



**Maturação Artificial de Rochas Geradoras de Petróleo-
Caracterização Geoquímicas e Petrografia de Folhelhos da
Formação Ipubi do Grupo Santana, Bacia do Araripe,
PE/CE**

TÂNIA VALÉRIA DE OLIVEIRA DELGADO

Porto Alegre, 2012

**Maturação Artificial de Rochas Geradoras de Petróleo-
Caracterização Geoquímicas e Petrografia de Folhelhos da
Formação Ipubi do Grupo Santana, Bacia do Araripe,
PE/CE**

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientadores: Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth
Supervisora: Dra. Marleny Blanco Gonzalez

Porto Alegre, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Delgado, Tânia Valéria de Oliveira

Maturação Artificial de Rochas Geradoras de Petróleo-
Caracterização Geoquímica e Petrografia de Folhelhos do
Membro Ipubi da Formação Santana, Bacia do Araripe, PE/CE. /
Tânia Valéria de Oliveira Delgado. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS,
2012.

[78 f.] il.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso de
Graduação). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Curso de Graduação em Geologia. Instituto de Geociências.
Porto Alegre, RS - BR, 2012.

Orientador: Wolfgang Kalkreuth

Coorientador: Marleny Blanco González

1. Bacia do Araripe. 2. Formação Ipubi. 3. Hidropirólise.
4. Folhelho. 5. Rochas Geradoras I. Título.

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Alexandre Ribas Semeler CRB 10/1900

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso **“MATURAÇÃO ARTIFICIAL DE ROCHAS GERADORAS DE PETRÓLEO-CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICAS E PETROGRAFIA DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO IPUBI DO GRUPO SANTANA, BACIA DO ARARIPE, PE/CE”**, elaborado por **“TÂNIA VALÉRIA DE OLIVEIRA DELGADO”**, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros

Ana Maria Pimentel Mizusaki

AGRADECIMENTOS

Agradeço à UFRGS e ao Instituto de Geociências e pelo ensino de qualidade e infraestrutura e ao Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth, coordenador do Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo pela bolsa de estudo, orientação durante todos os projetos que me oportunizou participar, começando os meus primeiros passos como pesquisadora.

Agradeço ao Prof. João Aduino de Souza Neto, *Dr.Sc.* do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, que mesmo sem a aprovação do projeto de estudos geoquímicos da Bacia do Araripe pela PETROBRAS, enviou as amostras analisadas neste trabalho e todos os dados e fotos dos pontos amostrados sempre se colocando a inteira disposição.

A minha Supervisora Dra. Marleny Blanco Gonzalez, que além de uma grande amiga desde que entrei no laboratório em 2006, me ensinou tudo que foi possível sobre geoquímica orgânica, hidropirólise e interpretação dos dados sem medo de passar todo seu conhecimento e aprendizado e pelas longas conversas de otimismo e palavras de conforto.

A Simone que trabalhou muito para que os dados de química deste trabalho fosse realizado a tempo de serem apresentados e me ajudou na compreensão dos mesmos.

A todos os colegas que durante estes longos e maravilhosos anos passaram pelo Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, os quais não citarei os nomes para não correr o risco de esquecer alguém e aos colegas que estão atualmente na labuta diária Janaína, Priscila (que leu meu trabalho e ajudou nas correções finais), Gustavo, Carina, Debora e aos que já não estão mais no laboratório mas foram de extrema importância para minha chegada até aqui, Rodrigo que preparou meus plugs na ultima hora antes de sair do laboratório, as colegas Joseane pelas dicas e apoio, a Renata que trabalhou comigo em projetos anteriores a este e sempre foi uma boa amiga, ao Ismael que

sempre me ajudou quando precisei. Em especial a Carol, pela grande amiga que se tornou, estando sempre disposta a me ajudar no que foi preciso, pelo amor e carinho e cuidados durante a minha gravidez, pela companhia e conversas durante nossos almoços que sempre foram muito divertidos e descontraídos.

A todos os colegas da barra 2004 e aos que tive a oportunidade de conhecer durante o curso, pelo companheirismo e amizade, principalmente as colegas e amigas Awilsa, Fabiane, Mariana, Késia, Paulo.

Em especial gostaria de agradecer aos meus grandes amigos Dra. Beatriz Avancini e seu esposo Prof. Dr. Ricardo Ayup que acreditaram em mim e sempre me incentivaram, inclusive me aconselhando a fazer geologia quando eu estava pensando em fazer outros cursos que estiveram do meu lado em todos os momentos importantes da minha vida, como o acompanhamento carinhoso da minha gestação e o meu parto feito pela Dra. Beatriz, momento mais feliz da minha vida, sei que sempre posso contar com vocês. Dra. Beatriz se não fosse por você acho que não estaria aqui, nossa amizade fez a diferença em minha vida.

Em memória ao amigo e mestre que tenho certeza que está feliz por mim, mesmo não estando mais entre nós, mas faz e sempre fará muita falta, Prof. Dr. Luiz Martins.

Os amigos que fiz no período que estive trabalhando na secretaria do Instituto de Geociências, Leticia, Elton, Roberto, em memória o colega Valdecir. Os professores e funcionários do CECO que me apoiaram em especial a minha amiga Maribel.

São tantas as amizades feitas durante este tempo de UFRGS não só como aluna, porque minha história com na universidade começa em 2000 e minha barra é 2004, por isso quero agradecer a Nara, funcionária da física, a Daniela, funcionária da ASSURGS, a Neide, e quero pedir desculpas se esqueci de colocar aqui algum nome, por isso vou agradecer de forma ampla aos motoristas que me acompanharam nos campos sejam curriculares ou de projetos, aos funcionários da biblioteca, professores da geografia, geodésia em fim, todos que participam da vida Do Instituto de Geociências da UFRGS.

As minhas amigas de longa data Gislaine e Damiana, pela força, amizade verdadeira, companheirismo e por fazer dos meus dias muito mais felizes, amo vocês.

Ao meu amor e companheiro Vinicius Daniel pelo amor, carinho, atenção, por me fazer uma pessoa melhor e mais feliz a cada dia, pelo maior presente que ele poderia me dar meus lindos filhos Nicolas e Lucas e pelo apoio em tempo integral me ajudando a concluir o curso, te amo minha vida.

Agradeço muito à minha família por todo apoio e força durante toda a graduação. A todos os meus irmãos Márcia, Carlos, Maria Eulália, Marlene, João Batista e ao meu querido irmão já falecido Mirtolino, cujo sonho era ver eu me formar. Aos meus cunhados, cunhadas, meus amados sobrinhos por todo amor, carinho e apoio.

E por último, e mais importante, agradeço aos meus pais, em especial ao meu pai, meu herói, que não teve tempo de me ver chegar até aqui, mas esteve sempre me apoiando e fez de mim a pessoa que sou, a minha mãezinha que está sempre me ajudando, cuidando de mim, dos meus filhos, do meu marido, das minhas amigas que ela adota, é uma mãezona. Consegue representar o papel importante e insubstituível de uma mãe para os filhos, quero ser para os meus filhos no mínimo a metade da grande mãe que a senhora é para mim, te amo muito.

Obrigada a todos!!

RESUMO

A Bacia sedimentar do Araripe é uma sequência predominante mesozoica localizada no extremo sul do estado do Ceará, compreendendo ainda porções dos estados Pernambuco e Piauí. Sua formação está diretamente ligada ao evento da abertura do Oceano Atlântico Sul, com deposição na fase “pos-rifte” de uma sequência de folhelhos e argilitos ricos em matéria orgânica associados ao intervalo evaporítico da Formação Ipubi.

Os objetivos deste projeto são: a) promover a caracterização petrográfica e geoquímica destas rochas potencialmente geradoras de hidrocarbonetos da Bacia do Araripe e b) maturar artificialmente a matéria orgânica destas rochas através de ensaios de hidropirólise. Para determinação das mudanças geoquímicas e petrográficas da matéria orgânica foi empregada a isoterma de 350 °C com incrementos de tempo de zero hora, 20h e 50h e um estudo da evolução dos hidrocarbonetos líquidos gerados nos ensaios de hidropirólise.

Três amostras de folhelhos pertencentes à Formação Ipubi, Grupo Santana de idade geológica Aptiana, foram analisadas através de métodos de petrografia e geoquímica orgânica, porém só uma amostra foi submetida à hidropirólise neste trabalho. As amostras A e B são da Mina Pedra Branca, município de Nova Olinda (CE), e a amostra C pertence à Mina Campevi, município de Araripina (PE). As amostras coletadas foram preparadas (homogeneizadas) para análises petrográficas (refletância da vitrinita, macerais e lâminas organopalinológicas) e geoquímicas (COT, Pirolise de *Rock Eval*, difratometria de raios X (DRX) e GC-MS). Resultados petrográficos e geoquímicos antes dos ensaios de hidropirólise: não foi localizado nas seções polidas vitrinita, nas lâminas organopalinológicas a amostra A apresentou fitoclastos opacos e oxidação da matéria orgânica amorfa (M.O.A.) sem fluorescência, a amostra B apresenta pólen, fitoclastos opacos e M.O.A preservada e fluorescência moderada. Já a amostra C apresentou escassos fitoclastos opacos e a M.O.A e os grãos de pólen têm uma alta fluorescência com betume em torno dos grãos. A DRX indicou que a amostra A e B é um folhelho calcítico e a amostra C um folhelho esmectítico. As análises de GC-MS mostraram variação do betume das amostras A, B (maior maturação) e C (menor grau de maturação). Os resultados de COT demonstraram que, a amostra com maior valor de COT (25,694 % em peso) e índice de hidrogênio (IH) (819,067 mg HC/g COT) é a amostra C, indicando que a mesma possui um teor elevado de matéria orgânica (M.O.) em relação às amostras A e B. Portanto a amostra C foi considerada a apropriada para os ensaios de hidropirólise..

Resultados petrográficos e geoquímicos após os ensaios de hidropirólise na amostra C: é possível notar a diminuição gradual da fluorescência da M.O. nos ensaios a hora zero, 20h e 50h, em zero hora é possível ver a transformação da matéria orgânica em betume. Os resultados de índice de hidrogênio indicam uma maturação da matéria que reduz de 696 mg HC/g COT em zero hora para 120 mg HC/g COT em 50h. Os ensaios de hidropirólise na isoterma de 350° apresenta óleo expulso nas quantidades de 0,2g em zero hora, 4g em 20h e 4,7 em 50h.

- **Palavras chave:** Hidropirólise, Óleo, Rochas Geradoras, Formação Ipubi, Bacia Araripe

ABSTRACT

The sedimentary Araripe Basin is characterized by a predominantly Mesozoic succession. The basin covers the most southern part of Ceará, and parts of Pernambuco and Piauí. The development of the basin is directly linked to the opening of the South Atlantic, with deposition during the post-rift fase of a sequence of organic rich shales associated with evaporitic rocks of the Ipubi Formation.

The objectives of the study are: a) petrographic and chemical characterization of the organic-rich rocks in terms of hydrocarbon generation potential; b) carry our artificial maturation experiments using hydrous pyrolysis, using as maximum temperature 350 °C, and experiment times of 0, 20 and 50 hours.; c) study the nature of the liquid hydrocarbons generated during the hydrous pyrolysis experiments.

Three shale samples were analyzed in this study collected from outcrop locations of the Ipubi Formation. Samples A and B were collected at the Pedra Branca Mine, Nova Olinda district (CE) and sample C as obtained from the Campevi Mine district Araripina (PE). Following the sampling the samples were homogenized for petrographic analyses (vitrinite reflectance, macerals, and organopalyndologia) and chemical analyses (COT, Rock Eval Pyrolysis, x-ray diffraction, GC-MS).

Petrographic and chemical results obtained before the hydrous pyrolysis experiments: in reflected light mode no vitrinite or other macerals were observed. In transmitted light mode sample A was characterized by opaque phytoclasts and oxidized amorphous material (M.O.A.) without fluorescence, sample B was characterized by opaque phytoclasts, amorphous material (A.O.A.), with medium fluorescence intensity, and sample C was characterized by the occurrence of phytoclasts associated with amorphous material (M.O.A.), showing high fluorescence intensity. In sample C also bitumen was observed surrounding the organic particles.

Results from x-ray diffraction suggest that samples A and B are calcareous shales, whereas sample C is shale rich in clay mineral (smectite). Results from GC-MS indicate that samples A, B and C have differences in the level of maturity. Results of TOC determinations show that sample C has the highest TOC value (25.7 wt.%), and also has the highest HI value (819,0067 mg HC/g TOC). For this reason sample C was selected for the hydrous pyrolysis experiments.

Petrographic and chemical results on sample C after the hydrous pyrolysis experiments: visual examination show that the fluorescence intensity decreases with increase in experiment time. The residue from the 0h experiment showed the transformation of the solid organic matter into bitumen. With increase in experiment time the HI decreases from 696 mg/g TOC at 0h to 120 mg HC/g TOC at experiment time of 50h. Considering the volume of expelled oil it was noted the volume increases significantly from 0.2 g at 0h, to 4 g at 20h and 4.7 g at 50h.

Keywords: Hydrous Pyrolysis, Oil, Source Rocks, Ipubi Formation, Araripe Basin.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Amostras enviadas pela UFPE: duas amostra A e B pertencentes à Mina Pedra Branca e uma amostra C e D (mesma amostra) da Mina Campevi..... | 16 |
| Figura 2: Circulado em vermelho a localização das minas de evaporitos da Bacia do Araripe onde foram coletadas as amostras (modificado de Ponte, 1991). | 24 |
| Figura 3: Fotos dos afloramentos da Mina Pedra Branca (A) e Mina Campevi (B)..... | 25 |
| Figura 4: Mapa geológico da Bacia do Araripe (modificado de Assine, 1990)..... | 26 |
| Figura 5: Mapa localizando a Bacia do Araripe circulada em vermelho... .. | 26 |
| Figura 6: Em vermelho assinalada a Formação Ipubi na Carta Estratigráfica da Bacia do Araripe (Assine, 2007)..... | 28 |
| Figura 7: Assinalado em vermelho a Formação Ipubi na Estratigrafia da Bacia do Araripe (Neumann 1999)..... | 29 |
| Figura 8: Equipamentos utilizados para a confecção dos plugs: foto A: equipamento para confeccionar plugs, foto B: lixadeira manual, foto C: banho de ultrassom e foto D politriz..... | 30 |
| Figura 9: Microscópio Leica DM 6000M utilizado para fazer a refletância da vitrinita e contagem de macerais. | 32 |
| Figura 10: Índice de Coloração de Esporos (ICE) (Robertson Research Limited)..... | 34 |
| Figura 11: A) Difrátômetro utilizado na análise. B) Incidência de um feixe de raios X sobre um cristal. C) Exemplo de um difratograma..... | 36 |
| Figura 12: Extrator Soxhlet (A); esquema do aparato da Extração Soxhlet (B)..... | 38 |
| Figura 13: Foto explicativa do Rota-Vapor..... | 39 |
| Figura 14: Foto da coluna de cobre | 39 |
| Figura 15: Coluna de cobre com betume para retirada do enxofre (A); betume depois de concentrado no rota-vapor (B); fracos onde o betume fica armazenado até atingir peso constante (C)..... | 40 |
| Figura 16: Bureta usada na Cromatografia Líquida Preparativa | 41 |

| | |
|---|----|
| Figura 17: Cromatógrafo Gasoso modelo Agilent Technologies 7693 Autosample do Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo. | 42 |
| Figura 18: Reator com capacidade de 250 ml, forno para o reator e controlador de temperatura..... | 45 |
| Figura 19: Tubo de alumínio usado na coleta do gás | 46 |
| Figura 20: Foto da separação do óleo e da água. | 48 |
| Figura 21: Material resultante da hidropirólise | 49 |
| Figura 22: Fotos de plug em Fluorescência em luz refletida da rocha original. | 49 |
| Figura 23: Foto A: amostra A com MOA oxidada e fitoclastos opacos. Foto B: amostra B com a MOA com uma melhor preservação e moderada fluorescência e grão de pólen com cor bem amarela. Foto C: amostra C a MOA está toda amarela e o betume impregnando as bordas da MOA com uma cor marrom, os pólen estão com uma fluorescência muito alta. | 50 |
| Figura 24: Fotos da rocha total em fluorescência onde é possível observar a diminuição da fluorescência na M.O. em relação ao betume e óleo da amostra C - 20h, 350°em fluorescência. Escala 279µm de largura. | 52 |
| Figura 25: Foto da rocha total em fluorescência onde é possível observar as primeiras mudanças da M.O. e a formação de betume na amostra C-zero hora, 350°em fluorescência. Escala 279µm de largura..... | 52 |
| Figura 26: Fotos da rocha total em fluorescência onde é possível observar a diminuição da fluorescência na M.O. em relação ao betume e óleo da amostra C - 50h, 350°em fluorescência. Escala 279µm de largura. | 53 |
| Figura 27: Gráfico que mostra a diferença de COT nas amostras A, B, e C, respectivamente..... | 55 |
| Figura 28: Gráfico que mostra o rendimento do betume extraído das três amostras de rocha original A, B e C e a quantidade de betume extraído da amostra C hidropirolisada | 57 |
| Figura 29: Diagrama ternário das frações F1 (saturados (sat)), F2 (aromáticos (aro)) e F3 polares (nso) dos hidrocarbonetos. | 59 |
| Figura 30: Comparação dos cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos das amostras originais dos folhelhos da Mina Pedra Branca (A e B) e do folhelho da Mina Campevi (C). | 63 |
| Figura 31: Comparação dos cromatogramas da fração saturada do óleo expulso gerado nos ensaios de hidropirólise da amostra C na isoterma de 350°, nos tempos de zero hora, 20h e 50h. | 64 |

| | |
|---|----|
| Figura 32: Comparação dos cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos da amostra C hidropirolisada na isoterma de 350°, nos tempos de zero hora, 20h e 50h. | 65 |
| Figura 33: Gráfico do óleo expulso gerado. | 66 |
| Figura 34: Tendência dos rendimentos obtidos para os óleos expulsos (óleo expulso) e o betume extraído da amostra de folhelho C, Mina Campevi, após a hidropirólise com aumento dos tempos nos experimentos. | 67 |
| Figura 35: Tendência do Potencial Gerador de Hidrocarbonetos S2 com o aumento do tempo nos ensaios de hidropirólise na amostra C, da Mina Campevi. | 68 |

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados das análises de COT e pirolise de *rock eval* das amostras: 54

Tabela 2: Valores de rendimento em gramas do betume extraído da amostra da rocha original (A.R.O.) e amostra de rocha hidropirolisada (A.R.H.)..... 57

Tabela 3: Apresenta a massa em gramas das frações saturadas (F1), aromáticos (F2) e compostos polares (F3) presentes nos hidrocarbonetos, para a o betume extraído da rocha original (A.R.O) e do betume retido na rocha hidropirolisada (A.R.H.) e também para a massa de óleo expulso gerado (óleo expulso) durante os ensaios..... 58

Tabela 4: Demonstra o valor de óleo expulso gerado durante os ensaios de hidropirólise em gramas..... 66

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 15 |
| 1.1. Objetivos..... | 16 |
| 1.2. Estado da Arte..... | 17 |
| 1.2.1. Bacia Sedimentar..... | 17 |
| 1.2.2. Formação do Petróleo..... | 17 |
| 1.2.3. Definição de Folhelho..... | 18 |
| 1.2.4. Geoquímica Orgânica..... | 18 |
| 1.2.5. Rochas Geradoras de Hidrocarbonetos..... | 18 |
| 1.2.6. Matéria Orgânica..... | 20 |
| 1.2.7. Biomarcadores..... | 21 |
| 1.2.8. Índice de Alteração Térmica..... | 21 |
| 1.2.9. Hidropirólise..... | 21 |
| 1.2.10. Índice de Coloração dos Esporos - ICE..... | 23 |
| 1.2.11. Análise Qualitativa da Matéria Orgânica Através da Fluorescência..... | 23 |
| 2. LOCALIZAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO..... | 24 |
| 2.1. Localização da Área de Estudo..... | 24 |
| 2.2. Geologia Regional..... | 25 |
| 2.3. Estratigrafia..... | 27 |
| 3. METODOLOGIA..... | 29 |
| 3.1. Confecção de Seções Polidas (Plugs)..... | 30 |
| 3.2. Análises Petrográficas à Luz Refletida (Plug)..... | 31 |
| 3.2.1. Refletância da Vitrinita..... | 31 |
| 3.2.2. Contagem de Macerais..... | 32 |
| 3.3. Confecção de Lâminas para análise da M.O. em Luz Transmitida:..... | 32 |
| 3.4. Análises Petrográficas à Luz Transmitida (Lamina)..... | 33 |
| 3.4.1. Medidas do Índice de Coloração de Esporos (ICE)..... | 33 |
| 3.4.2. Análise Qualitativa da Matéria Orgânica Através da Fluorescência..... | 34 |
| 3.5. Análises Geoquímicas..... | 35 |
| 3.5.1. Difractometria de Raios X (DRX)..... | 35 |
| 3.5.2. Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise de Rock Eval..... | 36 |
| 3.5.3. Extração Soxhlet..... | 37 |

| | |
|---|-----------|
| 3.5.4. Coluna de Sílica (Cromatografia Líquida Preparativa) | 40 |
| 3.5.5. Cromatografia Gasosa (CG)..... | 41 |
| 3.5.6. Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS) 42 | |
| 3.5.7. Ensaio de Hidropirólise | 42 |
| 3.5.7.1. Determinação da Densidade da Rocha | 43 |
| 3.5.7.2. Cálculo da quantidade de água a ser utilizada nos ensaios | 43 |
| 3.5.7.3. Massa de Amostra e Montagem dos Ensaio | 45 |
| 3.5.7.4. Após os Ensaio de Hidropirólise..... | 48 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 49 |
| 4.1. Análises Petrográficas..... | 49 |
| 4.1.1. Refletância da Vitrinita e Macerais | 49 |
| 4.1.2. Índice de Coloração de Esporos (ICE) e Análise Qualitativa da Matéria Orgânica Através da Fluorescência..... | 50 |
| 4.1.3. Análises Petrográficas após os Ensaio de Hidropirólise | 50 |
| 4.2. Análises Geoquímicas | 53 |
| 4.2.1. Difractometria de Raio-X | 53 |
| 4.2.2. Carbono Orgânico Total (COT) e Pirolise de Rock Eval | 54 |
| 4.2.2.1. Problemas Identificados na Tabela 2: | 56 |
| 4.2.3. Extração Soxhlet | 57 |
| 4.2.4. Coluna de Sílica | 58 |
| 4.2.5. Cromatografia Gasosa (CG) e Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS)..... | 59 |
| 4.2.6. Ensaio de Hidropirólise | 66 |
| 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 68 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 71 |
| ANEXO 1..... | 75 |
| ANEXO 2..... | 77 |

1. INTRODUÇÃO

A Bacia do Araripe é a mais extensa das bacias interiores do Nordeste do Brasil (Figura 2). Sua área de ocorrência não se limita à Chapada do Araripe, estendendo-se também pelo Vale do Cariri, num total de aproximadamente 9.000 km² (Assine, 1992), é conhecida pela grande quantidade de fósseis em ótima conservação, muitos são os estudos sobre o paleoambiente, paleofauna, estratigrafia, etc. Alguns trabalhos recentes (Neumann, 2003; Brito, 2010) trazem importantes resultados do ponto de vista geoquímico, porém, ainda são escassos e nenhum trabalho de maturação artificial das rochas potencialmente geradoras de hidrocarbonetos foi realizado.

O entendimento da geração de óleo em uma bacia é de suma importância para a indústria do petróleo. Dentro de uma bacia pode haver variação de maturação, de tipos de querogênio, quantidade de óleo gerado e biodegradação. Estes processos são difíceis de serem observados de forma natural, por isso os ensaios em laboratórios podem ser bastante elucidativos sobre estas questões.

A hidropirólise é uma técnica amplamente empregada para simular os processos geológicos de geração e expulsão de óleo e gás a partir de uma rocha geradora imatura.

Nesta técnica a influência de fatores geológicos tais como, soterramento e gradiente geotérmico que atuam sobre a evolução térmica da matéria orgânica contida numa rocha geradora, são substituídos por altas temperaturas e tempo de interação amostra/água numa temperatura máxima estabelecida. As variáveis tempo e temperatura permitem elevar o nível de maturação da matéria orgânica de maneira artificial, obtendo desta forma informações sobre os fatores físicos e químicos que influenciam tanto na expulsão do óleo, óleo retido (betume) e do gás bem como na variação da composição dos mesmos.

Autores como Winters *et al.* (1981), Hoering (1984) e Lewan (1993), Behar *et al.* (2002) têm realizado trabalhos usando esta técnica de simulação com o objetivo de estudar os processos de geração de hidrocarbonetos, já que seus produtos representam um excelente meio de

investigação das mudanças composicionais que ocorrem entre o betume e o óleo expulso.

1.1. Objetivos

Com este trabalho a Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, através do Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, em conjunto com o Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco Universidade-UFPE, propõe melhorar os estudos geoquímicos dos folhelhos ricos em matéria orgânica (Figura 1, fotos A, B, C e D) pertencentes à Formação Ipubi, Grupo Santana de idade geológica Aptiana (Neumann, 1999) da Bacia do Araripe através de ensaios de hidropirólise.

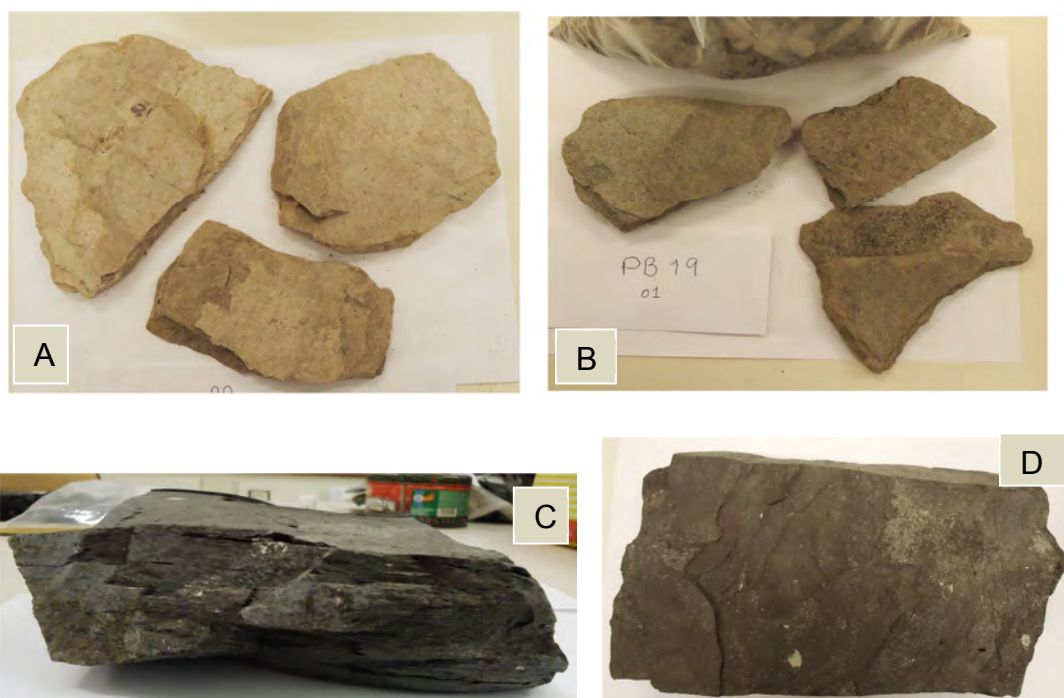


Figura 1: Amostras enviadas pela UFPE: duas amostra A e B pertencentes à Mina Pedra Branca e uma amostra C e D (mesma amostra) da Mina Campevi.

Para alcançar este objetivo foram realizadas análises petrográficas, geoquímicas em três amostras, para identificar o tipo da matéria orgânica presente e na amostra com maior conteúdo de carbono orgânico total (COT) foram realizados ensaios de hidropirólise, que serviram para

reproduzir a evolução térmica da matéria orgânica através do incremento de tempo (0, 20 e 50 horas), temperatura (350°C) e pressões elevadas (2200 PSI), simulando o processo de geração de petróleo e gás, bem como possibilitando a verificação dos tipos de hidrocarbonetos formados, a quantificação dos produtos gerados (rocha residual, óleo expulso, óleo retido (betume) e gás) e sua avaliação/investigação como indicadores de maturação térmica.

Brito (2010) evidenciou em seu trabalho que os folhelhos da Formação Ipubi teriam um potencial para a formação de hidrocarbonetos e gás se tivesse alcançado uma profundidade suficiente de soterramento, o que não ocorreu, por isso, estes folhelhos apresentam maturação térmica pouco evoluída (imaturado).

1.2. Estado da Arte

1.2.1. Bacia Sedimentar

As bacias sedimentares (indispensáveis para o processo de formação do petróleo) são depressões na crosta terrestre, para onde são carreados e acumulados os detritos (sedimentos) de rochas mais antigas, substâncias químicas e matéria orgânica de origem animal e vegetal.

À medida que mais sedimentos se acumulam na bacia, aumentam a pressão e a temperatura sobre a matéria orgânica depositada.

1.2.2. Formação do Petróleo

Para que ocorra a formação do petróleo é necessária a deposição e preservação de matéria orgânica nas bacias sedimentares (principalmente restos de plantas de origem terrestre (pântanos e lagos) e matéria orgânica marinha).

Durante o processo de preenchimento da bacia, são necessários ambientes calmos, com ausência de oxigênio para preservação da matéria orgânica e com água para a deposição de sedimentos finos. No

decorrer de milhões de anos estes ambientes são soterrados, dando origem a folhelhos ricos em matéria orgânica.

As condições de profundidade, pressão e temperatura, que esta rocha pode alcançar durante o tempo de milhares de anos, podem ser capazes de promover a maturação da matéria orgânica, gerando óleo e gás através de processos de diagênese, catagênese e metagênese.

1.2.3. Definição de Folhelho

Folhelhos (Lutitos/Pelitos) são rochas sedimentares com fissilidade de granulação fina, que possui grãos do tamanho de argila (argilosa), a fissilidade representa a zona de fraqueza da rocha fazendo com que ela quebre facilmente de forma preferencial nestes planos. Elas são formadas através da deposição de sedimentos detríticos finos depositados em ambientes subaquosos e tranquilos continentais (lagos, lagoas, pântanos) e oceânicos (na zona próxima da costa na área livre da influência das ondas, plataforma continental). Ao longo do tempo geológico, estes ambientes são soterrados passando por processos diagenéticos, ou litificação. A composição dos folhelhos pode variar de acordo com a rocha á que estes estão associados.

1.2.4. Geoquímica Orgânica

É uma ferramenta desenvolvida no início da década de 70, que utiliza os princípios da química para o estudo da origem, acumulação, migração, exploração e produção do petróleo (óleo ou gás), assim como no apoio à resolução de problemas de contaminação e de poluições ambientais. (Hunt, 1995).

1.2.5. Rochas Geradoras de Hidrocarbonetos

Hunt (1995) define como rocha geradora de petróleo um sedimento de grão fino, do qual em seu ambiente natural tem gerado e liberado hidrocarbonetos suficientes para formar uma acumulação de óleo ou gás.

Uma rocha geradora é reconhecida pelo seu conteúdo de matéria orgânica, tanto solúvel (betume) quanto insolúvel (querogênio). A qualidade de uma rocha geradora é definida em termos da quantidade e tipo de querogênio e betume, assim como seu estágio de maturação (Tissot & Welte, 1984).

Segundo Hunt (1995), a quantidade de óleo produzido por uma rocha geradora, assim como sua composição molecular, depende da facilidade de degradação do querogênio e da relação tempo-temperatura. O nível de maturação de rochas geradoras de hidrocarbonetos refere-se ao grau de evolução térmica que a matéria orgânica foi submetida através dos processos geológicos de soterramento e subsidência. Pode ser dividido em três estágios, os quais são: imaturo, maturo e senil.

Técnicas para caracterização de rochas geradoras estão sendo aplicadas para estudar a quantidade, qualidade e nível de maturação da matéria orgânica presente nesse tipo de rocha e associá-las à produção e exploração de petróleo. Desta forma, são empregadas técnicas petrográficas de avaliação ótica (refletância da vitrinita, fluorescência da liptinita, índice de alteração e coloração de esporos, acritarcas e outros microfósseis) bem como geoquímicas, (parâmetros de pirólise de *rock eval*, conteúdo de carbono orgânico total (COT), GC-MS, incluindo a caracterização dos biomarcadores). (Ainsworth *et al.*, 1990, Baranger *et al.*, 1991 e McNeil *et al.*, 1996).

Uma rocha com potencial para geração de hidrocarbonetos é aquela que se apresenta em estado imaturo de geração petróleo em seu estado natural, mas é capaz de liberar quantidades significativas quando seu grau de maturação é “acelerado” ao ser submetido a processos de pirólise e hidropirólise. Uma rocha geradora matura ou efetiva é caracterizada por apresentar petróleo formado e expulso (Hunt, 1995)

As rochas geradoras podem também ser classificadas em função da quantidade máxima de betume que pode ser extraído, em diclorometano, ou outros solventes, expresso em % (m/m). (Peters & Moldowan, 1993).

1.2.6. *Matéria Orgânica*

O termo matéria orgânica se refere ao material presente nas rochas sedimentares, que é derivado da parte orgânica dos seres vivos e plantas. A quantidade e qualidade da matéria orgânica presente nas rochas sedimentares refletem uma série de fatores, tais como a natureza da biomassa, o balanço entre produção e preservação de matéria orgânica, e as condições físicas e químicas do paleoambiente deposicional.

A matéria orgânica (M.O.) pode ser descrita como imatura, matura ou senil dependendo da sua relação com a janela de geração de óleo (Tissot & Welte, 1984). A M.O. imatura é afetada pela diagênese, incluindo alteração biológica, física e química, mas sem temperatura pronunciada. A M.O. matura é afetada por catagênese, equivalente às zonas de óleo e gás. No estágio senil a M.O. é submetida a altas temperaturas, as quais reduzem a capacidade de gerar hidrocarbonetos devido à degradação térmica do óleo gerado com o aumento da temperatura.

A M.O. altera-se primeiramente em querogênio e posteriormente betume, óleo e gás. O querogênio corresponde a M.O. insolúvel em solventes orgânicos contida nas rochas geradoras, ele pode ser caracterizado por petrografia orgânica e pirolise e *rock eval*, o betume é o óleo retido na rocha, e como precursor direto do óleo, é alvo de estudos para caracterização da rocha geradora e os produtos da mesma. A partir do betume e do óleo expulso são caracterizadas as frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e polares (resinas e asfaltenos). Os hidrocarbonetos saturados dão informações importantes sobre o tipo de ambiente onde foi depositada a M.O. e o grau de maturação por meio de compostos chamados biomarcadores.

1.2.7. *Biomarcadores*

Os biomarcadores são encontrados em rochas sedimentares e óleos, cujas estruturas sofreram pouca alteração (Waples & Machihara, 1991).

Os principais tipos de biomarcadores são o pristano, fitano, hopanos e esteranos. O pristano e o fitano são derivados da cadeia lateral da clorofila presente nos organismos fotossintéticos. Os hopanos são derivados de reações de desidratação e redução que ocorrem durante a diagênese de polihidroxibacterohopanos presentes nas membranas celulares dos organismos procarióticos, enquanto que os esteranos são biomarcadores derivados de reações de desidratação e redução que ocorrem durante a diagênese de esteróis presentes nas membranas celulares de organismos eucarióticos.

1.2.8. *Índice de Alteração Térmica*

Staplin (1969) introduziu a técnica do Índice de Alteração Térmica (IAT), a qual é baseada nas mudanças de coloração dos esporos em relação ao nível de evolução térmica dos sedimentos através de análise em luz transmitida. O IAT apresenta uma escala de 1 a 5.

1.2.9. *Hidropirólise*

A hidropirólise é uma técnica amplamente empregada para simular os processos geológicos de geração e expulsão de óleo e gás a partir de uma rocha geradora imatura. Esta foi desenvolvida devido à dificuldade de se obter informações de forma natural sobre o óleo expulso por uma mesma rocha geradora em diferentes níveis de maturação Lewan (1993).

Nesta técnica a influência de fatores geológicos tais como, soterramento e gradiente geotérmico que atuam sobre a evolução térmica da matéria orgânica contida numa rocha geradora, são substituídos por altas temperaturas e tempo de interação amostra/água numa temperatura máxima estabelecida. As variáveis tempo e temperatura permitem elevar

o nível de maturação das rochas geradoras de maneira artificial, obtendo desta forma informações sobre os fatores físicos e químicos que influenciam tanto na expulsão do óleo, betume e do gás bem como na variação da composição dos mesmos (Lewan, 1993).

Autores como Winters *et al.* (1981), Hoering (1984) e Lewan (1993) têm realizado trabalhos usando esta técnica de simulação com o objetivo de estudar os processos de geração de hidrocarbonetos, já que seus produtos representam um excelente meio de investigação das mudanças composicionais que ocorrem entre o betume e o óleo expulso. Com o aumento da maturação, verifica-se que a composição dos extratos das rochas geradoras difere consideravelmente da composição dos óleos expulsos encontrados nos reservatórios. Tais mudanças na composição são frequentemente atribuídas à retenção preferencial de certos compostos (resinas e asfaltenos), na matéria orgânica e/ou nos poros da rocha geradora quando ocorre a expulsão ou migração primária do óleo. Devido a estas mudanças composicionais ocorridas durante este processo, torna-se fundamental estimar a quantidade e a composição do betume nas rochas geradoras a fim de se predizer a quantidade de óleo que foi expulso.

A técnica de hidropirólise não somente permite estabelecer as diferenças na composição química (hidrocarbonetos saturados, aromáticos e heterocompostos) como também oferece a possibilidade de estudar as possíveis diferenças que ocorrem nas razões de biomarcadores usadas como indicadores do nível de evolução térmica entre os betumes e óleos expulsos em diferentes níveis de maturação (Abbott *et al.*, 1990; Peters *et al.*, 1990).

Os estudos de Eglinton e Douglas (1988); Lewan *et al.*, (1979) foram baseados na simulação em laboratório de processos geológicos e nas análises dos produtos das mesmas (rocha geradora, óleo retido ou betume, óleo expulso e gás), os quais foram considerados comparáveis aos obtidos na natureza.

A necessidade da fase líquida da água durante os ensaios de hidropirólise deve-se a ausência das fases de vapor e supercrítica nos processos diagenéticos que envolvem a geração de óleo na natureza,

além de estas fases terem reatividades diferentes daquelas da água em estado líquido. O vapor de água na subsuperfície se encontra limitado aos baixos gradientes geotérmicos e sua reatividade com os componentes orgânicos e inorgânicos das rochas é muito menor do que da água líquida (Lewan, 1993).

As razões de biomarcadores são mais simples de serem estabelecidas para extratos de rochas geradoras com diferentes graus de evolução térmica, do que para óleos, isto devido à dificuldade de se encontrar na natureza, óleos expulsos por uma mesma rocha em diferentes estágios de maturação. A vantagem da hidropirólise na análise destas razões de maturação é que esta técnica elimina possíveis interferências (mistura de óleos, biodegradação, lavagem por águas, maturação adicional no reservatório) que possam modificar a razão de maturação do óleo, originada pelo nível de evolução térmica da rocha geradora que o expulsou.

1.2.10. Índice de Coloração dos Esporos - ICE

Barnard et al., (1981) utilizou a análise de coloração de esporos (ICE) de maturação que apresenta uma escala de 1 a 10 em intervalo de 0,5 e foi designado para dar linearidade com o aumento da profundidade e temperatura. Barnard et al. 1981 utilizou o gráfico de tempo, temperatura e maturação para avaliar os resultados das análises do índice de coloração dos esporos (ICE), assim como os de Refletância da vitrinita (Ro), considerando a idade geológica da rocha analisada.

1.2.11. Análise Qualitativa da Matéria Orgânica Através da Fluorescência

Segundo Tissot & Welte (1984), a fluorescência é uma técnica utilizada para a identificação de material liptinítico. Esta técnica pode ser empregada para diagnosticar os macerais do grupo liptinita em luz refletida, assim como matéria liptinítica amorfa em lâmina preparada para a luz transmitida, constituindo-se em um dos melhores métodos para a visualização de partículas de algas ou degradação microbiana. Outra

maneira de utilizar a fluorescência é a determinação do nível de evolução térmica do querogênio pela estimativa da intensidade e cor de fluorescência e também a preservação da M.O.

Segundo Tyson (1993), elevados percentuais de matéria orgânica amorfa com fluorescência são reflexo, principalmente, do aumento do nível de preservação dentro de condições redutoras e, em menor extensão, indicam uma sedimentação afastada da fonte ativa dos componentes terrestres.

2. LOCALIZAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1. Localização da Área de Estudo

As amostras foram retiradas de duas minas de evaporitos da Bacia do Araripe, sendo duas amostras oriundas da Mina Pedra Branca, município de Nova Olinda (CE), porção NE da Bacia e uma amostra da Mina Campevi, município de Araripina (PE), porção SW da Bacia (Figura 2), totalizando três amostras que serão analisadas neste trabalho. A figura 3) mostra os afloramentos onde foram coletadas as amostras.

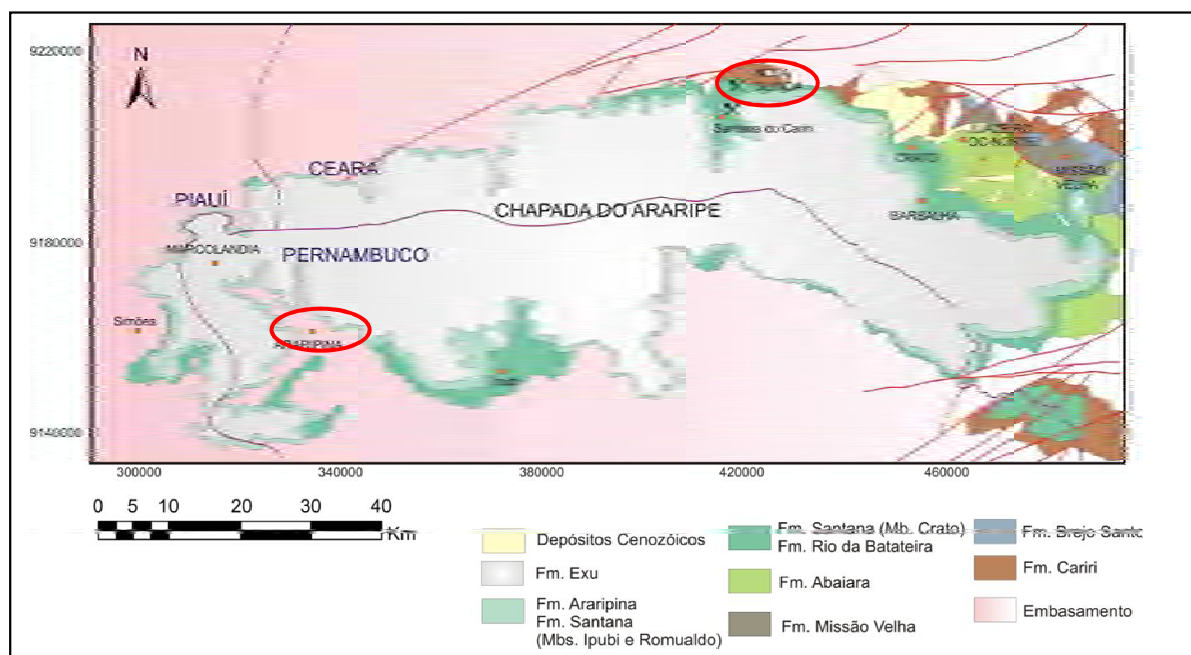


Figura 2: Circulado em vermelho a localização das minas de evaporitos da Bacia do Araripe onde foram coletadas as amostras (modificado de Ponte, 1991).



Figura 3: Fotos dos afloramentos da Mina Pedra Branca (A) e Mina Campevi (B)

2.2. Geologia Regional

A área de estudo encontra-se inserida na Bacia Sedimentar do Araripe que é uma sequência predominantemente mesozóica, localizada no extremo sul do Estado do Ceará, compreendendo ainda porções dos Estados de Pernambuco e Piauí, possuindo uma área próxima de 9.000 km², sendo regionalmente inserida no conjunto geotectônico informalmente conhecido como, “bacias interiores do Nordeste” (Figura 4).

Implantada em terrenos pré-cambrianos da Zona Transversal da Província Borborema (Brito *et al.* 2000), ao sul do Lineamento de Patos, a Bacia do Araripe é a mais extensa das bacias interiores do Nordeste e a que apresenta, dentre elas, história geológica mais complexa.

Seu arcabouço estratigráfico é constituído por sequências estratigráficas, limitadas por discordâncias regionais, que representam o registro fragmentário de deposição gerado em ambientes tectônicos distintos.

Cada sequência foi formada num contexto paleogeográfico diferente, integrado a outras bacias adjacentes (Assine, 2007). A distribuição geográfica original de cada uma das diferentes sequências era muito mais ampla, o que é testemunhado por remanescentes isolados em várias pequenas bacias situadas entre os lineamentos de Pernambuco e da Paraíba, e na Bacia do Jatobá (Serra Negra), ao sul do Lineamento de Pernambuco (Assine, 2007).

A Bacia do Araripe destaca-se na geomorfologia da Região Nordeste do Brasil pela existência da Chapada do Araripe, uma feição geomorfológica alongada na direção EW, de topo plano mergulhando suavemente para oeste e limitada por escarpas erosivas e íngremes (Figura 5) (Assine, 2007).



Figura 4: Mapa localizando a Bacia do Araripe circulado em vermelho

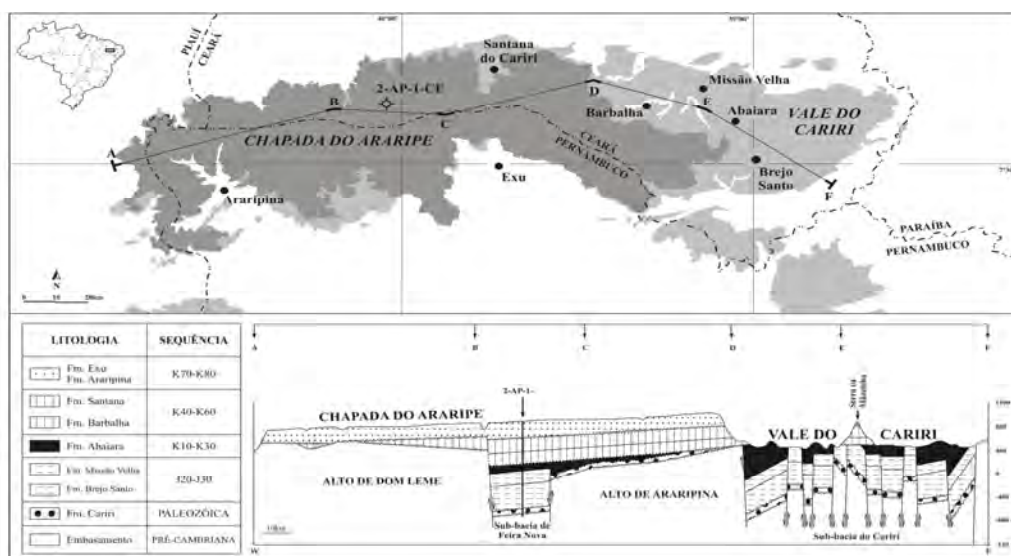


Figura 5: Mapa geológico da Bacia do Araripe (modificado de Assine, 1990).

A chapada é formada por unidades das sequências pós-rifte (Aptiano/Cenomaniano), cujos estratos apresentam atitude sub-horizontal, com leve caimento para oeste. As sequências pós-rifte recobrem em discordância angular unidades das sequências mais antigas ou repousam diretamente sobre o embasamento cristalino, sendo a segunda configuração comum na porção oeste da bacia (Figura 5) (Assine, 2007).

2.3. Estratigrafia

Segundo Assine (2007) identifica-se quatro grandes unidades limitadas por discordâncias, denominadas de: (i) Sequência Paleozoica, representada pela sedimentação aluvial da Formação Cariri ou Mauriti de Gasparly & Anjos (1964), interpretado como depósitos residuais de uma ampla bacia intracratônica; (ii) Sequência Pré-rifte, de idade jurássica superior, constituída pelas formações Brejo Santo e Missão Velha; (iii) Sequência Rifte, de idade neocomiana, correspondente à Formação Abaiara e (iv) Sequência Pós-Rifte. Esta última pode ser subdividida em duas sequências de mais alta ordem: (a) Sequência Pós-Rifte I, de idade Aptiana Albiana, correspondente às Formações Barbalha ou Rio da Batateira e Santana e (b) Sequência Pós-Rifte II, equivalente às Formações Araripina e Exu (Figura 6).

A Formação Santana classificada por Assine (2007) como uma seqüência neoptiana-eoalbiana registrando o advento do estágio pós-rifte na Bacia do Araripe. Foi dividida em três membros por Beurlen (1971): membros Crato, Ipupi e Romualdo.

No Membro Ipupi os evaporitos localmente apresentam camadas de gipsita (Ponte & Appi, 1990), acima da camada de gipsita intercalam-se níveis de folhelhos betuminosos, fossilíferos. O contato superior com o Membro Romualdo é brusco, sendo interpretado como uma discordância erosiva regional (Silva, 1983, 1988; Ponte & Appi, 1990).

Neumann (1999) coloca as tectono-sequências pós-rifte como formações Rio Batateira, Crato, Ipupi, Romualdo e Abaiara inseridas no Grupo Santana, no Supergrupo Araripe e a Formação Exu pertencendo somente ao Supergrupo (Figura 7).

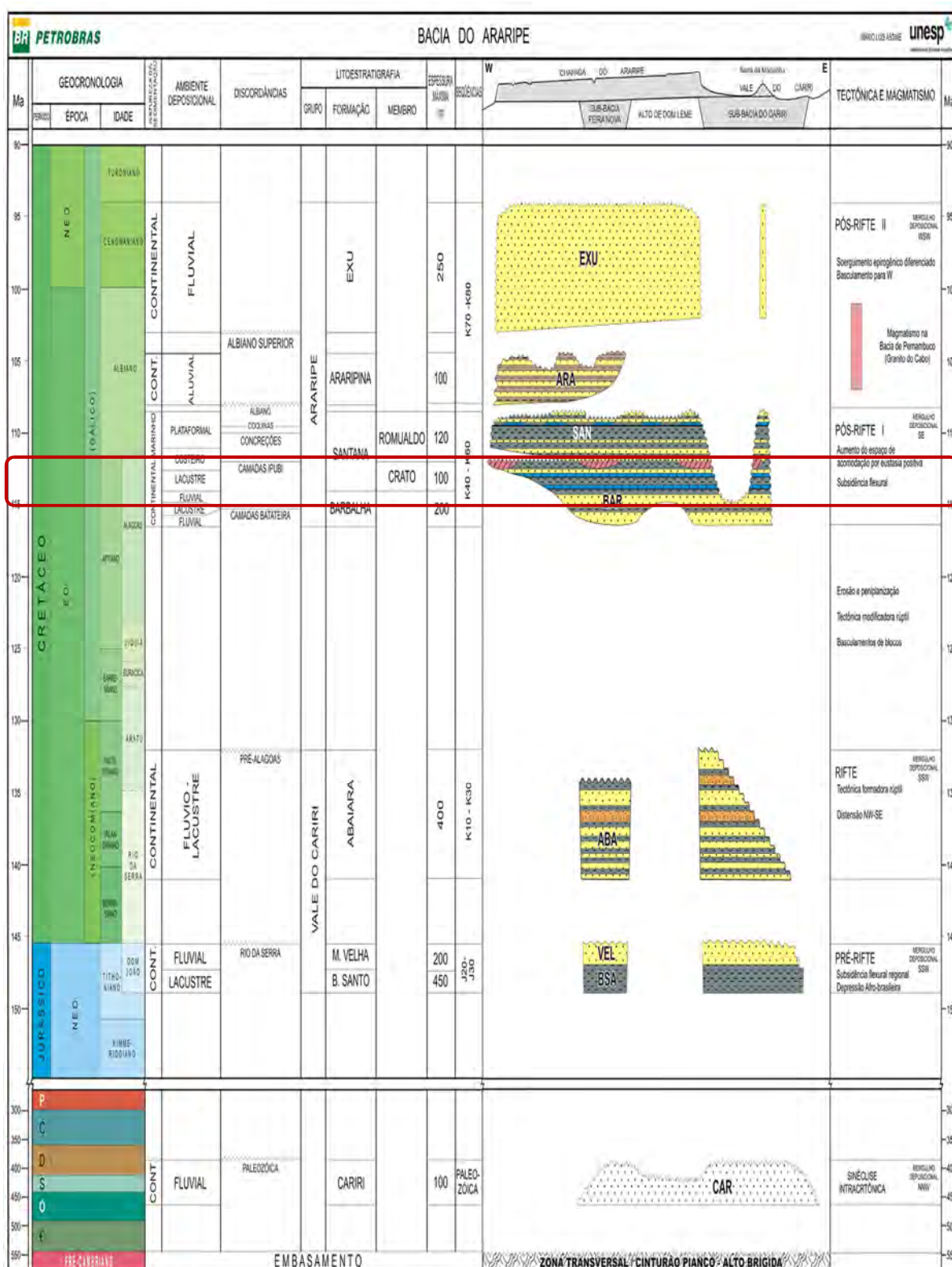


Figura 6: Em vermelho assinalada a Formação Ipubi na Carta Estratigráfica da Bacia do Araripe (Assine, 2007).

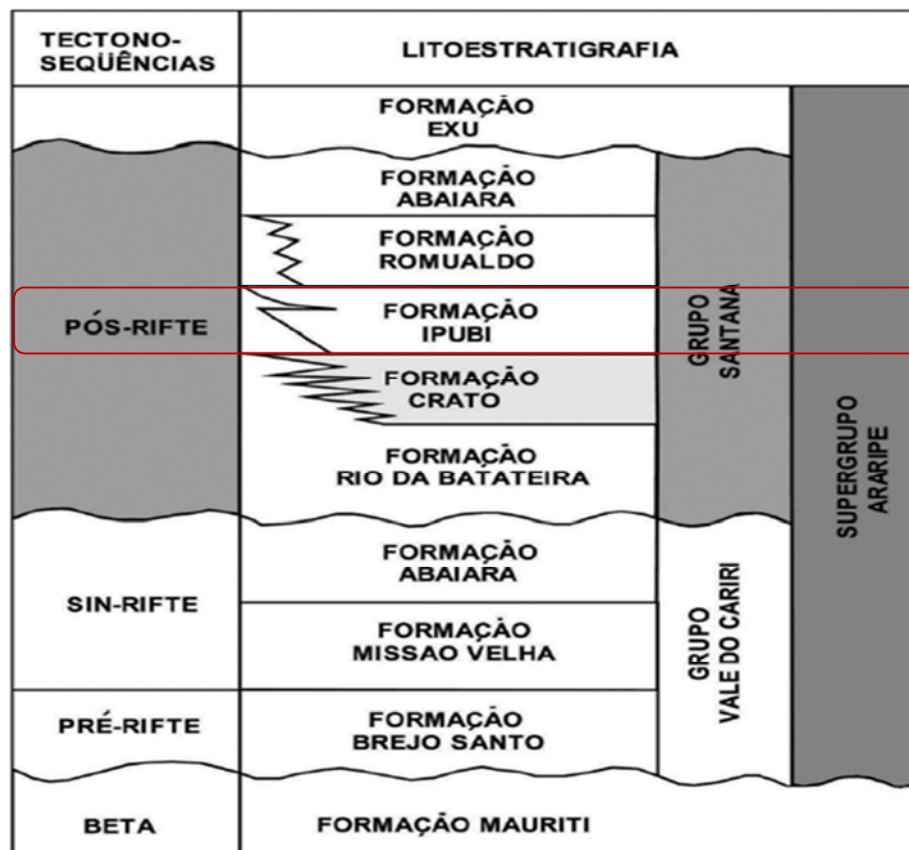


Figura 7: Assinalado em vermelho a Formação Ipubi na Estratigrafia da Bacia do Araripe (Neumann 1999)

3. METODOLOGIA

No presente trabalho a metodologia está dividida em análises petrográficas, análises geoquímicas e ensaios de hidropirólise. Foram processadas três amostras:

- a) dois folhelhos da mina Pedra Branca (A e B), município de nova Olinda (CE) ;
- b) um folhelho da mina Campevi (C), município de Araripina (PE).

Os ensaios de hidropirólise foram realizadas no folhelho da mina Campevi por apresentar o maior teor de carbono orgânico total. Após os ensaios de hidropirólise a amostra (residual) foi submetida novamente às análises de petrografia e geoquímica orgânica com o objetivo de observar as mudanças físicas e químicas e para traçar um comparativo da rocha antes e depois da maturação artificial.

3.1. Confeção de Seções Polidas (Plugs)

As amostras de folhelho passam por um processo de trituração em britador de mandíbulas, moagem e peneiramento em diferentes telas de granulometria 4,7 mm, 0,80 mm (-20 mesh), respectivamente.

Cerca de 20 gramas de amostra com tamanho de grão entre 0,25-0,80 mm foram utilizados para confecção dos plugs, para tanto a amostra é colocada no fundo de uma forma de plástico, untada com vaselina, onde é misturada com uma resina do tipo Epóxi (Araldite GY279) e Aradur endurecedor (HY951) a um volume de 20% do conteúdo de araldite, depois de prontas são colocadas dentro de uma capela pelo período mínimo de 24h para que endureçam (Figura 8, foto A).

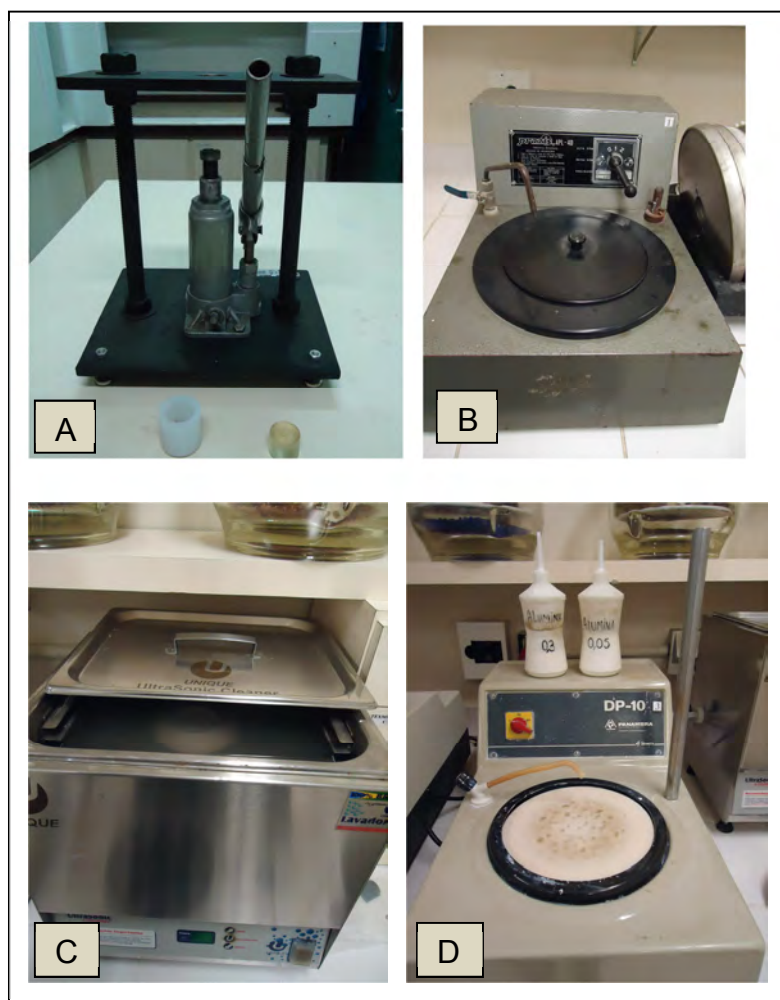


Figura 8: Equipamentos utilizados para a confecção dos plugs: foto A: equipamento para confeccionar plugs, foto B: lixadeira manual, foto C: banho de ultrassom e foto D politriz.

Após este período os plugs são submetidos ao desgaste de uma das faces em lixadeira manual da marca Prazis APL-4D, utilizando lixas de granulometria 400 μm , 600 μm e 1200 μm , respectivamente, durante dois minutos em cada lixa (Figura 8, foto B) posteriormente são submetidas a um banho de ultrassom na Ultrasonic Cleaner da marca Unique por dois minutos (Figura 8, foto C) e são polidas em politrizes DP-10 na marca Panambra com aluminas Teclago de 0,3 μm e 0,05 μm , respectivamente, por dois minutos com cada alumina (Figura 8, foto D) e com um banho de ultrassom entre elas e outro após a utilização da alumina 0,05 μm para a eliminação de cada tipo de alumina. Depois disso, a seção polida está pronta para ser analisada em microscópio. Os plugs foram confeccionados no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências (UFRGS).

3.2. Análises Petrográficas à Luz Refletida (Plug)

Estas análises são realizadas a fim de caracterizar e classificar os folhelhos, através de análise quantitativa dos grupos de macerais e determinação do Grau de Maturação utilizando a técnica da Refletância da vitrinita, para tanto foram confeccionadas seções polidas das amostras utilizando-se os procedimentos padrões descritos por Levandowski, 2007, ICCP, 2001.

3.2.1. Refletância da Vitrinita

O método consiste na comparação do poder refletor das vitrinitas da amostra analisada, com padrões de Refletância conhecidos, e assim determina-se o grau de maturação do folhelho analisado. O equipamento utilizado é um Microscópio Leica DM6000 M com Fotomultiplicador Acoplado em Luz refletida, objetiva de 20X, em óleo de imersão Immersol 518 F e oculares de 10X (Figura 9) no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências (UFRGS).

3.2.2. Contagem de Macerais

Baseia-se na contagem de 500 pontos, para identificação e quantificação dos diferentes grupos de macerais e matéria mineral contidos na amostra. É realizada em luz branca refletida e em luz da fluorescência através de excitação do filtro Azul (ISO-7404/3, 2011) (Figura 9).

As análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências (UFRGS).

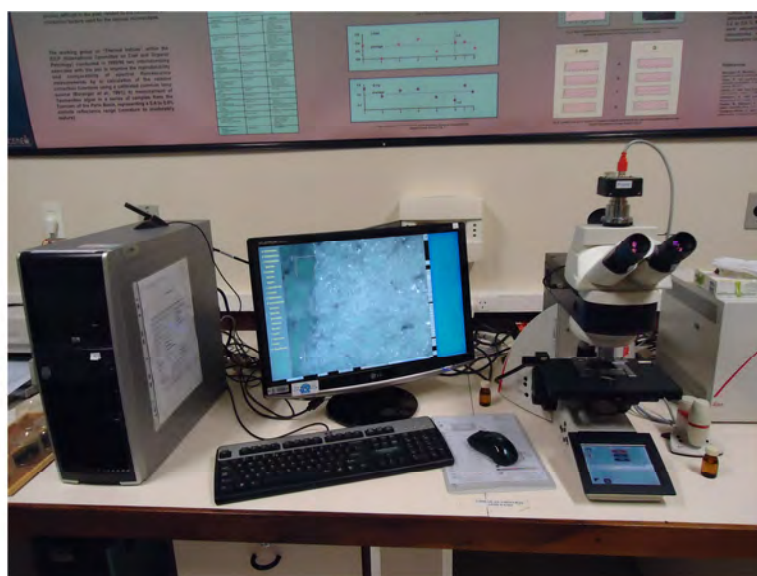


Figura 9: Microscópio Leica DM 6000M utilizado para fazer a refletância da vitrinita e contagem de macerais.

3.3. Confeção de Lâminas para análise da M.O. em Luz Transmitida:

Para a confecção de lâminas delgadas foi usada a metodologia descrita por Mendonça Filho *et al.* (2002). A amostra foi acidificada com ácido clorídrico (HCl - 25 %) para eliminação de carbonatos, neutralizada e decantada. Em seguida, a amostra foi atacada com ácido fluorídrico (HF - 40 %) para eliminação dos silicatos e novamente atacada com HCl para eliminação de cristais de fluoretos precipitados, neutralizada e decantada.

Finalizada a eliminação do HCl realizada com água destilada, após o processo de decantação, o material concentrado foi destinado à confecção das lâminas para caracterização do conteúdo orgânico.

Para a preparação das lâminas foi retirada uma alíquota do material orgânico e colocado em uma lamínula de vidro (32 x 24 mm) e espalhado, utilizando-se de uma gota de água destilada, colocando-se em seguida o material para secar em chapa aquecida a 37°C. Após a secagem do material, este foi colocado sobre uma lâmina de 24 x 76 mm utilizando-se duas gotas de Entellan-Merck para a colagem. Após a secagem, fez-se a limpeza, eliminando-se o resíduo das bordas (Tyson, 1995, Mendonça Filho *et al.*, 2002).

3.4. Análises Petrográficas à Luz Transmitida (Lâmina)

Estas análises servem para se obter o índice de coloração de esporos e qualidade da matéria orgânica através da observação em lâmina delgada em microscópio óptico e através de luz transmitida através da excitação do filtro azul fluorescente.

3.4.1. Medidas do Índice de Coloração de Esporos (ICE)

A técnica de avaliação do grau de maturação térmica da matéria orgânica total, através do índice de coloração de esporos (ICE), é baseada nas diferenças das colorações de esporos e polens, sendo diretamente relacionadas às elevações de temperaturas que ocorrem com o aumento da profundidade de soterramento da rocha, tornando-se mais escuros com o aumento da temperatura (Figura 10).

As medidas do Índice de Coloração de Esporos (ICE) foram determinadas sobre lâminas organopalinológicas em microscopia de luz transmitida. Para a calibração das medidas do índice de coloração serão utilizadas as lâminas-padrão da Robertson Research Limited (González, 2011).

Na análise dos constituintes orgânicos com luz transmitida foi utilizado o microscópio Leica, com aumentos de 25x, 40x, 100x. As fotos micrografias foram registradas na câmara digital Leica Q Win (Microsystems Imaging Solutions Ltda.) acoplada ao microscópio Leica MPV-SP- IV, com lâmpada halogênica de 100 w (12V) e de mercúrio, do

tipo HBO (100 w), no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, Instituto de Geociências (UFRGS).

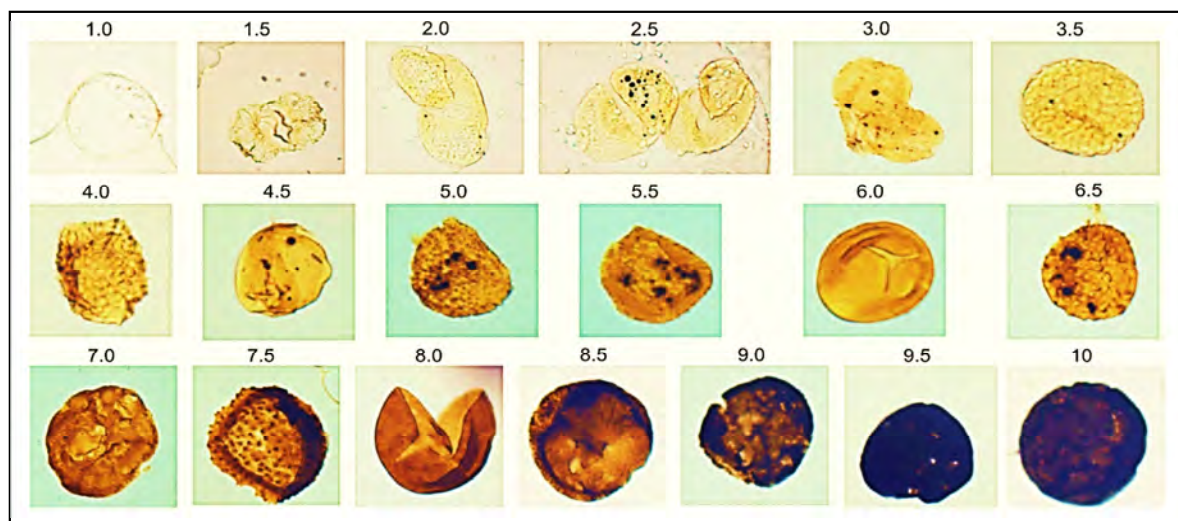


Figura 10: Índice de Coloração de Esporos (ICE) (Robertson Research Limited)

3.4.2. Análise Qualitativa da Matéria Orgânica Através da Fluorescência

A identificação dos diferentes componentes da matéria orgânica particulada foi baseada no sistema de classificação e utilizam os padrões de medida de fluorescência propostos por Tyson (1995).

A análise qualitativa dos componentes da matéria orgânica foi realizada no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo (UFRGS) em lâminas organopalinológicas utilizando técnicas de microscopia óptica com excitação em luz azul - fluorescente em aumentos de 250 e 400 e 1000x. Esta análise visa determinar o estado de preservação e a natureza dos palinomorfos, dos fitoclastos e da matéria orgânica amorfa.

A fluorescência de componentes orgânicos de rochas sedimentares é o resultado da emissão rápida de energia luminosa quando os elétrons excitados de um átomo que têm sido estimulado a ocupar orbitais de energia mais elevados retornam ao seu estado fundamental.

3.5. Análises Geoquímicas

As análises geoquímicas que foram feitas neste trabalho consistem em Difração de Raios X, Carbono Orgânico Total (COT), Pirólise de *Rock Eval*, Extração Soxhlet, Coluna de Sílica, Cromatografia Líquida, Cromatografia Gasosa-CG, Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa-CGMS, Ensaio de Hidropirólise (Kalkreuth *et al.*, 2012, Franco, 2007)

O processo de preparação das amostras consiste na secagem em estufa com temperatura de $\leq 40^{\circ}\text{C}$, após isso as amostras são passadas por um triturador de mandíbulas e homogêneas em uma peneira de tamanho de grão $< 4,5$ mm. São então quarteadas e reduzidas a subamostras. Uma parte dessas subamostras é pulverizada em tamanho < 200 mesh e separadas em potes com 20 gramas destinadas a cada uma das análises químicas. A outra parte é destinada para a preparação das seções polidas e aos ensaios de hidropirólise.

3.5.1. Difractometria de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi utilizada para determinar a mineralogia presente nas amostras de folhelhos da Mina Pedra Branca e da Mina Campevi (Figura 1)

Os raios X são ondas eletromagnéticas acompanhadas por um campo elétrico flutuante, assim um elétron de um átomo é excitado por esse campo influenciado pelos raios X, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas. Segundo Formoso (1984), a combinação coerente dessas ondas chama-se difração (Figura 11, A).

A análise consiste em um feixe de radiação monocromática que é direcionado em um material cristalino e é observada a reflexão e difração dos raios X em vários ângulos com relação ao feixe primário (Figura 11, foto B). A relação entre o comprimento de onda do sinal de raios X, λ , o ângulo de difração, 2θ , e a distância entre cada conjunto de planos atômicos do reticulado cristalino, d , é obtida pela equação de Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$, onde n representa a ordem de difração. A partir desta equação

podem-se calcular as distâncias interplanares do material cristalino em estudo. Os espaçamentos interplanares dependem somente da dimensão das células unitárias dos cristais enquanto que as intensidades dos raios difratados são função da localização dos átomos na célula unitária. As amostras submetidas às análises de difração de raios X (DRX) na condição de mineralogia total, cerca de aproximadamente 10g de cada amostra foi pulverizado e desagregado e depositado no porta-amostra, procurando-se preservar a desorientação das partículas.

Após a mesma foi analisada no Laboratório de Difração de Raios X do IGEO-UFRGS em um difratômetro SIEMENS – BRUKER-AXS D5000 com goniômetro θ - θ . A radiação é $K\alpha$ em tubo de Cobre nas condições de 40kV e 25mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro para análise do pó é a seguinte: 2 segundos para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de $2,3^\circ$ a $72^\circ 2\theta$ (Figura 11, foto C).

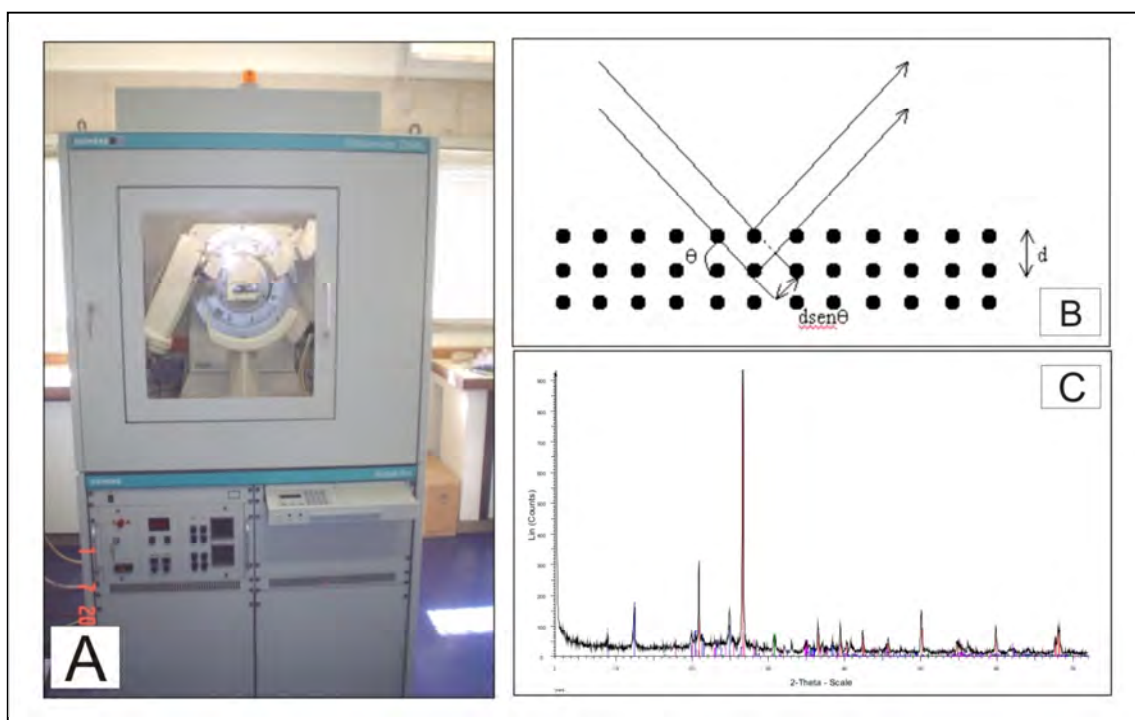


Figura 11: A) Difratômetro utilizado na análise. B) Incidência de um feixe de raios X sobre um cristal. C) Exemplo de um difratograma.

3.5.2. Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise de Rock Eval

Na análise de Carbono Orgânico Total é medida a quantidade de carbono orgânico presente em um sedimento, tanto da matéria orgânica

solúvel (betume) quanto da insolúvel (querogênio) e indica o potencial de uma rocha para gerar hidrocarbonetos líquidos e gasosos.

A análise de pirólise de *rock eval* simula a geração de hidrocarbonetos em amostras de rocha pulverizada com atmosfera inerte em um forno pirolisador com temperatura programada.

Este procedimento mede parâmetros importantes para a avaliação do nível de maturação através do FID (detector de ionização de chama), que detecta qualquer componente orgânico gerado durante a pirólise. É gerado um gráfico, denominado pirograma, que possui três picos. O primeiro pico, S1, representa a quantidade em miligramas de hidrocarbonetos livres ou absorvidos em um grama de rocha. O pico S2 é a quantidade em miligramas de hidrocarbonetos gerados termicamente pela degradação do querogênio em um grama de rocha. Enquanto que o S3 indica a quantificação em miligramas de dióxido de carbono gerados a partir de um grama de rocha.

A temperatura máxima de geração de hidrocarbonetos (Tmax) é usada como um importante e confiável parâmetro que indica o nível de maturação da rocha geradora. Outros dados obtidos através da Pirólise de *Rock Eval* são: índice de hidrogênio, índice de oxigênio e índice de produção. Para esta análise foram separados cinquenta gramas de amostra que foram enviadas para *Geochemical Services Group-Weatherford Laboratories*, Texas, EUA.

3.5.3. Extração Soxhlet

O extrator Soxhlet foi usado com a função de extrair o betume da rocha, através de um solvente. Onde o componente desejado tem uma limitada solubilidade em um solvente, e a impureza é insolúvel naquele solvente (Figura 12 A).

A técnica de extração Soxhlet, inventada em 1879 por Franz Von Soxhlet, consiste em colocar uma amostra de rocha (pulverizada ou triturada), em um cartucho de celulose (papel filtro), pré-extraído com diclorometano, na “câmara do extrator” (Figura 12, B). Sabendo-se que o betume tem solubilidade em solventes orgânicos polares, 250 ml de

diclorometano são acrescentados em um balão, que por sua vez é encaixado abaixo da “câmara do extrator” (Figura 12, foto A e B). O solvente é posto em fusão por uma manta de aquecimento e deixado em refluxo por 24 horas. Ao final desta etapa, o extrato (betume) é concentrado em um rota-vapor (Figura 13)

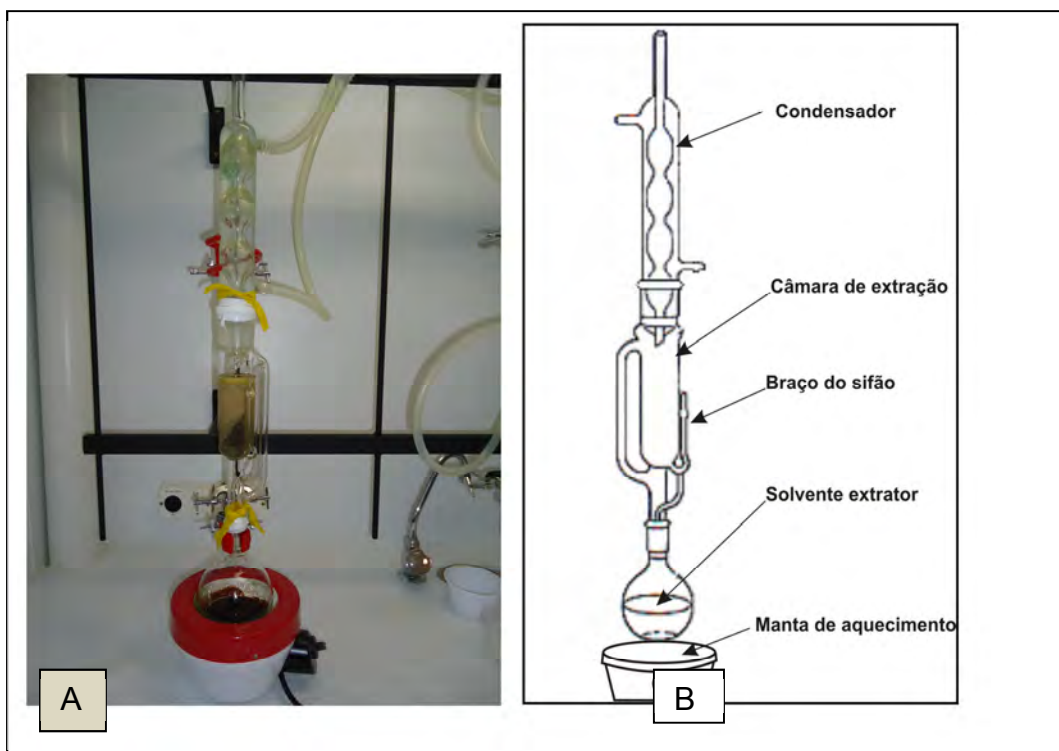


Figura 12: Extrator Soxhlet (A); esquema do aparato da Extração Soxhlet (B).

O rota-vapor consiste de um equipamento com bomba de vácuo, e outra bomba de resfriamento. O balão retirado da extração Soxhlet, por sua vez, é aquecido e posto a rodar, fazendo com que o solvente – no caso, diclorometano – evapore e se concentre separadamente no tubo resfriado (Figura 13).

Após a evaporação do excesso de diclorometano o extrato é passado para frascos de vidro com pipeta Pasteur e uma pequena quantidade de diclorometano, este é passado em coluna de cobre (Figura 14) para a retirada de enxofre através de reações química entre a parte líquida e microesferas de cobre (Figura 15, foto A).

Após a retirada do enxofre a mistura é colocada novamente no rota-vapor para retirada do excesso de diclorometano (Figura 13), depois de concentrado o extrato (Figura 15, foto B), é passado para frascos de vidro (Figura 15, foto C) com pipeta Pasteur e uma pequena quantidade de diclorometano, posteriormente deixado a evaporar a temperatura ambiente até ficar a peso constante. O betume, então, é quantificado e segue para a análise de cromatografia líquida (Coluna de Sílica, Figura 16).

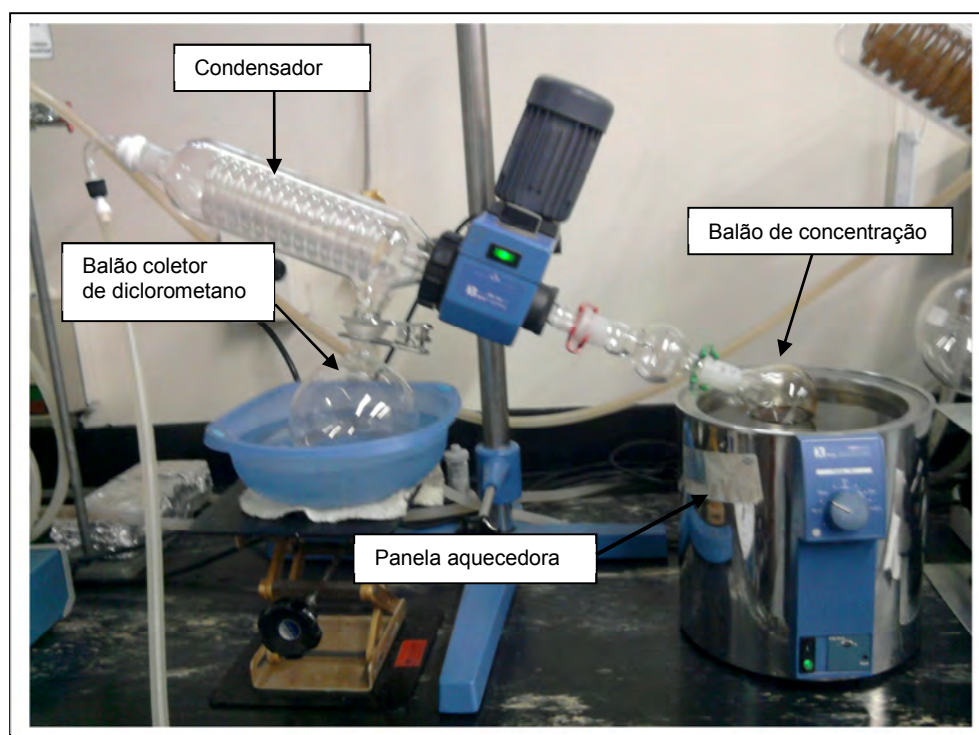


Figura 13: Foto explicativa do Rota-Vapor



Figura 14: Foto da coluna de cobre

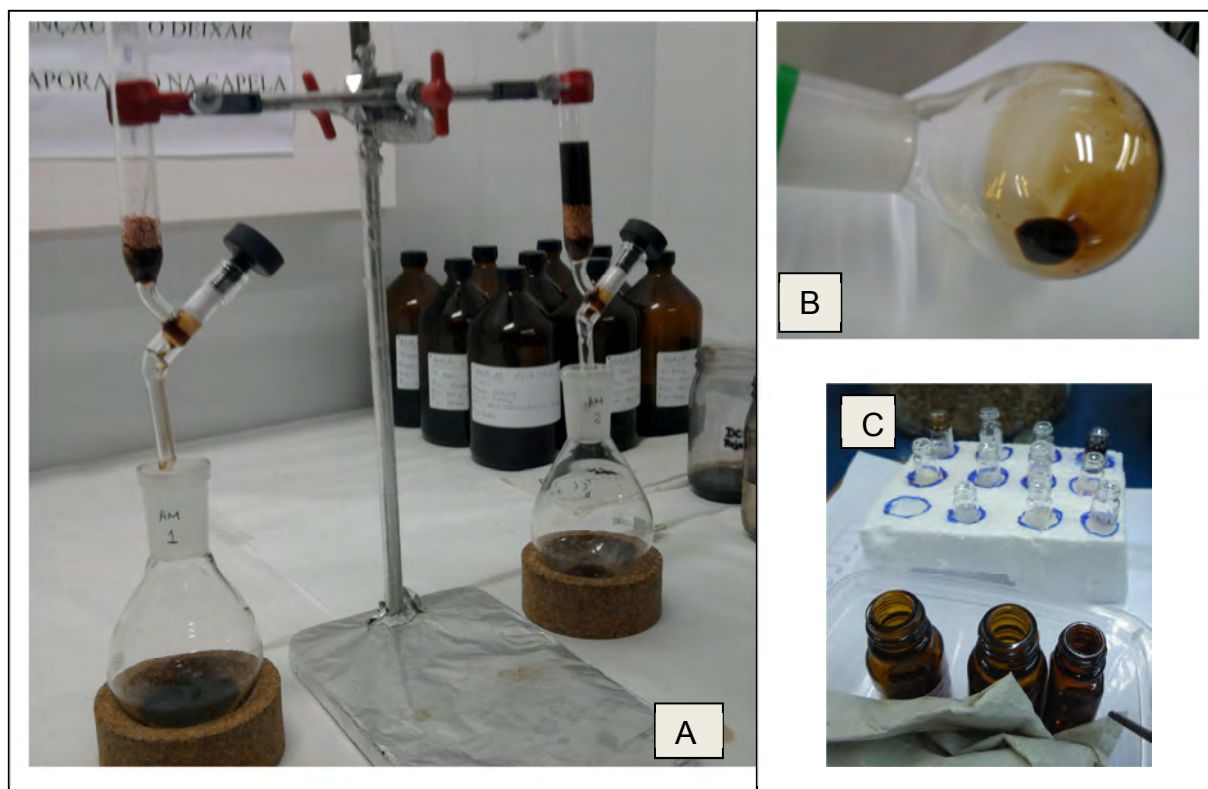


Figura 15: Coluna de cobre com betume para retirada do enxofre (A); betume depois de concentrado no rota-vapor (B); fracos onde o betume fica armazenado até atingir peso constante (C).

3.5.4. Coluna de Sílica (Cromatografia Líquida Preparativa)

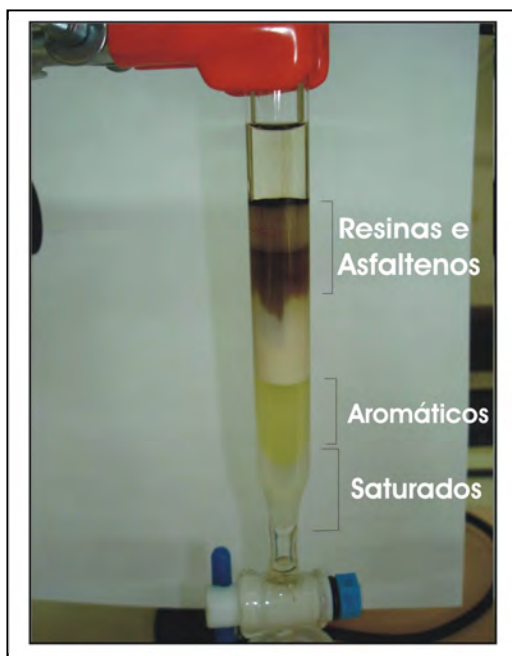
A Cromatografia Líquida Preparativa, é utilizada para separar as frações de betumes obtidos das rochas: hidrocarbonetos saturados (constituídas por parafinas normais, ramificadas e cíclicas), hidrocarbonetos aromáticos (ex.: benzeno, naftalenos) e compostos polares ou heteroatômicos (resinas e asfaltenos). A quantificação dessas frações auxilia nas conclusões sobre a origem da matéria orgânica contida nas amostras, o estágio de evolução térmica, processos de migração, biodegradação, geração e expulsão do óleo (González, 2011).

A técnica se baseia na polaridade específica que cada grupo possui, estes são eluídos de acordo com a sua interação com a fase estacionária e com uma fase móvel constituída por solventes de diferentes polaridades.

Um grama e meia de sílica (seca à 200°C por 3 horas), três gramas de alumina (seca à 400°C por 3 horas), e uma colher de Na₂SO₄ (seca à 400°C por 12 horas), são adicionados a uma bureta de 50 ml com lã de

vidro na parte superior da torneira (Figura 16). Em seguida adiciona-se a amostra de betume à coluna.

Os hidrocarbonetos saturados são diluídos em 20 ml de hexano, os aromáticos são obtidos por uma mistura de 12 ml de hexano e 8 ml de



tolueno, e os compostos heteroatômicos com uma mistura de 12 ml de tolueno e 8 ml de metanol. Cada fração é armazenada em um balão e posteriormente concentradas em um rota-vapor para serem passadas para vials (pequenos frascos de vidro), e então quantificadas em uma balança de precisão (González, 2011).

Figura 16: Bureta usada na Cromatografia Líquida Preparativa

3.5.5. Cromatografia Gasosa (CG)

A separação dos compostos orgânicos (como n-alcanos e isoprenóides) é feita por meio de um cromatógrafo gasoso (Figura 17), equipado de uma coluna capilar de alta resolução e um forno com temperatura programada, e se realiza conforme a diferença na atração das moléculas às duas fases. A fração é injetada em um fluxo móvel de gás inerte, como hélio ou nitrogênio, que flui ao longo de uma coluna (0,3-9m) que determina as moléculas orgânicas e fornece um cromatograma indicando suas abundâncias.

A partir desses dados são feitos cálculos de razões entre moléculas (por exemplo, Pristano/n-C17, Fitano/n-C18, Pristano/Fitano) que dão resposta quanto à maturação e tipo de ambiente no qual foi depositada a matéria orgânica (Franco, 2007).

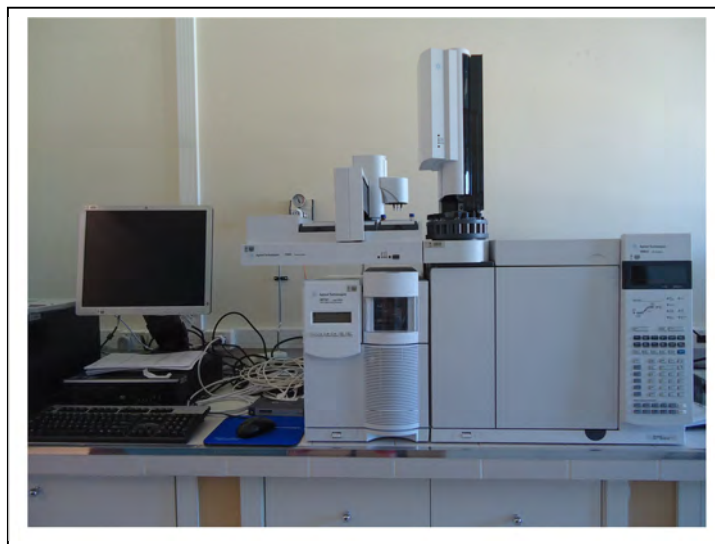


Figura 17: Cromatógrafo Gasoso modelo Agilent Technologies 7693 Autosample do Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo.

3.5.6. *Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS)*

Um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas, foi utilizado para identificar as moléculas por meio de um Monitor Seletivo de Íons (SIM), onde são monitorados íons lineares (Figura 17).

Após a separação dos compostos no cromatógrafo gasoso, o espectrômetro de massas (MS) bombardeia a amostra com elétrons para produzir íons eletricamente carregados. Os íons atravessam um campo magnético que curva suas trajetórias de modos diferentes, dependendo de suas massas e carga, e os separa em um padrão chamado espectro de massa. A massa e a carga dos íons podem ser medidas por sua posição no espectro. Assim são identificadas moléculas específicas presentes na amostra (Franco, 2007) .

3.5.7. *Ensaio de Hidropirólise*

O equipamento a utilizado foi o reator de 250 ml que é colocado dentro de um forno, este está conectado a um controlador de temperatura

e um nanômetro que controla a pressão durante os ensaios até atingir a temperatura máxima, onde se mantem constante (Figura 18).

3.5.7.1. Determinação da Densidade da Rocha

A densidade da rocha original do Folhelho da Formação Ipubi foi determinada para estabelecer as massas de água e de amostra que deveriam ser utilizadas em cada ensaio, de tal forma que a rocha se mantivesse submersa na água durante todo o ensaio. Para tal foi seguido o seguinte procedimento:

- Adicionar em uma proveta graduada uma massa de amostra e pesar;
- Adicionar água destilada até a marca de uma altura que cubra toda a amostra;
- Pesar e por diferença estabelecer a massa de água adicionada;
- Calcular o volume da rocha (V_r) usando a Equação 1;

$$V_r = V_t - V_a \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

V_r = Volume da rocha (cm^3);

V_t = Volume total medido (água + rocha, cm^3);

V_a = Volume de água (cm^3).

- Calcular a densidade da rocha segundo a Equação 2.

$$\rho_r = \frac{m_r}{V_r} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

m_r = massa da rocha (g) ρ_r = densidade da rocha

3.5.7.2. Cálculo da quantidade de água a ser utilizada nos ensaios

O cálculo do volume de água na temperatura do ensaio de hidropirólise foi realizado segundo a Equação 3.

$$V_l^T = \frac{(M_w^o \gamma_v^T - [V_r - V_s]) \gamma_l^T}{\gamma_v^T - \gamma_l^T} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

V_l^T = Volume da água líquida em uma dada temperatura (cm^3);

M_w^o = Massa inicial de água (g);

γ_v^T = Volume específico do vapor de água em uma dada temperatura (cm^3/g);

V_r = Volume do reator (cm^3);

V_s = Volume da rocha (cm^3);

γ_l^T = Volume específico da água líquida em uma dada temperatura (cm^3/g);

T = Temperatura.

O seguinte procedimento foi seguido:

1. Estabelecimento das isotermas de trabalho;
2. Verificação na tabela de Propriedades Termodinâmicas da Água e Vapor Saturados (ASME STEAM Table) dos valores de γ_v (volume específico do vapor) γ_l (volume específico da água líquida) nas temperaturas de trabalho;
3. Estabelecimento da massa de amostra para cada ensaio, em função da quantidade de amostra disponível e do número de ensaios a serem realizados;
4. Preenchimento da Tabela 2.2 (calcular a estimativa da massa de água usada no ensaio) (Anexo 1);
5. Estimativa da massa de água a ser usada de forma que o volume preenchido do reator não excedesse 85-88 %. O volume mínimo de água deverá ser aquele em que a rocha fique completamente submersa na água, para que a rocha sempre esteja em contato com água no estado líquido, durante todo o tempo de ensaio de hidropirólise.

3.5.7.3. Massa de Amostra e Montagem dos Ensaios

Para cada ensaio foram utilizadas aproximadamente 45 g de amostra (triturada na fração 1-2 cm) com 90 ml de água destilada serão utilizados para os ensaios. O ar presente no sistema é retirado com injeção de gás hélio na tubulação que fica sobre o reator para fazer vácuo e deixar o sistema e a atmosfera inerte (Figura 18). O tempo escolhido para a duração dos ensaios foi de zero hora (quando a temperatura máxima (350°C) é atingida o forno é desligado), 20h (quando a temperatura máxima (350°C) é atingida começa a contar o tempo até fechar 20h então o forno é desligado) e 50h (quando a temperatura máxima (350°C) é atingida começa a contar o tempo até fechar 50h então o forno é desligado), para cada incremento de tempo é usado uma fração da rocha original. As condições de temperatura dos ensaios foi de 350 °C, e de pressão foi de aproximadamente 2000 psi. A amostra de folhelho da Mina Campevi (C) que apresenta maior teor de COT foi usada nos ensaios.

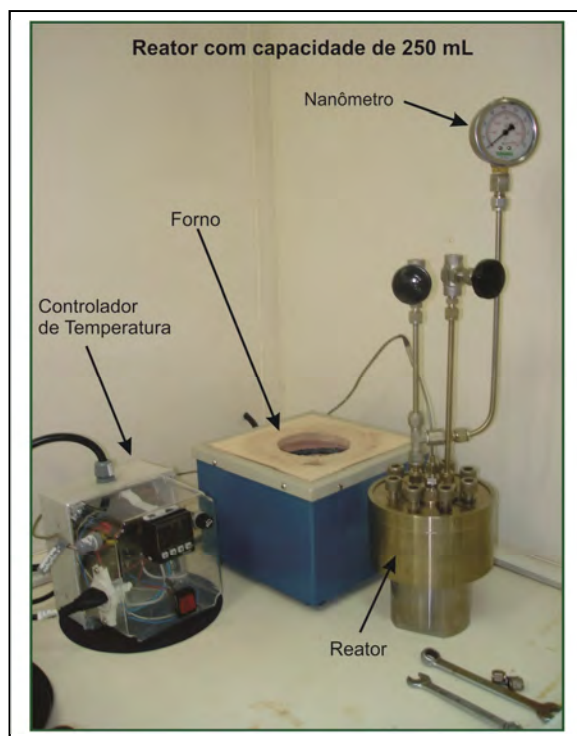


Figura 18: Reator com capacidade de 250 ml, forno para o reator e controlador de temperatura.



Figura 19: Tubo de alumínio usado na coleta do gás

O gás produzido durante os ensaios foi coletado em um tubo de alumínio com válvulas nas extremidades que impedem a saída do gás depois de fechados (Figura 19).

Foi calculado o percentual para a temperatura de trabalho, garantindo que os ensaios nas temperaturas intermediárias não excederiam o volume máximo de preenchimento do reator, mantendo as condições de segurança. O fator de segurança é imprescindível, visto que caso não haja espaço suficiente no reator para o vapor formado, poderá ocorrer vazamento ou mesmo explosão do sistema.

Estabelecidas às massas de amostra e de água, foi feito o preenchimento dos reatores segundo o procedimento abaixo descrito.

1. Adicionar a amostra diretamente no reator;
2. Adicionar a massa de água destilada conforme o item anterior;
3. Limpar o espaço onde é colocada a gaxeta no reator, para retirada de eventual material fino da rocha;
4. Adicionar a gaxeta e a tampa e fechar com os parafusos. Usar um torque de 18 *foot lb* e atarraxar até ouvir o primeiro *click*. Ajustar alternadamente por duas vezes, aguardar e repetir o procedimento;
5. A cada uso da gaxeta, adicionar 3 *foot. lb* ao valor anterior (devido a deformação do anel de vedação) até atingir o máximo de 49 *foot.lb*, quando a gaxeta deverá ser substituída por motivo de segurança;
6. Fazer vácuo no reator, para retirada de todo o ar. Utilizar gás He para verificação de vazamentos. Obs.: nestes ensaios foi usado Argônio, porém nos próximos será utilizado Hélio;

7. Iniciar o aquecimento na temperatura e tempo pré-estabelecidos.

Após os ensaios para a abertura dos reatores foi realizado o seguinte procedimento:

1. Montar o cilindro de coleta de gás, fazendo vácuo no cilindro e tubulação (Figura 19);
2. Fazer a leitura da pressão do reator e coleta das amostras de gás;
3. Retirar, com o reator dentro da capela, o gás remanescente do interior do reator;
4. Abrir o reator com cuidado para não quebrar a camada superficial de óleo expulso na superfície da água;
5. Retirar o óleo expulso com uma espátula ou pipeta de Pasteur e transferir para um recipiente de vidro (50 ml) de massa conhecida. Os produtos da hidropirólise são mostrados na Figura 21;
6. Transferir a água do reator para um funil com torneira e retirar eventual óleo expulso remanescente;
7. Limpar com espátula o poço do termopar;
8. Pesar o óleo expulso antes da evaporação da água;
9. Limpar as espátulas, gaxeta, manômetro, tampa do reator, tubulação com o solvente diclorometano;
10. Limpar as paredes do reator com diclorometano;
11. Retirar os fragmentos de rocha do reator e transferir para um vidro de relógio de massa conhecida;
12. Pesar a rocha antes e depois de seca para calcular a água presente ao retirá-la do reator;
13. Quantificar o óleo expulso e a rocha residual, secando-os brandamente em capela (evitar perda de voláteis) até massa constante;
14. A perda de água é determinada para contabilizá-la no balanço de massa.

3.5.7.4. Após os Ensaios de Hidropirólise

A mostra C apresentou um maior percentual de COT (tabela 2) foi usado para realizar os ensaios de hidropirólise, gerando uma nova nomenclatura para os resultados obtidos (C-0h, C-20h e C-50h).

Após a realização dos ensaios de hidropirólise a parte líquida contida no reator é colocada em uma pera para separação do óleo expulso e água (Figura 20), para isso é adicionado a esta solução o diclorometano, com isso o óleo expulso se junta ao diclorometano tornando-se mais denso que a água e através da torneira da pera a solução de óleo e diclorometano é colocado em um copo de Becker para evaporar o diclorometano (Figura 20).

A parte sólida do ensaio (rocha hidropirolisada) é pesada para calcular a diferença de massa com a rocha original. Os produtos resultantes dos ensaios são colocados para evaporar o diclorometano em temperatura ambiente dentro de capela. (Figuras, 21).

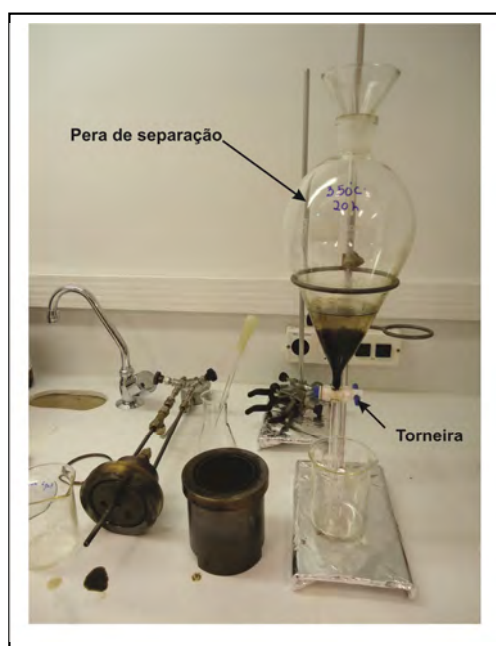


Figura 20: Foto da separação do óleo e da água.

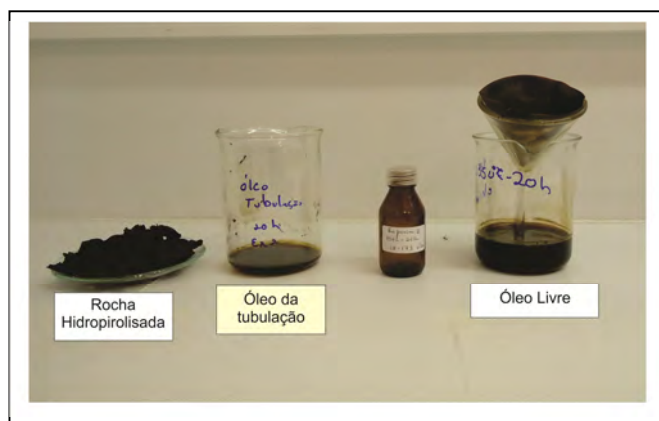


Figura 21: Material resultante da hidropirólise

O óleo resultante dos ensaios de hidropirólise é pesado até obter peso constante. Na tabela 5 é possível observar os valores de óleo expulso gerado a partir de 45g de rocha hidropirólizada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análises Petrográficas

4.1.1. Refletância da Vitrinita e Macerais

As análises da refletância da vitrinita não foi possível realizar devido à falta de vitrinita nas sessões polidas, Brito (2010) usou concentrado de querogênio na confecção dos plugs para a análise de refletância, que neste trabalho não foi feito.

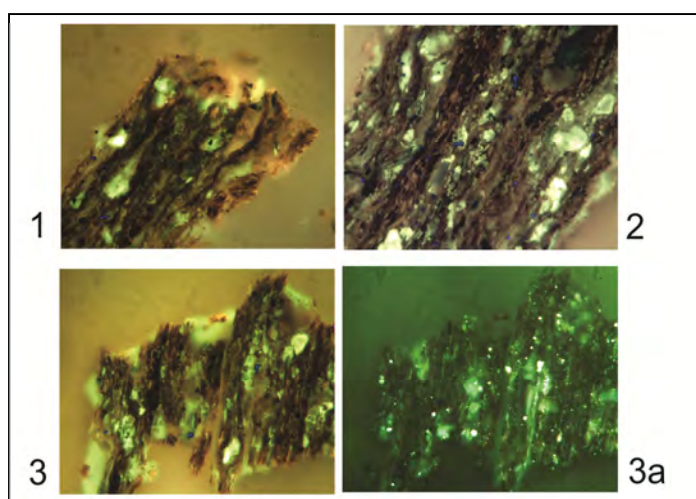


Figura 22: Fotos de plug em Fluorescência em luz refletida da rocha original.

No plug da rocha total do folhelho da Mina Campevi se observa pequenas partículas de inertinita e abundante macerais de liptinita, principalmente lamalginita de cor fluorescente em excitação de luz azul, também foram encontradas lamalginita e esporinita (Figura 22).

4.1.2. Índice de Coloração de Esporos (ICE) e Análise Qualitativa da Matéria Orgânica Através da Fluorescência

As laminas organopalinológicas apresentam em geral a presença de fitoclastos opacos e matéria orgânica amorfa (MOA), a amostra A apresenta também oxidação da MOA com pouca preservação e sem fluorescência (Figura 23, foto A). A presença de MOA e fitoclastos opacos indica um ambiente de deposição continental (Brito, 2010, Berthou, 1990).

Já a amostra B (Figura 23, foto B) a MOA apresenta uma fluorescência moderada, presença de pólen bem preservados com Índice de Coloração de Esporos (ICE) (Robertson Research Limited) entre 3.0 e 3.5 (Figura 10) qualificando o folhelho como imaturo, os mesmos valores foram encontrados no trabalho recente de Brito, 2010.

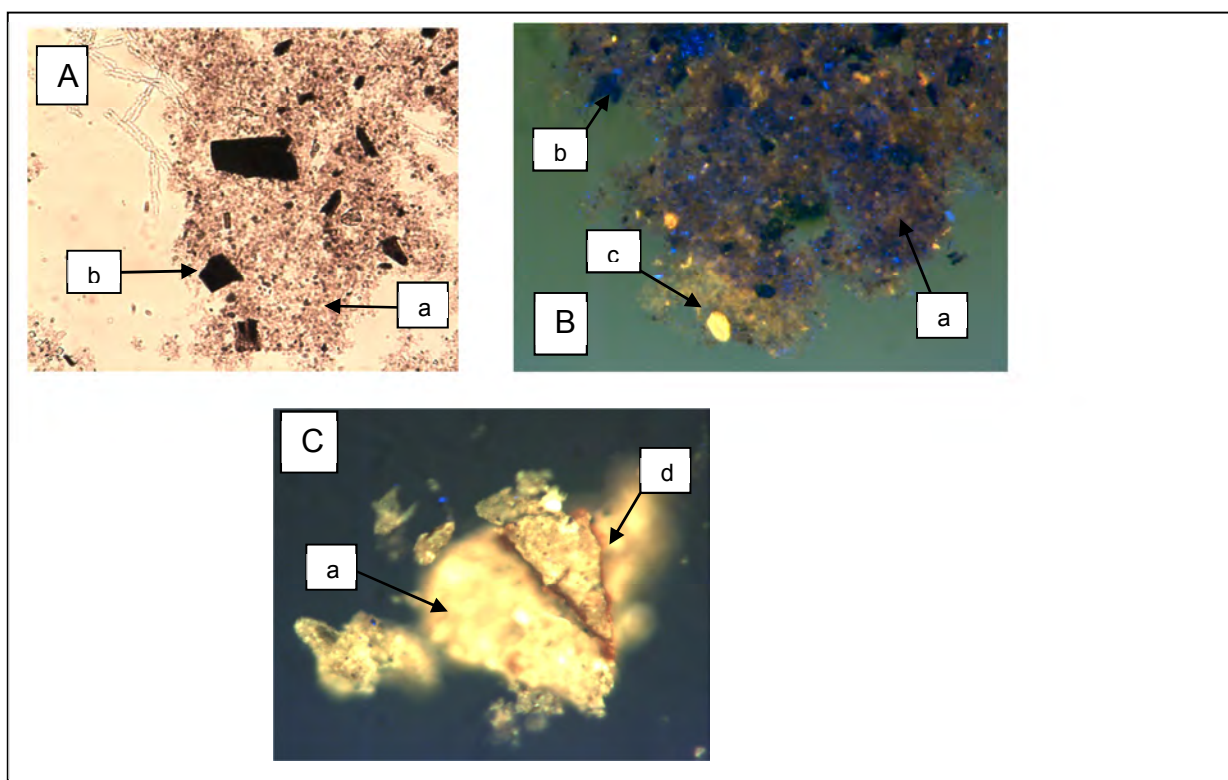


Figura 23: Foto A: amostra A com MOA (a) oxidada e fitoclastos opacos (b). Foto B: amostra B com a MOA com uma melhor preservação e moderada fluorescência e grão de pólen (c) com cor bem amarela. Foto C: amostra C a MOA está toda amarela e o betume impregnando as bordas (d) da MOA com uma cor marrom, os pólenes estão com uma fluorescência muito alta.

amarela, a matéria orgânica que gerou o betume desta amostra em cor preta e o betuma de cor marrom, e na borda dos grãos está o óleo. A foto 3 e 3a da Figura 22 demonstra a diferença em microscópio óptico entre a fluorescência em luz refletida e a luz transmitida no mesmo grão.

Com o aumento de tempo do ensaio à zero hora, 20h e 50h ocorre uma diminuição gradual da fluorescência da M.O. (Figura 24, 25 e 26) causada pela transformação em hidrocarbonetos da MO constatada pela diminuição do índice de hidrogênio.

No ensaio de hidropirólise à zero hora já é possível ver a perda de fluorescência da M.O. e o betume que fica com um aspecto de resina (Figuras 24, foto 3), ainda é possível ver fluorescência na M.O. e a geração de betume de cor marrom em torno dela (Figuras 24, foto 3).

No ensaio de hidropirólise às 20h ocorre um maior craqueamento e o volume de betume e óleo aumenta apresentando uma alta fluorescência, já na matéria orgânica ocorre um escurecimento pela perda de lipídios observável também no aumento do IO da amostra (Tabela 2) (Figura 25). Na foto 3 da figura 25 o betume de cor marrom aparece concomitantemente com o betume com maior fluorescência, o que demonstra que os processos ocorrem ao mesmo tempo durante a transformação térmica da matéria orgânica.

No ensaio de hidropirólise às 50h a matéria orgânica aparece completamente escura (Figura 26), o betume entre a M.O. aparece com uma alta fluorescência (Figura 26, fotos 1, 2 e 3), a migração primária do óleo é observável na borda dos grãos (Figura 26, foto 2 e 3), pois com a pressão da água sobre os grãos (Lewan, 1993, Michels *et. al.*, 1995) o óleo começa migrar para áreas de mais baixa pressão e apresenta uma alta fluorescência. O betume fica com uma aspecto de resina e em luz refletida pode ser confundido com uma vitrinita (Figura 26, foto 5 e 6).

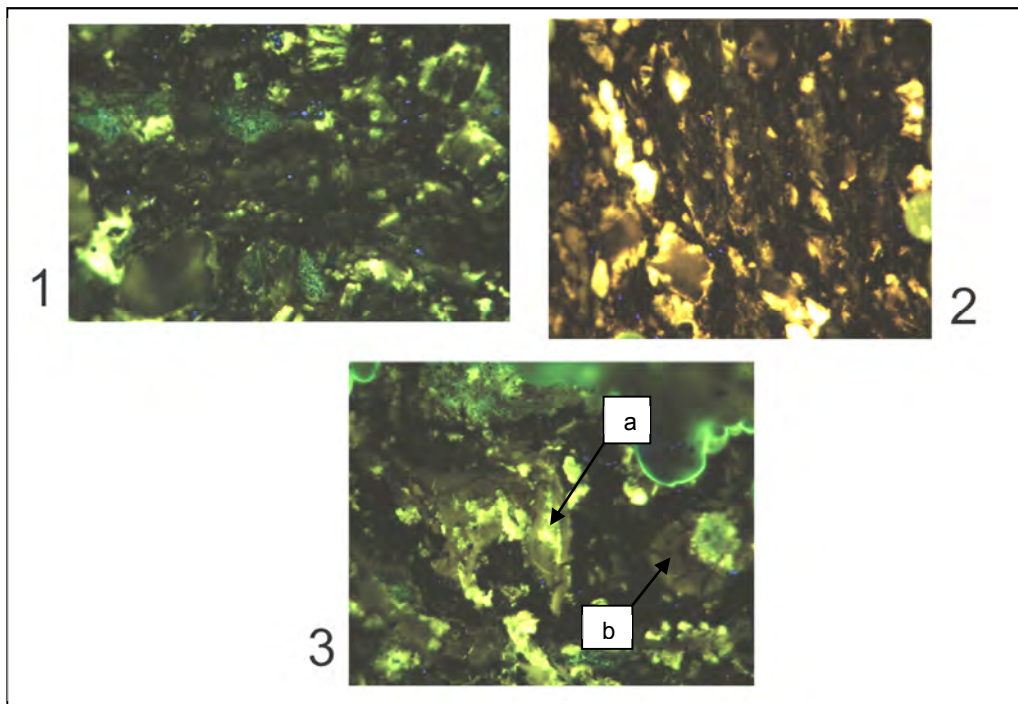


Figura 25: Foto da rocha total em fluorescência onde é possível observar as primeiras mudanças da M.O. (a) e a formação de betume (b) na amostra C-zero hora, 350°em fluorescência. Escala 279 μ m de largura.

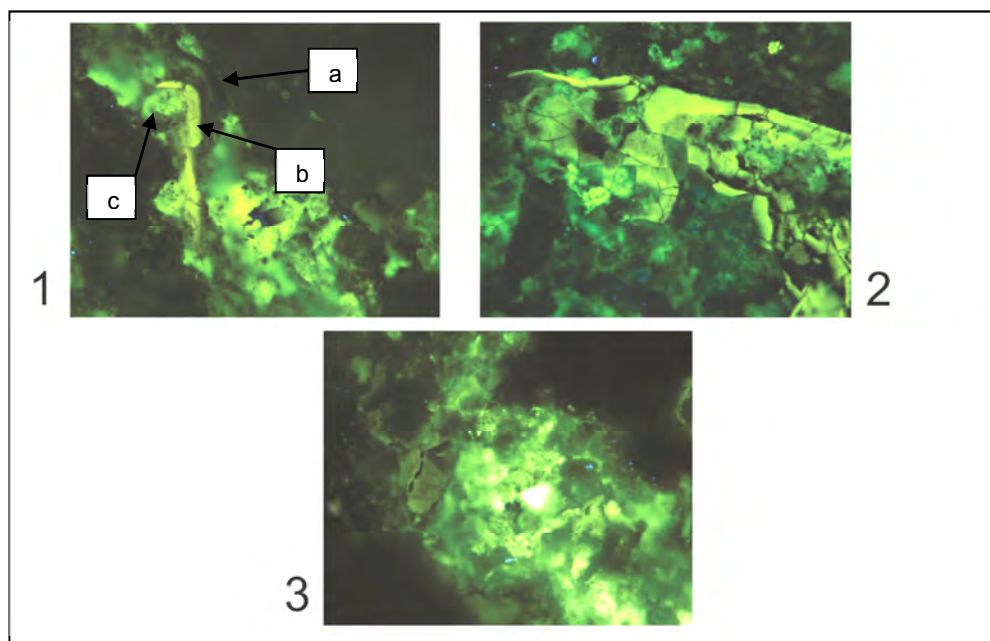


Figura 24: Fotos da rocha total em fluorescência onde é possível observar a diminuição da fluorescência na M.O. (a) em relação ao betume (b) e óleo (c) da amostra C - 20h, 350°em fluorescência. Escala 279 μ m de largura.

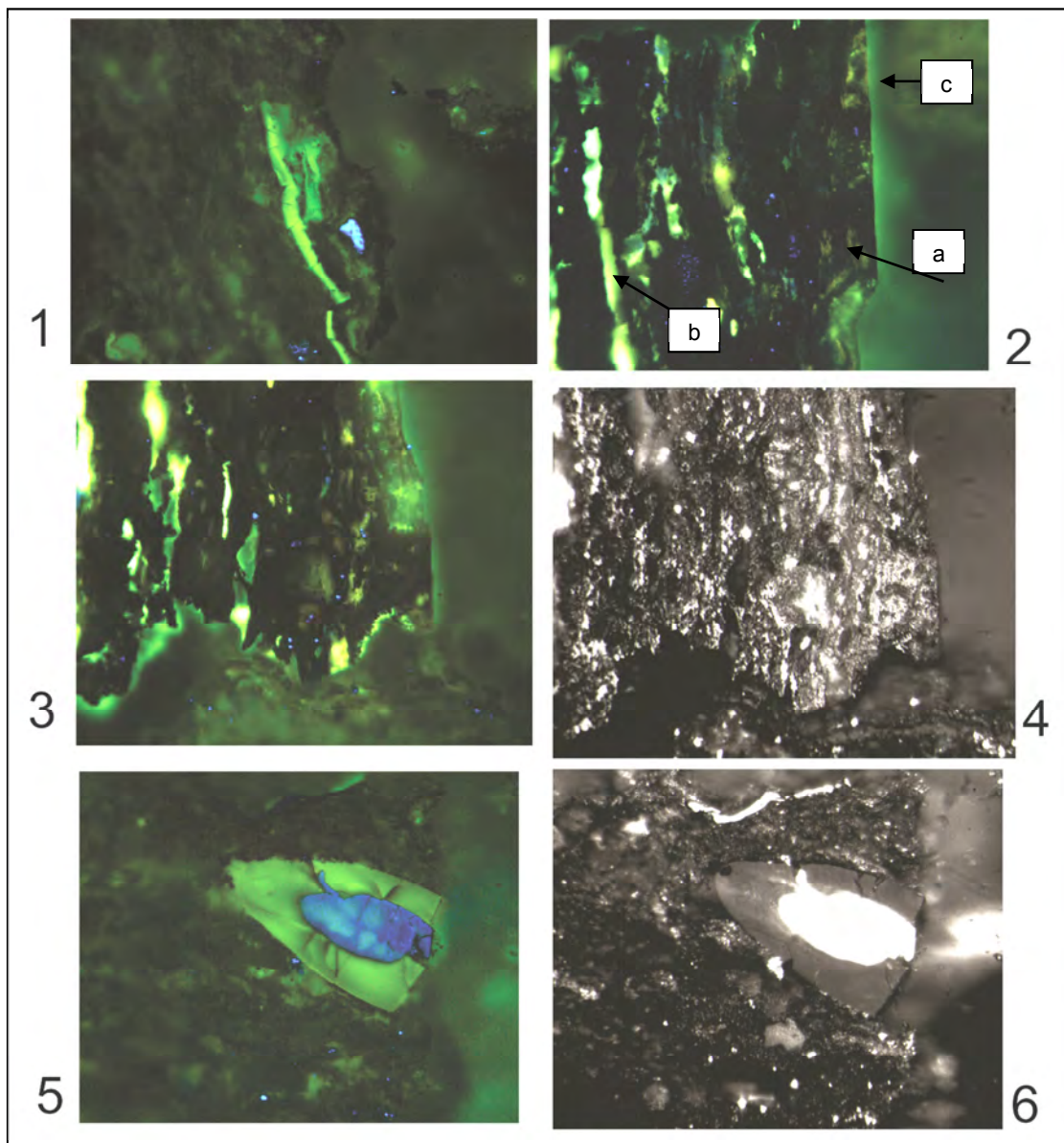


Figura 26: Fotos da rocha total em fluorescência onde é possível observar a diminuição da fluorescência na M.O. (a) em relação ao betume (b) e óleo (c) com migração primária, na amostra C - 50h, 350° em fluorescência. Escala 279µm de largura.

4.2. Análises Geoquímicas

4.2.1. Difractometria de Raios-X

Os resultados dos minerais presentes nas amostras A, B e C (em rocha total) apresentam uma mudança de composição com o

aparecimento da esmectita e aumento do percentual de illita principalmente na amostra C, única que contém pirita.

Gráficos dos resultados de Difractometria de Raios X ver Anexo 1.

4.2.2. Carbono Orgânico Total (COT) e Pirolise de Rock Eval

A tabela 2 apresenta os resultados encontrados para as amostras de rocha original (A.R.O.) e para os valores obtidos da amostra C após os ensaios de hidropirólise (A.R.H.).

Os resultados apresentados na tabela 2 para A.R.O. demonstraram que, a amostra com maior valor de COT (25,694 % em peso) e índice de hidrogênio (IH) (489,025 mg HC/g COT) é a amostra C, indicando que a mesma possui um teor elevado de matéria orgânica (M.O.) em relação às amostras A e B, onde estes valores são muito baixos (Figura 27). O índice de oxigênio da amostra C é menor indicando baixa oxidação. Maior preservação da M.O. em relação às outras duas amostras, o que corrobora com os resultados encontrados nas lâminas de organopalinológicas.

Os resultados de COT qualificam a amostra C a ser usada para os ensaios de hidropirólise (Figura 27).

Tabela 1: Resultados das análises de COT e pirolise de *rock eval* das amostras:

A.R.O.: amostras de rocha original, A.R.H.: amostra de rocha hidropirolisada, TOC: Carbono Orgânico Total (%), S1: Conteúdo de hidrocarboneto volátil (mgHC/g rocha), S2: Potencial remanescente de geração de hidrocarboneto (mgHC/g rocha), S3: Conteúdo de dióxido de carbono (mg CO₂/g rocha), HI: Índice de hidrogênio (mg HC/g COT), OI: Índice de oxigênio (mg CO₂/ g COT).

| A.R.O. | COT | S1 | S2 | S3 | Tmax (°C) | HI | OI | S2/S3 | S1/COT *100 | PI |
|--------------|--------|--------|---------|-------|-----------|---------|---------|--------|-------------|---------|
| A | 0,401 | - | 0,010 | 1,080 | - 1,000 | 2,494 | 269,327 | 0,009 | - 1,000 | - 1,000 |
| B | 0,762 | 0,029 | 0,580 | 1,080 | 421,000 | 76,115 | 141,732 | 0,537 | 3,834 | 0,048 |
| C | 25,694 | 15,175 | 125,650 | 1,870 | 408,000 | 489,025 | 7,278 | 67,193 | 59,059 | 0,108 |
| C-Extraída | 20,748 | 4,029 | 169,940 | 7,340 | 399,000 | 819,067 | 35,377 | 23,153 | 19,419 | 0,023 |
| A.R.H | | | | | | | | | | |
| C-0h | 8,891 | 1,063 | 61,910 | 1,110 | 415,000 | 696,322 | 12,485 | 55,775 | 11,958 | 0,017 |
| C-20h | 8,951 | 0,800 | 19,500 | 2,160 | 437,000 | 217,853 | 24,131 | 9,028 | 8,938 | 0,039 |
| C-50h | 10,021 | 1,006 | 12,010 | 2,060 | 444,000 | 119,848 | 20,557 | 5,830 | 10,043 | 0,077 |

O pico S2 no folhelho da Mina Campevi (amostra C) apresenta valor de 125, 650 mg HC/g rocha (Tabela 1) que registra os hidrocarbonetos que são liberados da amostra durante a segunda etapa de aplicação de calor programado do processo de pirolise. Os hidrocarbonetos são gerados através do craqueamento do hidrocarbonetos pesados e pela decomposição térmica do querogênio. O folhelho da Mina Campevi (amostra C) apresenta valor de S2 125, 650 mg HC/g rocha, caracterizando uma rocha geradora com excelente potencia gerador de hidrocarboneto (Tabela 1).

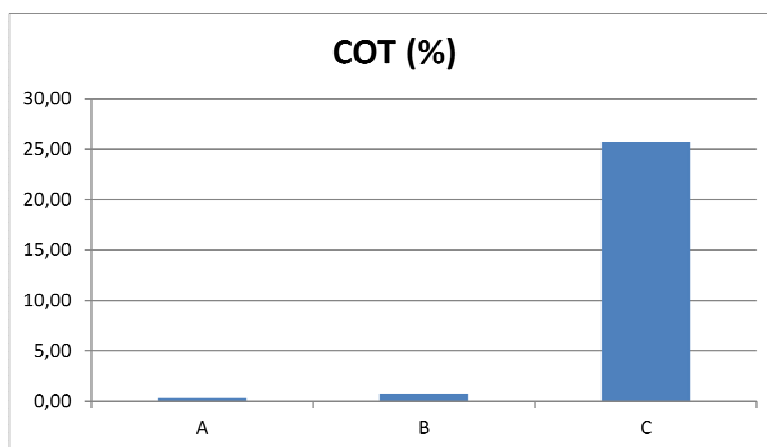


Figura 27: Gráfico que mostra a diferença de COT nas amostras A, B, e C, respectivamente.

Nas amostras A e B da Mina Pedra Branca apresentaram baixo valor de S2, caracterizando baixo potencial gerador.

O Anexo 2 mostra o diagrama tipo Van Krevelen para as amostras originais A, B e C e para as amostras hidropirolisadas. Pode-se observar a diferença entre índice de hidrogênio (IH) e oxigênio (IO), sugerindo uma significativa variação no querogênio com incremento térmico e tempo após os ensaios de zero hora, 20h e 50h.

A transformação térmica do querogênio em hidrocarbonetos se caracteriza pela geração de hidrocarbonetos gasosos, logo se transformam em petróleo, gás úmido e gás seco. Durante esta transformação o querogênio perde principalmente oxigênio à medida que libera CO₂ e H₂O e posteriormente perde hidrogênio, conforme gera hidrocarbonetos (Tissot, 1984). Este processo de transformação se observa nos gráficos do Anexo 2.

A correlação entre COT e S2 proposta por Langford (1990), possibilita que as amostras com composição orgânica similar sejam agrupadas segundo um padrão coerente, que se estabelece por alto coeficiente de correlação entre estes parâmetros. Além disso fornece uma medida pela pirolise, que é fundamental para correlação do índice de hidrogênio, particularmente quando os componentes orgânicos são constituídos de querogênio do Tipo I e II (Langford & Valleron, 1990).

No Anexo 2 observa-se que a amostra C apresente valores maior de COT e S2 indicando componente orgânico mais reativo, que com o aumento do craqueamento térmico do querogênio sofre ainda uma transformação diminuindo os valores de hidrocarbonetos remanescentes e o carbono orgânico total.

4.2.2.1. Problemas Identificados na Tabela 1:

- Quando comparados os valores da amostra C original e da amostra C-extraída ocorre um aumento no valor de IH, após a extração este índice deveria apresentar um valor inferior ao da rocha original.

- Os resultados IH em C-0h são superior ao valor da rocha original, porem quando comparado com C-extraída ele fica mais coerente.

- Os valores de COT obtidos após o incremento de tempo em C-50h deveria ser inferior aos valores obtidos em C-0h e C-20h e o IO em C-50h deveria ser maior que o resultado de C-20h. Pois com o aumento de tempo a uma temperatura de 350°C ocorre a transformação do querogênio em hidrocarboneto, ocorrendo à diminuição do COT e do IH em contra partida o IO aumenta, pois são inversamente proporcionais na M.O.

Para a verificação e se preciso a correção destas discordâncias encontradas na tabela 1, seria necessário refazer as análises de COT e pirolise *rock eval* na amostra original e na amostra original extraída.

4.2.3. Extração Soxhlet

Os resultados da extração demonstram as massas de betume existente na rocha original, a amostra C apresenta uma maior massa em relação a A e B (Figura 28, Tabela 2).

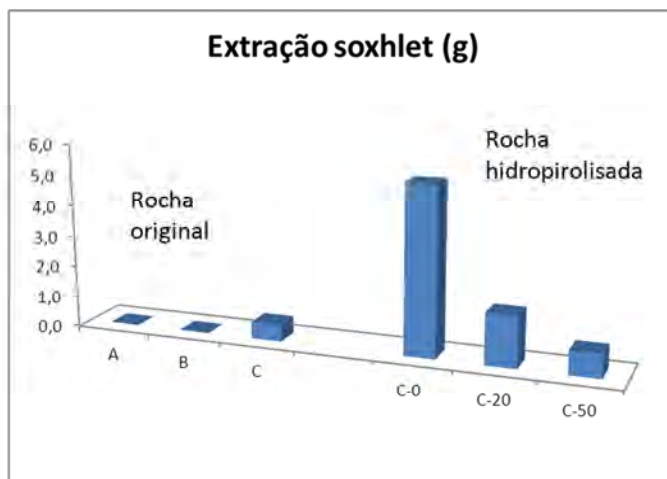


Figura 28: Gráfico que mostra o rendimento do betume extraído das três amostras de rocha original A, B e C e a quantidade de betume extraído da amostra C hidropirolisada

Após a hidropirólise a massa de querogênio e betume que fica retido dentro da rocha diminuem com o incremento de tempo, pois ocorre um craqueamento e conseqüentemente migração primária de óleo (Figura 28).

Tabela 2: Valores de rendimento em gramas do betume extraído da amostra da rocha original (A.R.O.) e amostra de rocha hidropirolisada (A.R.H.)

| A.R.O. | massa extraída (g) |
|--------|--------------------|
| A | 0,002 |
| B | 0,009 |
| C | 0,541 |
| A.R.H. | |
| C-0h | 5,418 |
| C-20h | 1,636 |
| C-50h | 0,766 |

4.2.4. Coluna de Sílica

Esta análise foi realizada no betume extraído das amostras originais (A, B e C), óleo retido (resinas e asfaltenos) na matriz rocha hidropirolisada e no óleo expulso gerado durante os ensaios de hidropirólise e é empregada na separação das frações saturadas (F1), aromáticos (F2) e compostos polares (F3) dos hidrocarbonetos (tabela 3).

Tabela 3: Apresenta a massa em gramas das frações saturadas (F1), aromáticos (F2) e compostos polares (F3) presentes nos hidrocarbonetos, para a o betume extraído da rocha original (A.R.O) e do betume retido na rocha hidropirolisada (A.R.H.) e também para a massa de óleo expulso gerado (óleo expulso) durante os ensaios.

| A.R.O. | F1(g) | F2(g) | F3(g) | Soma (F1+F2+F3)g | m col síl.(g) |
|---------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------|----------------------|
| A | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,002 | 0,002 |
| B | 0,002 | 0,001 | 0,004 | 0,007 | 0,009 |
| C | 0,003 | 0,009 | 0,039 | 0,051 | 0,072 |
| A.R.H. | | | | | |
| C-0h | 0,001 | 0,003 | 0,037 | 0,041 | 0,096 |
| C-20h | 0,007 | 0,019 | 0,052 | 0,078 | 0,091 |
| C-50h | 0,010 | 0,019 | 0,050 | 0,079 | 0,090 |
| O.L. | | | | | |
| C-0h | 0,021 | 0,021 | 0,033 | 0,074 | 0,093 |
| C-20h | 0,024 | 0,020 | 0,034 | 0,078 | 0,090 |
| C-50h | 0,012 | 0,041 | 0,031 | 0,084 | 0,099 |

A fração F3 de compostos polares (resinas e asfaltenos) durante o processo de maturação artificial se reorganiza convertendo-se em F1 e F2 ao mesmo tempo a fração F2 também se rearranja e se transforma. Com a transformação da M.O. pela ação de tempo e temperatura ocorre um aumento da fração F1(F1>F2>F3) (Tabela 3).

A figura 29 do diagrama ternário do betume da rocha original, do betume rocha extraída e o óleo expulso, mostra após os ensaios houve uma maturação do betume retido, indo em direção dos hidrocarbonetos saturados, já o óleo expulso teve um aumento dos saturados às 20h em relação ao ensaio de zero hora, no ensaio às 50h os hidrocarbonetos aromáticos se apresentam mais elevados que os polares e saturados.

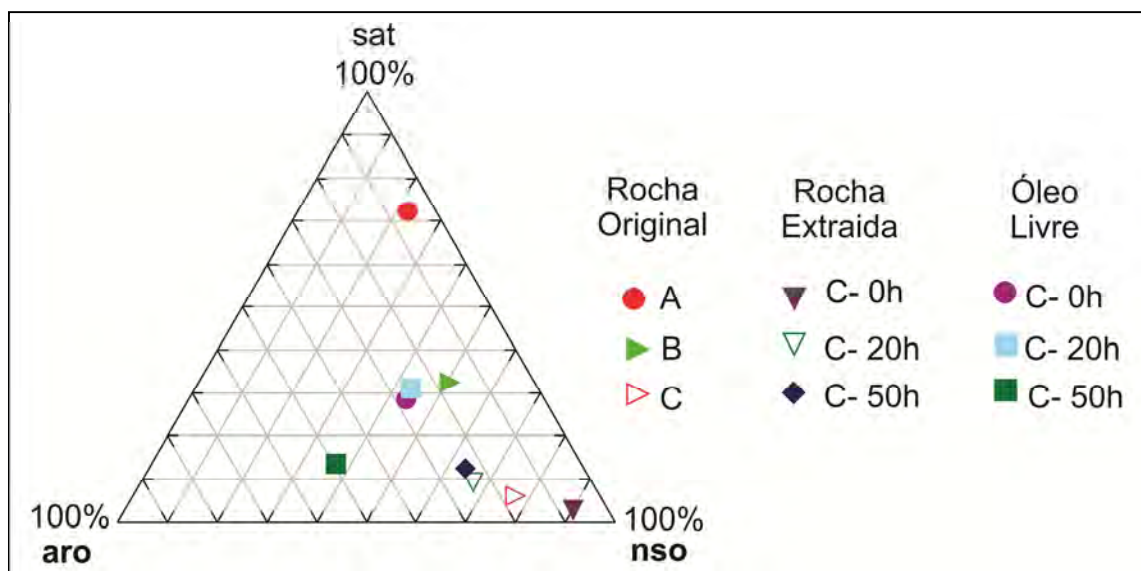


Figura 29: Diagrama ternário das frações F1 (saturados (sat)), F2 (aromáticos (aro)) e F3 polares (nso) dos hidrocarbonetos.

4.2.5. Cromatografia Gasosa (CG) e Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS)

Um cromatograma gasoso do óleo apresenta a distribuição das parafinas normais (cadeias lineares), que geralmente são picos dominantes no registro, das ramificadas, também denominadas isoparafinas, que ocorrem como picos menores entre as parafinas normais, das cíclicas (ou naftênicas), que também ocorrem como picos menores entre as parafinas normais, e de compostos aromáticos.

A distribuição das parafinas normais em um cromatograma gasoso traz indicação sobre a origem que gerou o óleo. Por exemplo, àqueles originados de matéria orgânica depositada em ambiente lacustre tendem a serem mais ricos em parafinas normais menores que n-C17 (Peters & Moldowan, 1993).

Thomas *et al.* (1985) observou o efeito da maturação térmica sobre a distribuição dos n-alcanos normais e isoprenóides em amostras de Kimmeridiano do mar do Norte. Os mesmos observaram que durante o processo de maturação da matéria orgânica é promovido um aumento dos n-alcanos normais e uma diminuição dos isoprenóides (pristano e fitano) além, da disseminação dos biomarcadores mais complexos como terpanos e esteranos, caracterizados nos cromatogramas gasosos de

amostras imaturas, por uma corcova na região dos n-alcenos acima de C25. Todas estas mudanças foram atribuídas ao craqueamento térmico das moléculas maiores com o aumento da temperatura durante o processo de diagênese.

Nas Figuras 30, 31 e 32 estão representadas as principais características observadas nos cromatogramas gasosos dos óleos e betumem extraídos analisados. Pode-se observar parafinas normais mais leves n-C17, sugerindo contribuição de matéria orgânica de origem lacustre com aporte siliciclástico para a amostra de folhelho da Formação Ipubi.

A informação paleoambiental obtida através da distribuição das parafinas normais ou cadeias lineares pode ser modificada pela evolução térmica do querogênio, que tende a deslocar todo o envelope de parafinas em direção aos compostos de peso molecular mais baixo (maior craqueamento térmico). (Peters & Moldowan , 1993).

A cromatografia gasosa do extraído (betume) dos folhelhos das amostras originais em estudo (Figura 30, amostras A e B e C) mostrou diferenças na origem e no grau de maturação. As amostras A e B (Figura 30, A e B) apresentaram uma predominância ou alta abundância relativa de componentes de cadeia longa de n-C23 a n-C29 átomos de carbono, cujas principais feições geoquímicas indicam um maior aporte de lipídeos de cadeias longas de vegetais terrestres superiores (ceras de folhas) e algas de água doce (*Botryococcus*). Alcanos com número de átomos de carbono próximos a n-C27 são relacionados com plantas superiores (Peters & Moldowan, 1993; Peters *et al.*, 2005).

No cromatograma gasoso da amostra B (Figura 30, B) pode ser constatada a presença de biomarcadores complexos como hopanos e esteranos, caracterizando um extrato com menor maturidade do que o extraído da amostra A.

O cromatograma da fração saturada do betume extraído da amostra C, rocha original, (Figura 30, C), observa-se uma abundância maior dos isoprenóides pristano e fitano, sendo que o fitano predomina sobre pristano, caracterizando a presença de matéria orgânica algálica, também é observada baixa abundância dos n-alcenos e a presença da

corcova dos biomarcadores mais complexos observadas por Thomas *et al.* 1985.

Na Figura 31, C-zero hora-óleo, C-20h-óleo e C-50h-óleo (óleos expulsos nos ensaios à 0h, 20h e 50h), mostra os cromatogramas da fração saturada do óleo expulso gerado após os ensaios de hidropirólise do folhelho betuminoso da Formação Ipubi, realizados por zero hora, 20 e 50 horas. Assim como, na amostra original (Figura 30, C), na Figura 31, C-0h-óleo (temperatura de 350°) pode ser observada uma maior abundância dos isoprenóides, pristano e fitano e baixa abundância de n-alcenos, estão presentes biomarcadores mais complexos, caracterizando um óleo imaturo (hopanos e esteranos).

A partir dos cromatogramas da Figura 31, C-20h-óleo e C-50h-óleo, foi observado que o aumento do tempo dos experimentos implicou em variações no perfil dos mesmos, obtendo-se o perfil de um óleo com maior maturação nos ensaios de 20 e 50 horas. Os cromatogramas mostram um aumento da abundância dos n-alcenos, a diminuição dos isoprenóides e a disseminação da corcova dos biomarcadores hopanos e esteranos com o aumento do tempo dos ensaios. A Figura 31, também mostra que apesar dos isoprenóides pristano e fitano diminuírem, no experimento de 50h somente o fitano chega a ser menor do que o n-alceno n-C18. Nos extratos da Figura 31, C-20h-óleo e C-50h-óleo, observa-se que com o incremento do tempo dos ensaios ocorre uma estabilidade do pristano com relação ao fitano, o qual resultou no relativo incremento da preservação do pristano durante a evolução térmica.

A relativa abundância dos n-alcenos com baixo peso molecular a médio peso molecular (n-C13 – n-C20) incrementa com o tempo dos ensaios (Figura 31, C-20h-óleo e C-50h-óleo). Este incremento é produto do craqueamento das moléculas mais pesadas, semelhante aos compostos aromáticos, resinas e compostos polares.

Comparando os cromatogramas do betume retido na matriz da rocha (Figura 32) com óleo expulso (óleo-livre) (Figura 31), é evidente que no experimento de zero hora (Figura 31, C-zero hora-óleo), o óleo expulso é mais rico em n-alcenos do que no betume retido (Figura 32, C-0h-

Betume), sugerindo um nível maior de maturação do óleo expulso, em comparação com o betume.

Comparado o óleo expulso e o betume retido no ensaio de 20 horas (Figura 31, C-20h-óleo), observa-se que também no betume retido apresenta um padrão mais imaturo e presença da corcova dos biomarcadores hopanos e esteranos (Figura 32, C-20h-betume), caracterizando uma menor maturação do betume retido com relação ao óleo expulso.

No entanto para o óleo expulso (Figura 31, C-50h-óleo) e betume retido nos ensaios de 50h com maior evolução térmica (Figura 32, C-50h-betume), tais diferenças são menos evidentes, sugerindo que em nível de maturação o óleo expulso expelido pela rocha mostra uma maior evolução térmica do que o betume retido.

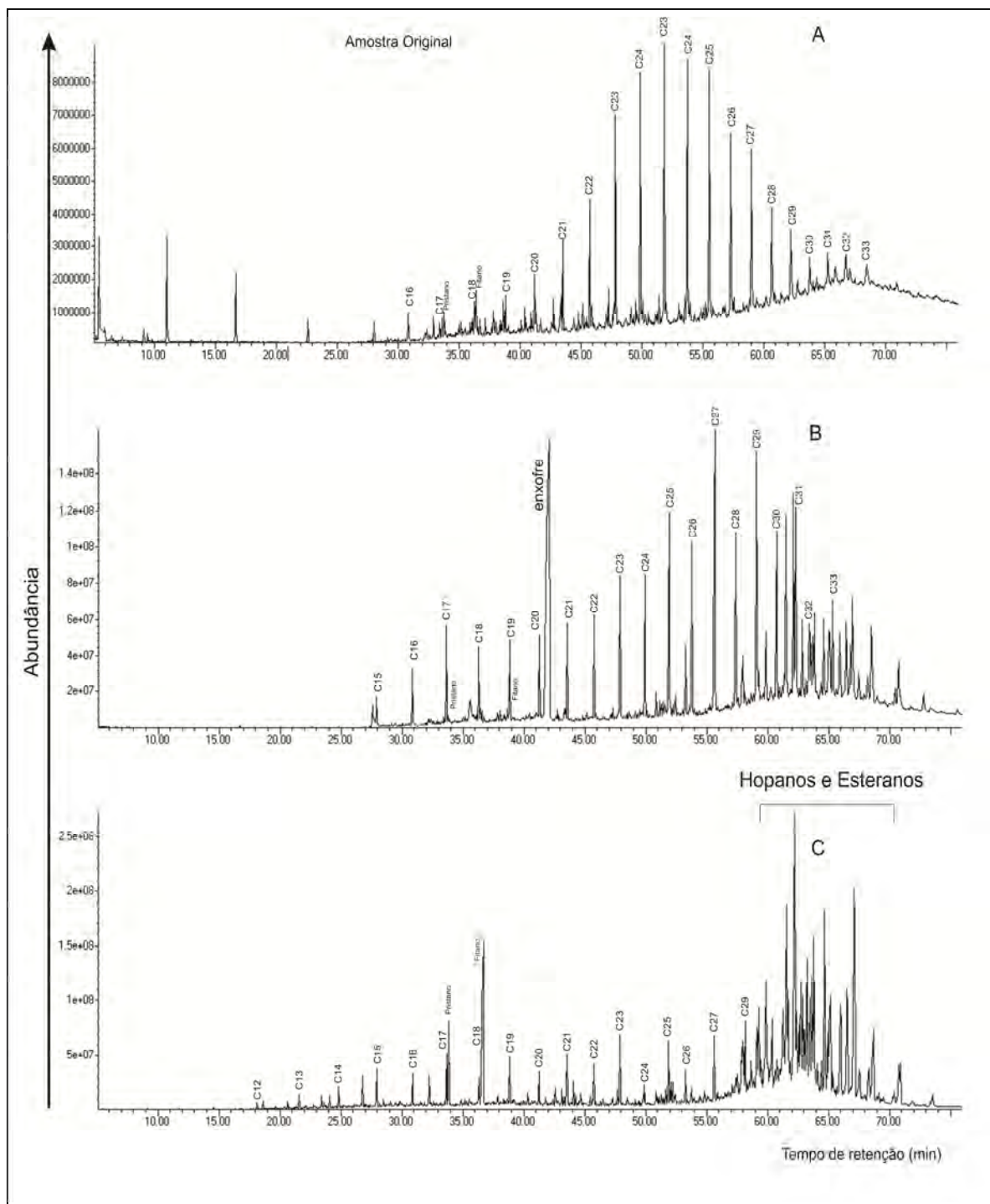


Figura 30: Comparação dos cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos das amostras originais dos folhelhos da Mina Pedra Branca (A e B) e do folhelho da Mina Campevi (C).

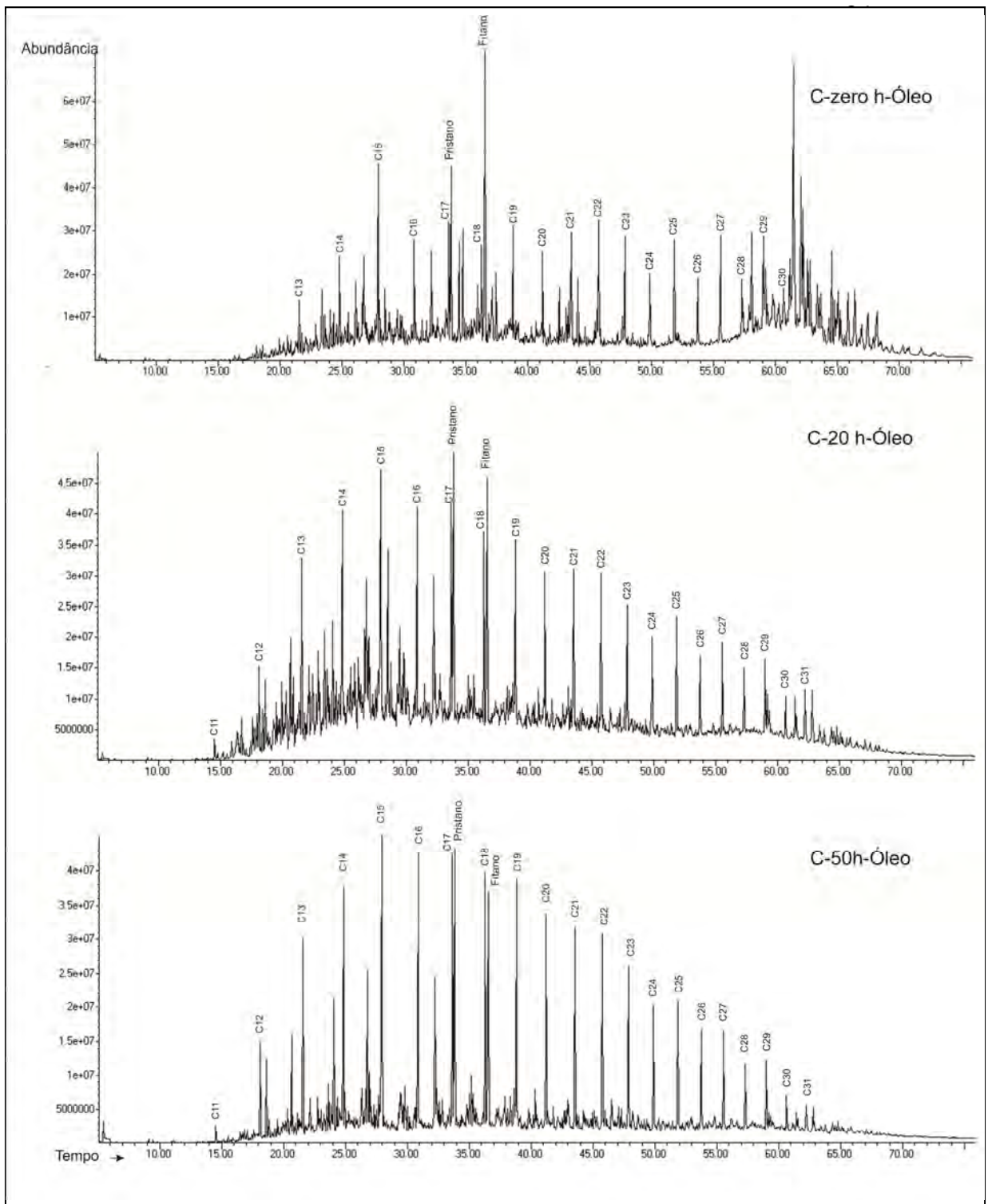


Figura 31: Comparação dos cromatogramas da fração saturada do óleo expulso gerado nos ensaios de hidropirólise da amostra C na isoterma de 350°, nos tempos de zero hora, 20h e 50h.

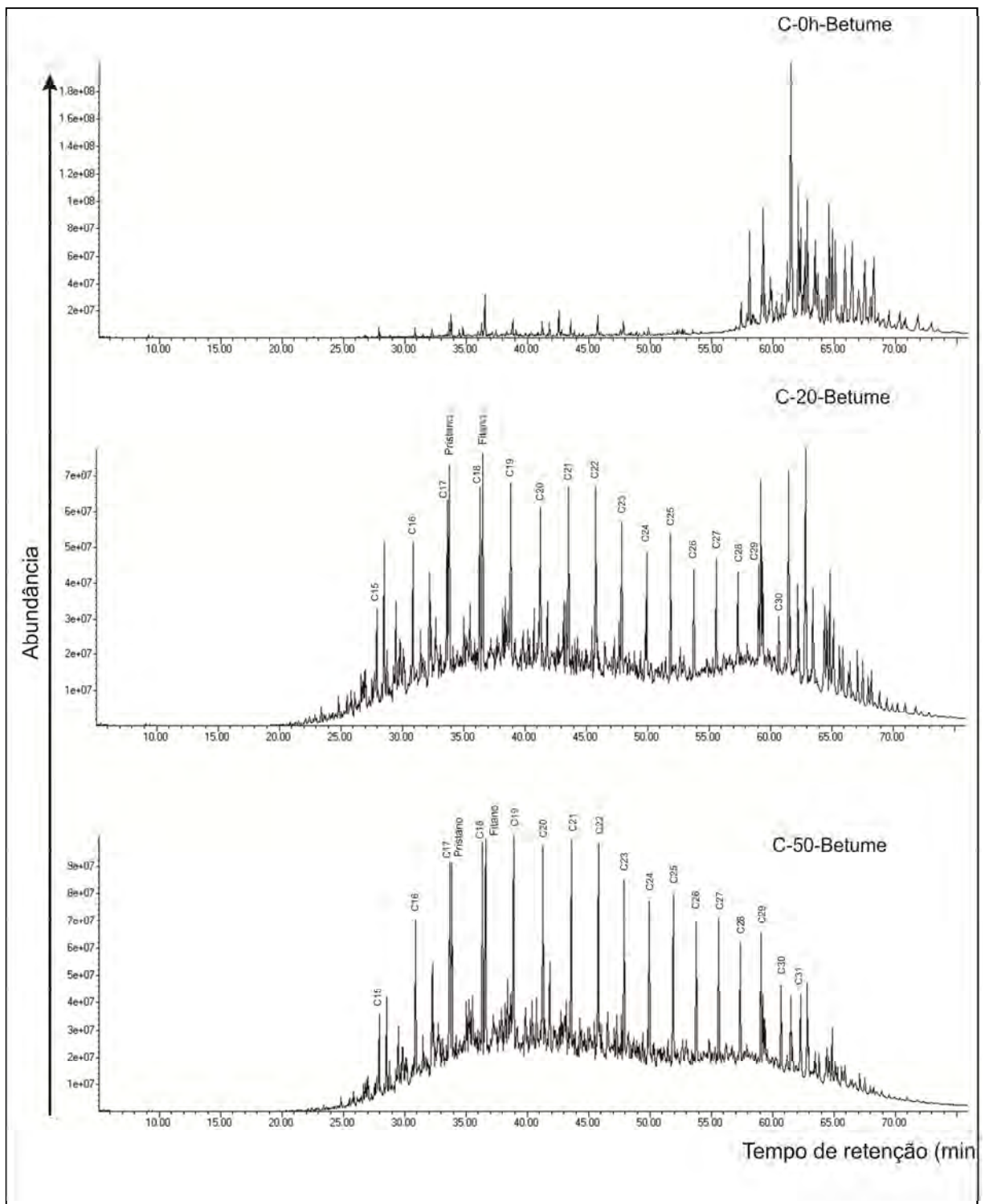


Figura 32: Comparação dos cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos da amostra C hidropirólizada na isoterma de 350°, nos tempos de zero hora, 20h e 50h.

4.2.6. Ensaio de Hidropirólise

A Figura 33 observa-se o aumento do óleo expulso gerado na isoterma de 350° nos tempos de zero hora, 20h e 50h.

Tabela 4: Demonstra o valor de óleo expulso gerado durante os ensaios de hidropirólise em gramas.

| Tempo | Óleo expulso |
|-------|--------------|
| 0 h | 0,200 |
| 20 h | 4,000 |
| 50 h | 4,700 |

Ao comparar as tendências do rendimento dos óleos livres e betumes extraídos obtidos neste estudo pode ser sugerido que mantendo uma temperatura máxima de 350° e visando o tempo de ensaio (Figura 34), o estágio de geração de óleo primário, em amostras de querogênio Tipo I e II, terá início em ensaios realizados a partir de zero hora, a partir do qual, se inicia o estágio de geração pós-óleo.

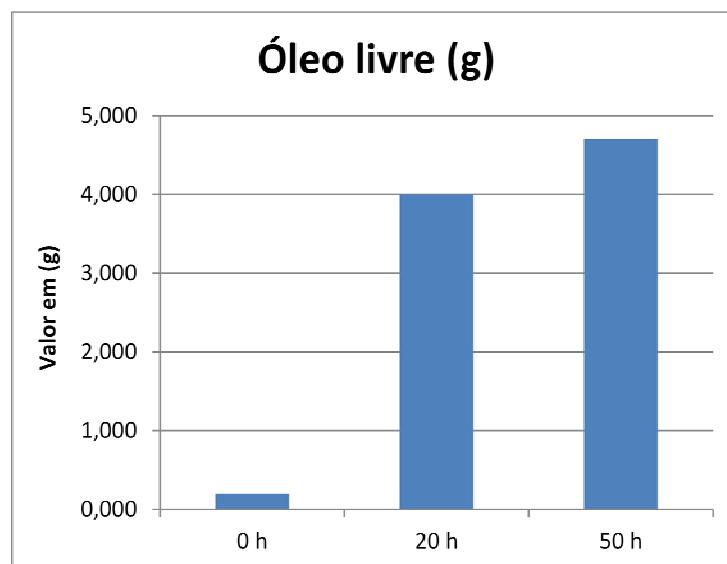


Figura 33: Gráfico do óleo expulso gerado.

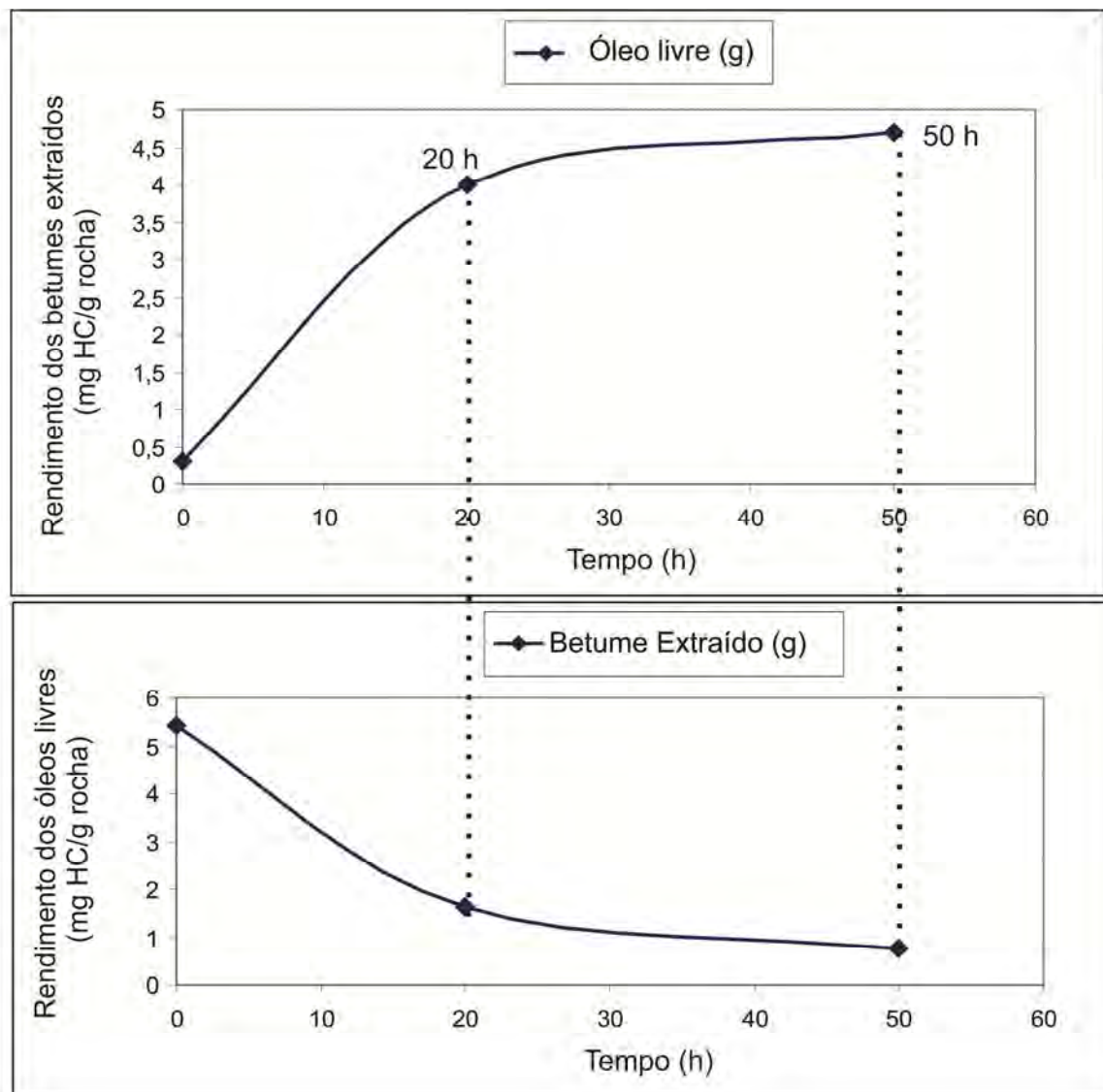


Figura 34: Tendência dos rendimentos obtidos para os óleos expulsos (óleo expulso) e o betume extraído da amostra de folhelho C, Mina Campevi, após a hidropirólise com aumento dos tempos nos experimentos.

A diminuição do potencial de geração (S2), observada na figura 35, confirma que com o aumento do tempo nos ensaios propiciou um aumento do craqueamento térmico da matéria orgânica, resultando na geração de hidrocarbonetos. Este craqueamento térmico aparece nos ensaios de 20h, sugerindo que de zero hora até 20h as M.O. contidas nas rochas sofreram transformação. Esta transformação da M.O. foi constatada nos folhelhos de Tremembé às 20h, 350° (Kalkreuth *et al.*, 2012). A análise petrográfica (Figura 22) sugere que a transformação da matéria orgânica ocorreu primeiramente nas algas, ricas em lipídios, sendo visível a mudança de cor sendo visível à mudança de cor, desde

amarelo, esverdeado, marrom até a completa transformação da telalginita (Botryococcus).

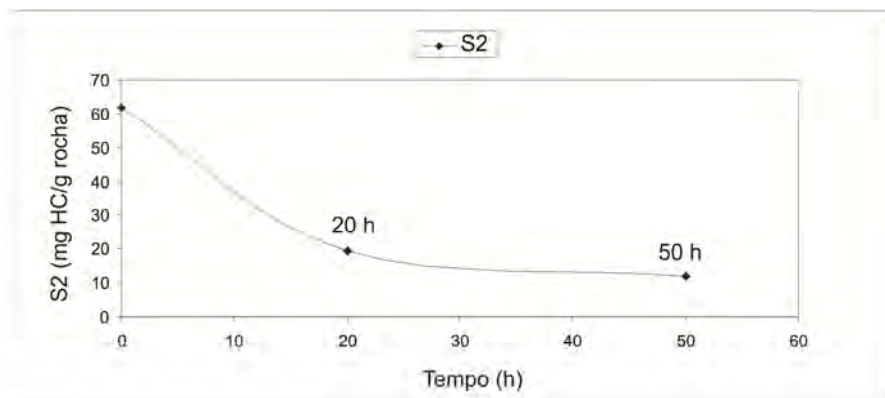


Figura 35: Tendência do Potencial Gerador de Hidrocarbonetos S2 com o aumento do tempo nos ensaios de hidropirólise na amostra C, da Mina Campevi.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nas análises petrográficas, geoquímicas e da simulação da geração e expulsão de óleo, através de experimentos de hidropirólise em amostras de folhelho betuminoso da Formação Ipubi da Bacia do Araripe, sugerem as seguintes conclusões:

- As amostras A, B e C apresentaram diferenças no tipo e riqueza da matéria orgânica, assim como na preservação.
 - Os resultados da petrografia orgânica mostram que na amostra A, a matéria orgânica amorfa presente encontra-se oxidada com presença de fitoclastos opacos. A amostra B apresentou matéria orgânica amorfa com moderada preservação e polens com ICE que varia entre 3 e 3,5, classificando a amostra como imatura. Na amostra C se observou matéria orgânica amorfa com excelente preservação, apresentou forte fluorescência de cor amarela. Foi possível observar betume impregnando as bordas dos grãos da matéria orgânica amorfa;
 - A análise petrográfica da rocha total (plug) das amostras A, B e C não mostrou presença de macerais de vitrinite para medir o poder refletor da vitrinite;

- A extração soxhlet demonstrou que as amostras A, B e C apresentam hidrocarbonetos.
- Os resultados de COT das amostras A, B, e C variaram entre 0,401 e 25,694 % em peso, isto mostra uma variação nos processos de sedimentação e preservação da matéria orgânica na Formação Ipubi. A amostra C apresentou o mais alto teor de Carbono Orgânico Total (25,694 % em peso), sendo selecionada para realizar os ensaios de hidropirólise;
- Os ensaios de hidropirólise foram realizados numa isoterma de 350 °C a diferentes tempos (zero, 20 h, 50 h) para observar as mudanças nos parâmetros de físicos e químicos;
- Os tempos de máximos rendimentos de óleo expulso observados a foram a 20 h e 50h variando entre 4 - 4,5 g HC/g rock. O máximo de betume extraído foi à zero hora com 5,419 g HC/g rock;
- O aumento do tempo dos ensaios de hidropirólise promoveu uma maior transformação do querogênio em hidrocarbonetos líquidos, demonstrada pelos rendimentos dos produtos líquidos gerados (betume+óleo);
- Nos plugs petrográficos foi observado impregnação de betume (resinas) na porosidade da rocha e óleo impregnando as bordas dos grãos da rocha, caracterizando o processo de geração e migração primária;
- As tendências observadas para os parâmetros geoquímicos como o conteúdo de carbono orgânico, potencial remanescente de geração de hidrocarbonetos (S₂), índice de hidrogênio (IH) após a hidropirólise, determinados para a amostra de folhelho da Formação Ipubi (amostra C), sugerem que o processo de transformação do querogênio Tipo I em hidrocarbonetos foi significativo através dos tempos utilizados na hidropirólise;
- O aumento do tempo nos ensaios de hidropirólise promoveu o craqueamento térmico de compostos mais pesados (fração heterocomponentes) ou menos estáveis como os isoprenóides pristano e fitano para compostos de menos massa molecular (n-alcenos), evidenciado pelas diferenças na composição química dos betumes e

óleos expulsos e nas mudanças dos perfis cromatográficos da fração saturada.

➤ Os resultados obtidos através da maturação artificial através da técnica de hidropirólise de uma rocha potencialmente geradora como o folhelho da Formação Ipubi, permitiu observar as mudanças petrográficas e geoquímicas do querogênio e dos produtos obtidos pela hidropirólise. Porém é importante a continuidade dos estudos geoquímicos e de ensaios desta natureza com isotermas mais elevadas para melhor caracterizar o potencial gerador da Formação Ipubi e a extrapolação destes estudos na exploração de hidrocarbonetos nas Bacias do Brasil.

➤ Com o objetivo de obter-se maior profundidade no estudo da técnica de hidropirólise e do folhelho da Formação Ipubi, recomenda-se:

➤ Experimentos de hidropirólise com tempos maiores que 50h (ex. 100, 200 h) para estabelecer o máximo rendimento do betume e óleo;

➤ Quantificar através da cromatografia gasosa e cromatografia acoplada a espectrometria de massa, a fração saturada das razões de n-alcenos e isoprenóides, razões de hopanos e esteranos;

➤ Confecção de seções polidas (plug) do concentrado de querogênio, visando encontrar vitrinita, que permita medir o poder refletor da vitrinita como parâmetro importante da cinética de maturação do querogênio na geração de óleo.

➤ Estudo da composição molar (%) e das razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ (0/00) dos gases gerados durante a hidropirólise.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbott, G.D.; Wang, G.Y.; Eglinton, T.I.; Home, A.K. E Petch, G.S. 1990 The kinetics of steranes biological marker release and degradation processes during the hydrous pyrolysis of vitrine kerogen. *Geochemical et Cosmochimica. Acta*, v. 54, p. 2451-2461.

Ainsworth, N., Burnett, R. & Kontrovitz, M. 1990. Ostracod colour change by thermal alteration, offshore Ireland and Western U.K. *Marine and Petroleum Geology*, v. 7, p. 288-297

Assine, M.L. 1990. Sedimentação e Tectônica da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. Rio Claro. 124 p. (Dissertação de Mestrado, IGCE/UNESP).

Assine M.L. 2007. Bacia do Araripe. *Boletim de Geociências da Petrobras*, v.15, p. 371-389.

Assine, M.L. Análise Estratigráfica da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 22, n. 3, p. 298-300, 1992.

Baranger, R., Martinez, L., Pittion, L. & Pouleau, J. 1991. A new calibration procedure for fluorescence measurements of sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*, v. 17, n. 4, p. 467-475.

Barnard, P.C.; Collins, A.G. & Cooper, B.S. 1981. Identification of Kerogen Facies in a Source Rock Horizon. Examples from the North Sea Basin. In: BROOKS, J. (ed.) *Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration*. Academic Press, London, p. 271-282.

Beurlen K. 1971. As condições ecológicas e faciológicas da Formação Santana na Chapada do Araripe (Nordeste do Brasil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Rio de Janeiro, v. 43, p. 411-415.

Bérthou, P.Y., Viana, M.S.S. & Campos, D.A. 1990. Coupe de la Formation Santana dans le secteur de la "Pedra Branca" (Santana do Cariri) (Bassin d'Araripe, NE du Brésil). Contribution a l'étude de la sedimentologie et des paleoenvironnements. *In: Simpósio Sobre a Bacia do Araripe e Bacias Interiores do Nordeste*, I, Atas, p.:173-191.

Brito, D. M. 2010. Análise Organofaciológica e Determinação do Potencial de Geração de Petróleo do Intervalo Formacional Rio da Batateira-Santana, Bacia do Araripe, NE do Brasil. Rio de Janeiro. 48 p (Trabalho de conclusão de Curso, UFRJ)

Brito Neves, B. B.; Santos, E. J.; Van Schmus, W. R. 2000. Tectonic history of the Borborema Province, Northeastern Brazil. In: CORDANI, U. G.; MILANI, E. J.; THOMAZ FILHO, A.; CAMPOS, D. A. (Ed.) *Tectonic Evolution of South America*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2000, p. 151-182. (International Geological Congress, 31, Rio de Janeiro).

Eglinton, T.I. E Douglas, A.G. 1988 Quantitative study of biomarker hydrocarbons released from kerogens during hydrous pyrolysis. *Energy and Fuels*, v. 2, p. 81-88.

Formoso, M.L. 1984. Difractometria de Raios X. In: Gomes, C.B. (Coord.). *Técnicas Analíticas Instrumentais aplicadas à Geologia*. São Paulo, Edgard Blücher, p. 1-43

Franco, N. 2007. "Caracterização Geoquímica e Petrográfica dos Produtos da Hidropirólise (Rocha Hidropirolisada, Betume e Óleo Expulso) em Rochas Geradoras de Petróleo das Bacias do Paraná (Fm. Irati), Brasil e Puertollano, Espanha" 189 o. (Tese de Doutorado, IGEO-UFRGS)

González, M. B. 2011. Análise das Rochas Geradoras das Formações Constância e Cifuentes (Jurássico Superior) Através dos Parâmetros Petrográficos e de Geoquímica Orgânica. Bacia da Margem Continental Cubana. 256 p. (Tese de Doutorado, IGEO-UFRGS)

Hoering, T. 1984 Thermal reactions of kerogen with added water, heavy water and pure organic substances. *Organic Geochemistry*, v. 5, p. 267-278.

Hunt, J. M. 1995. *Petroleum Geochemistry and Geology*. Ed.: Freeman, 2 ed., 743 p.

ICCP (2001): The New Inertinite Classification (ICCP System 1994) - *Fuel*, 80: 459-471.

Langford, F. F., Blanc- Valleron, M.M., 1990. Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolizable hydrocarbons vs. total organic carbon. *American Association of the Petroleum Bulletin*, v. 74, p 799-804

Lewan, M.D., Winters, J.C. E McDonald, J.H. 1979 Generation of Oil-Like Pyrolyzates from organic-rich shales. *Science*, v. 203, p. 896-899.

Lewan, M.D. 1993 Laboratory simulation of petroleum formation. Hydrous Pyrolysis. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds). *Organic Geochemistry*, Plenum Press, New York, p. 419-442.

Levandowski, J. Caracterização química e petrográfica do carvão e das cinzas leves e pesadas da Usina Termelétrica de Figueira/PR. 2007. 88p. (Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia, UFRGS)

Levandowski, J.; Kalkreuth, W. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, v. 77, p. 269-281, 2009.

Kalkreuth, W; Peralba, M. C.; Gonzales, M.B.; Barrionuevo, S. 2012. Relatório Técnico Final PETROBRAS - "Ensaio de Hidropirólise em Amostras de Rochas Geradoras de Petróleo" 107 p.

Marchiotti, B. 2010. Folhelhos. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Centro de Ciências Agrárias - Gênese do Solo – Agronomia, 48 p <http://pt.scribd.com/bmarchiotti>.

Mcneil, D., Issler, D. & Snowdon, L. 1996. Color alteration, thermal maturity and burial diagenesis in fossil foraminifers. Geological Survey of Canada, Bulletin 499, 34 p.

Mendonça Filho, J.G; Carvalho, M.A.; Menezes, T.R. 2002. Palinofácies. *In*: Unisinos (ed). Técnicas e procedimentos de trabalho com fósseis e formas modernas comparativas, p.20-24, São Leopoldo – RS.

Michels, R.; Landais, P. Torkelson, B. E.; Philp, R. P., 1995. Effects of effluents and water pressure on oil generation during confined pyrolysis and high-pressure hydrous pyrolysis. *Geochemical et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, No. 8. pp. 1.589- 1604.

Neumann, V. H.; Cabrera, L. 1999. Una nueva propuesta estratigráfica para la tectonosecuencia post-rifte de la cuenca de Araripe, nordeste de Brasil. *In*: Simpósio Cretáceo Brasileiro, 5, 1999. Serra negra, SP. UNESP, Boletim de Resumos, p. 279-285.

Peters, K.E.; Moldowan, J.M. E Sundararaman, P. 1990 Effects of Hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members. *Organic Geochemistry*, v. 15 n. 3, p. 249-265.

Peters, K.E.; Moldowan, J.M. 1993. *The Biomarkers Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey. 363 p.

Peters, K. E., Walters, C. C. & Moldowan, J. M. 2005. *The Biomarker Guide. Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Volume 2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*. Cambridge University, pg 1172. Nova York.

Ponte F.C. & Appi C.J. 1990. Proposta de revisão da coluna litoestratigráfica da Bacia do Araripe. *In*: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 36, Anais, 1, p.211-226.

Ponte F.C. 1991. Sistemas Depositionais na Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. *In*: F.C. Ponte, A.T. Hashimoto, R. Dino (coord.). *Geologia das Bacias Sedimentares Mesozóicas do Interior do Nordeste do Brasil*. PETROBRAS, CENPES, DIVEX, SEBIPE.

Ponte, F.C. & Ponte Filho, F.C. 1996 *Estrutura Geológica e Evolução da Bacia do Araripe*. Recife. DNPM 4° e 10° Distritos Regionais 68p

Simpósio Internacional sobre o Patrimônio Paleontológico e Ecoturismo. 1°, 2011, Juazeiro do Norte-CE. Bacia do Araripe. Apoio de Conteúdo: Alexandre Magno Feitosa Sales. Disponível em:

<http://www.urca.br/sippet/bacia_araripe.php>. Acesso em: 29 de dez. 2011.

Silva M.A.M. 1983. The Araripe Basin, Northeast Brazil. Regional geology and facies analysis of a Lower Cretaceous evaporitic depositional complex. Ph.D. Thesis, Graduate School of Arts and Sciences, Columbia University, 287p.

Silva, M.A.M. 1988. Evaporitos do Cretáceo da Bacia do Araripe: ambientes de deposição e história diagenética. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 2(1): p. 53-63

Staplin, F.L., 1969. Sedimentary organic matter, organic metamorphism and oil and gas occurrence. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, v. 17, p. 47–66.

TISSOT, B.P. E WELTE, D.H. 1984 Petroleum Formation and Occurrence. 2nd Edition. New York, 699p.

Thomas, B.H.; Moller-Pedersen, P.; Whitaker, M.F. E Shaw, N.D. 1985 Organic facies and hydrocarbon distributions in the Norwegian North Sea. In: Petroleum Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf (Edited by B.M. THOMAS, et al.), Graham and Trotman, London.

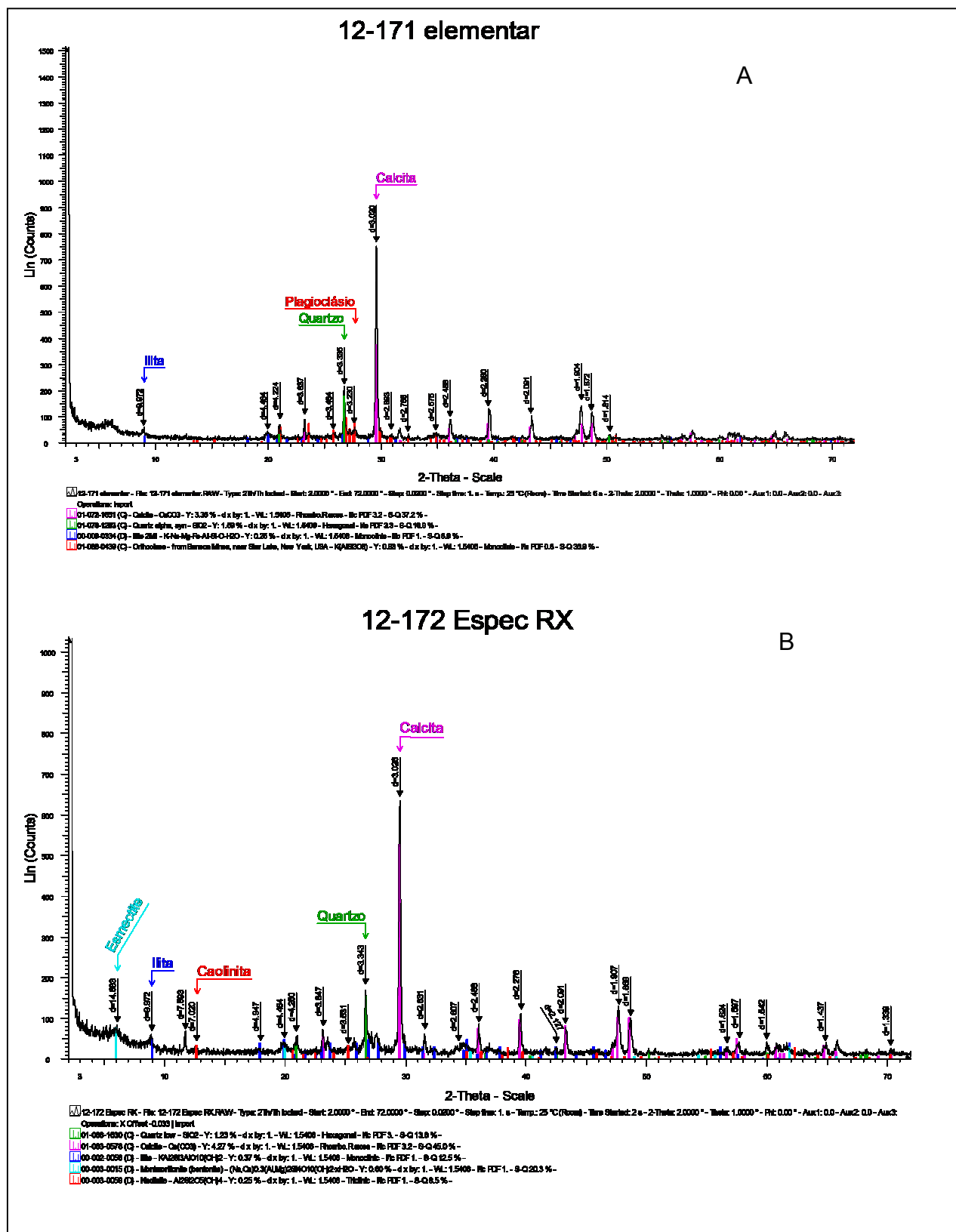
Tyson R.V. 1995. Sedimentary Organic Matter. Organic facies and palynofacies. Londres, Chapman & Hall, 615 p.

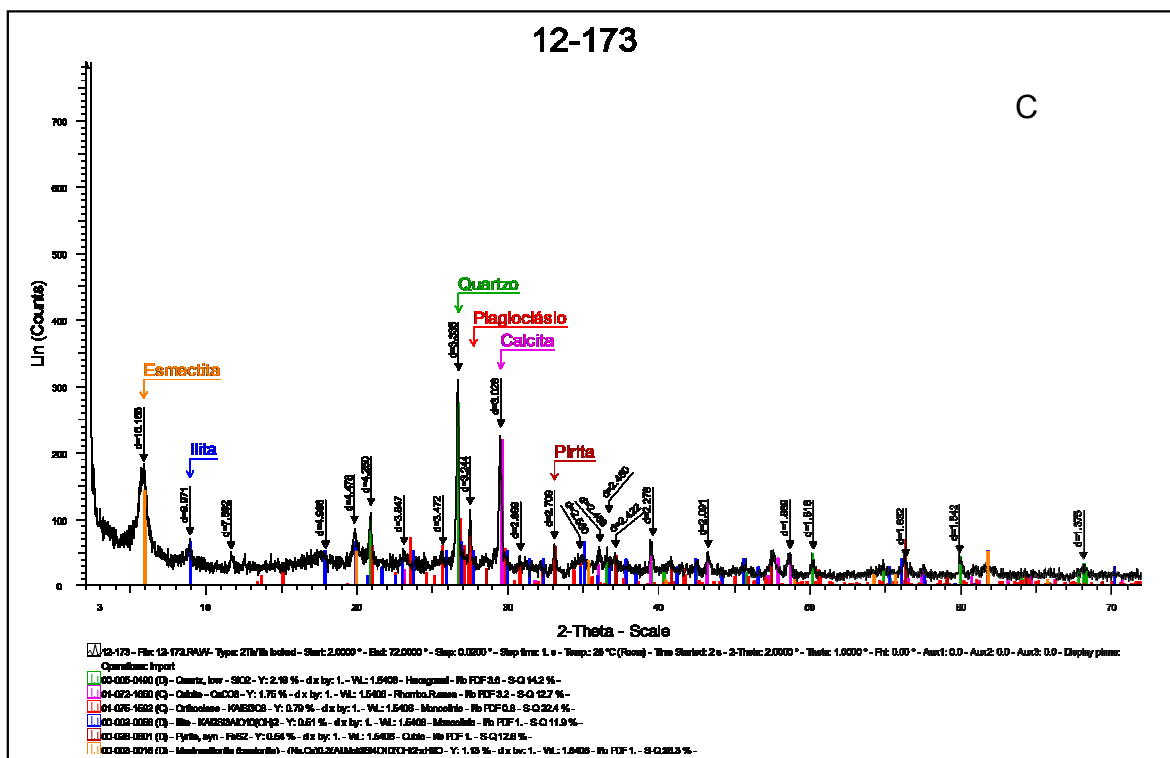
Tyson R.V. 1993. Palynofacies analysis. In: Jenkins D.G. (ed.). Applied Micropaleontology. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, Amsterdam, Chapter 5: p. 153-191.

Waples, D. W. E Machihara, T. 1991 Biomarkers for Geologists – A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. Amer. Assn. of Petroleum Geologists, 91p

Winters, J.; Williams, J. E Lewan, M. 1981 A laboratory study of petroleum generation by hydrous pyrolysis. In: Bjoroy *et al.* (Eds). Advances in Organic Geochemistry. Wiley: Chichester, p. 524-533.

ANEXO 1





Difratogramas das três amostras de folhelho da Formação Ipubi, Bacia do Araripe obtidos através da análise de difração de raios X.

ANEXO 2

| Client ID | Leco | RE | HI | OI | S2/S3 | S1/TOC *100 | PI | Notes | | Lab ID |
|-----------|-------|------|-----|-----|-------|----------------|------|--------|----------|------------|
| | TOC | S3 | | | | | | Checks | Pyrogram | |
| A | 0,40 | 1,08 | 2 | 269 | 0,0 | | | TOC | f | 3402579907 |
| B | 0,76 | 1,08 | 76 | 142 | 0,5 | 4 | 0,05 | TOC RE | f | 3402579909 |
| C | 25,69 | 1,87 | 489 | 7 | 67,2 | 59 | 0,11 | TOC | n:hts2sh | 3402579911 |

Quadro dos resultados de COT e Pirólise de Rock Eval da rocha original

| Client ID | Leco | RE | HI | OI | S2/S3 | S1/TOC *100 | PI | Notes | | Lab ID |
|-----------|-------|------|-----|----|-------|----------------|------|--------|----------|--------|
| | TOC | S3 | | | | | | Checks | Pyrogram | |
| C- ext. | 20,75 | 7,34 | 819 | 35 | 23,2 | 19 | 0,02 | TOC RE | n:hts2sh | 3E+09 |
| C-0h | 8,89 | 1,11 | 696 | 12 | 55,8 | 12 | 0,02 | TOC RE | n | 3E+09 |
| C-20h | 8,95 | 2,16 | 218 | 24 | 9,0 | 9 | 0,04 | TOC | n:hts2sh | 3E+09 |
| C-50h | 10,02 | 2,06 | 120 | 21 | 5,8 | 10 | 0,08 | TOC | n:hts2sh | 3E+09 |

Quadro dos resultados de COT e Pirólise de Rock Eval da rocha após os ensaios de hidropirólise

| Notes: | | | |
|---|---|--------------------------------------|---|
| "-1" – not measured or invalid value | * - Sample contaminated | Pyrogram: | LECO - TOC on LECO Instrument |
| TOC - Total Organic Carbon, wt. % | ** - low S2, Tmax is unreliable | f - flat S2 peak | SRA - Programmed Pyrolysis on SRA instrument |
| S1 - volatile hydrocarbon (HC) content, mg HC/g rock | Meas. %Ro - measured vitrinite reflectance | n - normal | RE - Programmed Pyrolysis on Rock-Eval instrument |
| S2 - remaining HC generative potential, mg HC/g rock | HI - Hydrogen index = $S2 \times 100 / TOC$, mg HC/g TOC | lts2sh - low temperature S2 shoulder | EXT - Extracted Rock |
| S3 - carbon dioxide content, mg CO ₂ /g rock | OI - Oxygen Index = $S3 \times 100 / TOC$, mg CO ₂ /g TOC | lts2p - low temperature S2 peak | NOPR - Normal Preparation |
| | PI - Production Index = $S1 / (S1+S2)$ | hts2p - high temperature S2 peak | |

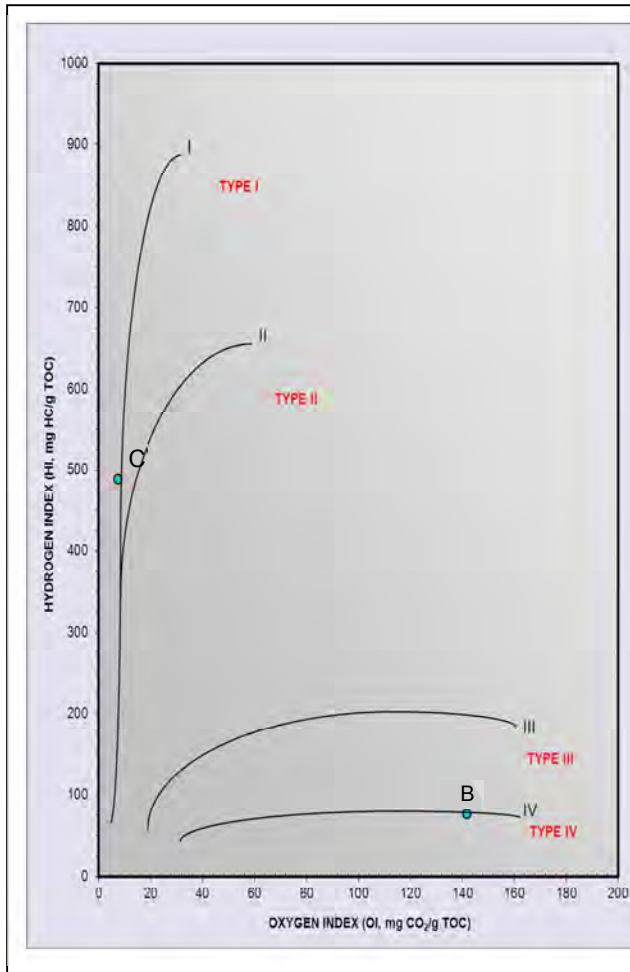


Diagrama de Van Krevelen das amostras originais A, B e C.

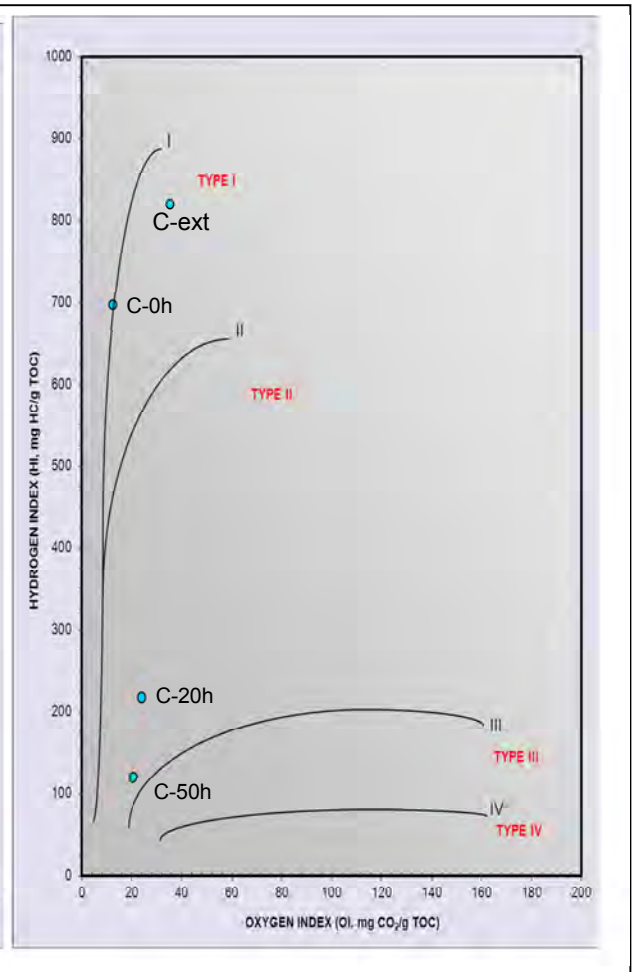


Diagrama de Van Krevelen da amostra C extraída e da rocha original amostra C após os ensaios de 0h, 20h e 50h.