	0	1289	143	133276	5566	66	5
O	12	28	1343	5	1017	223	436654	111641	272	21	1590	1	924	209	116772	29970	80	5
O	22	16	1343	8	1347	317	568808	150115	267	16	1593	1	1431	341	158221	55363	69	8
O	25	15	1339	1	1662	18	728928	10151	279	1	1593	1	1752	152	175905	12642	64	1
B	19	30	1343	2	1055	198	453770	88965	273	6	1590	1	1006	182	133760	28467	84	7
B	28	26	1337	1	1266	387	519142	162006	261	6	1595	1	1352	403	123549	37157	58	1

Parâmetros compostos

Tipo	ID	n	DH/GH		DA/GA		GC-DC		DW/GW	
			$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
T	1	53	0,96	0,09	2,79	1,17	249	11,25	2,86	1,12
T	2	20	1,05	0,17	3,22	0,51	223	10,77	2,50	0,32
T	3	30	0,86	0,12	2,43	0,89	224	14,03	2,75	0,68
T	4	25	0,94	0,14	2,68	0,49	233	17,22	2,90	0,67
T	5	40	0,94	0,12	3,25	0,58	225	8,48	2,51	0,34
T	6	19	1,00	0,14	2,87	0,87	241	16,56	2,81	0,58
T	7	30	1,04	0,09	3,43	0,65	253	5,07	3,30	0,58
T	8	30	1,11	0,07	3,59	0,65	231	7,78	3,23	0,49
T	9	30	1,03	0,11	3,59	0,63	250	12,17	3,50	0,55
T	10	28	1,02	0,08	3,03	0,42	245	12,03	2,98	0,40
T	11	60	0,95	0,12	3,10	0,55	239	18,53	3,26	0,35
T	12	30	1,03	0,05	3,50	0,30	250	6,36	3,41	0,36
T	13	55	0,97	0,05	3,20	0,32	248	5,82	3,31	0,24
T	14	30	1,01	0,09	3,49	0,38	255	12,62	3,48	0,40
T	15	23	1,02	0,10	3,56	0,55	247	7,75	3,47	0,31
T	16	30	1,02	0,07	3,67	0,42	256	7,08	3,59	0,33
T	17	30	1,05	0,03	3,42	0,23	247	2,85	3,27	0,25
T	18	30	1,00	0,04	3,41	0,39	241	10,90	3,40	0,40
T	19	31	0,98	0,06	3,52	0,33	252	10,86	3,60	0,33
T	20	30	0,95	0,06	3,68	0,19	257	6,99	3,88	0,34
T	21	30	0,98	0,06	3,48	0,38	251	9,88	3,57	0,29
T	22	26	0,95	0,05	3,69	0,46	250	12,85	3,88	0,38
T	23	30	0,96	0,04	3,87	0,17	257	4,87	4,03	0,12
T	24	30	0,96	0,03	4,00	0,21	256	4,75	4,16	0,24
T	25	26	0,93	0,02	4,19	0,15	264	1,29	4,49	0,14
T	26	11	0,94	0,01	4,25	0,14	264	1,42	4,50	0,12
T	27	23	1,00	0,02	4,17	0,12	257	2,15	4,17	0,12
T	28	26	1,01	0,03	4,25	0,14	257	1,50	4,23	0,21
D	11	30	0,85	0,02	1,96	0,08	227	1,46	2,31	0,04
D	12	26	0,98	0,08	2,32	0,19	224	7,22	2,38	0,07
D	17	13	0,95	0,04	1,92	0,39	222	2,91	2,01	0,32
D	20	12	0,90	0,05	3,40	0,12	259	5,35	3,79	0,22
D	22	14	1,00	0,09	3,71	0,71	253	31,92	3,74	1,06
D	23	29	0,98	0,04	3,64	0,22	253	5,38	3,72	0,26
D	24	29	0,98	0,05	3,94	0,29	258	7,33	4,03	0,32
D	25	2	0,95	0,03	3,91	0,37	266	4,32	4,10	0,36
D	26	29	1,01	0,05	4,17	0,23	258	3,71	4,13	0,21
D	27	22	0,99	0,04	4,14	0,22	259	3,93	4,18	0,20
O	1	45	1,12	0,06	4,31	0,22	245	1,76	3,35	0,10
O	6	12	1,13	0,03	4,71	0,06	232	7,59	4,15	0,16
O	9	23	1,00	0,05	3,86	0,01	255	5,47	3,87	0,39
O	10	7	1,09	0,03	3,92	0,06	262	0,06	3,59	0,06
O	11	23	0,93	0,05	3,29	0,01	253	3,53	3,53	0,16
O	12	60	1,10	0,05	3,75	0,21	247	6,00	3,40	0,16
O	22	28	0,94	0,01	3,68	0,29	249	8,95	3,90	0,29
O	25	16	0,95	0,07	4,15	0,24	254	0,57	4,37	0,08
B	19	30	1,02	0,07	3,67	0,42	256	7,08	3,59	0,33
B	28	26	0,93	0,02	4,19	0,15	264	1,29	4,49	0,14

## APÊNDICE D

### Validação interna das regressões multilíneas.

#### Fitoclastos translúcidos

MLR(DH,GA) – modelo aceito (apresentado na Eq. 5)

Variável dependente: VR;

Variáveis independentes: DH,GA;

Previsores significantes: sim.

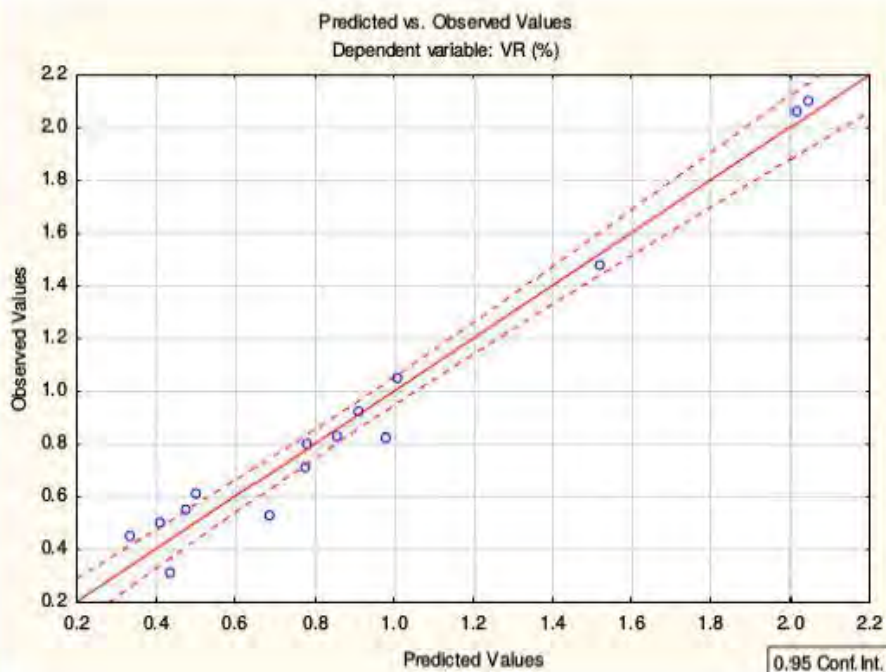
$R^2 = ,972$

$p = ,0001$

Dependent: VR (%)      Multiple R = ,98613459      F = 211,8763  
   $R^2 = ,97246144$       df = 2,12  
No. of cases: 15      adjusted  $R^2 = ,96787168$       p = ,000000  
Standard error of estimate: ,098795361  
Intercept: ,389577326      Std.Error: ,0647096      t( 12) = 6,0204      p = ,0001

DH b\* = 2,36      GA b\* = -1,5

(significant b\* are highlighted in red)



## Fitoclastos Degradados

MLR (DA/GA,DW/GW) - **modelo rejeitado**

Variável dependente: VR;

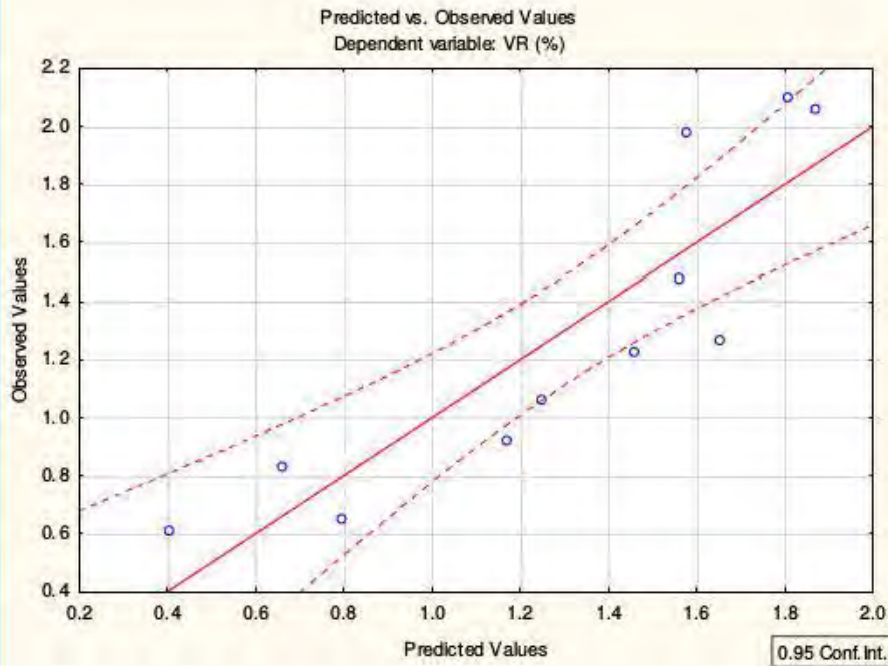
Variáveis independentes: DA/GA, DW/GW;

Previsores significantes: **não**.

Dependent: VR (%)      Multiple R = ,88107102      F = 13,87998  
 $R^2 = ,77628615$       df = 2.8  
 No. of cases: 11      adjusted R<sup>2</sup> = ,72035769      p = ,002505  
 Standard error of estimate: ,291499766  
 Intercept: -,446818469      Std.Error: ,3866896      t( 8) = -1,155      p = ,2812

DA/GA b\* = 1,86      DW/GW b\* = -1,0

(significant b\* are highlighted in red)



## Fitoclastos Opacos

MLR (GH,DA,GA) - **modelo rejeitado**

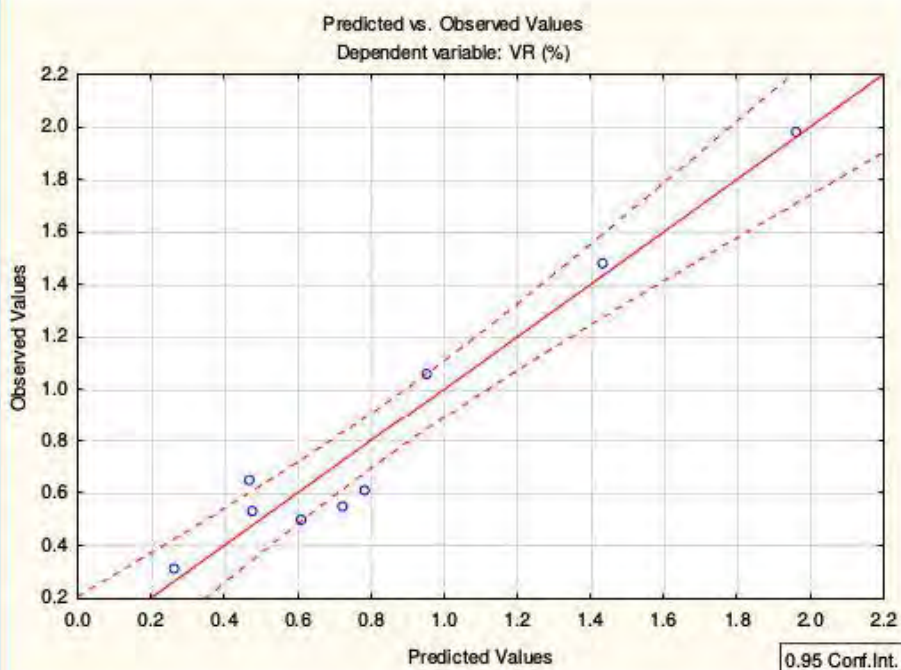
Variável dependente: **VR**;

Variáveis independentes: **GH, DA, GA**;

Previsores significantes: **não**.

Dependent: **VR (%)**      Multiple R = ,97391670      F = 30,70443  
R<sup>2</sup> = ,94851374      df = 3.5  
No. of cases: 9      adjusted R<sup>2</sup> = ,91762198      p = ,001203  
Standard error of estimate: ,157922412  
Intercept: **-,390762417**      Std.Error: ,3733419      t( 5) = -1,047      p = ,3432  
  
GH **b\* = 1,06**      DA **b\* = ,407**      GA **b\* = -,48**

(significant b\* are highlighted in red)





## ANEXO A

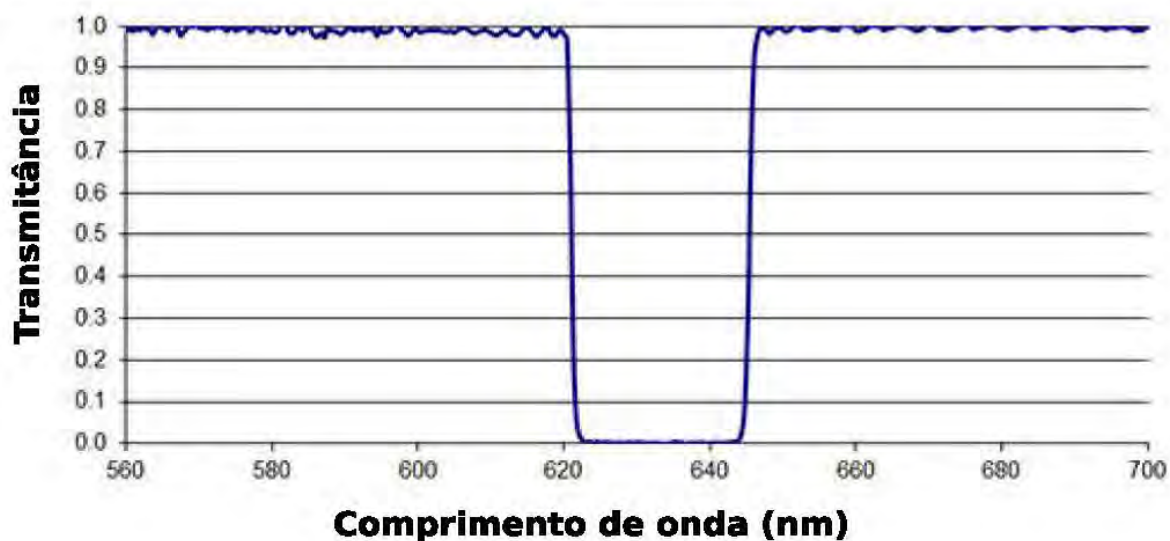
Especificação técnica dos filtros de rejeição do espalhamento Rayleigh.

### Filtro *notch* - Iridian Spectral Technologies, Ltd.

#### Product Description

Product Specifications:

Optical Specifications	
Blocking Level [OD]	>6
Angle of Incidence [degrees]	0.0
Transmittance Band Wavelength Range [nm]	0.8 x CWL to 1.33 x CWL
Transmittance [%]	>90
Physical Specifications	
Clear Aperture [mm]	8
Outer Diameter [mm]	12.5 +0.0/-0.2
Filter thickness [mm]	3.0 +/-0.1
Surface Quality	60/40 scratch/dig
Ring mounted	Yes
Reliability	
Environmental Testing	MIL-STD-810F
Mechanical Durability	MIL-STD-810F



# Filtro *supernotch* - Optical Systems Kaiser, Inc.

## HOLOGRAPHIC SUPERNOTCH PLUS FILTER : DATA SHEET

Serial Number HSPF-61030330	Part Number HSPF-632.8-1.0	WAVELENGTH 632.8 nm
FILTER FEATURE	ACTUAL PERFORMANCE	TARGET SPECIFICATION
WORKING ANGLE	0 Degrees	0-10 Degrees
OPTICAL DENSITY	>6.0 Optical Density	≥6.0 Optical Density
SPECTRAL BANDWIDTH	261 Wavenumbers	≤350 Wavenumbers
EDGEWIDTH (Red Side)	83 Wavenumbers	≤150 Wavenumbers
EDGEWIDTH (Blue Side)	72 Wavenumbers	≤150 Wavenumbers

