



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: GEOQUÍMICA

**“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”**

NOELIA DEL VALLE FRANCO RONDÓN

Orientador: Prof. Dr. WOLFGANG KALKREUTH

Co-Orientadora: Profa. Dra. MARIA DO CARMO RUARO PERALBA

Banca Examinadora: Profa. Dra. Maristela Bagatin Silva (FURG)
Dr. Henrique Luiz de Barros Penteado (PETROBRAS)
Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição (UFRGS)

**Tese de Doutorado apresentada como
requisito parcial para obtenção do
Título de Doutor em Geociências.**

PORTO ALEGRE, 2007.

Rondón, Noelia Del Valle Franco

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./ Noelia Del Valle Franco Rondón. – Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2007.
[189 f.]. il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, RS - BR, 2007.

1. Hidropirólise. 2. Bacia do Paraná. 3. Formação Irati, Brasil. 4. Bacia de Puertollano, Espanha. I. Título.

Catálogo na Publicação
Biblioteca do Instituto de Geociências - UFRGS
Renata Cristina Grun CRB 10/1113

“O tempo é o elemento da transformação”

Carlos Drummond de Andrade

*Dedicada a meu esposo Márcio Luciano Kern,
a meus pais Noel Franco e Ana Rondón,
a meus irmãos Peter e Ronald e,
a todos aqueles que colaboraram
na realização deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ao Instituto de Geociências (IG) e ao curso de Pós-Graduação em Geociências (PPGeo).

Ao Conselho Nacional de Pesquisas Científicas (CNPq) e à Fundação de Apoio a Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS), pelo apoio financeiro outorgado para a realização deste projeto de pesquisa.

À Dr^a. Angeles Borrego do Centro Nacional del Carbón (INCAR) de Oviedo, Espanha, por ceder as amostras de folhelho e carvão da Bacia de Puertollano.

Aos laboratórios de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências, e Química Analítica e Ambiental do Instituto de Química, da UFRGS, pela infraestrutura para a realização dos experimentos de hidropirólise e análises químicas.

Ao Setor de geoquímica (SEGEQ) do Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello CENPES – Petrobrás, e ao Dr. Henrique Luiz de Barros Penteado pelo apoio na realização das análises de Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise *Rock-Eval*.

Aos professores e orientadores Dr. Wolfgang Kalkreuth e Dr^a. Maria do Carmo Ruaro Peralba.

À banca examinadora Dr. Henrique Luiz de Barros Penteado, Dr^a. Maristela Bagatin Silva e Dr. Rommulo Vieira Conceição

Ao Luiz Antonio Castelo, pela amizade e o valioso apoio e colaboração durante a realização dos experimentos de hidropirólise.

À colega e amiga Simone Barrionuevo, do laboratório de Química Analítica e Ambiental, pela valiosa colaboração durante as análises cromatográficas.

À minhas bolsistas de Iniciação Científica (IC) “nota 10” Janaina Lewandoski e Luciana de Castro, pelo valioso apoio, colaboração e amizade durante os trabalhos experimentais e a redação desta tese.

Aos novos e alguns não tão novos, colegas e amigos da UFRGS Giovanna Machado, Marleny Blanco, Giovanni Ciocari, Ruth Schefer, Acimar Silveira, Gustavo Simão, Marcos Ricca, Carla Azevedo, Tânia Shultz, Luciana Garavaggia e Daniela Bongioiolo, pelo apoio.

Aos novos amigos Vânia Silveira, Kalhil Dantas, Luiz Carlos Freitas e Roger Baudino.

Aos amigos de sempre Yaneth Vasques, José Antonio Pico, Ramón González, Lênin Ortega e Jorge Barrera, quem a pesar da distância entre nossos países sempre se mantiveram presentes.

A minha família e aos meus pais Noel Franco e Ana Rondón pelo apoio incondicional desde minha vinda ao Brasil.

A meu esposo Márcio Luciano Kern pelo apoio, colaboração, paciência e muito amor.

E muito especialmente a Deus pela força, a fé e a saúde.

SUMÁRIO

| | Página |
|--|---------------|
| Resumo | i |
| <i>Abstract</i> | iii |
| Lista de figuras | v |
| Lista de tabelas | xii |
| INTRODUÇÃO | 1 |
| CAPÍTULO I: A hidropirólise como uma ferramenta na simulação da geração e expulsão de óleo e gás | 4 |
| 1.1 Definição de hidropirólise | 4 |
| 1.2 A geração de óleo através da técnica de hidropirólise | 4 |
| 1.3 Fundamentos da técnica de hidropirólise | 9 |
| 1.3.1 Influência da granulometria da amostra e da relação água/amostra no rendimento dos produtos da hidropirólise | 10 |
| 1.3.2 Influência da composição das paredes do reator | 12 |
| 1.4 Comparação das técnicas de hidropirólise e anidropirólise | 14 |
| 1.4.1 Comparação dos rendimentos dos produtos da hidropirólise e da anidropirólise | 15 |
| 1.4.2 Comparação da composição dos produtos obtidos a partir dos experimentos de hidropirólise e anidropirólise | 16 |
| 1.5 O papel da água na geração e expulsão de óleo | 22 |
| 1.6 Estudo de casos | 26 |
| 1.6.1 Hidropirólise em amostras de rochas geradoras de petróleo | 27 |
| 1.6.2 Hidropirólise em amostras de asfaltenos | 39 |
| CAPÍTULO II: Amostras e localização das áreas de estudo | 46 |
| 2.1 Bacia do Paraná e a Formação Irati (Brasil) | 46 |
| 2.2 Bacia de Puertollano (Espanha) | 47 |

| | |
|--|-----|
| CAPÍTULO III: Metodologia | 50 |
| 3.1 Experimentos de hidropirólise | 51 |
| 3.2 Caracterização geoquímica dos produtos da hidropirólise – rocha hidropirólizada, betume e óleo expulso | 52 |
| 3.2.1 Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise <i>Rock-Eval</i> | 52 |
| 3.2.2 Reflectância da vitrinita (%Ro) | 53 |
| 3.2.3 Extração em <i>Soxhlet</i> | 53 |
| 3.2.4 Cromatografia Líquida Preparativa (CLP) | 54 |
| 3.2.5 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) | 54 |
| CAPÍTULO IV: Resultados | 56 |
| 4.1 Rendimento dos betumes e óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise | 56 |
| 4.2 Caracterização geoquímica e petrográfica das rochas geradoras de petróleo após os experimentos de hidropirólise | 61 |
| 4.3 Composição química dos betumes e óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise | 68 |
| 4.4 Caracterização geoquímica dos betumes e óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise | 73 |
| 4.4.1 Comparação dos cromatogramas obtidos para os betumes extraídos das amostras originais e após os experimentos de hidropirólise | 73 |
| 4.4.2 Comparação dos cromatogramas obtidos para os betumes e óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise | 79 |
| 4.4.3 Efeito do aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise sobre os biomarcadores usados na caracterização da matéria orgânica, em betumes e óleos | 85 |
| CONCLUSÕES | 109 |
| REFERÊNCIAS | 112 |
| ANEXOS | 121 |

RESUMO

Experimentos de hidropirólise foram realizados em amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati, Bacia do Paraná, Brasil, e em amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano, Espanha, com o objetivo de estudar o potencial de geração de hidrocarbonetos, e determinar as mudanças na composição química e nos principais parâmetros geoquímicos e petrográficos, com o aumento da evolução térmica da matéria orgânica.

O aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise, usando a mesma temperatura máxima (350 °C), promoveu uma maior transformação da matéria orgânica insolúvel em betume e óleo, em todas as amostras em estudo. Esta transformação parcial da matéria orgânica em hidrocarbonetos, foi evidenciada pelas tendências dos rendimentos obtidos dos produtos dos experimentos (betume e óleo), assim como pelas tendências observadas para os parâmetros geoquímicos de conteúdo de carbono orgânico total (COT), potencial de geração de hidrocarbonetos (pico S2), índice de hidrogênio (IH) e razão de transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos (RT).

Diferenças na concentração das frações saturadas e heteroatômicas (NSO) entre os betumes gerados durante a hidropirólise e os betumes originais das amostras de folhelho betuminoso em estudo, mostraram que os betumes gerados durante a hidropirólise com baixos tempos (0-6:30 horas) estavam menos enriquecidos na fração saturada, aproximando-se da composição química do betume original com o aumento do tempo dos experimentos (9-72 horas). Já para as amostras de carvão foram observadas variações na concentração da fração aromática com o aumento do tempo.

A composição química dos óleos expulsos, para todas as amostras, mostrou-se mais enriquecida na fração saturada, enquanto que os betumes retidos na rocha estavam mais enriquecidos na fração mais pesada (NSO). Estas diferenças são atribuídas ao processo de expulsão do óleo da rocha ou migração primária, causada pela retenção preferencial da matriz mineral da rocha, das moléculas mais pesadas.

O aumento do nível de maturação da matéria orgânica contida nos diferentes tipos de amostras em estudo, com o aumento do tempo nos experimentos, foi demonstrado pela tendência observada para os principais parâmetros geoquímicos e petrográficos usados como indicadores de nível de evolução térmica da matéria orgânica, assim como pelas variações nos perfis cromatográficos da fração saturada, determinados para cada tipo de amostra. Algumas razões de biomarcadores tais como: Pr/n-C₁₇, Ph/n-C₁₈, homohopano C₃₂ 22S/22SS+22R, esterano C₂₉ 20S/20S+20R e $\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$, sugeriram que os produtos

(betume e óleo) dos experimentos realizados por 0 horas, são mais imaturos que o betume extraído das amostras originais. Estes resultados são atribuídos na literatura às variações na composição química dos produtos da hidropirólise (betume e óleo)

Diferenças significativas foram observadas na abundância relativa dos esteranos C_{27} e C_{29} , entre os produtos dos experimentos (betumes e óleos) e os betumes extraídos das amostras originais para as amostras em estudo. Para o folhelho betuminoso da Formação Irati, foi observada uma inversão das abundâncias relativas dos esteranos C_{27} e C_{29} , quando comparada com a amostra original, observada nos experimentos realizados em tempos entre 0 e 18 horas, chegando a mostrar uma abundância relativa destes esteranos semelhante à da amostra original nos experimentos realizados a tempos maiores do que 18 horas. A abundância relativa destes esteranos nas amostras do folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano, mostrou um processo de craqueamento do esterano de maior massa molecular (C_{29}), que aumentou, de forma relativa, a abundância do esterano C_{27} . Este mecanismo de craqueamento também foi observado nas amostras de carvão da mesma bacia.

ABSTRACT

Hydrous pyrolysis experiments were carried out on oil shale samples from the Paraná Basin, Brazil and on oil shale and coal samples from the Puertollano Basin, Spain. The objectives were to study the hydrocarbon generation potential of these rocks, by determining geochemical and petrographical changes in the organic matter with increasing experiment time using for all experiments the same maximum temperature (350 °C).

It was shown that by increasing experiment time the rate of transformation from kerogen into hydrocarbons increased, indicated by increase in hydrocarbon yields (bitumen generated in the source rock and expelled oil), as well as indicated by changes in total organic carbon (TOC) content, hydrocarbon generation potential (S2 peak) and hydrogen index (HI) from Rock Eval analysis and the ratio of transformation of the organic matter (TR) based on Rock Eval parameter.

Comparing the saturated and heterocomponents in original oil shale samples and residues from hydrous pyrolysis experiments it was shown that the bitumen of experiments lasting 0 to 6.30 h were depleted in saturated hydrocarbons and showed similar concentrations to the original sample in bitumen derived from experiments using 9 to 72 hours experiment time. In the coal sample an increase in the aromatic fraction was observed with increasing experiment time.

The chemical composition of all expelled oils indicated enrichment in the saturated fraction, whereas the bitumen retained in the source rocks were characterized by enrichment of the heavier fraction (heterocomponents), an effect of the mineral matrix on primary migration (retaining preferentially molecules of larger size).

The increase of the maturity level of the organic matter with increasing experiment time was documented by the principal geochemical and petrographical maturity parameters, as well as by changes observed in the saturated hydrocarbon distribution in the gaschromatograms. Some biomarker ratios such as Pr/n-C₁₇, Ph/n-C₁₈, homohopane C₃₂ 22S/22SS+22R, sterane C₂₉ 20S/20S+20R and $\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$, suggest that the bitumen and oil from experiments carried out at 0 h are actually lower in maturity than the original sample. This contradictory result has been reported earlier in the literature and has been explained by compositional changes of the hydrocarbons generated during hydrous pyrolysis (bitumen and expelled oil).

Significant differences were observed in the relative abundance of C₂₇ and C₂₉ steranes in the bitumen and expelled oils when compared the the bitumen of the original sample. In the oil shale from the Irati Formation the relative occurrence C₂₇ and C₂₉ steranes in experiments 0 – 18 h showed an inverted trend, whereas in experiments of longer

duration the concentration of the C₂₇ and C₂₉ steranes were similar to the original sample. The concentration of C₂₇ and C₂₉ steranes in the oil shale from the Puertollano Basin indicated “cracking” of the C₂₉ sterane, which resulted to a relative enrichment of the C₂₇ sterane. A similar mechanism was observed in the coal sample from the Puertollano Basin.

Lista de Figuras

| | Página |
|--|--------|
| Figura 1: Esquema geral da evolução da matéria orgânica, desde o sedimento depositado até a zona de metamorfismo. CH: carboidratos, AA: amino ácidos, AF: ácidos fúlvicos, AH: ácidos húmicos, L: lipídios, HC: hidrocarbonetos, N,S,O: compostos N,S,O (não hidrocarbonetos) (Modificado de Tissot e Welte, 1984). | 5 |
| Figura 2: Variação nas quantidades de querogênio, betume e óleo expulso de alíquotas de amostras de <i>Woodford Shale (WD-5)</i> submetidas a diferentes temperaturas por 72 até 808 horas (Modificado de Lewan, 1983). | 6 |
| Figura 3: Variação nos índices de maturação térmica para várias condições de hidropirólise e sua correlação com os diferentes estágios de geração de petróleo (Modificado de Lewan, 1983). | 7 |
| Figura 4: Diagrama ternário que mostra a proporção das frações saturadas, aromáticas e polares dos óleos expulsos e betumes extraídos das amostras de <i>Woodford Shale (WD-5)</i> submetidas a hidropirólise às temperaturas mostradas na figura 2 a 72 horas de duração (Modificado de Lewan, 1993). | 8 |
| Figura 5: Diagrama de Pressão-Temperatura mostrando as fases líquida, vapor e fluido supercrítico da água (Modificado de Lewan, 1993). | 10 |
| Figura 6: Fragmentogramas do íon m/z 57 da fração saturada dos betumes obtidos a partir dos experimentos de hidropirólise (A, B, C) e anidropirólise (D, E, F) (Modificado de Lewan, 1997). | 20 |
| Figura 7: Espectro D-RMN dos querogênios isolados de rochas recuperadas de experimentos de hidropirólise realizados a 330 °C por 72 horas com H ₂ O e D ₂ O (Modificado de Lewan, 1997). | 23 |
| Figura 8: Esquema geral de reação para uma molécula de betume hipotética (a). Molécula no estado de transição (b), que pode reagir com moléculas de hidrogênio disponíveis para a formação da molécula de betume original (a). Em condições de craqueamento térmico, os radicais livres da molécula (b) formam os hidrocarbonetos de baixa massa molecular (c). Em condições de <i>cross-linking</i> se formam moléculas cíclicas e insolúveis (d) entre os radicais livres e as moléculas de carbono adjacentes (Modificado de Lewan, 1997). | 25 |

- Figura 9:** Variações dos valores do $\delta^{13}\text{C}$ do querogênio (a), betume (b) e óleo expulso (c) obtidos da hidropirólise das amostras de *Woodford Shale* em diferentes estágios da geração de petróleo (Modificado de Lewan, 1983). 28
- Figura 10:** Variações dos parâmetros geoquímicos Índice de Hidrogênio (IH) (a), $\delta^{13}\text{C}$ do betume (b), prótons aromáticos (c) e Tmax (d) obtidos da hidropirólise das amostras do Cretáceo (Modificado de Soldan e Cerqueira, 1986). 29
- Figura 11:** Cromatogramas da fração saturada, mostrando a composição dos produtos da hidropirólise obtidos dos experimentos realizados a quatro diferentes temperaturas por 72 horas (Extraído de Soldan e Cerqueira, 1986). 30
- Figura 12:** Cromatogramas da fração saturada das formações Irati (a), Santana (b) e Tremembé (c), para as amostras imaturas originais (extrato) e após os experimentos de hidropirólise (hidropirolisado) (Modificado de Soldan *et al.*, 1988). 32
- Figura 13:** Tendências das razões dos esteróides aromáticos (a), terpanos (b), isomerização do esterano regular C_{29} (c) e diasterano/esterano regulares (d) obtidos dos betumes extraídos das amostras originais (não aquecida) e após os experimentos (Modificado de Peters *et al.*, 1990). 34
- Figura 14:** Composição do óleo expulso e do betume obtidos do experimento de hidropirólise realizado a 300 °C por 72 horas (Modificado de Peters *et al.*, 1990). 35
- Figura 15:** Tendências encontradas para os principais parâmetros geoquímicos indicativos de evolução térmica da matéria orgânica, para ambas as bacias (Marginal e Paraná) com o aumento do tempo dos experimentos (Extraído de Franco *et al.*, 2003). Tempo dos experimentos ver tabela 15. 35
- Figura 16:** Diagrama ternário mostrando o comportamento das frações saturadas, aromáticas e NSO nos betumem e óleos expulsos, com o aumento do tempo da hidropirólise (Extraído de Franco *et al.*, 2003). Tempo dos experimentos ver tabela 15. 36
- Figura 17:** Cromatogramas da fração saturada obtida dos betumes e óleos expulsos nos estágios de baixo nível de maturação (A,B) e alto nível de maturação (C,D), para os experimentos de hidropirólise realizados nas amostras da Formação Irati (Modificado de Franco, 2002). 37
- Figura 18:** Comportamento dos biomarcadores indicadores de origem da matéria orgânica, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise para as amostras das bacias do Paraná e Marginal (Extraído de Franco *et al.*, 2003). Tempo dos experimentos ver tabela 15. 38

| | |
|--|----|
| Figura 19: Cromatogramas da fração saturada dos betumes originais extraídos das amostras de <i>Staunton Harold</i> (a), <i>Mountsorrel</i> (b) e <i>Windy Knoll</i> (c) (Modificado de Gou Xuemin <i>et al.</i> , 1987). | 40 |
| Figura 20: Cromatogramas da fração saturada obtidos da hidropirólise dos asfaltenos isolados das amostras de <i>Staunton Harold</i> (a), <i>Mountsorrel</i> (b) e <i>Windy Knoll</i> (c) (Modificado de Gou Xuemin <i>et al.</i> , 1987). | 41 |
| Figura 21: Relação da reflectância dos asfaltenos (%Ra) com: (a) reflectância da vitrinita (%Ro), (b) índice preferencial de carbono (IPC), (c) índice de metilfenatreno ($IMF=2-MF / 1-MF$) e (d) razão de metilfenantreno ($RMF= 1,5[2-MF + 3-MF] / [F +1-MF + 9-MF]$) (Modificado de Xianming <i>et al.</i> , 1998). | 44 |
| Figura 22: Localização da Bacia de Paraná e seção estratigráfica da Formação Irati na localidade de São Mateus do Sul, estado de Paraná (Modificado de Zalán <i>et al.</i> (1990). | 47 |
| Figura 23: Localização da Bacia de Puertollano e seção estratigráfica dos folhelhos betuminosos. Camadas de carvão em números romanos e camadas de folhelho betuminoso em letras (Modificado de Borrego <i>et al.</i> 1996). | 49 |
| Figura 24: Fluxograma da metodologia experimental aplicada na simulação do aumento do nível de maturação da matéria orgânica e na caracterização geoquímica dos produtos obtidos durante a mesma. | 50 |
| Figura 25: Reator <i>Parr</i> , modelo 4651 com capacidade de 500 mL (a); reator <i>Parr</i> no forno de cerâmica (b) e controlador de temperatura <i>Parr</i> , modelo 4842 (c). | 51 |
| Figura 26: Tendências dos rendimentos obtidos para os betumes extraídos (a) e os óleos expulsos (b) das rochas geradoras da Formação Irati após a hidropirólise, com o aumento dos tempos nos experimentos. | 59 |
| Figura 27: Tendências dos rendimentos obtidos para os betumes extraídos (a, b) e óleos expulsos (c, d) das amostras de folhelho betuminoso e do carvão da Bacia de Puertollano, Espanha, após a hidropirólise, com o aumento dos tempos nos experimentos. | 60 |
| Figura 28: Tendência do conteúdo de carbono orgânico total (COT), determinado nas amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati (a) e Bacia de Puertollano (b), com o aumento do tempo nos experimentos. | 62 |
| Figura 29: Tendência da razão de transformação da matéria orgânica (RT, formula ver tabela 23) (a), do potencial de geração de hidrocarbonetos (S2) (b) e do rendimento total (betume+óleo) (c) com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise em amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati. MO= matéria orgânica, HC= hidrocarbonetos. | 63 |

- Figura 30:** Tendência da razão de transformação da matéria orgânica (RT, formula ver tabela 23) (a), do potencial de geração de hidrocarbonetos (S2) (b) e do rendimento total (betume+óleo) (c) com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise em amostras de folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano. MO= matéria orgânica, HC= hidrocarbonetos. 65
- Figura 31:** Diagramas de Van Krevelen (modificado de Peters, 1986) mostrando a tendência à diminuição do índice de hidrogênio (IH) com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise nas amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati (a) e da Bacia de Puertollano (b). 66
- Figura 32:** Tendência à diminuição do índice de hidrogênio (IH) com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise obtida para as amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati e da Bacia de Puertollano. 66
- Figura 33:** Tendência dos parâmetros T_{máx} (a) e reflectância da vitrinita (R_o) (b) com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise, obtida para as amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati e, folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano. 67
- Figura 34:** Diagramas ternários mostrando a tendência da composição química dos betumes e óleos expulsos, para os folhelhos betuminoso da Formação Irati (médias) e da Bacia de Puertollano, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise. NSO= compostos heteroatômicos. 70
- Figura 35:** Diagrama ternário mostrando a tendência da composição química dos betumes e óleos expulsos, para a amostra de carvão da Bacia de Puertollano, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise. NSO= compostos heteroatômicos. 71
- Figura 36:** Cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos da amostra original e das amostras após os experimentos de hidropirólise de 0, 9 e 72 horas, realizados no folhelho betuminoso da Formação Irati. Padrão interno (PI) n-C₂₀ deuterado. 74
- Figura 37:** Cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos das amostras após os experimentos de hidropirólise de 0, 9 e 72 horas, realizados no folhelho betuminoso da Formação Irati (1^{ra} réplica). Padrão interno (PI) n-C₂₀ deuterado. 75
- Figura 38:** Cromatogramas da fração saturada do betume extraído da amostra original e dos betumes extraídos das amostras após os experimentos de hidropirólise de 0, 9 e 72 horas, realizados no folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano. Padrão interno (PI) n-C₂₀ deuterado. 77
- Figura 39:** Cromatogramas da fração saturada do betume extraído da amostra original e dos betumes extraídos das amostras após os experimentos de hidropirólise de 0, 9 e 72 horas, realizados no carvão da Bacia de Puertollano. Padrão interno (PI) n-C₂₀ deuterado. 78

- Figura 40:** Comparação dos cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos e dos óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise de 0 horas (a) e 72 horas (b) nas amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati. Padrão interno (PI) n-C₂₀ deuterado. 80
- Figura 41:** Comparação dos cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos e dos óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise de 0 horas (a) e 72 horas (b) (1^{ra} réplica) nas amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati. Padrão interno (PI) n-C₂₀ deuterado. 81
- Figura 42:** Comparação dos cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos e dos óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise de 0 horas (a) e 72 horas (b) nas amostras de folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano. Padrão interno (PI) n-C₂₀ deuterado. 83
- Figura 43:** Comparação dos cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos e dos óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise de 9 horas (a) e 72 horas (b) na amostra de carvão da Bacia de Puertollano. Padrão interno (PI) n-C₂₀ deuterado. 84
- Figura 44:** Tendência do índice preferencial de carbono (IPC) com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati (a) e nas amostras de folhelho betuminoso (b) e carvão (c) da Bacia de Puertollano. 86
- Figura 45:** Tendência das razões Pr/n-C₁₇ e Ph/n-C₁₈ com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati (a) e nas amostras de folhelho betuminoso (b) e carvão da Bacia de Puertollano (c). 87
- Figura 46:** Tendência da razão Pr/Ph com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati (a) e nas amostras de folhelho betuminoso (b) e carvão (c) da Bacia de Puertollano. 89
- Figura 47:** Equilíbrio entre os epímeros biológicos (22R) e geológicos (22S) dos homohopanos C₃₁ até C₃₅ (modificado de Peters e Moldowan, 1993). 89
- Figura 48:** Tendência da razão 22S/22S+22R, calculada para o homohopano C₃₂, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati (a) e nas amostras de folhelho betuminoso (a) e carvão (b) da Bacia de Puertollano. 90
- Figura 49:** Fragmentograma dos terpanos (m/z 191) dos óleos expulsos durante os experimentos de 18, 36 e 72 horas na amostra de carvão da Bacia de Puertollano. 91
- Figura 50:** Fragmentograma dos terpanos (m/z 191) dos betumes extraídos das amostras de carvão da Bacia de Puertollano após os experimentos de 18, 36 e 72 horas. 92

| | |
|---|-----|
| Figura 51: Estruturas do C_{27} 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) e do C_{27} 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts) (modificado do Peters e Moldowan, 1993). | 93 |
| Figura 52: Tendência da razão Ts/Ts+Tm com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados nas amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati e da Bacia de Puertollano. | 94 |
| Figura 53: Tendência das razões C_{29} e C_{30} Moretano/Hopano com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati e nas amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano. | 95 |
| Figura 54: Tendência da razão hopano C_{30} /hopano C_{29} com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati (a) e nas amostras de folhelho betuminoso (b) e carvão (c) da Bacia de Puertollano. | 96 |
| Figura 55: Tendência da razão terpano tricíclico/pentacíclico com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati (a) e nas amostras de folhelho betuminoso (b) e carvão (c) da Bacia de Puertollano. | 97 |
| Figura 56: Estrutura do esteranos C_{29} mostrando as configurações R e S na posição 20 e as configurações $\alpha\alpha\alpha$ e $\alpha\beta\beta$ dos hidrogênios nas posições 5, 14 e 17. | 98 |
| Figura 57: Tendência das razões 20S/20S+20R e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados nas amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati (a), e folhelho betuminoso (b) e carvão (c) da Bacia de Puertollano. | 99 |
| Figura 58: Diagramas ternários esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} mostrando a tendência da concentração destes compostos com aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados nas amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano (modificado de Waples e Machihara, 1991). | 101 |
| Figura 59: Fragmentogramas m/z 217 das amostras de betume e óleo gerados e expulsos durante os experimentos de hidropirólise de 36 e 72 horas nas amostras de folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano. | 102 |
| Figura 60: Fragmentogramas m/z 217 das amostras de betume e óleo gerados e expulsos durante os experimentos de hidropirólise de 36 e 72 horas nas amostras de carvão da Bacia de Puertollano. | 103 |
| Figura 61: Diagramas ternários esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} mostrando a tendência da concentração média destes compostos, no betume e no óleo expulso, com aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados nas amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati (modificado de Waples e Machihara, 1991). | 104 |

- Figura 62:** Fragmentogramas m/z 217 dos betumes extraídos das amostras original e após os experimentos de hidropirólise de 0, 9 72 horas, no folhelho betuminoso da Formação Irati. **106**
- Figura 63:** Fragmentogramas m/z 217 dos óleos expulsos após os experimentos de hidropirólise de 0, 9 72 horas, no folhelho betuminoso da Formação Irati. **107**
- Figura 64:** Fragmentogramas m/z 217 das amostras de betume e óleo gerados e expulsos durante os experimentos de hidropirólise de 0 e 72 horas na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati (1ra réplica). **108**

Lista de Tabelas

| | Página |
|---|--------|
| Tabela 1: Porcentagem em peso dos óleos expulsos e gases gerados da hidropirólise de frações de diferentes granulometria de uma rocha geradora (MR-83) da Formação Monterey (Modificado de Lewan, 1993). | 11 |
| Tabela 2: Condições experimentais e rendimento dos produtos expulsos (óleo expulso e gás) dos experimentos de hidropirólise com diferentes químicas da água (Modificado de Lewan, 1997). | 12 |
| Tabela 3: Quantidade e composição dos óleos expulsos de 300 g de amostras de Monterey <i>Shale</i> (MR-216) aquecidos com 365 g de água deionizada por 72 horas a 330 °C em reatores de um litro com diferentes composições das paredes (Modificado de Lewan, 1993). | 13 |
| Tabela 4: Quantidade e composição dos gases gerados de 300 g de amostras de Monterey <i>Shale</i> (MR-216) aquecidos com 365 g de água deionizada por 72 horas a 330 °C em reatores de um litro com diferentes composições das paredes (Modificado de Lewan, 1993). | 13 |
| Tabela 5: Comparação das condições experimentais e dos rendimentos dos produtos de hidropirólise, anidropirólise e pirólise com vapor de água em amostras imaturas de <i>Woodford shale</i> (WD-26) (Modificado de Lewan, 1993). | 15 |
| Tabela 6: Valores do conteúdo de carbono orgânico total (COT) e dos parâmetros geoquímicos determinados a partir da pirólise <i>Rock-Eval</i> , obtidos dos experimentos de hidro e anidropirólise (Modificado de Lewan, 1997). | 18 |
| Tabela 7: Análises dos querogênios isolados das rochas após os experimentos de hidro e anidropirólise (Modificado de Lewan, 1997). | 18 |
| Tabela 8: Relações moleculares (Cromatografia a gás acoplada a Espectrometria de massas, CG-EM) dos betumes obtidos dos experimentos de hidro e anidropirólise (Modificado de Lewan, 1997). | 19 |
| Tabela 9: Concentração (mmol/400 g de rocha) dos gases coletados do <i>headspace</i> do reator depois dos experimentos de hidro e anidropirólise (Modificado de Lewan, 1997). | 21 |

| | |
|--|-----------|
| Tabela 10: Millimol de gás (g) e espécies de gás dissolvido (aq), gerados a partir de 400 g de amostra de <i>Woodford Shale</i> (WD-26) (Modificado de Lewan, 1997). | 22 |
| Tabela 11: Variabilidade dos valores do $\delta^{13}\text{C}$ das fases orgânicas e seus componentes obtidos da hidropirólise das amostras de <i>Woodford Shale</i> em diferentes estágios da geração de petróleo (Modificado de Lewan, 1983). | 28 |
| Tabela 12: Valores do conteúdo de carbono orgânico total (COT), reflectância da vitrinite (%Ro) e dos parâmetros geoquímicos obtidos por pirólise <i>Rock-Eval</i> , nas amostras antes e depois dos experimentos de hidropirólise (Modificado de Soldan <i>et al.</i> , 1988). | 31 |
| Tabela 13: Razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ dos extratos imaturos e dos hidropirolisados (‰) (Modificado de Soldan <i>et al.</i> , 1988). | 32 |
| Tabela 14: Relação hopanos tricíclicos / hopanos, diasteranos / dianteranos regulares e quantidades (mg Kg^{-1}) de esteróides monoaromáticos (MA) e triaromáticos (TA) obtidos para o betume da amostra original e para os betumes e óleos após os experimentos de hidropirólise (Modificado de Peters <i>et al.</i> , 1990). | 33 |
| Tabela 15: Valores obtidos da relação pristano/fitano, para os betumes extraídos das rochas e dos óleos expulsos nos experimentos da hidropirólise com o aumento do tempo dos experimentos (Modificado de Franco <i>et al.</i> , 2003). | 37 |
| Tabela 16: Parâmetros geoquímicos (%Ro, S2 (mg/g de linhito), H/C) medidos nas rochas residuais e rendimentos (mg/g de linhito) das frações saturadas, aromáticas e NSO dos óleos produzidos através dos experimentos de hidropirólise em amostras de lignito (Modificado de Behar <i>et al.</i> , 2003). | 39 |
| Tabela 17: Valores dos biomarcadores das análises por <i>GC-MS</i> das frações de betume das amostras de <i>Staunton Harold</i> e <i>Mountsorrel</i> (Modificado de Gou Xuemin <i>et al.</i> , 1987). | 42 |
| Tabela 18: Refletância dos asfaltenos (%Ra) e intensidade da fluorescência (I_{546}) dos extratos de diferentes macerais aquecidos a diferentes temperaturas (Modificado de Xianming <i>et al.</i> , 1998). | 43 |
| Tabela 19: Relação entre a refletância dos asfaltenos (%Ra), para diferentes tipos de querogênios, e o nível de maturação da rocha geradora (Modificado de Xianming <i>et al.</i> , 1998). | 44 |
| Tabela 20: Parâmetros de maturação de alguns óleos e a refletância de seus asfaltenos (Modificado de Xianming <i>et al.</i> , 1998). | 45 |
| Tabela 21: Parâmetros petrográficos e geoquímicos determinados nas amostras de folhelho betuminoso e carvão antes dos experimentos de hidropirólise. | 46 |

- Tabela 22:** Condições experimentais das simulações do aumento da maturação da matéria orgânica contida na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati e nas amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano. 51
- Tabela 23:** Valores dos rendimentos dos produtos da hidropirólise (betume + óleo expulso), carbono orgânico total (COT) e reflectância da vitrinite (Ro) obtidos nos diferentes tempos dos experimentos de hidropirólise e na amostra original da Formação Irati. Os experimentos foram realizados a 355 °C, 1000 psi variando o tempo de reação entre 0 e 72 horas. Cada experimento foi realizado por triplicado. 57
- Tabela 24:** Composição química, em função da concentração das frações saturadas, aromáticas, e heterocomponentes (NSO), do betume original, betumes extraídos e dos óleos expulsos das amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati, após os experimentos de hidropirólise. 69

INTRODUÇÃO

A sistemática seguida para exploração de petróleo, é baseada principalmente na identificação e determinação do potencial gerador de rochas geradoras de petróleo no tempo e no espaço, assim como na correlação deste potencial gerador com a evolução geológica da bacia e na definição das vias de migração do óleo desde a rocha geradora até o reservatório, migração secundária.

Desde os processos de migração primária e secundária do óleo até sua estadia nos reservatórios, os óleos gerados e expulsos sofrem importantes alterações na sua composição causadas por diversos processos secundários, tais como; lavagem por águas, biodegradação e maturação secundária no reservatório, entre outros. Estes processos dificultam o conhecimento das características originais dos óleos no momento da expulsão.

Para determinar as características originais dos óleos gerados no momento da expulsão e, principalmente, as características atribuídas ao nível de maturação da rocha geradora no momento da expulsão, foram realizados estudos (Eglington e Douglas 1988; Lewan *et al.*, 1979) que visavam conhecer e compreender melhor os processos de geração e expulsão do petróleo. Os estudos de Eglington e Douglas 1988.; Lewan *et al.*, 1979 foram baseados na simulação em laboratório destes 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 técnica conhecida e amplamente empregada para simular os procesos geológicos de geração e expulsão de óleo e gás a partir de uma rocha geradora imatura é conhecida como hidropirólise e surge, devido à impossibilidade, de até o presente, se obter de forma natural o óleo expulso por uma mesma rocha geradora em diferentes níveis de maturação. 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 como na variação da composição do mesmo.

Autores como Hoering, (1984) e Winters *et al.* (1981) 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, verificando-se que a composição dos extratos das rochas geradoras difere

consideravelmente da composição dos óleos encontrados nos reservatórios. Tais mudanças na composição são freqüentemente 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 a diferentes níveis de maturação (Abbott, *et al.* 1990; Peters, *et al.*, 1990). Ditas razões 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.

Devido ao grande aporte que a caracterização dos produtos da hidropirólise está oferecendo à área de exploração de petróleo além dos trabalhos mencionados anteriormente, também estão sendo alvo de interesse experimentos realizados em amostras de asfaltenos. O estudo desta fração como um possível parâmetro de evolução térmica da matéria orgânica contida em rochas geradoras está proporcionando à exploração de petróleo uma ferramenta muito útil no momento de caracterizar e correlacionar rochas geradoras e óleos encontrados em reservatórios, principalmente quando há um processo de biodegradação intenso.

Desde a década de oitenta estão sendo realizadas pesquisas (Bandurski, 1982; Ekweozor, 1984; Philp e Gilbert, 1985; Lehne e Dieckmann, 2004; Behar *et al.*, 1984; Christy *et al.*, 1989; Shirokoff *et al.*, 1997; Nali *et al.*, 2000; Dieckmann *et al.*, 2002; Escobar *et al.*, 2004 a, b) com enfoque na informação que os asfaltenos possam fornecer para a exploração do petróleo, no uso dos mesmos como uma ferramenta que permita estabelecer o grau de maturação, bem como nas correlações entre óleos e com as rochas geradoras.

Baseado na importância e no interesse cada vez maior pelos resultados que os produtos (rocha, betume, óleo e gás) da hidropirólise oferecem para a compreensão do sistema petrolífero, os principais objetivos deste trabalho foram:

(1) simular a geração e expulsão de óleo a partir de amostras de rochas geradoras de petróleo imaturas contendo diferentes tipos de matéria orgânica (querôgenio tipo I, II, e III) através da técnica de hidropirólise e,

(2) caracterizar através de técnicas microscópicas e analíticas os produtos (rocha hidropirolisada, betume e óleo expulso) obtidos a partir desta simulação.

Para atingir estes objetivos, estabeleceram-se os seguintes objetivos específicos:

- i. Promover o aumento do nível de maturação contida em amostras de folhelho betuminoso da Bacia de Paraná (Formação Irati), Brasil e em amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano, Espanha, através do aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise.
- ii. Determinar, através da caracterização das amostras de rocha hidropirólisadas, as mudanças dos parâmetros de maturação de Reflectância da Vitrinita (R_o), Índice de Hidrogênio (IH) e Temperatura de Máxima Geração de Hidrocarbonetos (T_{max}), com o aumento do tempo nos experimentos.
- iii. Determinar, através da caracterização das amostras de rocha hidropirólisadas, as mudanças dos parâmetros geoquímicos Carbono Orgânico Total (COT), Pontencial Gerador de Hidrocarbonetos (S2) e Razão de Transformação da Matéria Orgânica em Hidrocarbonetos (RT), com o aumento do tempo nos experimentos.
- iv. Determinar e comparar as variações na composição química (hidrocarbonetos saturados e aromáticos e, heterocompostos ou NSO) entre os betumes extraídos das rochas hidropirólisadas e os óleos expulsos, com o aumento do tempo nos experimentos.
- v. Determinar e comparar as mudanças das razões de biomarcadores usadas rotineiramente na caracterização de betumes e óleos com o aumento do tempo nos experimentos.

Espera-se que os resultados dos produtos dos experimentos de hidropirólise deste trabalho, possam servir de base para estabelecer novos estudos que aportem mais dados na caracterização da estrutura dos asfaltenos assim como, em sua utilidade como parâmetros de maturação.

CAPÍTULO I

A hidropirólise como uma ferramenta na simulação da geração e expulsão de óleo e gás

1.1 Definição de hidropirólise

A hidropirólise pode ser definida como um experimento hidrotérmico no qual amostras são aquecidas em contato com a água em condições específicas de massa de amostra, massa de água adicionada, volume do reator e temperatura de reação que garantam a fase líquida da água durante o aquecimento (Lewan, 1993).

Esta técnica hidrotérmica permite a simulação em laboratório dos processos geológicos de geração e expulsão de óleo e gás a partir da matéria orgânica dispersa em amostras de rochas geradoras, querogênio concentrado, carvões e asfaltenos (Soldan e Cerqueira, 1986; Eglinton e Douglas, 1988; Lehne e Dieckmann, 2004; Monthieux *et al.*, 1985), possibilitando uma maior compreensão dos fatores que afetam estes processos geológicos através de produtos obtidos na escala não geológica.

Desde o final dos anos setenta (Lewan *et al.*, 1979; Mackenzie *et al.*, 1981; Winters *et al.*, 1981; Beach *et al.*, 1989) a área de pesquisa em exploração de petróleo vem ampliando cada vez mais seu interesse no estudo dos produtos da hidropirólise, empregando principalmente amostras de rochas geradoras de petróleo imaturas, devido à semelhança de seus produtos com os produtos obtidos a partir dos processos naturais e à valiosa informação que estes proporcionam.

1.2 A geração de óleo através da técnica de hidropirólise

Para diversos autores (Hunt, 1995; Barker, 1996; Tissot e Welte, 1984) a formação de petróleo pode ser resumida como a transformação da matéria orgânica insolúvel contida em rochas geradoras em óleo e gás em função do tipo de matéria orgânica, do gradiente geotérmico e da história de soterramento da rocha geradora.

Com o aumento da temperatura que acompanha o incremento da profundidade de soterramento durante o processo de diagênese, a matéria orgânica contida nos sedimentos começa a sofrer alterações devido a sua instabilidade nas novas condições de temperatura, passando a ser denominada de querogênio. Estas alterações têm início quando a temperatura aumenta o suficiente para quebrar as ligações heteroatômicas (N,S,O) dos compostos orgânicos que formam o querogênio, dando início à formação do betume e de pequenas quantidades de óleo (Fig. 1).

No processo de catagênese, o aumento contínuo da temperatura faz com que mais ligações sejam quebradas tanto no querogênio como no betume, formando maiores quantidades de óleo, etapa denominada de geração de óleo. Se o soterramento e a temperatura continuarem aumentando, as ligações de carbono começam a ser cada vez mais quebradas formando hidrocarbonetos cada vez mais leves, entrando-se num estágio de formação de condensados e gás úmido, originados pelo craqueamento térmico. Já, durante o processo de metagênese, o aumento da temperatura promove uma reorganização estrutural no querogênio, desenvolvendo um alto grau de ordenamento no mesmo e produzindo principalmente grandes quantidades de gás seco (Fig. 1).

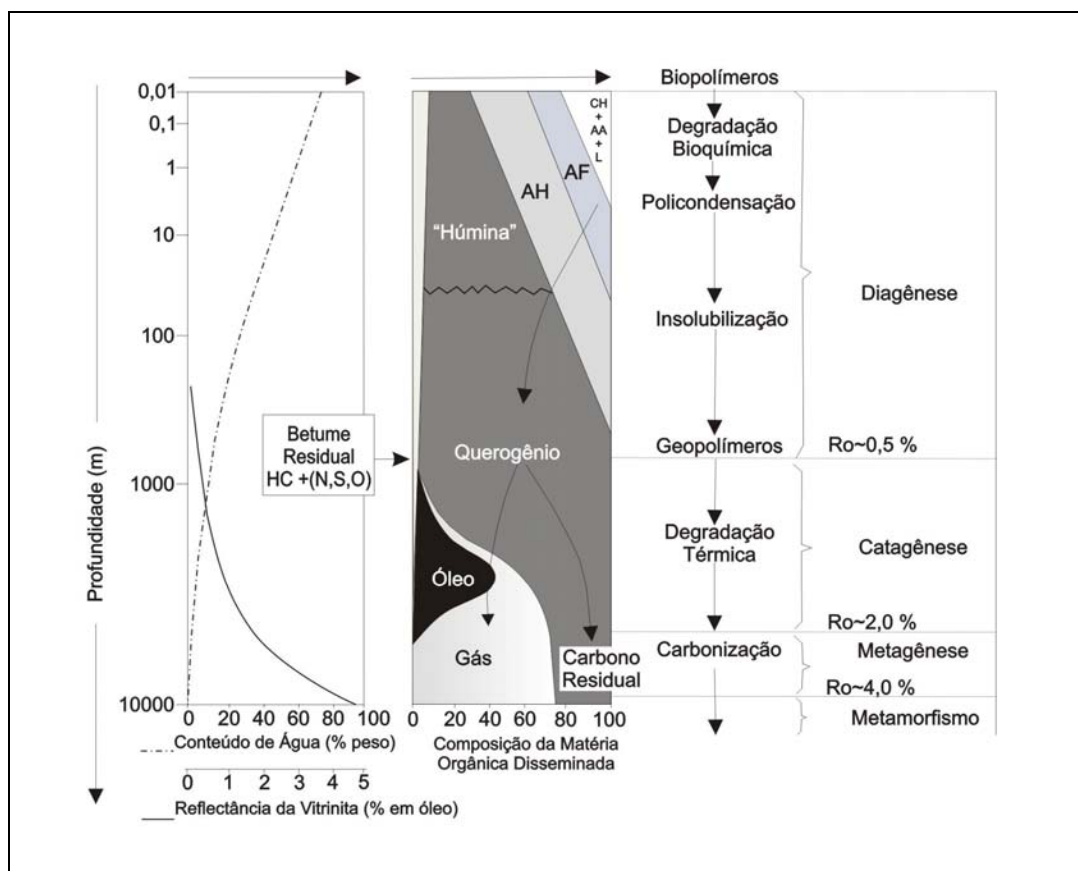


Figura 1: Esquema geral da evolução da matéria orgânica, desde o sedimento depositado até a zona de metamorfismo. CH: carboidratos, AA: amino ácidos, AF: ácidos fúlvicos, AH: ácidos húmicos, L: lipídios, HC: hidrocarbonetos, N,S,O: compostos N,S,O (não hidrocarbonetos) (Modificado de Tissot e Welte, 1984).

A partir dos processos geológicos descritos anteriormente, de maneira sucinta, pode-se afirmar que, na formação de petróleo, o principal fator que contribui na transformação da matéria orgânica contida nas rochas geradoras em óleo e gás é a temperatura. Na natureza, a temperatura requerida para esta transformação depende da taxa de soterramento e do gradiente geotérmico. Já nas simulações de geração e expulsão de óleo e gás em laboratório, o gradiente geotérmico pode ser substituído por altas

temperaturas nos experimentos de hidropirólise, permitindo com isto estudar as características dos petróleos obtidos nos diferentes níveis de maturação (imaturo, maturo, senil) das rochas geradoras.

Num estudo realizado por Lewan (1983) usando amostras de *Woodford Shale* (querogênio tipo II) aquecidas a diferentes temperaturas, empregando a técnica de hidropirólise, o autor identificou experimentalmente quatro etapas na formação de petróleo: (1) geração pré-óleo, (2) geração de óleo incipiente, (3) geração primária de óleo e (4) geração pós-óleo, (Fig. 2), sendo cada uma destas etapas característica de um determinado nível de evolução térmica da matéria orgânica contida nas rochas geradoras (Fig. 3).

Em seu estudo, Lewan (1983) manteve constante o tempo dos experimentos e aumentou a temperatura com o objetivo de observar como a quantidade dos produtos obtidos (querogênio, betume e óleo) varia com o aumento da mesma. Encontrou, como observado na figura 2, que nos experimentos de baixas temperaturas (300-330 °C) houve uma mudança significativa nas quantidades de querogênio e betume gerado, evidenciado pela diminuição na quantidade de querogênio e o aumento do betume. A temperaturas superiores a 330 °C as quantidades de querogênio mantiveram-se constantes enquanto as quantidades de betume diminuíram e a geração de óleo começou a aumentar, obtendo um pico de máxima geração entre 350 e 355 °C.

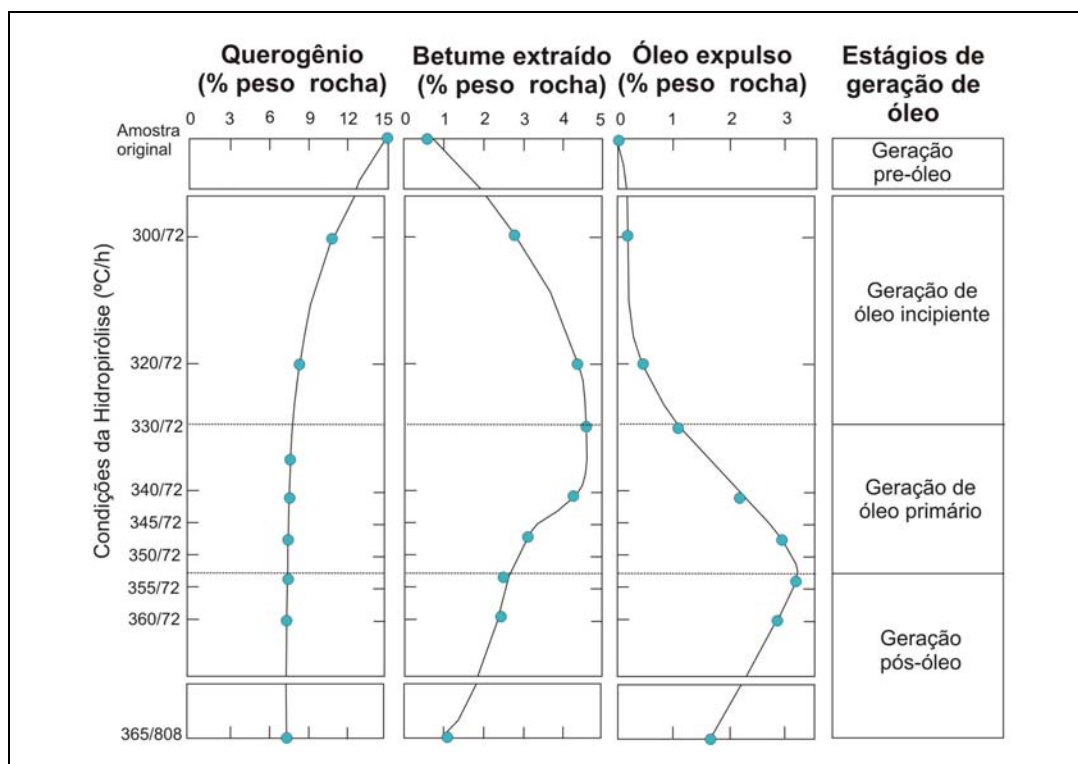


Figura 2: Variação das quantidades de querogênio, betume e óleo expulso de alíquotas de amostras de *Woodford Shale* (WD-5) submetidas a diferentes temperaturas por 72 até 808 horas (Modificado de Lewan, 1983).

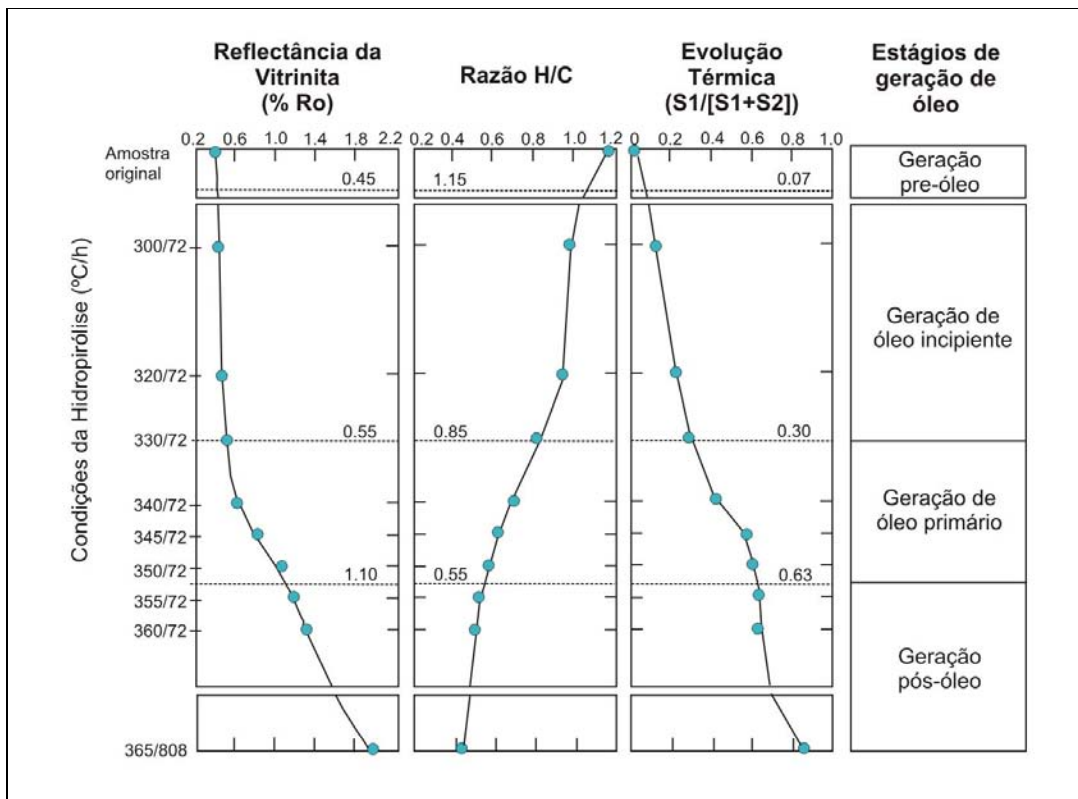


Figura 3: Variação dos índices de maturação térmica para várias condições de hidropirólise e sua correlação com os diferentes estágios de geração de petróleo (Modificado de Lewan, 1983).

As tendências no rendimento do querogênio, betume extraído e óleo expulso, observados na figura 2, evidenciaram que podem ser descritas duas reações importantes na formação de petróleo: (1) a decomposição térmica do querogênio em betume e (2) a decomposição térmica do betume em óleo, os quais podem ser distinguidos, como usualmente é realizado nos sistemas naturais, por suas diferenças físicas (o betume é um alcatrão viscoso e o óleo é um líquido sobrenadante) e químicas (o betume é mais enriquecido em compostos orgânicos pesados e o óleo expulso em compostos de baixo peso molecular).

Por outro lado, a partir destas tendências, Lewan (1983) estabeleceu que a formação de petróleo começa num estágio de baixa evolução térmica, rocha geradora imatura, no qual a matéria orgânica encontra-se como um sólido insolúvel disperso dentro da matriz da rocha, denominado como geração pré-óleo. À medida que a evolução térmica aumenta o suficiente para iniciar a decomposição do querogênio e formar a matéria orgânica solúvel ou betume, inicia-se o estágio de geração de óleo incipiente. Neste estágio começa uma disseminação do betume gerado ao longo da matriz da rocha. Com um aumento contínuo da temperatura, inicia-se a decomposição parcial do betume em óleo líquido, o qual é enriquecido em hidrocarbonetos saturados (Fig. 4). Este processo de decomposição do betume em óleo promove um aumento do volume do óleo dentro da rocha até chegar no

limite de saturação da mesma, resultando na expulsão do óleo. Todo este processo representa o estágio de geração primária de óleo.

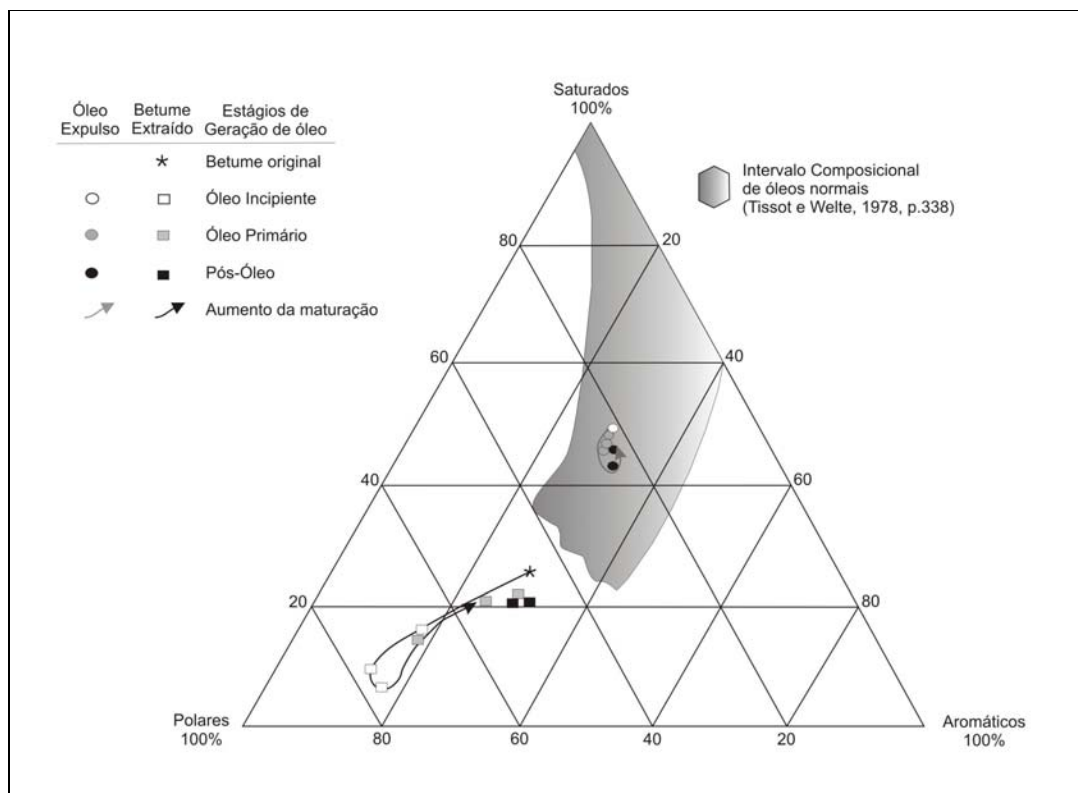


Figura 4: Diagrama ternário mostrando a proporção das frações saturadas, aromáticas e polares dos óleos expulsos e betumes extraídos das amostras de *Woodford Shale (WD-5)* submetidas a hidropirólise às temperaturas mostradas na figura 2 a 72 horas de duração (Modificado de Lewan, 1993).

O último estágio na formação do petróleo, denominado como geração pós-óleo, ocorre com o residual do óleo não expulso, o qual sofre uma série de reações de craqueamento térmico que resultam na formação de gás e pirobotume.

As mudanças nas características da matéria orgânica nos diferentes estágios de formação de petróleo encontradas experimentalmente por Lewan, (1983) são semelhantes às características reportadas na literatura por Hunt (1995) e Tissot e Welte (1984), para a evolução da matéria orgânica durante os processos geológicos de diagênese, catagênese e metagênese associados à geração de óleo e gás (Fig. 1), demonstrando que os processos que ocorrem durante a hidropirólise são semelhantes aos naturais.

Os resultados de Lewan (1983) comprovaram que a técnica de hidropirólise é uma ferramenta que pode ser usada para melhor conhecer e compreender os processos naturais de geração e expulsão de óleo. Porém, para poder alcançar os mesmos, é necessário compreender como funciona a técnica e quais as variáveis que podem afetar os produtos obtidos (betume, óleo e gás) durante os experimentos.

Para compreender como funciona esta técnica de simulação, nas seções seguintes deste capítulo serão apresentados os fundamentos nos quais a técnica é baseada, assim como as variáveis que devem ser consideradas no momento da execução dos experimentos, de modo a poder obter produtos comparáveis aos que ocorrem naturalmente.

1.3 Fundamentos da técnica de hidropirólise

Os experimentos hidrotérmicos são processos nos quais amostras são aquecidas na presença de água, independentemente da mesma se encontrar em fase líquida, vapor ou fluído supercrítico. No entanto, como discutido na seção 1.1, a hidropirólise é um experimento hidrotérmico no qual é preciso que, durante o aquecimento da amostra, a água se encontre na fase líquida.

A necessidade da fase líquida da água durante os experimentos de hidropirólise deve-se a ausência das fases de vapor e supercrítica nos processos diagenéticos que envolvem a geração de óleo, além destas 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). Por outro lado, a fase supercrítica está limitada a condições de metamorfismo e tem reatividades com os componentes orgânicos e inorgânicos das rochas significativamente superiores às da água líquida (Deshpande *et al.*, 1984; Houser *et al.*, 1986).

A figura 5 mostra que é possível se obter água na fase líquida em condições de pressão e temperatura superiores as condições de ebulição (100 °C e pressão atmosférica). Baseado nesta premissa, é possível manter a água líquida durante a realização de experimentos de hidropirólise a altas temperaturas (350 °C), embora uma limitante da temperatura máxima que pode ser usada nos experimentos encontra-se na aproximação à região do estado supercrítico da água, aproximadamente 374 °C. Nesta figura também pode ser observado que a temperatura supercrítica da água pode ser elevada com a adição de cloreto de sódio (NaCl), permitindo trabalhar a temperaturas superiores aos 600 °C. A desvantagem da adição de NaCl à água nos experimentos é principalmente a corrosão que o sal produz nas paredes do reator.

Outro fator que influencia a temperatura supercrítica da água é a concentração de CO₂ dissolvida na mesma, o qual, dependendo da concentração, provoca uma diminuição da temperatura supercrítica, como mostrado na figura 5. Nos experimentos de hidropirólise este fator deve ser considerado, já que durante a simulação um dos produtos inclui a formação de CO₂.

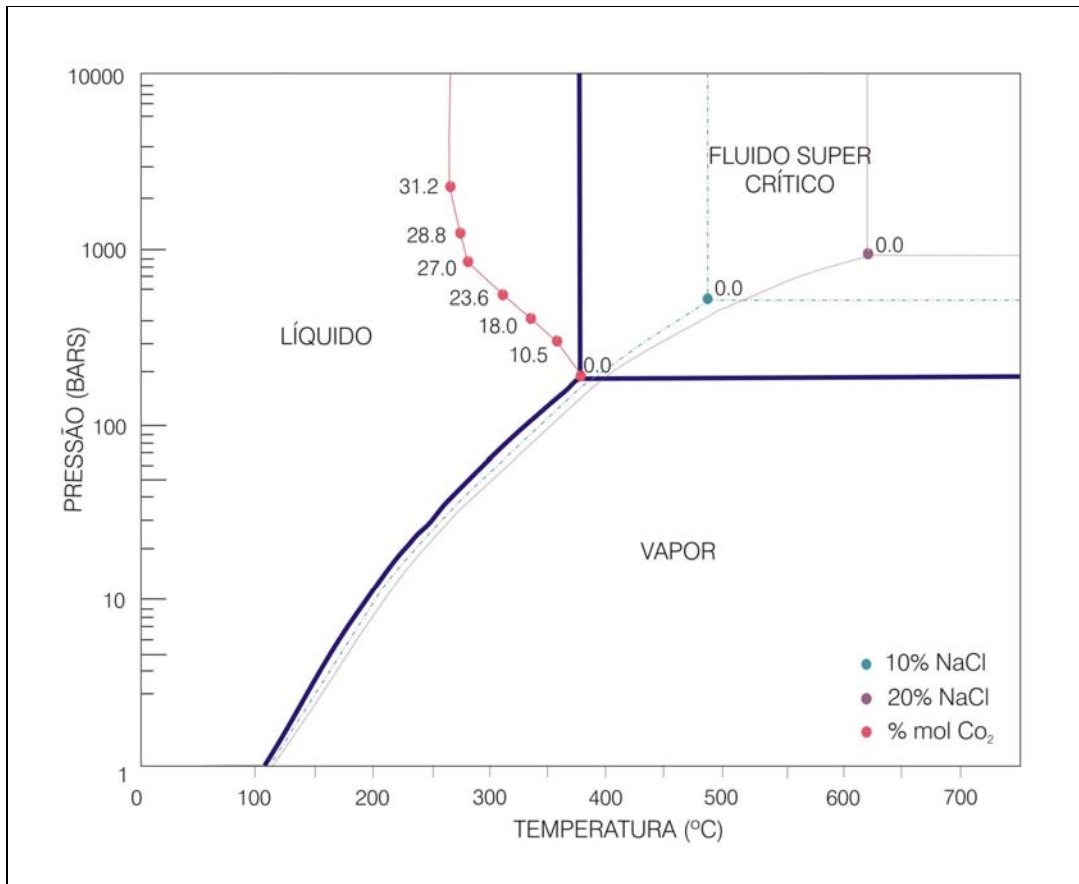


Figura 5: Diagrama de Pressão-Temperatura mostrando as fases líquida, vapor e fluido supercrítico da água (Modificado de Lewan, 1993).

O efeito da concentração de CO_2 produzido durante experimentos de hidropirólise em amostras de carvão foi estudado por Monthieux *et al.* (1985), reportando que durante os experimentos a água encontrava-se como um fluido supercrítico a temperaturas menores de 300 °C e não na fase líquida, como requerido pela técnica.

Considerando-se os fatores discutidos acima, é possível garantir a fase líquida da água durante a hidropirólise, permitindo-se desta forma simular de maneira efetiva a geração e expulsão de óleo e gás com uma composição similar aos óleos e gases produzidos e expulsos naturalmente. Por outro lado, a influência de outras variáveis, tais como a granulometria da amostra, a relação água/amostra usada nos experimentos e a composição das paredes do reator sobre o rendimento dos produtos da hidropirólise também foram estudados por Lewan (1993, 1997), suas influências são descritas a seguir.

1.3.1 Influência da granulometria da amostra e da relação água/amostra no rendimento dos produtos da hidropirólise

Para simular de maneira efetiva a formação natural do petróleo é preciso considerar o tipo de amostra a ser utilizada nos experimentos, sendo as amostras de rocha mais indicadas do que as amostras de querogênio isolado, uma vez que as amostras de rocha

além de gerar produtos semelhantes aos naturais também são mais representativas do sistema natural no qual, existe uma matriz mineral ao redor da matéria orgânica, a qual é eliminada quando o querogênio é isolado da rocha. Outra vantagem que apresenta o uso de amostras de rocha sobre amostras de querogênio é a possibilidade de poder estudar os mecanismos de expulsão e migração primária do óleo gerado.

Dois possíveis fatores que poderiam influenciar no rendimento dos produtos da hidropirólise são a granulometria da amostra de rocha (Lewan, 1993) e as quantidades de amostra e água usadas nos experimentos, relação água/amostra, (Lewan, 1997). Para estudar a influência da granulometria Lewan (1993) realizou experimentos de hidropirólise a 330 °C por 72 horas em amostras com granulometrias diferentes da Formação Monterey, concluindo que a granulometria não influenciava significativamente no rendimento dos óleos e gases gerados (Tab. 1). A partir de seus resultados, recomendou o uso da granulometria compreendida entre 0,5 – 2,0 cm, já que este intervalo é o mais usado para análises petrográficas e na caracterização geoquímica de rochas geradoras (Extração em *Soxhlet*, Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise *Rock-Eval*).

Tabela 1: Porcentagem em peso dos óleos expulsos e gases gerados da hidropirólise de frações de diferentes granulometria de uma rocha geradora (MR-83) da Formação Monterey (Modificado de Lewan, 1993).

| Granulometria (cm) | Óleo expulso (% peso de rocha) | Gás gerado (% peso de rocha) |
|---------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 0.5-2.0 | 2.61 | 2.53 |
| 1.0-1.5 | 2.47 | 2.56 |
| 0.1-0.5 | 2.50 | 2.56 |
| Média +/- dev. std. | 2.52 +/- 0.06 | 2.55 +/- 0.01 |

Os experimentos envolveram o aquecimento de 300 g de rocha com 365 g de água deionizada num reator *stainless steel-316* de 1 L a 330 °C por 72 h.

Para estudar a influência da relação água/amostra usada nos experimentos de hidropirólise sobre o rendimento total de óleo e gás gerados Lewan (1997) realizou experimentos a 330 °C por 70,7 horas. Nestes experimentos as relações água/amostra variaram de 0,8 (experimentos 10 e 11, Tab. 2) a 2,25 (experimento 12, Tab. 2) observando que não houveram diferenças significativas entre os rendimentos totais dos produtos dos experimentos, a pesar da quantidade de gás no experimento 12 ter sido menor quando comparada com os outros experimentos. Este resultado foi atribuído a uma maior dissolução dos gases gerados na água, devido à maior quantidade de massa de água presente no sistema.

Tabela 2: Condições experimentais e rendimento dos produtos expulsos (óleo expulso e gás) dos experimentos de hidropirólise com diferentes químicas da água (Modificado de Lewan, 1997).

| Condições Experimentais | Relação | Relação | Relação |
|---|----------------------|----------------------|-----------------------|
| | Água/rocha 0,8 10 | Água/rocha 0,8 11 | Água/rocha 2,25 12 |
| Temperatura (°C) | 330,0 | 329,7 | 329,9 |
| Tempo do experimento (h) | 70,70 | 70,70 | 70,85 |
| pH inicial | 5,65 ^a | 5,65 ^a | 5,65 ^a |
| pH final | 6,61 | 6,58 | 6,21 |
| Rendimentos | | | |
| Óleo expulso (% p/p rocha) | 2,66 | 2,69 | 2,75 |
| Gás (% p/p rocha) | 1,55 | 1,40 | 1,29 |
| Total dos produtos expulsos (% p/p rocha) | 4,21 | 4,09 | 4,04 |
| Composição do gás (mmol/400g rocha) | | | |
| Metano | 49,34 | 48,51 | 36,24 |
| Etano | 32,62 | 30,91 | 25,27 |
| Propano | 12,23 | 11,74 | 10,20 |
| <i>i</i> -butano | 1,85 | 1,77 | 1,89 |
| <i>n</i> -butano | 3,44 | 3,39 | 3,97 |
| Pentano | 1,12 | 1,14 | 1,68 |
| C ₆ + | 0,00 | 0,14 | 0,37 |
| Eteno | 0,00 | 0,58 | 0,05 |
| Propeno | 0,00 | 0,00 | 0,32 |
| Buteno | 0,00 | 0,00 | 0,03 |
| Pentenos ^b | 0,55 | 0,35 | 0,53 |
| Hexenos ^b | 0,00 | 0,00 | 0,35 |
| Butadieno | 0,00 | 0,07 | 0,05 |
| CO ₂ | 48,67 | 40,86 | 39,68 |
| CO | 0,97 | 0,00 | 0,00 |
| H ₂ | 4,32 | 6,25 | 11,32 |
| H ₂ S | 37,78 | 32,56 | 29,61 |
| NH ₃ | 0,50 | 0,00 | 0,64 |

^a Valores assumindo que a água deionizada está em equilíbrio com o CO₂ atmosférico de acordo com Butler (1982).

^b Alquenos mais cicloalcanos.

1.3.2 Influência da composição das paredes do reator

Durante a realização dos experimentos de hidropirólise além da preocupação por manter a condição líquida da água, discutida no início desta seção, e da possível influência das variáveis: granulometria e relação água/amostra sobre os rendimentos dos produtos gerados durante a hidropirólise, um outro fator deve ser considerado no momento da realização dos experimentos: a influência da composição das paredes do reator sobre os produtos.

Devido às simulações serem realizadas em reatores feitos com composições e características diferentes é possível assumir que tanto os reagentes (amostras de querogênio, rocha, betume gerado, etc) como os produtos (óleo expulso e gás) possam reagir com os componentes das paredes do reator, com os quais se encontram em contato, podendo afetar os resultados. No caso do uso de amostras de rocha esta possibilidade é maior para os produtos do que para os reagentes, já que estes últimos não estão em contato direto com as paredes do reator, como no caso do uso de amostras de querogênio.

Lewan (1993) estudou o efeito da composição das paredes dos reatores sobre os resultados dos experimentos de hidropirólise usando reatores novos e carbonizados, com paredes de composição diferente (*Stainless steel-316*, *Hastelloy C-276* e *Gold-plated SS-*

316) e comparou os rendimentos e a composição dos óleos expulsos (Tab. 3) e dos gases gerados (Tab. 4).

Tabela 3: Quantidade e composição dos óleos expulsos de 300 g de amostras de Monterey *Shale* (MR-216) aquecidos com 365 g de água deionizada por 72 horas a 330 °C em reatores de um litro com diferentes composições das paredes (Modificado de Lewan, 1993).

| | Reator | | | | |
|---|---------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|
| | Paredes não carburizadas | | | Paredes carburizadas | |
| | <i>Gold-plated SS-316</i> | <i>Stainless steel-316</i> | <i>Hastelloy C-276</i> | <i>Stainless steel-316</i> | <i>Hastelloy C-276</i> |
| Quantidade de óleo expulso (g / 300 g rocha) | 4,38 | 4,10 | 4,52 | 4,53 | 4,71 |
| Razões GC/MS | | | | | |
| n-C ₁₀ / (n-C ₁₀ + n-C ₂₀) | 0,33 | 0,32 | 0,33 | 0,34 | 0,35 |
| n-C ₃₀ / (n-C ₃₀ + n-C ₂₀) | 0,21 | 0,20 | 0,22 | 0,27 | 0,24 |
| Pristano / (Pristano + n-C ₂₀) | 0,56 | 0,58 | 0,55 | 0,55 | 0,55 |
| Tiofenos / (Tiofenos + n-C ₁₀) | 0,74 | 0,72 | 0,73 | 0,74 | 0,74 |
| Hopanos / (Hopanos + n-C ₃₀) | 0,09 | 0,11 | 0,09 | 0,09 | 0,10 |
| Esteranos / (Esteranos + n-C ₃₀) | 0,10 | 0,13 | 0,11 | 0,10 | 0,12 |
| Esteroides triaromáticos / (Esteroides triaromáticos + nC ₃₀) | 0,33 | 0,39 | 0,33 | 0,33 | 0,34 |

Tabela 4: Quantidade e composição dos gases gerados de 300 g de amostras de Monterey *Shale* (MR-216) aquecidos com 365 g de água deionizada por 72 horas a 330 °C em reatores de um litro com diferentes composições das paredes (Modificado de Lewan, 1993).

| Gases gerados | Quantidade de gás (mg/300 g rocha) coletada do reator ^a | | | | |
|---|--|----------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|
| | Paredes não carburizadas | | | Paredes carburizadas | |
| | <i>Gold-plated SS-316</i> | <i>Stainless steel-316</i> | <i>Hastelloy C-276</i> | <i>Stainless steel-316</i> | <i>Hastelloy C-276</i> |
| Metano | 172 | 179 | 180 | 194 | 189 |
| Etano | 137 | 143 | 135 | 146 | 140 |
| Propano | 101 | 101 | 75 | 103 | 83 |
| Isobutano | 51 | 46 | 23 | 45 | 23 |
| n-Butano | 48 | 45 | 88 | 52 | 84 |
| Pentanos | 4 | 20 | 24 | 25 | 33 |
| Hexanos | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C ₇₊ ^b | 0 | 16 | 0 | 0 | 0 |
| Eteno | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| Propeno | 3 | 4 | 1 | 1 | 0 |
| Buteno | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Butadieno | 0 | 1 | 1 | 0 | 2 |
| C ₅ H ₁₀ ^c | 28 | 24 | 33 | 37 | 32 |
| C ₆ H ₁₂ ^c | 34 | 15 | 34 | 31 | 0 |
| CO ₂ | 4284 | 4489 | 4198 | 4668 | 4306 |
| CO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H ₂ | 14 | 13 | 10 | 9 | 11 |
| H ₂ S | 577 | 504 | 649 | 706 | 604 |
| Total | 5454 | 5602 | 5453 | 6019 | 5510 |

a Os gases gerados foram coletados dos reatores a temperatura ambiente e analisados com espectrômetro de massas.

b Hidrocarbonetos com 7 ou mais átomos de carbono

c Análises não diferenciadas entre cicloalcanos e alquenos acíclicos.

Os resultados obtidos por Lewan (1993) mostraram que a composição das paredes do reator não influencia significativamente no rendimento e na composição dos óleos

gerados e expulsos. Para os gases gerados, as diferenças são mais representativas entre os gases CO₂ e H₂S onde observou relações inversas entre os gases no caso dos reatores não carbonizados (Tab. 4). Esta relação inversa foi atribuída à reação do H₂S gerado com o ferro (Fe) presente nas paredes do reator *Stainless steel-316* no qual fora encontrado uma película delgada de pirrotita (Fe_{1-x} S, x < 0,1). Esta pirrotita foi encontrada em menores quantidades no reator *Hastelloy C-276* no qual a quantidade de ferro presente nas paredes é baixa, demonstrando que a quantidade de H₂S recuperado nos experimentos foi inversamente proporcional à quantidade de ferro presente nas paredes do reator, podendo esta relação ser minimizada e até eliminada com o uso de reatores com paredes previamente carbonizadas (Tab. 4).

Como foi demonstrado a partir dos resultados dos experimentos realizados por Lewan (1993, 1997) a granulometria da amostra não apresenta influência significativa tanto no óleo como nos gases gerados. Por outro lado, a relação água/amostra usada nos experimentos assim como a composição das paredes do reator no qual são realizadas as simulações não tem influência na composição dos óleos expulsos, no entanto, para os gases gerados devem ser tomadas algumas considerações que podem alterar as concentrações dos mesmos, tais como a solubilidade dos gases na água usada durante os experimentos e as reações que alguns gases produzidos possam ter sobre os componentes das paredes do reator.

1.4 Comparação das técnicas de hidropirólise e anidropirólise

A maturação, em laboratório, da matéria orgânica contida em rochas geradoras de petróleo não é simulada somente usando a técnica de hidropirólise. Além desta técnica uma outra técnica de simulação é também frequentemente empregada no estudo da geração de óleo e gás, conhecida como anidropirólise. Nesta técnica, não é adicionada água no sistema.

Baseado em experimentos que comparam ambas as técnicas de simulação, Lewan (1993, 1997) concluiu que a água tem um papel importante tanto na geração como no processo de expulsão do óleo da rocha geradora, evidenciado principalmente pela ausência deste último nos experimentos de anidropirólise (Tab. 5).

Antes de explicar a influência que a água tem na geração e expulsão do óleo e nos possíveis mecanismos envolvidos nestes processos, nesta seção serão discutidas, primeiramente, as diferenças encontradas entre os produtos obtidos através da simulação de óleo e gás empregando ambas as técnicas (hidropirólise e anidropirólise) de simulação.

1.4.1 Comparação dos rendimentos dos produtos da hidropirólise e da anidropirólise

Trabalhos reportados por Comet *et al.* (1986) e Tannenbaum *et al.* (1986) mostram que os rendimentos dos produtos obtidos pela técnica de hidropirólise (betume, óleo e gás) são maiores que os obtidos com a anidropirólise, além de que na técnica de anidropirólise não foi reportado nenhum óleo expulso. Para melhor comparar os rendimentos obtidos através destas técnicas, Lewan (1993) realizou experimentos de hidro e anidropirólise a 300, 330 e 350 °C (temperaturas correspondentes à geração de óleo incipiente e óleo primário, Fig. 2) por 72 horas, em amostras de rochas geradoras imaturas de *Woodford shale*.

A partir dos resultados de seus experimentos Lewan (1993) observou que na hidropirólise os produtos gerados foram betume, óleo e gas, e na anidropirólise, betume e gás e que as diferenças entre os rendimentos totais obtidos dos produtos deviou-se à ausência do óleo expulso nos experimentos de anidropirólise (Tab. 5).

Tabela 5: Comparação das condições experimentais e dos rendimentos dos produtos de hidropirólise, anidropirólise e pirólise com vapor de água em amostras imaturas de *Woodford shale* (WD-26)^a (Modificado de Lewan, 1993).

| Condições experimentais | Pressão final (MPa) | Gás gerado (% de rocha) | Óleo expulso (% de rocha) | Betume extraído (% de rocha) | Total dos pirólisados ^b (% de rocha) |
|---|---------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------------|---|
| 300 °C/72h | | | | | |
| Hidropirólise ^c | 9,76 | 0,43 | 0,65 | 8,35 | 9,43 |
| Anidropirólise ^d | 2,17 | 0,78 | 0,00 | 8,66 | 9,44 |
| Δ% ^e | +77,8 | -81,4 | +100,0 | -3,7 | -0,1 |
| 330 °C/72h | | | | | |
| Hidropirólise ^c | 15,89 | 1,05 | 2,79 | 8,19 | 12,3 |
| Anidropirólise ^d | 4,24 | 1,74 | 0,00 | 6,62 | 8,36 |
| Δ% | +73,3 | -65,7 | +100 | +19,2 | +30,5 |
| 350 °C/72h | | | | | |
| Hidropirólise ^c | 21,13 | 1,68 | 4,15 | 5,71 | 11,54 |
| Anidropirólise ^d | 5,69 | 2,40 | 0,00 | 3,30 | 5,70 |
| Δ% | +73,1 | -42,9 | +100,0 | +42,2 | +50,6 |
| He – Anidropirólise ^f | | | | | |
| | 23,48 | 2,27 | 0,00 | 2,99 | 5,26 |
| Δ% | -11,1 | -35,1 | +100,0 | +47,6 | +54,4 |
| Gás confinado-Anidropirólise ^g | | | | | |
| | 21,76 | 2,60 | 0,0 | 2,27 | 4,87 |
| Δ% | -3,0 | -54,8 | +100,0 | +60,2 | +57,8 |
| Steam pyrolysis ^h | | | | | |
| | 18,31 | 2,08 | 0,00 | 6,01 | 8,09 |
| Δ% | +13,3 | -23,8 | 100,0 | -5,3 | +29,9 |

a Todos os experimentos foram realizados com 400 g de rocha em um reator *stainless steel-316* de 1L, exceto para os experimentos de gás confinado no qual 500 g de rocha foram pirolizados em um reator *stainless steel-316* de 500 ml.

b Total dos pirólisados = gás gerado + óleo expulso + bitume extraído.

c Rocha triturada + 320 g de água deionizada (ASTM tipo 1) e pressão inicial do He de 241 kPa.

d Rocha triturada sem presença de água.

e $\Delta\% = (\text{Hidropirólise} - \text{Anidropirólise}) \times 100 / \text{Hidropirólise}$.

f Rocha triturada + pressão de He inicial de 7,72 Mpa à temperatura do quarto.

g 500 g de rocha triturada mecanicamente prensada a 5000 psi dentro de um reator de 500 ml.

h Rocha triturada + 75 g de água deionizada (ASTM tipo 1) e pressão inicial do He de 241 kPa.

Na tabela 5 pode ser observado, que nas condições de geração de óleo incipiente (300 °C) a diferença no rendimento total entre as técnicas não é significativo devido a pouca

geração de óleo neste estágio de formação de petróleo (Fig. 2). No entanto, no estágio de geração primária de óleo (330, 350 °C), estes rendimentos variam significativamente, sendo maiores nos experimentos de hidropirólise.

Uma diferença representativa das condições experimentais entre ambas as técnicas que poderia explicar a falta de óleo expulso nos experimentos de anidropirólise está na pressão final do sistema, a qual foi muito menor na anidropirólise (Tab. 5). Esta baixa pressão nos experimentos de anidropirólise foi atribuída à ausência da água nestes experimentos.

Para estabelecer se a pressão final do sistema influenciou no rendimento, Lewan (1993) realizou experimentos de anidropirólise (350 °C por 72 horas) nos quais levou a pressão final dos experimentos a uma pressão semelhante à dos experimentos de hidropirólise. Para aumentar a pressão nos experimentos de anidropirólise, num dos experimentos partiu de uma pressão inicial de Hélio de 7,72 MPa obtendo uma pressão final de 23,48 MPa. Já no segundo experimento diminuiu o volume do reator à metade (500 mL) obtendo uma pressão final de 21,76 MPa, originada exclusivamente pelo gás gerado durante o experimento. Os resultados destes experimentos mostraram que a pressão final dos mesmos ficaram próximas da pressão final da hidropirólise (21,13 MPa) mas, os rendimentos continuaram sendo menores e sem a presença de óleo expulso (Tab. 5), comprovando que a pressão final do sistema não tem influência na geração de óleo.

Por outro lado, para determinar a importância da presença da água na fase líquida na geração e expulsão de óleo, Lewan (1993) realizou um experimento no qual adicionou uma quantidade de água suficiente para garantir a presença de vapor de água no sistema e não a de uma fase líquida (*Steam Pyrolysis*, Tab. 5), obtendo um rendimento total entre os rendimentos obtidos pela hidro e anidropirólise nas mesmas condições de temperatura, mas sem produzir nenhum óleo expulso, provando com isto que a presença da água líquida é importante na geração e expulsão de óleo.

1.4.2 Comparação da composição dos produtos obtidos a partir dos experimentos de hidropirólise e anidropirólise

Além dos rendimentos dos produtos, Lewan (1997) caracterizou cada um destes produtos com o objetivo de estabelecer as diferenças na composição obtidas com o aumento da temperatura nos experimentos, assim como a diferença na composição dos produtos recuperados com cada técnica.

Nos experimentos reportados na tabela 5, observa-se que a quantidade de betume diminuiu de forma significativa nos experimentos de anidropirólise, enquanto que há um aumento representativo na quantidade de gás gerado com o aumento da temperatura. Já na hidropirólise, estas variações nas quantidades destes produtos não foram muito expressivas, observando-se que a 330 e 350 °C a quantidade de óleo expulso aumentou na

hidropirólise assim como a quantidade de gás gerado. Estes aumentos foram relacionados à diminuição do betume gerado. Estas diferenças indicam que o betume se decompõe a óleo e gás na hidropirólise e a um betume insolúvel ou pirobetume e gás na anidropirólise.

As características composicionais dos querogênios residuais, betumes e óleos gerados usando as técnicas de hidro e anidropirólise, mostrando as diferenças entre estas técnicas são descritas a seguir.

- Caracterização dos querogênios residuais e dos betumes gerados nos experimentos de hidro e anidropirólise

A 300 °C poucas diferenças na quantidade (Tab. 5) e na composição dos betumes gerados (Tab. 8) a partir de ambas as técnicas sugerem que a formação de betume não é significativamente influenciada pela presença ou ausência de água. Contudo, a maior geração de gás (Tab. 5), o reduzido valor do pico S2 obtido da pirólise *Rock-Eval* (Tab. 6), a baixa relação H/C e o elevado índice de aromaticidade no querogênio (Tab. 7), nas condições de anidropirólise, indicaram que o querogênio residual pode ser influenciado pela presença da água, mostrando um estágio de maturação maior do que o observado no querogênio residual da hidropirólise nas mesmas condições de temperatura (300 °C).

Os resultados das análises de pirólise *Rock-Eval* realizadas nas amostras de rocha após os experimentos (Tab. 6) mostraram diferenças importantes entre ambas as técnicas, encontrando-se que com o aumento da temperatura, os valores do pico S1, que representam os hidrocarbonetos livres (betume) na rocha, diminuíram na anidropirólise enquanto que na hidropirólise aumentaram. Este comportamento indicou que à medida que a temperatura foi aumentada nos experimentos de anidropirólise ocorreu uma decomposição do betume para pirobetume e gás. Por outro lado, os valores do pico S2, que representam os hidrocarbonetos gerados pelo craqueamento térmico da matéria orgânica, diminuíram em ambas as técnicas, sendo significativamente mais baixos na anidropirólise. Já os valores do índice de geração de petróleo ($S1/(S1+S2)$) aumentaram em ambas as técnicas com o aumento da temperatura, observando-se que os valores nos experimentos da anidropirólise foram maiores. As tendências encontradas para estes parâmetros mostraram uma maior evolução térmica do querogênio residual da anidropirólise.

Análises no querogênio residual isolado mostraram que não há diferenças importantes na composição elementar entre os querogênios recuperados com ambas as técnicas com o aumento da temperatura, assim como também não foram observadas diferenças significativas nos isótopos de carbono ($\delta^{13}C$) e nas relações atômicas N/C, O/C, S/C (Tab. 7). Os parâmetros que apresentaram diferenças importantes foram a refletância da vitrinita (%Ro), o índice de aromaticidade, baseado na ressonância magnética nuclear dos carbonos aromáticos (RMN-Ca), e a relação atômica H/C, encontrando-se nas duas primeiras um aumento com o aumento da temperatura e uma diminuição na relação H/C.

Na tabela 7 pode ser observado como a relação atômica H/C foi consistentemente menor na anidropirólise, sugerindo que o querogênio pirolisado nestas condições desenvolveu uma maior aromaticidade e a formação de estruturas condensadas do que nas condições de hidropirólise, confirmado pelos valores elevados do índice de aromaticidade (RMN-Ca) na anidropirólise. Por outro lado, os valores superiores da reflectância da vitrinita superiores na anidropirólise, apóiam os dados obtidos do índice de aromaticidade e da relação atômica H/C, que sugerem um querogênio aromatizado mais rapidamente nas condições de anidropirólise do que na hidropirólise, no mesmo nível de evolução térmica.

Tabela 6: Valores do conteúdo de carbono orgânico total (COT) e dos parâmetros geoquímicos determinados a partir da pirólise *Rock-Eval*, obtidos dos experimentos de hidro e anidropirólise (Modificado de Lewan, 1997).

| Temperatura/tempo | 300°C/72 h | | 330°C/72 h | | 350°C/72 h | |
|---|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
| | hidropirólise | anidropirólise | hidropirólise | anidropirólise | hidropirólise | anidropirólise |
| Nº Experimento | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| COT (% rocha) | 21,53 | 21,33 | 19,44 | 19,79 | 17,75 | 19,54 |
| S1 (% rocha) | 1,81 | 2,31 | 2,27 | 2,17 | 2,57 | 1,67 |
| S2 (% rocha) | 10,46 | 7,61 | 3,23 | 1,65 | 1,48 | 0,39 |
| S1/(S1+S2) | 0,15 | 0,23 | 0,41 | 0,57 | 0,63 | 0,81 |
| T max (°C) | 439 | 440 | 444 | 466 | 408 | 411 |
| Hidrocarbonetos expulsos calculados (% rocha) | -1,05 | 3,13 | 9,43 | 12,92 | 10,42 | 15,93 |
| Óleo expulso e gás medidos (% rocha) | 1,08 | 0,78 | 3,84 | 1,74 | 5,83 | 2,40 |

Tabela 7: Análises dos querogênios isolados das rochas após os experimentos de hidro e anidropirólise (Modificado de Lewan, 1997).

| Temperatura/tempo | 300°C/72 h | | 330°C/72 h | | 350°C/72 h | |
|--|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
| | hidropirólise | anidropirólise | hidropirólise | anidropirólise | hidropirólise | anidropirólise |
| Nº Experimento | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Querogênio ^a (% extrato rocha) | 17,67 | 17,23 | 14,96 | 16,38 | 15,05 | 17,53 |
| Análise elemental (% querogênio) | | | | | | |
| Carbono | 75,1 | 75,8 | 77,4 | 78,3 | 78,8 | 79,5 |
| Hidrogênio | 6,2 | 5,7 | 4,7 | 4,1 | 3,9 | 3,8 |
| Nitrogênio | 2,9 | 3,2 | 3,7 | 3,9 | 4,0 | 3,9 |
| Oxigênio | 9,3 | 8,9 | 8,2 | 8,0 | 8,1 | 8,0 |
| S Orgânico ^b | 6,5 | 6,5 | 6,0 | 5,7 | 5,2 | 4,8 |
| Razões atômicas | | | | | | |
| H/C | 0,99 | 0,90 | 0,72 | 0,64 | 0,60 | 0,57 |
| N/C | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| O/C | 0,09 | 0,09 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 |
| S orgânico/C | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| Aromaticidade (RMN-Ca) | 0,31 | 0,45 | 0,53 | 0,65 | 0,69 | 0,82 |
| Vitrinita (%Ro) | 0,60 | 0,65 | 0,72 | 1,02 | 1,22 | 1,51 |
| $\delta^{13}\text{C}$ (‰ vs PDB ^c) | -31,5 | -31,3 | -30,7 | -30,6 | -30,5 | -30,5 |

a Carbono orgânico recuperado da rocha após extração do betume.

b Determinado a partir da análise de ferro e enxofre total sobre a base de enxofre orgânico = S total - (Fe total x 1,148).

c Padrão Pee Dee Belemnite

Os valores obtidos da caracterização do querogênio residual observados na tabela 7 mostram uma matéria orgânica mais madura na anidropirólise do que na hidropirólise. Estes resultados foram confirmados pelos resultados da caracterização dos betumes obtidos durante os experimentos. Na tabela 8, pode ser observado como as razões de biomarcadores usadas para determinar o nível de maturação da matéria orgânica nos betumes recuperados dos experimentos de hidro e anidropirólise, também mostraram que na anidropirólise a maturação da matéria orgânica foi alcançada mais rapidamente (330 °C) do que na hidropirólise (350 °C).

Na tabela 8 é possível observar como o índice dos esteróides triaromáticos (Índice-ETA) usado como parâmetro de maturação (Peters e Moldowan, 1993) alcançou seu valor máximo (1,00) a 330 °C na anidropirólise, enquanto na hidropirólise este máximo foi alcançado a 350 °C. Outros parâmetros geoquímicos usados na determinação do nível de maturação da matéria orgânica reportados na tabela 8, tais como os índices de metil fenantreno (Índice-MF: índice de metil fenantreno, Razão-MF: razão de metil fenantreno) e os índices dos terpanos (Índice-TT: índice de terpanos tricíclicos e Índice-TTP: índice de terpanos tricíclicos/terpanos pentacíclicos) também mostraram que um aumento do nível de evolução térmica de matéria orgânica foi alcançado mais rapidamente na anidropirólise que na hidropirólise. O único parâmetro a não mostrar diferenças significativas, foi a relação pristano/fitano (*Pr/Ph*), devido a mesma ser usada para estimar a origem da matéria orgânica e não o nível de evolução térmica.

Tabela 8: Relações moleculares (Cromatografia a gás acoplada a Espectrometria de massas, CG-EM) dos betumes obtidos dos experimentos de hidro e anidropirólise (Modificado de Lewan, 1997).

| Temp./tempo Condições Nº Experimento | 300 °C/72 h | | 330 °C/72 h | | 350 °C/72 h | |
|--|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
| | hidropirólise | anidropirólise | hidropirólise | anidropirólise | hidropirólise | anidropirólise |
| <i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₂₅ ^a | 7,62 | 8,10 | 6,58 | 8,58 | 7,14 | 11,50 |
| <i>Pr/Ph</i> ^a | 1,88 | 2,03 | 1,79 | 1,86 | 1,77 | 2,00 |
| <i>n</i> -C ₁₇ / <i>Pr</i> ^a | 1,81 | 2,33 | 3,09 | 5,00 | 5,36 | 8,71 |
| Índice-ETA ^b | 0,38 | 0,52 | 0,74 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| Índice-MF ^c | 0,77 | 0,82 | 0,84 | 0,96 | 0,93 | 0,97 |
| Razão-MF ^d | 0,87 | 0,93 | 0,96 | 1,14 | 1,00 | 1,24 |
| Índice-TT ^e | 0,25 | 0,37 | 0,42 | 0,60 | 0,70 | 1,00 |
| Índice-TTP ^f | 0,13 | 0,15 | 0,34 | 0,63 | 1,00 | PALD |

a Razão calculada a partir da altura dos picos (m/z 57).

b Índice de esteróides triaromáticos = $(C_{20}+C_{21})/(C_{20}+C_{21}+C_{26}+C_{27}+C_{28})$, (m/z 231).

c Índice do metilfenantreno = $1,5 (2MF + 3MF)/(F+1MF-9MF)$, (m/z 178).

d Razão do metilfenantreno = $2MF/1MF$ (m/z 192).

e Índice de terpanos tricíclicos = $C_{19}/(C_{19}+C_{23})$, (m/z 191).

f Índice de terpanos tricíclicos/terpanos pentacíclicos = $C_{19}/(C_{19}+C_{30})$, (m/z 191).

PALD = picos abaixo do limite de detecção.

Por outro lado, nos fragmentogramas do íon m/z 57 dos betumes gerados a partir de ambas as técnicas mostrados na figura 6, é possível observar uma maior distribuição de n-alcenos condensados (*n*-C₁₅/*n*-C₂₅) e uma redução mais rápida dos isoprenóides acíclicos

sobre os n-alcenos (n-C₁₇/pristano) na anidropirólise, claramente constatados pelos valores destas relações reportadas na tabela 8.

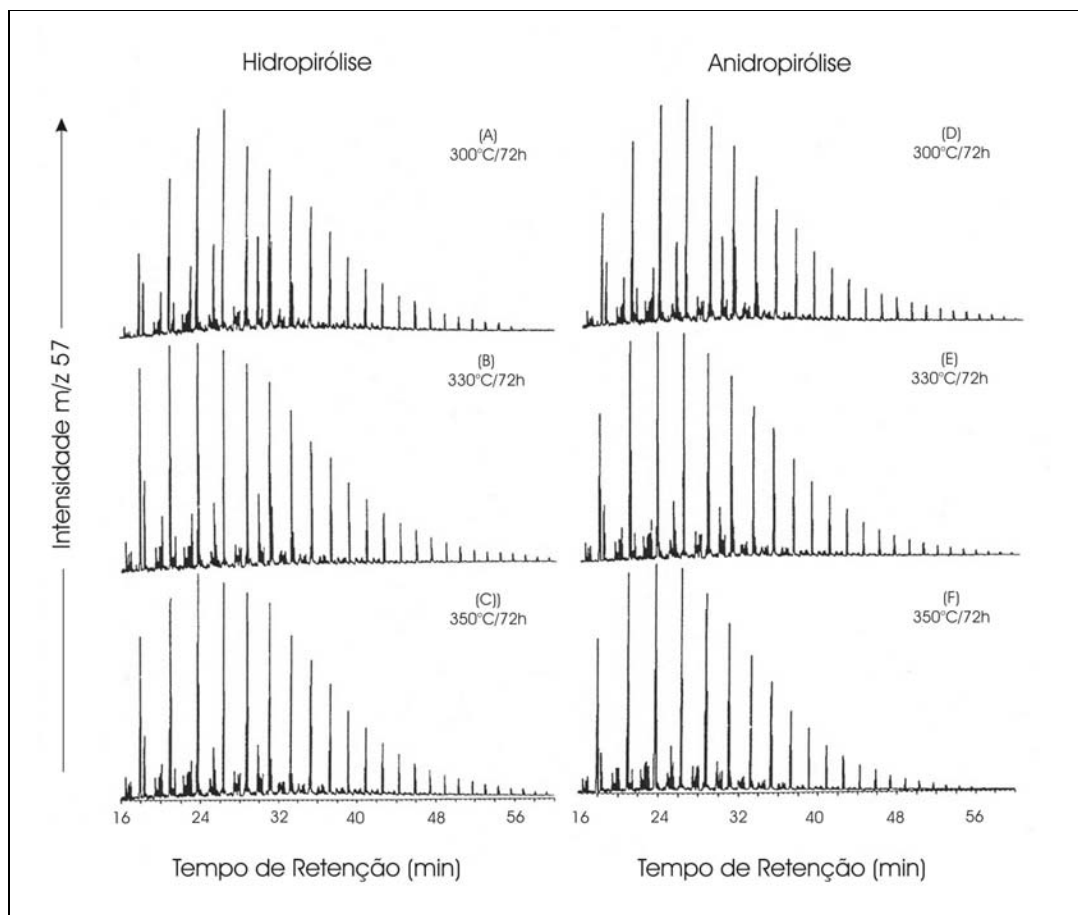


Figura 6: Fragmentogramas do íon m/z 57 da fração saturada dos betumes obtidos a partir dos experimentos de hidropirólise (A, B, C) e anidropirólise (D, E, F) (Modificado de Lewan, 1997).

- Caracterização dos gases gerados nos experimentos de hidro e anidropirólise

Como foi observado na tabela 5, nas condições de anidropirólise são geradas maiores quantidades de gás do que na hidropirólise. Na tabela 9, observa-se que as diferenças mais significativas na composição dos gases gerados, foram encontradas nas concentrações de hidrogênio molecular (H₂), H₂S e CO₂.

Um aumento na concentração de hidrogênio molecular (H₂) com o aumento das temperaturas foi observado tanto na hidropirólise como na anidropirólise, encontrando-se nesta última, valores superiores principalmente à temperatura de 350 °C, chegando-se a encontrar uma concentração duas vezes maior do que na hidropirólise. As diferenças nas concentrações de H₂ observadas a esta temperatura permitiram a Lewan (1997) estabelecer duas hipóteses: (1) há geração de hidrogênio molecular nas condições de anidropirólise ou (2) o hidrogênio é consumido durante a hidropirólise. Já para os gases CO₂ e H₂S, pode-se observar na tabela 9, que para os mesmos foram reportadas na fase gasosa, maiores

concentrações de H₂S para a técnica de anidropirólise, e maiores concentrações de CO₂ para a técnica de hidropirólise. Esta diferença da concentração destes gases na fase gasosa foi atribuída à solubilidade do CO₂ e H₂S na água presente nos experimentos de hidropirólise.

A tabela 10 mostra os mesmos experimentos, porém com medidas destes gases tanto na fase aquosa como na fase gasosa. Nesta tabela, pode ser observado que as concentrações destes gases na fase aquosa foram significativamente superiores às concentrações dos mesmos na fase gasosa (*headspace*), observando-se que com o aumento da temperatura encontram-se concentrações na fase aquosa de 196,14 mmol de CO₂ e de 106,37 mmol de H₂S, enquanto que na fase gasosa foram de 44,01 e 23,76 mmol, respectivamente, no experimento realizado a 350 °C. Ao determinar a concentração total (gás + aquoso) destes gases, observou um aumento na concentração de cada um deles com o aumento da temperatura, assim como também foi observado que nos experimentos de hidropirólise a concentração de CO₂ e H₂S foi sempre maior do que na anidropirólise.

Tabela 9: Concentração (mmol/400 g de rocha) dos gases coletados do *headspace* do reator depois dos experimentos de hidro e anidropirólise (Modificado de Lewan, 1997).

| Condições Nº Experimento | 300 °C/72 h | | 330 °C/72 h | | 350 °C/72 h | |
|-----------------------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
| | hidropirólise | anidropirólise | hidropirólise | anidropirólise | hidropirólise | anidropirólise |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Metano | 13,57 | 20,70 | 38,19 | 80,67 | 78,41 | 138,12 |
| Etano | 8,19 | 13,75 | 25,63 | 49,78 | 43,57 | 1,54 |
| Propano | 3,44 | 6,12 | 9,34 | 18,43 | 16,17 | 25,88 |
| i-Butano | 0,57 | 1,21 | 0,91 | 1,62 | 2,37 | 2,20 |
| n-Butano | 1,53 | 1,90 | 2,83 | 6,07 | 4,52 | 10,71 |
| Pentanos | 0,48 | 0,82 | 1,39 | 2,10 | 0,79 | 1,95 |
| Hexanos | 0,00 | 0,21 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| C ₇ | 0,16 | 0,19 | 0,00 | 0,07 | 0,57 | 0,59 |
| Eteno | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,14 | 0,10 |
| Propeno | 0,45 | 0,23 | 0,00 | 0,00 | 0,41 | 0,56 |
| Buteno | | | | | | |
| Pentenos ^a | 0,17 | 0,19 | 0,38 | 0,56 | 0,00 | 0,00 |
| Hexenos ^a | 0,0 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Butadienos | 0,01 | 0,03 | 0,07 | 0,00 | 0,03 | 0,03 |
| CO ₂ | 20,07 | 14,39 | 31,17 | 20,88 | 44,01 | 21,56 |
| CO | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,41 | 0,42 |
| H ₂ | 5,06 | 5,38 | 5,89 | 8,25 | 6,07 | 11,86 |
| H ₂ S | 0,14 | 33,71 | 19,69 | 52,90 | 23,76 | 57,87 |
| NH ₃ | 0,00 | 0,36 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,03 |
| Total | 53,96 | 99,20 | 135,49 | 241,38 | 222,94 | 346,00 |

^a Alcanos cíclicos + alquenos.

Tabela 10: Millimol de gás (g) e espécies de gás dissolvido (aq), gerados a partir de 400 g de amostra de *Woodford Shale* (WD-26) (Modificado de Lewan, 1997).

| Condições | 300 °C/72 h | | 330 °C/72 h | | 350 °C/72 h | |
|---|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
| | hidropirólise | anidropirólise | hidropirólise | anidropirólise | hidropirólise | anidropirólise |
| Nº Experimento | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| CO ₂ (g) | 20,07 | 14,39 | 31,17 | 20,88 | 44,01 | 21,56 |
| CO ₂ (aq) ^a | 15,06 | 0,00 | 49,12 | 0,00 | 196,14 | 0,00 |
| Total CO ₂ | 35,13 | 14,39 | 80,29 | 20,88 | 240,15 | 21,56 |
| H ₂ S (g) | 0,14 | 33,71 | 19,69 | 52,90 | 23,76 | 57,87 |
| H ₂ S (aq) ^b | 0,26 | 0,00 | 48,11 | 0,00 | 106,37 | 0,00 |
| Total H ₂ S | 0,40 | 33,71 | 67,80 | 52,90 | 130,13 | 57,87 |
| H ₂ (g) | 5,06 | 5,38 | 5,89 | 8,25 | 6,07 | 11,86 |
| H ₂ (aq) ^c | 0,07 | 0,00 | 0,08 | 0,00 | 0,08 | 0,00 |
| pH | 5,84 | 0,00 | 6,59 | 0,00 | 7,18 | 0,00 |
| Total H ₂ | 5,15 | 5,38 | 5,97 | 8,25 | 6,15 | 11,86 |
| CH ₄ (g) | 13,57 | 20,70 | 38,19 | 80,67 | 78,41 | 138,12 |
| CH ₄ (aq) ^c | 0,15 | 0,00 | 0,92 | 0,00 | 1,89 | 0,00 |
| Total CH ₄ | 13,72 | 20,70 | 39,11 | 80,67 | 80,30 | 138,12 |
| C ₂ H ₆ (g) | 8,19 | 13,75 | 25,63 | 49,78 | 43,57 | 71,54 |
| C ₂ H ₆ (aq) ^c | 0,26 | 0,00 | 0,82 | 0,00 | 1,40 | 0,00 |
| Total C ₂ H ₆ | 8,45 | 13,75 | 26,45 | 49,78 | 44,97 | 71,54 |

a $\text{CO}_2(\text{aq}) = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} = K_H P_{\text{CO}_2} \{1 + (K_1/[\text{H}^+]) + (K_1 K_2/[\text{H}^+]^2)\}$, onde P_{CO_2} = pressão parcial do gás CO₂ em atmosferas, $K_H = 10^{-1,470}$ mol/l-atm (Butler, 1982), $[\text{H}^+]$ = concentração do íon H (mol/L), $K_1 = 10^{-6,352}$ para a dissociação do H₂CO₃ (Butler, 1982), $K_2 = 10^{-10,329}$ para a dissociação do HCO₃⁻ (Butler, 1982).

b $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) = \text{H}_2\text{S}^0 + \text{HS}^- + \text{S}^{2-} = K_H P_{\text{H}_2\text{S}} \{1 + (K_1/[\text{H}^+]) + (K_1 K_2/[\text{H}^+]^2)\}$, onde $P_{\text{H}_2\text{S}}$ = pressão parcial do gás H₂S em atmosferas, $K_H = 10^{-0,99}$ mol/l-atm (Carroll e Mather, 1989), $[\text{H}^+]$ = concentração do íon H (mol/L), $K_1 = 10^{-6,983}$ para a dissociação do H₂S (Hershey, 1988), $K_2 = 10^{-18,57}$ para a dissociação do HS⁻ (Schoonen e Barnes, 1988).

c Moles de gás dissolvido (m_i) determinado por $m_i = [m_{\text{H}_2\text{O}} (P_i/K_{Hi})] / [1 - (P_i/K_{Hi})]$, onde P_i = pressão parcial do gás i , $m_{\text{H}_2\text{O}}$ = moles de H₂O (320 g/18 amu = 17.778 mol), e K_{Hi} = constante da lei de Henry para o gás i (70073,5 atm/fração molar para $i = \text{H}_2$, Drummond, 1981; 39185,6 atm/fração molar para $i = \text{CH}_4$, Rettich et al., 1981; 29286,7 atm/fração molar para $i = \text{C}_2\text{H}_6$, Rettich et al., 1981).

A comparação das técnicas de simulação de geração de petróleo descritas nesta seção mostrou que a água no estado líquido, usada nos experimentos de hidropirólise não somente afeta a concentração dos gases gerados, como também tem um papel importante na geração e expulsão dos óleos produzidos durante a hidropirólise, evidenciado pela ausência destes óleos nos produtos da anidropirólise. O papel da água líquida nos processos de geração e expulsão de óleo assim como nos mecanismos através dos quais ela atua nestes processos, são descritos na próxima seção.

1.5 O papel da água na geração e expulsão de óleo

A partir dos resultados descritos nas seções anteriores é possível chegar a duas conclusões importantes a respeito da formação de óleo; (1) a formação de óleo está regida por duas reações principais: a decomposição do querogênio em betume e a decomposição do betume em óleo (seção 1.2); (2) a presença da água no estado líquido é necessária para que a reação de decomposição do betume em óleo tenha lugar (seção 1.4). Para estabelecer que papel tem a água, tanto na geração como na expulsão do óleo produzido a partir desta decomposição, é preciso conhecer e compreender qual é a participação desta na geração do betume, do óleo e do hidrogênio, assim como no processo de separação do óleo e do betume.

Como foi mostrado na seção 1.3.1, a quantidade de água adicionada nos experimentos de hidropirólise assim como a granulometria da amostra não muda significativamente a quantidade de óleo expulso durante os experimentos, o que permite assumir que a água tem um papel subordinado e que as reações importantes na geração e expulsão de óleo ocorrem dentro da rocha, no betume impregnado na mesma, e não entre a rocha e a água externa adicionada.

Para comprovar se a água adicionada nos experimentos de hidropirólise tem alguma interação com os componentes orgânicos da rocha (querogênio, betume e óleo) Lewan (1997) realizou experimentos de hidropirólise com água deuterada (D_2O), comprovando a presença do deutério no óleo, betume e querogênio. A figura 7 mostra o elevado nível de deuteração deste último, o que evidenciou a participação da água externa no processo de geração de óleo.

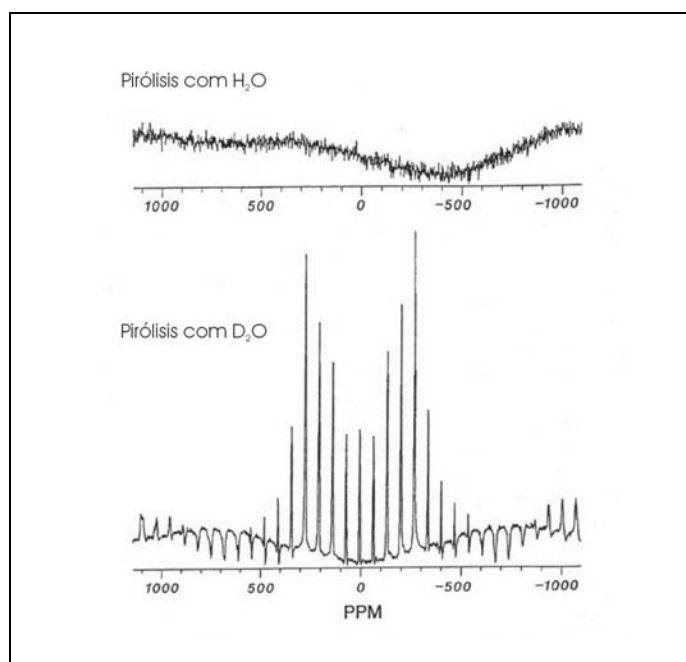


Figura 7: Espectro D-RMN dos querogênios isolados de rochas recuperadas de experimentos de hidropirólise realizados a 330 °C por 72 horas com H₂O e D₂O (Modificado de Lewan, 1997).

Baseado no fato que a solubilidade da água nos hidrocarbonetos é duas vezes maior do que a solubilidade dos hidrocarbonetos na água (Price, 1981; Griswold e Kasch, 1942; Brady *et al.*, 1987) e que esta solubilidade é maior nos compostos heteroatômicos do que nos hidrocarbonetos aromáticos, Lewan (1997) pode explicar como a água penetra no betume e no querogênio, assumindo que a água adicionada atua como uma fonte que mantém o betume gerado saturado na mesma, dentro da rocha, e que esta deve fornecer o hidrogênio necessário para promover as reações que formam o óleo, além de atuar como

um meio através do qual o óleo gerado é separado do betume e finalmente expulso da rocha.

A partir dos resultados dos rendimentos encontrados nos experimentos realizados nas condições de geração de óleo incipiente (300 °C por 72 h, Fig. 2) tanto com a técnica de hidropirólise como na anidropirólise (Tab. 5) é possível assumir que a água não tem uma atuação importante na geração do betume, assim como na de geração de óleo incipiente. Porém, nos estágios de geração primária de óleo (330 e 350 °C, Tab. 5), a presença da água é fundamental. Por outro lado, nos experimentos de anidropirólise a 300 e 350 °C, a quantidade de betume extraível foi baixa, indicando a formação de um produto insolúvel ou pirobetume ao invés de óleo.

Os diferentes produtos, óleo e pirobetume, obtidos na presença ou ausência da água, respetivamente, permitiram estabelecer que dois tipos de reações podem ser promovidas durante os experimentos: reações de craqueamento e *cross-linking*, obtendo-se o predomínio de uma sobre a outra, dependendo da presença ou ausência da água.

Nas reações de *cross-linking*, ligações covalentes são produzidas entre átomos de carbono intra ou interadjacentes, enquanto que nas reações de craqueamento as ligações entre átomos de carbono são quebradas (Fig. 8). Estas reações são indicadas como as responsáveis pelos produtos obtidos nos experimentos de hidropirólise e anidropirólise, podendo ser explicado pelo fato que as reações de *cross-linking* promovem a formação de produtos insolúveis de alta massa molecular, enquanto que as reações de craqueamento promovem a formação de produtos solúveis de baixa massa molecular. Ambas as reações competem em condições de *stress* térmico e ocorrem por mecanismos de radical livre.

Baseado nos produtos das reações de craqueamento (produtos solúveis) e *cross-linking* (produtos insolúveis) e nos recuperados dos experimentos de hidropirólise (óleo expulso) e anidropirólise (pirobetume) é possível afirmar que a reação de *cross-linking* predomina durante os experimentos de anidropirólise, o que foi também confirmado pelos resultados reportados nas tabelas 6 e 7, enquanto que a reação preferencial na hidropirólise é a do craqueamento.

O esquema apresentado na figura 8 mostra os mecanismos das reações de *cross-linking* e craqueamento. Nesta figura pode-se observar como o início para ambas as reações é a formação de um radical livre. No caso da geração do óleo este radical livre é formado no betume, pela subtração de átomos de hidrogênio obtendo-se, um estado de transição (Fig. 8b) entre a formação da molécula original (Fig. 8a), promovida pela rápida adição dos átomos de hidrogênio de moléculas vizinhas próximas, ou da possibilidade de alguma das reações: craqueamento (Fig. 8c) ou *cross-linking* (Fig. 8d) ser promovida. Como mostra a figura 8, a preferência sobre qual destas reações vai dominar durante os experimentos de simulação depende da disponibilidade de hidrogênio no sistema.

Como foi mostrado através dos resultados da anidropirólise realizados por Lewan (1997), a água que possa estar contida nos poros da rocha no momento da geração de óleo não é suficiente para gerar as quantidades de hidrogênio necessárias que permitam a preferência da reação de craqueamento sobre a de *cross-linking*. Portanto, é possível afirmar que a água adicionada nos experimentos de hidropirólise (que se encontra dissolvida no betume), seja uma fonte exógena dos hidrogênios requeridos para seguir o mecanismo de reação de craqueamento mostrado na figura 8.

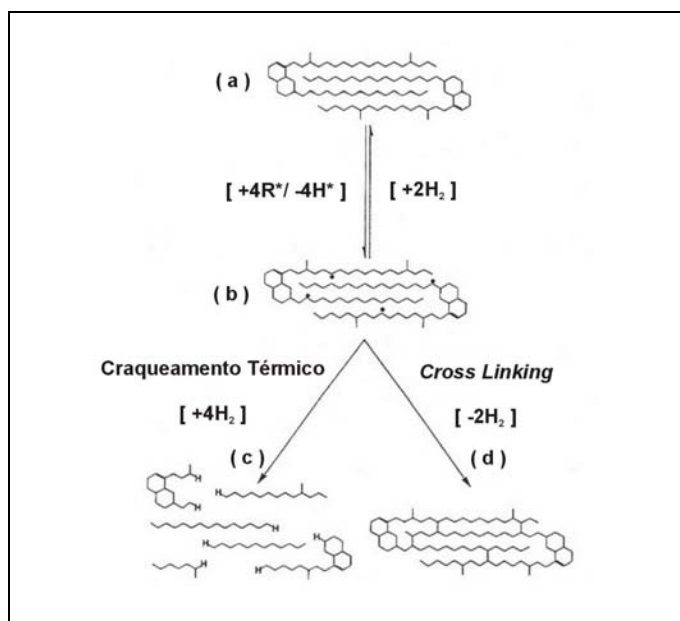
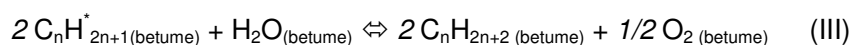
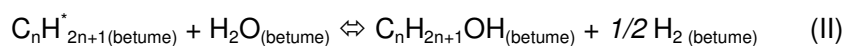
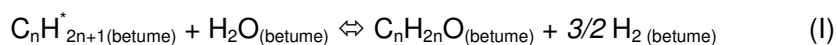


Figura 8: Esquema geral de reação para uma molécula de betume hipotética (a). Molécula no estado de transição (b), que pode reagir com moléculas de hidrogênio disponíveis para a formação da molécula de betume original (a). Em condições de craqueamento térmico, os radicais livres da molécula (b) formam os hidrocarbonetos de baixa massa molecular (c). Em condições de *cross-linking* se formam moléculas cíclicas e insolúveis (d) entre os radicais livres e as moléculas de carbono adjacentes (Modificado de Lewan, 1997).

As reações I, II e III, que ocorrem entre o betume e a água dissolvida no mesmo, foram sugeridas por Lewan (1997) como as principais reações envolvidas na liberação de oxigênio e principalmente de hidrogênio requerido na formação do óleo. Estas reações são termodinamicamente favoráveis entre 27 e 374 °C e ocorrem em fases aquosas.



Além das reações acima, Lewan (1997) também sugeriu a formação de hidrogênio a partir da redução da água (reação IV) promovida por um ambiente redutor no interior do reator, confirmado pelas medidas dos valores do Eh realizadas na água recuperada das simulações feitas a 300 e 350 °C, para os quais foram reportados valores de -0,37 e -0,40 volts, respectivamente.



As reações I, II e III permitem explicar a participação da água adicionada nos experimentos de hidropirólise na geração de óleo. Como foi observado nos resultados da tabela 5, o óleo não somente foi gerado, como também foi expulso da rocha onde foi gerado. Para explicar como a água participa no processo de separação do óleo do betume que o gerou, resultando finalmente na expulsão deste, Lewan (1997) baseou-se na solubilidade da água nos hidrocarbonetos.

Baseado na maior solubilidade da água em compostos heteroatômicos, do que em hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, e nas diferenças composicionais entre o óleo (rico em compostos saturados) e o betume (rico em compostos heteroatômicos) foi possível assumir que o óleo gerado passou a se transformar num líquido imissível na água e no betume (saturado em água), resultando na expulsão do mesmo. O óleo expulso foi acumulado sobre a superfície da água, enquanto que o betume ficou retido na rocha.

Todos os resultados descritos nesta seção mostraram os efeitos químicos e físicos da água na geração e expulsão de óleo, assim como a eficiência da hidropirólise na simulação da formação de petróleo sobre a anidropirólise oferecendo produtos semelhantes com os produzidos naturalmente. Na próxima seção serão descritos e discutidos trabalhos realizados com o objetivo de conhecer e compreender melhor esta técnica de simulação, permitindo assim compreender os processos naturais de geração e expulsão de óleo e gás no sistema petrolífero.

1.6 Estudo de casos

Entre os trabalhos de pesquisa realizados na área de geoquímica orgânica, empregando a técnica de hidropirólise encontrados nas literaturas especializadas, observam-se desde estudos da cinética da geração de petróleo, (Braun e Burnham, 1997; Castelli *et al.*, 1990; Burnham *et al.*, 1995; Penteado *et al.*, 2002), passando pela determinação do papel da matriz mineral na alteração térmica da matéria orgânica (Espitalié, *et al.*, 1984; Huizinga *et al.*, 1987), simulação da expulsão de hidrocarbonetos (Lafargue *et al.*, 1990), até estudos que tentam compreender melhor os mecanismos das reações químicas nos quais as ligações das moléculas que compõem o querogênio e o betume, são quebradas durante a geração de petróleo, assim como também as reações associadas aos biomarcadores (Hoering, 1984; Eglinton e Douglas, 1988; Weres, *et al.*,

1988; Love, *et al.*, 1995; Maroto-Valer *et al.*, 1997; Love *et al.*, 1997; Bishop, *et al.*, 1998; Koopmans, *et al.*, 1998).

Na seção seguinte serão apresentados e descritos alguns trabalhos da utilidade da técnica de hidropirólise na exploração de petróleo encontrados na literatura.

1.6.1 Hidropirólise em amostras de rochas geradoras de petróleo

Lewan (1983) realizou experimentos de hidropirólise em amostras de rochas geradoras de *Woodford Shale* Oklahoma (querogênio tipo II), para estudar a influência da maturação sobre a composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) do querogênio, betume e óleo produzidos nos diferentes estágios de geração de óleo (pré - óleo, óleo incipiente, óleo primário e pós - óleo), e poder estabelecer a aplicabilidade do uso da composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) como um parâmetro de correlação óleo - óleo e óleo - rocha geradora. Para realizar este estudo, o autor realizou experimentos de hidropirólise a diferentes temperaturas, compreendidas entre 300 e 360 °C, por 72 horas, em amostras de rocha geradora com uma granulometria entre 0,5-2,0 cm, na presença de água destilada. Foram realizadas análises de cromatografia líquida e de isótopos estáveis de carbono nos produtos dos experimentos (querogênio, betume e óleo).

Os resultados das análises isotópicas dos produtos da hidropirólise mostraram variações pouco significativas do $\delta^{13}\text{C}$ no querogênio (Fig. 9a), enquanto o betume apresentou duas tendências (Fig. 9b), a primeira descrita por um enriquecimento do ^{12}C nos estágios de geração de pré - óleo e óleo incipiente, e a segunda descrita pela depleção deste mesmo isótopo, com o aumento da maturação. Por outro lado, a tendência encontrada para o óleo expulso nos diferentes estágios de geração de óleo foi descrita pela depleção do ^{12}C , (Fig. 9c), além deste ser mais enriquecido do que o betume.

O comportamento observado para o $\delta^{13}\text{C}$ do querogênio sugeriu sua aplicabilidade na correlação óleo - rocha geradora, enquanto os observados para o betume e o óleo expulso não permitiram estabelecer uma boa correlação. Por este motivo foram analisadas as composições isotópicas de cada uma das frações que os compõem (hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares). Os resultados destas análises são mostrados na tabela 11, na qual pode ser observado como a composição isotópica dos hidrocarbonetos aromáticos foi a menos afetada pela maturação, permitindo o uso da mesma nas correlações óleo - óleo e óleo - rocha geradora.

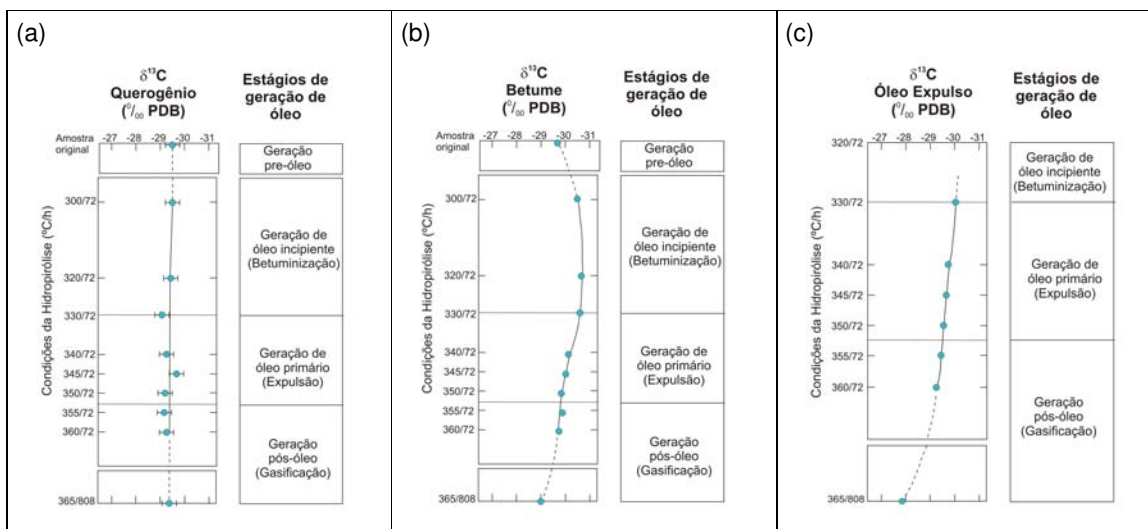


Figura 9: Variações dos valores do $\delta^{13}\text{C}$ do querogênio (a), betume (b) e óleo expulso (c) obtidos da hidropirólise das amostras de *Woodford Shale* em diferentes estágios da geração de petróleo (Modificado de Lewan, 1983).

Tabela 11: Variabilidade dos valores do $\delta^{13}\text{C}$ das fases orgânicas e seus componentes obtidos da hidropirólise das amostras de *Woodford Shale* em diferentes estágios da geração de petróleo (Modificado de Lewan, 1983).

| Fases e componentes | Medida (‰ PDB ^a) | Desvio padrão (\pm ‰) | Intervalo (‰PDB ^a) |
|---------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Querogênio | -29,5 | 0,2 | -29,3 a -29,8 |
| Betume | -30,0 | 0,5 | -28,9 a -30,6 |
| HC. Saturados | -29,3 | 0,9 | -27,3 a -30,3 |
| HC. Aromáticos | -30,0 | 0,4 | -29,5 a -30,5 |
| HC. Polares | -29,7 | 1,0 | -27,1 a -30,5 |
| Óleo expulso | -29,5 | 0,7 | -28,0 a -30,2 |
| HC. Saturados | -29,3 | 1,5 | -25,9 a -30,4 |
| HC. Aromáticos | -30,1 | 0,2 | -29,7 a -30,3 |
| HC. Polares | -29,3 | 0,3 | -28,8 a -29,8 |

^a Padrão Pee Dee Belemnite.

Soldan e Cerqueira (1986) estudaram o efeito da maturação sobre os parâmetros geoquímicos obtidos da simulação da geração de hidrocarbonetos através da hidropirólise. Estes autores realizaram experimentos de hidropirólise em amostras de rochas geradoras cretáceas (querogênio tipo I) do Brasil. Os experimentos foram realizados a temperaturas compreendidas entre 250 e 350 °C por 72 horas, em presença de água destilada. Os produtos dos experimentos (querogênio e betume) foram analisados por cromatografia gasosa, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (fração saturada), ressonância magnética nuclear (fração aromática) e análises de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) (betumes).

Das caracterizações dos produtos dos experimentos, os autores observaram que o aumento da temperatura dos mesmos promoveu um aumento da maturação térmica da matéria orgânica contida nas amostras, evidenciado por uma diminuição do índice de

hidrogênio (Fig. 10a), uma tendência positiva do $\delta^{13}\text{C}$ (Fig. 10b), um aumento da porcentagem de prótons (Fig. 10c) e um aumento do Tmax (Fig. 10d). Todos estes parâmetros geoquímicos de maturação foram determinados nas amostras de rocha e no betume após os experimentos.

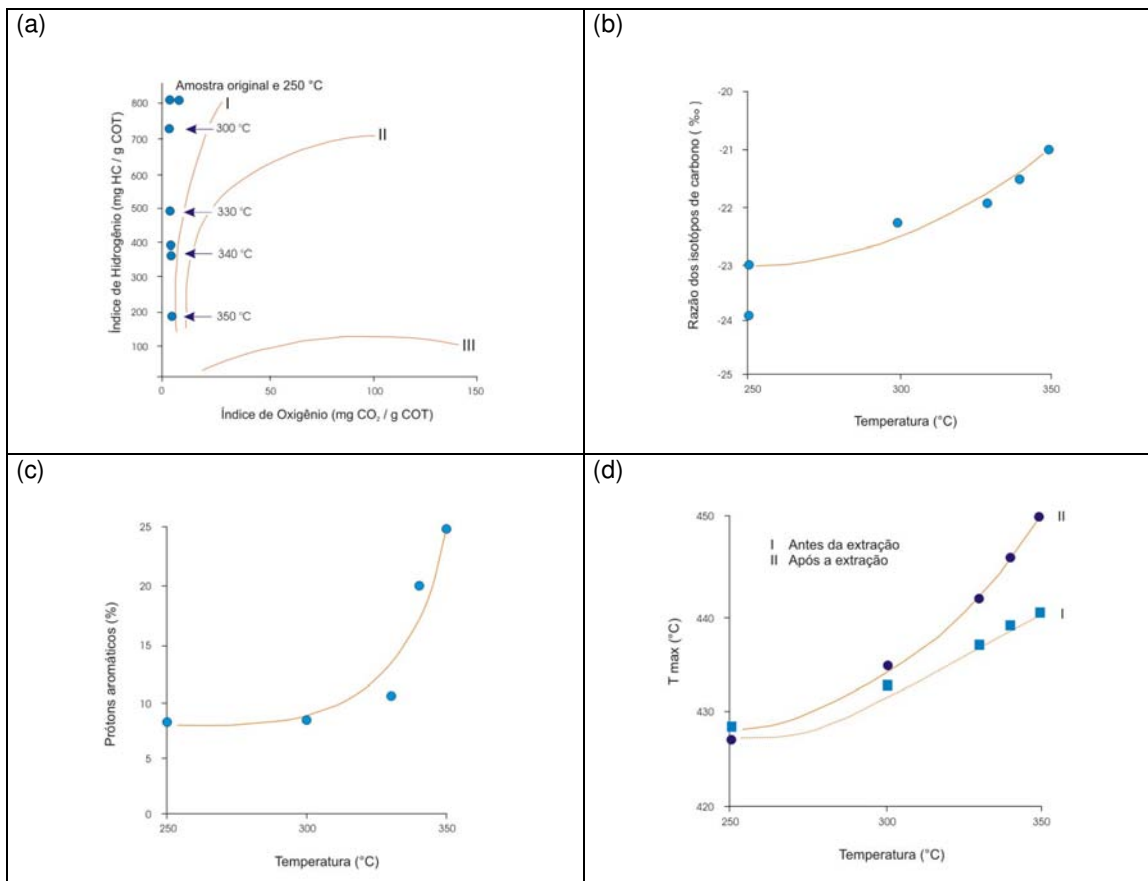


Figura 10: Variações dos parâmetros geoquímicos Índice de Hidrogênio (IH) (a), $\delta^{13}\text{C}$ do betume (b), prótons aromáticos (c) e Tmax (d) obtidos da hidropirólise das amostras do Cretáceo (Modificado de Soldan e Cerqueira, 1986).

Além dos parâmetros anteriores, estes autores também realizaram análises dos principais biomarcadores usados na caracterização de rochas geradoras. Os resultados destas análises mostraram uma diminuição das relações Pr/n-C₁₇ e Ph/n-C₁₈ (Fig. 11), ambas indicativas de maturação, com o aumento da temperatura. Por outro lado, a razão 22S/22R apresentou uma inversão, que confirmou o aumento da maturação com o aumento da temperatura.

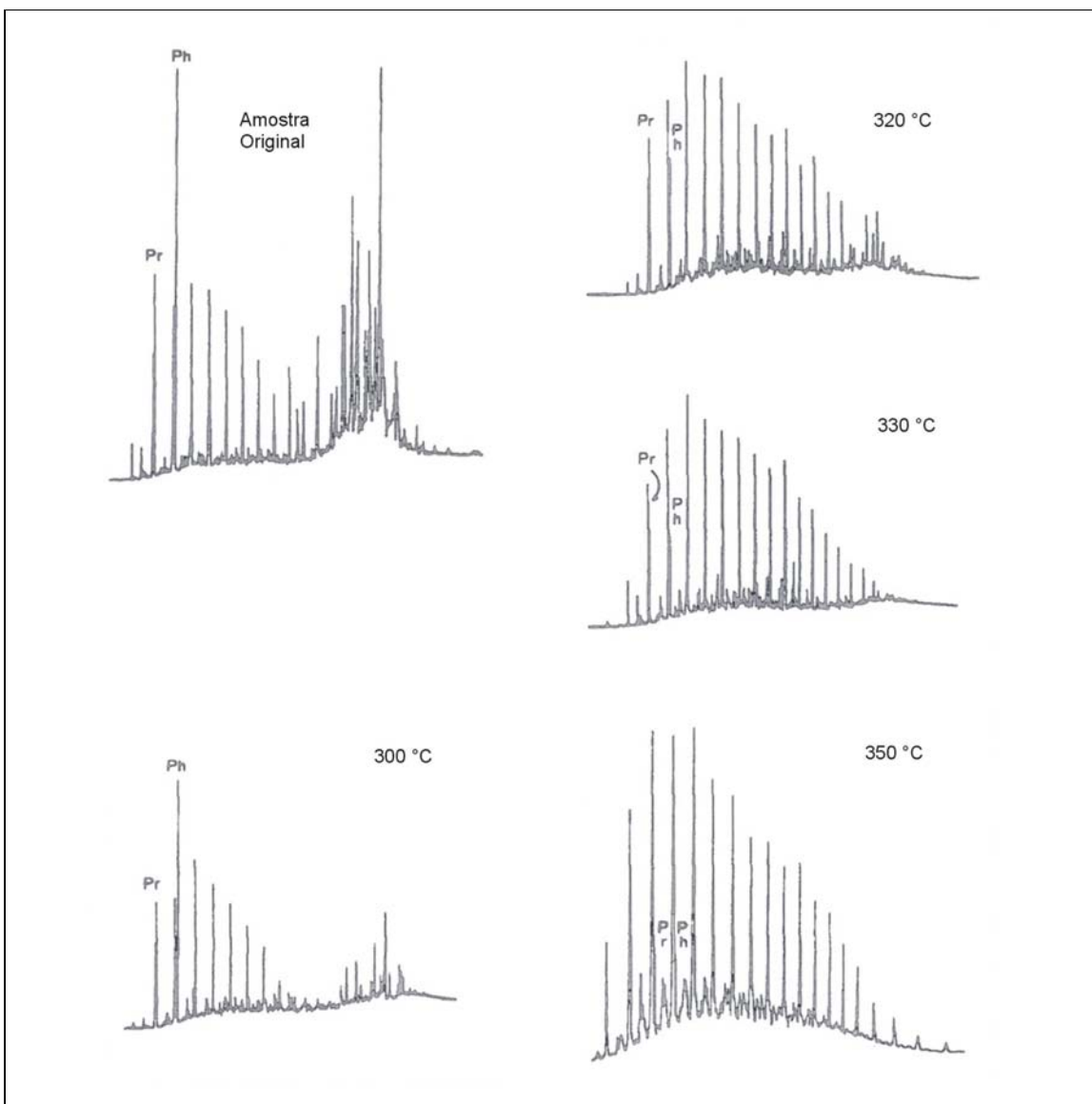


Figura 11: Cromatogramas da fração saturada, mostrando a composição dos produtos da hidropirólise obtidos dos experimentos realizados a quatro diferentes temperaturas por 72 horas (Extraído de Soldan e Cerqueira, 1986).

Soldan *et al.* (1988) realizaram experimentos de hidropirólise em amostras de rochas geradoras com o objetivo de verificar a composição dos óleos gerados a partir de matéria orgânica depositada em diferentes ambientes e idades geológicas. Para alcançar seu objetivo, os autores analisaram os óleos gerados através de experimentos de hidropirólise realizados a 300 °C por 72 horas, em presença de água destilada, assim como também analisaram as rochas residuais. Os experimentos foram realizados em amostras de rochas geradoras imaturas, previamente extraídas, das formações Irati (Kazaniano-Neopermiano), Santana (Alagoas-Eocretáceo) e Tremembé (Oligoceno-Mioceno) do Brasil, sendo os querogênios de todas as amostras classificados como tipo I. Os óleos gerados foram analisados por cromatografia líquida, cromatografia gasosa, cromatografia gasosa acoplada

a espectrometria de massas e isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$), enquanto que as amostras de rocha foram analisadas através das técnicas de pirólise *Rock-Eval* e reflectância da vitrinite (%Ro).

Os resultados das análises de pirólise *Rock-Eval* e reflectância da vitrinite (%Ro), mostrados na tabela 12, evidenciaram o aumento da maturação da matéria orgânica contida nos três tipos de amostras estudadas. Este aumento do nível de maturação também foi confirmado pelos biomarcadores usados como indicadores de maturação, terpanos e esteranos.

Tabela 12: Valores do conteúdo de carbono orgânico total (COT), reflectância da vitrinite (%Ro) e dos parâmetros geoquímicos obtidos por pirólise *Rock-Eval*, nas amostras antes e depois dos experimentos de hidropirólise (Modificado de Soldan *et al.*, 1988).

| Formação | %COT * | %COT ** | IH * | IH ** | S2 * | S2 ** | Tmax* | Tmax** | %Ro* | %Ro** |
|----------|--------|---------|------|-------|------|-------|-------|--------|------|-------|
| Irati | 11,4 | 5,6 | 965 | 120 | 110 | 6,7 | 432 | 454 | 0,40 | 0,95 |
| Santana | 24,9 | 10,8 | 1285 | 258 | 320 | 27,9 | 412 | 442 | 0,23 | 0,72 |
| Tremembé | 11,6 | 5,6 | 2750 | 491 | 320 | 27,5 | 430 | 457 | 0,28 | 1,00 |

* Valores originais das amostras

** Valores das amostras após os experimentos de hidropirólise a 300 °C por 72 horas.

IH (mg de HC/ g COT)

S2 (mg de HC/ g rocha)

Tmax (°C)

Das análises dos cromatogramas das amostras hidropirolisadas, mostradas na figura 12, os autores observaram que na distribuição dos hidrocarbonetos saturados predominaram os n-alcenos em faixas distintas, as quais refletem a biomassa original e os ambientes de deposição sugeridos para cada formação (salino para a Formação Irati, transicional para a Formação Santana e um aporte terrestre para a Formação Tremembé). Por outro lado, observaram que no hidropirolisado da Formação Irati, o óleo ainda encontrava-se num estágio imaturo (Fig. 12a), enquanto que os óleos das amostras das formações Santana (Fig. 12b) e Tremembé (Fig. 12c) apresentaram um nível de maturação mais alto, nas mesmas condições experimentais.

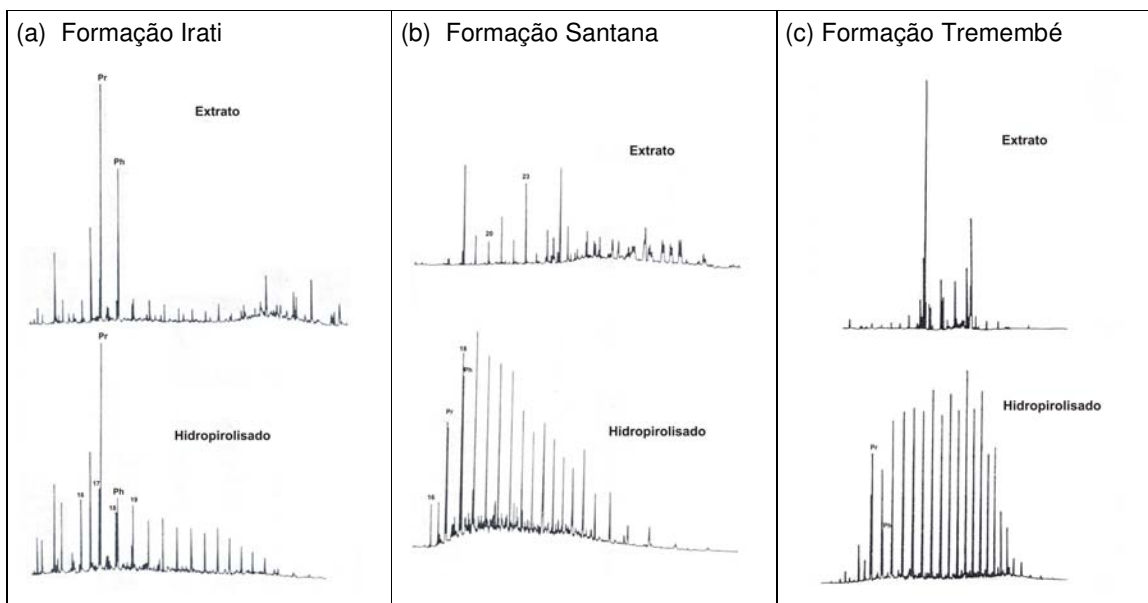


Figura 12: Cromatogramas da fração saturada das formações Irati (a), Santana (b) e Tremembé (c), para as amostras imaturas originais (extrato) e após os experimentos de hidropirólise (hidropirolisado) (Modificado de Soldan *et al.*, 1988).

As diferentes distribuições observadas para os n-alcenos e os valores das razões isotópicas determinadas nas amostras antes dos experimentos de hidropirólise (Tab. 13), permitiram aos autores caracterizar os diferentes ambientes de deposição dos sedimentos estudados, indicando ambientes salinos com salinidades distintas para as formações Irati e Santana e lacustrino de água doce para a Formação Tremembé.

Além da caracterização do ambiente de deposição, Soldan *et al.* (1988) também observaram que as razões $\delta^{13}\text{C}$ dos hidropirolisados mostraram um comportamento inverso ao processo de maturação (Tab. 13). Na tabela pode ser observado como o processo de simulação do aumento da maturação tornou as amostras mais enriquecidas em carbono 13.

Tabela 13: Razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ dos extratos imaturos e dos hidropirolisados (‰) (Modificado de Soldan *et al.*, 1988).

| Formação | Extrato | Hidropirolisado |
|----------|---------|-----------------|
| Irati | -23,9 | -22,5 |
| Santana | -26,6 | -24,5 |
| Tremembé | -28,3 | -26,7 |

Peters *et al.* (1990) estudaram o efeito dos experimentos de hidropirólise sobre as relações de biomarcadores usadas para estabelecer o nível de maturação da matéria orgânica, em amostras da Formação Monterey, Califórnia, com uma granulometria compreendida entre 0,5-1,0 cm. O intervalo de temperatura usado por estes autores, para realizar os experimentos de hidropirólise, esteve compreendido entre 260 e 360 °C. Como nos casos anteriores, os experimentos também foram realizados por 72 horas empregando

água destilada. Prévio aos experimentos, as amostras foram extraídas com diclorometano. Nos produtos da hidropirólise (betume e óleo) foram realizadas análises de cromatografia líquida, cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa nas frações saturadas e aromáticas que compõem o betume e o óleo.

Os resultados de seus estudos mostraram que as relações de biomarcadores aromáticos, usadas como indicadores de nível de maturação, aumentaram com o aumento da temperatura nos experimentos (Fig. 13). Por outro lado, as relações dos biomarcadores saturados mostraram uma diminuição da maturação (as amostras originais apresentaram um nível de maturação maior do que os produtos da hidropirólise) a qual foi aumentando à medida que a temperatura nos experimentos foi aumentada (Fig. 13). Já para a relação de diasteranos (13 β ,17 α (H)-diasterano/esterano), o comportamento observado foi de aumento desta relação com o aumento dos tempos dos experimentos.

Além de estudar o efeito da simulação do aumento da maturação, em laboratório, nas relações de biomarcadores usadas como parâmetros de maturação, Peters *et al.* (1990) também estudaram o efeito que o processo de expulsão do óleo ou migração primária, tem sobre estas relações, além das mudanças na composição entre o betume e o óleo expulso, realizando para isto a quantificação das frações saturadas, aromáticas, resinas e asfaltenos que compõem ambos os produtos e dos biomarcadores presentes nas frações saturada e aromática.

O efeito da migração primária mostrou que os esteróides aromáticos apresentaram concentrações e razões maiores no betume do que no óleo, enquanto a relação terpanos tricíclicos/hopanos foi maior no óleo expulso (Tab. 14), isto devido aos terpanos tricíclicos migrarem mais facilmente que os pentacíclicos. Por outro lado, a relação diasterano/esterano foi geralmente maior nos óleos expulsos do que nos betumes, assim como no caso dos terpanos tricíclicos, devido a uma migração mais fácil dos diasteranos que a dos esteranos regulares (Tab. 14).

Tabela 14: Relação hopanos tricíclicos/hopanos, diasteranos/dianteranos regulares e quantidades (mg Kg⁻¹) de esteróides monoaromáticos (MA) e triaromáticos (TA) obtidos para o betume da amostra original e para os betumes e óleos após os experimentos de hidropirólise (Modificado de Peters *et al.*, 1990).

| Temperatura (°C) | Amostra | MA | TA | Tricíclicos/hopanos | Diasteranos/esteranos | |
|------------------|------------------|--------|------|---------------------|-----------------------|------|
| | Amostra original | Betume | 3087 | 5588 | 0,033 | 0,05 |
| 260 | Betume | 984 | 1742 | 0,020 | 0,02 | |
| | Óleo | 1305 | 945 | 0,028 | 0,04 | |
| 270 | Betume | 741 | 1484 | 0,023 | 0,03 | |
| | Óleo | 1292 | 1737 | 0,025 | 0,03 | |
| 300 | Betume | 346 | 1867 | 0,048 | 0,02 | |
| | Óleo | 363 | 599 | 0,104 | 0,06 | |

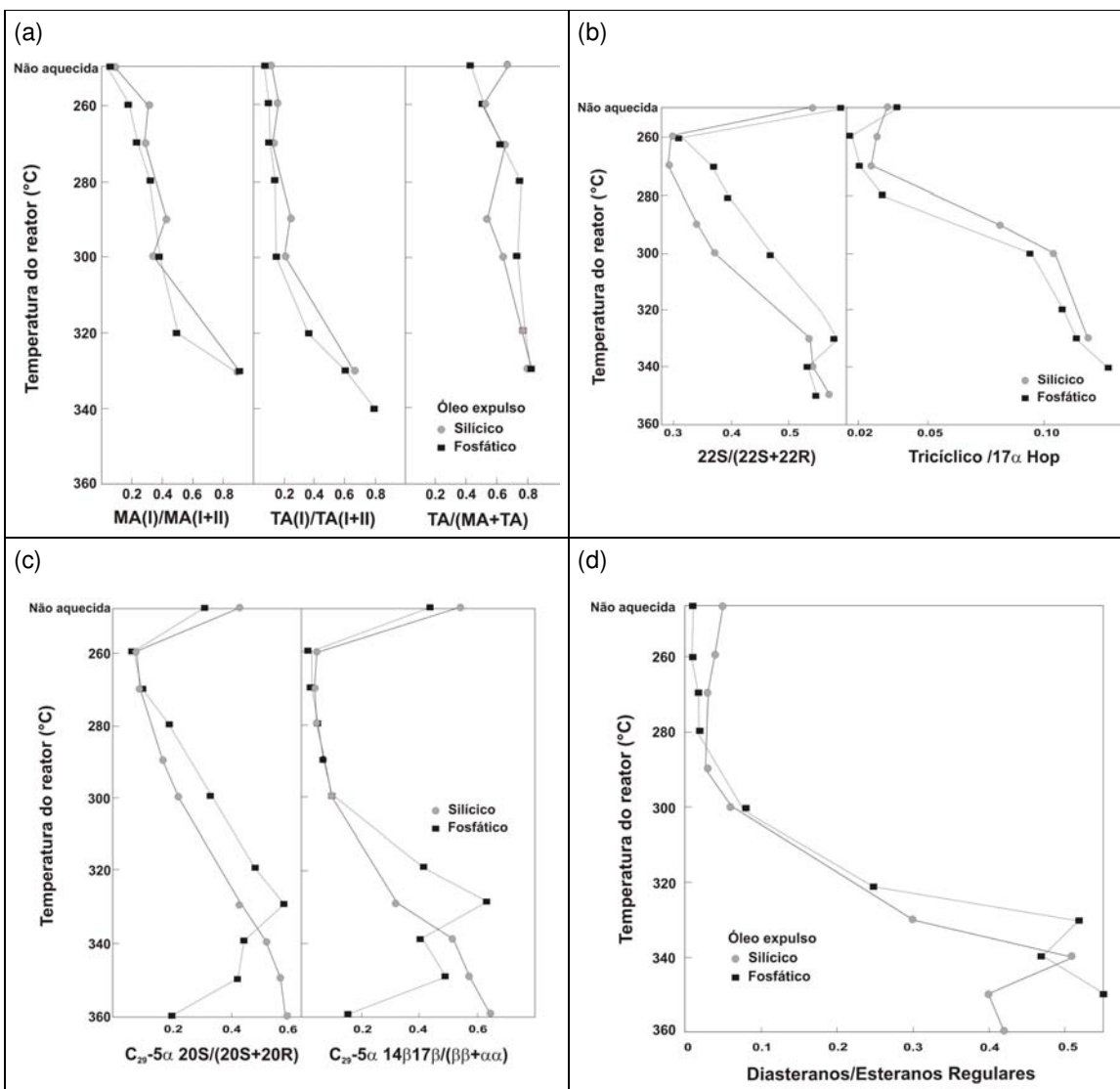


Figura 13: Tendências das razões dos esteróides aromáticos (a), terpanos (b), isomerização do esterano regular C_{29} (c) e diasterano/esterano regulares (d) obtidos dos betumes extraídos das amostras originais (não aquecida) e após os experimentos (Modificado de Peters *et al.*, 1990).

Na figura 14 estão mostradas as diferenças composicionais entre o betume e o óleo expulso em função das concentrações das frações saturadas, aromáticas, resinas e asfaltenos. Como pode ser observado na figura 14, o óleo expulso está enriquecido nas frações saturadas e aromáticas, enquanto que o betume extraído da rocha é mais enriquecido nos hidrocarbonetos mais pesados (resinas e asfaltenos). Estas diferenças foram atribuídas à retenção preferencial na rocha dos compostos mais pesados.

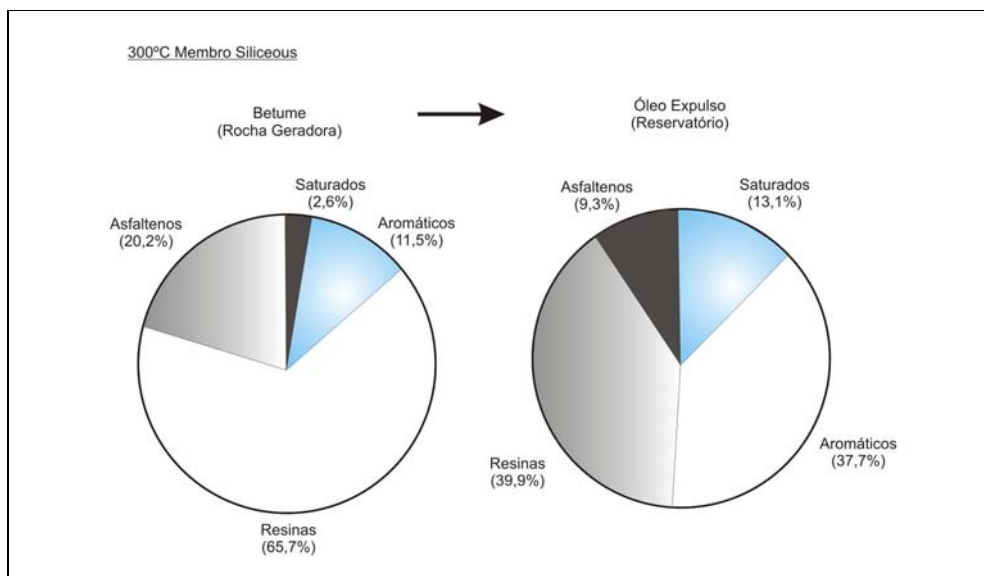


Figura 14: Composição do óleo expulso e do betume obtidos do experimento de hidropirólise realizado a 300 °C por 72 horas (Modificado de Peters *et al.*, 1990).

Franco *et al.* (2003) realizaram experimentos de hidropirólise em amostras de rochas geradoras de petróleo imaturas de duas bacias brasileiras, Bacia do Paraná (Formação Irati) e em uma amostra de uma Bacia Marginal. O objetivo dos experimentos foi estabelecer as mudanças dos parâmetros geoquímicos usados rotineiramente na caracterização de rochas geradoras, associadas ao nível de maturação. Para alcançar este objetivo foram realizados experimentos de hidropirólise a 350 °C, variando o tempo dos experimentos (0 e 98 horas).

Os resultados das análises de COT, pirólise *Rock-Eval* e biomarcadores usados como indicadores de maturação (Fig. 15), realizados nas amostras após a hidropirólise, mostraram que o aumento dos tempos nos experimentos promoveu um aumento do nível de maturação da matéria orgânica contida nas amostras em estudo.

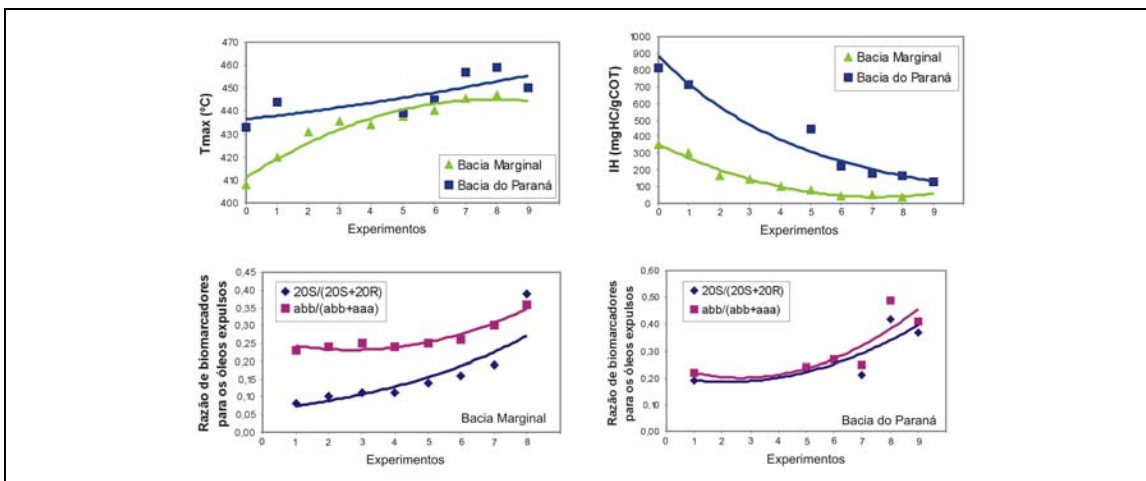


Figura 15: Tendências encontradas para os principais parâmetros geoquímicos indicativos de evolução térmica da matéria orgânica, para ambas as bacias (Marginal e Paraná) com o aumento do tempo dos experimentos (Extraído de Franco *et al.*, 2003). Tempo dos experimentos ver tabela 15.

A quantificação das frações saturadas, aromáticas e resinas + asfaltenos (NSO) que compõem tanto os óleos expulsos como os betumes extraídos das rochas após os experimentos (Fig. 16), mostraram diferenças significativas entre a composição de ambos os produtos (óleo e betume). O comportamento foi semelhante ao reportado na literatura (Lewan, 1993, 1997; Hunt, 1995; Tissot e Welte, 1984; Peters et al., 1990; Curtis, et al., 2004) para o processo de migração primária, atribuído principalmente à retenção preferencial dos compostos pesados (resinas + asfaltenos) sobre os leves (saturados e aromáticos), que ocorre quando o óleo é expulso da rocha geradora.

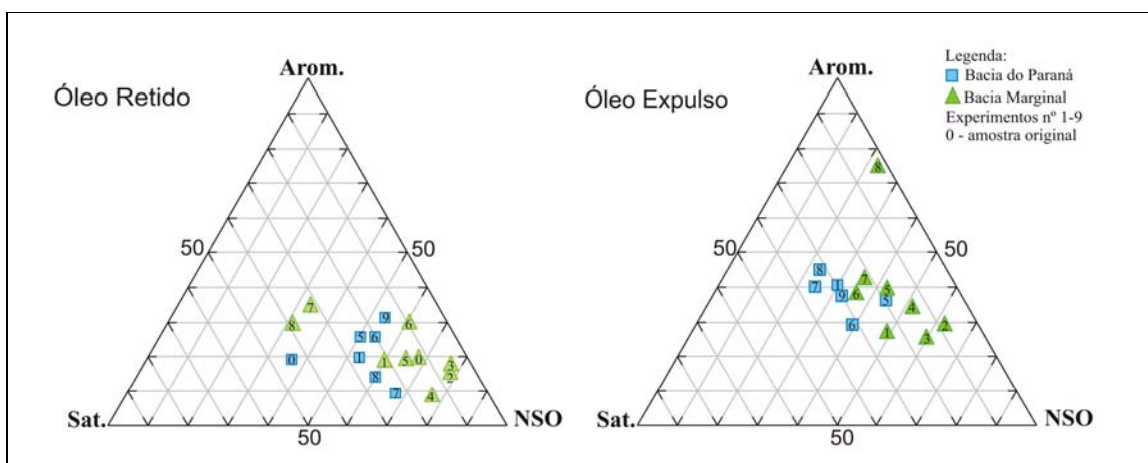


Figura 16: Diagrama ternário mostrando o comportamento das frações saturadas, aromáticas e NSO nos betumes e óleos expulsos, com o aumento do tempo da hidropirólise (Extraído de Franco *et al.*, 2003). Tempo dos experimentos ver tabela 15.

A comparação dos cromatogramas dos óleos expulsos com os de seus respectivos betumes, para os experimentos realizados nas amostras da Formação Irati, mostra que no estágio de baixo nível de maturação o óleo expulso (Fig. 17B) estava enriquecido nos n-alcenos de baixa massa molecular quando comparado com seu correspondente betume (Fig. 17A), sugerindo que este óleo é mais maduro que o betume extraído da rocha da qual foi expulso. Já para os estágios de elevado nível de maturação estas diferenças entre o óleo (Fig. 17C) e o betume (Fig. 17D) não foram observadas. Esta tendência não foi claramente observada nos cromatogramas da amostra da Bacia Marginal.

Para estabelecer o efeito que o aumento do nível de evolução térmica tem sobre os biomarcadores indicadores da origem da matéria orgânica foram analisados os principais biomarcadores usados nesta determinação, tais como: hopano/esterano, esterano C_{27} , esterano C_{28} , esterano C_{29} e razão pristano/fitano. Os resultados destes biomarcadores mostraram principalmente que os esteranos C_{27} e C_{29} apresentaram comportamentos inversos (Fig. 18), encontrando-se uma diminuição do esterano C_{29} e um aumento do C_{27} com o aumento do tempo. No entanto, o esterano C_{28} apresentou poucas variações. Este comportamento foi atribuído ao craqueamento térmico do esterano C_{29} com o aumento da

evolução térmica da matéria orgânica, e que foi evidenciado pelo decréscimo do mesmo (esterano C₂₉) com o aumento do tempo nos experimentos. Entretanto, a relação hopano/esterano apresentou um aumento com o incremento do tempo e a relação pristano/fitano não mostrou uma tendência clara (Tab. 15).

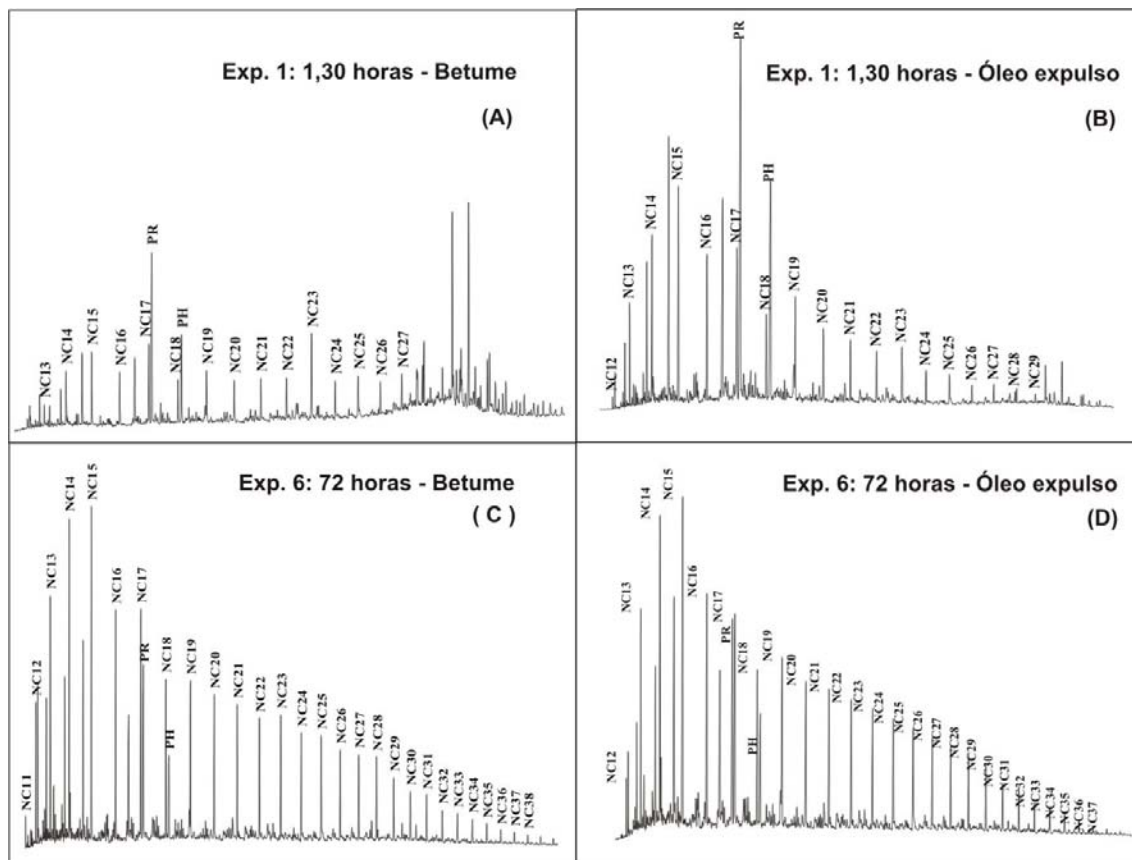


Figura 17: Cromatogramas da fração saturada obtida dos betumes e óleos expulso nos estágios de baixo nível de maturação (A,B) e alto nível de maturação (C,D), para os experimentos de hidropirólise realizados nas amostras da Formação Irati (Modificado de Franco, 2002).

Tabela 15: Valores obtidos da relação pristano/fitano, para os betumes extraídos das rochas e dos óleos expulso nos experimentos da hidropirólise com o aumento do tempo dos experimentos (Modificado de Franco *et al.*, 2003).

| Nº do experimento | Tempo a 350 °C | Bacia Marginal | Bacia do Paraná |
|-------------------|----------------|----------------|-----------------|
| | | Pr/Ph | Pr/Ph |
| 1 | 0 horas | 0,71 | 1,66 |
| 2 | 1h 30 min | 1,86 | * |
| 3 | 3 horas | 1,75 | * |
| 4 | 4h 30 min | 1,97 | * |
| 5 | 9 horas | 1,97 | 2,76 |
| 6 | 18 horas | 1,59 | 2,88 |
| 7 | 36 horas | 2,12 | 2,23 |
| 8 | 72 horas | 2,04 | 1,92 |
| 9 | 98 horas | * | 3,22 |

* experimentos não realizados

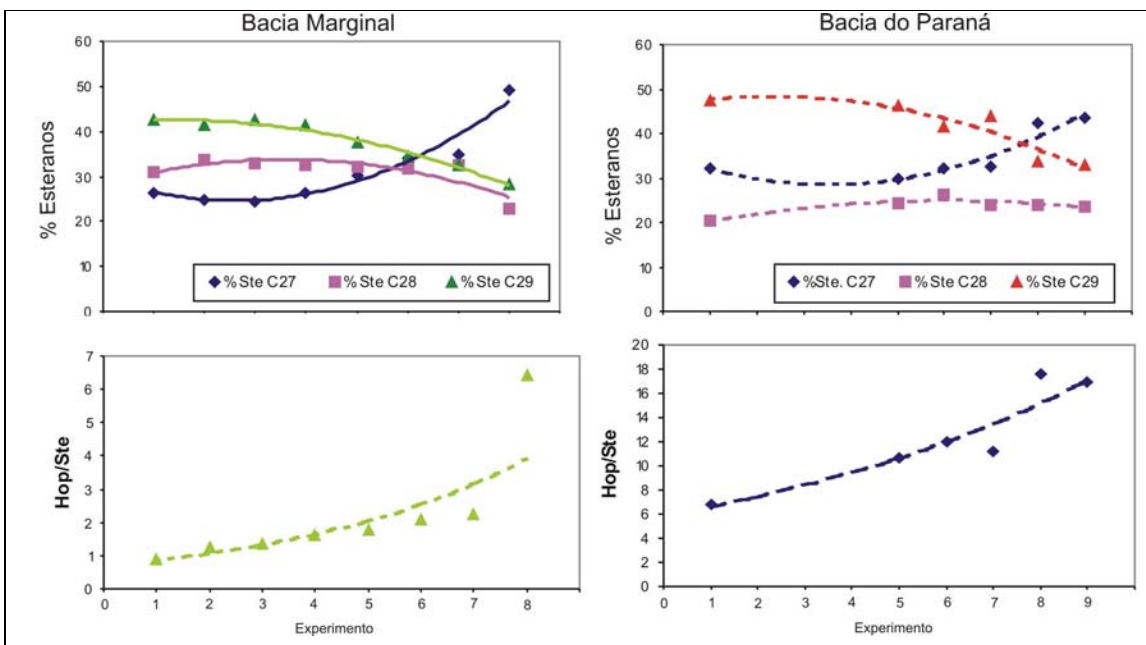


Figura 18: Comportamento dos biomarcadores indicadores de origem da matéria orgânica, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise para as amostras das bacias do Paraná e Marginal (Extraído de Franco *et al.*, 2003). Tempo dos experimentos ver tabela 15.

Os resultados deste trabalho evidenciaram que com o aumento da maturação, as principais diferenças que ocorrem entre o óleo expulso e o betume que fica na rocha estão associadas aos estágios de baixo nível de maturação. Entretanto, os parâmetros geoquímicos usados como indicadores de tipo de matéria orgânica, tanto dos óleos expulsos como dos betumes extraídos, demonstraram que estes podem ser significativamente afetados pelo nível de maturação, como no caso dos esteranos C₂₇ (matéria orgânica marinha) e C₂₉ (matéria orgânica terrestre).

Os trabalhos descritos até o momento mostram os resultados obtidos dos experimentos de hidropirólise em amostras de rochas geradoras contendo querogênios tipo I e II, os quais são considerados querogênios de ótimos potenciais para geração de óleo. Por outro lado, trabalhos publicados por Snowdon e Powell (1982), Brooks *et al.* (1969), von der Dick *et al.* (1989), Snape *et al.* (1989), Curiale *et al.* (2002), George e Wilkins (2002) e Callejón, *et al.* (2004) sugerem uma contribuição do querogênio tipo III (carvão) na geração de óleos, embora este potencial seja considerado baixo. Um exemplo, são os experimentos de hidropirólise (Tab. 16) realizados por Behar *et al.* (2003) em amostras de linhito imaturas (%Ro= 0,34) da Formação *Calvert Bluff* (Paleoceno) no Texas. Estes experimentos, mostraram que o aumento da temperatura nos experimentos, promoveu um aumento da maturação da matéria orgânica (querogênio tipo III) contida nas amostras o qual foi acompanhado por um aumento das concentrações das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NSO (resinas + asfaltenos) que compõem o óleo e o betume produzido através dos experimentos (Tab. 16).

Tabela 16: Parâmetros geoquímicos (%Ro, S2 (mg/g de linhito), H/C) medidos nas rochas residuais e rendimentos (mg/g de linhito) das frações saturadas, aromáticas e NSO dos óleos produzidos através dos experimentos de hidropirólise em amostras de lignito (Modificado de Behar *et al.*, 2003).

| | Condições experimentais (°C/h) | | | | | | | | | |
|--------------|--------------------------------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| | 280/48 | 300/24 | 300/72 | 300/144 | 315/72 | 330/72 | 330/108 | 350/12 | 350/24 | 350/96 |
| %Ro | 0,72 | 0,90 | 0,95 | 0,98 | 1,10 | 1,29 | 1,30 | 1,34 | 1,45 | 1,78 |
| S2 | 118 | 106 | 100 | 99 | 91 | 76 | 76 | 68 | 60 | 39 |
| H/C | 0,880 | 0,847 | 0,811 | 0,767 | 0,732 | 0,703 | 0,708 | 0,724 | 0,684 | 0,616 |
| Sat. | nd | 5,2 | 8,2 | 9,4 | 12,5 | 19,2 | 20,6 | 13,5 | 17,9 | 24,4 |
| Arom. | nd | 9,3 | 11,0 | 11,1 | 13,6 | 20,9 | 17,1 | 15,3 | 19,7 | 19,0 |
| NSO | nd | 50,5 | 49,1 | 43,2 | 53,7 | 67,9 | 67,6 | 73,4 | 88,3 | 66,3 |

nd não determinado.

1.6.2 Hidropirólise em amostras de asfaltenos

Os asfaltenos são compostos de alta massa molecular, presentes tanto nos óleos expulsos como nos betumes extraídos das rochas geradoras. Estes compostos têm se transformado em foco de interesse de pesquisa na área de geoquímica orgânica, devido as importantes informações que suas propriedades químicas mais estáveis oferecem, às semelhanças destes com o querogênio e a sua resistência frente aos processos de biodegradação (Bandurski, 1982; Ekweozor, 1984; Philp e Gilbert, 1985; Behar *et al.*, 1984).

Diversos trabalhos foram realizados com o objetivo de comprovar se esta fração pode ser usada como: (1) parâmetro de maturação da matéria orgânica (Shirokoff *et al.*, 1997; Xianming *et al.*, 1998; Nali *et al.* 2000; Escobar *et al.*, 2004a), (2) determinação da origem de amostras altamente degradadas (Gou Xuemin *et al.*, 1987), e (3) correlação óleo - óleo e óleo - rocha geradora (Escobar *et al.*, 2004b).

Gou Xuemin *et al.* (1987) realizaram experimentos de hidropirólise a 330 °C por 72 horas em amostras de asfaltenos precipitados de betumes naturais degradados de *Staunton Harold* e *Mountsorrel* e *Windy Knoll*, do centro da Inglaterra, com o objetivo de determinar a origem biogênica das amostras altamente degradadas. A fração saturada dos produtos da hidropirólise destas amostras foram analisadas por GC e GC-MS (m/z 191 e 217).

Os resultados das análises cromatográficas dos betumes extraídos das amostras originais mostraram um elevado nível de degradação caracterizado pela presença da UCM (*Unresolved Complex Mixtures*) observadas nos cromatogramas para as três amostras analisadas (Fig. 19), embora a forma dos cromatogramas das amostras de *Staunton Harold* (Fig. 19a) e *Mountsorrel* (Fig. 19b) surgiram a presença de alcanos policíclicos (terpanos, hopanos e esteranos). No cromatograma da amostra de *Windy Knoll* é sugerida uma degradação menor do que nas amostras anteriores, devido à presença dos isoprenóides pristano (Pr) e fitano (Ph), (Fig. 19c).

Após a hidropirólise dos asfaltenos precipitados dos betumes das amostras de *Staunton Harold* e *Mountsorrel* e do resíduo insolúvel de *Windy Knoll*, observou-se que os

cromatogramas dos pirolisados mostraram, diferentemente dos originais, uma distribuição de n-alcenos entre C₁₃ e C₃₀ e isoprenóides acíclicos de 15 até 20 átomos de carbono (Fig. 20). Por outro lado, as amostras de *Staunton Harold* e *Windy Knoll* ainda mostraram presença do UCM (*unresolved complex material*).

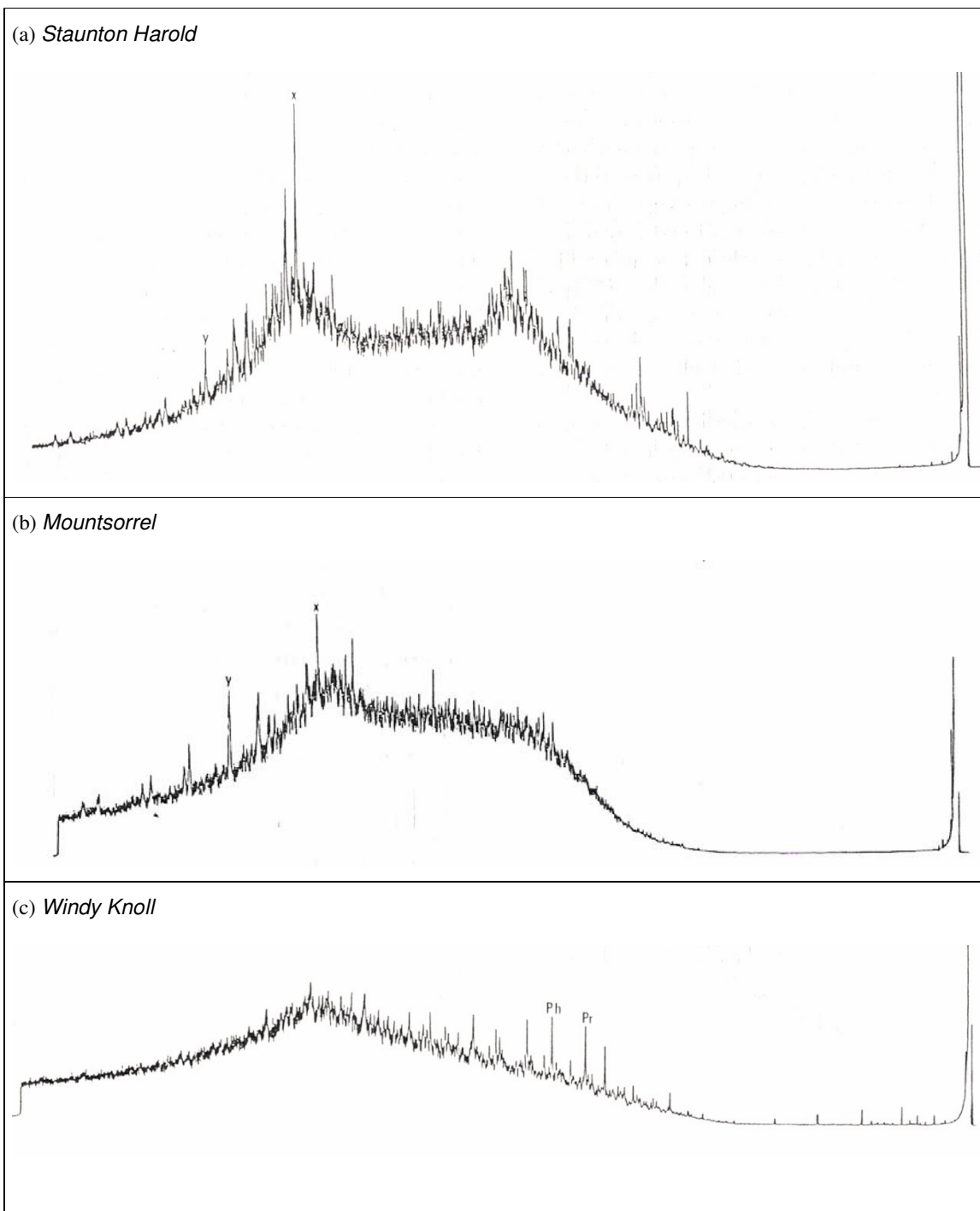


Figura 19: Cromatogramas da fração saturada dos betumes originais extraídos das amostras de *Staunton Harold* (a), *Mountsorrel* (b) e *Windy Knoll* (c) (Modificado de Gou Xuemin *et al.*, 1987).

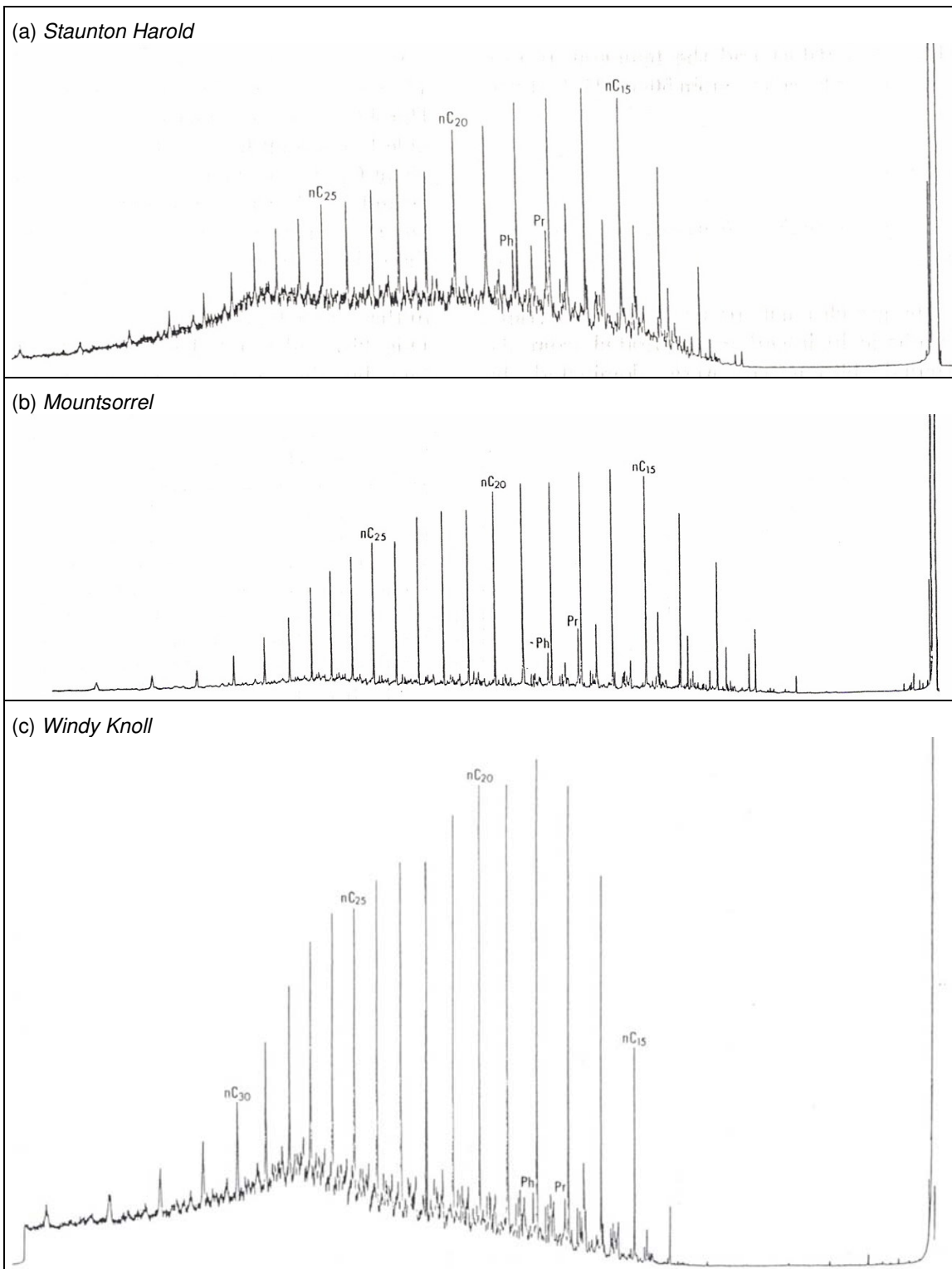


Figura 20: Cromatogramas da fração saturada obtidos da hidropirólise dos asfaltenos isolados das amostras de *Staunton Harold* (a), *Mountsorrel* (b) e *Windy Knoll* (c) (Modificado de Gou Xuemin *et al.*, 1987).

As análises das relações dos biomarcadores hopanos ($\beta\alpha$ -moretano/ $\alpha\beta$ -hopano) e esteranos C_{29} (20S/20(R+S), $\alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta$ e $\beta\alpha/\alpha\alpha\alpha R$), indicativos de maturação, realizadas nas amostras originais e pirolisadas de *Staunton Harold* e *Mountsorrel* revelaram que os produtos da hidropirólise são menos maduros que os originais (Tab. 17), enquanto que para a amostra de *Windy Knoll* estes biomarcadores assim como os indicadores da origem da matéria orgânica não foram detectados. Por outro lado, para os biomarcadores usados para estimar a origem da matéria orgânica (esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29}), determinados para as amostras de *Staunton Harold* e *Mountsorrel*, foi observado que para *Staunton Harold* o esteroano C_{27} não foi determinado no betume original, enquanto que no pirolisado este esteroano apresenta-se com uma concentração semelhante à do esteroano C_{28} , e que a concentração do C_{29} é menor no pirolisado do que na amostra original (Tab. 16). Já para a amostra de *Mountsorrel*, as concentrações destes esteranos em ambos os produtos (betume original e pirolisado) foram semelhantes.

Tabela 17: Valores dos biomarcadores das análises por GC-MS das frações de betume das amostras de *Staunton Harold* e *Mountsorrel* (Modificado de Gou Xuemin *et al.*, 1987).

| Amostra | Fração | C_{27} | C_{28} | C_{29} | 20S/20(R+S) | $\alpha\beta\beta / (\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ | $\beta\alpha / \alpha\alpha\alpha P$ | $\beta\alpha / \alpha\beta$ |
|------------------------|--------|----------|----------|----------|-------------|--|--------------------------------------|-----------------------------|
| | | a | | | b | c | d | e |
| <i>Staunton Harold</i> | B | n.d. | 30 | 70 | 0,50 | 0,53 | 1,88 | 0,30 |
| | P | 28 | 27 | 45 | 0,48 | 0,48 | 1,43 | 0,26 |
| <i>Mountsorrel</i> | B | 37 | 19 | 44 | 0,52 | 0,47 | 1,31 | 0,23 |
| | P | 37 | 21 | 42 | 0,49 | 0,42 | 0,77 | 0,22 |

a porcentagem do $5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ –esterano (m/z 217)

b $C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)20S / C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)20S + 20R$ –esterano (m/z 217)

c $C_{29} 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H) / C_{29} 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H) + 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ –esterano (m/z 217)

d $C_{29} 13\beta(H), 17\alpha(H)20S$ -diasterano / $C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)20R$ –esterano (m/z 217)

e $17\beta(H), 21\alpha(H)$ -moretano / $17\alpha(H), 21\beta(H)$ –hopano (m/z 191)

n.d. não determinado

B Betume original

P Betume extraído da amostra após a hidropirólise (pirolisado)

Dos resultados das análises, Gou Xuemin *et al.* (1987) concluíram que a degradação das amostras de *Staunton Harold* e *Mountsorrel* foi produto de um processo de biodegradação enquanto que a amostra de *Windy Knoll* teria sofrido principalmente um processo de degradação térmica. Estes resultados concordaram com os resultados reportados na literatura, o que permitiu a estes autores confirmar que a hidropirólise poder ser uma ferramenta útil na determinação da origem de amostras altamente degradadas.

Xianming *et al.* (1998) estudaram as propriedades óticas dos asfaltenos e sua aplicabilidade na estimação da maturação de matéria orgânica de diferentes origens. Para realizarem seus estudos, os autores analisaram amostras de asfaltenos precipitados de óleos e betumes de rochas geradoras e de carvões húmicos coletados após o aquecimento das mesmas a seis diferentes temperaturas: 250, 290, 320, 360, 400 e 450 °C por períodos de tempo de 3, 5, 7, 9, 11 e 15 horas, respectivamente. As propriedades óticas dos

asfaltenos foram determinadas a partir das análises de reflectância dos asfaltenos (%Ra) e por medidas da fluorescência dos mesmos.

As medidas da reflectância dos asfaltenos foram comparadas com parâmetros geoquímicos usados na determinação do nível de evolução térmica da matéria orgânica, tais como: reflectância da vitrinita (%Ro), índice preferencial de carbono (IPC), índice de metilfenantreno ($IMF = 2 \cdot MF / 1 \cdot MF$) e razão de metilfenantreno ($RMF = 1,5[2 \cdot MF + 3 \cdot MF] / [F + 1 \cdot MF + 9 \cdot MF]$).

Os resultados das análises de fluorescência e reflectância dos asfaltenos mostraram que estes parâmetros foram afetados pelo processo de maturação, observado-se uma diminuição da intensidade da fluorescência e um aumento da reflectância com o aumento da temperatura dos experimentos (Tab. 18). Além do efeito da maturação da matéria orgânica sobre a fluorescência e a reflectância, na tabela 18 pode ser observado como os mesmos são também afetados pelo tipo de matéria orgânica.

Tabela 18: Reflectância dos asfaltenos (%Ra) e intensidade da fluorescência (I_{546}) dos extratos de diferentes macerais aquecidos a diferentes temperaturas (Modificado de Xianming *et al.*, 1998).

| Nº Amos. | Análise | Amostra original | 250 °C | 290 °C | 320 °C | 360 °C | 400 °C | 450 °C | Principal maceral |
|----------|-----------|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------------------|
| 1 | %Ra | 4,67 | 5,23 | 5,79 | 6,13 | 6,54 | 7,64 | 7,84 | Vitrinita |
| | I_{546} | 0,29 | 0,27 | 0,28 | 0,24 | 0,20 | 0,20 | 0,19 | |
| 2 | %Ra | 4,51 | 4,99 | 5,64 | 6,04 | 6,38 | 6,93 | - | Amorfinita degradada |
| | I_{546} | 0,31 | 0,30 | 0,30 | 0,31 | 0,28 | 0,21 | - | |
| 3 | %Ra | 4,94 | 5,20 | 5,43 | 6,00 | 6,24 | 6,74 | 7,48 | Alginita |
| | I_{546} | 0,35 | 0,29 | 0,32 | 0,28 | 0,30 | 0,24 | 0,21 | |
| 4 | %Ra | 4,98 | 5,15 | 5,43 | 6,10 | 6,49 | 7,19 | 7,58 | Suberinita |
| | I_{546} | 0,34 | 0,34 | 0,31 | 0,28 | 0,21 | 0,17 | 0,18 | |

A relação quase linear observada entre a reflectância dos asfaltenos (%Ra) e a reflectância da vitrinita (%Ro), observada na figura 21a, sugere que os asfaltenos e os querogênios experimentaram uma evolução térmica paralela durante o processo de maturação. Por outro lado, as relações entre o parâmetro em estudo (%Ra) com parâmetros geoquímicos de maturação convencionais, apresentados na figura 21, mostram, igualmente, uma relação quase linear, embora não tão boa quanto com a reflectância da vitrinita, entre este parâmetro e os parâmetros convencionais, sugerindo que o tipo de rocha tem um efeito significativo sobre o índice preferencial de carbono (IPC), a razão de metilfenantreno (RMF) e o índice de metilfenantreno (IMF). Para os autores, estes desvios da relação linear não afetam a proposta da aplicabilidade da reflectância dos asfaltenos como um parâmetro de maturação.

Dos resultados observados Xianming *et al.* (1998) concluíram que a reflectância dos asfaltenos pode ser aplicada na estimação da maturação da matéria orgânica, mas com algumas limitações em amostras imaturas e super maduras. Para as amostras imaturas foi destacada a pouca resistência dos asfaltenos no tratamento de preparação dos blocos para realizar as análises, e para as amostras super maduras (%Ro >1,6) a principal limitação

pode ser a geração de quantidades insuficientes de asfaltenos para realizar as análises. Além destas limitações, deve ser considerado o fato que a reflectância dos asfaltenos é afetada pelo tipo de matéria orgânica, como foi observado na tabela 18. Por este motivo, os autores sugeriram uma calibração para as análises, baseada no tipo de querogênio e no nível de maturação, conforme mostrada na tabela 19.

Tabela 19: Relação entre a reflectância dos asfaltenos (%Ra), para diferentes tipos de querogênios, e o nível de maturação da rocha geradora (Modificado de Xianming *et al.*, 1998).

| Nível de maturação | %Ro | Reflectância dos asfaltenos (%Ra) | |
|--------------------|----------|--------------------------------------|--|
| | | Asfaltenos de querogênio tipo I e II | Asfaltenos de querogênio tipo III e II |
| Imaturo | <0,5 | <5,0 | <5,0 |
| Baixa maturidade | 0,5-0,75 | 5,0-5,5 | 5,0-6,0 |
| Maturo | 0,75-1,0 | 5,5-6,0 | 6,0-6,5 |
| Alta maturidade | 1,0-1,30 | 6,0-6,5 | 6,5-7,0 |
| Super matura | >1,3 | >6,5 | >7,0 |

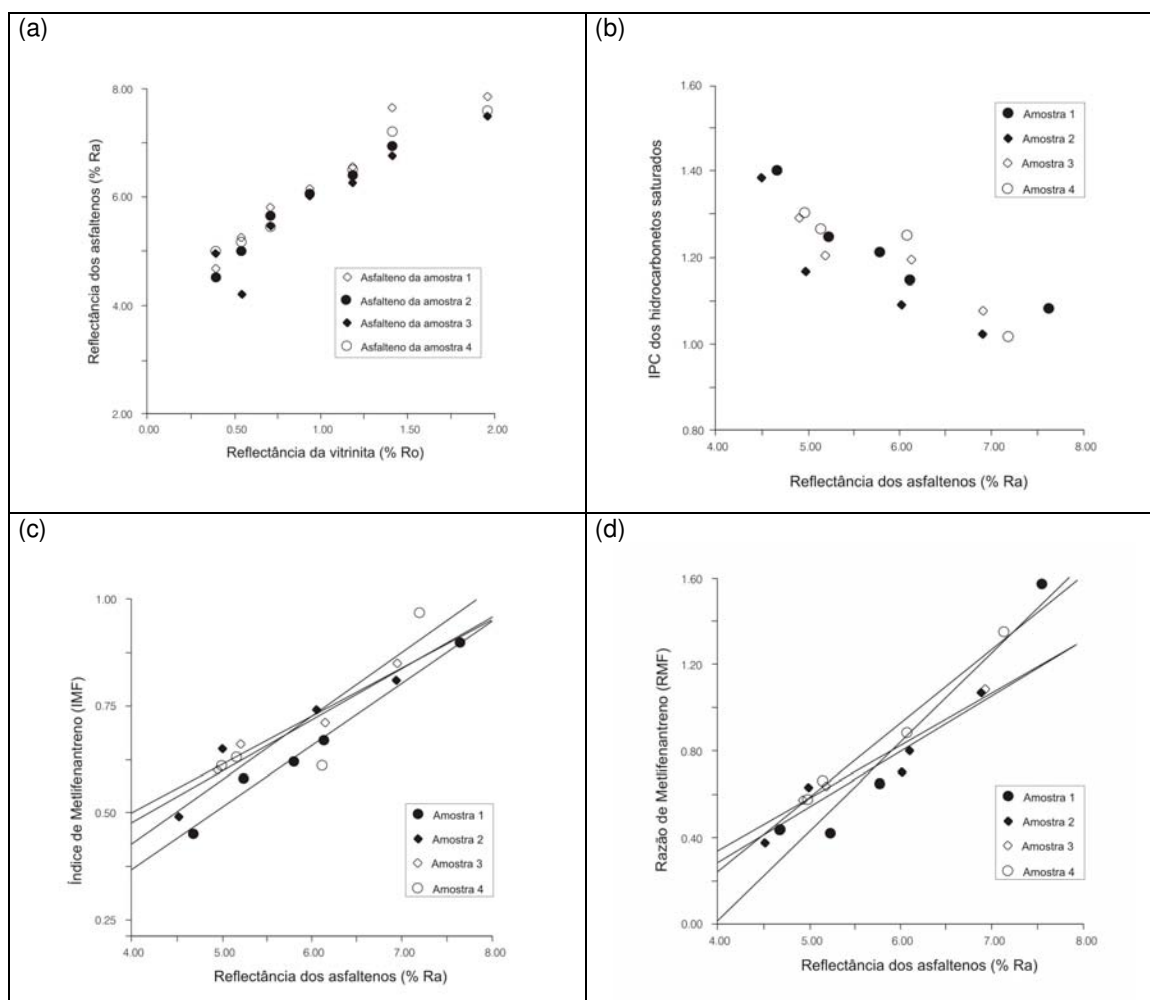


Figura 21: Relação da reflectância dos asfaltenos (%Ra) com: (a) reflectância da vitrinita (%Ro), (b) índice preferencial de carbono (IPC), (c) índice de metilfenantreno ($IMF = 2-MF / 1-MF$) e (d) razão de metilfenantreno ($RMF = 1,5[2-MF + 3-MF] / [F + 1-MF + 9-MF]$) (Modificado de Xianming *et al.*, 1998).

Estes autores demonstraram, através das análises de amostras de óleo das bacias de Liaohe e Tarim, da China, que o uso de reflectância dos asfaltenos oferece grandes vantagens sobre os parâmetros geoquímicos convencionais na análise de amostras onde a vitrinita é escassa, ausente ou contém perhidro vitrinita, assim como, em amostras de óleo com elevados níveis de maturação (Tab. 20).

Tabela 20: Parâmetros de maturação de alguns óleos e a reflectância de seus asfaltenos (Modificado de Xianming *et al.*, 1998).

| Bacia | Poço | Profundidade (m) | Idade | IPC ^a | IMF ^b | Esterano (C ₂₉) S/(S+R) | Hopano (C ₃₂) S/(S+R) | MAI ^c (%) | MDI ^d (%) | Nível de maturação | Asfaleno Ra (%) |
|--------|--------|------------------|-------|------------------|------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------|-----------------|
| Liaohe | Gou32 | 1578-1610 | E | 1,30 | na | 0,28 | 0,42 | n.a. | n.a. | Imaduro | 4,85 |
| | Xu138 | 995-1075 | E | 1,23 | na | 0,43 | 0,44 | n.a. | n.a. | Baixa maturidade | 5,31 |
| | Qi24 | 2018-2203 | E | 1,08 | na | 0,45 | 0,50 | n.a. | n.a. | Maduro | 5,61 |
| | Zhang1 | 1925-1971 | E | 1,13 | na | 0,47 | 0,53 | n.a. | n.a. | Maduro | 5,69 |
| Tarim | LN1 | 4751-4771 | T | 1,10 | 0,80 | (0,47) | (0,65) | 68,15 | 40,48 | Alta maturidade | 5,53 |
| | LN32 | 4863-4866 | O | 1,10 | 1,06 | 0,47 | 0,58 | 75,49 | 50,24 | Alta maturidade | 6,49 |
| | YM1 | 5253-5379 | O | 1,13 | 0,86 | 0,54 | 0,61 | 72,22 | 46,24 | Alta maturidade | 5,95 |
| | TZ10 | 4227-4234 | C | 1,03 | 0,84 | - | - | 75,11 | 46,24 | Alta maturidade | 5,80 |
| | TZ4 | 3610-3669 | C | 1,09 | 1,04 | (0,58) | (0,54) | 76,18 | 44,75 | Alta maturidade | 6,05 |

n.a. = não analisada.

a Índice Preferencial de Carbono

b Índice de Metil Fenantreno

c Methyl Adamantane Index

d Methyl Diamantane Index

Os trabalhos descritos neste capítulo, serviram de base para compreender e conhecer melhor os fundamentos da técnica de simulação, em laboratório, dos processos geológicos de geração de óleos e gás conhecida como hidropirólise. Por outro lado, também foi ressaltada a contribuição, cada vez maior, que esta técnica está oferecendo à área de exploração de petróleo.

CAPÍTULO II

Amostras e localização das áreas de estudo

Para a realização deste trabalho foram selecionadas amostras de rochas geradoras de petróleo com diferentes tipos de querogênios:

- Querogênio tipo I: Folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano, Espanha,
- Querogênio tipo II: Folhelho betuminoso da Bacia do Paraná, Brasil e,
- Querogênio tipo III: Carvão da Bacia de Puertollano, Espanha.

O folhelho betuminoso da Bacia do Paraná pertence à camada inferior da Formação Irati, a qual é considerada a rocha geradora de petróleo mais importante dentro desta bacia. A amostra foi coletada na mina de céu aberto da Petrobrás-SIX localizada na região de São Mateus do Sul, estado de Paraná, Brasil. Já as amostras de folhelho betuminoso (camada B) e de carvão (camada II) correspondem a Bacia de Puertollano na Espanha e, foram cedidas pelo Instituto Nacional de Carbón (INCAR), de Oviedo, Espanha. Alguns dos parâmetros petrográficos e geoquímicos das amostras originais são reportados na tabela 21.

Tabela 21: Parâmetros petrográficos e geoquímicos determinados nas amostras de folhelho betuminoso e carvão antes dos experimentos de hidropirólise.

| Amostra | COT (%) | Tmax (°C) | IH (mg HC/g COT) | H/C | Ro |
|---|---------|-----------|------------------|--------|--------|
| Folhelho betuminoso (camada B) Bacia de Puertollano, Espanha | 41,13 * | 433 * | 762,00 * | 1,40 * | 0,45 * |
| Folhelho betuminoso Bacia de Paraná, Fm. Irati, Brasil | 21,00 | 419 | 624,57 | n.d. | 0,51 |
| Carvão (camada II) Bacia de Puertollano, Espanha | n.d. | n.d. | n.d. | 0,71 | 0,62 |

* dados extraídos de Borrego *et al.* (1996)
n.d. análise não determinada

A seguir são descritas, brevemente, as características das Bacias e formações as quais pertencem as amostras em estudo.

2.1 Bacia do Paraná e a Formação Irati (Brasil)

A Bacia do Paraná é uma bacia intracratônica localizada no continente Sul Americano com cerca de 1.400.000 km² de superfície territorial (Fig. 22), distribuídos entre as regiões meridional de Brasil (1.100.000 km²), leste de Paraguai (100.000 km²), nordeste de Argentina (100.000 km²) e norte de Uruguai (100.000 km²), (Zalán *et al.* 1990).

De acordo com Zalán *et al.* (1990) e Soares (1998) a Bacia do Paraná foi completamente desenvolvida sobre a crosta continental e preenchida por rochas sedimentares e vulcânicas com idades que variam entre o Siluriano e o Cretáceo. Os sistemas petrolíferos reconhecidos nesta bacia são Irati-Rio Bonito-Pirambóia e Ponta

Grossa-Itararé. O sistema petrolífero Irati-Rio Bonito-Pirambóia é um sistema de geração de óleo relativamente raso, com profundidades normalmente inferiores a 3.000 m, encontrando-se também afloramentos. A rocha geradora de petróleo deste sistema petrolífero está contida na Formação Irati. Já, o sistema petrolífero Ponta Grossa-Itararé é caracterizado pela geração de gás e condensado. Neste sistema a rocha geradora de petróleo se encontra na parte superior da Formação Ponta Grossa. Diferentemente do sistema petrolífero Irati-Rio Bonito-Pirambóia, o sistema Ponta Grossa-Itararé é um sistema profundo, com profundidades na faixa de 3.000-4.600 m. Embora seja um sistema petrolífero mais profundo do que o sistema Irati-Rio Bonito-Pirambóia, também são encontrados afloramentos das formações que o compõem.

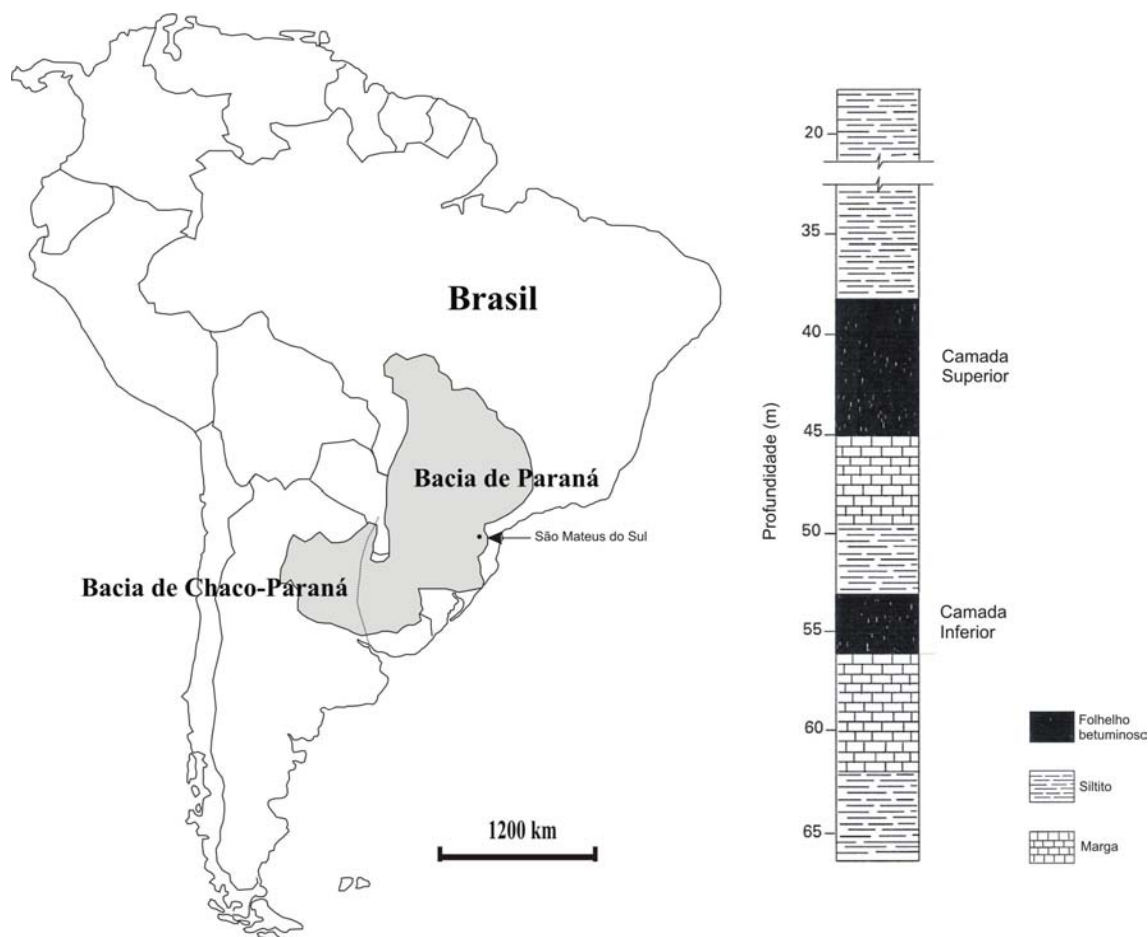


Figura 22: Localização da Bacia de Paraná e seção estratigráfica da Formação Irati na localidade de São Mateus do Sul, estado de Paraná (Modificado de Zalán *et al.* (1990).

Os folhelhos betuminosos da Formação Irati são considerados a rocha geradora de petróleo mais importante da Bacia do Paraná. Esta formação tem sido estudada do ponto de vista geoquímico desde os anos 40, quando Abreu (1946) a identificou como rocha-mãe de petróleo e a relacionou com depósitos de arenitos betuminosos, a partir do estudo da matéria orgânica. Outros autores, como Costa Neto *et al.* (1969), De Giovanni *et al.*, (1974),

Gibert *et al.* (1975), Tissot e Welte (1978) e Corrêa da Silva e Cornford (1985) também estudaram a matéria orgânica contida nos folhelhos betuminosos da Formação Irati, classificando o querogênio contido nestes folhelhos como tipo II. Também determinaram o potencial de geração de petróleo deste folhelhos, encontrando um elevado potencial de geração na região de São Mateus do Sul, estado de Paraná.

Sobre a origem da Formação Irati ainda há algumas controversas, mas para autores como Padula (1969) e Milani *et al.* (1994), os sedimentos da Formação Irati foram depositados em condições de mar restrito, progressivamente salino da base ao topo. Araújo (2001) em estudos mais recentes, considera que os sedimentos da Formação Irati foram depositados em condições de um mar epicontinental ou como uma seqüência continental formada em uma laguna ou golfo com variações na salinidade.

Os efeitos térmicos produzidos pelas intrusões ígneas sobre a maturidade da matéria orgânica, em algumas localidades próximas à Formação Irati, foram estudados por Quadros (1976), Costa Neto *et al.* (1978), Quadros e Silva Santos (1980), Espitalié *et al.* (1983), Trigüis (1986), Mendonça Filho (1994), que observaram um aumento da evolução térmica da matéria orgânica contida nestes folhelhos associada às regiões onde estas intrusões estão presentes.

2.2 Bacia de Puertollano (Espanha)

A Bacia de Puertollano localizada na província de Ciudad Real, no centro-sul da Espanha (Fig. 23), é considerada um pequeno campo de carvão e folhelho betuminoso de aproximadamente 48 km², com uma espessura máxima de 500 m. A seção sedimentar é dominada por depósitos lacustres (arenitos, siltitos e argilitos) e folhelhos alternados, com diversas camadas de carvão situadas, preferencialmente, no topo as seção (Wagner, 1985 *apud* Borrego *et al.* 1997).

Na seqüência sedimentar da Bacia de Puertollano estão definidas cinco camadas de carvão e três camadas de folhelho betuminoso, identificadas do topo até a base como: camadas I, II, III, IV e V para os carvões e, camadas A, B e C, para os folhelhos betuminosos (Fig. 23). As camadas de folhelho betuminoso se encontram situadas entre as camadas IV e V de carvão (Borrego *et al.* 1996).

A origem dos folhelhos betuminosos da Bacia de Puertollano, há sido interpretada como o episódio mais profundo na história geológica de um lago, no qual fácies de pantâno, lacustres, deltáicas e fluviais foram ciclicamente alternadas (Wallis, 1983 *apud* Borrego *et al.* 1996). Apesar de ser considerado que a deposição dos sedimentos da Bacia de Puertollano foi num ambiente lacustre, a descoberta de dentes de tubarão do tipo *Lissodus Brough* por Soler-Gijón (1991) *apud* Borrego *et al.* (1996) na bacia, pode indicar o cenário de um ambiente marinho marginal para a mesma.

Borrego *et al.* (1996, 1997, 1999, 2000 e 2001) têm estudado amplamente a matéria orgânica dos folhelhos betuminosos da Bacia de Puertollano. Estudos petrográficos em amostras de rocha dos folhelhos betuminosos desta bacia, realizados por Borrego *et al.* (1996), mostraram que a matéria orgânica nestes folhelhos é dominada por material autóctone de origem algal, evidenciado pela presença de *Botryococcus*. Estes resultados foram reforçados pela distribuição dos n-alcenos, razões de hopanos e esteranos (Borrego *et al.* 1999, 2001) e caracterização dos compostos aromáticos (Borrego *et al.* 1997) nos betumes dos folhelhos da bacia, os quais indicaram uma contribuição derivada principalmente de matéria orgânica de origem em algas e bactérias. Por outro lado, os folhelhos betuminosos das três camadas da Bacia de Puertollano mostraram um nível de maturação similar (aumentado levemente do topo para a base) e, próximo do início da janela de geração de petróleo.

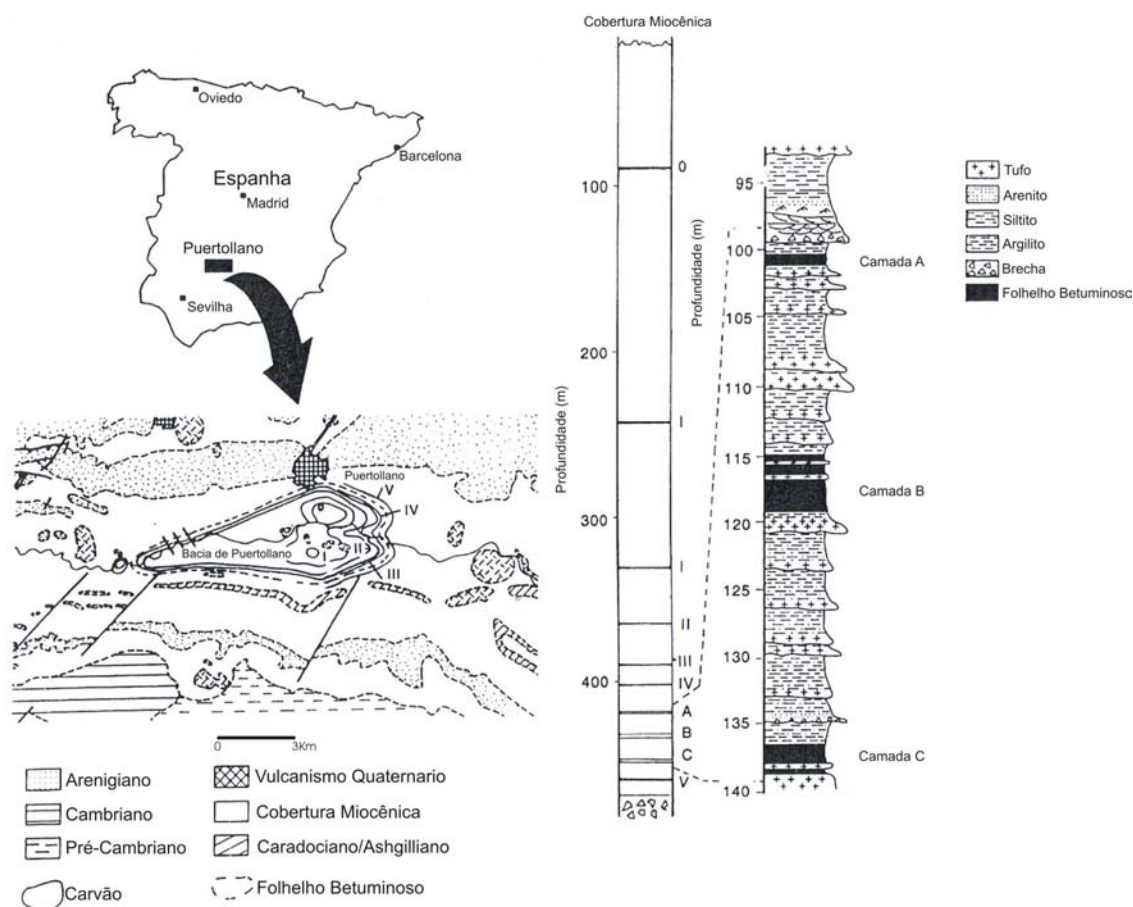


Figura 23: Localização da Bacia de Puertollano e seção estratigráfica dos folhelhos betuminosos. Camadas de carvão em números romanos e camadas de folhelho betuminoso em letras (Modificado de Borrego *et al.* 1996).

CAPÍTULO III

Metodologia

A metodologia experimental aplicada para atingir os objetivos do presente trabalho consistiu na coleta de amostras de rocha geradora de petróleo imatura às quais foram trituradas, peneiradas (fração entre 1-2 mm) e quarteadas para a simulação do aumento do nível de maturação da matéria orgânica através de experimentos de hidropirólise.

Os produtos das simulações (rocha residual, betume e óleo expulso), assim como as rochas orginais e os betumes contidos nestas, foram caracterizados através de técnicas analíticas e petrográficas tais como: Reflectância da Vitrinita (Ro%), determinação do conteúdo de Carbono Orgânico Total (COT), pirólise *Rock-Eval*, Cromatografia Líquida Preparativa (CLP), Cromatografia a Gás (CG) e Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massa (CG-EM). A figura 24 mostra o fluxograma da metodologia experimental aplicada.

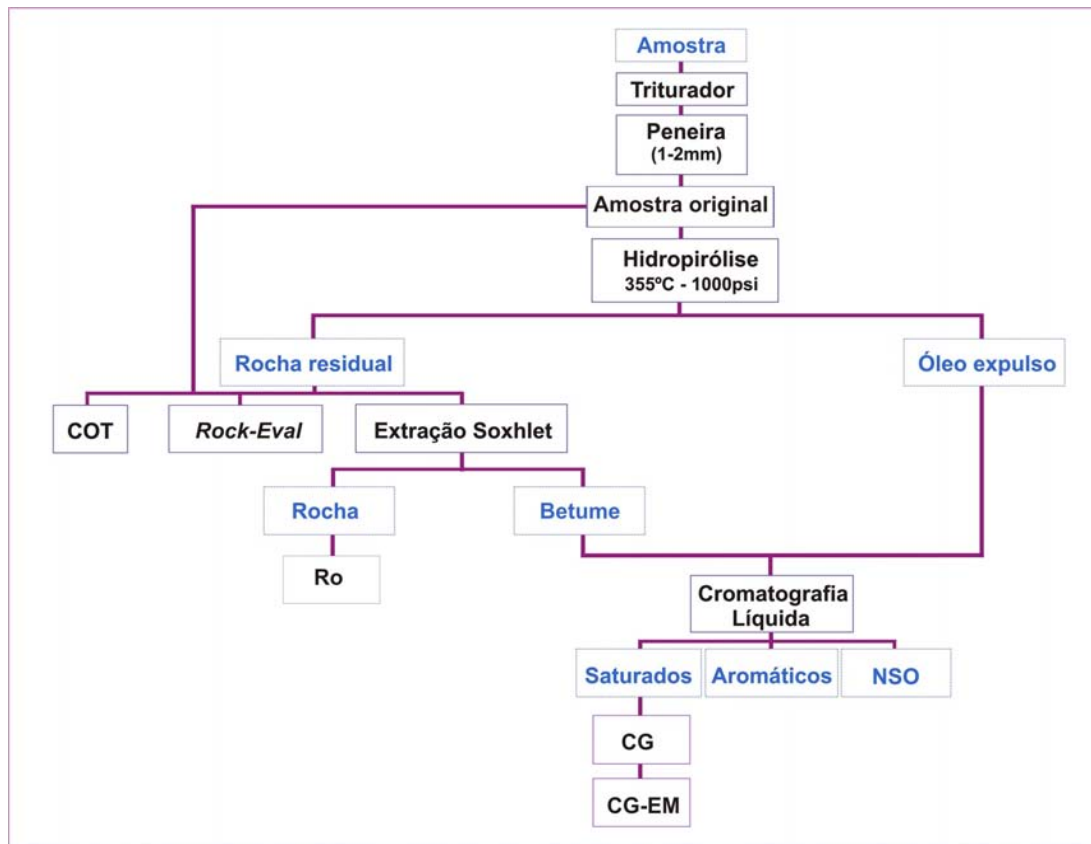


Figura 24: Fluxograma da metodologia experimental aplicada na simulação do aumento do nível de maturação da matéria orgânica e na caracterização geoquímica dos produtos obtidos durante a mesma.

3.1 Experimentos de hidropirólise

As simulações do aumento da maturação da matéria orgânica contida nas amostras em estudo foram realizadas no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O equipamento empregado para estas simulações foi o reator *Parr T316 Stainless Steel*, modelo 4651 de 500 mL (Fig. 25a) com um controlador de temperatura *Parr*, modelo 4842 (Fig. 25b) com taxas de aquecimento de 0,9 e 3,7 °C/ min.

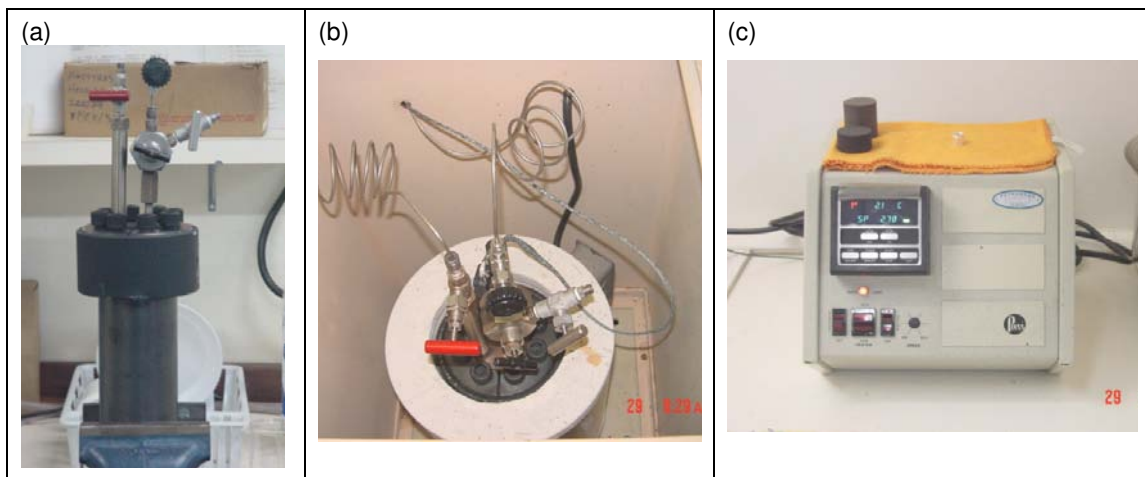


Figura 25: Reator *Parr*, modelo 4651 com capacidade de 500 mL (a); reator *Parr* no forno de cerâmica (b) e controlador de temperatura *Parr*, modelo 4842 (c).

Os experimentos foram realizados com 20 g de amostra das rochas geradoras, trituradas, peneiradas a 1-2 mm e quarteadas. Esta quantidade de amostra foi introduzida dentro do reator junto com 20 ml de água destilada. Em seguida o reator foi fechado e pasado um fluxo de argônio (Ar) para retirar o ar presente no sistema. A temperatura empregada nos experimentos foi de 355 °C, usando a taxa de aquecimento de 3,7 °C/min.

Para aumentar o nível de maturação de matéria orgânica contida nas amostras de rocha geradora em estudo, a temperatura foi mantida constante (355 °C) e os tempos de interação amostra-água foram variados como mostra a tabela 22. Nos experimentos realizados por 0 horas, quando o reator atingiu a temperatura máxima de 355 °C o mesmo foi desligado.

Tabela 22: Condições experimentais das simulações do aumento da maturação da matéria orgânica contida na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati e nas amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano.

| | | | | | | | | |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| tempo a 355°C (h) | 0 | 2:15 | 4:30 | 6:30 | 9 | 18 | 36 | 72 |
| Temperatura (°C) | 355 | 355 | 355 | 355 | 355 | 355 | 355 | 355 |
| Pressão (psi) | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| Taxa de aquecimento (°C/min) | 3,7 | 3,7 | 3,7 | 3,7 | 3,7 | 3,7 | 3,7 | 3,7 |

Os tempos usados entre 0 e 9 horas foram escolhidos baseados nos resultados experimentais obtidos por Franco (2002), que realizou experimentos de hidropirólise a 0, 9, 18, 36, 72 e 98 horas e, foi observado que a partir de 18 horas a taxa de transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos mantinha-se constante, e não foi estudado o comportamento dos parâmetros geoquímicos para tempos menores do que 9 horas.

Na amostra de folhelho da Formação Irati foram realizadas três réplicas de cada experimento. Já, nas amostras de folhelho e carvão da Bacia de Puertollano, foi realizada somente uma réplica de cada experimento.

Finalizadas as simulações, o reator foi aberto e os gases gerados descartados. Por sua vez, a rocha hidropirolisada, o óleo expulso e a água usada nos experimentos foram retirados do reator.

A separação da rocha hidropirolisada, óleo expulso e água foi realizada seguindo os passos mostrados a seguir:

- 1- A rocha hidropirolisada foi separada da fração líquida (água + óleo expulso) por filtração com vácuo.
- 2- O óleo expulso e a água foram separados utilizando um funil de decantação. O óleo expulso foi quantificado.

Para garantir a melhor recuperação do óleo expulso, as paredes do reator foram lavadas com diclorometano (CH_2Cl_2).

3.2 Caracterização geoquímica dos produtos da hidropirólise – rocha hidropirolisada, betume e óleo expulso

Os produtos dos experimentos de hidropirólise, rocha hidropirolisada, betume gerado e óleo expulso, assim como a rocha da amostra original e o betume contido na mesma foram caracterizados empregando as técnicas descritas a seguir.

3.2.1 Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise *Rock-Eval*

A determinação do conteúdo de Carbono Orgânico Total (COT) e a análise de pirólise *Rock-Eval* foram realizadas nos laboratórios do Centro de Geoquímica Orgânica (CEGEQ) do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello CENPES-Petrobrás. As técnicas analíticas (extração em *Soxhlet*, Cromatografia Líquida Preparativa, Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa) usadas na caracterização geoquímica dos betumes e óleos expulsos, foram realizadas nos laboratórios de Análises de Carvão e Rochas Geradora de Petróleo (Instituto de Geociências) e Química Analítica e Ambiental (Instituto de Química) da UFRGS.

Determinação do conteúdo de carbono orgânico total (COT):

Para a determinação do conteúdo de carbono orgânico total (%COT) as amostras foram queimadas num analisador SC-444 de carbono e enxofre não dispersivo, marca Leco®, equipado com um detector infravermelho. Neste equipamento, as amostras são queimadas numa atmosfera de oxigênio a temperatura de 1.350 °C.

Previamente à queima das amostras foi necessário à eliminação do carbono inorgânico presente nas amostras de rocha. Para isto, pesaram-se 0,25 g de amostra os quais foram acidificados com ácido clorídrico (HCl) a 50 % durante 24 horas. Completadas as 24 horas, as amostras foram lavadas com água destilada quente e após uma hora com água destilada fria, para a eliminação dos cloretos. Uma vez lavadas as amostras, realizou-se a secagem numa estufa aberta a uma temperatura de aproximadamente 80 °C. Após a secagem, as amostras foram pesadas novamente para a determinação do resíduo insolúvel e posterior queima no analisador.

Pirólise Rock-Eval:

As análises de Pirólise *Rock-Eval* foram realizadas num pirolisador *Rock-Eval*, marca Delsi®, com detector de ionização de chama (*FID*), previamente calibrado. O processo de cada análise é automático e tem uma duração de 21 minutos.

Para analisar as amostras por esta técnica foi necessário determinar, primeiro, o conteúdo de COT, para evitar possíveis saturações no equipamento. Dependendo da porcentagem de COT foi preciso pesar uma determinada quantidade de amostra em cadinhos especiais do equipamento de pirólise.

As análises de pirólise *Rock-Eval* e a determinação do conteúdo de COT foram realizadas tanto na amostra de rocha original como nas rochas hidropirolisadas com o objetivo de comparar os parâmetros geoquímicos obtidos através destas técnicas.

3.2.2 Reflectância da vitrinita (Ro%)

A análise de reflectância da vitrinita (Ro) foi realizada em seções polidas das amostras de folhelho betuminoso e carvão antes e depois dos experimentos de hidropirólise. As análises foram realizadas em microscópio binocular de reflexão *LEITZ MPV3-SP* com iluminador *POL-OPAK*, objetiva de imersão 50x/0,85 *oil P*, oculares *PERIPLAN* 10x e equipado com uma lâmpada de halogênio estabilizado.

3.2.3 Extração em Soxhlet

As amostras de rocha obtidas após a hidropirólise foram extraídas pela técnica de extração em *Soxhlet*, utilizando diclorometano (CH₂Cl₂) como solvente. Estas extrações foram realizadas para retirar o betume presente na rocha após a hidropirólise e serem analisados posteriormente as frações que o compõem (hidrocarbonetos saturados,

aromáticos, compostos heteroatômicos ou NSO), com o objetivo de determinar as possíveis variações na composição das mesmas com o aumento dos tempos dos experimentos através da técnica de cromatografia líquida preparativa. Este mesmo tratamento foi realizado na amostra de rocha original. Os extratos obtidos (betumes) foram quantificados.

3.2.4 Cromatografia Líquida Preparativa (CLP)

Previamente à separação das frações saturadas, aromáticas e resinas+asfaltenos foi necessário eliminar o enxofre elementar contido nas amostras tanto de betume como de óleo expulso. Para eliminar o enxofre elementar foram usadas colunas de vidro na qual foi adicionado cobre (Cu) coloidal ativado com ácido clorídrico (HCl) concentrado, seguido de lavagens com metanol (CH₃OH), Acetona (CH₃COCH₃) e diclorometano (CH₂Cl₂).

A separação das frações saturadas (n-alcanos, iso-alcanos e alcanos cíclicos), aromáticas e resinas + asfaltenos (N,S,O) foi realizada em colunas de vidro empregando como fases estacionárias Sílicagel 60 (SiO₂) 70-230 mesh – Merck, ativada a 200 °C por três horas), Óxido de Alumínio (Al₂O₃) 90 ativo neutro 70/230 mesh – Merck, ativado a 400 °C por três horas e Sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) P. A., ativado a 400 °C por uma noite. As fases estacionárias foram adicionadas na coluna na seguinte ordem: 1,50 g de sílica gel; 3,00 g de óxido de alumínio e uma colher pequena de sulfato de sódio. Como fases móveis foram empregados os solventes n-hexano, tolueno e metanol.

Uma massa de amostra (betume ou óleo) conhecida foi solubilizada numa quantidade mínima de n-hexano e adicionada no topo da coluna de vidro. A fração de hidrocarbonetos saturados foi separada da amostra adicionando 20 mL de n-hexano através da coluna, para a separação dos hidrocarbonetos aromáticos foram adicionados 20 mL de uma mistura 40:60 de n-hexano:tolueno e finalmente para retirar a fração mais pesada (resina+asfaltenos) foram empregados 20 mL de uma mistura 40:60 de tolueno:metanol. Todas as frações foram coletadas em diferentes balões de fundo redondo e foram concentradas em rotaevaporador. Cada uma das frações foi transferida para vials e suas massas foram quantificadas.

3.2.5 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

A caracterização da fração saturada que compõem as amostras de betume e óleo expulso durante os experimentos compreendeu duas etapas: (1) caracterização dos hidrocarbonetos lineares e isoprenóides, e (2) caracterização dos hidrocarbonetos cíclicos conhecidos como terpanos e esteranos. O equipamento usado para ambas as etapas foi o cromatógrafo gasoso modelo Agilent 6890 Series GC System com coluna capilar HP-5MS (5% fenilmetilsiloxano de 30 m x 0,25 mm 0,25 µm d.i., com um filme de fase estacionaria de 0,25 µm de espessura), acoplado a um espectrômetro de massas modelo Agilent 5973, controlados por um computador para a aquisição e registro de dados. Este equipamento

oferece dois modos de monitoramento de íons gerados pela ionização dos analitos, estes modos são: (1) Varredura Linear ou Total (*SCAN*) e (2) Monitoramento Seletivo de Íons (*SIM*).

Para a caracterização dos hidrocarbonetos lineares e isoprenoides as amostras (fração saturada) foram diluídas em uma pequena quantidade de n-hexano e injetadas (1 µl) no equipamento, previamente calibrado. O padrão interno (PI) usado para a quantificação dos hidrocarbonetos foi o n-C₂₀D₄₂ (Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 98%), o modo de monitoramento foi o de varredura linear (*SCAN*) e as condições experimentais detalhadas a seguir:

Temperatura do injetor de 290°C e programa de temperatura do forno de:

- 40 °C (2 min)
- 40 °C – 290 °C, 6 °C/ min
- 290 °C (17 min)

Os hidrocarbonetos cíclicos foram caracterizados no modo de monitoramento seletivo de íons (*SIM*), terpanos (m/z 191) e esteranos (m/z 217), usando como padrão interno (PI) o d4 C₂₇ααα (20R) Colestano (Chiron AS, 99,9%) e as condições experimentais foram as seguintes:

Temperatura do injetor de 290°C e programa de temperatura do forno de:

- 190 °C (1,5 min)
- 190 °C – 290 °C, 2 °C/ min
- 290 °C (15 min)

CAPÍTULO IV

Resultados

A seguir, são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos para a amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati, Bacia do Paraná, e para as amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano.

4.1 Rendimento dos betumes e óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise

Como citado no capítulo 3, no final de cada experimento os óleos expulsos foram coletados e quantificados com o objetivo de se estabelecer o rendimento do óleo expulso em cada tempo usado nos experimentos. Os betumes extraídos das rochas hidropirolisadas foram igualmente quantificados. Os rendimentos foram calculados sobre a base da massa de rocha extraída para os betumes, e sobre a massa de rocha usada nos experimentos para os óleos expulsos.

Os resultados encontrados, indicaram que a técnica de hidropirólise não se mostrou reproduzível nas quantidades de betumes e óleos gerados e expulsos durante os experimentos, afetando os rendimentos destes produtos (Tab. 23). A pouca reproducibilidade observada para os óleos expulsos pode ser atribuída ao tipo de reator usado nos experimentos. No final de cada ensaio foi observado que durante a limpeza do mesmo, o óleo expulso tinha migrado até as válvulas de entrada e saída do gás argônio assim como, para a válvula de saída ao manômetro.

Para os betumes extraídos, os valores discrepantes da média, valores dos experimentos 7, 8, 9, 10 e 14, estão relacionados com valores elevados do pico S1 (hidrocarbonetos livres na rocha) e baixos rendimentos do óleo expulso (Tab. 23). Este resultado, sugere que nestes experimentos a expulsão não foi tão eficiente como nas outras réplicas, afetando o rendimento. Por outro lado, a pouca reproducibilidade observada na triplicata dos experimentos realizados a 0 horas e do experimento 5 (2:15 horas) (Tab. 23), não pode ser relacionada a estes parâmetros.

Apesar da pouca reproducibilidade encontrada para os rendimentos, esperava-se observar uma tendência de aumento à medida que o tempo dos experimentos de hidropirólise fosse aumentado. Esta tendência de aumento era esperada como sendo um produto de uma maior transformação da matéria orgânica contida nas amostras em betume e óleo, com o aumento do tempo nos experimentos.

Para observar melhor o comportamento dos rendimentos dos betumes e óleos expulsos com o aumento do tempo nos experimentos, não foram considerados os valores das réplicas que discreparam significativamente das médias obtidas (Tab. 23). Os valores de rendimento dos betumes e óleos expulsos que não foram considerados no estudo da tendência do rendimento com o aumento do tempo nos experimentos foram os obtidos nos experimentos 3, 7, 8, 9, 10, e 18. Além destes experimentos não foram considerados os rendimentos dos experimentos 6, 12, 13 e 21 para o óleo expulso e o experimento 5 para o betume. O rendimento obtido para os betumes e óleos expulsos nos experimentos 3 e 18, embora as réplicas obtidas fossem próximas (Tab. 23), não foram considerados no estudo da tendência dos rendimentos, baseados nos resultados do conteúdo de carbono orgânico total (COT) determinado nas rochas residuais destas réplicas. Este parâmetro geoquímico será discutido na próxima seção.

A figura 26, mostra a tendência encontrada para o rendimento dos betumes e óleos expulsos nas amostras da Formação Irati com o aumento do tempo dos experimentos. Na figura, pode ser observado que com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise, os rendimentos dos betumes e dos óleos expulsos aumentaram, encontrando-se os máximos rendimentos tanto para os betumes como para os óleos expulsos em tempos diferentes. O betume apresentou um máximo rendimento nos experimentos de 2:15 horas (Fig. 26a), enquanto o óleo expulso nos experimentos de 18 horas (Fig. 26b).

Tendências semelhantes às do folhelho betuminoso da Formação Irati foram observadas para os rendimentos de betumes e óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados nas amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano, Espanha (Fig. 27). Nestas amostras, os tempos dos experimentos aos quais se encontraram os máximos rendimentos dos betumes foram nos experimentos de 4:30h e 6:30h para o folhelho betuminoso e o carvão, respectivamente (Figs. 27a e b). Já para os óleos expulsos os máximos rendimentos foram encontrados nos experimentos de 9h no folhelho betuminoso, e de 36h no carvão (Figs. 27c e d). No anexo 1 são apresentados os valores dos rendimentos obtidos para estas amostras.

Para o folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano não foi realizado o experimento de 2:15h por falta de amostra. Por este motivo, não foi possível estabelecer se este folhelho teria, como no folhelho da Formação Irati, um máximo rendimento de betume neste tempo.

As tendências encontradas para os rendimentos dos betumes e óleos expulsos com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados neste estudo, tiveram um comportamento semelhante ao observado por Lewan (1983) (Fig. 2, Capítulo I). Em seu estudo, Lewan (1983) observou que mantendo o tempo dos experimentos constante em 72 horas e aumentando a temperatura de 300 até 385 °C, os rendimentos dos betumes e dos óleos expulsos mostraram uma tendência a aumentar, alcançando os rendimentos máximos

a temperaturas diferentes. O rendimento máximo do betume foi alcançado a 330 °C e o do óleo expulso a 355 °C.

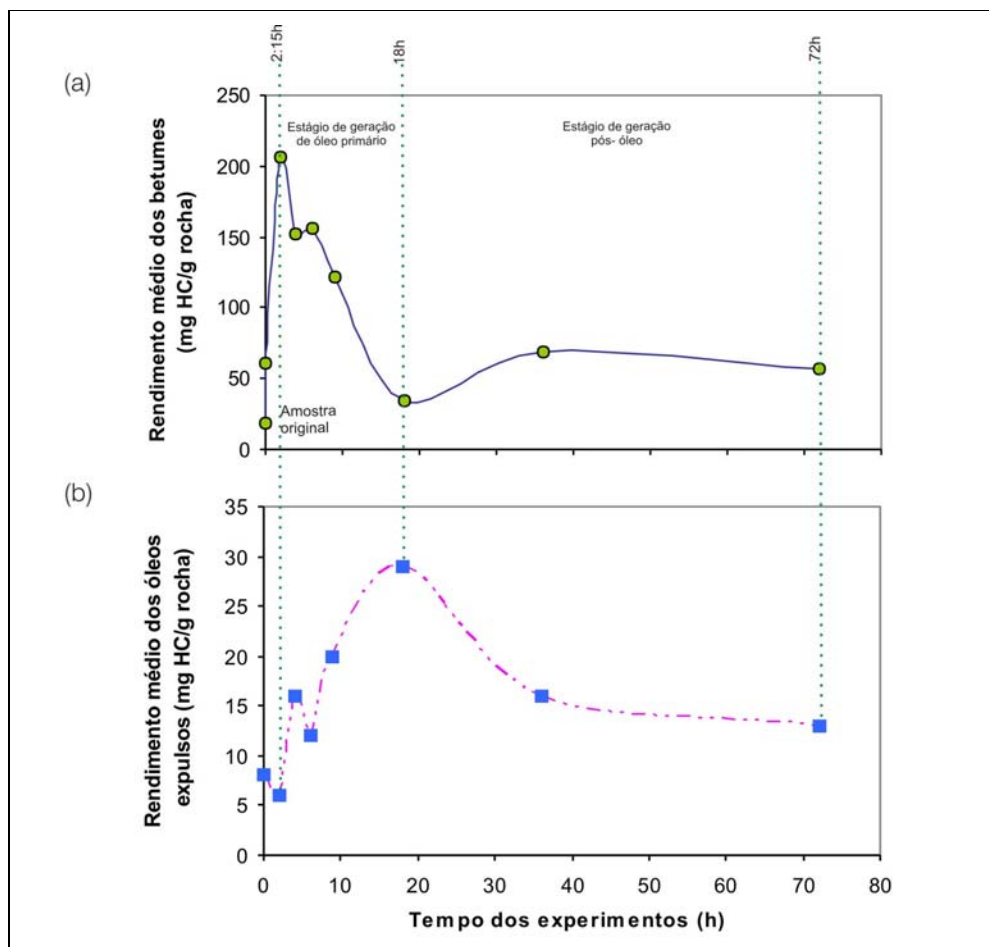


Figura 26: Tendências dos rendimentos obtidos para os betumes extraídos (a) e os óleos expulsos (b) das rochas geradoras da Formação Irati após a hidropirólise, com o aumento dos tempos nos experimentos.

Ao comparar as tendências do rendimento dos betumes e óleos expulsos obtidos neste estudo com os resultados obtidos por Lewan (1983), pode ser sugerido que mantendo uma temperatura máxima de 355 °C e variando o tempo dos experimentos, o estágio de geração de óleo primário, em amostras de querogênio tipo I e II, teria início em experimentos realizados a partir de 2 horas finalizando nos experimentos com tempos entre 9 e 18 horas (Figs. 26 e 27a e c) a partir do qual, se iniciaria o estágio de geração pós-óleo. Já para amostras de rocha geradora com querogênio tipo III (carvão), estes estágios de geração de óleo primário e pós-óleo, precisariam de tempos maiores, 6:30 horas para o estágio de geração de óleo primário e, 36 horas para o estágio de geração pós-óleo (Fig. 27b e d). Para as amostras de carvão, como se observa na figura 27d, não foram recuperados óleos expulsos a tempos menores de 9h e as quantidades coletadas nos experimentos a partir deste tempo foram baixas (0,5 -1,4 mgHC/g rocha).

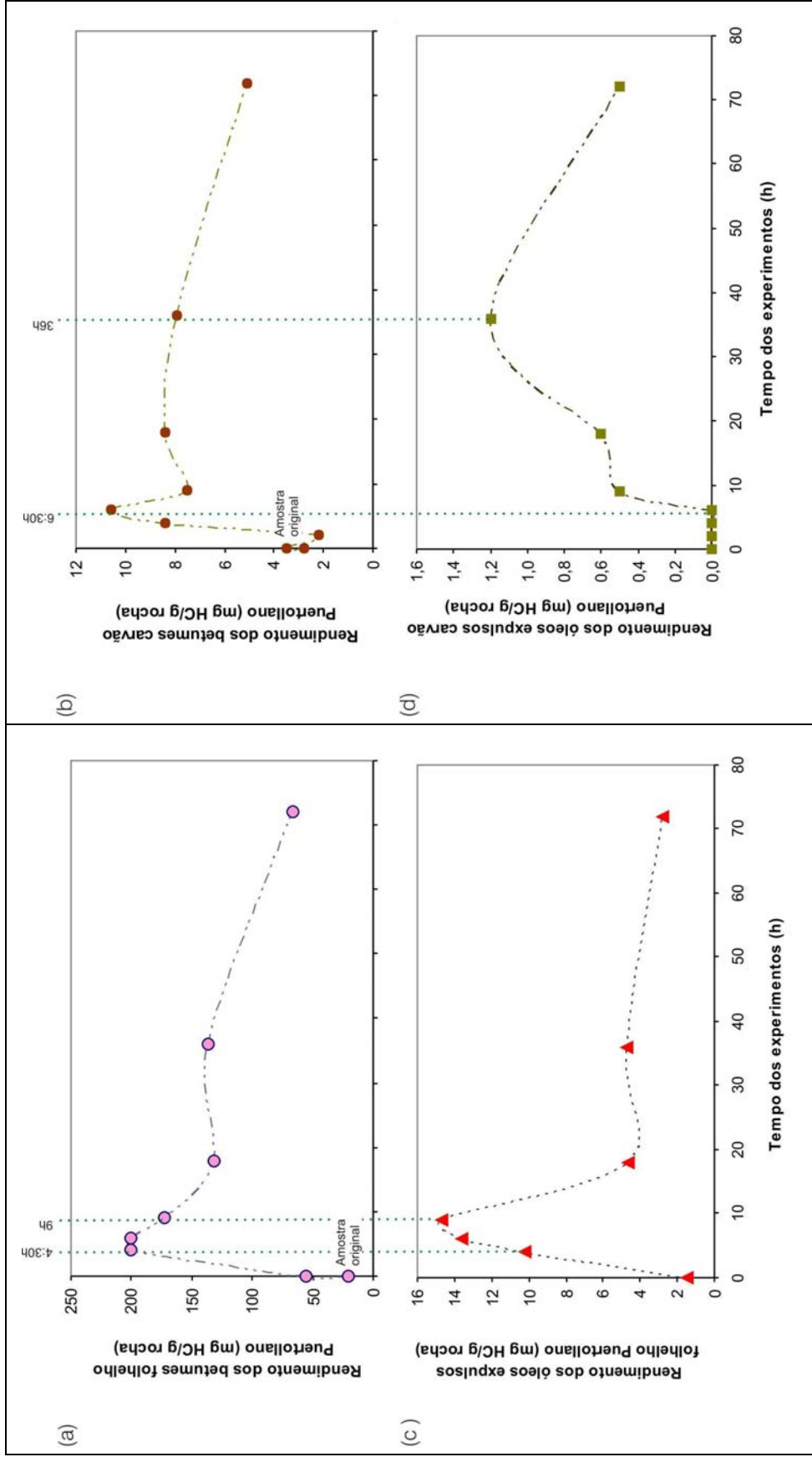


Figura 27: Tendências dos rendimentos obtidos para os betumes extraídos (a, b) e óleos expulsos (c, d) das amostras de folhelho betuminoso e do carvão da Bacia de Puertollano, Espanha, após a hidropirólise, com o aumento dos tempos nos experimentos.

4.2 Caracterização geoquímica e petrográfica das rochas geradoras de petróleo após os experimentos de hidropirólise

Na tabela 23, são apresentados os resultados obtidos do conteúdo de carbono orgânico total (COT) e da Pirólise *Rock-Eval* da amostra original (não hidropirolisada) da Formação Irati assim como, os resultados para as amostras após a hidropirólise. Como pode ser observado na tabela, o conteúdo de carbono orgânico total (COT), na maior parte dos experimentos, mostrou-se mais reproduzível (desvios entre 0,3 e 2), quando comparados com os rendimentos e os parâmetros geoquímicos calculados a partir da pirólise *Rock-Eval*.

Os experimentos 3, 14 e 18 realizados por 4:30h mostraram uma variação significativa entre os valores do conteúdo do carbono orgânico total, que discrepou dos valores obtidos para os experimentos realizados a 2:15h e 6:30h, saindo da tendência deste parâmetro com o aumento do tempo dos experimentos (Tab. 23). Neste caso, pode ser observado que as réplicas com baixo conteúdo do carbono orgânico total (COT 14,9 e 14,7 %, experimentos 3 e 18, respectivamente) coincidiram com baixos rendimentos do betume, baixos valores dos picos S1 e S2, e maiores rendimentos de óleo expulso para a mesma triplicata. Estes resultados, sugerem que nestes experimentos houve uma maior transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos quando comparados com o experimento 14 realizado igualmente por 4:30 horas (Tab 23). Devido aos valores dos rendimentos de betume e óleo, do conteúdo do carbono orgânico total e da pirólise *Rock-Eval* destes experimentos divergirem da tendência geral observada para estes parâmetros com o aumento do tempo nos experimentos, os mesmos não foram considerados.

Na figura 28a, é mostrada a tendência do conteúdo de carbono orgânico total (COT) para as amostras de rocha hidropirolisada do folhelho betuminoso da Formação Irati. Nesta figura, pode ser observada uma diminuição do conteúdo de carbono orgânico total nos experimentos realizados a partir de 18 horas. Tempos menores que 18 horas, mostraram poucas diferenças no conteúdo de carbono orgânico total.

Para o folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano foi observada uma diminuição significativa do conteúdo de carbono orgânico total (COT) entre a amostra original e as amostras após os experimentos de hidropirólise (Fig. 28b). A partir dos experimentos realizados por 18 horas o conteúdo de carbono orgânico total (COT) deste folhelho betuminoso mostrou uma tendência similar à observada para o folhelho betuminoso da Formação Irati.

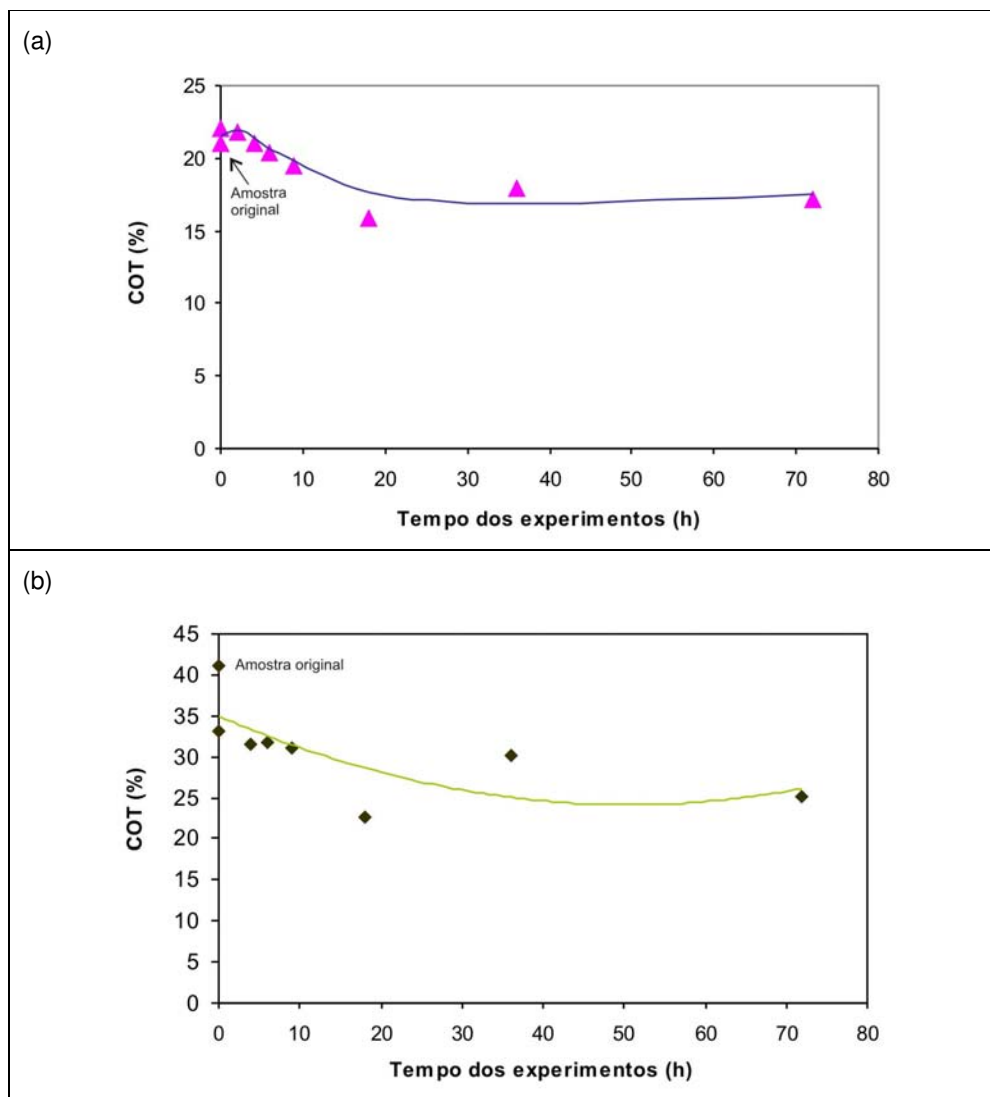


Figura 28: Tendência do conteúdo de carbono orgânico total (COT), determinado nas amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati (a) e Bacia de Puertollano (b), com o aumento do tempo nos experimentos.

A tendência à diminuição do conteúdo de carbono orgânico total (COT), para ambas as amostras de folhelho betuminoso, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise, sugere que com o aumento do tempo foi promovida uma transformação da matéria orgânica insolúvel (querogênio) contida nestes folhelhos, em betume, óleo e gás.

A figura 29, mostra a tendência da razão de transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos ($RT = \frac{[(IH_o - (IH_r \times COT_r / COT_o)]}{(IH_o)}$ onde "o" representa os valores da amostra original e "r" os valores das amostras hidropirolisadas) e do potencial de geração de hidrocarbonetos a partir do craqueamento térmico da matéria orgânica (S2) com o aumento do tempo nos experimentos realizados nas amostras da Formação Irati. Nesta figura, também se estabelece uma comparação destes parâmetros com os rendimentos totais

(betume + óleo expulso) de hidrocarbonetos líquidos gerados e expulsos em cada experimento.

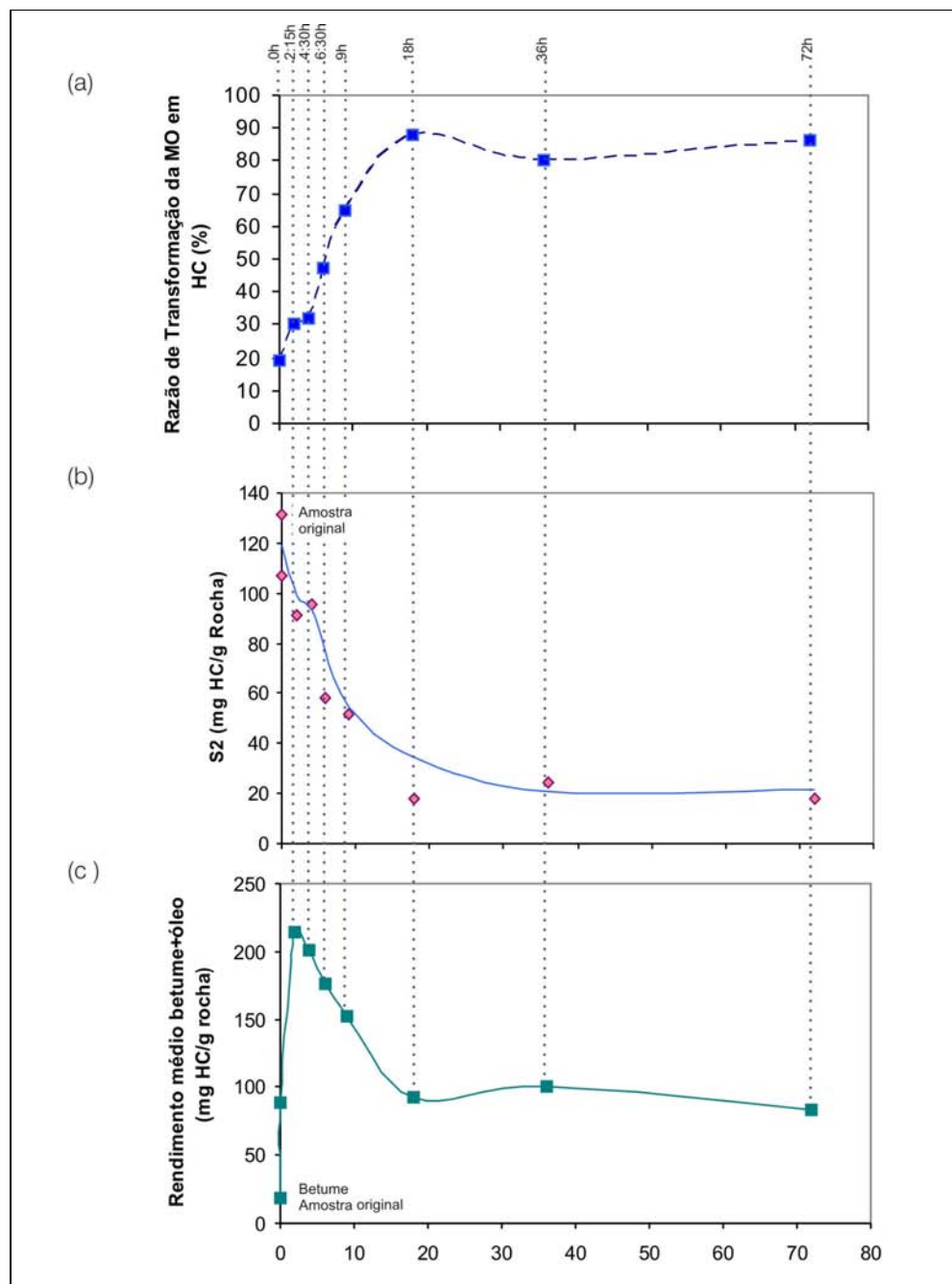


Figura 29: Tendência da razão de transformação da matéria orgânica (RT) (a), do potencial de geração de hidrocarbonetos (S2) (b) e do rendimento total (betume+óleo) (c) com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise em amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati. MO= matéria orgânica, HC= hidrocarbonetos.

Na figura 29a, pode ser observado que a razão de transformação (RT) da matéria orgânica em hidrocarbonetos aumentou com o aumento do tempo nos experimentos. Este aumento foi promovido até os experimentos de 18 horas, tempo a partir do qual a razão transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos, se manteve constante.

A diminuição do potencial de geração (S2), observada na figura 29b, confirmou que com o aumento do tempo nos experimentos propiciou um aumento do craqueamento térmico da matéria orgânica resultando na geração de hidrocarbonetos. Este craqueamento térmico foi promovido significativamente até os experimentos realizados por 18 horas, a partir do qual o S2 se manteve constante. Isto sugere que a partir deste tempo, a matéria orgânica contida nas amostras não sofreu um craqueamento térmico significativo. Estes resultados conferem com os obtidos do conteúdo de carbono orgânico total (COT), discutidos anteriormente.

Ao comparar a tendência do potencial de geração (S2) com a tendência do rendimento total de hidrocarbonetos líquidos (betume e óleo) gerados nos experimentos (Fig. 29c), observa-se que a medida em que o potencial gerador da rocha diminuía o rendimento total de hidrocarbonetos gerados aumentava, tendo seu máximo de geração no experimento de 2:15 horas. A partir deste tempo o rendimento total dos hidrocarbonetos diminuiu significativamente até se manter constante nos experimentos de 18 até 72 horas. Para explicar estes resultados de forma mais precisa, teria sido necessário considerar os gases gerados durante os experimentos. Devido à impossibilidade de quantificar e analisar os gases gerados durante a hidropirólise, os mesmos não foram considerados neste estudo. A quantificação de todos os produtos da hidropirólise (betume, óleo e gás) poderia ter permitido observar com maior clareza, através de um balanço de massa, a tendência do rendimento total de todos os hidrocarbonetos gerados com o aumento do tempo nos experimentos.

Uma comparação semelhante à realizada com os resultados da razão de transformação da matéria orgânica (RT), do potencial de geração (S2) e, dos rendimentos no folhelho da Formação Irati, foi feita com os resultados obtidos para estes mesmos parâmetros nos experimentos realizados com o folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano.

Na figura 30a, pode ser observado que a razão de transformação da matéria orgânica e o potencial de geração de hidrocarbonetos, apresentam as mesmas tendências observadas para os experimentos realizados com o folhelho da Formação Irati. A razão de transformação (RT) aumentou, enquanto o potencial de geração de hidrocarbonetos (S2) diminuiu (Fig. 30b), mantendo-se constantes nos experimentos de 18 até 72 horas. Por outro lado, a tendência do rendimento total de hidrocarbonetos líquidos gerados e expulsos (betume e óleo) alcançou o máximo rendimento nos experimentos de 4:30 horas (Fig. 30c).

Com base nas tendências encontradas para a razão de transformação da matéria orgânica (RT), o potencial de geração (S2) e o rendimento total de hidrocarbonetos gerados e expulsos (óleo e betume) para os folhelhos da Formação Irati (Fig. 29) e da Bacia de Puertollano (Fig. 30), pode ser sugerido que nos tempos de 0 até 18 horas há uma

transformação da matéria orgânica com predomínio de geração de betume e óleo sobre a geração de gás e, que a partir do tempo de 18 horas há um predomínio do processo de craqueamento térmico dos óleos expulsos para a geração de gás.

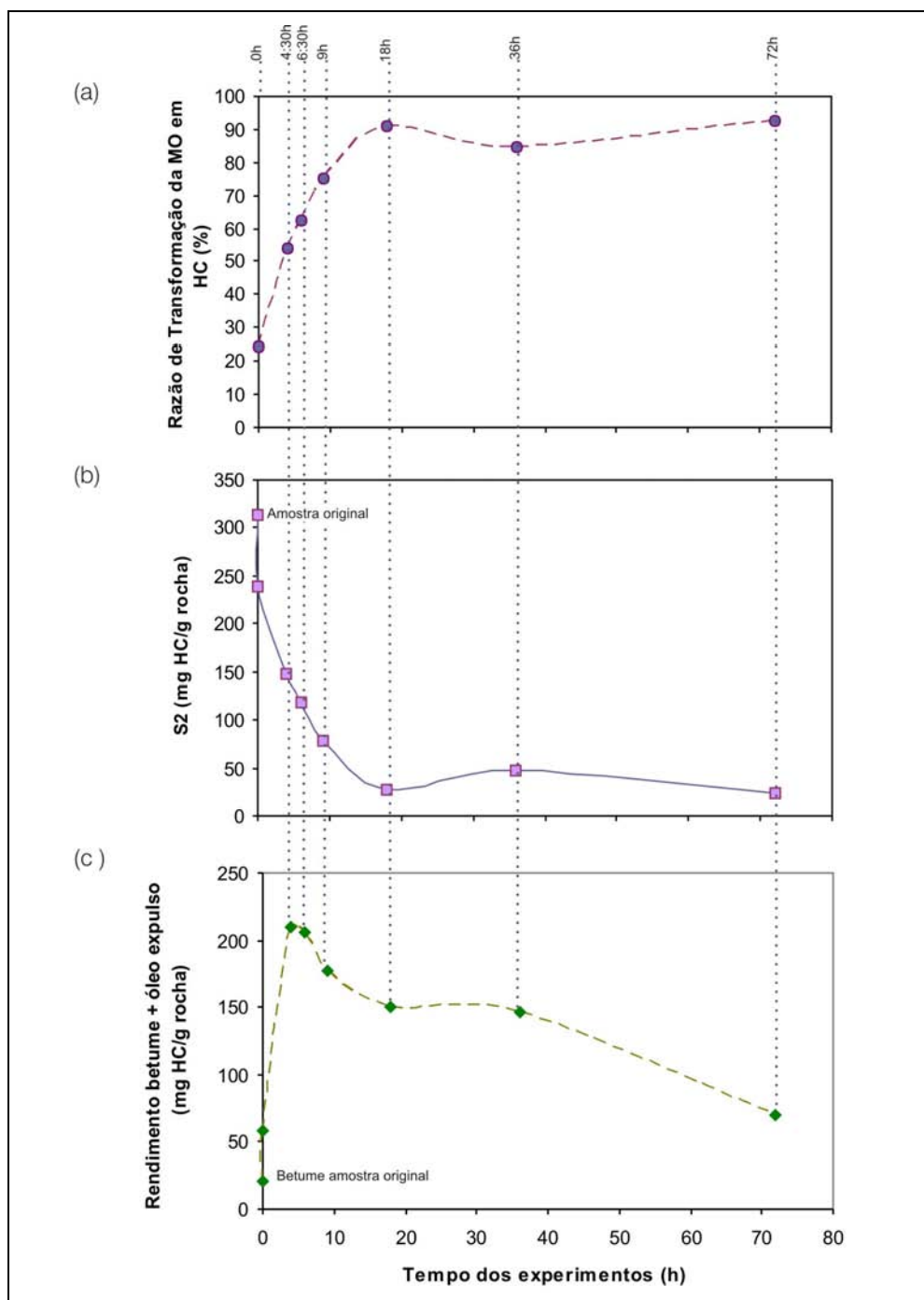


Figura 30: Tendência da razão de transformação da matéria orgânica (RT) (a), do potencial de geração de hidrocarbonetos (S2) (b) e do rendimento total (betume+óleo) (c) com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise em amostras de folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano. MO= matéria orgânica, HC= hidrocarbonetos.

O comportamento do índice de hidrogênio (IH) com o aumento do tempo nos experimentos foi observada através dos diagramas de Van Krevelen mostrados na figura 31. Estes diagramas são usados rotineiramente na determinação do tipo de matéria orgânica (querogênio) contido nas rochas de petróleo mas, o índice de hidrogênio (IH) também pode ser usado como um parâmetro de maturação, mostrando uma tendência a diminuir com o aumento do nível de maturação da matéria orgânica para cada tipo de querogênio (Tissot e Welte, 1984; Hunt, 1995). Os diagramas de Van Krevelen da figura 31 mostram esta tendência à diminuição do índice de hidrogênio (IH) com o aumento do tempo nos experimentos, em ambas as amostras de folhelho hidropirolisadas.

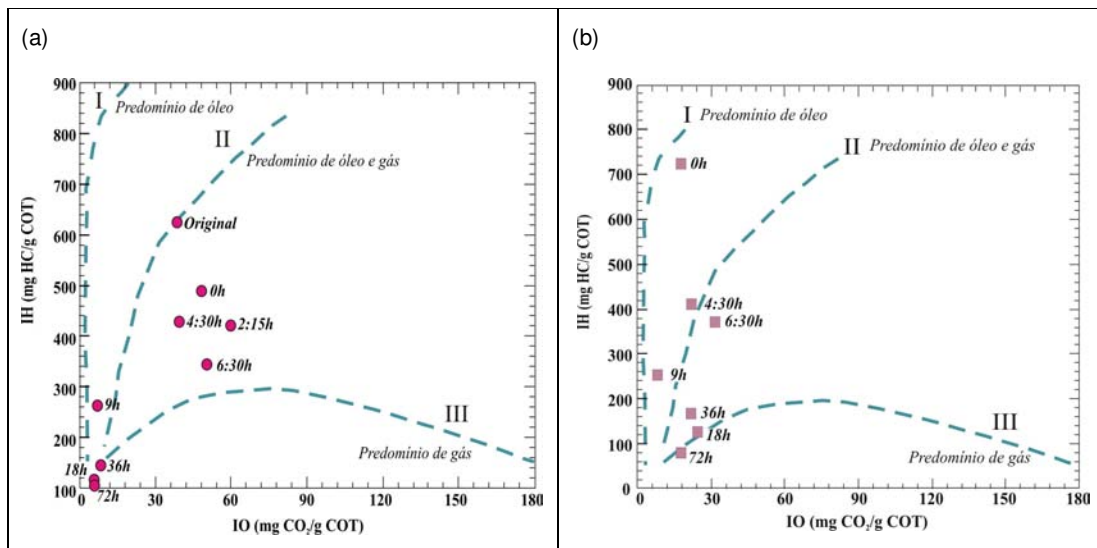


Figura 31: Diagramas de Van Krevelen (modificado de Peters, 1986) mostrando a tendência à diminuição do índice de hidrogênio (IH) com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise nas amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati (a) e da Bacia de Puertollano (b).

Na figura 32, pode ser observado, mais claramente, como nos experimentos realizados a partir de 18 horas o índice de hidrogênio, em ambas as amostras de folhelho betuminoso, se manteve praticamente constante.

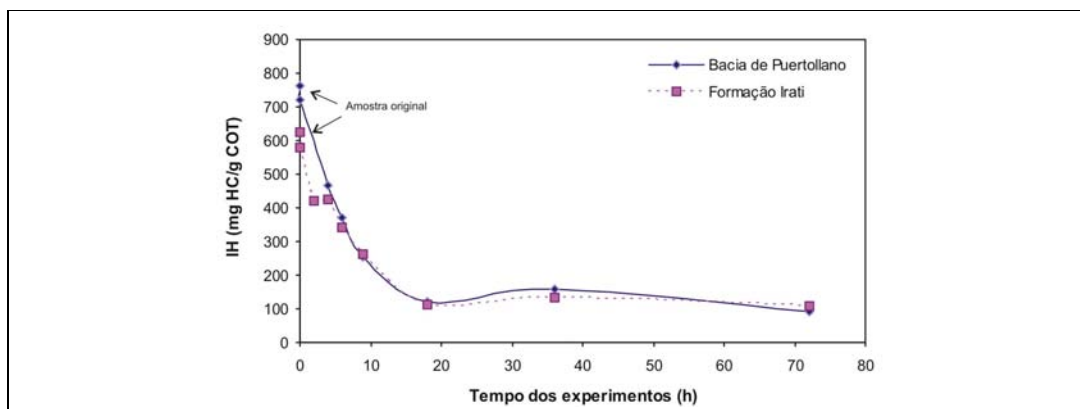


Figura 32: Tendência à diminuição do índice de hidrogênio (IH) com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise obtida para as amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati e da Bacia de Puertollano.

A figura 33, por sua vez, mostra a tendência ao aumento dos parâmetros de temperatura de máxima geração de hidrocarbonetos (T_{max}) e reflectância da vitrinita (R_o), usados como indicadores de nível de maturação da matéria orgânica em rochas geradoras de petróleo. Na figura 33a, pode ser observado que a partir dos experimentos realizados por 6:30 horas os valores de T_{max} das amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati e da Bacia de Puertollano entram na janela de geração de petróleo. Para a amostra de carvão da Bacia de Puertollano este parâmetro não foi calculado.

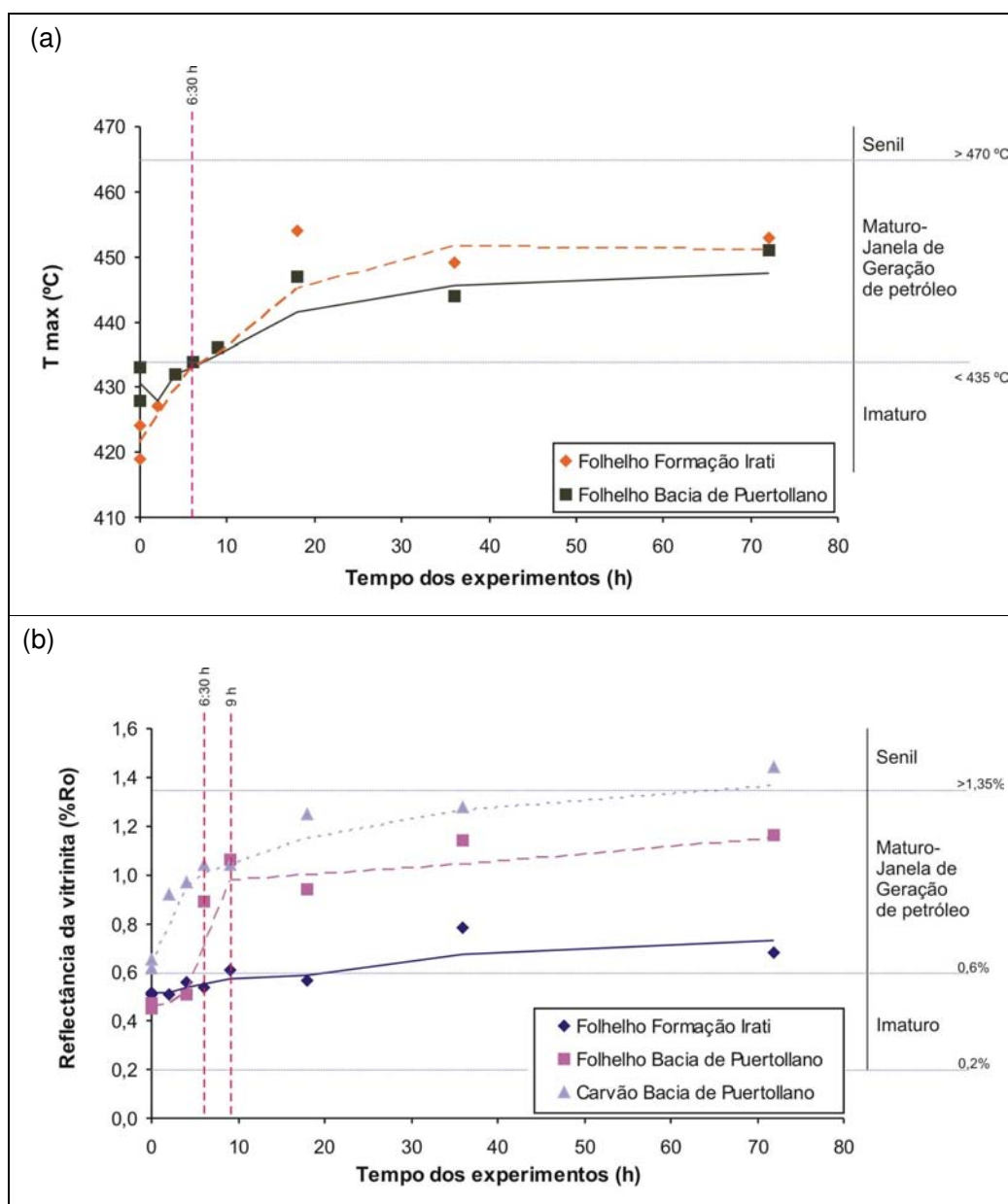


Figura 33: Tendência dos parâmetros T_{max} (a) e reflectância da vitrinita (R_o) (b) com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise, obtida para as amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati e, folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano.

Para a reflectância da vitrinita (Fig. 33b), medida em todas as amostras em estudo, se observa que segundo este parâmetro petrográfico a amostra de carvão original se

encontra no início da janela de geração de petróleo e que com o aumento do tempo nos experimentos o valor da reflectância da vitrinita aumenta até entrar no estágio senil o supermaturo. Para as amostras de folhelho betuminoso, a reflectância de vitrinita (R_o) indica que ambas as amostras são imaturas e que entram na janela de geração de petróleo nos experimentos de hidropirólise realizados a 6:30 e 9 horas, para o folhelho da Bacia de Puertollano e o folhelho da Formação Irati, respectivamente.

Na figura 33b, também se pode observar que nas amostras hidropirolisadas do folhelho betuminoso da Formação Irati embora a reflectância da vitrinita (R_o) mostrou uma tendência a aumentar com aumento do tempo nos experimentos, este aumento foi menos expressivo que o encontrado para as amostras hidropirólisadas do folhelho betuminoso e do carvão da Bacia de Puertollano (Tab. 23, anexo 3).

Os parâmetros de temperatura de máxima geração de hidrocarbonetos ($T_{máx}$), índice de hidrogênio (IH) e reflectância da vitrinita (R_o) usados como indicadores de nível de maturação determinados nas amostras de rocha hidropirolisadas, mostraram que com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise houve efetivamente, um aumento do nível de maturação da matéria orgânica contida nas amostras usadas neste estudo. Como resultado deste aumento no nível de maturação, foi promovida a transformação da matéria orgânica insolúvel em hidrocarbonetos líquidos (betume e óleo) e hidrocarbonetos gasosos. Esta transformação foi evidenciada pelo aumento da razão de transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos (RT) e a diminuição do conteúdo de carbono orgânico total (COT) e do potencial gerador de hidrocarbonetos (S_2), com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise.

Por outro lado, foi observado que a máxima transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos foi alcançada nos experimentos de 18 horas. A partir deste tempo, a razão de transformação da matéria orgânica (RT) e o conteúdo de carbono orgânico total (COT) e o potencial de geração de hidrocarbonetos (S_2) mantiveram-se constantes.

Os resultados obtidos até o momento permitiram estabelecer as variações ocorridas nas rochas geradoras de petróleo em estudo com o aumento do tempo nos experimentos. Nas seções seguintes, serão apresentadas as variações encontradas nos produtos da hidropirólise (betume e óleo expulso).

4.3 Composição química dos betumes e óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise

Na tabela 24, estão reportados os resultados obtidos das frações saturadas, aromáticas e de heterocompostos (NSO), para os experimentos realizados no folhelho betuminoso da Formação Irati. Como pode ser observado na tabela 24, e considerando que a técnica de cromatografia líquida preparativa usada na separação das frações não é uma técnica tão precisa, a reproducibilidade dos valores da composição química para as réplicas realizadas a cada tempo, melhora quando comparada com a reproducibilidade obtida para

os rendimentos e os parâmetros geoquímicos obtidos a partir da pirólise *Rock-Eval* (Tab. 23). As diferenças mais significativas na reproducibilidade da composição química, foram observadas nos valores obtidos para as frações saturada e heterocompostos (NSO) dos betumes extraídos das amostras de rocha geradora após os experimentos de 0, 2:15 e 4:30 horas. Nestes experimentos onde os valores das frações saturada e heterocompostos (NSO) discrepam muito da média as separações foram refeitas, encontrando-se os mesmos resultados.

Tabela 24: Composição química, em função da concentração das frações saturadas, aromáticas, e heterocompostos (NSO), do betume original, betumes extraídos e dos óleos expulsos das amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati, após os experimentos de hidropirólise.

| Nº exp. | tempo (h) a 355°C | Réplica | Betume | | | Óleo Expulso | | |
|------------------|----------------------|----------------|-------------|--------------|-------|--------------|--------------|-------|
| | | | % Saturados | % Aromáticos | % NSO | % Saturados | % Aromáticos | % NSO |
| Amostra original | | | 37 | 20 | 43 | | | |
| 4 | 0 h | | 10 | 11 | 78 | 33 | 16 | 51 |
| 12 | 0 h | 1 | 6 | 11 | 83 | 20 | 27 | 53 |
| 16 | 0 h | 2 | 2 | 9 | 89 | 16 | 20 | 64 |
| | | Média: | 6 | 10 | 83 | 23 | 21 | 56 |
| | | Desvio padrão: | 4 | 1 | 6 | 9 | 6 | 7 |
| 5 | 2 h 15 min | | 20 | 14 | 66 | 27 | 13 | 60 |
| 13 | 2 h 15 min | 1 | 7 | 10 | 83 | 25 | 21 | 54 |
| 15 | 2 h 15 min | 2 | 3 | 7 | 90 | 24 | 19 | 58 |
| | | Média: | 10 | 10 | 80 | 25 | 18 | 57 |
| | | Desvio padrão: | 9 | 4 | 12 | 2 | 4 | 3 |
| 3 | 4 h 30 min | | 16 | 11 | 74 | 17 | 15 | 67 |
| 14 | 4 h 30 min | 1 | 10 | 12 | 78 | 16 | 18 | 66 |
| 18 | 4 h 30 min | 2 | 7 | 10 | 82 | 14 | 14 | 71 |
| | | Média: | 11 | 11 | 78 | 16 | 16 | 68 |
| | | Desvio padrão: | 5 | 1 | 4 | 2 | 2 | 3 |
| 6 | 6 h 30 min | | 14 | 13 | 73 | 32 | 14 | 54 |
| 11 | 6 h 30 min | 1 | 10 | 12 | 78 | 25 | 14 | 61 |
| 19 | 6 h 30 min | 2 | 15 | 14 | 72 | 23 | 14 | 64 |
| | | Média: | 13 | 13 | 74 | 27 | 14 | 60 |
| | | Desvio padrão: | 3 | 1 | 3 | 5 | 0 | 5 |
| 7 | 9 h | | 15 | 12 | 72 | 36 | 16 | 48 |
| 17 | 9 h | 1 | 15 | 20 | 65 | 25 | 19 | 56 |
| 20 | 9 h | 2 | 14 | 14 | 72 | 28 | 15 | 57 |
| | | Média: | 15 | 15 | 70 | 30 | 17 | 54 |
| | | Desvio padrão: | 1 | 4 | 4 | 6 | 2 | 5 |
| 1 | 18 h | | 15 | 9 | 76 | 29 | 21 | 50 |
| 2 | 18 h | 1 | 10 | 10 | 80 | 28 | 20 | 52 |
| 10 | 18 h | 2 | 22 | 17 | 61 | 36 | 24 | 39 |
| | | Média: | 16 | 12 | 72 | 31 | 22 | 47 |
| | | Desvio padrão: | 6 | 4 | 10 | 4 | 2 | 7 |
| 8 | 36 h | | 32 | 21 | 47 | 40 | 24 | 36 |
| 21 | 36 h | 1 | 30 | 20 | 50 | 36 | 24 | 40 |
| 25 | 36 h | 2 | 32 | 18 | 49 | 36 | 22 | 42 |
| | | Média: | 31 | 20 | 49 | 37 | 23 | 39 |
| | | Desvio padrão: | 1 | 2 | 2 | 2 | 1 | 3 |
| 9 | 72 h | | 35 | 22 | 43 | 33 | 22 | 45 |
| 22 | 72 h | 1 | 27 | 23 | 50 | 30 | 27 | 43 |
| 24 | 72 h | 2 | 38 | 20 | 42 | 43 | 23 | 34 |
| | | Média: | 33 | 22 | 45 | 35 | 24 | 41 |
| | | Desvio padrão: | 6 | 2 | 4 | 7 | 3 | 6 |

Os valores das frações saturadas, aromáticas e de hetrocompostos (NSO) para as amostras originais e hidropirolisadas do folhelho betuminoso e do carvão de Bacia de Puertollano são apresentados nos anexos 4 e 5.

Diagramas ternários (saturados, aromáticos e NSO), mostrados nas figuras 34 e 35, foram usados para observar as variações na composição química dos betumes e óleos expulsos, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise. Os diagramas ternários dos betumes e óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise realizados no folhelho betuminoso da Formação Irati (Fig. 34), foram realizados com as médias das frações saturadas, aromáticas e heterocompostos (NSO) reportadas na tabela 24.

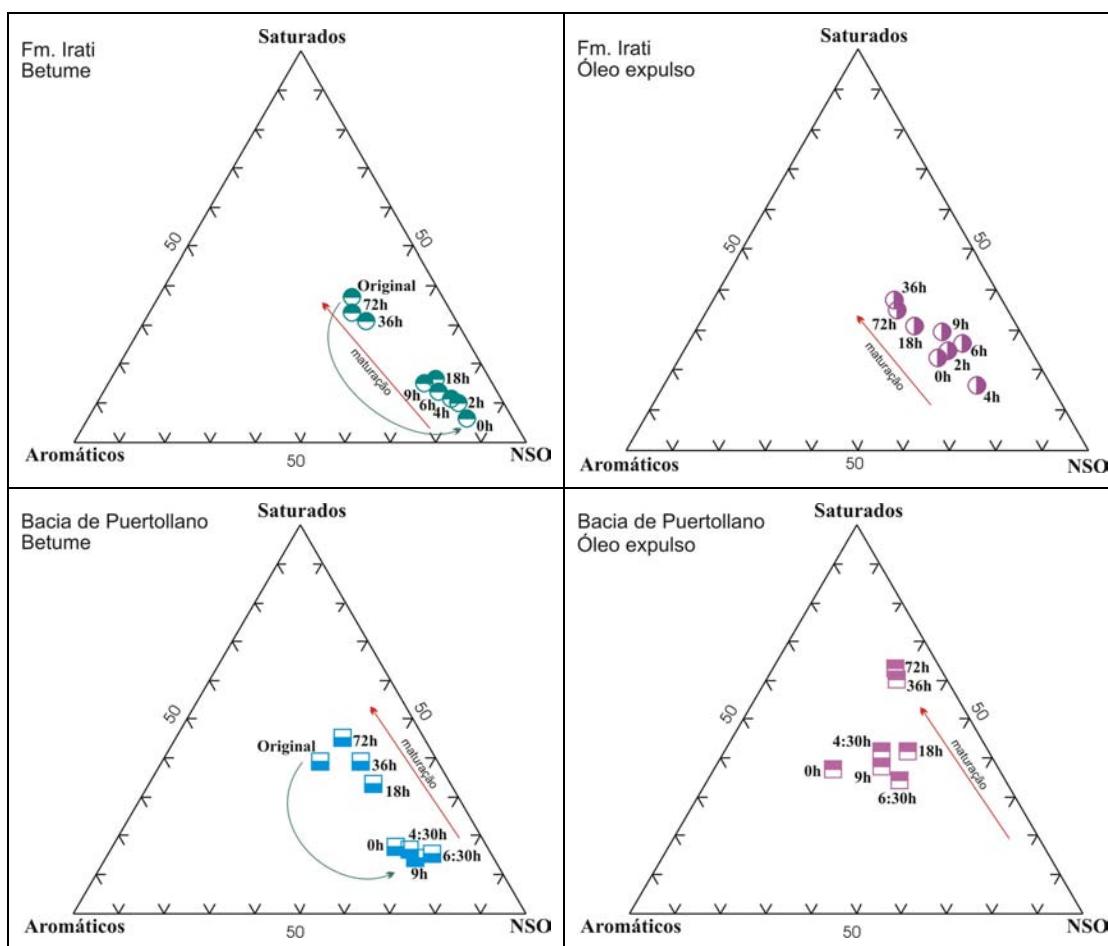


Figura 34: Diagramas ternários mostrando a tendência da composição química dos betumes e óleos expulsos, para os folhelhos betuminoso da Formação Irati (médias) e da Bacia de Puertollano, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise. NSO= compostos heteroatômicos.

Na figura 34, são mostrados os diagramas ternários das amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati e da Bacia de Puertollano. Como se pode observar nesta figura, a composição química dos betumes e dos óleos expulsos, em ambas as amostras, varia com o aumento do tempo nos experimentos. A medida que o tempo dos experimentos foi aumentado, observou-se um enriquecimento relativo da fração saturada em função da

diminuição da fração mais pesada (NSO), enquanto a fração aromática apresentou poucas variações na sua concentração (Tab. 24, anexo 4). O enriquecimento relativo da fração saturada com o aumento do tempo nos experimentos, pode ser atribuído ao craqueamento térmico das cadeias alifáticas ligadas nas macromoléculas da fração mais pesada (NSO), podendo ser sugerido que à medida que o tempo dos experimentos aumentou foram craqueadas cada vez mais estas cadeias substituintes.

O enriquecimento relativo da fração saturada com o aumento do tempo nos experimentos não foi observado nos betumes extraídos das amostras de carvão hidropirolisadas. A figura 35, mostra como um enriquecimento relativo da fração aromática em função da diminuição na concentração da fração mais pesada (NSO) foi promovido com o aumento do tempo nos experimentos nas amostras de carvão.

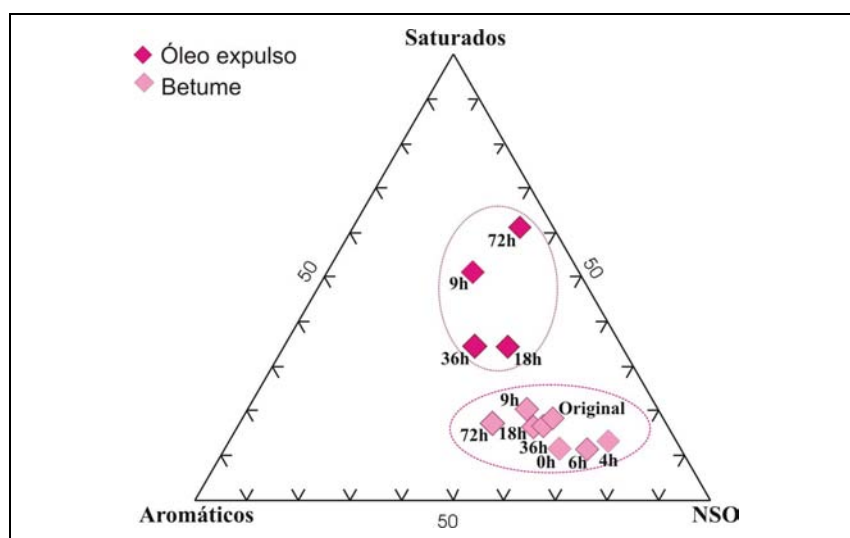


Figura 35: Diagrama ternário mostrando a tendência da composição química dos betumes e óleos expulsos, para a amostra de carvão da Bacia de Puertollano, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise. NSO= compostos heteroatômicos.

Além das tendências encontradas para a composição química dos betumes e óleos expulsos com o aumento do tempo nos experimentos, nos diagramas ternários das figuras 34 e 35 também pode ser observado como os óleos expulsos estão, de maneira geral, mais enriquecidos nos hidrocarbonetos saturados quando comparados com seus correspondentes betumes. Esta diferença na composição química entre betumes e óleos são amplamente discutidas na literatura (Tissot e Welte, 1984; Hunt, 1995) e atribuídas à retenção preferencial dos compostos heteroatômicos (NSO) na rocha sob os hidrocarbonetos saturados e aromáticos durante o processo de migração primária.

Na migração primária a composição química dos óleos expulsos é relativamente enriquecida nos compostos mais leves e menos polares (hidrocarbonetos saturados e aromáticos) os quais são menos retidos pelas rochas geradoras, tornando desta forma o

betume menos enriquecido nestas frações e relativamente enriquecido na fração mais pesada e polar (resinas e asfaltenos, NSO). A retenção preferencial destas resinas e asfaltenos pela rocha, é atribuída a estes compostos por serem macromoléculas mais pesadas e terem heteroátomos substituídos em sua estrutura (N, S, O) que lhes proporcionam uma polaridade maior e portanto uma interação maior com a matriz da rocha.

Outra variação significativa observada nos diagramas ternários da figura 34, é a diferença entre a composição química dos betumes extraídos das amostras originais e das amostras hidropirolisadas. Na figura pode-se observar, como os betumes extraídos das amostras originais mostram, para ambos os folhelhos, uma composição química com concentrações muito próximas das frações saturada e de heterocomponentes (NSO) (Tab. 24, anexo 4), e como esta composição varia significativamente nos betumes extraídos das amostras após os experimentos de hidropirólise realizados entre 0 e 18 horas. Nos experimentos realizados a 36 e 72 horas, a composição química dos betumes gerados pela hidropirólise foi semelhante à do betume na amostra original.

Por outro lado, para os betumes extraídos da amostra de carvão original e das amostras após os experimentos de hidropirólise, foi observado um comportamento similar ao discutido anteriormente para os folhelhos. Nesta amostra, diferentemente dos folhelhos estas diferenças entre a composição química do betume original e os gerados pela hidropirólise, foram observadas na fração aromática (Fig. 35).

As diferenças entre a composição química dos betumes extraídos das amostras de folhelho originais e hidropirolisadas, foram observadas por Lewan (1993) e mostradas na figura 4. Para este autor, com o aumento da temperatura são gerados betumes com composições químicas diferentes, chegando a se ter betumes gerados a temperaturas entre 300 e 330 °C (estágio de geração de óleo incipiente) com composições químicas enriquecidas nos compostos mais pesados (NSO) quando comparado com o betume original. Estas diferenças diminuíram com o aumento da temperatura, obtendo betumes gerados a temperaturas entre 355 e 360 °C (estágio de geração pós-óleo) com uma composição semelhante à do betume na amostra original (Fig. 4).

A partir das variações dos parâmetros petrográficos e geoquímicos encontradas a partir da caracterização das rochas geradoras hidropirolisadas, e das variações na composição química dos betumes e óleos expulsos com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise, ficou evidenciado que com o aumento destes tempos foi promovida a decomposição ou transformação do querogênio (matéria orgânica insolúvel) em betumes e óleos com composições químicas diferentes, para cada nível de maturação alcançado.

4.4 Caracterização geoquímica dos betumes e óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise

4.4.1 Comparação dos cromatogramas obtidos para os betumes extraídos das amostras originais e após os experimentos de hidropirólise

O efeito da maturação térmica sobre a distribuição dos alcanos normais e isoprenóides foi observado por Thomas *et al.* (1985) em amostras de *Kimmeridge*, do mar do Norte. Estes autores observaram que durante o processo de maturação da matéria orgânica é promovido um aumento dos alcanos normais e uma diminuição dos isoprenóides (pristano e fitano) além, da disseminação dos biomarcadores mais complexos (terpanos e esteranos) caracterizados, nos cromatogramas gasosos de amostras imaturas, por um “*hump*” ou corcova na região dos n-alcanos acima de C_{25} . Todas estas mudanças, foram atribuídas ao craqueamento térmico das moléculas maiores com o aumento da temperatura durante o processo de diagênese.

As mudanças na distribuição dos n-alcanos e isoprenóides e, a disseminação do “*hump*” dos biomarcadores mais complexos (terpanos e esteranos) observadas por Thomas *et al.* (1985), foram observadas nos cromatogramas da fração saturada dos betumes gerados durante os experimentos de hidropirólise realizados com as amostras de folhelhos betuminoso e carvão em estudo.

A figura 36, mostra o cromatograma da fração saturada do betume extraído da amostra original (não hidropirólisada) do folhelho betuminoso da Formação Irati. Neste cromatograma pode ser observada uma abundância maior dos isoprenóides pristano e fitano, baixa abundância dos n-alcanos e a presença do “*hump*” dos biomarcadores, perfil atribuído a cromatogramas de amostras imaturas. Nesta figura, também são mostrados os cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos das amostras após os experimentos de hidropirólise, realizados por 0, 9 e 72 horas. A partir destes cromatogramas, foi observado que o aumento do tempo nos experimentos implicou em variações no perfil dos mesmos, obtendo-se o perfil de um betume maturo no experimento realizado por 72 horas. A seqüência completa dos experimentos pode ser observada no anexo 6.

Na figura 36, pode ser observado o aumento da bundância dos n-alcanos, a diminuição dos isoprenóides pristano e fitano e a disseminação do *hump* dos biomarcadores terpanos e esteranos com o aumento do tempo nos experimentos. Por outro lado, a figura também mostra que apesar dos isoprenóides pristano e fitano diminuírem, no experimento de 72 horas somente o fitano chega a ser menor do que o n-alcano C_{18} .

As variações na distribuição dos n-alcanos, isoprenóides e no *hump* dos biomarcadores, observadas nos experimentos realizados no folhelho betuminoso da Formação Irati, foram igualmente observadas na segunda réplica dos experimentos realizada com esta amostra, a seqüência desta réplica é mostrada no anexo 7.

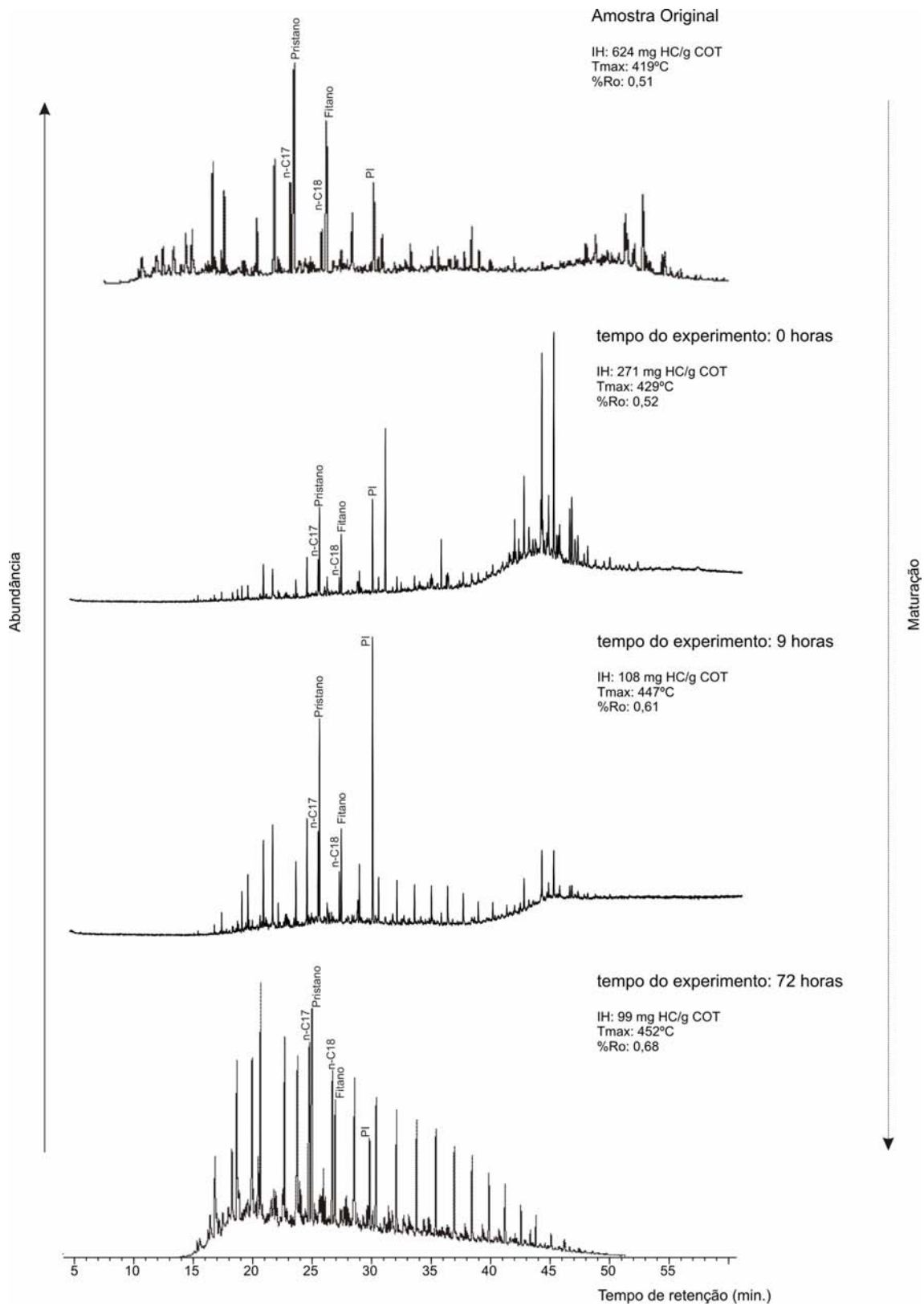


Figura 36: Cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos da amostra original e das amostras após os experimentos de hidropirólise de 0, 9 e 72 horas, realizados no folhelho betuminoso da Formação Irati. Padrão interno (PI) n-C₂₀ deuterado.

A figura 37, mostra os cromatogramas dos betumes obtidos para os experimentos da primeira réplica, realizados por 0, 9 e 72 horas. Nesta figura, pode ser observado que apesar da primeira réplica dos experimentos de hidropirólise ter apresentado de forma geral à mesma tendência observada nos experimentos e na segunda réplica, o perfil do betume extraído da amostra de rocha após o experimento de 72 horas mostrou um baixo nível de maturação. A seqüência completa da primeira réplica dos experimentos pode ser observada no anexo 8.

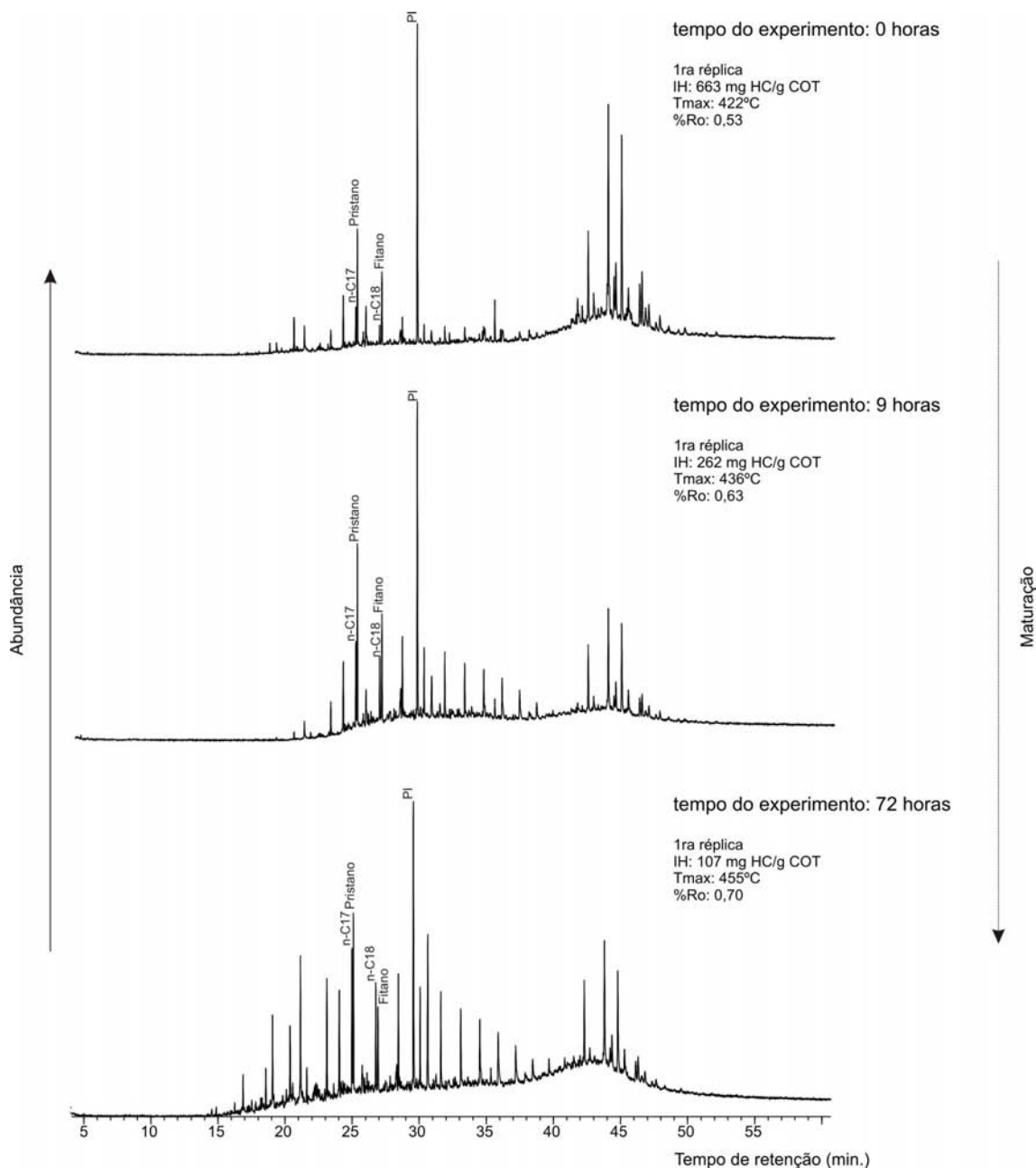


Figura 37: Cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos das amostras após os experimentos de hidropirólise de 0, 9 e 72 horas, realizados no folhelho betuminoso da Formação Irati (1^{ra} réplica). Padrão interno (PI) n-C₂₀ deuterado.

Os cromatogramas da fração saturada obtidos para as amostras da Bacia de Puertollano, folhelho betuminoso (Fig. 38) e carvão (Fig. 39), mostraram, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise, tendências similares às observadas para o folhelho betuminoso da Formação Irati.

Na figura 38, pode ser observado que o perfil dos n-alcenos do betume extraído da amostra original de folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano, se mostra mais maturo do que os perfis dos betumes extraídos das amostras originais do carvão da Bacia de Puertollano (Fig. 39) e do folhelho betuminoso da Formação Irati (Fig. 36).

As variações observadas nos n-alcenos e isoprenóides através da análise qualitativa dos cromatogramas das amostras usadas neste estudo, sugerem que com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise foi promovido um aumento do nível de maturação da matéria orgânica contida nas amostras. Estes resultados, reforçam os resultados dos parâmetros petrográficos (%Ro) e da pirólise *Rock-Eval* (Tmax, IH), usados como indicadores de nível de maturação da matéria orgânica, na caracterização das amostras hidropirólizadas.

O perfil dos n-alcenos não somente possibilita estimar o nível de maturação da matéria orgânica nas amostras, como também permite inferir a origem da mesma. Exemplos de como a origem da matéria orgânica que pode ser inferida a partir destes perfis, é o predomínio dos n-alcenos C₁₅ até C₁₉ atribuído a matéria orgânica de origem algal depositada em ambientes marinhos ou lacustres, enquanto o predomínio dos n-alcenos C₂₇ até C₃₁ é atribuído a plantas superiores depositadas em ambientes terrestres (Peters e Moldowan, 1990; Hunt, 1995; Tissot e Welte, 1984).

A partir dos cromatogramas das amostras imaturas da Formação Irati, representados pela amostra original e os betumes gerados nos experimentos realizados entre 0 e 6:30 horas (Fig. 36 e anexos 6 ao 8), não é possível inferir a origem da matéria orgânica. Este tipo de informação somente pode ser inferida a partir dos cromatogramas das amostras dos betumes gerados nos experimentos realizados a partir de 9 horas (anexos 6 ao 8). Já para as amostras de betume extraídas do folhelho betuminoso e do carvão da Bacia de Puertollano, tanto das amostras originais como das hidropirólizadas, é possível inferir o tipo de matéria orgânica que deu origem às mesmas (Fig. 38 e 39).

Estes resultados mostram, que nos betumes extraídos das amostras de folhelho betuminoso e carvão em estudo após os experimentos de hidropirólise, a informação geoquímica que pode ser inferida sobre a origem da matéria orgânica não foi afetada de maneira significativa (Figs. 36, 38 e 39) com o aumento do tempo, podendo-se obter informações semelhantes às reportadas na literatura por Araújo, 2001 e Borrego *et al.* 1996, entre outros.

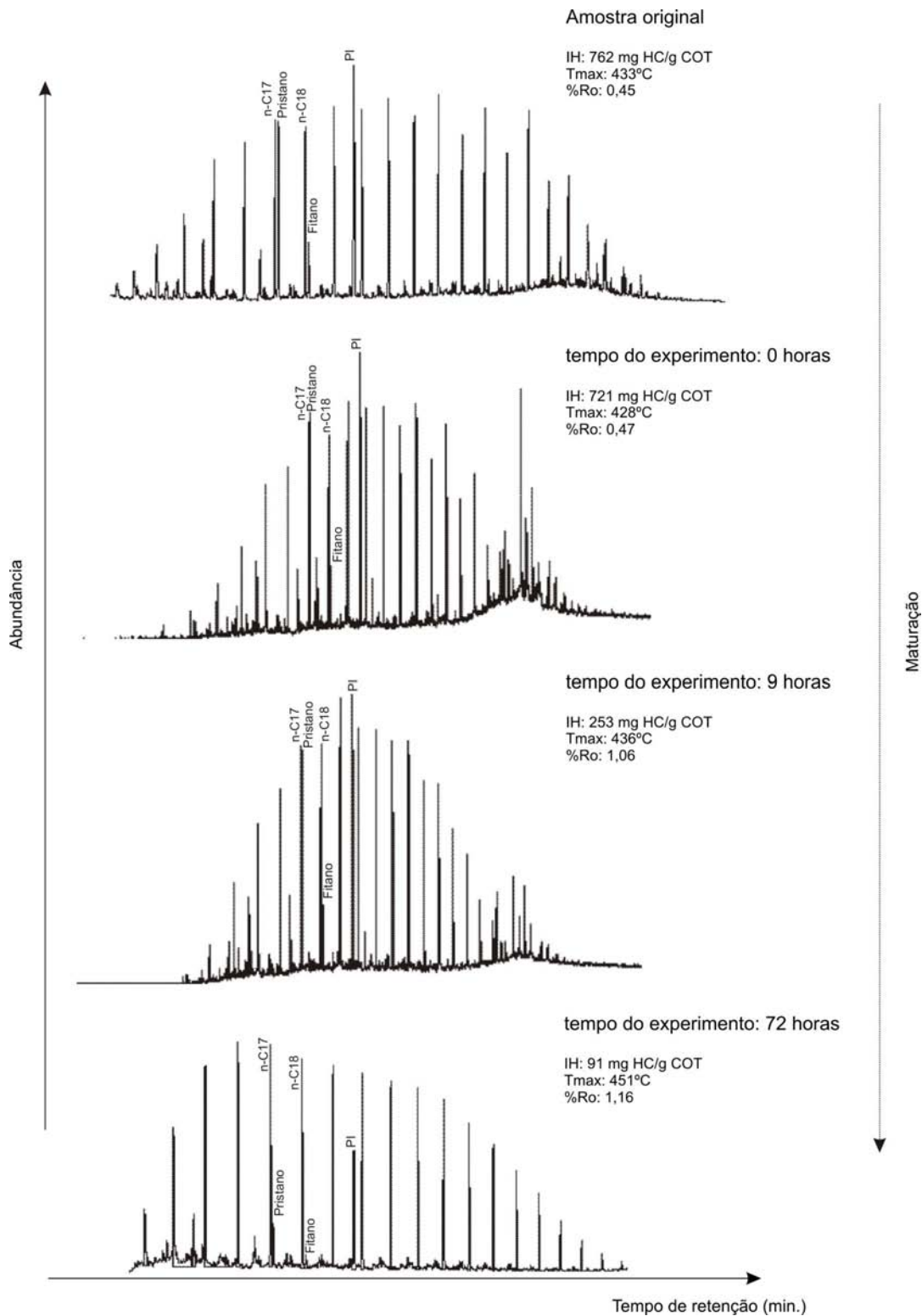


Figura 38: Cromatogramas da fração saturada do betume extraído da amostra original e dos betumes extraídos das amostras após os experimentos de hidropirólise de 0, 9 e 72 horas, realizados no folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano. Padrão interno (PI) n-C₂₀ deuterado.

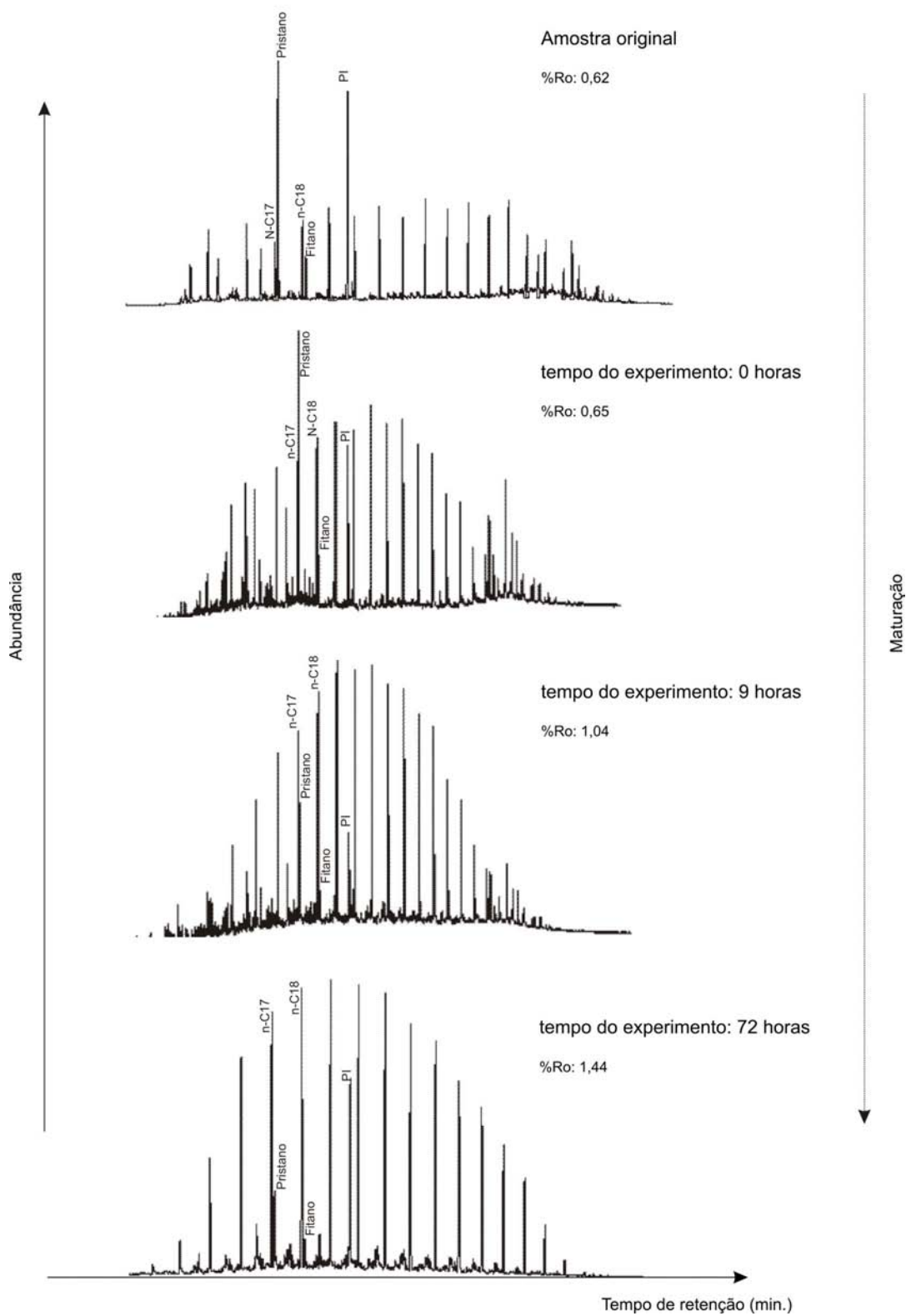


Figura 39: Cromatogramas da fração saturada do betume extraído da amostra original e dos betumes extraídos das amostras após os experimentos de hidropirólise de 0, 9 e 72 horas, realizados no carvão da Bacia de Puertollano. Padrão interno (PI) n-C₂₀ deuterado.

4.4.2 Comparação dos cromatogramas obtidos para os betumes e óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise

Os cromatogramas dos betumes e óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise foram comparados com o objetivo de se estabelecer se existia alguma diferença na distribuição dos n-alcenos e isoprenóides entre os betumes e seus correspondentes óleos expulsos, com o aumento do tempo nos experimentos.

Ao comparar os cromatogramas do óleo expulso pela rocha geradora com os do betume extraído da mesma após os experimentos de hidropirólise, observa-se que nos estágios de baixo nível de maturação da amostra, representado pelo experimento de 0 horas (Fig. 40a), o óleo expulso mostra-se mais enriquecido nos n-alcenos de baixa massa molecular que o betume extraído da rocha, além de ser observada uma diminuição significativa do *hump* dos biomarcadores terpanos e esteranos. Isto sugere, que o óleo expulso apresenta uma maturação relativamente maior quando comparado com o betume extraído da rocha geradora que o expulsou.

Para o experimento realizado por 72 horas (Fig. 40b), que representa um nível maturo da matéria orgânica, observa-se que os cromatogramas do óleo expulso e do betume extraído da rocha que o expulsou, apresentam o mesmo nível de maturação e uma distribuição similar dos n-alcenos e isoprenóides.

Nos anexos 6 ao 8, são mostradas as seqüências completas da comparação entre betumes e óleos expulsos, de todos os experimentos de hidropirólise realizados com o folheho betuminoso da Formação Irati.

Na figura 41 mostra que tanto o betume como o óleo expulso no experimento realizado por 72 horas da primeira réplica com o folhelho betuminoso da Formação Irati, diferentemente do primer experimento e da segunda réplica, apresentam um baixo nível de maturação para as mesmas condições experimentais às quais foram realizados os experimentos.

Os cromatogramas dos betumes e dos óleos expulsos nos experimentos realizados por 0 e 72 horas, para o folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano, são mostrados e comparados na figura 42. Nesta figura, se observa que nos óleos expulsos há algumas variações no perfil dos cromatogramas, mostrando um efeito significativo das condições experimentais sobre a distribuição dos n-alcenos do óleo expulso no experimento realizado por 72 horas. Os efeitos das condições experimentais sobre o perfil dos cromatogramas, também foram observados nos óleos expulsos nos experimentos realizados por 9 e 72 horas na amostra de carvão da Bacia de Puertollano (Fig. 43).

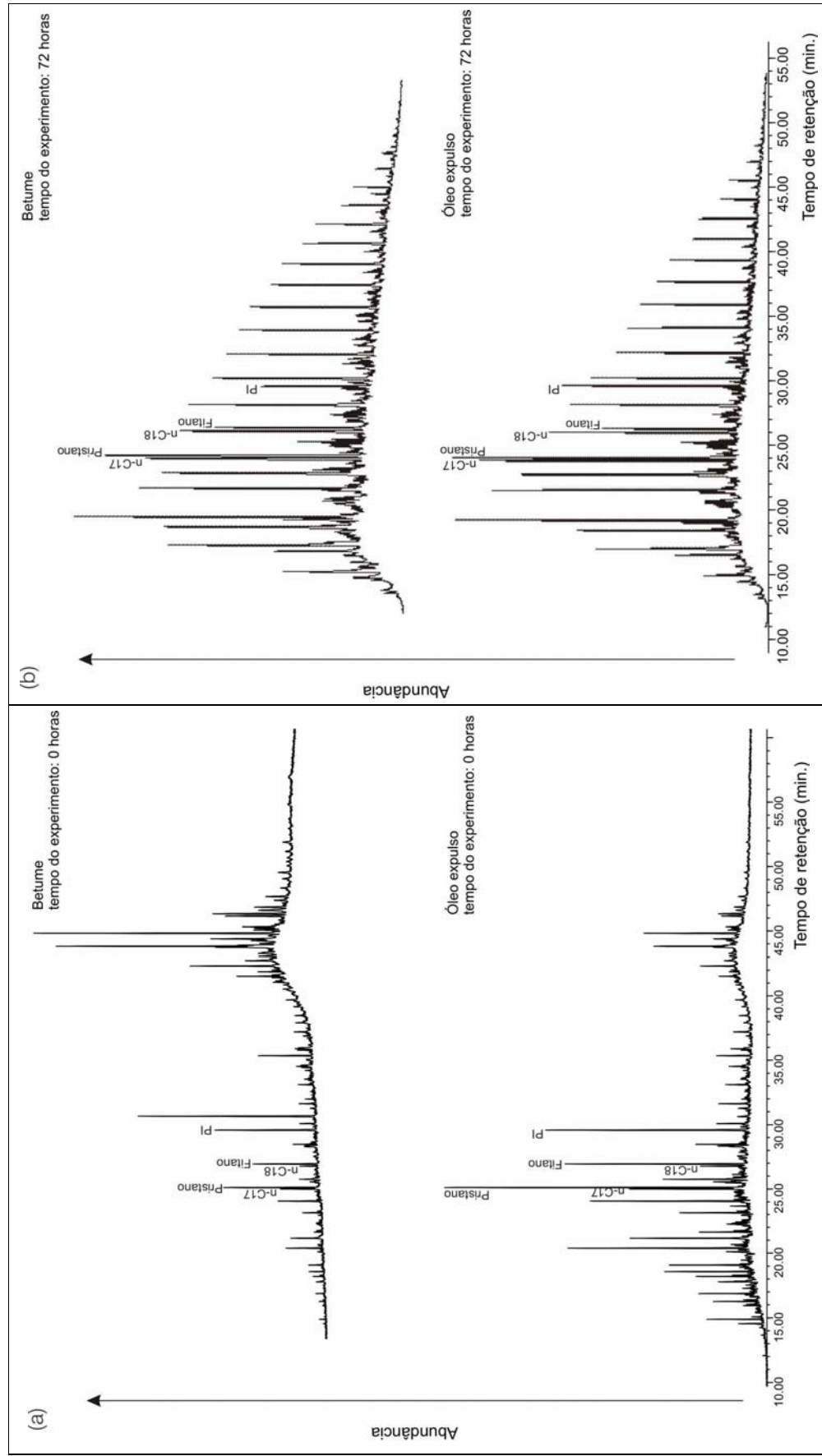


Figura 40: Comparação dos cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos e dos óleos expulso durante os experimentos de hidrólise de 0 horas (a) e 72 horas (b) nas amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati. Padrão interno (PI) n-C₂₀ deuterado.

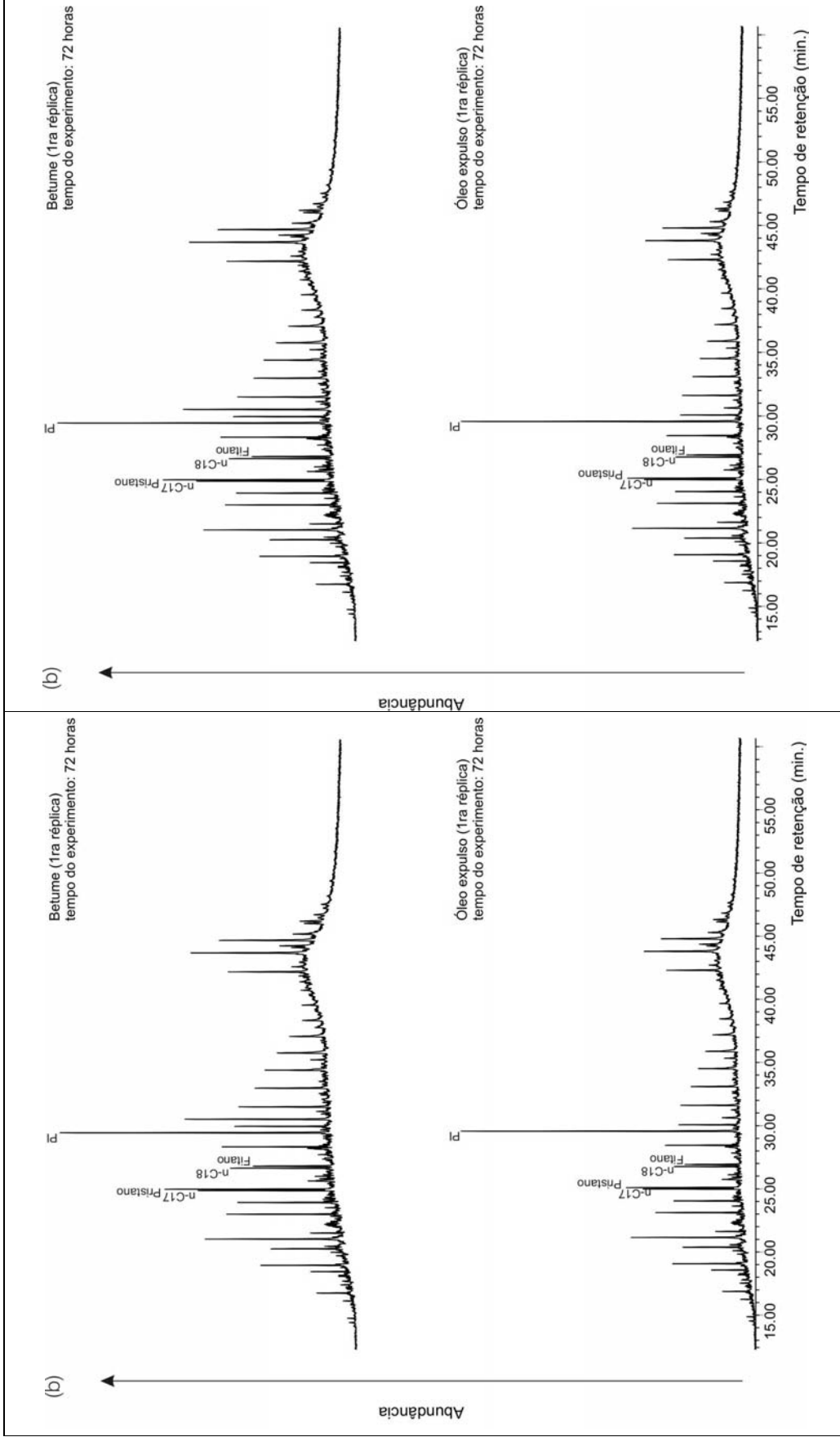


Figura 41: Comparação dos cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos e dos óleos expulsos durante os experimentos de hidrólise de 0 horas (a) e 72 horas (b) (1^{ra} réplica) nas amostras de folheto betuminoso da Formação Irati. Padrão interno (PI) n-C₂₀ deuterado.

Para os óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise realizados no folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano (Fig. 42 e anexo 9), observa-se um incremento da predominância dos n-alcenos de baixa massa molecular (C_{13} até C_{19}) sobre os de alta massa molecular (C_{20} até C_{30}), com o aumento do tempo nos experimentos, afetando significativamente a informação geoquímica sobre a origem da matéria orgânica que poderia ser inferida a partir da distribuição dos n-alcenos.

Por outro lado, na figura 43 pode ser observado como os óleos expulsos nos experimentos realizados na amostra de carvão apresentam igualmente uma predominância dos n-alcenos de baixa massa molecular (C_{15} até C_{19}) sobre os de alta massa molecular (C_{20} até C_{27}) o qual, como no caso do folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano, afeta a informação geoquímica que pode ser inferida sobre a origem da matéria orgânica contida nesta amostra. Assim como para os óleos expulsos nos experimentos com o folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano, este resultado pode ser atribuído ao craqueamento térmico dos n-alcenos mais pesados.

Nos anexos 9 e 10, são mostradas as seqüências completas da comparação entre betumes e óleos expulsos, nos experimentos realizados nas amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano, respectivamente.

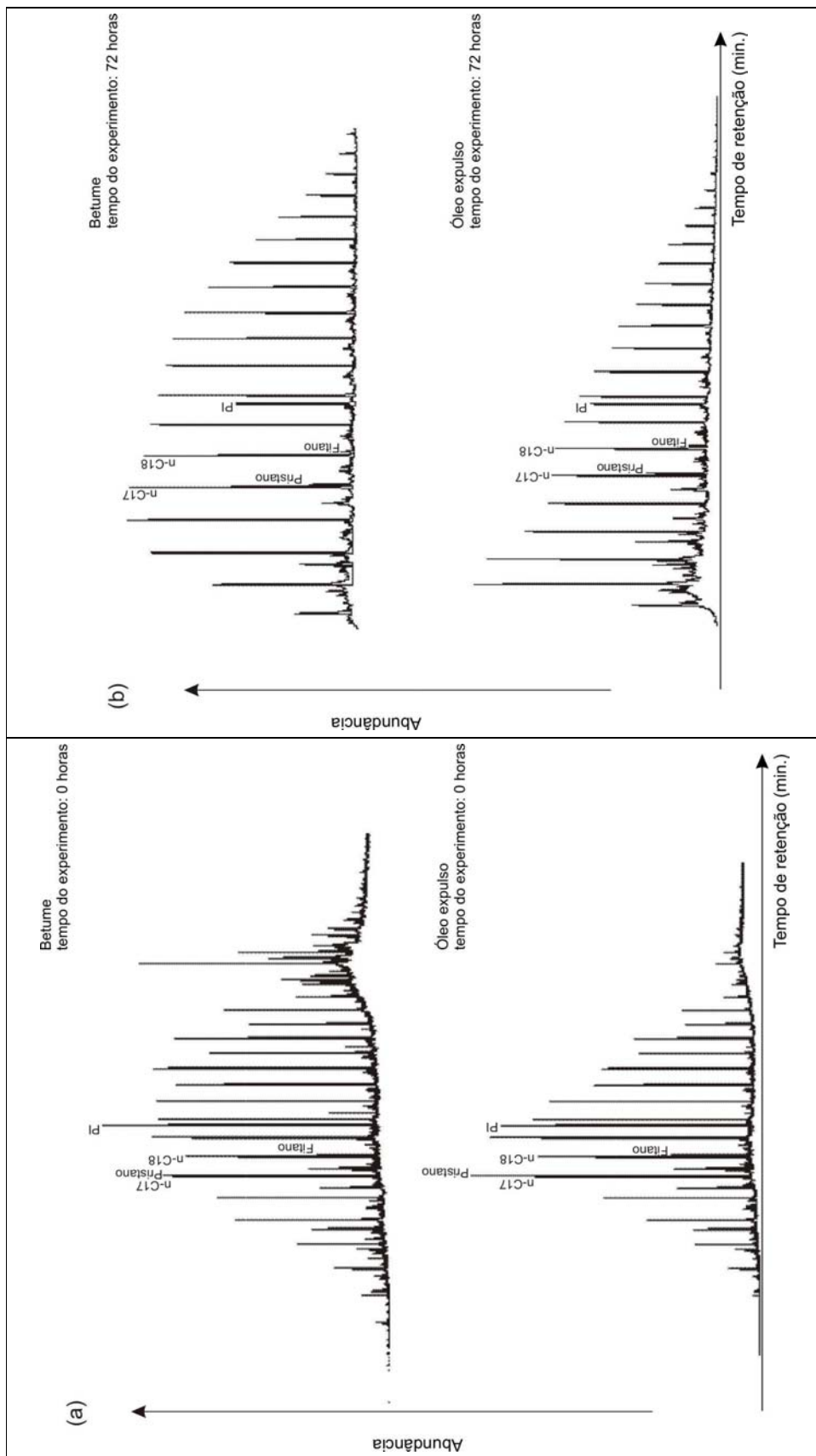


Figura 42: Comparação dos cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos e dos óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise de 0 horas (a) e 72 horas (b) nas amostras de folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano. Padrão interno (PI) n-C₂₀ deuterado.

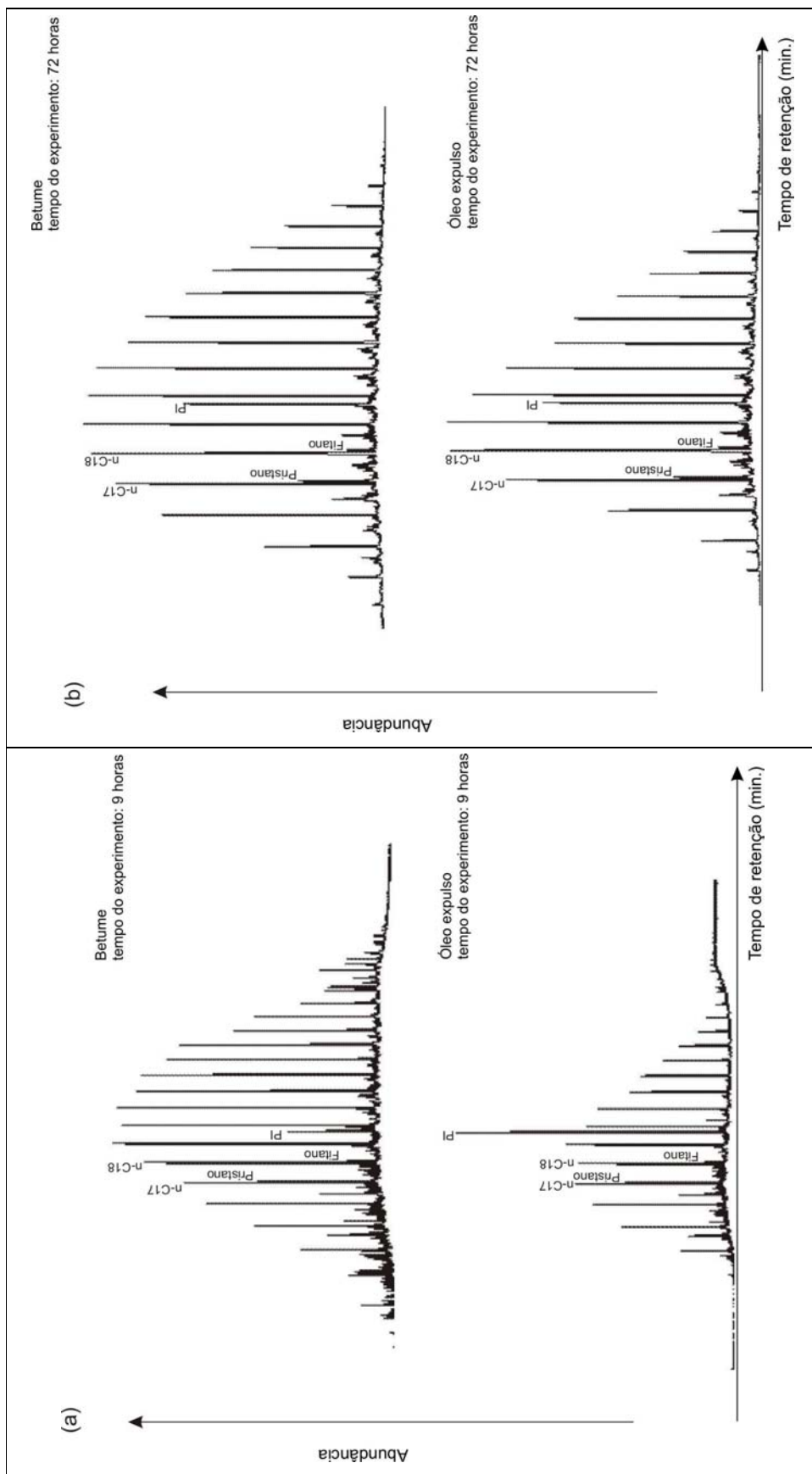


Figura 43: Comparação dos cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos e dos óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise de 9 horas (a) e 72 horas (b) na amostra de carvão da Bacia de Puertollano. Padrão interno (PI) n-C₂₀ deuterado.

4.4.3 Efeito do aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise sobre os biomarcadores usados na caracterização da matéria orgânica, em betumes e óleos

Índice Preferencial de Carbono (IPC)

A relação da abundância relativa dos hidrocarbonetos ímpares sobre os pares, conhecida como índice preferencial de carbono (IPC), pode ser usada para estimar o nível de maturação térmica de amostras de betume e óleo (Tissot e Welte, 1984). Este índice é calculado a partir da formula:

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

Valores de índice preferencial de carbono (IPC) acima ou abaixo da unidade indicam que as amostras de óleo ou betume são termicamente imaturas, sendo sugerido que com o aumento do nível de maturação este índice tende à unidade (Peters e Moldowan, 1993). Estudos realizados em amostras de sedimentos recentes e antigos de rochas geradoras de petróleo (Bray e Evans, 1965 *apud* Hunt, 1995) mostraram que a razão de hidrocarbonetos ímpar/par diminuía dos sedimentos recentes até os antigos. Contudo, o índice preferencial de carbono (IPC) deve ser usado com cuidado, já que o mesmo é influenciado pela origem da matéria orgânica, reportando-se valores para este índice próximos à unidade em amostras de origem marinho (Hunt, 1995).

O índice preferencial de carbono (IPC) foi determinado nas amostras de betume e óleo expulso, obtidas a partir dos experimentos de hidropirólise realizados nas três amostras em estudo. A tendência encontrada para este parâmetro geoquímico com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise, é mostrada na figura 44.

Na figura 44, pode ser observado de forma geral, que com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise, o índice preferencial de carbono (IPC) mostrou uma tendência a diminuir, aproximando-se da unidade tanto nas amostras de betume como de óleo. Esta tendência, sugere um aumento do nível de maturação da matéria orgânica contida nas amostras em estudo, com o aumento do tempo nos experimentos.

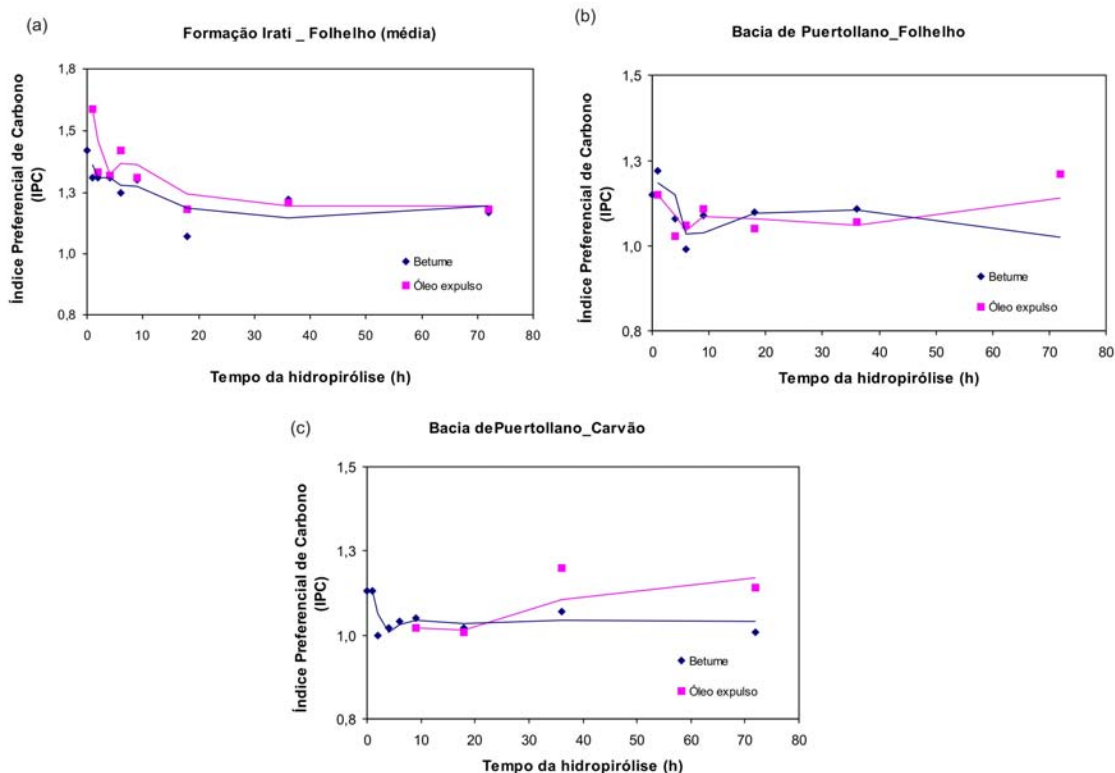


Figura 44: Tendência do índice preferencial de carbono (IPC) com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati (a) e nas amostras de folhelho betuminoso (b) e carvão (c) da Bacia de Puertollano.

Razões Pristano/n-C₁₇ (Pr/n-C₁₇) e Fitano/n-C₁₈ (Ph/n-C₁₈)

As razões dos isoprenóides pristano e fitano sobre os n-alcanos C₁₇ e C₁₈, respectivamente, são usadas freqüentemente para estimar o nível de maturação da matéria orgânica em amostras de óleo e betume, uma vez que as mesmas são fortemente afetadas pelo processo de maturação, encontrando-se uma diminuição destas razões com o aumento do nível de maturação da matéria orgânica, causado pelo craqueamento térmico dos isoprenóides (pristano e fitano) aumentando relativamente a concentração dos n-alcanos (Peters e Moldowan, 1993).

Na figura 45, são mostradas as tendências encontradas para estas razões com o aumento do tempo nos experimentos. Nesta figura pode ser observado, de maneira geral, que as razões de Pr/n-C₁₇ e Ph/n-C₁₈ calculadas nos betumes e nos óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise, para todas as amostras, mostraram uma tendência à diminuição das mesmas com o aumento do tempo nos experimentos. Estes resultados sugerem, como os obtidos para o índice preferencial de carbono (IPC), que ao aumentar o tempo nos experimentos, foi promovido um aumento do nível de maturação da matéria orgânica.

Por outro lado, ao comparar as razões $Pr/n-C_{17}$ e $Ph/n-C_{18}$ obtidas para os betumes extraídos das amostras de folhelho betuminoso original com as razões obtidas para os betumes extraídos das amostras após os experimentos realizados por 0 hora (Figs. 45 a e b), observa-se que as razões destes últimos aumentam em relação à amostra original, sugerindo uma condição mais imatura destes betumes quando comparados com o betume das amostras originais. Este comportamento, não foi observado nos betumes extraídos das amostras de carvão original e hidropirólisadas (Fig. 45c).

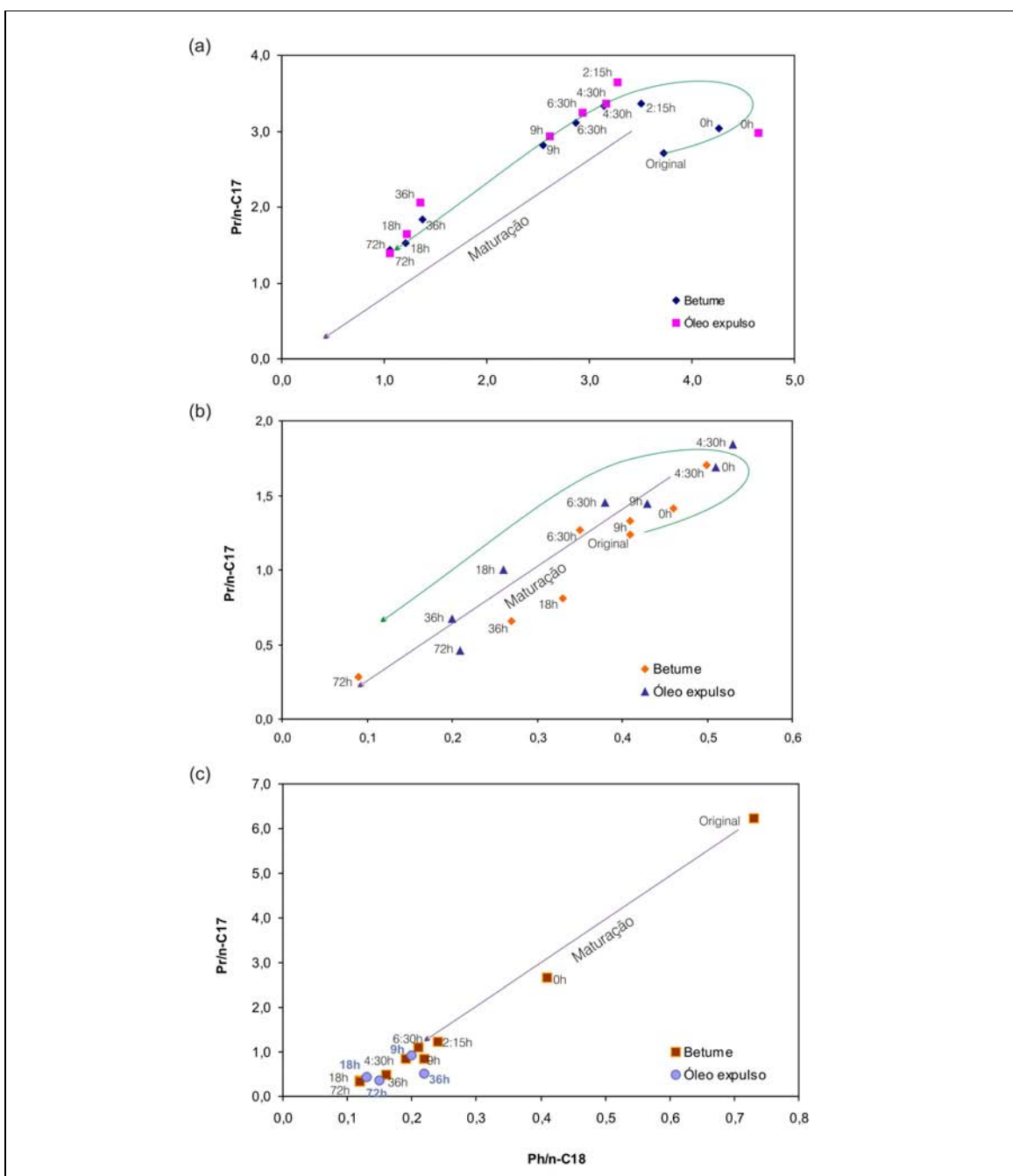


Figura 45: Tendência das razões $Pr/n-C_{17}$ e $Ph/n-C_{18}$ com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati (a) e nas amostras de folhelho betuminoso (b) e carvão da Bacia de Puertollano (c).

Razão Pristano/fitano (Pr/Ph)

A razão pristano/fitano (Pr/Ph) em amostras de betume e óleo é freqüentemente usada para determinar as condições óxido-redutoras do ambiente no qual a matéria orgânica foi depositada nos sedimentos. Razões de pristano/fitano menores à unidade são indicativas de ambientes redutores ou anóxicos enquanto razões maiores indicam condições oxidantes. Contudo, esta razão de biomarcadores é afetada pelo processo de maturação, encontrando-se um aumento da mesma durante este processo (Peters e Moldowan, 1993).

Alguns autores (Radke *et al.*, 1980; Brooks *et al.*, 1969; Connan, 1984) encontraram para amostras de folhelho betuminoso e carvão, que o aumento da razão pristano/fitano com o aumento da maturação, alcança um máximo ao atingir elevados níveis de maturação (%Ro 0,7-1,0), reportando logo uma diminuição da razão. Por outro lado, Burnham *et al.*, (1982) reportou uma tendência à diminuição da razão pristano/fitano em amostras de folhelho betuminoso de *Green River*, a qual foi atribuída a uma quebra preferencial das ligações do biomarcador pristano sobre o fitano no querogênio ou na matriz com o aumento da temperatura.

A tendência encontrada para razão pristano/fitano com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise nas amostras de folhelho betuminoso e carvão em estudo é mostrada na figura 46. Nesta figura, pode ser observado que para os experimentos realizados em ambas as amostras de folhelho betuminoso estudadas, a razão pristano/fitano dos betumes e óleos da Fm. Irati e da Bacia de Puertollano, mostrou inicialmente uma tendência a aumentar com o aumento do tempo nos experimentos.

O aumento da razão pristano/fitano foi promovido até os experimentos realizados por 6:30 horas, no betume e óleo expulso da amostra da Formação Irati (Fig. 46a) e no betume do folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano (Fig. 46b). A partir deste tempo, a razão pristano/fitano começou a diminuir. Para os óleos do folhelho betuminoso da Bacia Puertollano a tendência ao aumento da razão pristano/fitano foi até os experimentos realizados por 18 horas (Fig. 46b).

Diferentemente da tendência da razão pristano/fitano obtida para as amostras de folhelho betuminoso, a tendência desta razão nos betumes e óleos expulsos nos experimentos realizados na amostra de carvão da Bacia de Puertollano, mostrou uma diminuição com o aumento do tempo nos experimentos (Fig. 46c). Esta diferença na tendência pode ser atribuída, como mencionado anteriormente, a uma quebra preferencial das ligações pristano-querogênio sobre o fitano durante a simulação do aumento da maturação.

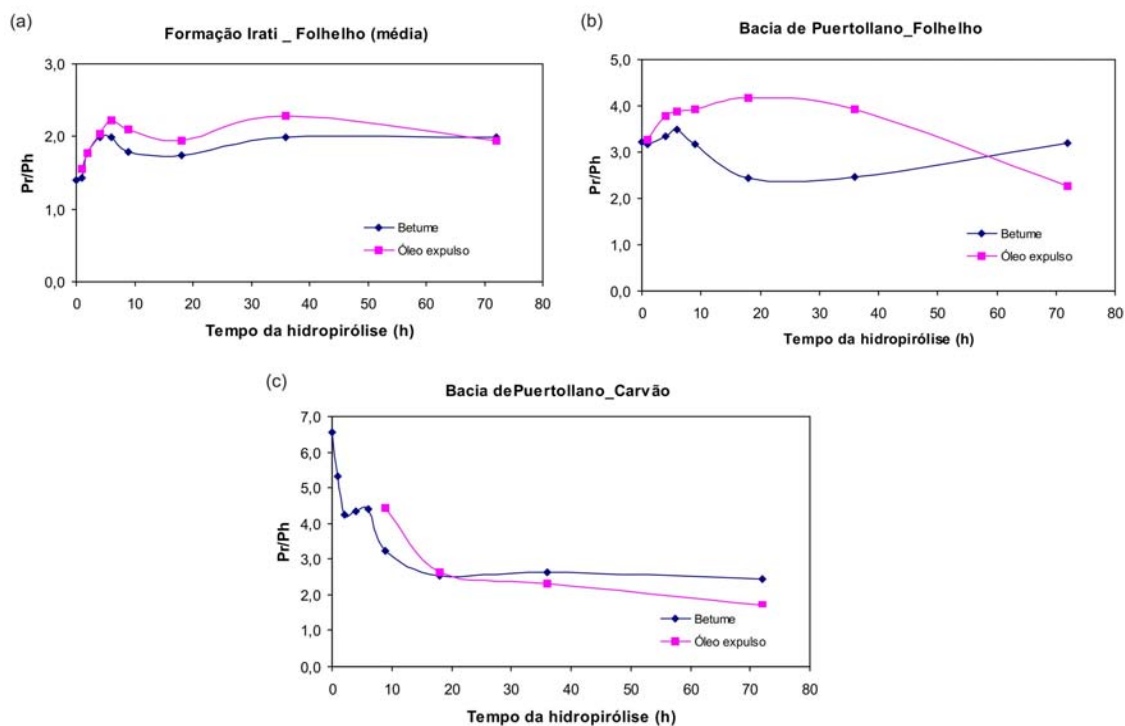


Figura 46: Tendência da razão Pr/Ph com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati (a) e nas amostras de folhelho betuminoso (b) e carvão (c) da Bacia de Puertollano.

Isomerização dos Homohopanos $C_{31} - C_{35}$ (22S/22S+22R)

Os homohopanos são hidrocarbonetos cíclicos pertencentes ao grupo dos terpanos pentacíclicos ou de estrutura hopanóide (m/z 191). Diferentemente dos hopanos, os homohopanos de C_{31} até C_{35} tem em sua estrutura um carbono quiral na posição 22 (C22) (Fig. 47). Este carbono quiral permite a isomerização da configuração R (origem biológica) para a configuração S (origem geológica) durante o processo de diagênese, resultando numa mistura das configurações R e S nos homohopanos $C_{31} - C_{35}$. A partir desta mistura das configurações R e S, pode ser calculada a razão 22S/22S+22R, a qual aumenta durante o processo de maturação (Hunt, 1995).

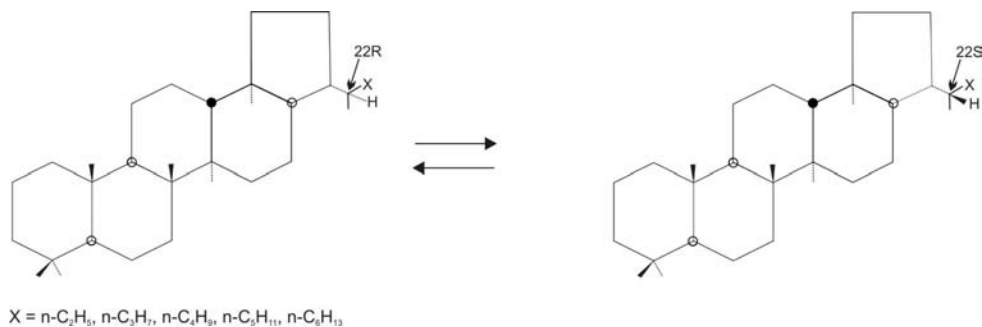


Figura 47: Equilíbrio entre os epímeros biológicos (22R) e geológicos (22S) dos homohopanos C_{31} até C_{35} (modificado de Peters e Moldowan, 1993).

A tendência encontrada da razão $22S/22S+22R$, calculada no homohopano C_{32} , para ambas as amostras de folhelho betuminoso e na amostra de carvão, é mostrada na figura 48.

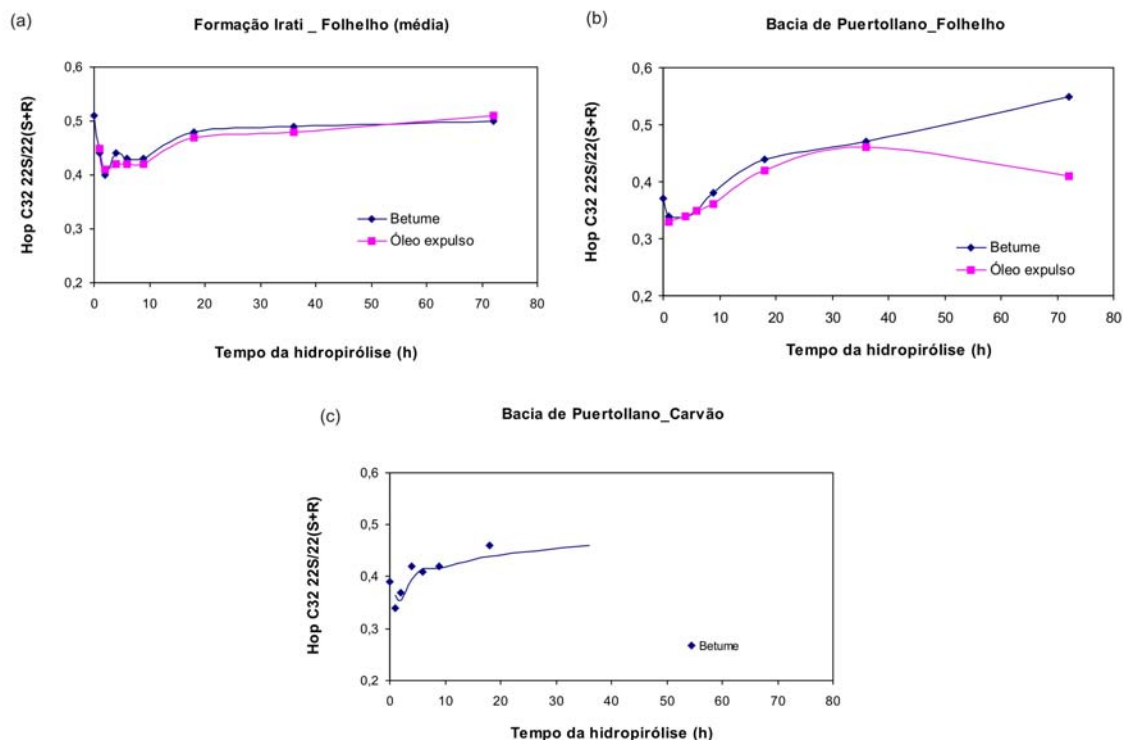


Figura 48: Tendência da razão $22S/22S+22R$, calculada para o homohopano C_{32} , com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati (a) e nas amostras de folhelho betuminoso (a) e carvão (b) da Bacia de Puertollano.

Nesta figura, pode ser observado, de maneira geral, que com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise houve um aumento da razão $22S/22S+22R$ tanto nas amostras de betume como de óleo expulso. Por outro lado, ao comparar a razão $22S/22S+22R$ obtida para as amostras de betume original com os betumes gerados na hidropirólise no tempo de 0 hora, observa-se que esta razão sugere que os betumes gerados neste tempo são mais imaturos que os das amostras originais. Uma tendência similar à observada para as amostras de folhelho betuminoso foi encontrada para os betumes extraídos das amostras de carvão após os experimentos de hidropirólise (Fig. 48). Estas diferenças da razão $22S/22S+22R$ entre as amostras originais e as hidropirólisadas, e a tendência desta razão com o aumento da temperatura em experimentos de hidropirólise também foram observadas por Peters *et al.* (1990) (Fig. 13b, capítulo I).

A tendência da razão $22S/22S+22R$ não pode ser observada para os óleos expulsos das amostras de carvão. Como foi mencionado na seção 4.1 a tempos menores do que 9 horas não foram recuperados óleos expulsos. Ao analisar os terpanos dos óleos expulsos

recuperados, foi observado que os mesmos começaram a ser termicamente alterados a partir dos experimentos realizados por 36 horas (Fig. 49).

Para os betumes extraídos das amostras de carvão, o início desta alteração térmica foi observado no betume extraído da amostra hidropirolisada por 72 horas (Fig. 50).

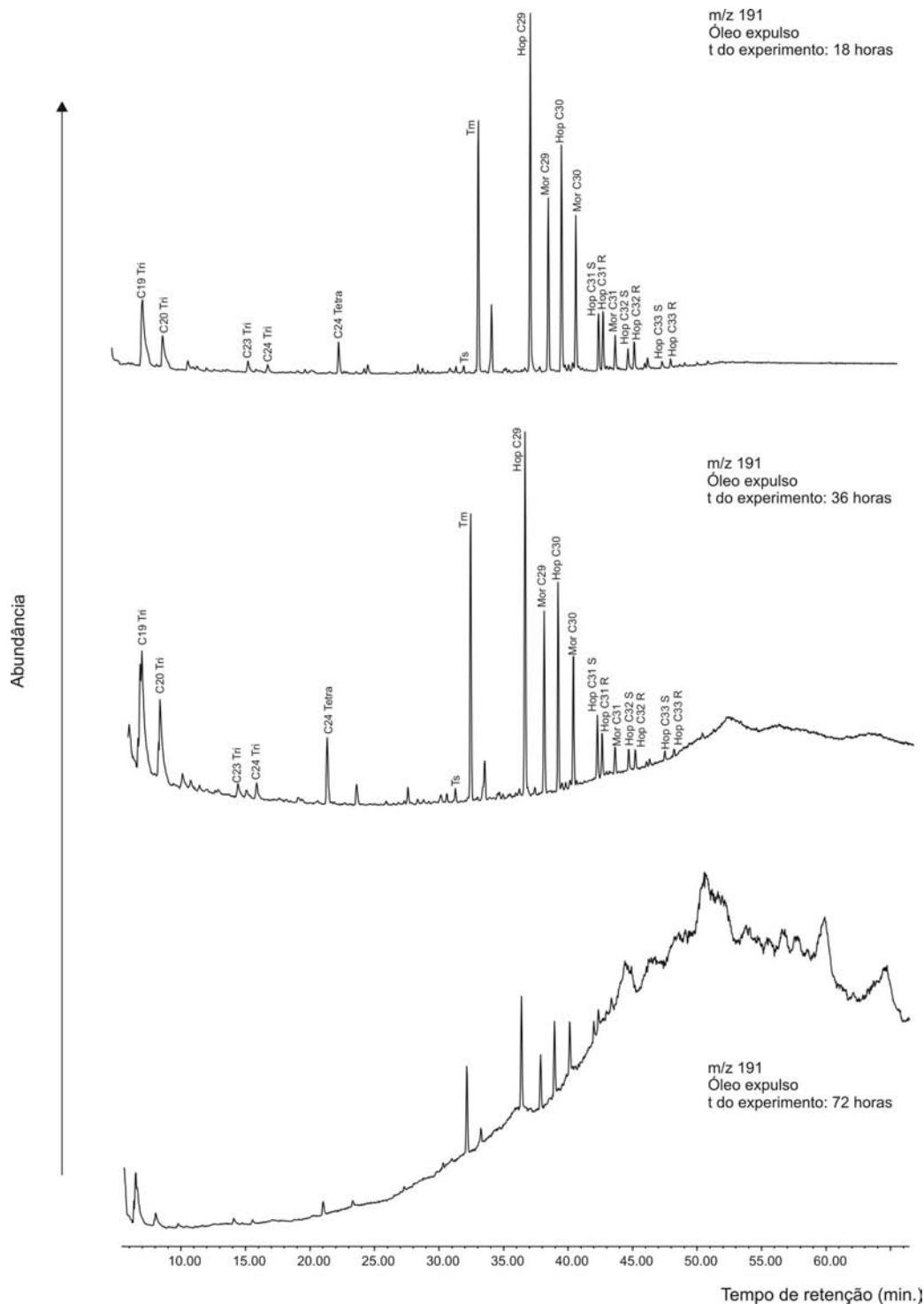


Figura 49: Fragmentograma dos terpanos (m/z 191) dos óleos expulso durante os experimentos de 18, 36 e 72 horas na amostra de carvão da Bacia de Puertollano.

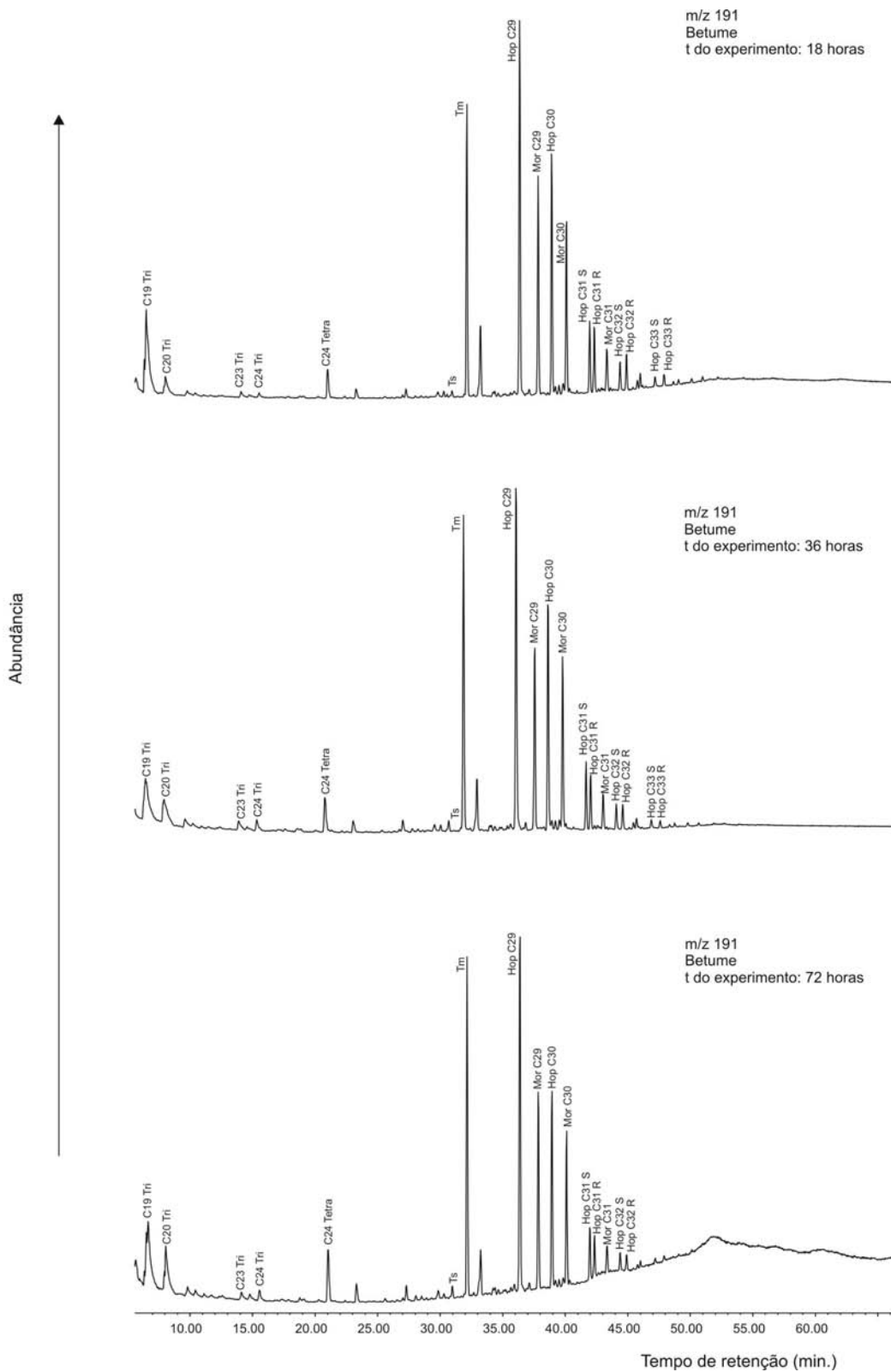


Figura 50: Fragmentograma dos terpanos (m/z 191) dos betumes extraídos das amostras de carvão da Bacia de Puertollano após os experimentos de 18, 36 e 72 horas.

A forte alteração térmica sofrida pelos hopanos nos óleos expulsos durante os experimentos realizados por 36 e 72 horas nas amostras de carvão pode ser atribuída ao fato destas se encontrarem em um estágio avançado de maturação, final da janela de geração e senil (Fig. 33b), além das baixas quantidades de óleo expulso coletados durante os experimentos (anexo 1).

C₂₇ 17 α (H)-trisorhopano (Tm) e C₂₇ 18 α (H)-trisorneohopano (Ts), (Ts/Ts+Tm)

A razão Ts/Ts+Tm é freqüentemente usada para estimar o nível de maturação da matéria orgânica em amostras de óleo e betume, embora alguns cuidados devam ser tomados ao se usar esta razão de biomarcadores. A razão Ts/Ts+Tm é mais confiável como parâmetro de maturação na avaliação de amostras de origem comum, além de se mostrar sensível a reações catalisadas por argilas (Peters e Moldowan, 1993).

O C₂₇ 17 α (H)-trisorhopano (Tm) tem uma estabilidade menor quando comparada com o C₂₇ 18 α (H)-trisorneohopano (Ts) durante o processo de diagênese, observando-se uma conversão do 17 α (H)-trisorhopano (Tm) para o 18 α (H)-trisorneohopano (Ts) (Fig. 51), com o aumento da maturação (Peters e Moldowan, 1993).

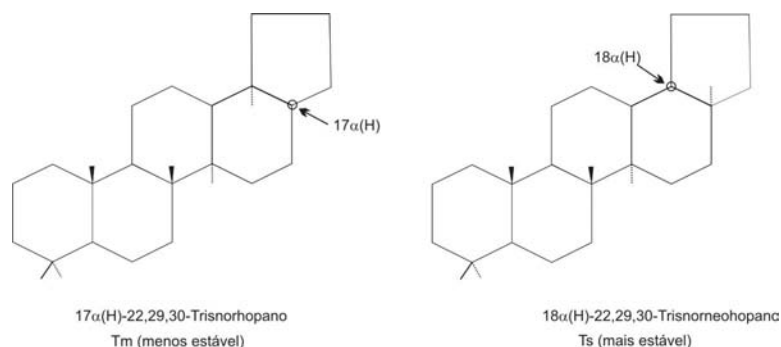


Figura 51: Estruturas do C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-trisorhopano (Tm) e do C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisorneohopano (Ts) (modificado do Peters e Moldowan, 1993).

Como resultado da conversão do 17 α (H)-trisorhopano (Tm), menos estável, para o composto mais estável 18 α (H)-trisorneohopano (Ts) durante o processo de maturação, é esperado um incremento na razão Ts/Ts+Tm, com aumento da maturação térmica da matéria orgânica. Esta tendência não foi observada nos produtos (óleo e betume) obtidos nos experimentos de hidropirólise realizados neste estudo.

A figura 52 mostra que tanto os betumes extraídos das amostras após os experimentos, como óleos expulsos durante os mesmos, para ambas as amostras de folhelho betuminoso em estudo, a razão Ts/Ts+Tm mostrou uma tendência a diminuir com o aumento do tempo nos experimentos, contrária à tendência esperada. Para os betumes extraídos da amostra original e das amostras de carvão após os experimentos de 0 até 9

horas o pico do $18\alpha(H)$ -trisorneohopano (Ts) não foi detectado, a partir dos experimentos de 18 horas o pico deste composto começa a aparecer (anexo 19).

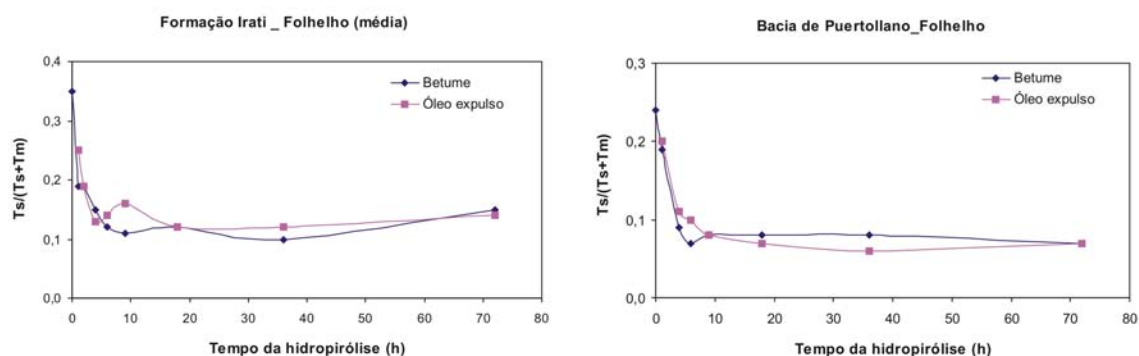


Figura 52: Tendência da razão $Ts/Ts+Tm$ com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados nas amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati e da Bacia de Puertollano.

A tendência à diminuição encontrada para a razão $Ts/Ts+Tm$, mostra que com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise houve uma diminuição da concentração do composto C_{27} $17\alpha(H)$ -trisorhopano (Tm). Esta diminuição era esperada, para este composto, com o aumento do tempo nos experimentos, mas a mesma não representou o processo de conversão para o composto térmicamente mais estável (C_{27} $18\alpha(H)$ -trisorneohopano (Ts)). Este resultado sugere o craqueamento térmico do $17\alpha(H)$ -trisorhopano (Tm) resultando na formação de outros compostos de baixa massa molecular, com o aumento do tempo nos experimentos.

Na figura 52, também pode ser observado que a partir dos experimentos de 9 horas a razão $Ts/Ts+Tm$ se mantém praticamente constante.

$\beta\alpha$ Moretanos/ $\alpha\beta$ Hopanos (C_{29} e C_{30} Moretano/Hopano)

Os organismos vivos sintetizam compostos de estrutura hopanóide (compostos pentacíclicos) com configurações $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ ou $\beta\beta$ a qual, é convertida rapidamente para as configurações, mais estáveis, $\beta\alpha$ ($17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ - moretano) e $\alpha\beta$ ($17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ - hopano) durante o processo de diagênese. A razão destes compostos (moretano/hopano) pode ser usada como indicador de maturação, visto que os moretanos são menos estáveis que os hopanos durante o processo de diagênese, sendo reportada uma diminuição na concentração dos mesmos, refletindo numa diminuição da razão com o aumento da maturação (Peters e Moldowan, 1993; Waples e Machihara, 1991).

Os terpanos pentacíclicos frequentemente usados na determinação da razão moretano/hopano são o C_{29} (C_{29} $\beta\alpha$ -moretano e C_{29} $\alpha\beta$ -hopano) e o C_{30} (C_{30} $\beta\alpha$ -moretano e C_{30} $\alpha\beta$ -hopanos). Neste estudo, foi determinada a razão moretano/hopano com ambos os compostos.

Na figura 53, são mostradas as tendências encontradas para as razões C_{29} e C_{30} moretano/hopano com o aumento do tempo nos experimentos, nos betumes e óleos expulsos das três amostras em estudo. Nesta figura, pode ser observado como com aumento do tempo nos experimentos a razão C_{29} $\beta\alpha$ -moretano/ $\alpha\beta$ -hopano ($C_{29}M/H$) mostrou a tendência esperada para este tipo de razão, no entanto, a razão C_{30} $\beta\alpha$ -moretano/ $\alpha\beta$ -hopano ($C_{30}M/H$) teve uma tendência contrária à esperada.

Por outro lado, para as amostras de betume e óleo expulso, do folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano, não foi observada uma tendência específica da razão C_{29} moretano/hopano ($C_{29}M/H$) (Fig. 53).

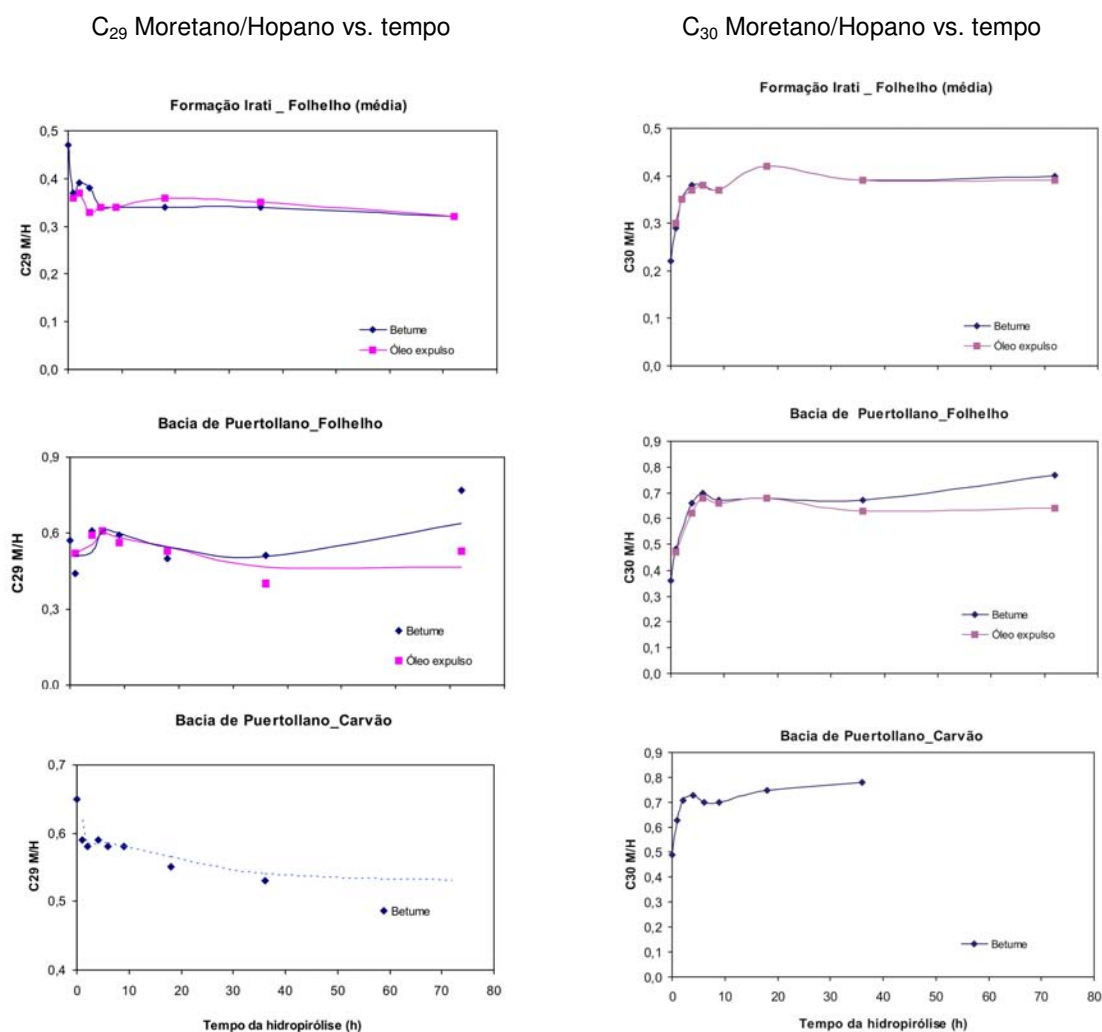


Figura 53: Tendência das razões C_{29} e C_{30} Moretano/Hopano com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati e nas amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano.

As diferenças encontradas para estas razões, sugerem que com o aumento do tempo nos experimentos foi promovida efetivamente a isomerização da configuração $\beta\alpha$.

(moretano) para a $\alpha\beta$ (hopano) no terpano pentacíclico C_{29} , no entanto para o terpano pentacíclico C_{30} esta isomerização não foi promovida. A tendência obtida para esta razão de biomarcadores (C_{30} M/H) sugere que com o aumento do tempo nos experimentos, houve uma diminuição na concentração do hopano C_{30} .

A diminuição da quantidade do hopano C_{30} com o aumento do tempo nos experimentos, foi evidenciada pela tendência à diminuição encontrada para a razão Hopano C_{30} /Hopano C_{29} mostrada na figura 54.

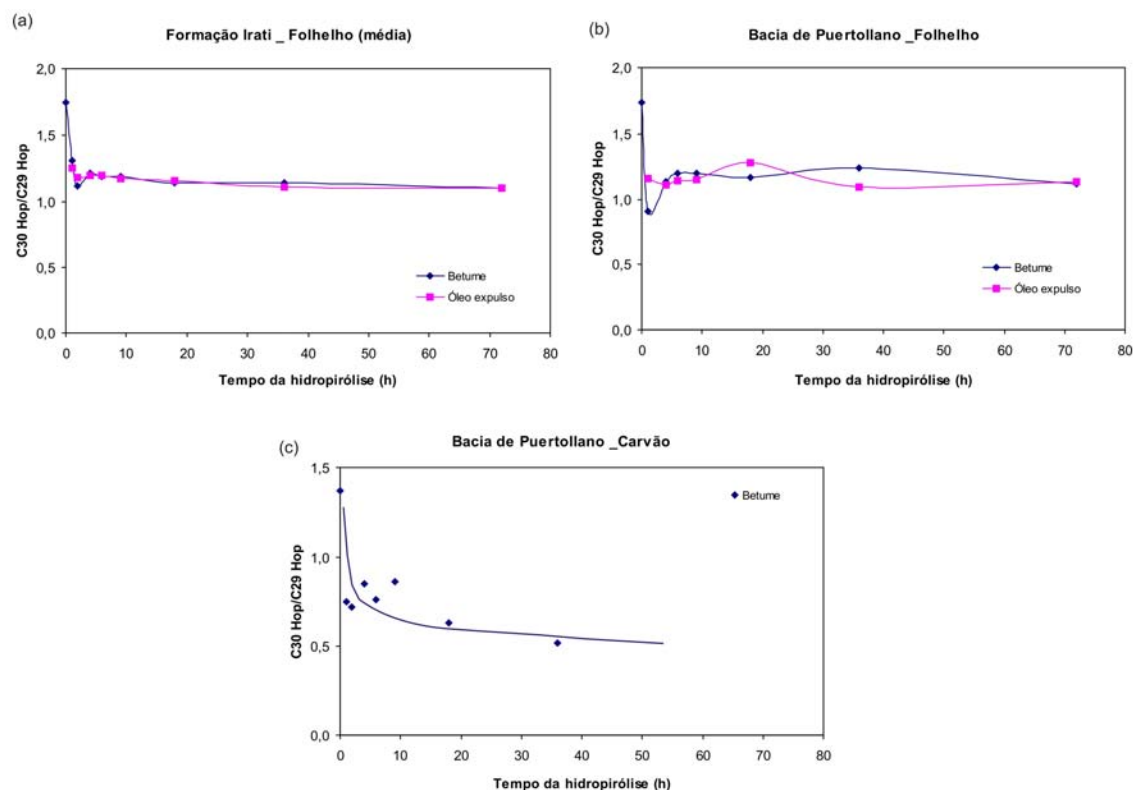


Figura 54: Tendência da razão hopano C_{30} /hopano C_{29} com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati (a) e nas amostras de folhelho betuminoso (b) e carvão (c) da Bacia de Puertollano.

Terpanos tricíclicos/Terpanos pentacíclicos

A razão dos terpanos tricíclicos/pentacíclicos pode ser usada como um indicador de maturação devido a que os compostos tricíclicos se mostram mais estáveis que os pentacíclicos durante o processo de diagenese, refletindo numa tendência ao aumento desta razão com o aumento do nível de maturação da matéria orgânica (Waples e Machihara, 1991). Por outro lado, também é reportado que a concentração dos terpanos tricíclicos aumenta com aumento da maturação devido, possivelmente, à perda por craqueamento térmico de terpanos pentacíclicos das estruturas dos querogênios e asfaltenos (Hunt, 1995).

Na figura 55a e b, observa-se que para as amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati e da Bacia de Puertollano, a razão terpano tricíclicos/pentacíclico mostrou nos experimentos de tempos menores (0 até 6:30 h), uma tendência à diminuição seguida de um aumento da mesma a tempos mais prolongados dos experimentos (9 até 72 h). Estas tendências foram observadas tanto nos betumes como nos óleos expulsos. Já para os betumes extraídos das amostras de carvão após os experimentos de hidropirólise (Fig. 55c), a relação de terpanos tricíclicos/pentacíclicos aumento com o aumento do tempo nos experimentos.

Ao comparar a razão de terpanos tricíclicos/pentacíclicos obtidas para os betumes extraídos das amostras de folhelho betuminoso originais com os betumes extraídos das amostras após os experimentos, observou-se que estes últimos apresentaram uma razão menor à da amostra original. Este comportamento foi o mesmo observado para as razões de maturação Pr/n-C₁₇, Ph/n-C₁₈ e 22S/22S+22R, descritas anteriormente.

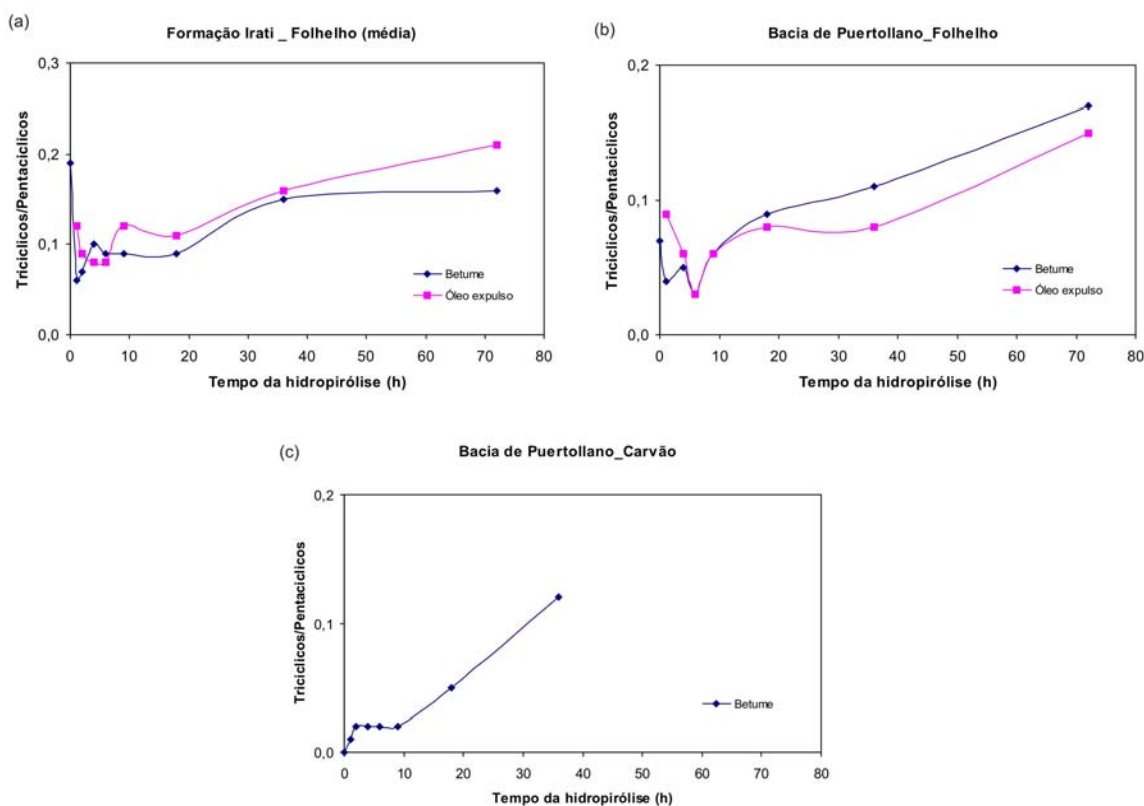


Figura 55: Tendência da razão terpano tricíclico/pentacíclico, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati (a) e nas amostras de folhelho betuminoso (b) e carvão (c) da Bacia de Puertollano.

Isomerização do esterano C₂₉ (20S/20S+20R) e $\alpha\beta/(\alpha\beta+\alpha\alpha)$

Como foi descrito anteriormente para os homohopanos, os esteranos (m/z 217) possuem um carbono quiral que permite a isomerização de R para S durante o processo de

diagênese nestes compostos. Diferentemente dos homohopanos, nos esteranos este carbono quiral se encontra na posição 20 (C_{20}) (Fig. 56).

Nos esteranos, além dos enantiômeros R e S, os hidrogênios ubicados nas posições 14 e 17, nos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} , isomerizam da configuração $\alpha\alpha$, menos estável, para a configuração $\beta\beta$ ($14\alpha(H)$, $17\alpha(H) \rightarrow 14\beta(H)$, $17\beta(H)$) mais estável durante o processo de diagênese (Hunt, 1995; Waples e Machihara, 1991).

A partir das isomerizações que ocorrem durante a diagênese nos esteranos, descritas acima, as razões C_{29} ($20S/20S+20R$) e a C_{29} $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ são freqüentemente usadas na avaliação do nível de maturação da matéria orgânica. Observando-se para as mesmas, uma tendência a aumentar durante o processo de maturação (Peters e Moldowam, 1993; Hunt, 1995).

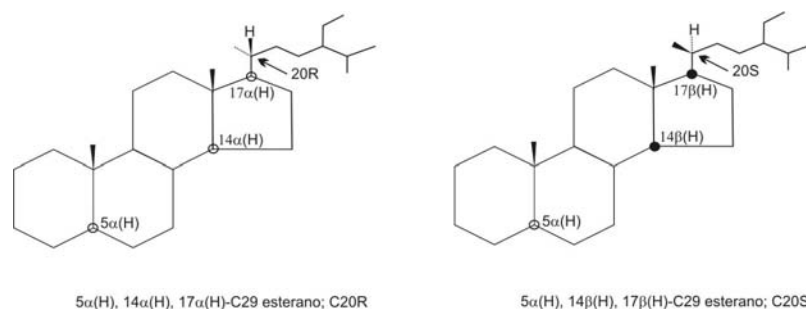


Figura 56: Estrutura do esteranos C_{29} mostrando as configurações R e S na posição 20 e as configurações $\alpha\alpha\alpha$ e $\alpha\beta\beta$ dos hidrogênios nas posições 5, 14 e 17.

A figura 57, mostra as tendências destas razões com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados nos três tipos de amostras em estudo. Na figura pode ser observado como estas razões de biomarcadores aumentaram na medida em que os tempos nos experimentos foram aumentados. Por outro lado, como nas razões $Pr/n-C_{17}$, $Ph/n-C_{18}$, $22S/22S+22R$ e terpanos tricíclicos/pentacíclicos, mostradas anteriormente, as razões ($20S/20S+20R$) e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$, também reforçam uma condição mais imatura dos betumes e óleos expulsos nos experimentos realizados a 0 hora, quando comparados com os betumes das amostras originais.

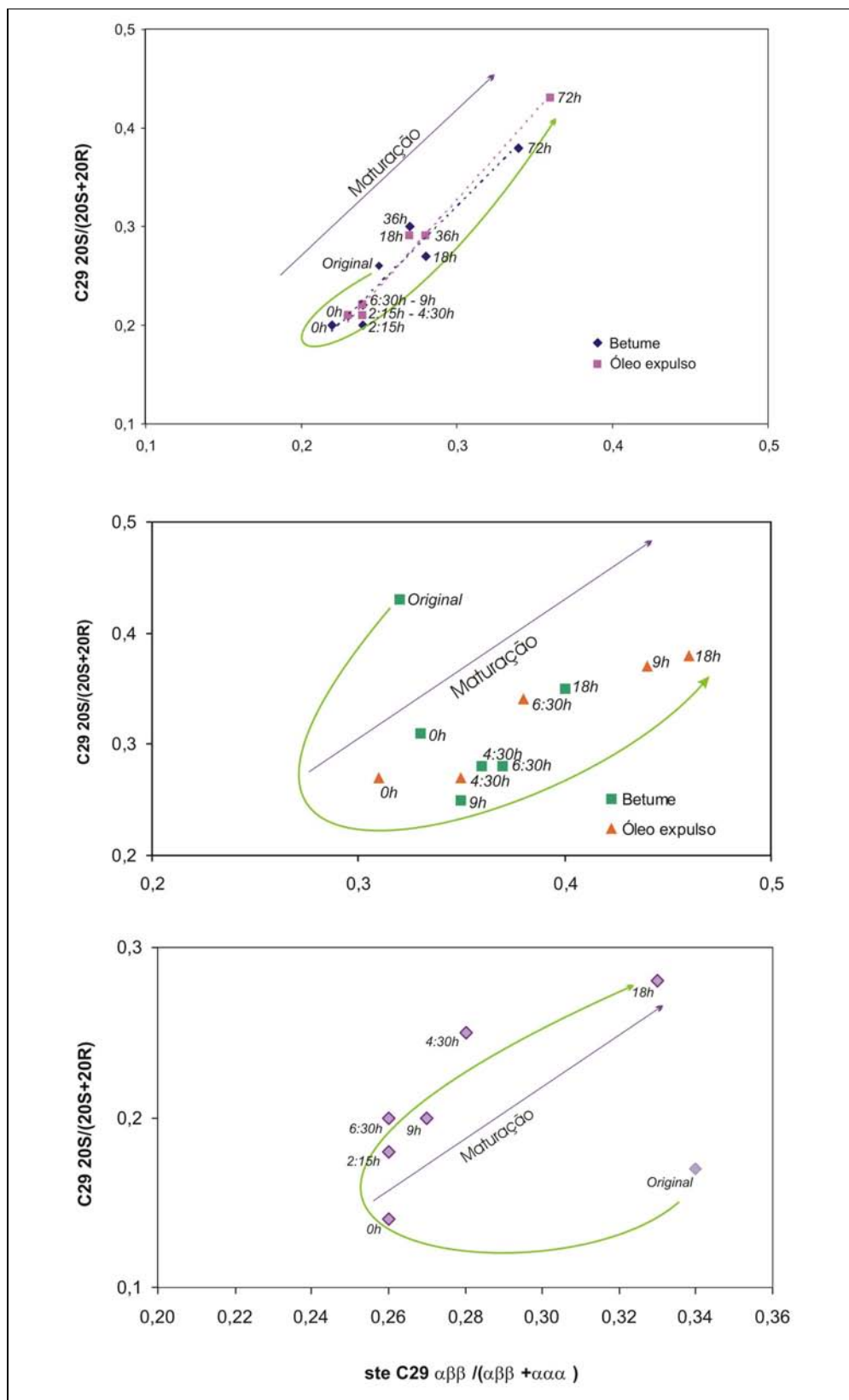


Figura 57: Tendência das razões 20S/20S+20R e $\alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados nas amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati (a), e folhelho betuminoso (b) e carvão (c) da Bacia de Puertollano.

As razões de biomarcadores $C_{32}\text{-}22\text{S}/(22\text{S}+22\text{R})$, $C_{29}\text{-}20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ e $C_{29}\text{-}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$, baseadas em mecanismos de isomerização, sugerem que os betumes extraídos das amostras de folhelhos betuminoso e carvão após os experimentos de 0 horas, são mais imaturas do que os betumes extraídos das amostras originais, evidenciado pelo decréscimo destas razões de biomarcadores nos betumes gerados nestes experimentos (Figs. 48 e 57).

O nível mais imaturo dos betumes extraídos das amostras de folhelho betuminoso após os experimentos de 0 horas, também foi observado nas razões $\text{Pr}/n\text{-}C_{17}$, $\text{Ph}/n\text{-}C_{18}$ e terpanos tricíclicos/pentacíclicos, baseadas em mecanismos de craqueamento térmico. Este nível mais imaturo, foi evidenciado pelo aumento das razões $\text{Pr}/n\text{-}C_{17}$ e $\text{Ph}/n\text{-}C_{18}$, e pelo decréscimo da razão terpanos tricíclicos/pentacíclicos, quando comparadas com as razões das amostras de folhelho betuminoso originais (Figs. 45a, b e 55a, b). Este comportamento das razões $\text{Pr}/n\text{-}C_{17}$, $\text{Ph}/n\text{-}C_{18}$ e terpanos tricíclicos/pentacíclicos não foi observado nos betumes extraídos das amostras de carvão hidropirólisadas (Figs. 45c e 55c).

As tendências encontradas neste estudo para as razões $22\text{S}/(22\text{S}+22\text{R})$, $C_{29}\text{-}20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$, $C_{29}\text{-}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ e tricíclicos/ 17α hopano, foram reportadas por Peters et al. (1990) (Fig. 13, Cap. I). Para estes autores a diminuição destas razões de biomarcadores é atribuída às variações na composição química (saturados, aromáticos e NSO) dos produtos da hidropirólise (Figs. 4 e 14 Cap. I).

Neste estudo, estas variações na composição química, principalmente da fração saturada, a partir da qual são determinadas estas razões de biomarcadores, foram observadas nos betumes gerados durante os experimentos de hidropirólise nas amostras de folhelho betuminoso (Fig. 34). Já para as amostras de carvão não foram observadas variações significativas na concentração da fração saturada entre os betumes extraídos da amostra original e os extraídos das amostras hidropirólisadas (Fig. 35). Estes resultados permitem sugerir que as variações na composição química podem explicar a diminuição das razões de $C_{32}\text{-}22\text{S}/(22\text{S}+22\text{R})$, $C_{29}\text{-}20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ e $C_{29}\text{-}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$, assim como o aumento das razões $\text{Pr}/n\text{-}C_{17}$ e $\text{Ph}/n\text{-}C_{18}$ e diminuição da razão tricíclicos/pentacíclicos nas amostras de folhelho betuminoso. No entanto, estas diferenças na composição química não explicam a diminuição observada das razões $C_{32}\text{-}22\text{S}/(22\text{S}+22\text{R})$, $C_{29}\text{-}20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ e $C_{29}\text{-}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ para a amostra de carvão.

Esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29}

A abundância relativa dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} , plotada em diagramas ternários, é usada freqüentemente para diferenciar diversos tipos de ambiente de deposição da matéria orgânica em sedimentos. Estas diferenciações entre os ambientes são possíveis já que o predomínio de alguns destes esteranos sobre os outros depende do tipo de material orgânico precursor. Um exemplo disto, é o predomínio do esterano C_{29} ser indicativo de

aporte de material terrestre ou plantas superiores (Peters e Moldowan, 1993, Hunt, 1995). Neste estudo, foi determinado o efeito do aumento do tempo nos experimentos sobre a concentração relativa destes esteranos.

Na figura 58, pode ser observado que para as amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano, a concentração relativa dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} não foi afetada de forma significativa. Somente no betume extraído da amostra de carvão, após o experimento realizado por 18 horas, foi observado um aumento na concentração do esterano C_{27} , o qual pode ser atribuído ao craqueamento térmico de compostos mais pesados, como o esterano C_{29} . Nesta figura, também pode ser observado que não houve, para a amostra de folhelho betuminoso, diferenças importantes nas concentrações destes esteranos entre os betumes e óleos expulsos.

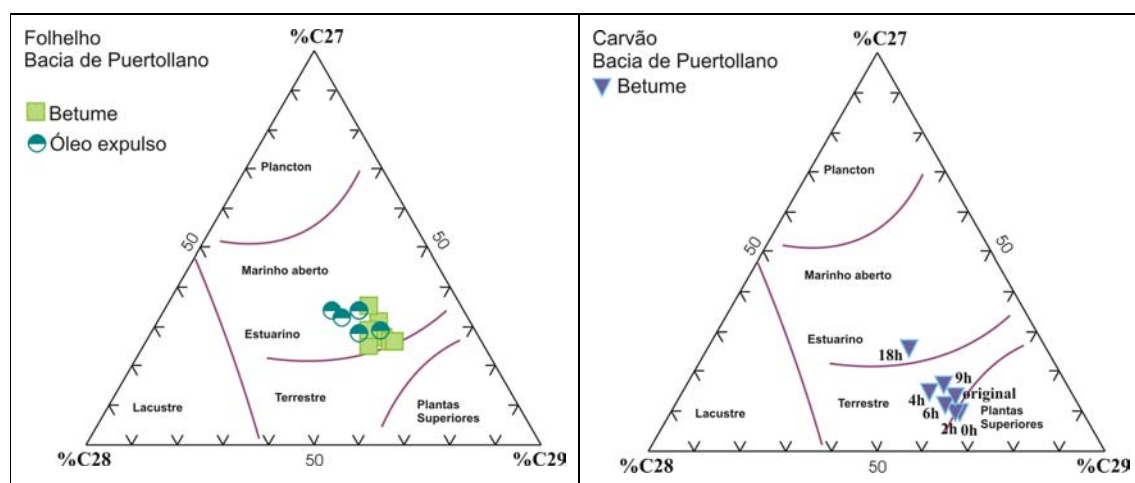


Figura 58: Diagramas ternários esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} mostrando a tendência da concentração destes compostos com aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados nas amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano (modificado de Waples e Machihara, 1991).

Para as amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano, não foi possível determinar a concentração dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} nos betumes e óleos obtidos a partir dos experimentos realizados por 36 e 72 horas. Como pode ser observado nas figuras 59 e 60, estes compostos foram termicamente alterados nestas condições experimentais.

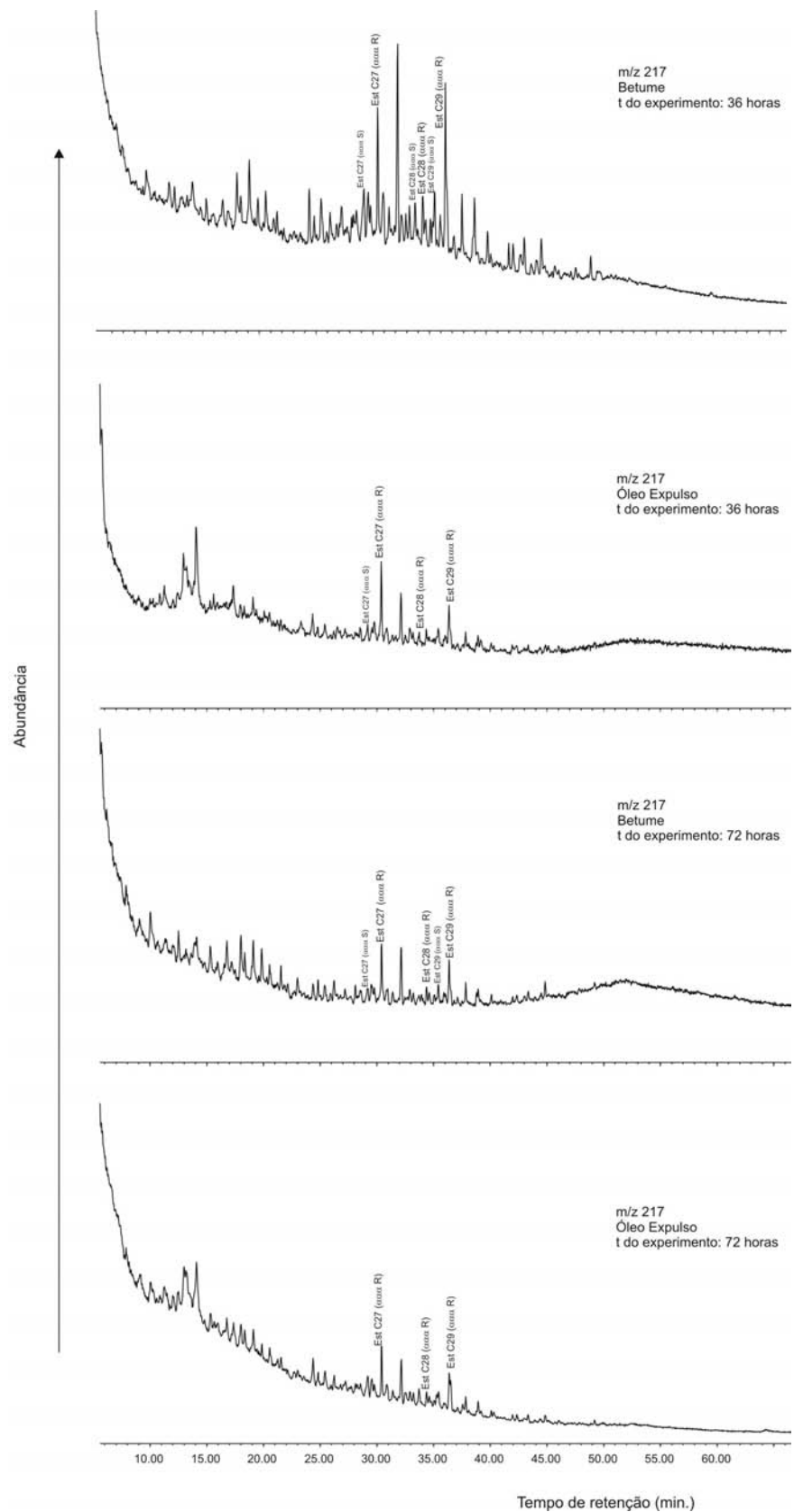


Figura 59: Fragmentogramas m/z 217 das amostras de betume e óleo gerados e expulsos durante os experimentos de hidropirólise de 36 e 72 horas nas amostras de folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano.

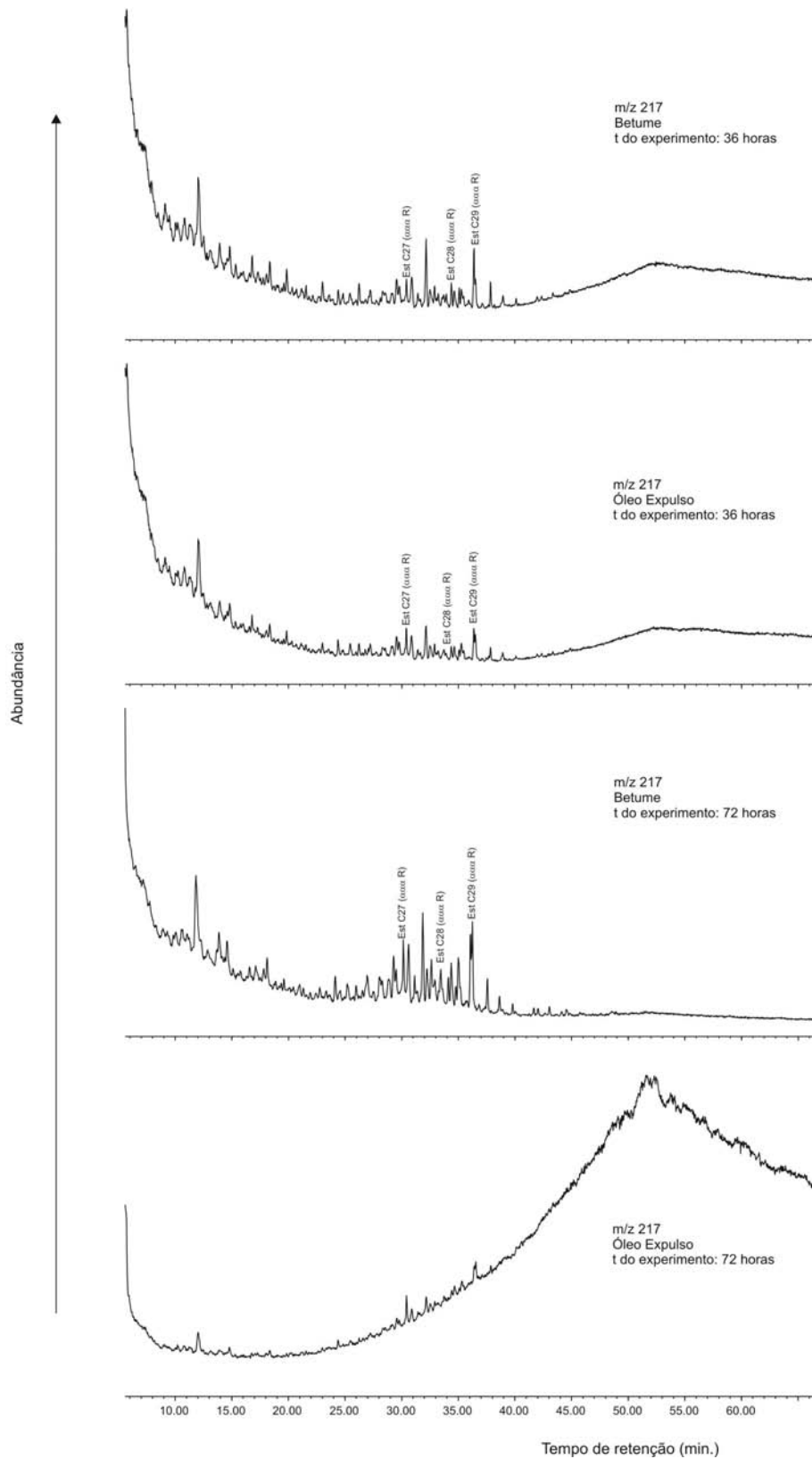


Figura 60: Fragmentogramas m/z 217 das amostras de betume e óleo gerados e expulsos durante os experimentos de hidropirólise de 36 e 72 horas nas amostras de carvão da Bacia de Puertollano.

Nos experimentos de hidropirólise realizados na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati, foi observada uma variação significativa entre a abundância relativa dos esteranos C_{27} e C_{29} do betume extraído da amostra original e os betumes extraídos das amostras após os experimentos (Fig. 61).

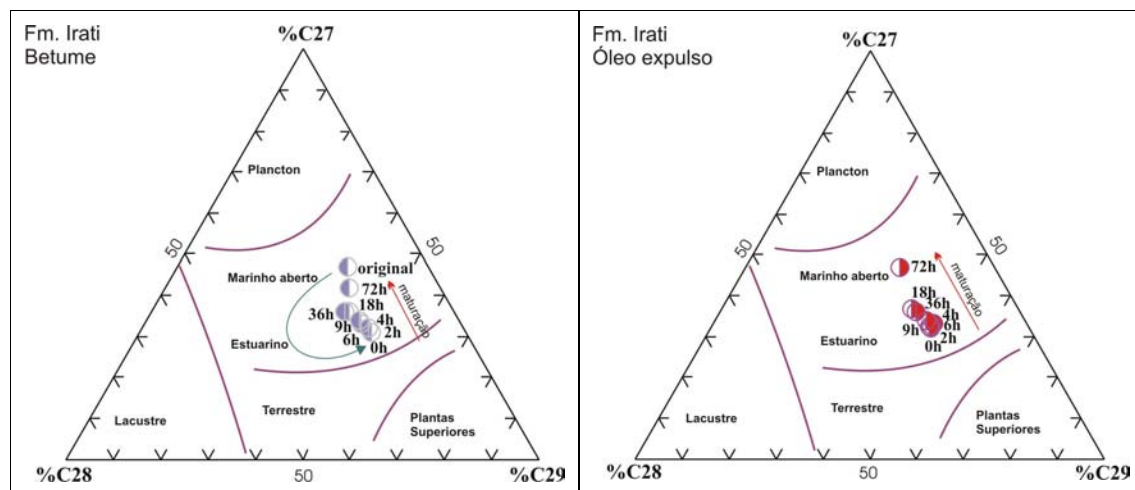


Figura 61: Diagramas ternários esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} mostrando a tendência da concentração média destes compostos, no betume e no óleo expulso, com aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise realizados nas amostras de folhelho betuminoso da Formação Irati (modificado de Waples e Machihara, 1991).

Na figura 61, pode ser observado como as concentrações relativas dos esteranos C_{27} e C_{29} no betume da amostra original são muito próximas. Já nos betumes extraídos das amostras após os experimentos realizados por 0 hora, a concentração do esterano C_{27} é menor do que a concentração do esterano C_{29} . Esta diferença na concentração relativa diminui com o aumento do tempo nos experimentos, encontrando-se um aumento na concentração relativa do esterano C_{27} e função da diminuição do esterano C_{29} . A mesma tendência também foi observada para os óleos expulsos (Fig. 61).

As diferenças na abundância relativa dos esteranos C_{27} e C_{29} obtidas nos produtos dos experimentos de hidropirólise realizados por 0 horas e os da amostra original, podem ser atribuídas às variações da composição química. Isto pode ser verificado, comparando as tendências obtidas da composição química (saturados, aromáticos e NSO) mostradas na figura 34 para este folhelho betuminoso, com as tendências encontradas da abundância relativa do esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} , mostradas na figura 61, as quais mostram comportamentos similares.

Assim como nas amostras de folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano, não foram observadas diferenças significativas nas concentrações dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} , entre os betumes e óleos gerados e expulsos durante os experimentos realizados nas amostras da Formação Irati.

Nas figuras 62 e 63, são mostrados e comparados os fragmentogramas m/z 217 da amostra original e dos betumes e óleos expulsos nos experimentos realizados por 0, 9 e 72 horas. No anexo 20, é mostrada a seqüência completa obtida para a segunda réplica.

Na figura 64, pode ser observado que os esteranos dos betumes e óleos expulsos obtidos da 1ra réplica dos experimentos realizados por 72 horas, não sofreram uma alteração térmica tão intensa como a observado nos esteranos obtidos para os experimentos originais e a segunda réplica realizados no folhelho betuminoso da Formação Irati (Figs. 62 e 63, anexo 20), assim como para os betumes e óleos dos experimentos realizados nas amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano (Figs. 59 e 60, anexos 21 e 22).

A baixa alteração térmica observada nesta 1ra réplica (Fig. 64) dos experimentos confere com o baixo nível de maturação observado no cromatograma da fração saturada (Fig. 47), obtido para esta a amostra nas condições experimentais de 72 horas a 355 °C. Este resultado não pode ser explicado, por variações nas condições experimentais, visto que as mesmas foram iguais para todos os experimentos de hidropirólise realizados.

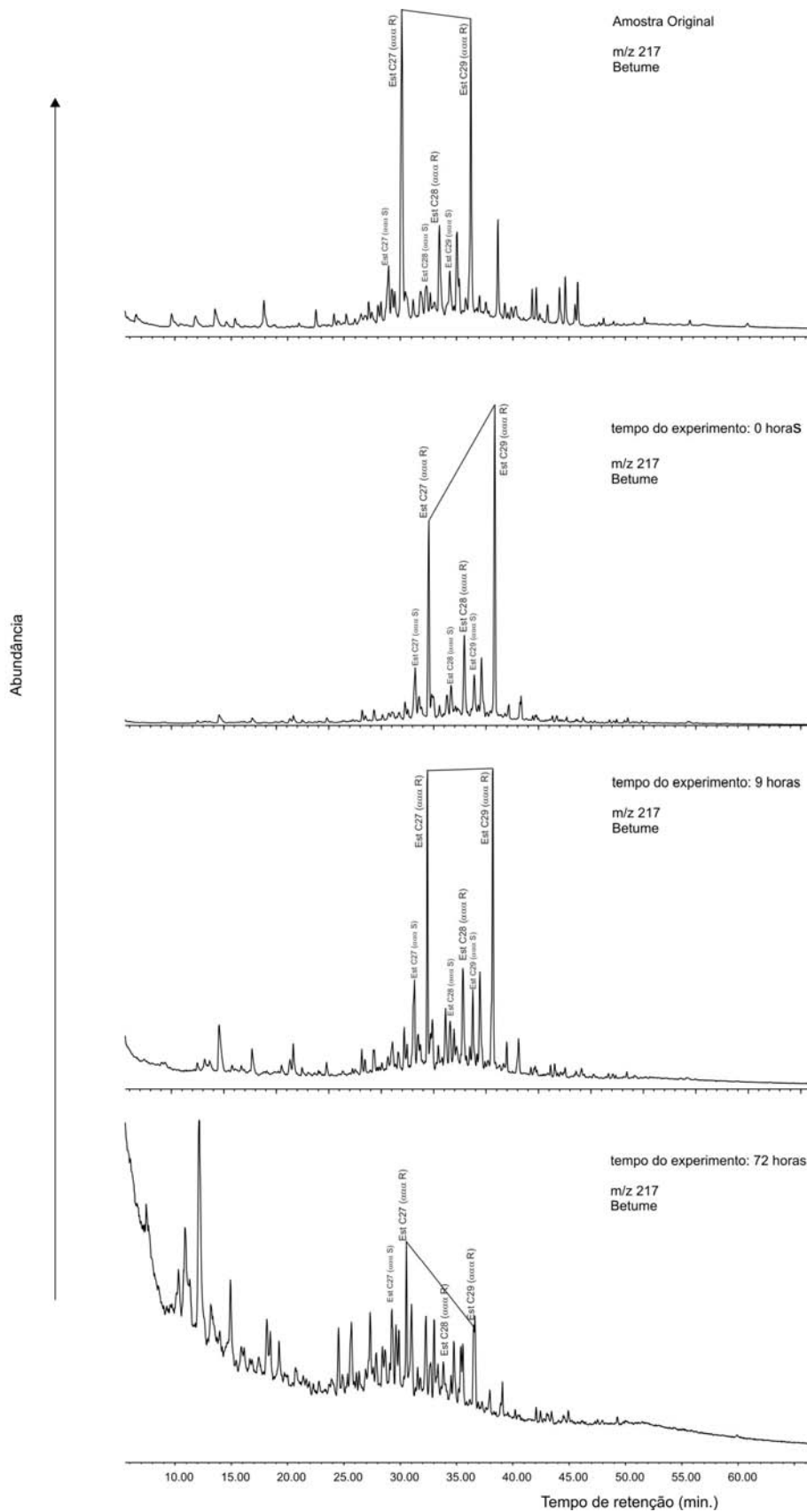


Figura 62: Fragmentogramas m/z 217 dos betumes extraídos das amostras original e após os experimentos de hidropirólise de 0, 9 72 horas, no folhelho betuminoso da Formação Irati.

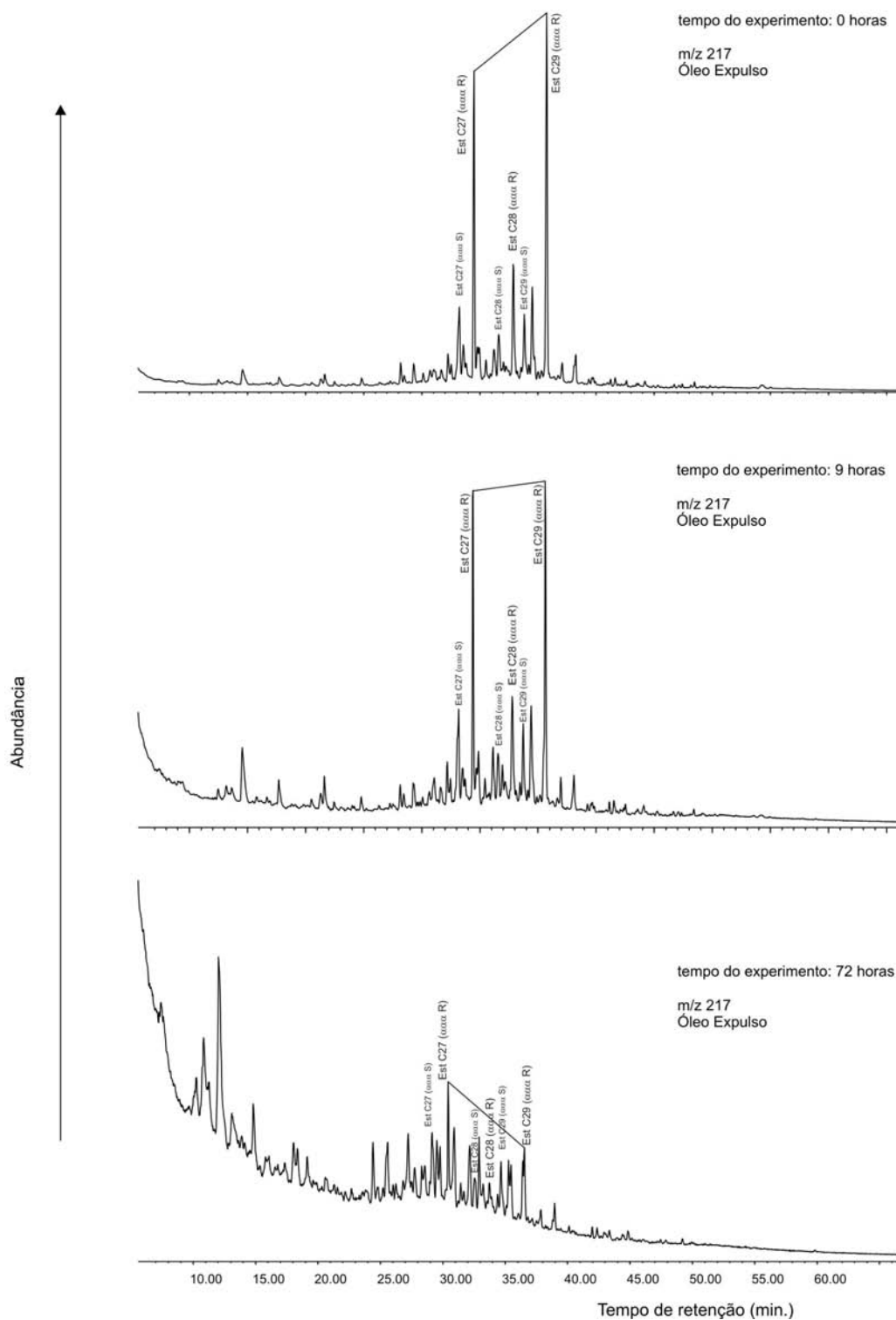


Figura 63: Fragmentogramas m/z 217 dos óleos expulsos após os experimentos de hidropirólise de 0, 9 72 horas, no folhelho betuminoso da Formação Irati.

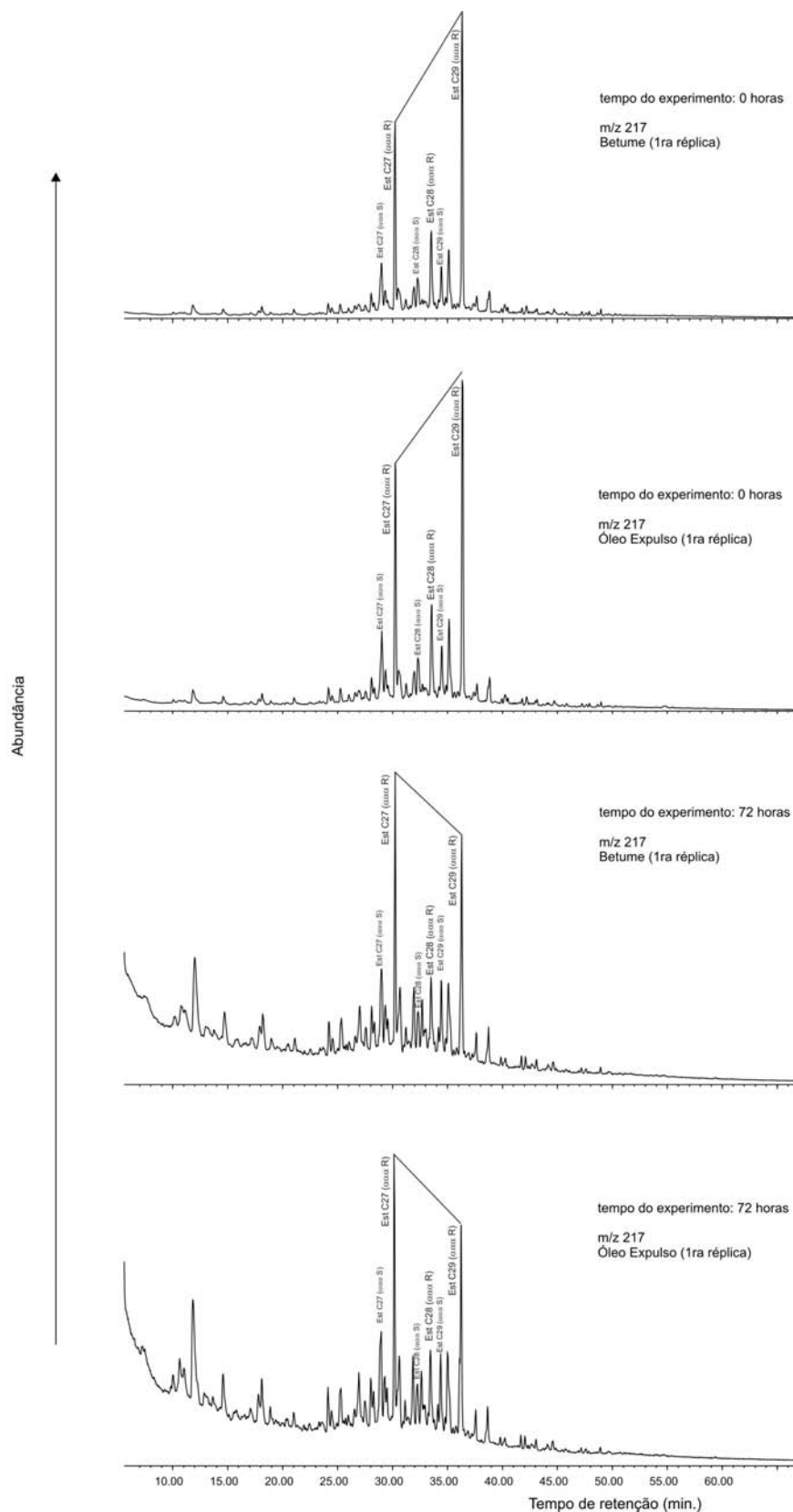


Figura 64: Fragmentogramas m/z 217 das amostras de betume e óleo gerados e expulsos durante os experimentos de hidropirólise de 0 e 72 horas na amostra de folhelho betuminoso da Formação Irati (1ra réplica).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos da simulação da geração e expulsão de óleo, através de experimentos de hidropirólise em amostras do folhelho betuminoso da Formação Irati, Bacia de Paraná, Brasil, e em amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano, Espanha, sugerem as seguintes conclusões:

1. Os picos de máximos rendimentos de betume e óleo expulso observados a tempos diferentes (betume entre 2 e 6 horas; óleos expulsos entre 9 e 36 horas) sugerem que para os três tipos de querogênio estudados (I, II e III), a geração de betume foi um processo intermediário na geração de óleo.
2. O aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise promoveu uma maior transformação da matéria orgânica insolúvel em hidrocarbonetos líquidos (betume retido na rocha e óleo expulso), demonstrada pelo aumento no rendimento dos produtos líquidos gerados (betume+óleo).
3. As tendências observadas para os parâmetros geoquímicos como o conteúdo de carbono orgânico total (COT), potencial de geração de hidrocarbonetos (pico S₂), índice de hidrogênio (IH) e razão de transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos (RT), determinados nas amostras de folhelho betuminoso, sugerem que o processo de transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos foi significativo até os experimentos realizados por 18 horas. A partir deste tempo estes parâmetros se mantiveram praticamente constantes.
4. Os parâmetros petrográficos (R_o) e geoquímico (T_{max}), determinados nas amostras de rocha, assim como as razões de biomarcadores determinadas nos betumes e óleos gerados e expulsos durante os experimentos de hidropirólise, demonstraram que o aumento do tempo nos experimentos promoveu um incremento do nível de maturação da matéria orgânica contida nas amostras (imatura até o final da janela de geração de petróleo).
5. A variação na composição química dos betumes gerados durante os experimentos de hidropirólise permitiu explicar os níveis mais imaturos das razões $C_{32-22S}/(22S+22R)$, $C_{29-20S}/(20S+20R)$ e $C_{29-\alpha\beta}/(\alpha\beta+\alpha\alpha)$, observados para os betumes extraídos das amostras de folhelho betuminoso após os experimentos realizados por 0 horas. Já para as amostras de carvão, este critério não pode ser usado, visto que nestas amostras não foram observadas diferenças significativas na composição química dos betumes.
6. As razões de biomarcadores T_s/T_s+T_m e C_{30} Moretano/hopano, baseadas em mecanismos de isomerização, foram fortemente afetados pelo craqueamento térmico com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise.

7. O aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise promoveu o craqueamento térmico de compostos mais pesados (ex. fração de heterocomponentes ou NSO) ou menos estáveis (exemplo: isoprenóides pristano e fitano) para compostos de menor massa molecular (exemplo: saturados, n-alcenos), evidenciado pelas diferenças na composição química dos betumes e óleos expulsos e nas mudanças dos perfis cromatográficos da fração saturada.
8. A abundância relativa dos esteranos C_{27} e C_{29} , usados como indicadores do tipo de matéria orgânica, foi afetada pelas condições experimentais de tempo e temperatura usadas nos experimentos de hidropirólise realizados com o folhelho betuminoso da Formação Irati.
9. Os esteranos se mostraram menos resistentes às condições experimentais de 36 e 72 horas a 355 °C do que os hopanos, observando-se que nos óleos expulsos à alteração térmica dos esteranos foi mais significativa, principalmente nos óleos expulsos das amostras de carvão.

REFERÊNCIAS

- 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*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2451-2461.
- ABREU, S.F. 1946 *O Irati e suas relações com o problema do petróleo*. *Mineração e Metalurgia*, Rio de Janeiro 10 (60), 267-279.
- ARAUJO, L. 2001 *Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas seqüências deposicionais Irati*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências. Tese de Doutorado, 307p.
- BANDURSKI, E. 1982 *Structural similarities between oil-generating kerogens and petroleum asphaltenes*. *Energy Sources* 6, 47-66.
- BARKER, C. 1996 *Thermal modeling of petroleum generation: Theory and applications*. Elsevier Science, The Netherlands, 512p.
- BEACH, F.; PEAKMAN, T.M.; ABBOTT, G.D.; SLEEMAN, R. e MAXWELL, J.R. 1989 *Laboratory thermal alteration of triaromatic steroid hydrocarbons*. *Organic Geochemistry* 14, 109-111.
- BEHAR, F.H.; PELET, R. e ROUCACHE, J. 1984 *Geochemistry of asphaltenes*. *Organic Geochemistry* 6, 587-596.
- BEHARD, F.; LEWAN, M.D.; LORANT, F. e VANDENBROUCKE, M. 2003 *Comparison of artificial maturation of lignite in hydrous and nonhydrous conditions*. *Organic Geochemistry* 34, 575-600.
- BISHOP, A.N.; LOVE, G.D.; MCAULAY, A.D.; SNAPE, C.E. e FARRIMOND, P. 1998 *Release of kerogen-bound hopanoids by hydrolysis*. *Organic Geochemistry* 29 (4), 989-1001.
- BORREGO, A.G.; HAGEMANN, H.W.; PRADO, J.G.; GULLÉN, M.D. e BLANCO, C.G. 1996 *Comparative petrographic and geochemical study of the Puertollano oil shale kerogens*. *Organic Geochemistry* 24 (3), 309-321.

- BORREGO, A.G.; BLANCO, C.G. e PÜTTMANN, W. 1997 *Geochemical significance of the aromatic hydrocarbon distribution in the bitumens of the Puertollano oil shales, Spain*. *Organic Geochemistry* 26 (3/4), 219-228.
- BORREGO, A.G.; BERNARD, P. e BLANCO, C.G. 1999 *Aliphatic hydrocarbons in the bitumens of the Puertollano oil shales*. *Applied Geochemistry* 14, 1049-1062.
- BORREGO, A.G.; PRADO, J.G.; FUENTE, E.; GULLÉN, M.D. e BLANCO, C.G. 2000 *Pyrolytic behavior of Spanish oil shales and their kerogens*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 56, 1-21.
- BORREGO, A.G.; GÓMEZ, B.; PRADO, J.G. e BLANCO, C.G. 2001 *Chromatographic study of Spanish shale oils*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59, 285-297.
- BRADY, C.J.; CUNNINGHAM, J.R. e WILSON, G.M. 1982 *Water-hydrocarbon liquid-liquid-vapor equilibrium measurements to 500 °F*. Gas Processor Association Res. Rept. 652, 66p.
- BRAUN, R.L. e BURNHAM, A.K. 1997 *Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models*. *Energy and Fuels* 1, 153-161.
- BROOKS, J.D.; GOULD, K.; e SMITH, J.W. 1969 *Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum*. *Nature* 222, 257-259.
- BURNHAM, A.K.; CLARKSON, J.E.; SINGLETON, M.F.; WONG, C.M. e CRAWFORD, R.W. 1982 *Biological markers from Green River kerogen decomposition*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1243-1251.
- BURNHAM, A.K.; SCHMIDT, B.J. e BRAUN, R.L. 1995 *A test of the parallel reaction model using kinetic measurements on hydrous pyrolysis residues*. *Organic Geochemistry* 23, 931-939.
- CALLEJON, A., BISSADA, K.K. e DARNELL, M. 2004 *Coal is a hydrocarbon: Oil contribution from coals and coaly shales to the petroleum systems*. *Memórias del 9^{no} Congreso Latino-Americano de Geoquímica Orgánica Mérida, México*, 44.
- CASTELLI, A.; CHIARAMONTE, M.A.; BELTRAME, P.L.; CARNITI, P. DEL BIANCO, A. e STOPPA, F. 1990 *Thermal degradation of kerogen by hydrous pyrolysis. A kinetic study*. *Organic Geochemistry* 16, 75-82.
- CHRISTY, A.A.; HOPLAND, A.L.; BARTH, T. e KVALHEIN, O.M. 1989 *Quantitative determination of thermal maturity in sedimentary organic matter by diffuse reflectance infrared spectroscopy of asphaltenes*. *Organic Geochemistry* 14, 77-81.

- COMET, P.A.; McEVOY, J.; GIGER, W. e DOUGLAS, A.G. 1986 *Hydrous and anhydrous pyrolysis of DSDPLeg 75 kerogens – A comparative study using a biological marker approach*. Organic Geochemistry 9, 171-182.
- CORRÊA DA SILVA, Z.C. e CORNFORD, C. 1985 *The kerogen type, depositional environment and maturity, of the Irati Shale, Upper Permian of Paraná Basin, southern Brazil*. Organic Geochemistry 8 (6), 399-411.
- COSTA N., C.; COSTA N., A.; NAKAYAMA, H.T.; ALENCASTRO, R.B. e ANDRADE, J.M. 1969 *Estudo da natureza dos constituintes orgânicos do Xisto*. Anais da Academia Brasileira de Ciências 41 (3), 357-366.
- COSTA N., C.; FURTADO, E.G.; CONCHA, F.J.M; CARDOS, J.N. e QUADROS, L.P. 1978 *Anomalies in the stratigraphic distribution of hydrocarbons in the Irati oil shale*. Chemical Geology 23, 181-192.
- CURRIALE, J., LIN, R. e LUMADYO, E. 2002 *Coal-sourced oils surrounding the Salayar Basin, Indonesia*. Emerging Concepts in Organic Petrology and Geochemistry, CSCOP-TSOP, Canada A3.1.3.
- CURTIS, J.B.; KOTARBA, M.J.; LEWAN, M.D. e WIECLAW, D. 2004 *Oil/source rock correlations in the Polish Flysch Carpathians and Mesozoic basement and organic facies of the Oligocene Menilite shales: insights from hydrous pyrolysis experiments*. Organic Geochemistry 35, 1573-1596.
- DE GIOVANI, W.F.; SALOTI, E.; MARINI, O.J. e FRIEDMAN, I. 1974 *Unusual isotopic composition of carbonates from the Irati Formation, Brazil*. Geol. Soc. of American Bulletin 85, 41-44.
- DESHPANDE, G.V.; HOLDER, G.D.; BISHOP, A.A.; GOPAL, J. e WENDER, I. 1984 *Extraction of coal using supercritical water*. Fuel 63, 956.
- DIECKMANN, V.; CACCIALANZA, P.G. e GALIMBERTI, R. 2002 *Evaluating the timing of oil expulsion: about the inverse behavior of light hydrocarbons and oil asphaltenes kinetics*. Organic Geochemistry 33, 1501-1513.
- EGLINGTON, T.I. e DOUGLAS, A.G. 1988 *Quantitative study of biomarker hydrocarbons released from kerogens during hydrous pyrolysis*. Energy and Fuels 2, 81-88.
- EKWEOZOR, C.M. 1984 *Tricyclic terpenoid derivatives from chemical degradation reactions of asphaltenes*. Organic Geochemistry 6, 51-62.

- ESCOBAR, G.; GARCÍA, J.A.; LO MONACO, S. e LÓPEZ, L. 2004a *Estudio del uso de parámetros físico-químicos de asfaltenos en la evaluación del nivel de madurez de rocas fuente*. Memórias del 9^{no} Congresso Latino-Americano de Geoquímica Orgánica Mérida, México, 125-129.
- ESCOBAR, G.; GONZALEZ, C.; GARCÍA, J.A.; LO MONACO, S.; LÓPEZ, L.; ROJAS, C. e LUGO, P. 2004b *Uso de asfaltenos de crudos y bitumen como herramienta de correlación crudo-crudo y crudo-roca fuente*. Memórias del 9^{no} Congresso Latino-Americano de Geoquímica Orgánica Mérida, México, 261-262.
- ESPITALIÉ, J.; MIZUTA, K.; CARVALHO, T.E. e TRIGÜIS, J.A. 1983 *Oil migration examples in Irati Formation, Paraná Basin, Brazil*. AAPG Meeting, Dallas.
- ESPITALIÉ, J.; MAKADI, K.S. e TRICHET, J. 1984 *Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis*. Organic Geochemistry 6, 365-382.
- FRANCO, N. 2002 *Simulação da geração e expulsão de óleo através de experimentos de hidropirólise: Um exemplo com o folhelho betuminoso de Formação Irati*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências. Dissertação de Mestrado, 85p.
- FRANCO, N.; MACHADO, G.; PENTEADO, H. e KALKREUTH, W. 2003 *Geração e expulsão de hidrocarbonetos através de hidropirólise – exemplos com rochas geradoras de petróleo de idades Permiana e Turoniana*. Anais do XLII Congresso Brasileiro de Geologia, Araxá, Brasil 1-2.
- GEORGE, S.C. e WILKINS, R.W. 2002 *A review of the evidence for expulsion of commercial quantities of oil from humic coal*. Emerging Concepts in Organic Petrology and Geochemistry, CSCOP-TSOP, Canada A2.2.3.
- GIBERT, J.M.; DE ANDRADE BRUNING I., M.R.; NOONER, D. W. e ORO, J. 1975 *Predominance of isoprenóides among the alkane in the Irati Oil Shale, Permian Brazil*. Chemical Geology 15, 209-215.
- GOU XUEMIN, FOWLER, M.G., COMET, P.A., MANNING, D.A.C., DOUGLAS, A.G., MCEVOY, J. e GIGER, W. 1987 *Investigation of three natural bitumens from Central England by hydrous pyrolysis and Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. Chemical Geology 64, 181-195.
- GRISWOLD, J. e KASCH, J.E. 1942 *Hydrocarbon-water solubilities at elevated temperature and pressures*. Ind. Eng. Chem. 34, 804-806.

- HOERING, T. 1984 *Thermal reactions of kerogen with added water, heavy water and pure organic substances*. Organic Geochemistry 5, 267-278.
- HOUSER, T.J.; TIFFANY, D.M.; LI, Z.; McCARVILLE, M.E. e HOUGHTON, M.E. 1986 *Reactivity of some organic compounds with supercritical water*. Fuel 65, 827.
- HUIZINGA, B.J.; TANNENBAUM, E. e KAPLAN, I.R. 1987 *The role of mineral in the thermal alteration of organic matter – III. Generation of bitumen in laboratory experiments*. Organic Geochemistry 11, 591-604.
- HUNT, J.M. 1995 *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman and Company, New York, 743p.
- KOOPMANS, M.P.; CARSON, F.C.; SINNINGHE D., F.C. e LEWAN, M.D. 1998 *Biomarker generation from Type-II kerogens in claystone and limenstone during hydrous and anhydrous pyrolysis*. Organic Geochemistry 29 (5-7), 1395-1402.
- LAFARGUE, E.; ESPITALIÉ, J.; JACOBSEN, T. e EGGEN, S. 1990 *Experimental simulation of hydrocarbon expulsion*. Organic Geochemistry 16, 121-131.
- LEHNE, E.; DIECKMANN, V. 2004 *The significance of kinetic parameters and structural markers in macromolecules of source rock asphaltenes, reservoir asphaltenes and related source rock kerogens*. Memórias del 9^{no} Congresso Latino-Americano de Geoquímica Orgánica Mérida, México, 222-225.
- LEWAN, M.D. 1983 *Effects of thermal maturation on stable organic carbon isotopes as determined by hydrous pyrolysis of Woodford Shale*. Geochimica et Cosmochimica Acta 47, 1471-1479.
- 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, 419-442.
- LEWAN, M.D. 1997 *Experiments on role of water in petroleum formation*. Geochimimica et Cosmochimica Acta 61 (17), 3691-3723.
- LEWAN, M.D., WINTERS, J.C. e MCDONALD, J.H. 1979 *Generation of oil-like pyrolysates from organic-rich shales*. Science 203, 896-899.
- LOVE, G.D.; McAULAY, A. e SNAPE, C.E. 1997 *Effect of process variables in catalytic hydrolysis on the release of covalently bound aliphatic hydrocarbons from sedimentary organic matter*. Energy and Fuels 11, 522-531.

- LOVE, G.D.; SNAPE, C.E.; CARR, A.D. e HOUGHTON, R.C. 1995 *Release of covalently-bound alkane biomarkers in high yields from kerogen via catalytic hydrothermal pyrolysis*. Organic Geochemistry 23, 981-986.
- MACKENZIE A. S., LEWIS C. A. e MAXWELL J. R. 1981 *Molecular parameters of maturation in the Torcian shales, Paris Basin, France – IV. Laboratory thermal alteration studies*. Geochimica et Cosmochimica Acta 45, 2369-2376.
- MAROTO-VALER, M.M.; LOVE, G.D. e SNAPE, C.E. 1997 *Close correspondence between carbon skeletal parameters of kerogens and their hydrothermal pyrolysis oils*. Energy and Fuels 11, 539-545.
- MENDONÇA F., J.G. 1994 *Estudo petrográfico e organo-geoquímico de amostras de folhelhos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná, no estado do Rio Grande do Sul*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Geociências. Dissertação de Mestrado, 212p.
- MILANI, E. J.; FRANÇA, A.B. e SCHNEIDER, R.L. 1994 *Bacia do Paraná*. In: FEIJÓ, F.J. (ed). Cartas estratigráficas das bacias sedimentares brasileiras. Rio de Janeiro. Boletim de Geociências da Petrobrás. 8, 69-72.
- MONTHIOUX, M.; LANDAIS, P. e MONIN, J-C 1985 *Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakan delta, Indonesia*. Organic Geochemistry 8, 275-292.
- NALI, M.; CACCIALANZA, G.; GHISELLI, C. e CHIARAMONTE, M.A. 2000 *T_{max} of asphaltenes: a parameter for oil maturity assessment*. Organic Geochemistry 31, 1325-1332.
- PADULA, V.T. 1969 *Oil-Shale of Permian Irati Formation, Brazil*. AAPG Bulletin 53 (3), 591-602.
- PENTEADO, H.; KALKREUTH, W. e FRANCO, N. 2002 *A comparison of kinetic parameters derived from hydrous and Rock-Eval pyrolysis with the Irati oil shales, Brazil*. 8th Latin American Congress on Organic Geochemistry, Colombia 261-263.
- PETERS, K.E. 1986 *Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis*. AAPG Bulletin 70 (3), 318-329.
- PETERS, K.E. e MOLDOWAN, J.M. 1993 *The Biomarker Guide*. Prentice Hall, New Jersey, 363p.

- 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 15 (3), 249-265.
- PHILP, R. P. e GILBERT, T. D. 1986 *Biomarker distribution in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material*. In: Advances in Organic Geochemistry 1985 (Edited by Leythaeuser D. and Rullkötter J.). Organic Geochemistry 10, 73-84. Pergamon Press, Oxford.
- PRICE, L.C. 1981 *Aqueous solubility of crude oil to 400 °C and 2.000 bars pressure in the presence of gas*. J. Petrol. Geol. 4,195-223.
- QUADROS, L.P. 1976 *Efeito das intrusões de diabásio em rochas sedimentares do leste e sul da Bacia do Paraná*. Boletim Técnico Petrobrás 19 (3), 139-155.
- QUADROS, L.P. e SILVA SANTOS, A. 1980 *Efeito das intrusões de diabásio sobre o conteúdo orgânico das rochas sedimentares*. In: Congresso Brasileiro de Geologia, Balneário de Camburiú. Anais Sociedade Brasileira de Geologia 1, 410-422.
- SHIROKOFF, J.W.; SIDDIQUI, M.N. e ALI, M.F. 1997 *Characterization of the structure of Saudi crude asphaltenes by X-ray diffraction*. Energy and Fuels 11, 561-565.
- SNAPE, C.E.; BOLTON, C.; DOSCH, R.G. e STEPHENS, H.P. 1989 *High liquid yields from bituminous coal via hydrolysis with dispersed catalysts*. Energy and Fuels 3, 421-425.
- SNOWDON, L.R. e POWELL, T.G. 1982 *Immature oil condensate-modification of hydrocarbon generation model for terrestrial organic matter*. AAPG Bulletin 66, 775-788.
- SOARES, P. 1998 *Paleoalinhamentos na Bacia do Paraná e favorabilidade para acumulações de petróleo*. Anais do XL Congresso Brasileiro de Geologia, Belo Horizonte, Brasil, 355.
- SOLDAN, A.L. e CERQUEIRA, J.R. 1986 *Effects of thermal maturation on geochemical parameters obtained by simulated generation of hydrocarbons*. Organic Geochemistry 10, 339-345.
- SOLDAN, A.L.; DOS SANTOS N., E.V.; CERQUEIRA, J.R.; MARTINEZ C., F.J.; CASTELLO B., V.A. e ARAI, M. 1988 *Hidropirólise: Uma nova ferramenta para o estudo do processo de maturação*. Boletim de Geociências da Petrobrás 2 (1), 65-76.
- TANNENBAUM, E.; HUIZINGA, B.J. e KAPLAN, I.R. 1986 *Role of minerals in thermal alteration of organic matter – II: A material balance*. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.: 70, 1156.

- 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.
- TRIGÜIS, J.A.; MIZUTA, K.; CARVALHO, T.E.M.; ABE, C.Y.S.; DA COSTA, L.A. ALLI, R.C.P. e MACEDO, E.S. 1982 *Facies orgânicas da Formação Irati*. Anais II Congresso Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro, Brasil.
- VON DER DICK, H.; FOWLER, M.G. e KALKREUTH, W. 1989 A preliminary assessment of the hydrocarbon potential of selected coals using hydrous pyrolysis. In: *Contributions to Canadian Coal Geoscience*, Geological Survey of Canada 89 (8), 115-119.
- 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.
- WERES, O.; NEWTON, A. e TSAO, L. 1988 *Hydrous pyrolysis of alkanes, alkenes, alcohols and ethers*. *Organic Geochemistry* 12 (5), 433-444.
- 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, 524-533.
- WOLF, M. e CORRÊA DA SILVA, Z.C. 1974 *Petrographic description and facies analysis of some samples from the oil shale of Irati Formation (Permian)*. In: *Congresso Brasileiro de Geologia*, Porto Alegre. Anais da Sociedade Brasileira de Geologia 1, 159-170.
- XIANMING, X.; WILKINS, R.W.; ZUFA, L. e JIAMO, F. 1998 *A preliminary investigation of the optical properties of asphaltenes and their application to source rock evaluation*. *Organic Geochemistry* 28, 669-676.
- ZALÁN, P.V.; WOLFF, S.; ASTOLFI, M.A. M.; VIEIRA, I.S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; APPI, V.; SANTOS NETO, E.V.; CERQUEIRA, J.R. e MARQUES, A. 1990 *The Paraná Basin, Brazil*. AAPG Memories 51, 681-708.

ANEXOS

Anexo 1

Rendimentos obtidos dos betumes extraídos e óleos expulsos coletados após os experimentos de hiropirólise, para as amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano, Espanha.

| t a 355°C | Folhelho | | | Carvão | | |
|------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| | Rendimento óleo expulso (mg/g) | Rendimento betume (mg/g) | Rendimento óleo + betume (mg/g) | Rendimento óleo expulso (mg/g) | Rendimento betume (mg/g) | Rendimento óleo + betume (mg/g) |
| Amostra original | - | 21 | 21 | - | 3 | 3 |
| 0 h | 2 | 56 | 58 | n.c. | 4 | 4 |
| 2 h 15 min | n.r. | n.r. | n.r. | n.c. | 2 | 2 |
| 4 h 30 min | 10 | 200 | 210 | n.c. | 8 | 8 |
| 6 h 30 min | 14 | 201 | 215 | n.c. | 11 | 11 |
| 9 h | 15 | 173 | 188 | 0,5 | 8 | 8 |
| 18 h | 5 | 136 | 141 | 0,6 | 8 | 9 |
| 36 h | 5 | 132 | 137 | 1,2 | 8 | 9 |
| 72 h | 3 | 67 | 70 | 0,5 | 5 | 6 |

n.r. = experimento não realizado

n.c. = não houve óleo expulso para ser coletado

Anexo 2

Valores de carbono orgânico total (COT) e pirólise *Rock-Eval* obtidos nos diferentes tempos dos experimentos de hidropirólise e na amostra original do folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano. Os experimentos foram realizados a 355°C, 1000 psi variando o tempo de reação entre 0 e 72 horas.

| t a 355°C | % COT | S1 (mg HC/g rocha) | S2 (mg HC/g rocha) | S3 (mg HC/g rocha) | Tmax (°C) | IH (mg HC/g COT) | IO (mg HC/g CO2) | RT ¹ (%) |
|-------------------------------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------|------------------|------------------|---------------------|
| Amostra original ² | 41,13 | 9,79 | 313,46 | | 433 | 762 | | - |
| 0 h | 32,20 | 17,08 | 239,38 | 6,02 | 427 | 721 | 18 | 24 |
| 4 h 30 min | 31,60 | 42,76 | 146,84 | 6,80 | 432 | 464 | 22 | 54 |
| 6 h 30 min | 31,80 | 28,97 | 118,57 | 9,97 | 434 | 372 | 31 | 63 |
| 9 h | 31,10 | 27,58 | 78,93 | 2,37 | 436 | 253 | 8 | 75 |
| 18 h | 22,70 | 0,78 | 27,77 | 5,39 | 447 | 122 | 24 | 91 |
| 36 h | 30,20 | 44,67 | 48,03 | 6,44 | 444 | 159 | 21 | 85 |
| 72 h | 25,20 | 8,19 | 22,90 | 4,26 | 451 | 91 | 17 | 93 |

¹ Razão de Transformação (RT) = $\frac{((IH - (IH \cdot COT) / COT))}{(IH)}$ * 100

² Valores da amostra original extraídos de Borrego *et al.* (1996)

Anexo 3

Reflectância da vitrinita (Ro) das amostras originais e após os experimentos de hidropirólise realizados nas amostras de folhelho betuminoso e carvão da Bacia de Puertollano.

| t a 355°C | Folhelho betuminoso | Carvão |
|------------------|---------------------|--------|
| | Ro (%) | Ro (%) |
| Amostra original | 0,45 | 0,62 |
| 0 h | 0,47 | 0,65 |
| 2 h 15 min | n.r. | 0,92 |
| 4 h 30 min | 0,51 | 0,97 |
| 6 h 30 min | 0,87 | 1,04 |
| 9 h | 1,06 | 1,04 |
| 18 h | 0,94 | 1,25 |
| 36 h | 1,14 | 1,28 |
| 72 h | 1,16 | 1,44 |

n.r. experimento não realizado.

Anexo 4

Composição química, em função da concentração das frações saturadas, aromáticas, e heterocompostos (NSO), do betume original, betumes extraídos e dos óleos expulsos das amostras de folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano, após os experimentos de hidropirólise.

| t a 355°C | Betume | | | Óleo expulso | | |
|------------------|-------------|--------------|-------|--------------|--------------|-------|
| | % Saturados | % Aromáticos | % NSO | % Saturados | % Aromáticos | % NSO |
| Amostra original | 40 | 26 | 34 | - | - | - |
| 0 h | 17 | 20 | 63 | 36 | 36 | 27 |
| 4 h 30 min | 16 | 17 | 66 | 41 | 23 | 36 |
| 6 h 30 min | 15 | 13 | 72 | 34 | 23 | 44 |
| 9 h | 14 | 17 | 69 | 37 | 25 | 38 |
| 18 h | 33 | 17 | 50 | 41 | 17 | 42 |
| 36 h | 39 | 16 | 45 | 60 | 10 | 30 |
| 72 h | 45 | 18 | 37 | 63 | 9 | 28 |

Anexo 5

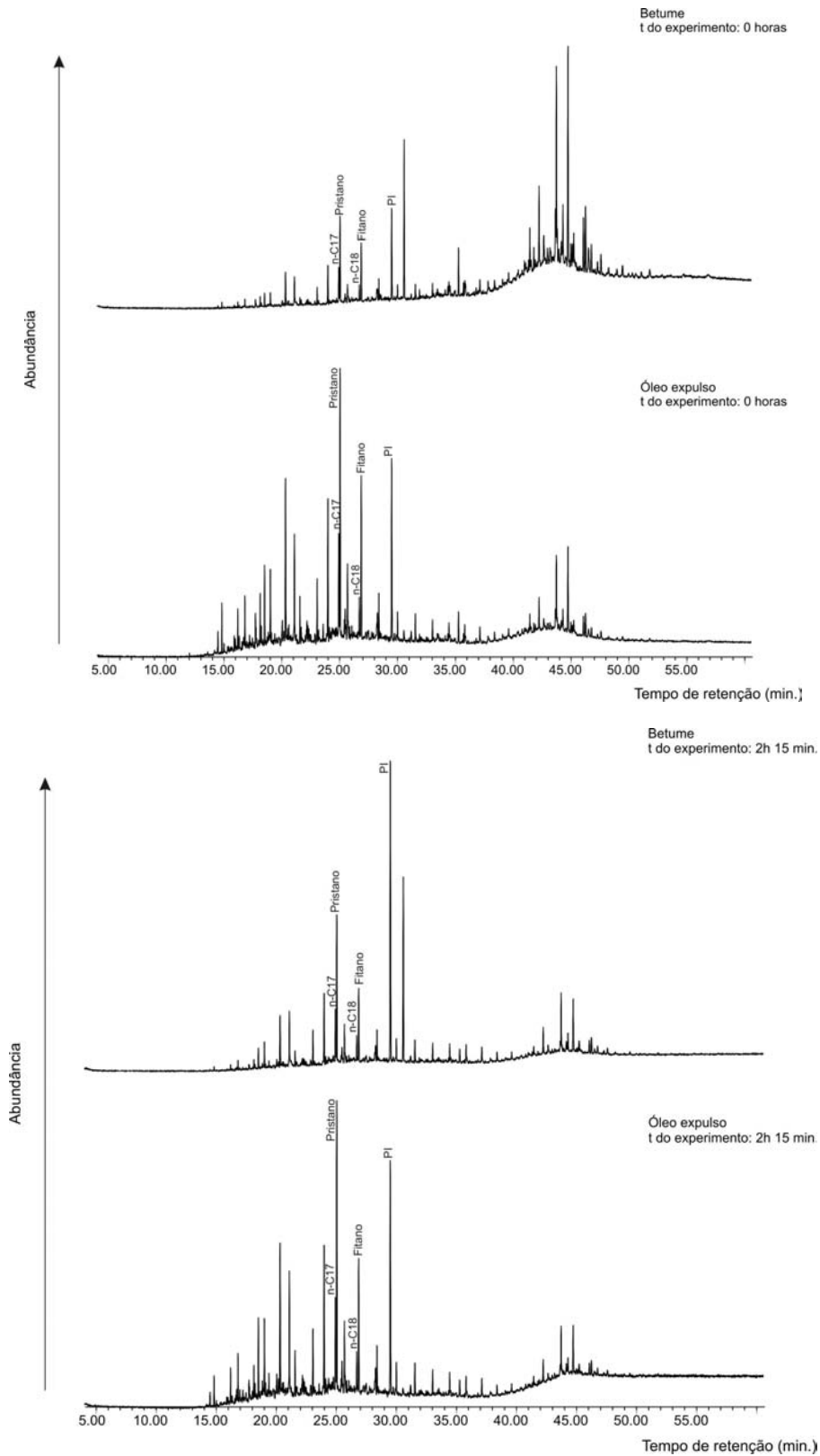
Composição química, em função da concentração das frações saturadas, aromáticas, e heterocompostos (NSO), do betume original, betumes extraídos e dos óleos expulsos das amostras de carvão da Bacia de Puertollano, após os experimentos de hidropirólise.

| t a 355°C | Betume | | | Óleo expulso | | |
|------------------|-------------|--------------|-------|--------------|--------------|-------|
| | % Saturados | % Aromáticos | % NSO | % Saturados | % Aromáticos | % NSO |
| Amostra original | 18 | 22 | 60 | - | - | - |
| 0 h | 12 | 24 | 64 | n.c. | n.c. | n.c. |
| 2 h 15 min | 13 | 14 | 73 | n.c. | n.c. | n.c. |
| 4 h 30 min | 14 | 13 | 73 | n.c. | n.c. | n.c. |
| 6 h 30 min | 11 | 19 | 70 | n.c. | n.c. | n.c. |
| 9 h | 20 | 26 | 54 | 50 | 20 | 30 |
| 18 h | 16 | 26 | 58 | 33 | 22 | 45 |
| 36 h | 16 | 25 | 59 | 33 | 29 | 38 |
| 72 h | 17 | 34 | 49 | 60 | 7 | 33 |

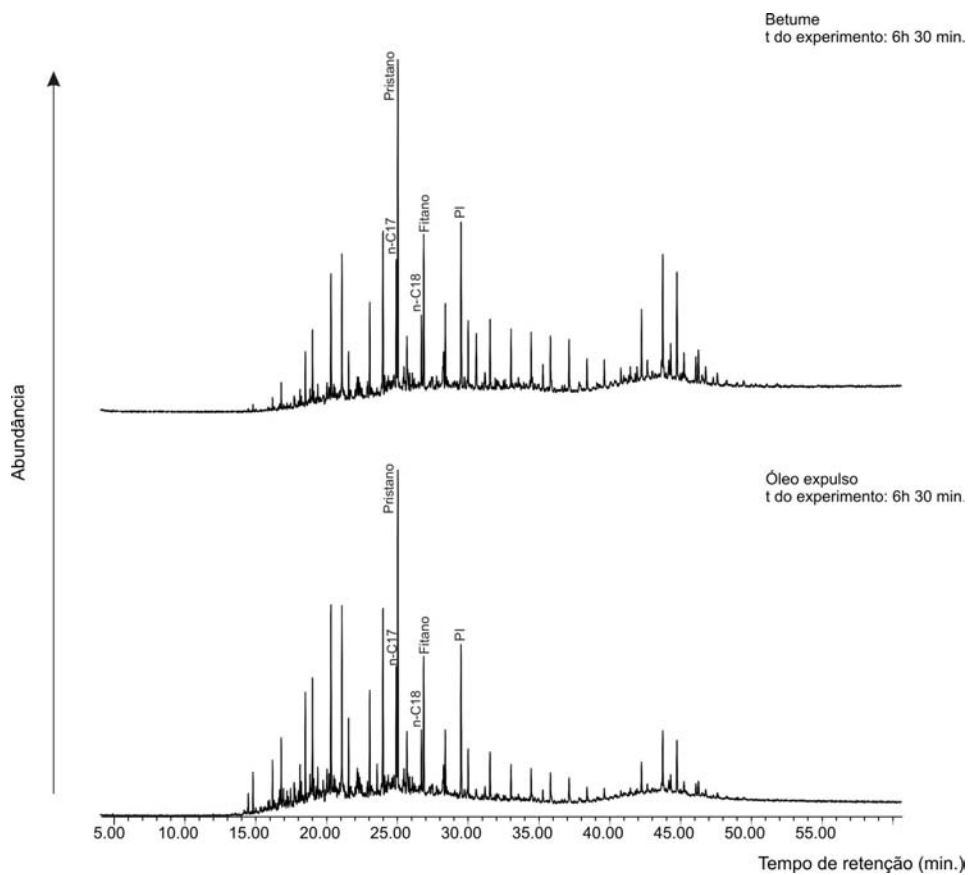
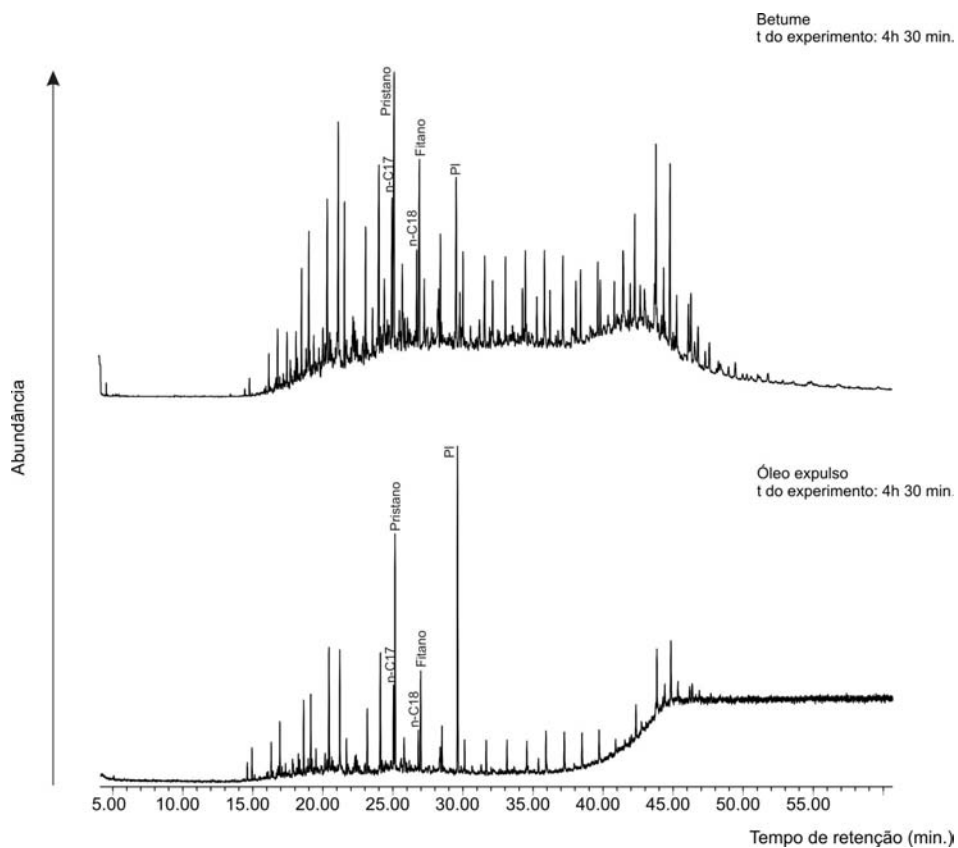
n.c. = não houve óleo expulso para ser coletado

Anexo 6

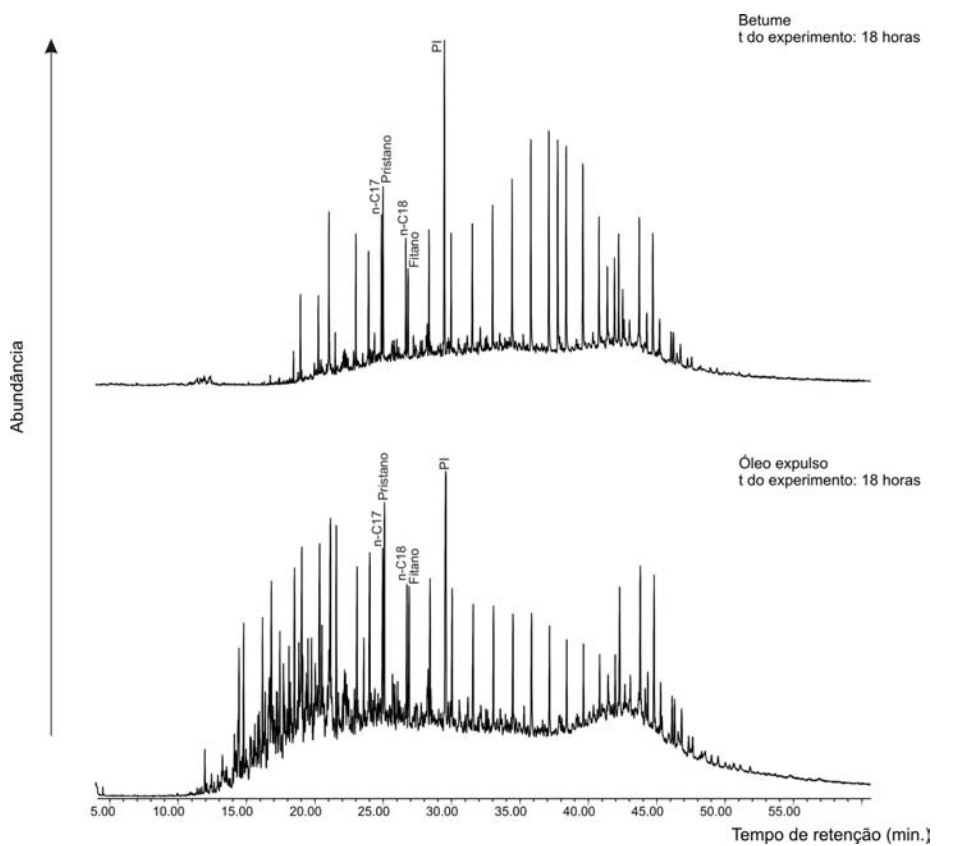
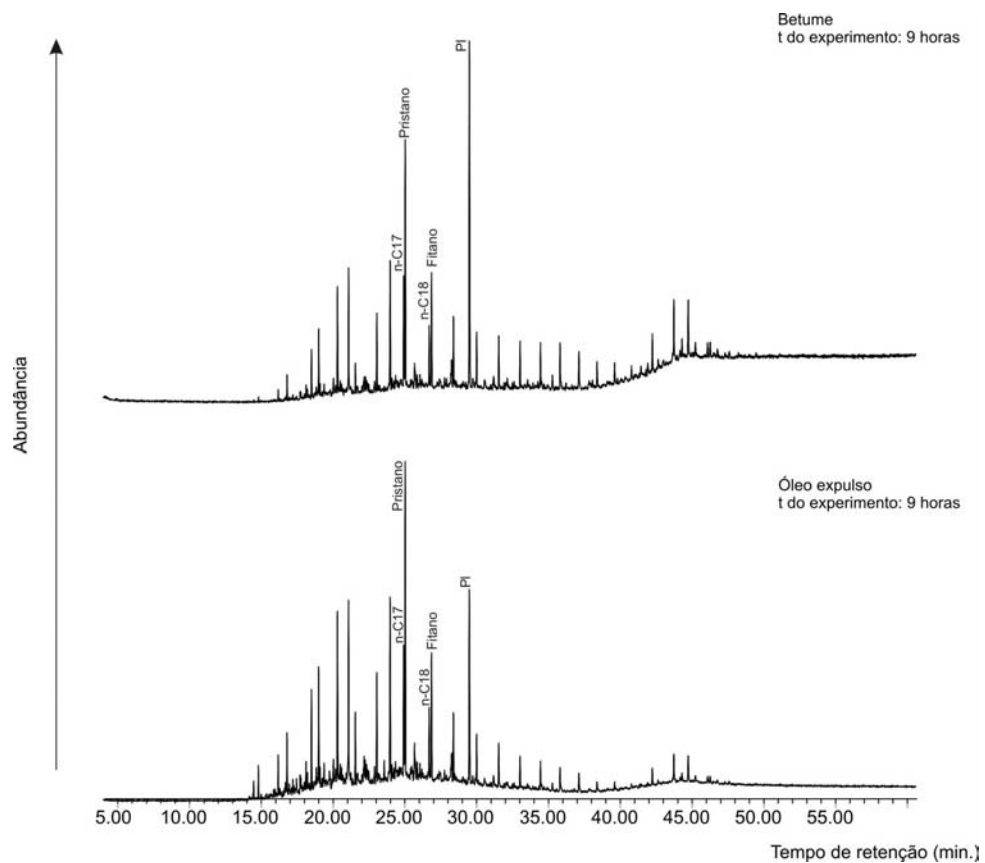
Cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos e dos óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados no folhelho betuminoso da Formação Irati. Padrão Interno (PI) n-C₂₀ deuterado.



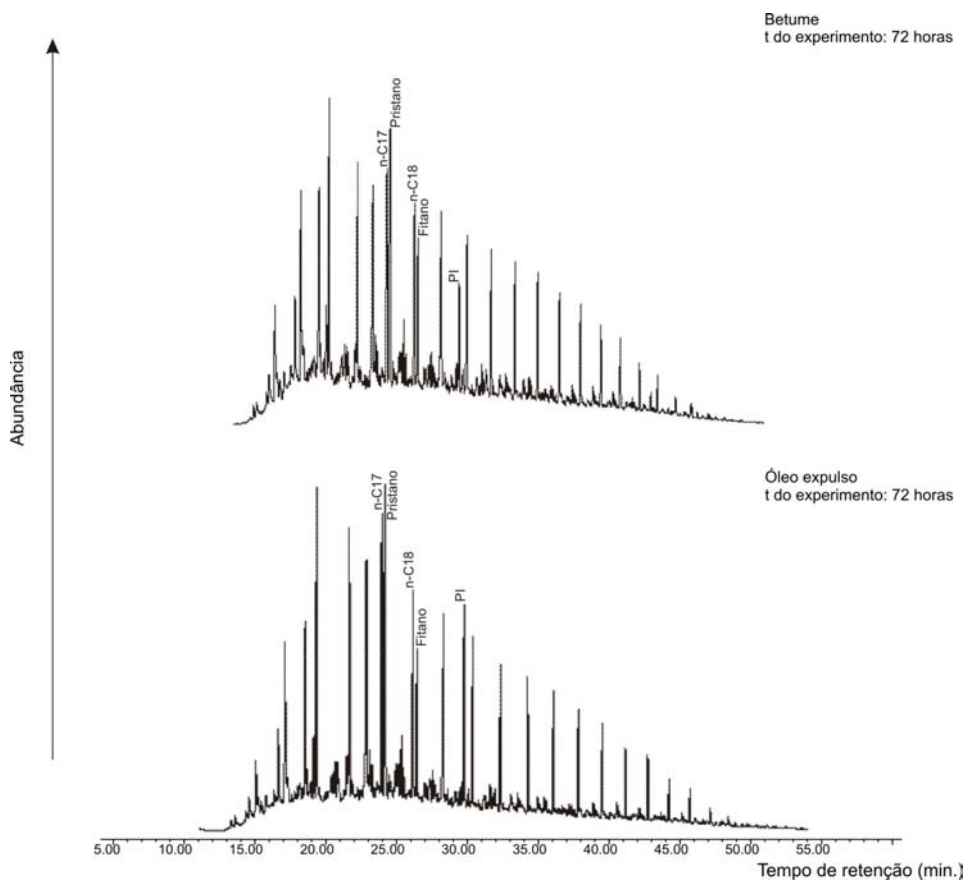
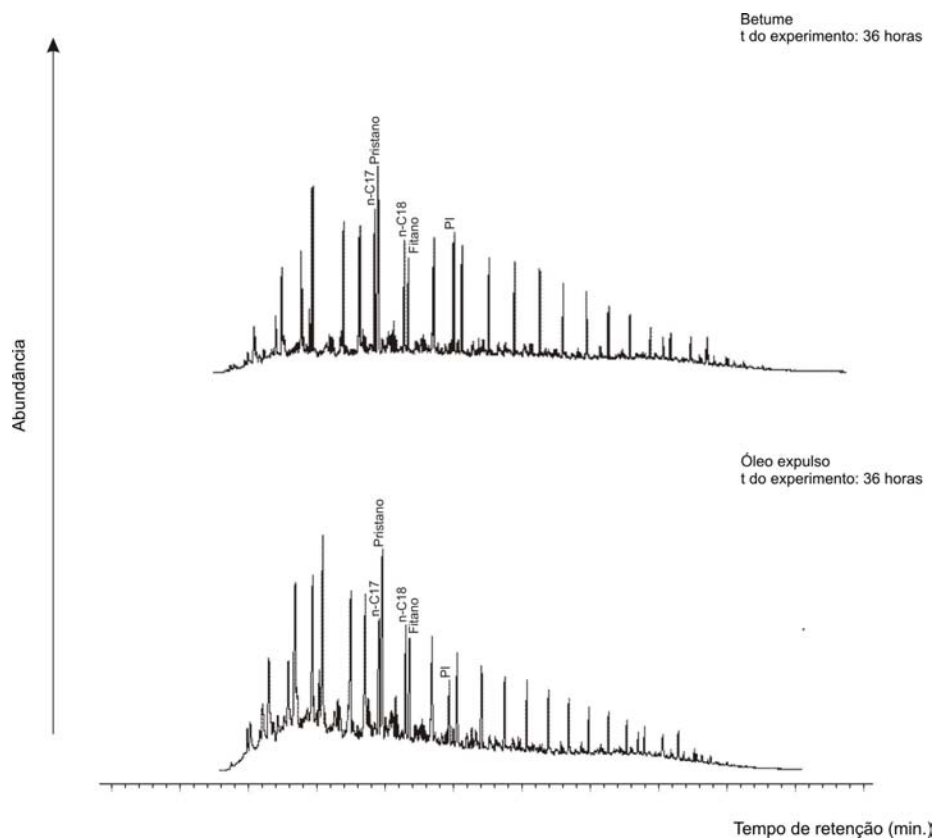
Anexo 6 (cont.)



Anexo 6 (cont.)

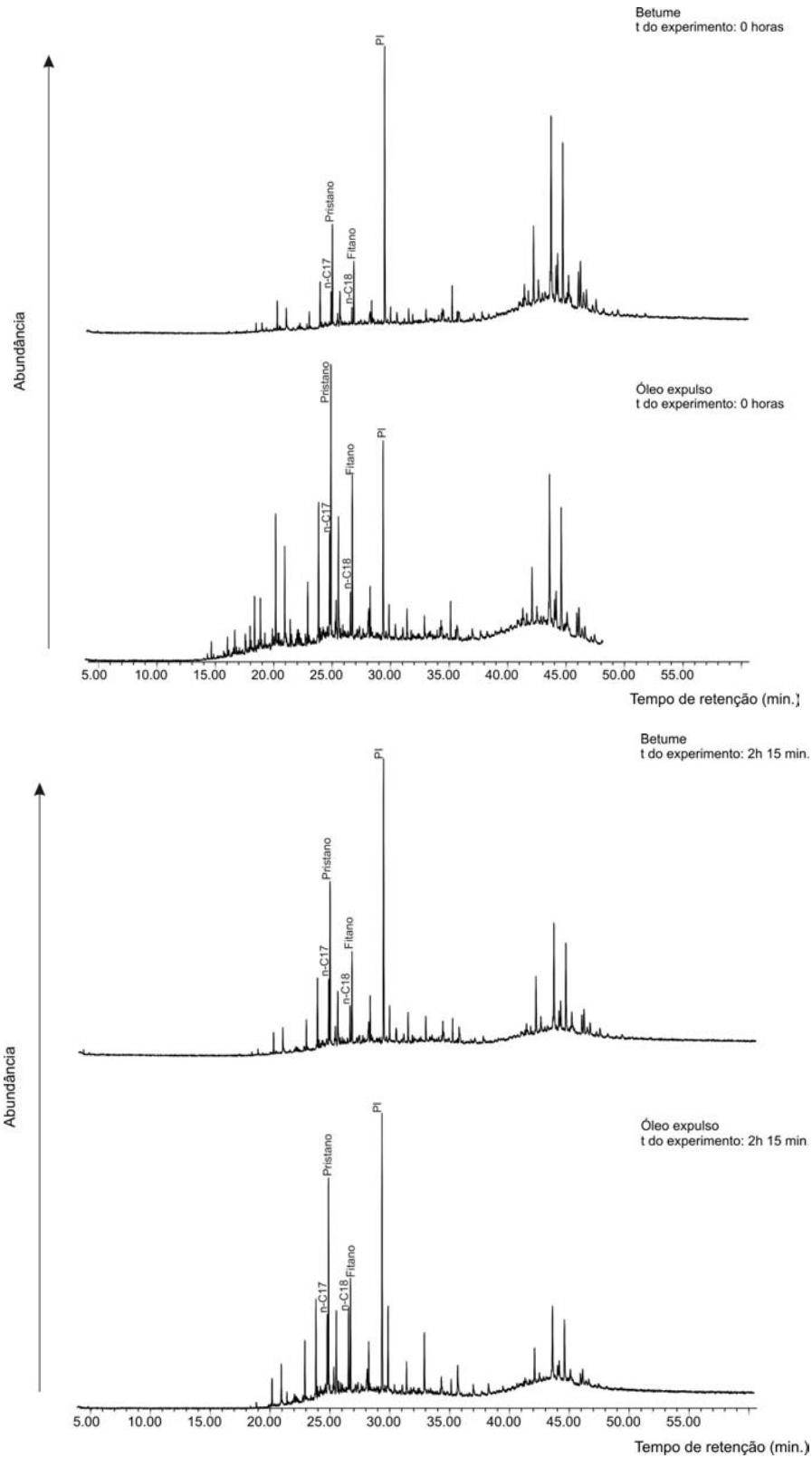


Anexo 6 (cont.)

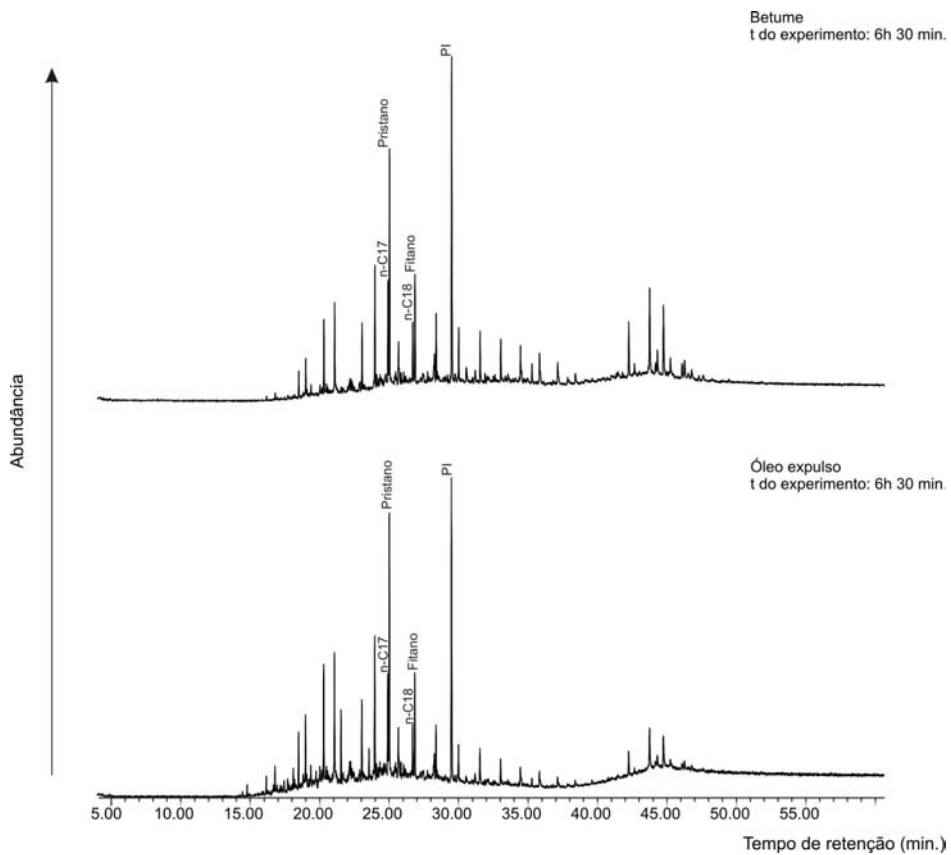
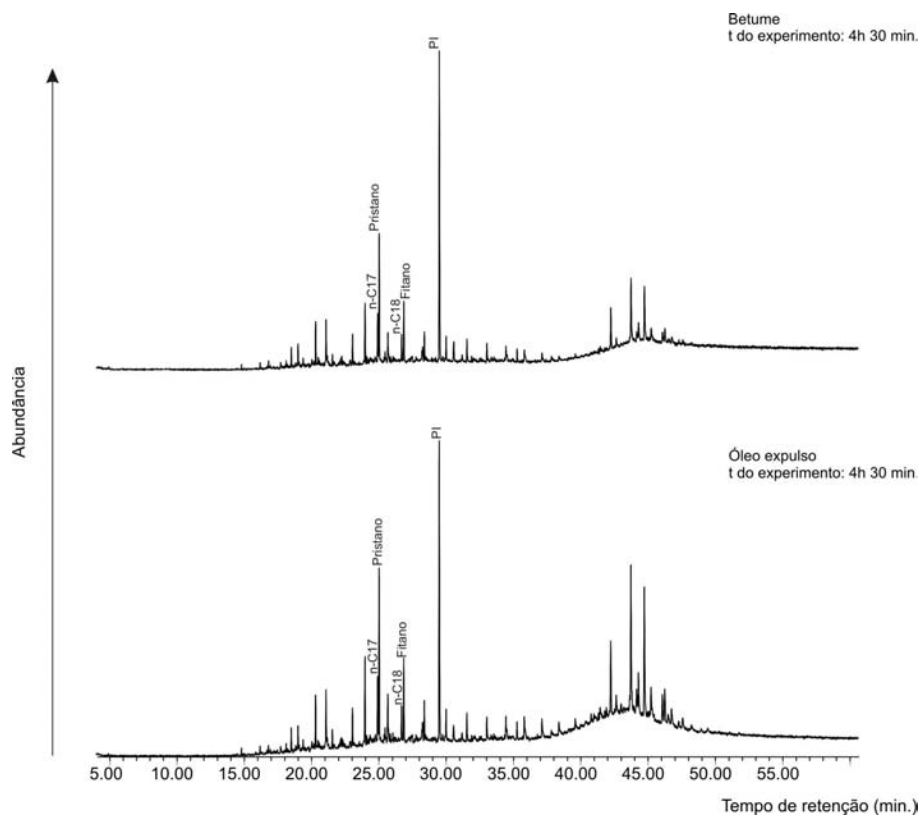


Anexo 7

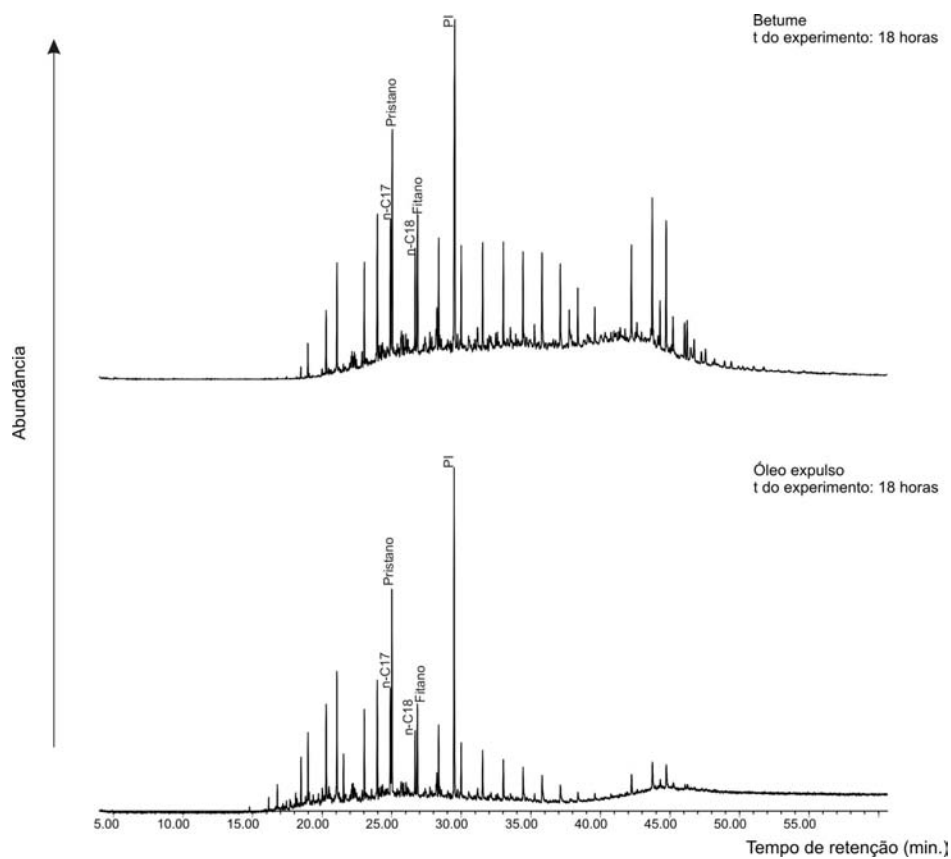
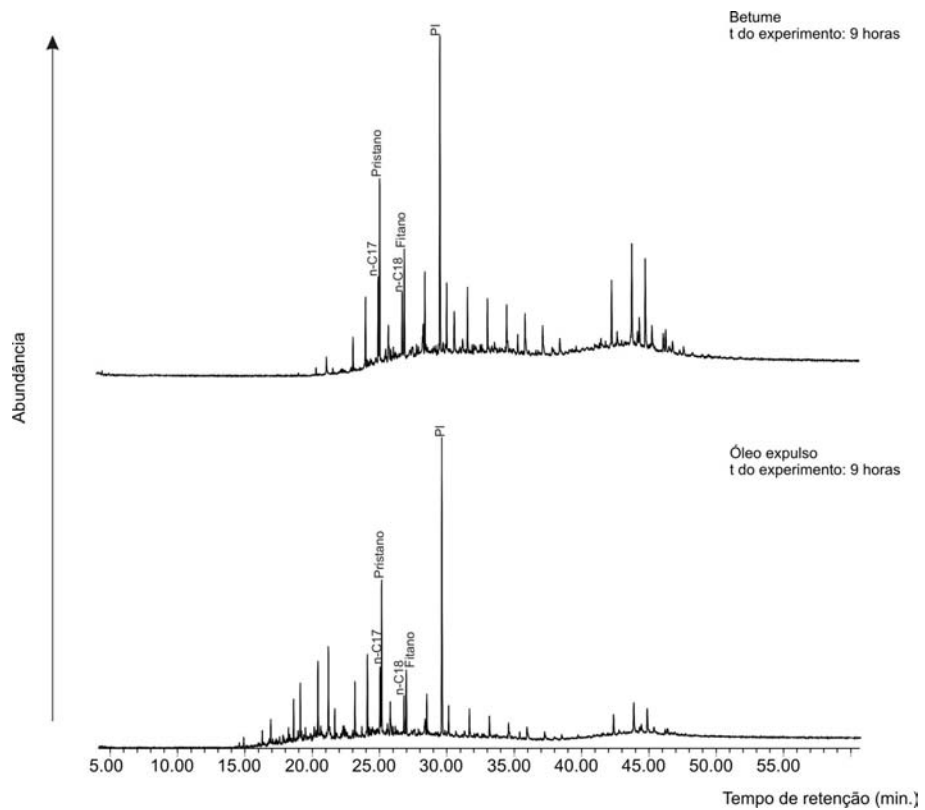
Cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos e dos óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados no folhelho betuminoso da Formação Irati (1ra réplica). Padrão Interno (PI) n-C₂₀ deuterado.



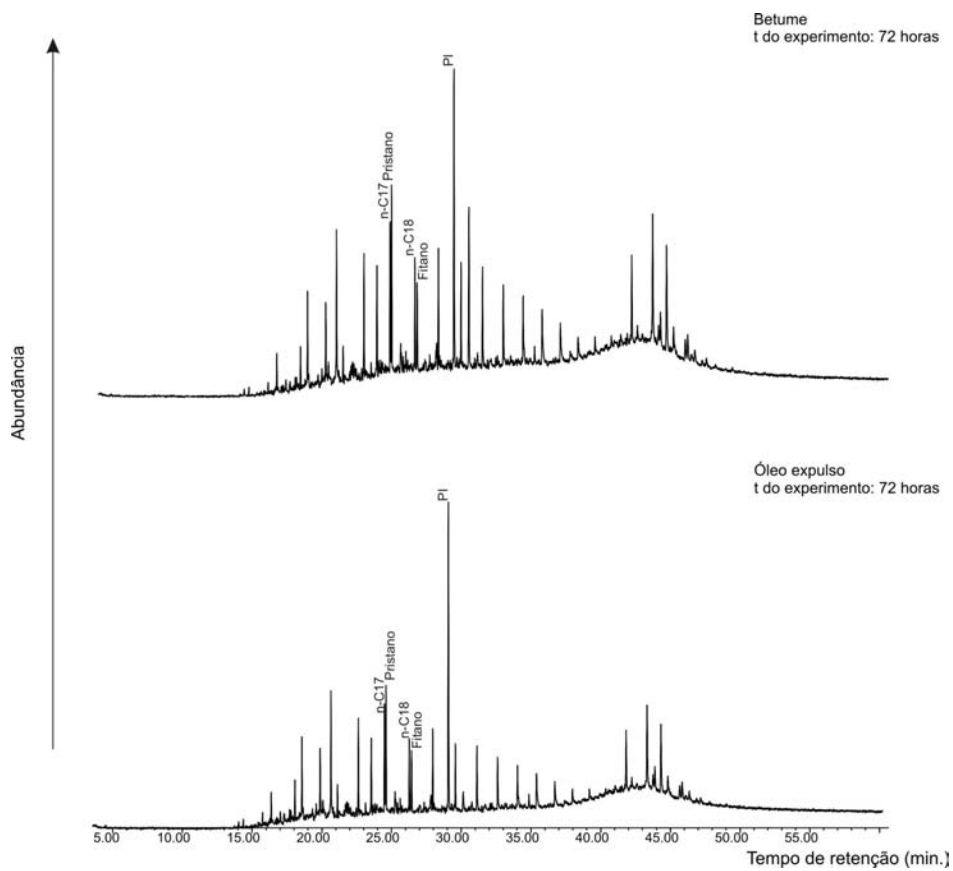
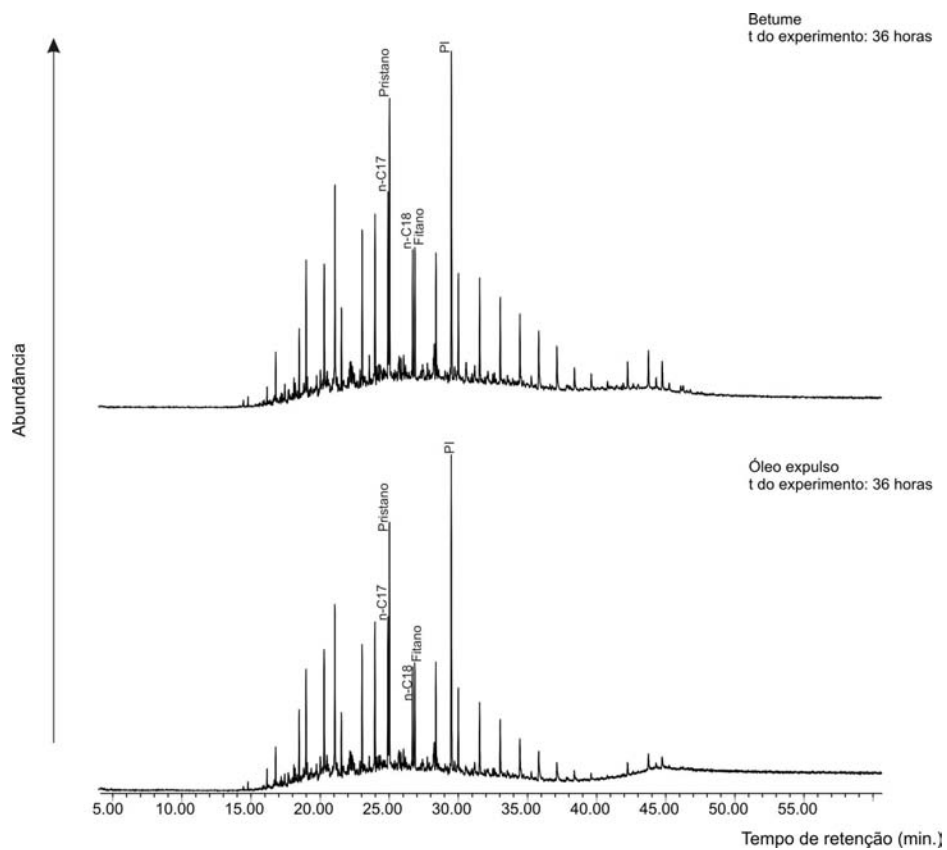
Anexo 7 (cont.)



Anexo 7 (cont.)

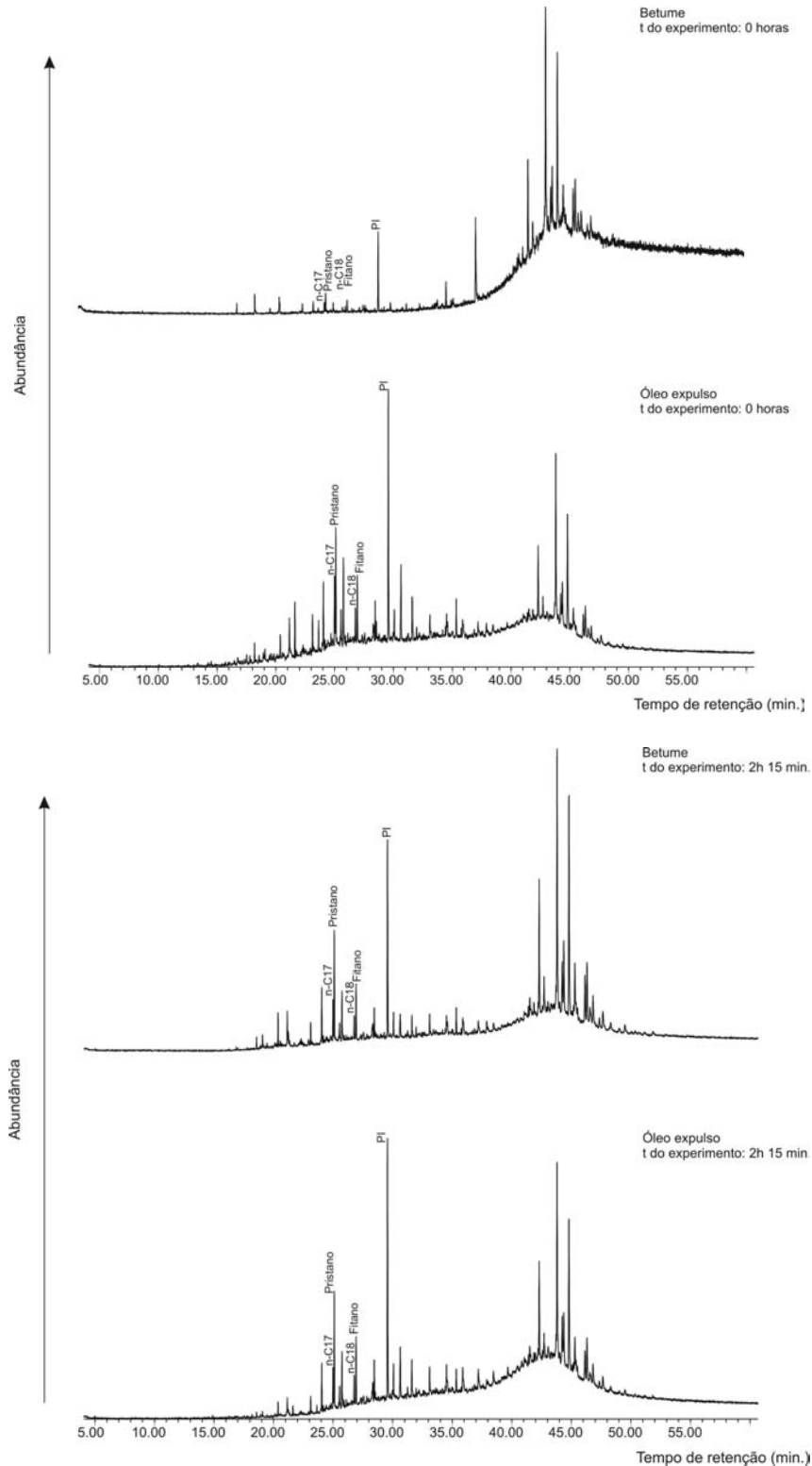


Anexo 7 (cont.)

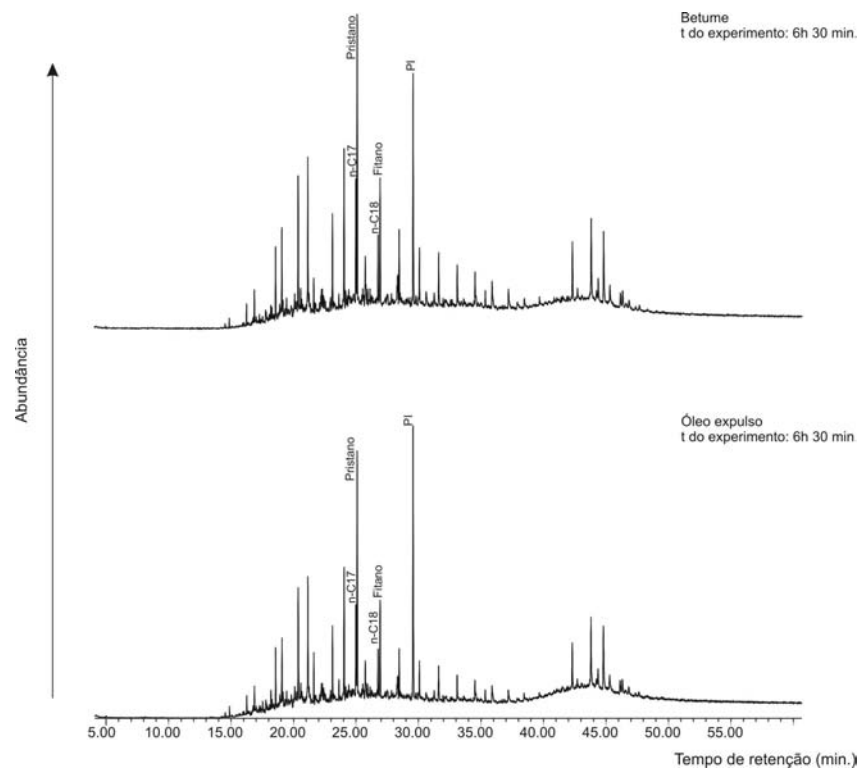
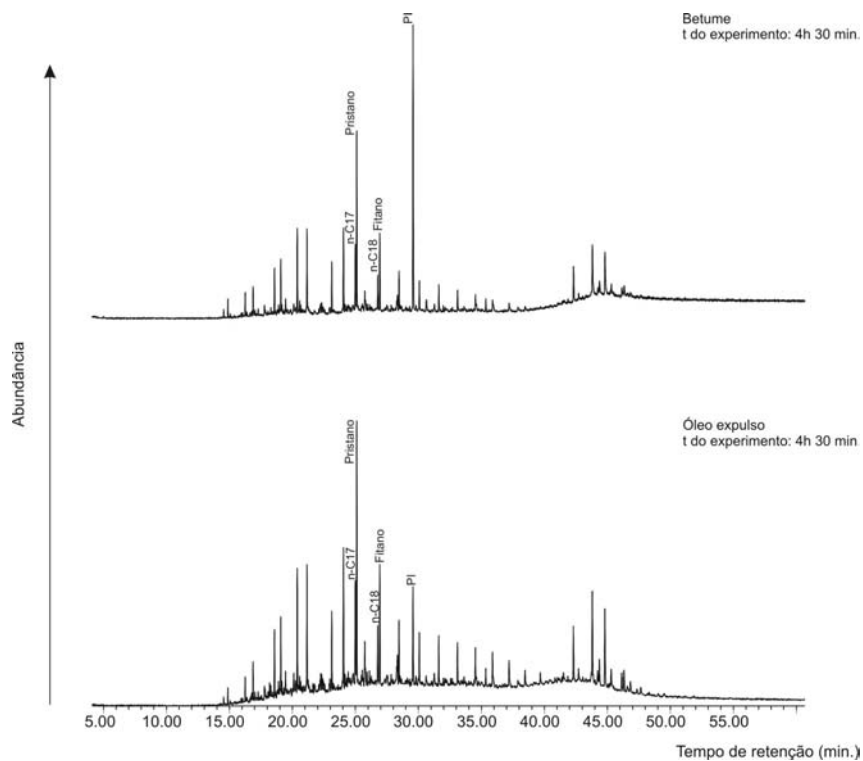


Anexo 8

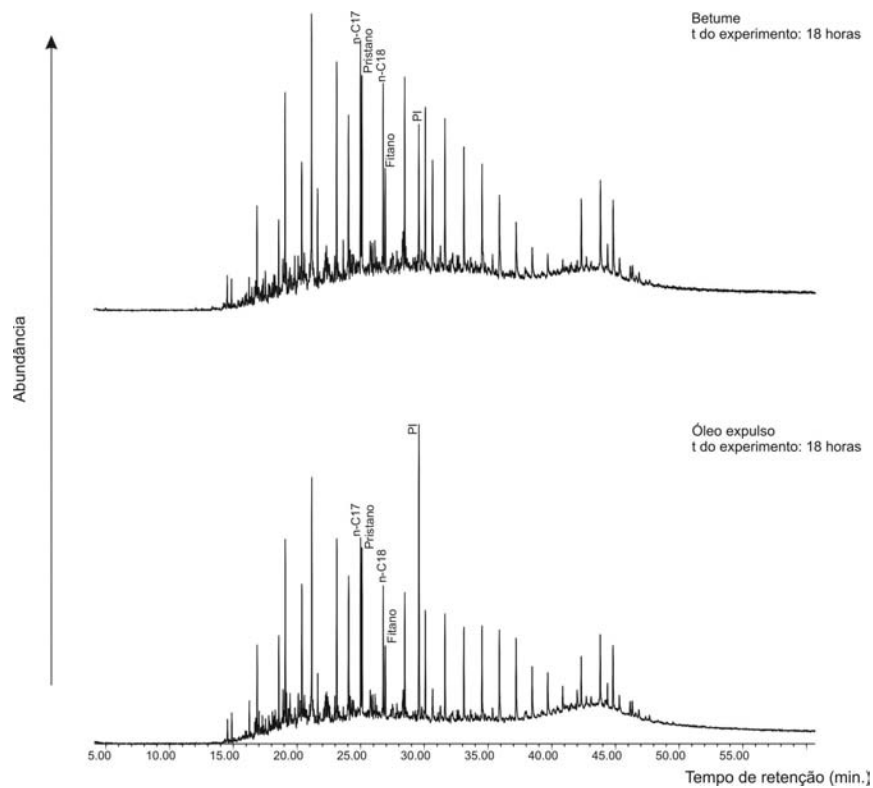
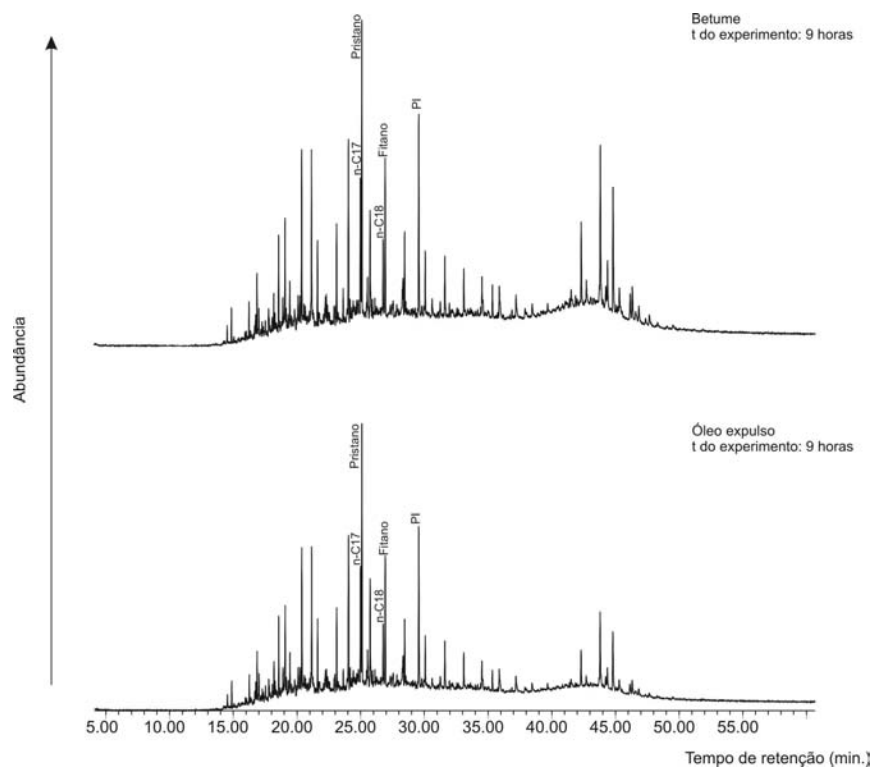
Cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos e dos óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados no folhelho betuminoso da Formação Irati (2da réplica). Padrão Interno (PI) n-C₂₀ deuterado.



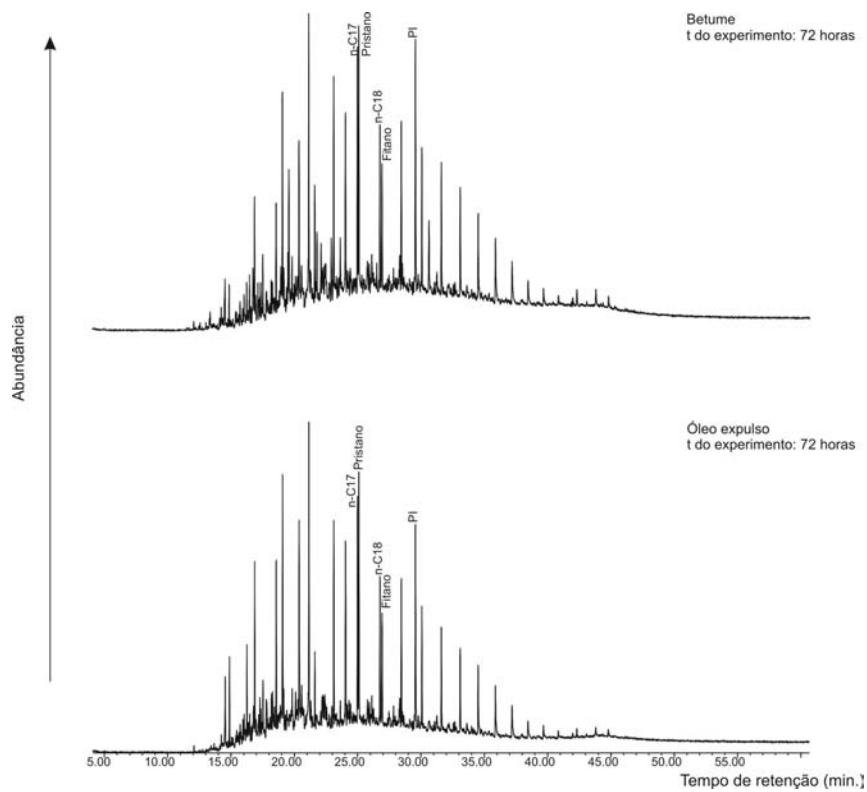
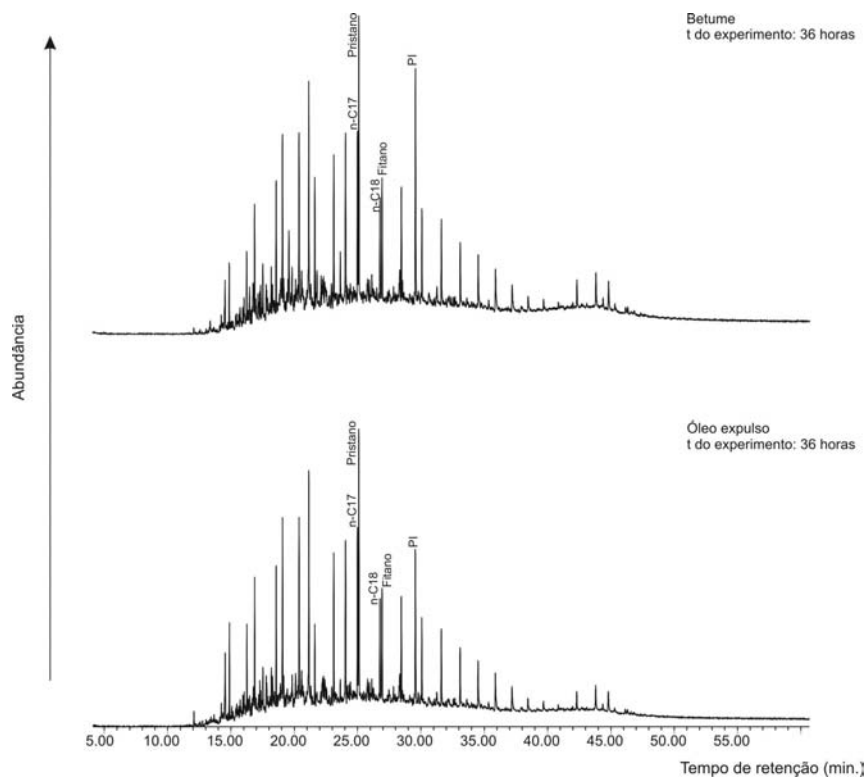
Anexo 8 (cont.)



Anexo 8 (cont.)

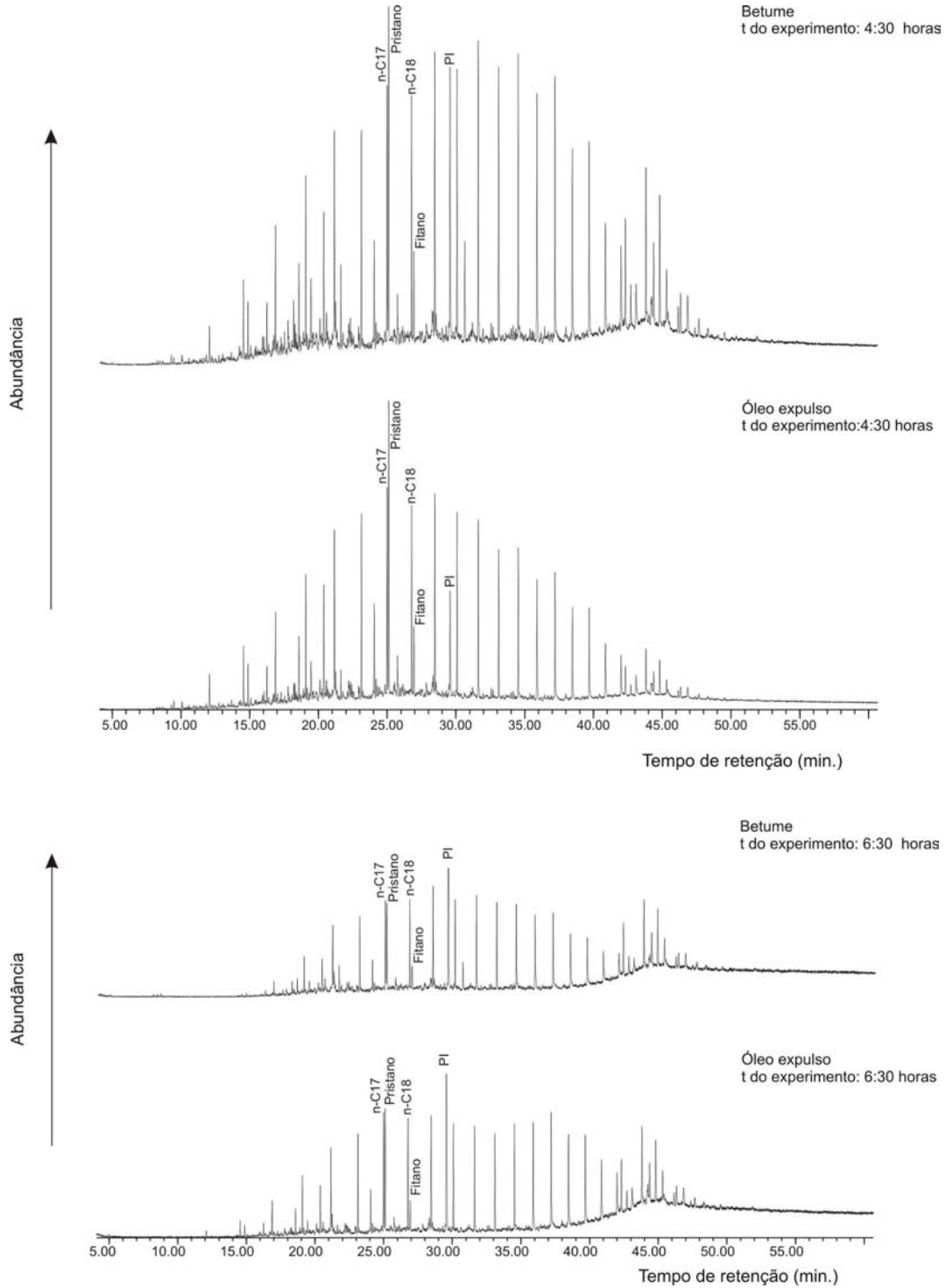


Anexo 8 (cont.)

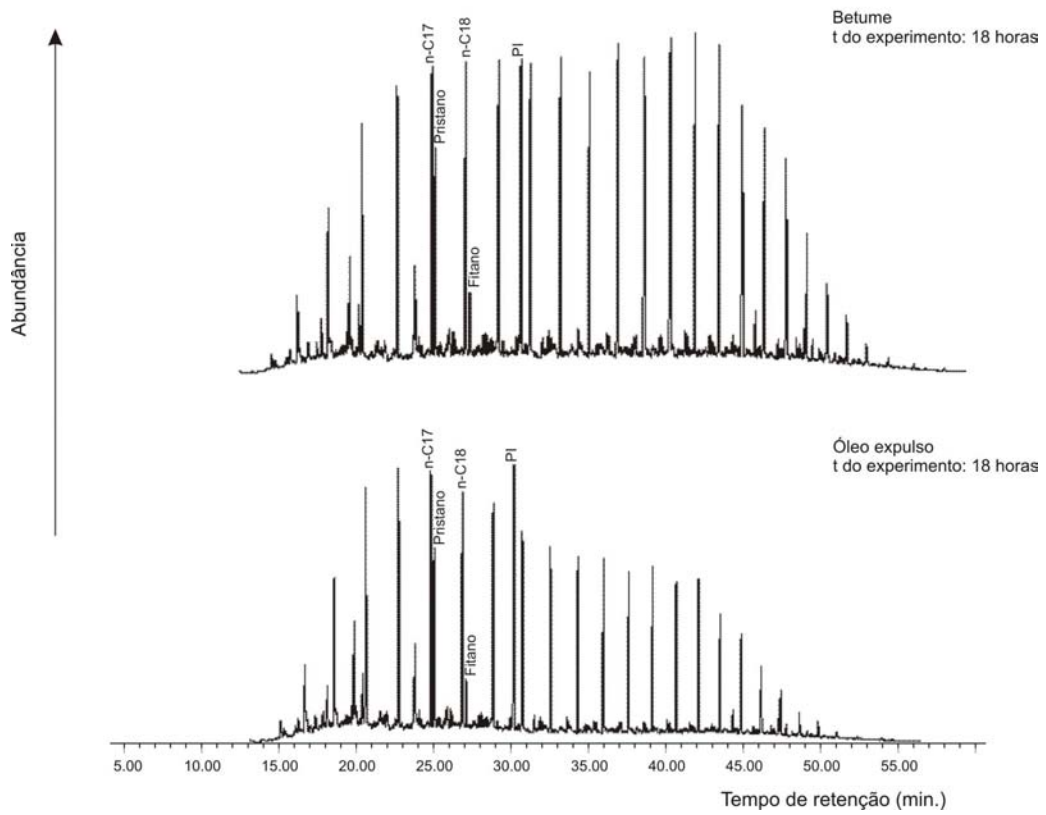
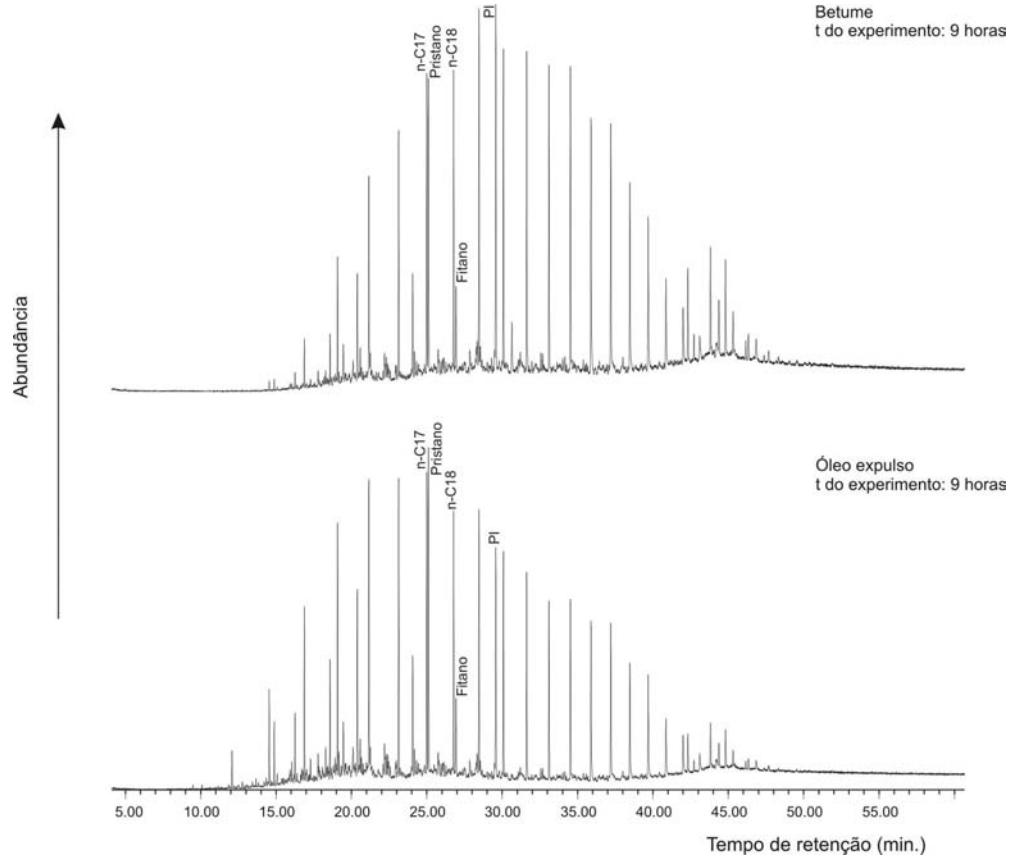


Anexo 9

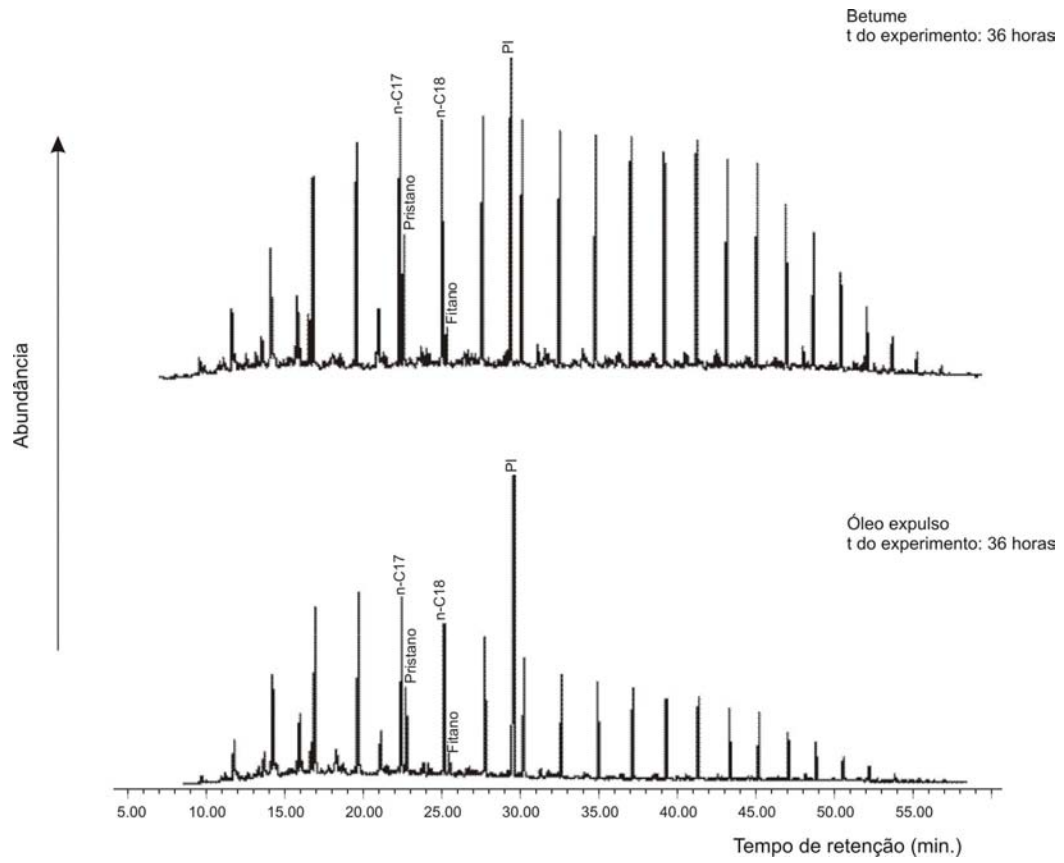
Cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos e dos óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados no folhelho betuminoso (camada B) da Bacia de Puertollano, Espanha. Padrão Interno (PI) n-C₂₀ deuterado.



Anexo 9 (cont.)

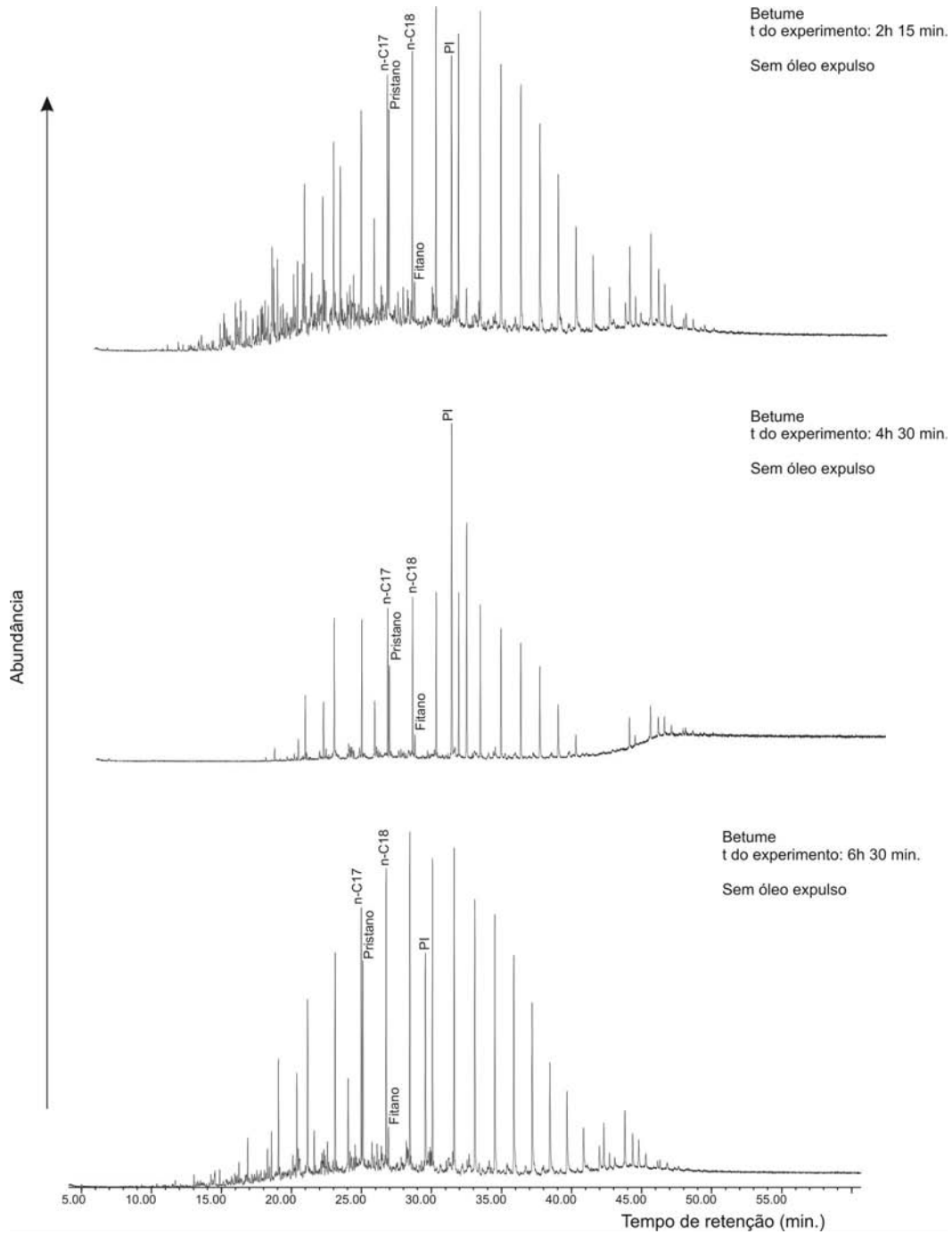


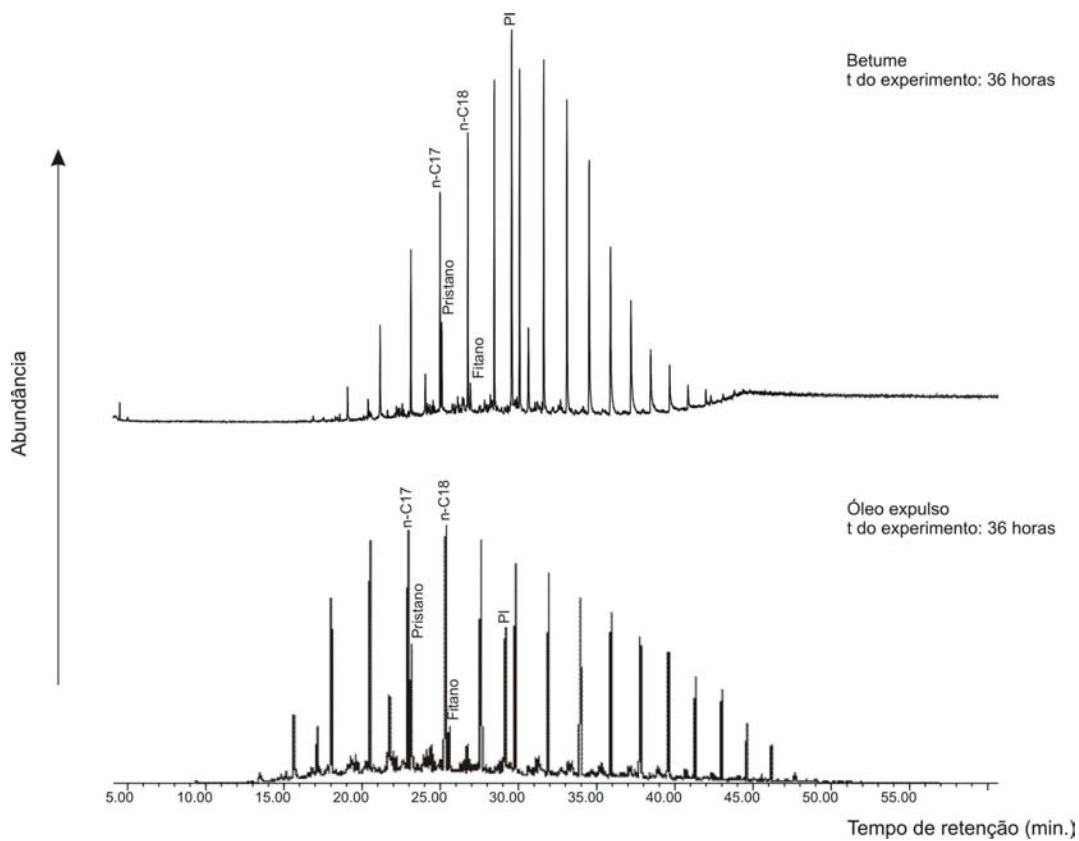
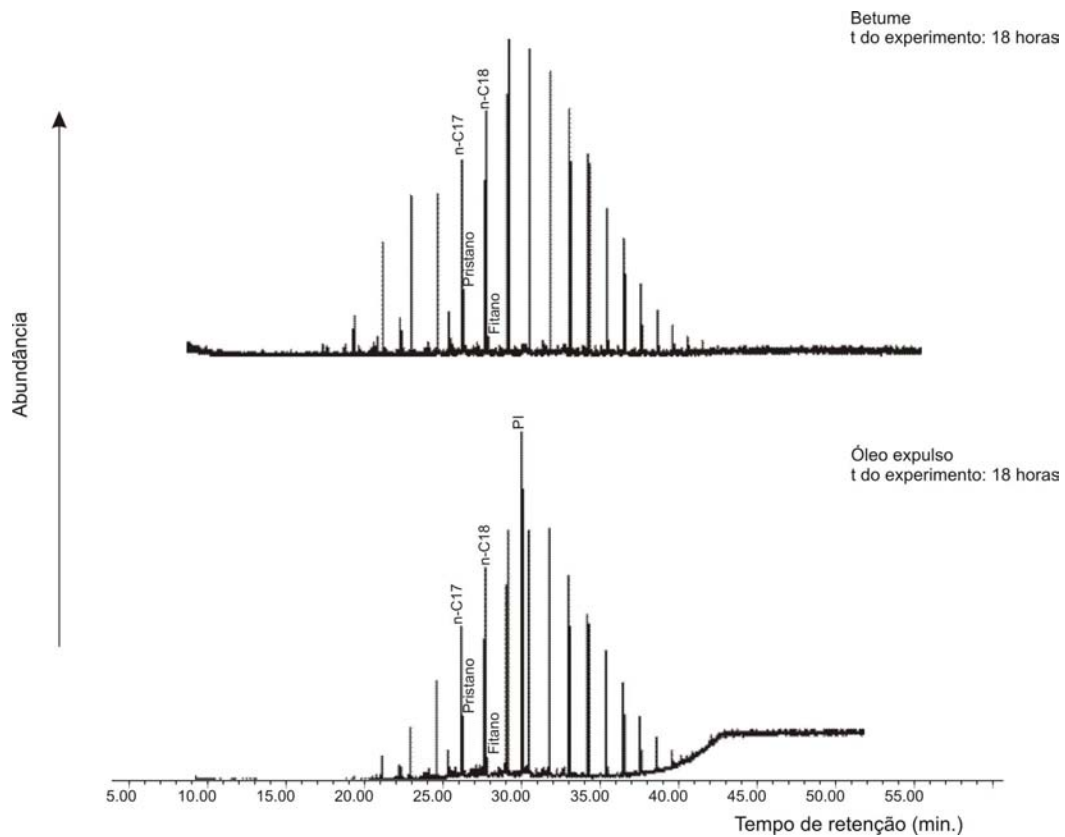
Anexo 9 (cont.)



Anexo 10

Cromatogramas da fração saturada dos betumes extraídos e dos óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados no carvão (camada 2) da Bacia de Puertollano, Espanha. Padrão Interno (PI) n-C₂₀ deuterado.





Anexo 11

Valores das razões de biomarcadores obtidos para os betumes extraídos da amostra de folheto original e hidropirolisadas da Formação Irati.

| Nº exp. | tempo (h) a 355°C | Réplica | PrIn-C17 | PhIn-C18 | IPC | Hop C32 22S/22(S+R) | C30 Hop/C29Hop | TT/TP | T _m (T _s +T _m) | C29 MIH | C30 MIH | Est C29 20S/20(S+R) | Est C29 $\alpha/\beta(\text{C}19/\text{C}20)$ | Est C27 (%) | Est C28 (%) | Est C29 (%) | Hop/Est |
|------------------|----------------------|----------------|-------------|-------------|-------------|------------------------|----------------|-------------|--|-------------|-------------|------------------------|--|----------------|----------------|----------------|--------------|
| Amostra original | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | - | 2.71 | 3.72 | 1.42 | 0.51 | 1.74 | 0.19 | 0.35 | 0.47 | 0.22 | 0.26 | 0.25 | 47 | 17 | 36 | 3.28 |
| 4 | 0 h | 5.48 | 3.51 | 4.26 | 1.27 | 0.46 | 1.58 | 0.08 | 0.17 | 0.43 | 0.23 | 0.20 | 0.22 | 32 | 20 | 48 | 5.60 |
| 12 | 0 h | 1ra | 3.87 | 4.84 | 1.65 | 0.43 | 1.35 | 0.06 | 0.19 | 0.36 | 0.28 | 0.19 | 0.21 | 31 | 20 | 49 | 6.49 |
| 16 | 0 h | 2da | 1.72 | 2.45 | 1.02 | 0.43 | 1.02 | 0.05 | 0.22 | 0.31 | 0.36 | 0.21 | 0.22 | 29 | 20 | 51 | 10.15 |
| | | Médias: | 3.93 | 4.26 | 1.31 | 0.44 | 1.32 | 0.06 | 0.19 | 0.37 | 0.29 | 0.20 | 0.22 | 30.67 | 20.00 | 49.33 | 7.41 |
| | | Desvio padrão: | 1.15 | 1.60 | 0.32 | 0.02 | 0.28 | 0.02 | 0.03 | 0.06 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 1.53 | 0.00 | 1.53 | 2.41 |
| 5 | 2 h 15 min | 3.86 | 4.25 | 1.27 | 0.42 | 0.42 | 1.31 | 0.11 | 0.18 | 0.40 | 0.34 | 0.20 | 0.23 | 33 | 21 | 46 | 7.29 |
| 13 | 2 h 15 min | 1ra | 3.19 | 3.18 | 1.28 | 0.37 | 0.87 | 0.06 | 0.28 | 0.43 | 0.32 | 0.20 | 0.23 | 32 | 21 | 47 | 6.38 |
| 15 | 2 h 15 min | 2da | 3.22 | 3.06 | 1.38 | 0.40 | 1.18 | 0.04 | 0.12 | 0.33 | 0.39 | 0.20 | 0.26 | 30 | 20 | 50 | 8.72 |
| | | Médias: | 3.50 | 3.50 | 1.31 | 0.40 | 1.12 | 0.07 | 0.19 | 0.39 | 0.35 | 0.20 | 0.24 | 31.67 | 20.67 | 47.67 | 7.46 |
| | | Desvio padrão: | 0.26 | 0.66 | 0.06 | 0.03 | 0.23 | 0.04 | 0.08 | 0.05 | 0.04 | 0.00 | 0.02 | 1.53 | 0.58 | 2.08 | 1.18 |
| 3 | 4 h 30 min | 3.86 | 3.37 | 1.29 | 0.44 | 0.44 | 1.12 | 0.09 | 0.16 | 0.41 | 0.36 | 0.19 | 0.22 | 33 | 20 | 47 | 9.52 |
| 14 | 4 h 30 min | 1ra | 3.01 | 3.04 | 1.31 | 0.44 | 1.33 | 0.09 | 0.15 | 0.39 | 0.38 | 0.21 | 0.24 | 33 | 21 | 47 | 9.64 |
| 18 | 4 h 30 min | 2da | 3.31 | 3.00 | 1.32 | 0.43 | 1.18 | 0.11 | 0.14 | 0.34 | 0.38 | 0.22 | 0.24 | 33 | 22 | 45 | 8.98 |
| | | Médias: | 3.33 | 3.14 | 1.31 | 0.44 | 1.21 | 0.10 | 0.15 | 0.38 | 0.38 | 0.21 | 0.23 | 33.00 | 21.00 | 46.33 | 9.38 |
| | | Desvio padrão: | 0.33 | 0.20 | 0.02 | 0.01 | 0.11 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 1.00 | 1.00 | 1.15 | 0.35 |
| 6 | 6 h 30 min | 3.28 | 3.45 | 1.33 | 0.44 | 0.44 | 1.18 | 0.10 | 0.15 | 0.35 | 0.36 | 0.20 | 0.23 | 33 | 20 | 47 | 10.21 |
| 11 | 6 h 30 min | 1ra | 3.03 | 2.56 | 1.18 | 0.41 | 1.14 | 0.11 | 0.11 | 0.33 | 0.38 | 0.23 | 0.23 | 34 | 21 | 45 | 9.84 |
| 19 | 6 h 30 min | 2da | 3.02 | 2.60 | 1.25 | 0.43 | 1.20 | 0.05 | 0.11 | 0.34 | 0.40 | 0.24 | 0.25 | 32 | 22 | 45 | 9.26 |
| | | Médias: | 3.11 | 2.87 | 1.25 | 0.43 | 1.20 | 0.09 | 0.12 | 0.34 | 0.38 | 0.22 | 0.24 | 33.00 | 21.00 | 45.67 | 9.77 |
| | | Desvio padrão: | 0.15 | 0.50 | 0.08 | 0.02 | 0.07 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 1.00 | 1.00 | 1.15 | 0.48 |
| 7 | 9 h | 3.08 | 2.69 | 1.30 | 0.46 | 0.46 | 1.28 | 0.11 | 0.10 | 0.34 | 0.36 | 0.24 | 0.25 | 36 | 21 | 43 | 10.40 |
| 17 | 9 h | 1ra | 2.68 | 2.31 | 1.22 | 0.42 | 1.21 | 0.07 | 0.09 | 0.34 | 0.39 | 0.22 | 0.23 | 34 | 20 | 46 | 9.38 |
| 20 | 9 h | 2da | 2.69 | 2.65 | 1.37 | 0.40 | 1.07 | 0.08 | 0.15 | 0.35 | 0.36 | 0.20 | 0.23 | 33 | 20 | 47 | 7.48 |
| | | Médias: | 2.82 | 2.55 | 1.30 | 0.43 | 1.19 | 0.09 | 0.11 | 0.34 | 0.37 | 0.22 | 0.24 | 34.33 | 20.33 | 45.33 | 9.09 |
| | | Desvio padrão: | 0.23 | 0.21 | 0.08 | 0.03 | 0.11 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 1.53 | 0.58 | 2.08 | 1.48 |
| 1 | 18 h | 1.25 | 0.96 | 1.03 | 0.48 | 0.48 | 1.23 | 0.06 | 0.09 | 0.33 | 0.45 | 0.26 | 0.25 | 35 | 21 | 44 | 17.32 |
| 2 | 18 h | 1ra | 2.18 | 1.85 | 1.14 | 0.47 | 1.12 | 0.09 | 0.13 | 0.31 | 0.38 | 0.28 | 0.28 | 36 | 22 | 42 | 12.44 |
| 10 | 18 h | 2da | 1.17 | 0.83 | 1.05 | 0.48 | 1.07 | 0.12 | 0.14 | 0.38 | 0.43 | 0.28 | 0.30 | 38 | 22 | 40 | 10.80 |
| | | Médias: | 1.53 | 1.21 | 1.07 | 0.48 | 1.14 | 0.09 | 0.12 | 0.34 | 0.42 | 0.27 | 0.28 | 36.33 | 21.67 | 42.00 | 13.52 |
| | | Desvio padrão: | 0.56 | 0.56 | 0.06 | 0.01 | 0.08 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.01 | 0.03 | 1.53 | 0.58 | 2.00 | 3.39 |
| 8 | 36 h | 1.43 | 1.05 | 1.14 | 0.48 | 0.48 | 1.28 | 0.13 | 0.10 | 0.33 | 0.39 | 0.27 | 0.26 | 35 | 21 | 43 | 14.69 |
| 21 | 36 h | 1ra | 1.97 | 1.46 | 1.24 | 0.51 | 0.98 | 0.19 | 0.10 | 0.33 | 0.40 | 0.31 | 0.27 | 38 | 25 | 37 | 11.09 |
| 25 | 36 h | 2da | 2.11 | 1.61 | 1.27 | 0.49 | 1.17 | 0.12 | 0.10 | 0.37 | 0.39 | 0.33 | 0.29 | 34 | 24 | 42 | 12.24 |
| | | Médias: | 1.84 | 1.37 | 1.22 | 0.49 | 1.14 | 0.15 | 0.10 | 0.34 | 0.39 | 0.30 | 0.27 | 35.67 | 23.33 | 40.67 | 12.87 |
| | | Desvio padrão: | 0.36 | 0.29 | 0.07 | 0.02 | 0.15 | 0.04 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 2.08 | 2.08 | 3.21 | 1.60 |
| 9 | 72 h | 1.19 | 0.91 | 1.16 | 0.52 | 0.52 | 1.10 | 0.23 | 0.14 | 0.28 | 0.39 | 0.38 | 0.35 | 45 | 15 | 40 | 16.40 |
| 22 | 72 h | 1ra | 1.60 | 1.16 | 1.19 | 0.44 | 1.16 | 0.05 | 0.14 | 0.34 | 0.41 | 0.23 | 0.25 | 32 | 22 | 46 | 8.40 |
| 24 | 72 h | 2da | 1.51 | 1.09 | 1.15 | 0.54 | 1.04 | 0.20 | 0.17 | 0.33 | 0.41 | 0.53 | 0.50 | 50 | 19 | 31 | 15.27 |
| | | Médias: | 1.43 | 1.06 | 1.17 | 0.50 | 1.10 | 0.16 | 0.15 | 0.32 | 0.40 | 0.38 | 0.34 | 42.33 | 18.67 | 39.00 | 13.36 |
| | | Desvio padrão: | 0.22 | 0.14 | 0.02 | 0.05 | 0.06 | 0.10 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.15 | 0.09 | 9.29 | 3.51 | 7.55 | 4.33 |

TT/TP = Terpanos/Tricídicos/Pentáclicos
MIH = Moretano/Hopano

Anexo 12

Valores das razões de biomarcadores obtidos para os óleos expulsores durante os experimentos de hidropirólise na amostra de folheto betuminoso da Formação Irati.

| Nº exp. | tempo (h) a 355°C | Réplica | P _{1/n} -C17 | Ph/n-C18 | IPC | Hop C32 22S/2(S+R) | C30 Hop/C29Hop | T1/T _P | Ts/(Ts+Tm) | C29 MH | C30 MH | Est C29 20S/20(S+R) | Est C29 u _{pp} (αβ+uvwx) | Est C27 (%) | Est C28 (%) | Est C29 (%) | Hop/Est | |
|---------|----------------------|----------------|-----------------------|-------------|-------------|-----------------------|----------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|------------------------|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|--------------|------|
| 4 | 0 h | | 3,74 | 7,08 | 1,86 | 0,48 | 1,53 | 0,13 | 0,25 | 0,37 | 0,25 | 0,21 | 0,23 | 33 | 21 | 46 | 5,43 | |
| | | 1ra | 3,24 | 4,11 | 1,40 | 0,46 | 1,26 | 0,11 | 0,25 | 0,39 | 0,29 | 0,21 | 0,23 | 33 | 20 | 47 | 6,27 | |
| | | 2da | 1,96 | 2,75 | 1,70 | 0,41 | 0,96 | 0,11 | 0,25 | 0,31 | 0,35 | 0,22 | 0,24 | 32 | 20 | 48 | 8,77 | |
| | | Médias: | 2,98 | 4,65 | 1,59 | 0,45 | 1,25 | 0,12 | 0,25 | 0,36 | 0,30 | 0,21 | 0,23 | 32,67 | 20,33 | 47,00 | 6,82 | |
| | | Desvio padrão: | 0,92 | 2,21 | 0,16 | 0,04 | 0,29 | 0,01 | 0,00 | 0,04 | 0,05 | 0,01 | 0,01 | 0,58 | 0,58 | 1,00 | 1,74 | |
| 5 | 2 h 15 min | | 4,24 | 5,02 | 1,43 | 0,44 | 1,32 | 0,13 | 0,20 | 0,40 | 0,31 | 0,20 | 0,23 | 34 | 20 | 46 | 6,73 | |
| | | 1ra | 3,30 | 3,30 | 1,75 | 0,59 | 0,40 | 0,30 | 0,08 | 0,19 | 0,34 | 0,35 | 0,21 | 0,24 | 32 | 21 | 47 | 6,90 |
| | | 2da | 3,39 | 3,06 | 1,25 | 0,39 | 1,08 | 0,09 | 0,17 | 0,36 | 0,17 | 0,63 | 0,21 | 0,24 | 30 | 21 | 49 | 7,63 |
| | | Médias: | 3,64 | 3,28 | 1,09 | 0,41 | 1,18 | 0,09 | 0,19 | 0,37 | 0,35 | 0,21 | 0,24 | 32,00 | 20,67 | 47,33 | 7,09 | |
| | | Desvio padrão: | 0,52 | 1,65 | 0,44 | 0,03 | 0,12 | 0,04 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,01 | 0,01 | 2,00 | 0,58 | 1,53 | 0,48 | |
| 3 | 4 h 30 min | | 3,74 | 3,47 | 1,36 | 0,43 | 1,17 | 0,11 | 0,14 | 0,33 | 0,36 | 0,20 | 0,23 | 34 | 20 | 46 | 8,89 | |
| | | 1ra | 3,25 | 3,18 | 1,29 | 0,40 | 1,27 | 0,04 | 0,12 | 0,33 | 0,38 | 0,21 | 0,24 | 30 | 21 | 49 | 7,70 | |
| | | 2da | 3,10 | 2,84 | 1,32 | 0,42 | 1,16 | 0,10 | 0,14 | 0,33 | 0,38 | 0,22 | 0,26 | 34 | 21 | 45 | 8,88 | |
| | | Médias: | 3,36 | 3,16 | 1,32 | 0,42 | 1,20 | 0,08 | 0,13 | 0,33 | 0,37 | 0,21 | 0,24 | 32,67 | 20,67 | 46,67 | 8,49 | |
| | | Desvio padrão: | 0,33 | 0,32 | 0,04 | 0,02 | 0,06 | 0,04 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 2,31 | 0,58 | 2,08 | 0,68 | |
| 6 | 6 h 30 min | | 3,48 | 3,25 | 1,38 | 0,41 | 1,16 | 0,09 | 0,16 | 0,34 | 0,36 | 0,21 | 0,23 | 32 | 21 | 47 | 9,30 | |
| | | 1ra | 3,12 | 2,67 | 1,42 | 0,42 | 1,18 | 0,11 | 0,14 | 0,35 | 0,38 | 0,22 | 0,24 | 32 | 21 | 47 | 9,38 | |
| | | 2da | 3,15 | 2,88 | 1,45 | 0,43 | 1,20 | 0,05 | 0,11 | 0,33 | 0,40 | 0,24 | 0,25 | 32 | 22 | 46 | 9,31 | |
| | | Médias: | 3,25 | 2,93 | 1,42 | 0,42 | 1,20 | 0,08 | 0,14 | 0,34 | 0,38 | 0,22 | 0,24 | 32,00 | 21,33 | 46,67 | 9,31 | |
| | | Desvio padrão: | 0,20 | 0,29 | 0,04 | 0,01 | 0,05 | 0,03 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,00 | 0,58 | 0,58 | 0,58 | 0,07 | |
| 7 | 9 h | | 3,34 | 2,72 | 1,38 | 0,43 | 1,16 | 0,13 | 0,15 | 0,33 | 0,36 | 0,25 | 0,25 | 35 | 22 | 43 | 9,31 | |
| | | 1ra | 2,74 | 2,41 | 1,25 | 0,43 | 1,15 | 0,11 | 0,15 | 0,33 | 0,40 | 0,21 | 0,24 | 35 | 20 | 45 | 10,52 | |
| | | 2da | 2,72 | 2,73 | 1,29 | 0,41 | 1,19 | 0,13 | 0,17 | 0,37 | 0,35 | 0,21 | 0,23 | 33 | 21 | 46 | 7,62 | |
| | | Médias: | 2,93 | 2,62 | 1,31 | 0,42 | 1,17 | 0,12 | 0,16 | 0,34 | 0,37 | 0,22 | 0,24 | 34,33 | 21,00 | 44,67 | 9,15 | |
| | | Desvio padrão: | 0,35 | 0,18 | 0,07 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 1,15 | 1,00 | 1,53 | 1,46 | |
| 1 | 18 h | | 1,24 | 0,93 | 1,19 | 0,48 | 1,19 | 0,09 | 0,08 | 0,35 | 0,47 | 0,27 | 0,27 | 36 | 22 | 42 | 13,29 | |
| | | 1ra | 2,44 | 1,86 | 1,25 | 0,47 | 1,13 | 0,13 | 0,13 | 0,38 | 0,40 | 0,29 | 0,27 | 37 | 23 | 41 | 11,99 | |
| | | 2da | 1,28 | 0,86 | 1,11 | 0,47 | 1,15 | 0,11 | 0,15 | 0,42 | 0,42 | 0,30 | 0,28 | 37 | 23 | 41 | 9,45 | |
| | | Médias: | 1,65 | 1,22 | 1,18 | 0,47 | 1,16 | 0,11 | 0,12 | 0,36 | 0,42 | 0,29 | 0,27 | 36,67 | 22,67 | 41,33 | 11,58 | |
| | | Desvio padrão: | 0,69 | 0,56 | 0,07 | 0,01 | 0,03 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,02 | 0,01 | 0,58 | 0,58 | 0,58 | 1,95 | | |
| 8 | 36 h | | 2,19 | 1,04 | 1,18 | 0,47 | 1,16 | 0,11 | 0,14 | 0,34 | 0,40 | 0,28 | 0,29 | 33 | 22 | 45 | 10,04 | |
| | | 1ra | 1,96 | 1,51 | 1,23 | 0,48 | 1,08 | 0,23 | 0,12 | 0,38 | 0,40 | 0,28 | 0,27 | 38 | 20 | 41 | 14,79 | |
| | | 2da | 2,02 | 1,51 | 1,23 | 0,49 | 1,08 | 0,14 | 0,11 | 0,33 | 0,38 | 0,32 | 0,29 | 37 | 23 | 40 | 11,81 | |
| | | Médias: | 2,06 | 1,35 | 1,21 | 0,48 | 1,11 | 0,16 | 0,12 | 0,35 | 0,39 | 0,29 | 0,28 | 36,00 | 21,67 | 42,00 | 12,21 | |
| | | Desvio padrão: | 0,12 | 0,27 | 0,03 | 0,01 | 0,05 | 0,06 | 0,02 | 0,03 | 0,01 | 0,02 | 2,65 | 1,53 | 2,65 | 2,40 | | |
| 9 | 72 h | | 1,19 | 0,92 | 1,16 | 0,54 | 1,11 | 0,30 | 0,13 | 0,30 | 0,36 | 0,55 | 0,38 | 57 | 18 | 26 | 14,46 | |
| | | 1ra | 1,51 | 1,15 | 1,18 | 0,44 | 1,14 | 0,17 | 0,14 | 0,35 | 0,41 | 0,27 | 0,27 | 32 | 22 | 47 | 9,50 | |
| | | 2da | 1,47 | 1,08 | 1,19 | 0,54 | 1,06 | 0,26 | 0,14 | 0,31 | 0,39 | 0,51 | 0,43 | 51 | 19 | 30 | 15,31 | |
| | | Médias: | 1,39 | 1,05 | 1,18 | 0,51 | 1,10 | 0,24 | 0,14 | 0,32 | 0,39 | 0,43 | 0,36 | 46,67 | 19,67 | 34,33 | 13,09 | |
| | | Desvio padrão: | 0,17 | 0,12 | 0,02 | 0,06 | 0,07 | 0,01 | 0,03 | 0,03 | 0,18 | 0,08 | 13,05 | 2,08 | 11,15 | 3,14 | | |

T1/T_P = Terpanos Tricíclicos/Pentacíclicos
MH = Moretano/Hopano

Anexo 13

Valores das razões de biomarcadores obtidos para os betumes extraídos da amostra de folhelho betuminoso original e hidropirolisadas da Bacia de Puertollano.

| tempo (h) a 355°C | Pr/Ph | Pr/n-C17 | Ph/n-C18 | IPC | Hop C32 22S/22(S+R) | C30 Hop/C29Hop | TT/TP | Ts/(Ts+Tm) | C29 MIH | C30 MIH | Est C29 20S/20(S+R) | Est C29 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ | Est C27 (%) | Est C28 (%) | Est C29 (%) | Hop/Est |
|----------------------|-------|----------|----------|------|------------------------|----------------|-------|------------|---------|---------|------------------------|---|----------------|----------------|----------------|---------|
| Amostra original | 3,22 | 1,24 | 0,41 | 1,15 | 0,37 | 1,73 | 0,07 | 0,24 | 0,57 | 0,36 | 0,38 | 0,27 | 29 | 23 | 48 | 12,63 |
| 0 h | 3,17 | 1,41 | 0,46 | 1,22 | 0,34 | 0,91 | 0,04 | 0,19 | 0,44 | 0,48 | 0,26 | 0,28 | 27 | 21 | 52 | 15,85 |
| 4 h 30 min | 3,35 | 1,70 | 0,50 | 1,08 | 0,34 | 1,13 | 0,05 | 0,09 | 0,61 | 0,66 | 0,23 | 0,31 | 25 | 25 | 50 | 30,98 |
| 6 h 30 min | 3,48 | 1,27 | 0,35 | 0,99 | 0,35 | 1,20 | 0,03 | 0,07 | 0,61 | 0,70 | 0,23 | 0,32 | 26 | 20 | 54 | 39,78 |
| 9 h | 3,18 | 1,33 | 0,41 | 1,09 | 0,38 | 1,20 | 0,06 | 0,08 | 0,59 | 0,67 | 0,20 | 0,30 | 26 | 19 | 55 | 48,41 |
| 18 h | 2,43 | 0,81 | 0,33 | 1,10 | 0,44 | 1,17 | 0,09 | 0,08 | 0,50 | 0,68 | 0,30 | 0,35 | 31 | 20 | 49 | 41,63 |
| 36 h | 2,47 | 0,66 | 0,27 | 1,11 | 0,47 | 1,24 | 0,11 | 0,08 | 0,51 | 0,67 | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. |
| 72 h | 3,20 | 0,28 | 0,09 | 0,94 | 0,55 | 1,12 | 0,17 | 0,07 | 0,77 | 0,77 | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. |

TT/TP = Terpanos Tricíclicos/Pentacíclicos

MIH = Morelano/Hopano

a.d. = amostra degradada

Anexo 14

Valores das razões de biomarcadores obtidos para os óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise na amostra de folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano.

| tempo (h) a 355°C | Pr/Ph | Pr/n-C17 | Ph/n-C18 | IPC | Hop C32 22S/22(S+R) | C30 Hop/C29Hop | TT/TP | Ts/(Ts+Tm) | C29 MIH | C30 MIH | Est C29 20S/20(S+R) | Est C29 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ | Est C27 (%) | Est C28 (%) | Est C29 (%) | Hop/Est |
|----------------------|-------|----------|----------|------|------------------------|----------------|-------|------------|---------|---------|------------------------|---|----------------|----------------|----------------|---------|
| 0 h | 3,28 | 1,69 | 0,51 | 1,15 | 0,33 | 1,16 | 0,09 | 0,20 | 0,52 | 0,47 | 0,22 | 0,26 | 34 | 23 | 43 | 12,43 |
| 4 h 30 min | 3,77 | 1,84 | 0,53 | 1,03 | 0,34 | 1,11 | 0,06 | 0,11 | 0,59 | 0,62 | 0,22 | 0,30 | 29 | 21 | 50 | 31,84 |
| 6 h 30 min | 3,88 | 1,45 | 0,38 | 1,06 | 0,35 | 1,14 | 0,03 | 0,10 | 0,61 | 0,68 | 0,29 | 0,33 | 32 | 28 | 40 | 36,40 |
| 9 h | 3,92 | 1,44 | 0,43 | 1,11 | 0,36 | 1,15 | 0,06 | 0,08 | 0,56 | 0,66 | 0,32 | 0,39 | 34 | 29 | 55 | 36,30 |
| 18 h | 4,18 | 1,00 | 0,26 | 1,05 | 0,42 | 1,28 | 0,08 | 0,07 | 0,53 | 0,68 | 0,33 | 0,41 | 28 | 26 | 46 | 43,46 |
| 36 h | 3,93 | 0,67 | 0,20 | 1,07 | 0,46 | 1,09 | 0,08 | 0,06 | 0,40 | 0,63 | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. |
| 72 h | 2,27 | 0,46 | 0,21 | 1,21 | 0,41 | 1,13 | 0,15 | 0,07 | 0,53 | 0,64 | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. |

TT/TP = Terpanos Tricíclicos/Pentacíclicos

MIH = Morelano/Hopano

a.d. = amostra degradada

Anexo 15

Valores das razões de biomarcadores obtidos para os betumes extraídos da amostra de carvão original e hidropirólizadas da Bacia de Puertollano.

| tempo (h) a 355°C | Pr/Ph | Pr/n-C17 | Ph/n-C18 | IPC | Hop C32 22S/22(S+R) | C30 Hop/C29Hop | Tt/TP | Ts/(Ts+Tm) | C29 MH | C30 MH | Est C29 20S/20(S+R) | Est C29 $\frac{a/b}{(a/b)^2+1000}$ | Est C27 (%) | Est C28 (%) | Est C29 (%) | Hop/Est |
|----------------------|-------|----------|----------|------|------------------------|----------------|-------|------------|--------|--------|------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| Amostra original | 6,56 | 6,24 | 0,73 | 1,13 | 0,39 | 1,37 | 0,00 | 0,05 | 0,65 | 0,49 | 0,17 | 0,34 | 14 | 26 | 60 | 8,10 |
| 0 h | 5,33 | 2,66 | 0,41 | 1,13 | 0,34 | 0,75 | 0,01 | 0,02 | 0,59 | 0,63 | 0,14 | 0,26 | 10 | 27 | 63 | 11,37 |
| 2 h 15 min | 4,24 | 1,22 | 0,24 | 1,00 | 0,37 | 0,72 | 0,02 | 0,02 | 0,58 | 0,71 | 0,18 | 0,28 | 10 | 28 | 62 | 15,49 |
| 4 h 30 min | 4,33 | 0,85 | 0,19 | 1,02 | 0,42 | 0,85 | 0,02 | 0,03 | 0,59 | 0,73 | 0,25 | 0,28 | 15 | 31 | 54 | 25,37 |
| 6 h 30 min | 4,39 | 1,11 | 0,21 | 1,04 | 0,41 | 0,76 | 0,02 | 0,03 | 0,58 | 0,70 | 0,20 | 0,26 | 12 | 29 | 59 | 15,55 |
| 9 h | 3,24 | 0,85 | 0,22 | 1,05 | 0,42 | 0,86 | 0,02 | 0,05 | 0,58 | 0,70 | 0,20 | 0,27 | 17 | 27 | 56 | 18,06 |
| 18 h | 2,53 | 0,37 | 0,12 | 1,02 | 0,46 | 0,63 | 0,05 | 0,03 | 0,55 | 0,75 | 0,28 | 0,33 | 26 | 30 | 44 | 24,73 |
| 36 h | 2,64 | 0,48 | 0,16 | 1,07 | a.d. | a.d. | a.d. | 0,04 | 0,53 | 0,78 | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. |
| 72 h | 2,43 | 0,33 | 0,12 | 1,01 | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. |

Tt/TP = Terpanos Tricíclicos/Pentacíclicos

MH = Moretano/Hopano

a.d. = amostra degradada

Anexo 16

Valores das razões de biomarcadores obtidos para os óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise na amostra de carvão da Bacia de Puertollano.

| tempo (h) a 355°C | Pr/Ph | Pr/n-C17 | Ph/n-C18 | IPC | Hop C32 22S/22(S+R) | C30 Hop/C29Hop | Tt/TP | Ts/(Ts+Tm) | C29 MH | C30 MH | Est C29 20S/20(S+R) | Est C29 $\frac{a/b}{(a/b)^2+1000}$ | Est C27 (%) | Est C28 (%) | Est C29 (%) | Hop/Est |
|----------------------|-------|----------|----------|------|------------------------|----------------|-------|------------|--------|--------|------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| 0 h | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| 2 h 15 min | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| 4 h 30 min | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| 6 h 30 min | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| 9 h | 4,42 | 0,93 | 0,20 | 0,00 | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. |
| 18 h | 2,63 | 0,43 | 0,13 | 1,01 | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. |
| 36 h | 2,31 | 0,52 | 0,22 | 1,20 | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. |
| 72 h | 1,70 | 0,36 | 0,15 | 1,14 | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. | a.d. |

Tt/TP = Terpanos Tricíclicos/Pentacíclicos

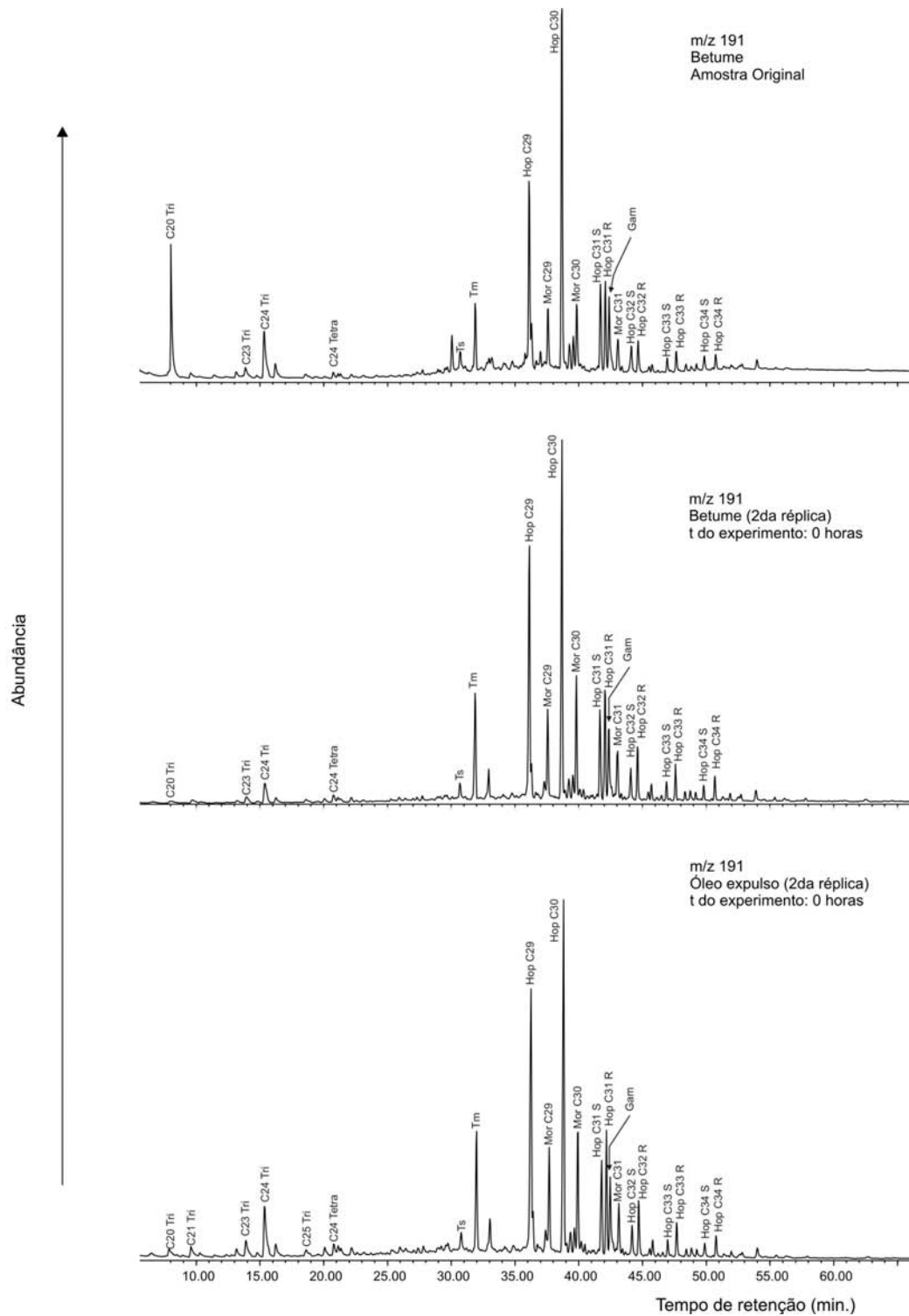
MH = Moretano/Hopano

a.d. = amostra degradada

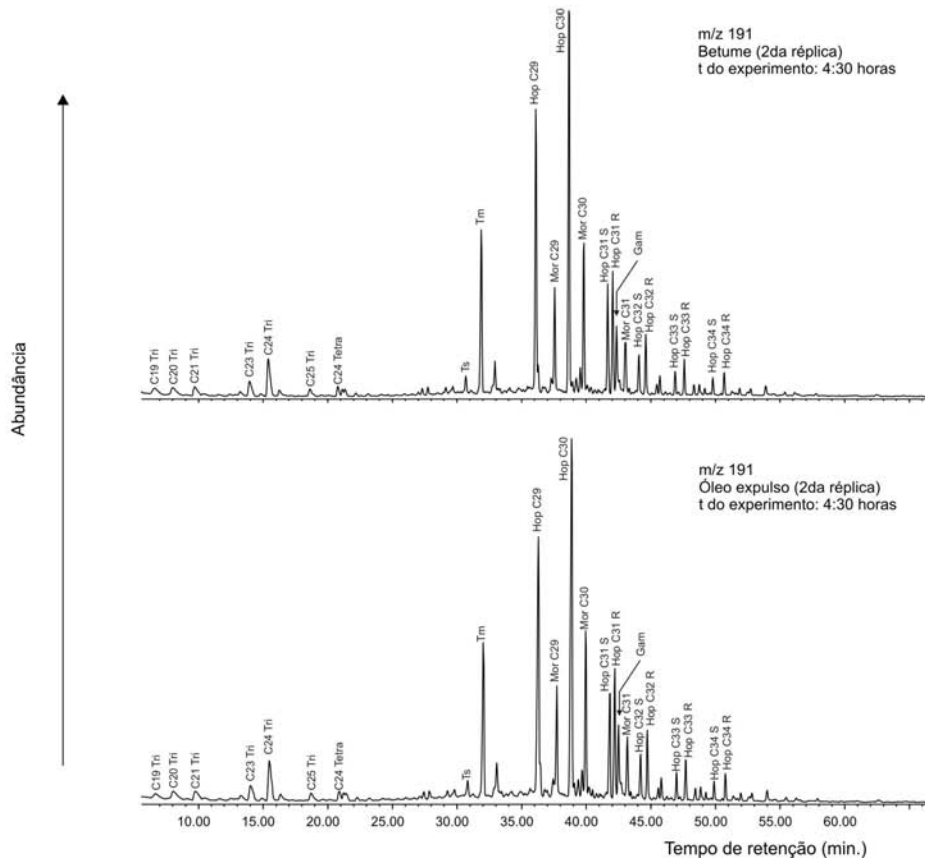
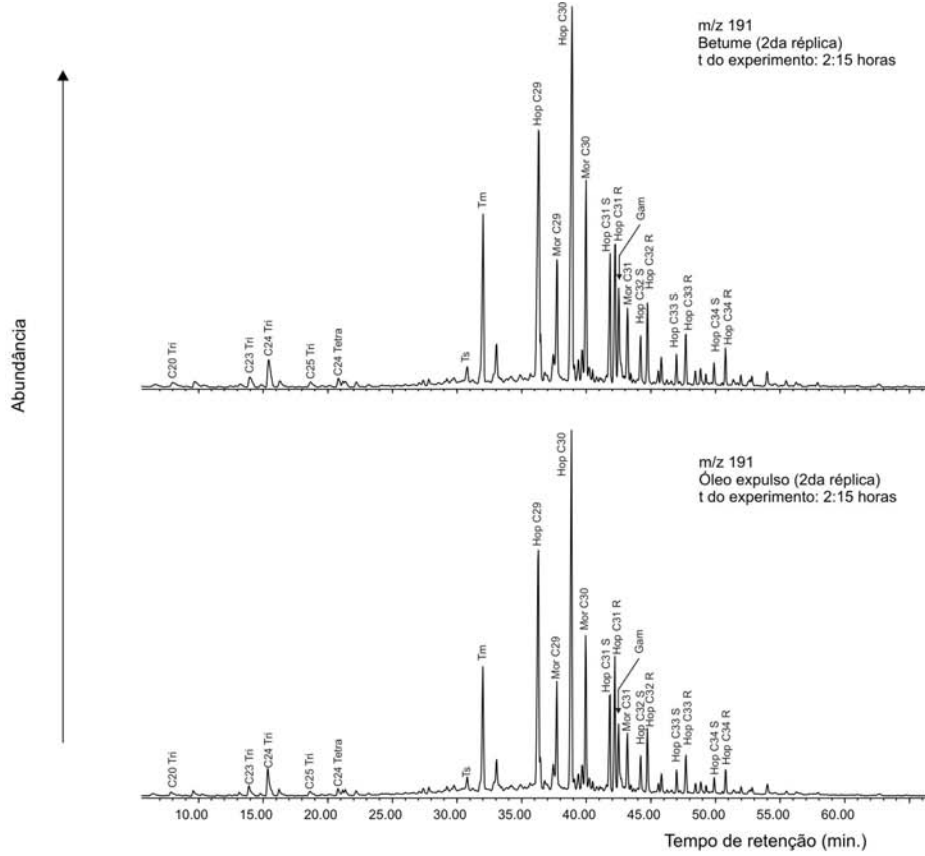
n.o. = não houve óleo expulso

Anexo 17

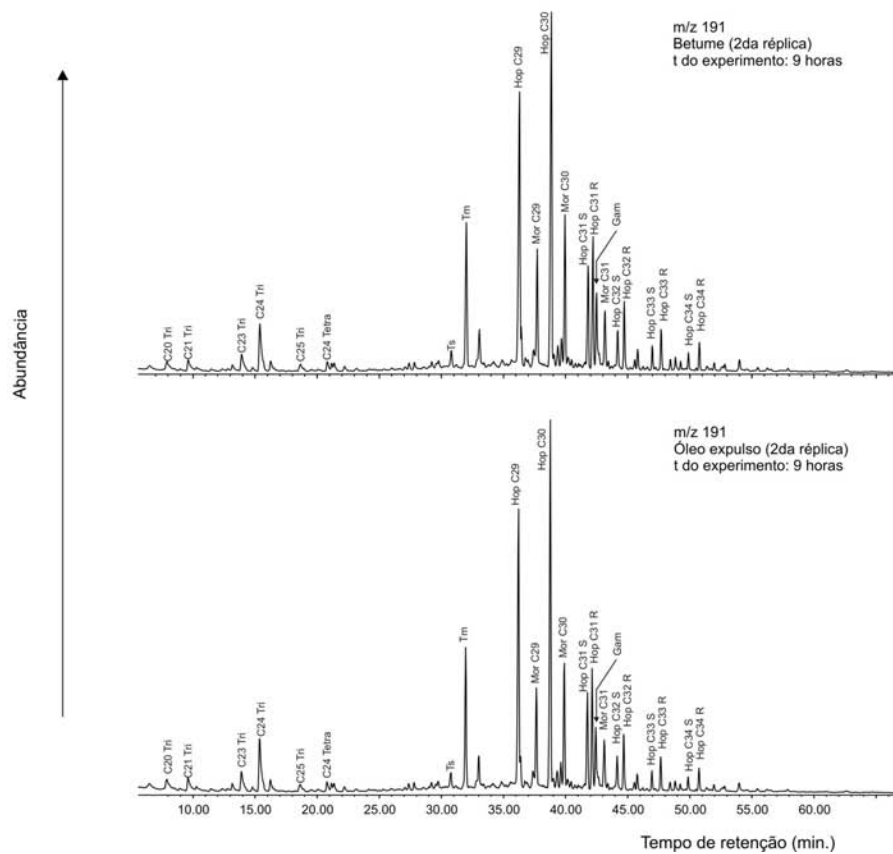
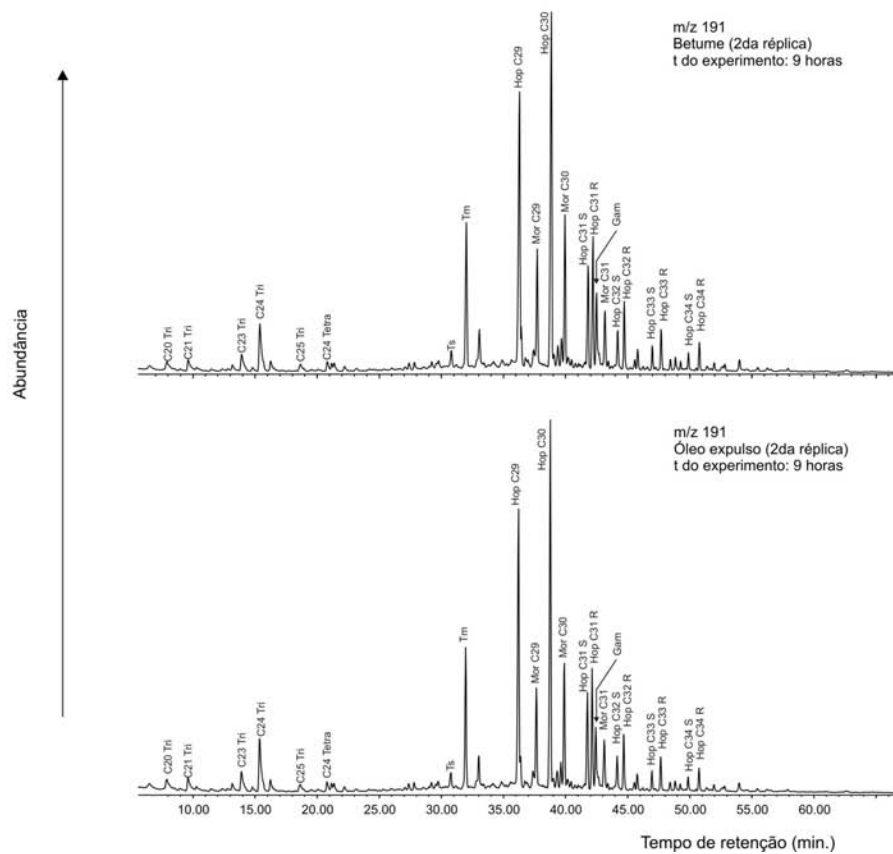
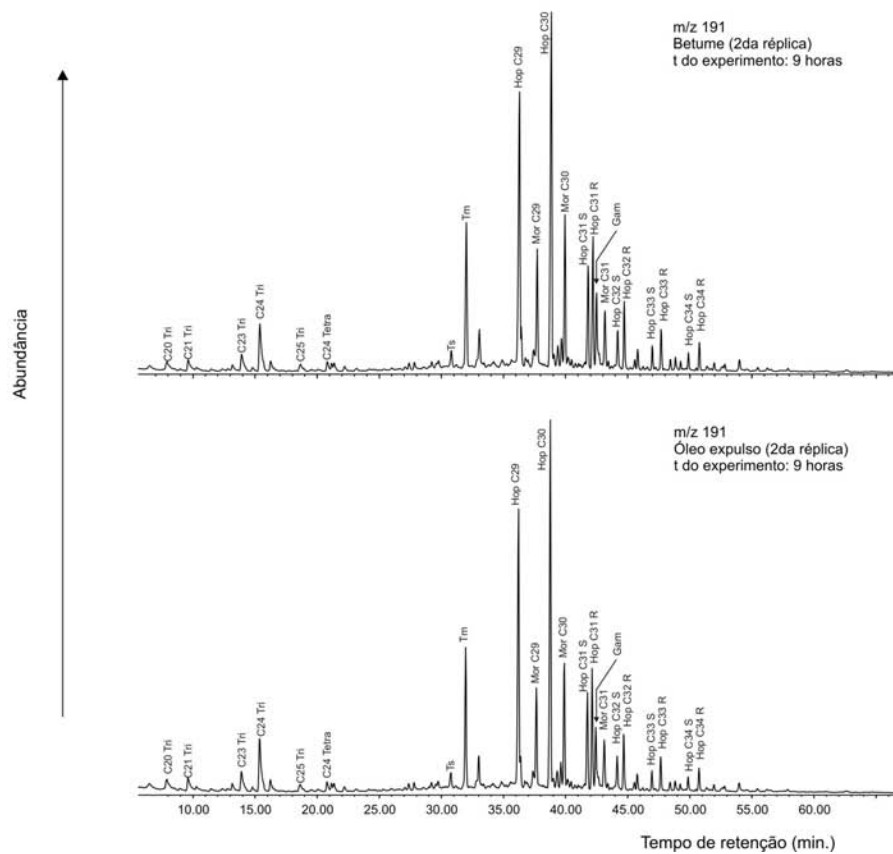
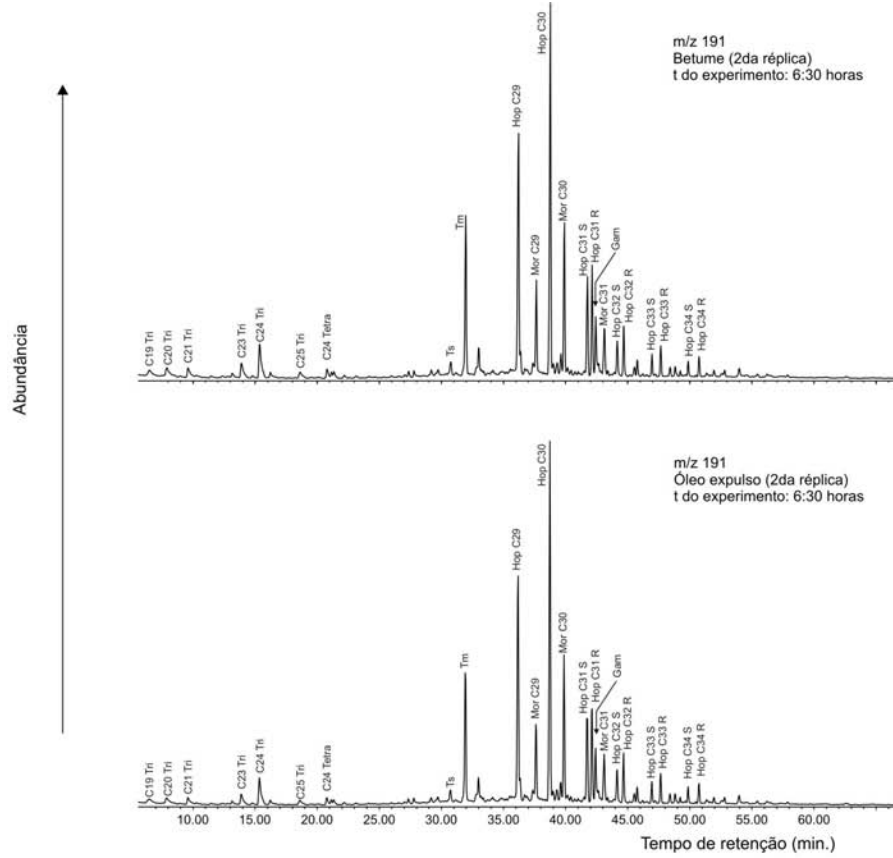
Fragmentogramas m/z 191 dos betumes e dos óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados no folhelho betuminoso da Formação Irati (2da réplica).



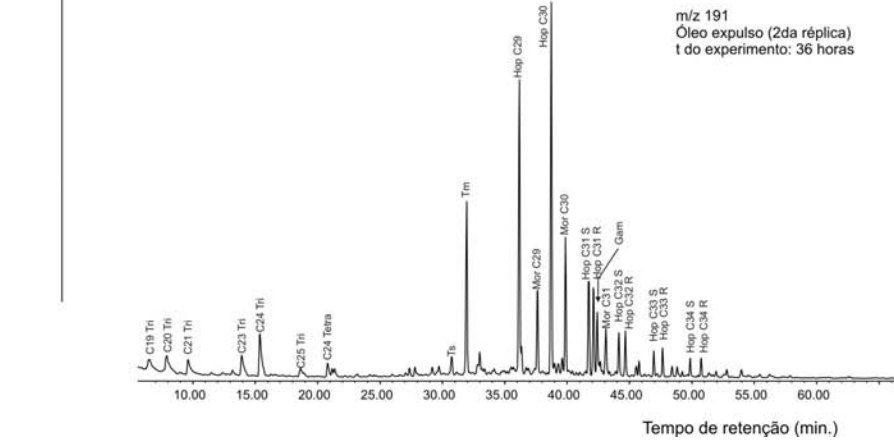
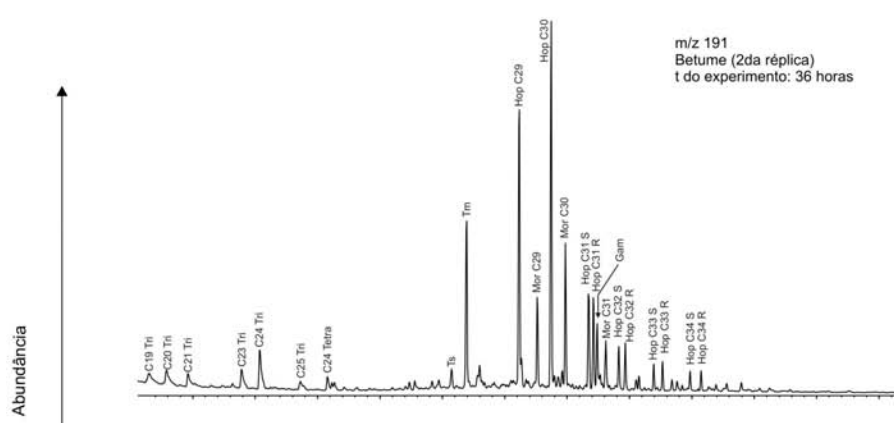
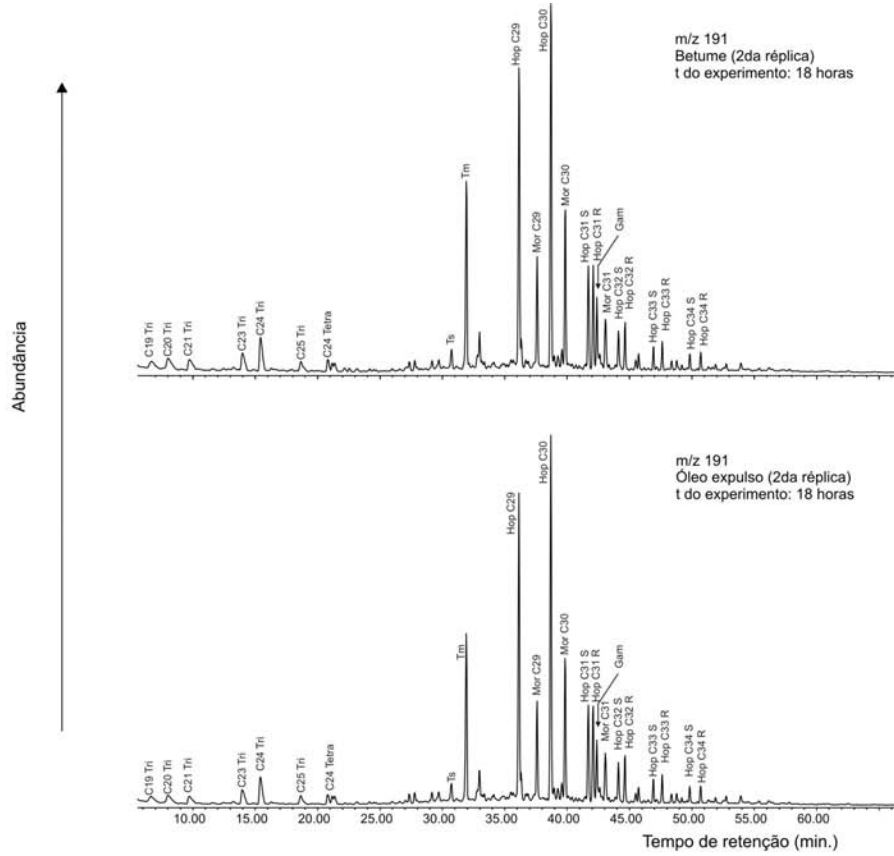
Anexo 17 (cont)



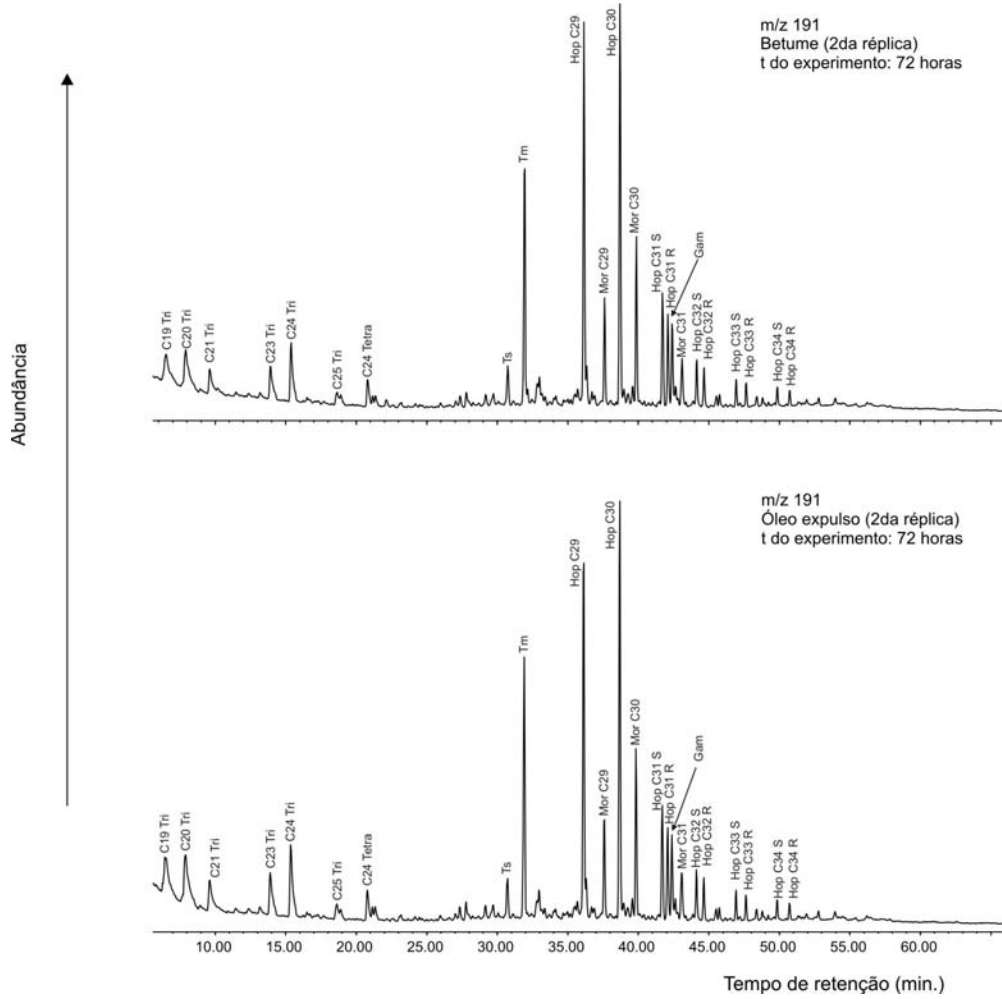
Anexo 17 (cont)



Anexo 17 (cont)

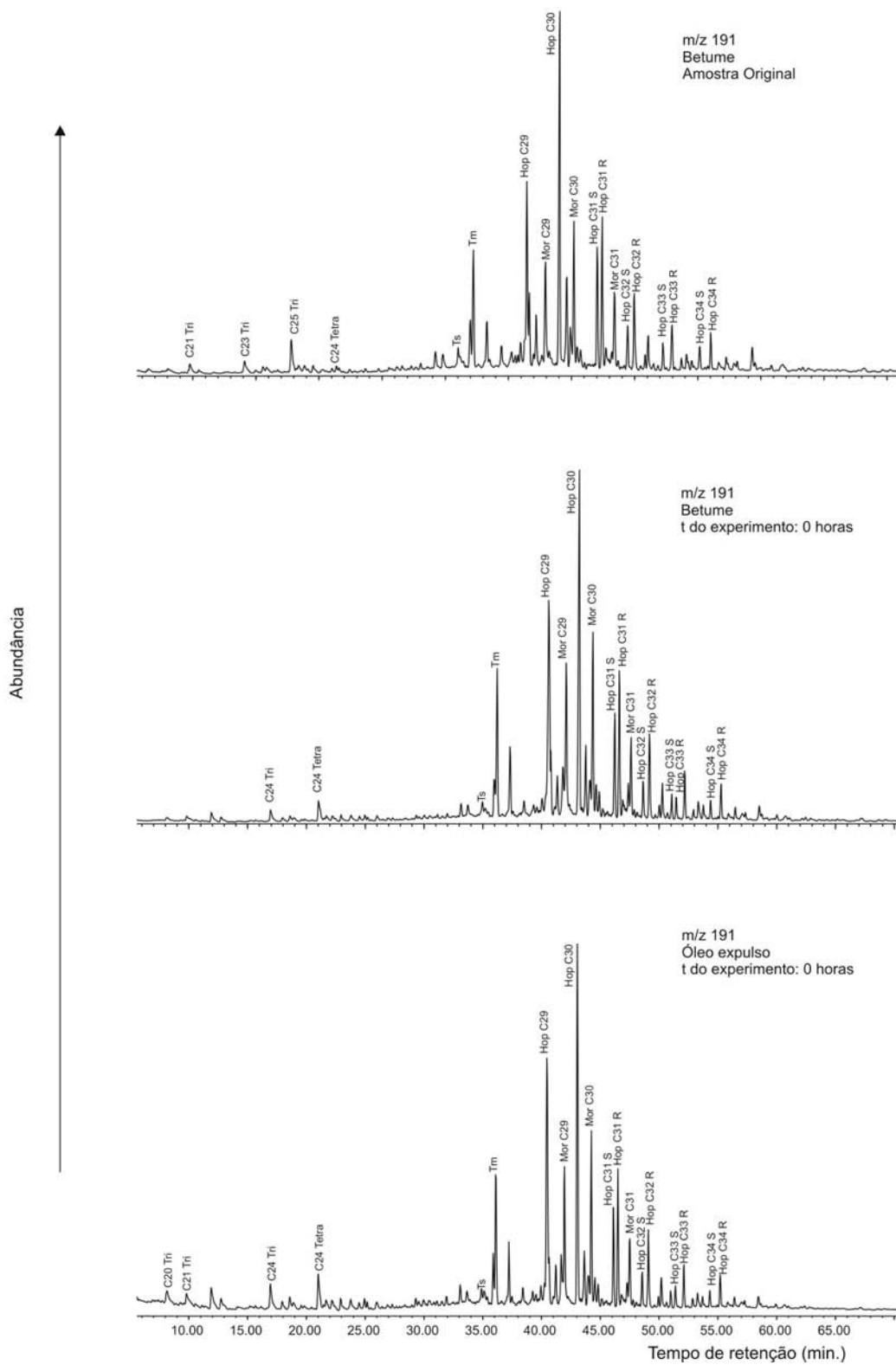


Anexo 17 (cont)

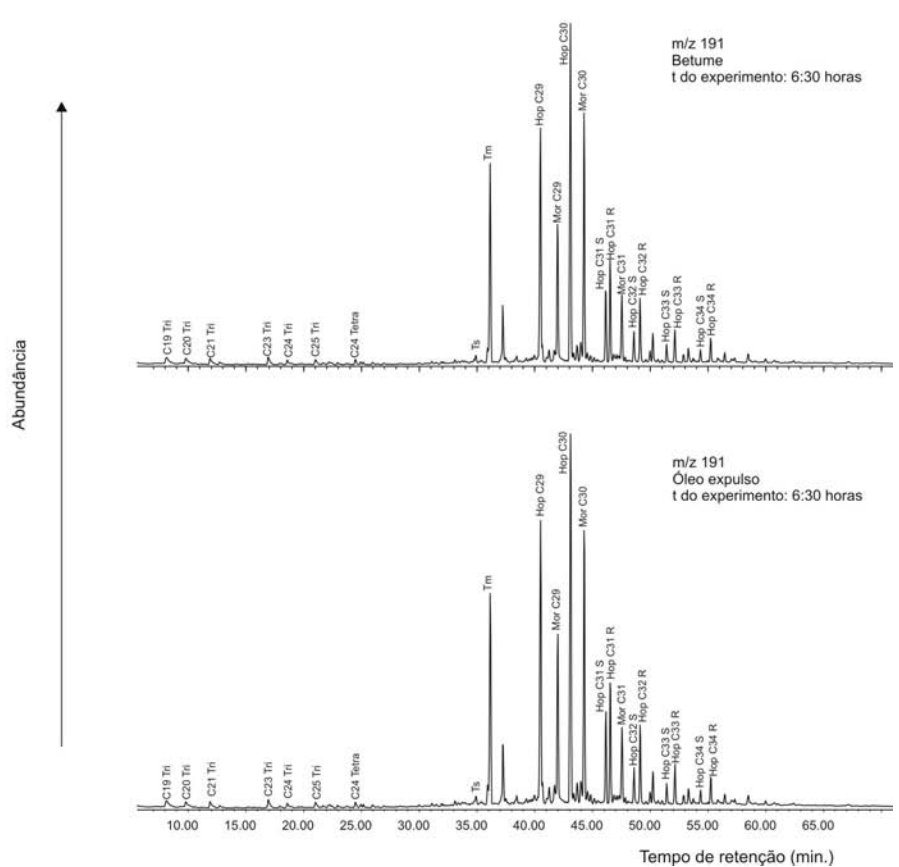
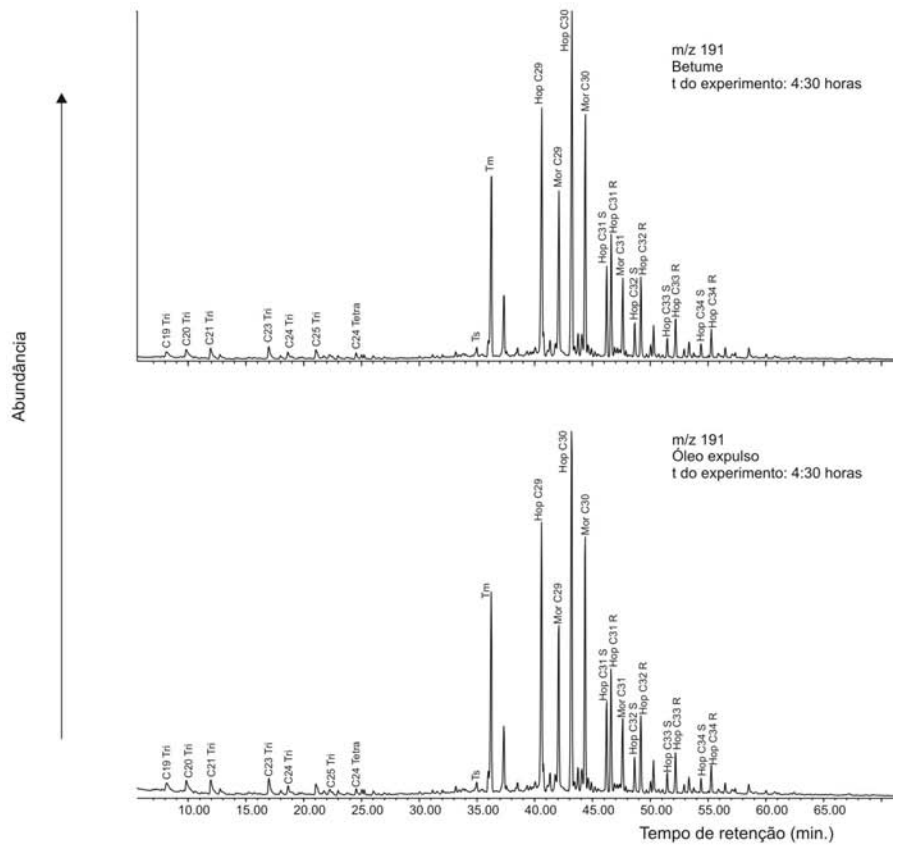


Anexo 18

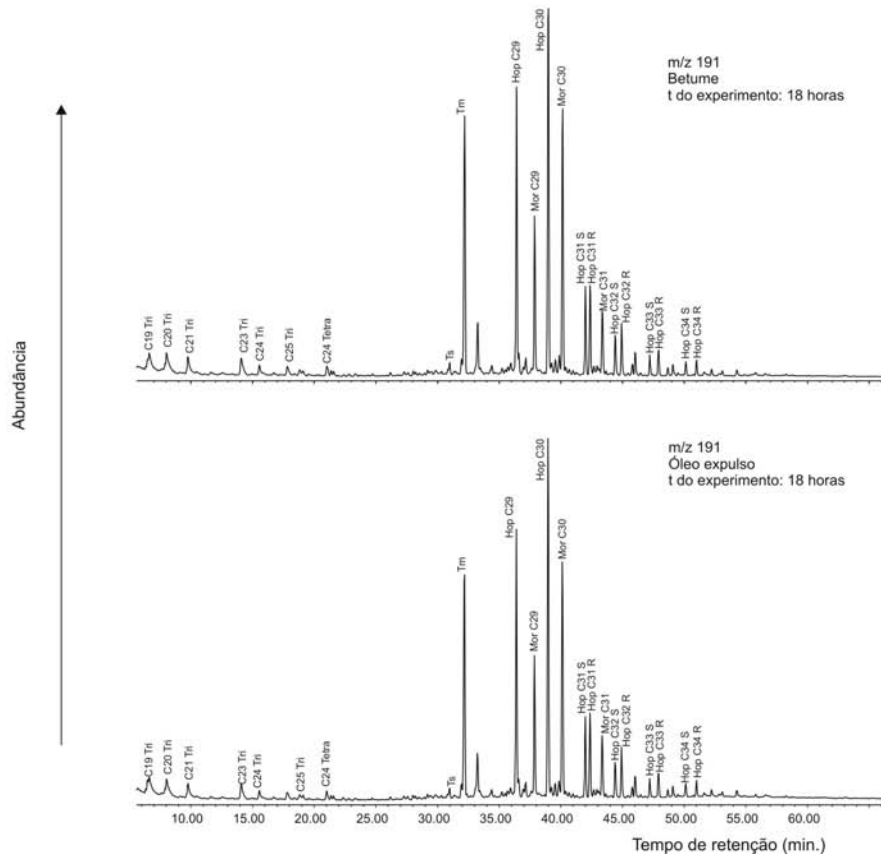
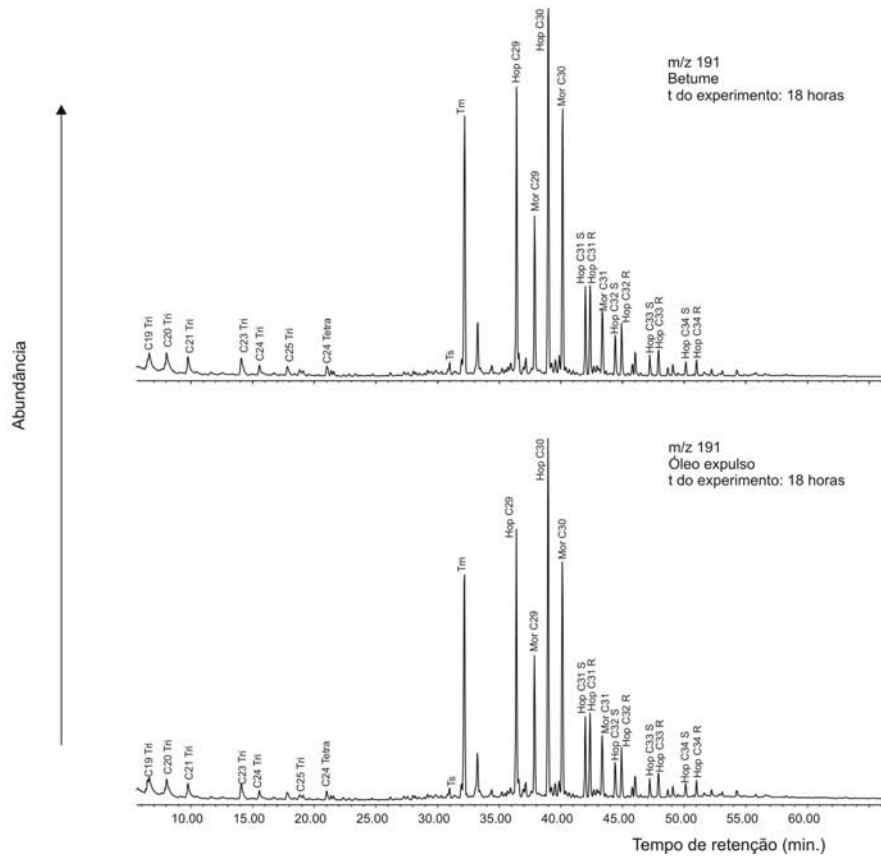
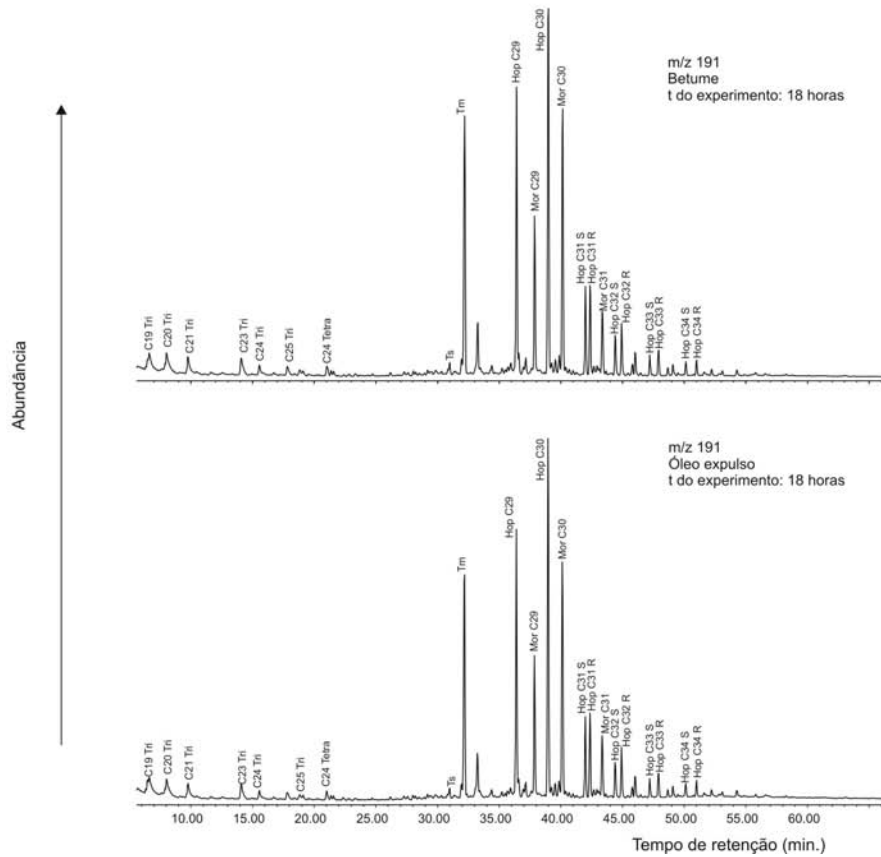
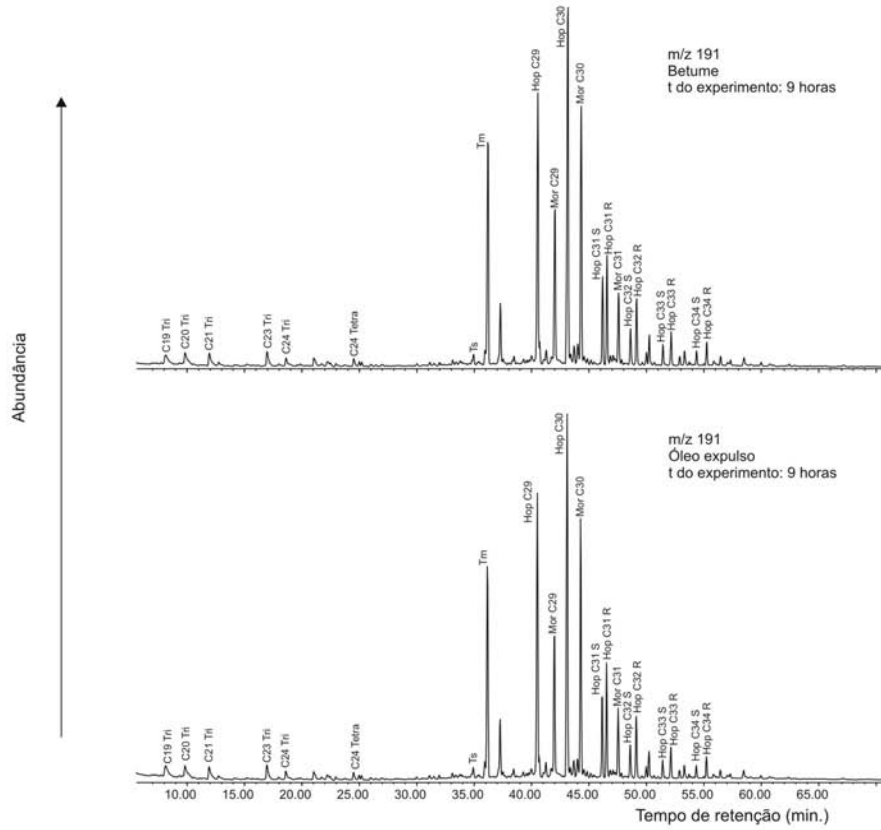
Fragmentogramas m/z 191 dos betumes e dos óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados no folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano.



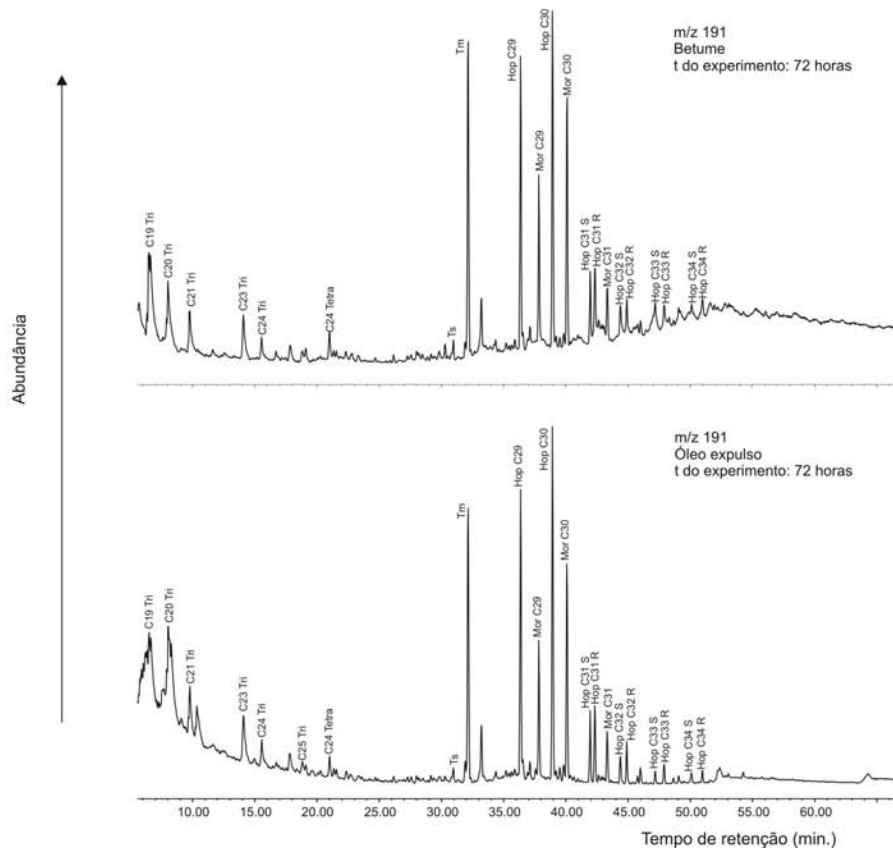
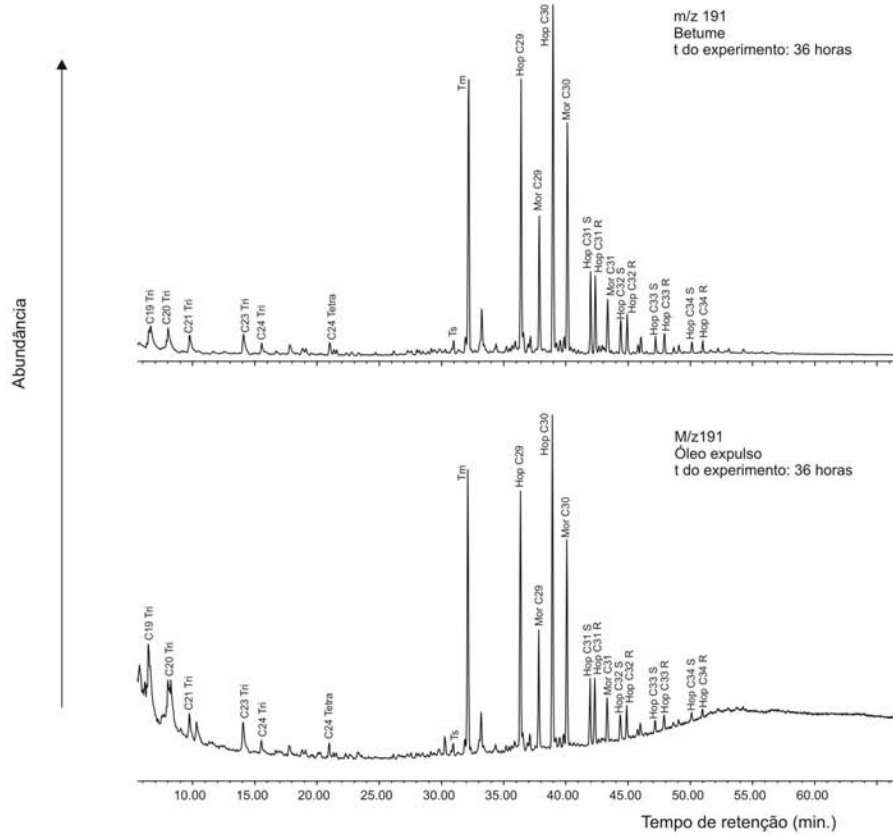
Anexo 18 (cont)



Anexo 18 (cont)

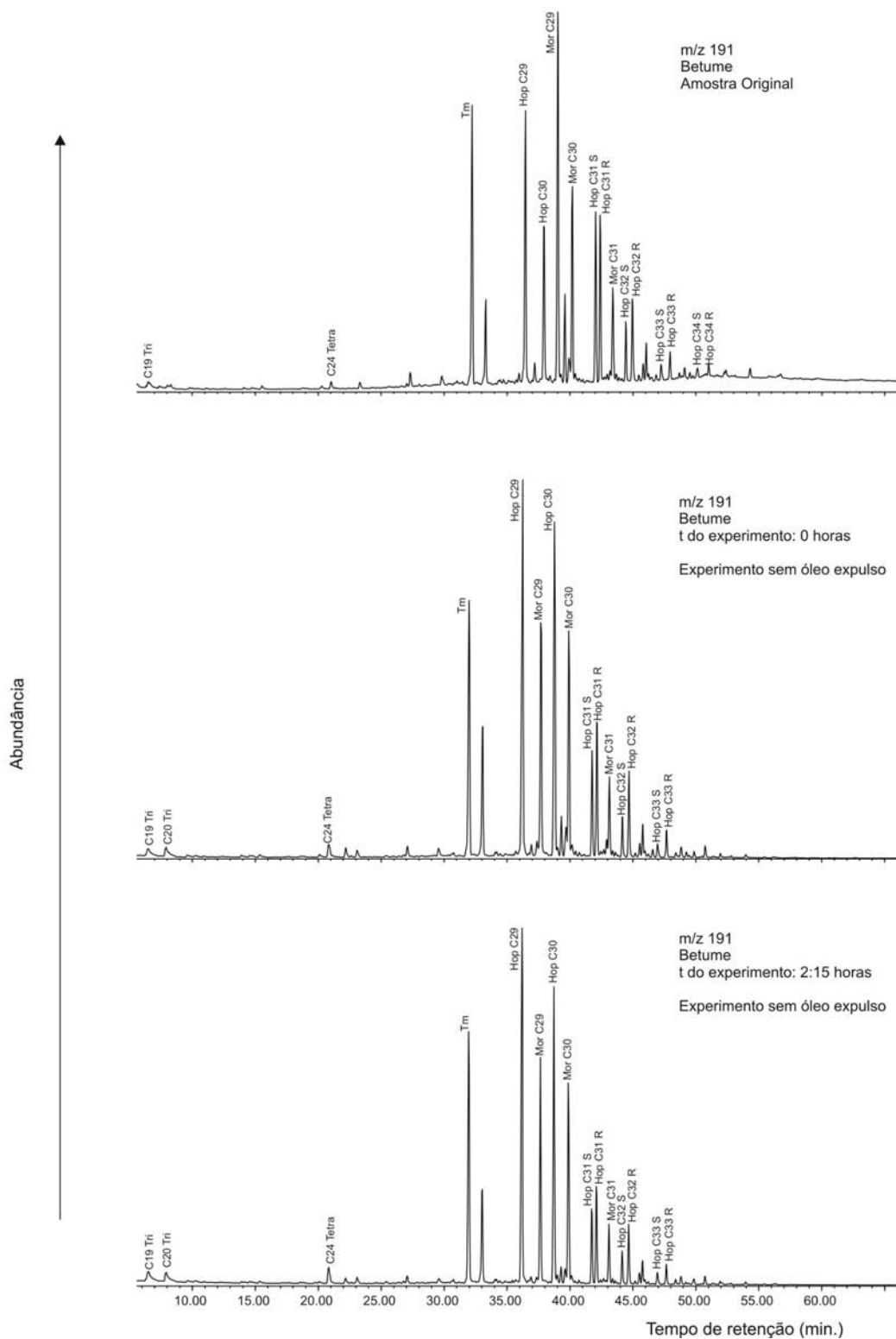


Anexo 18 (cont)

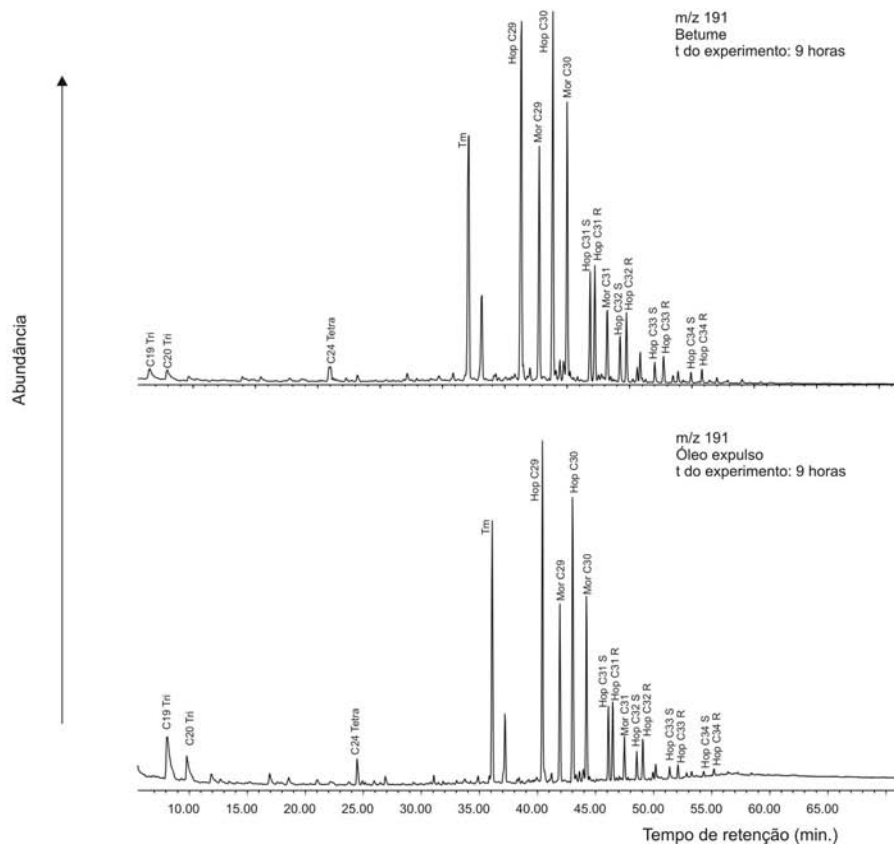
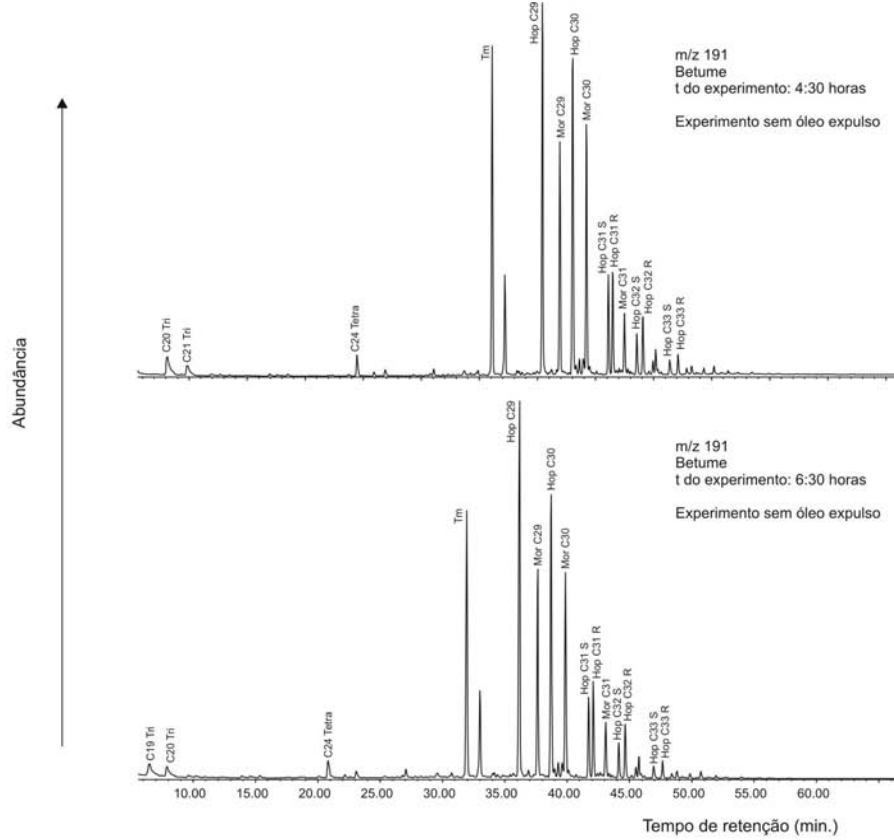


Anexo 19

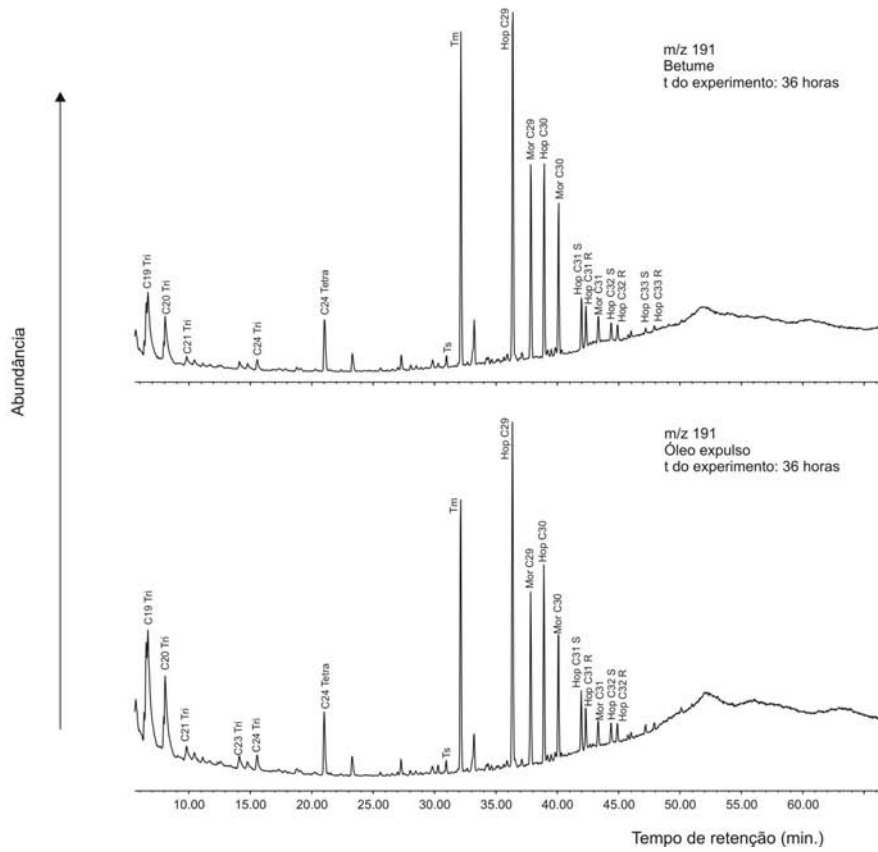
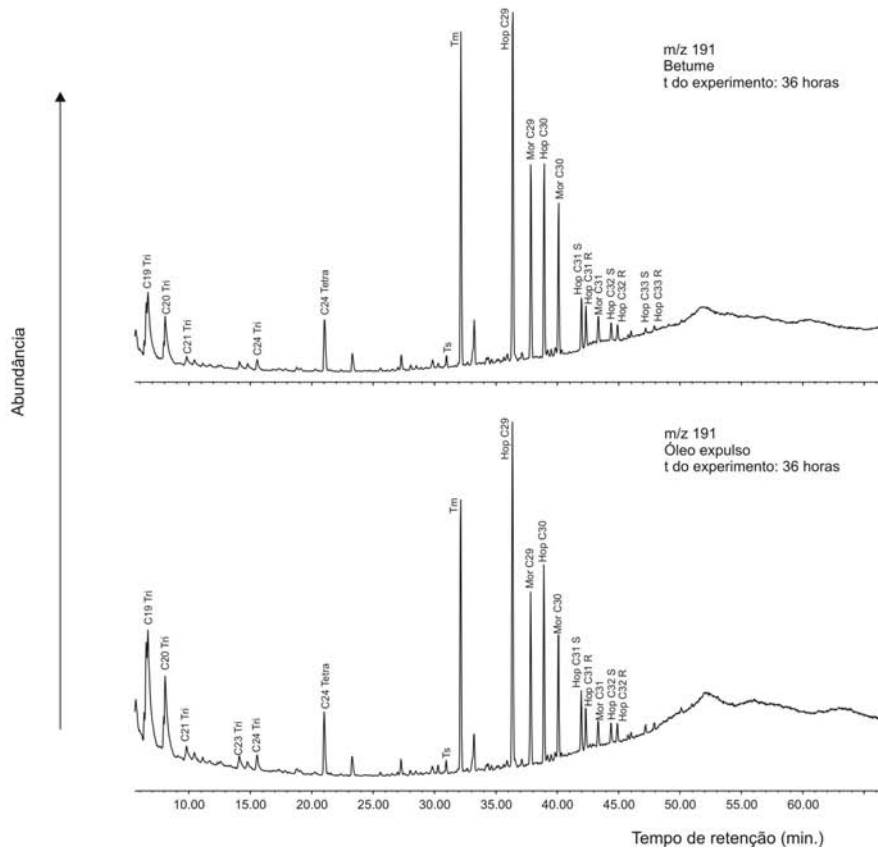
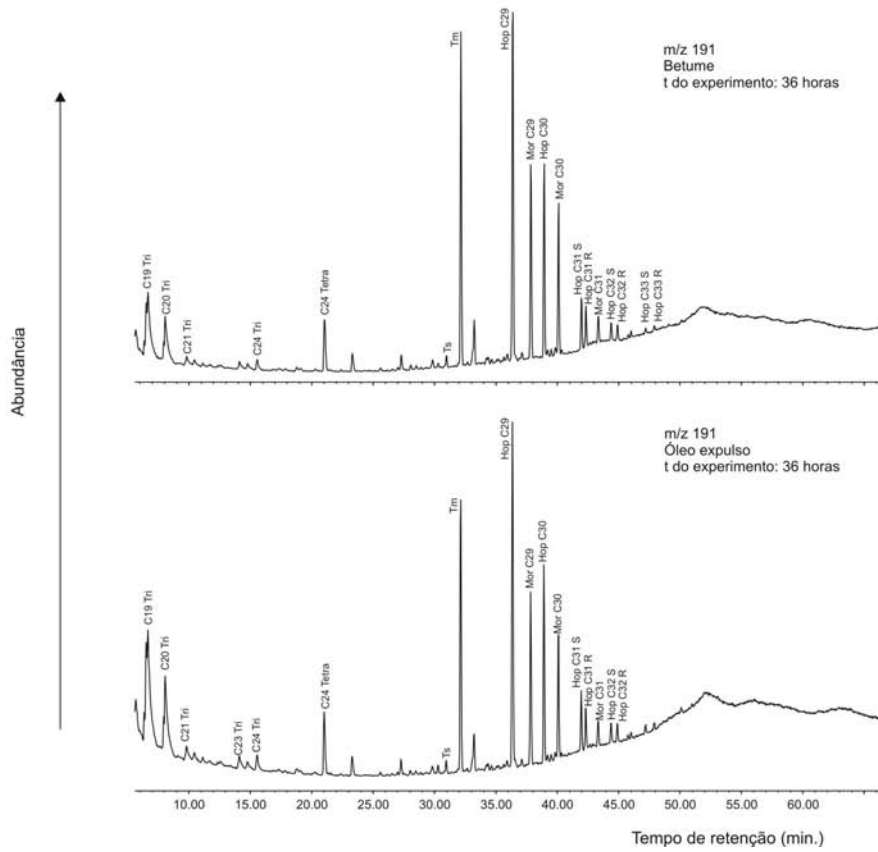
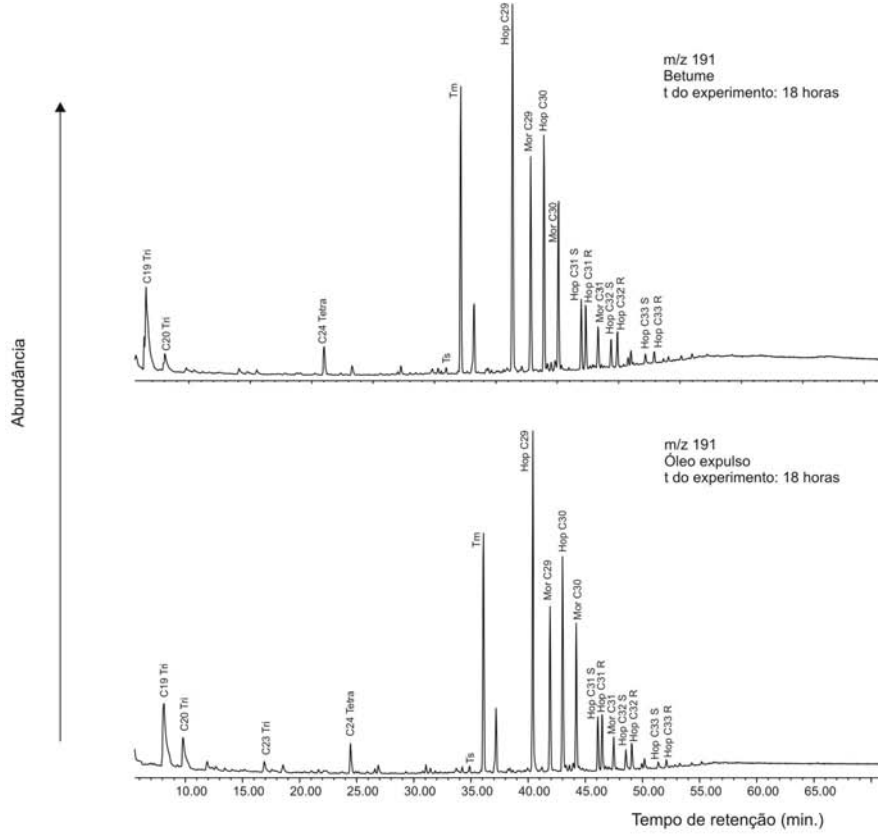
Fragmentogramas m/z 191 dos betumes e dos óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados no carvão da Bacia de Puertollano.



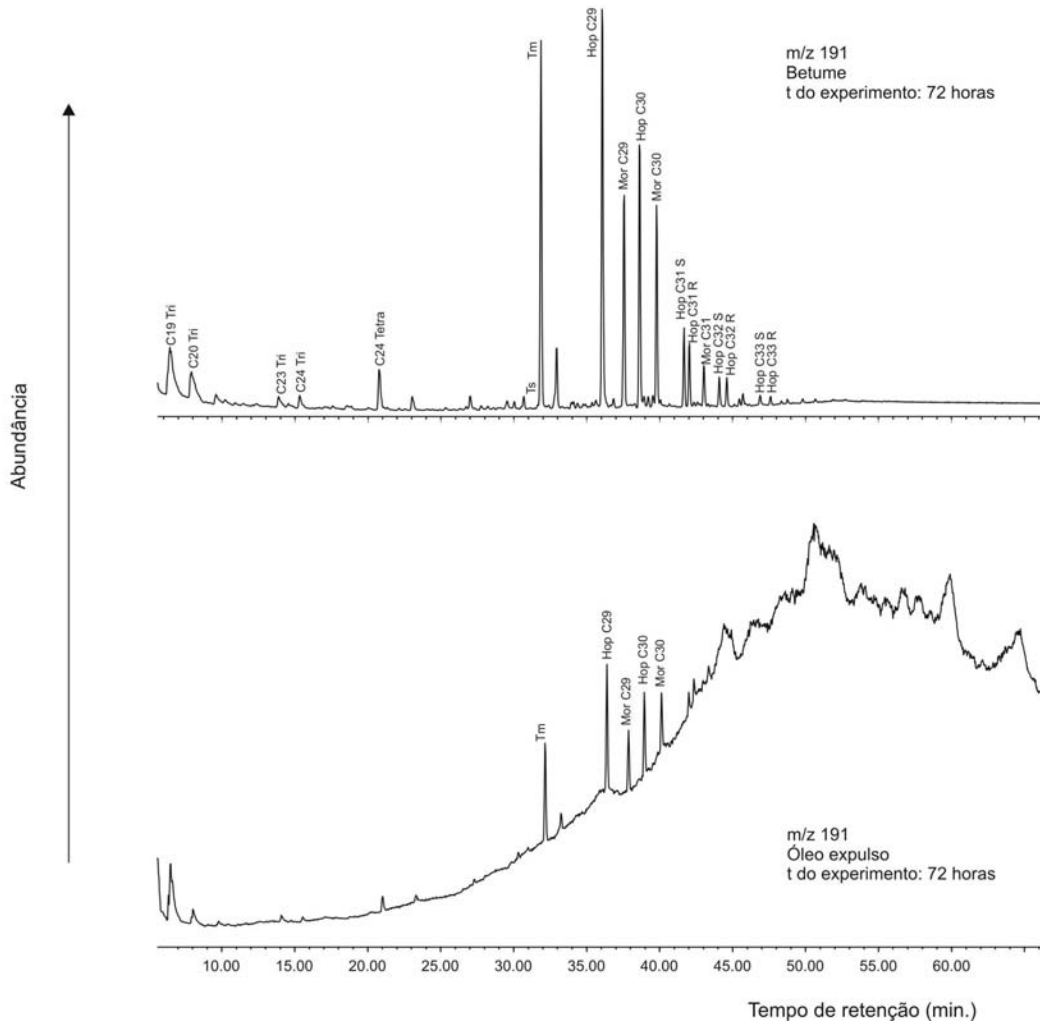
Anexo 19 (cont)



Anexo 19 (cont)

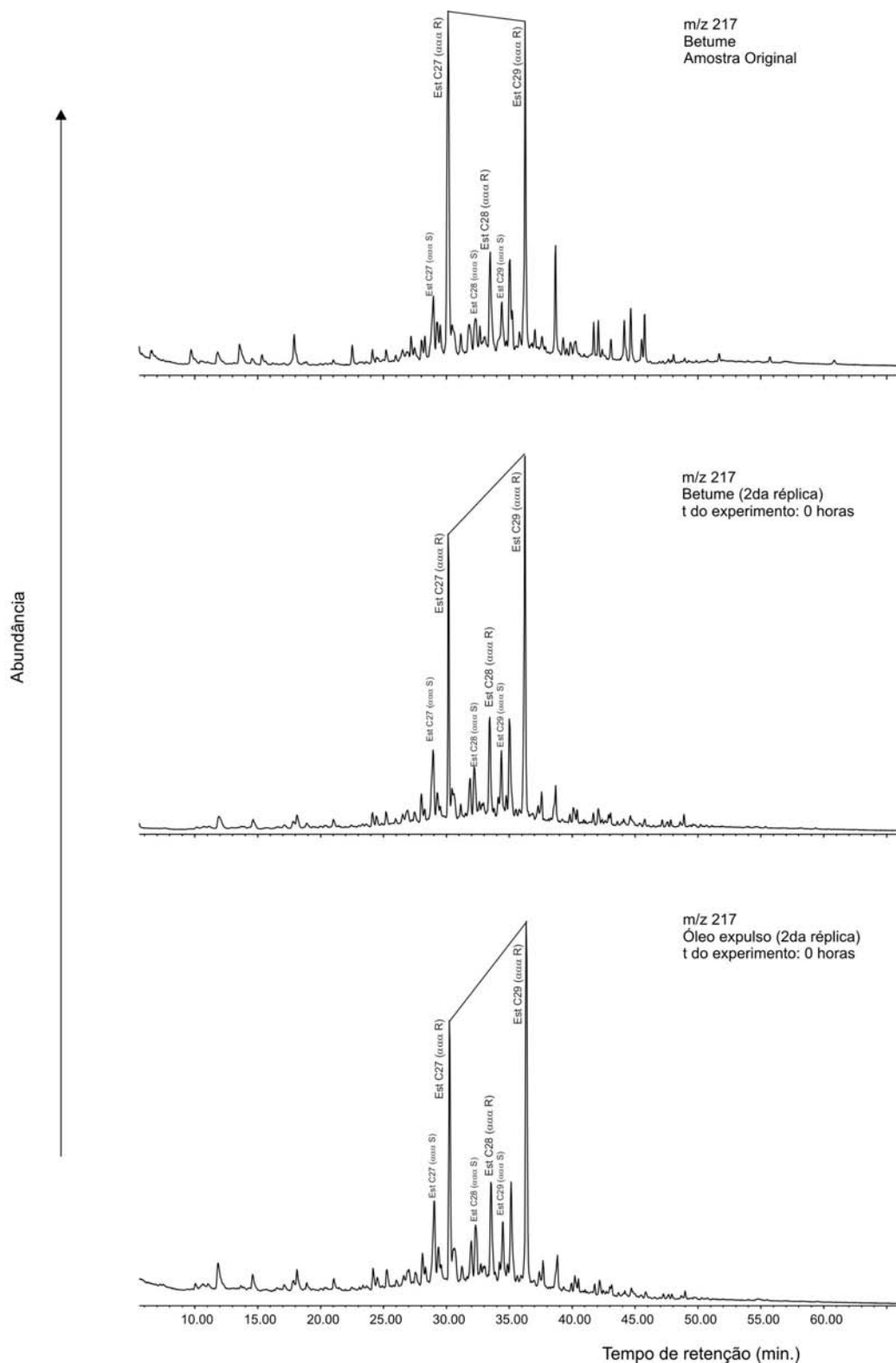


Anexo 19 (cont)

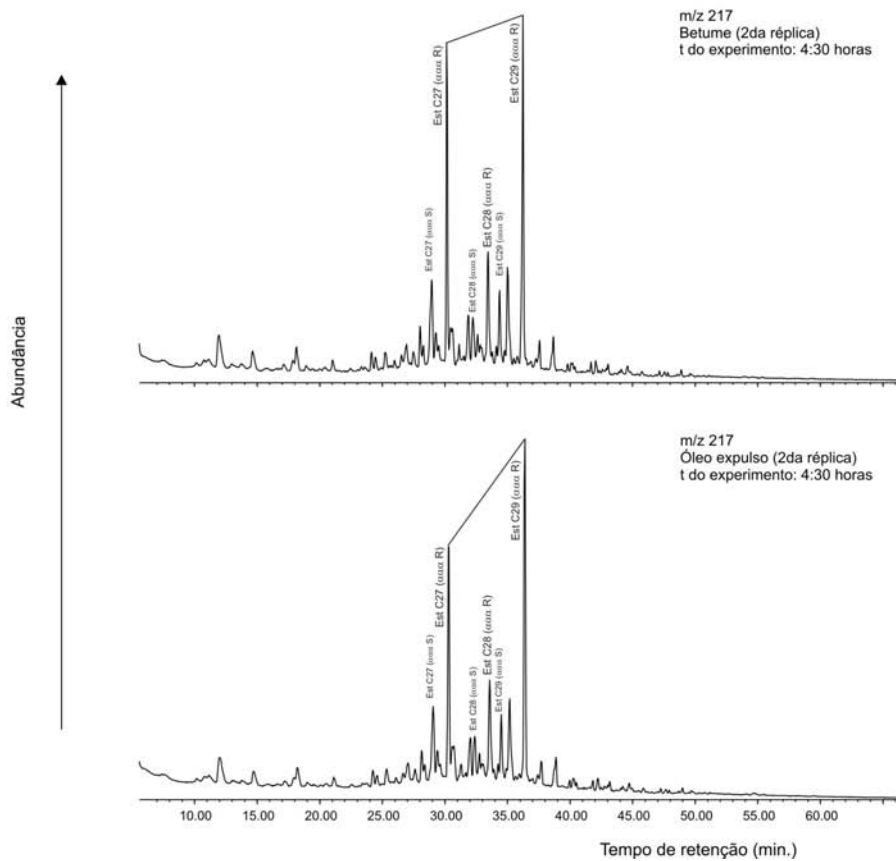
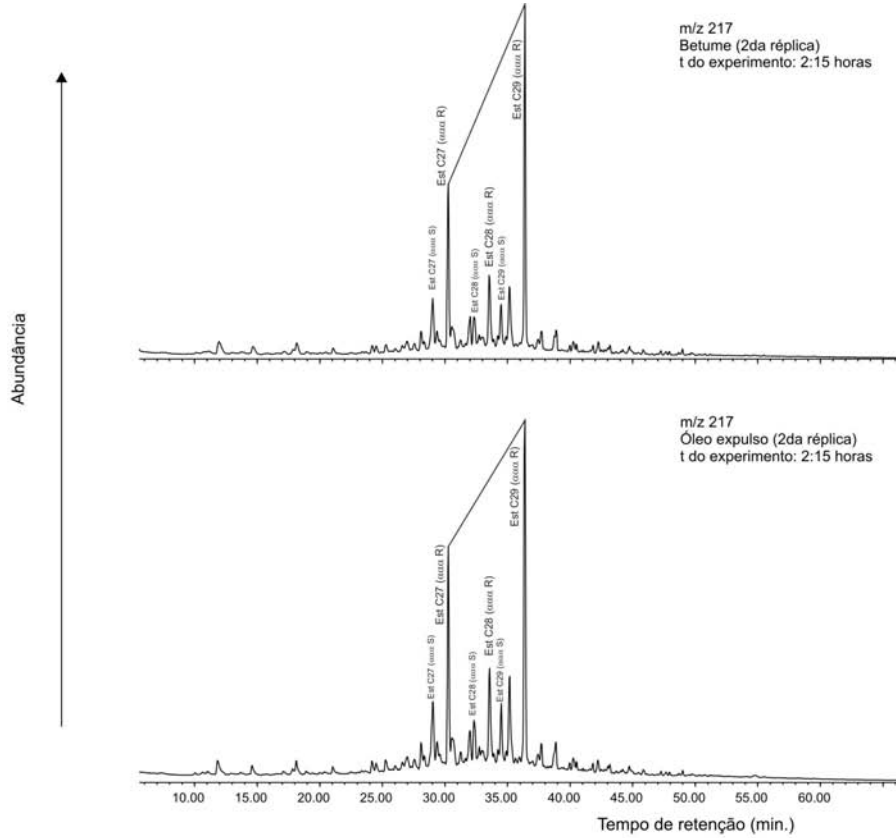


Anexo 20

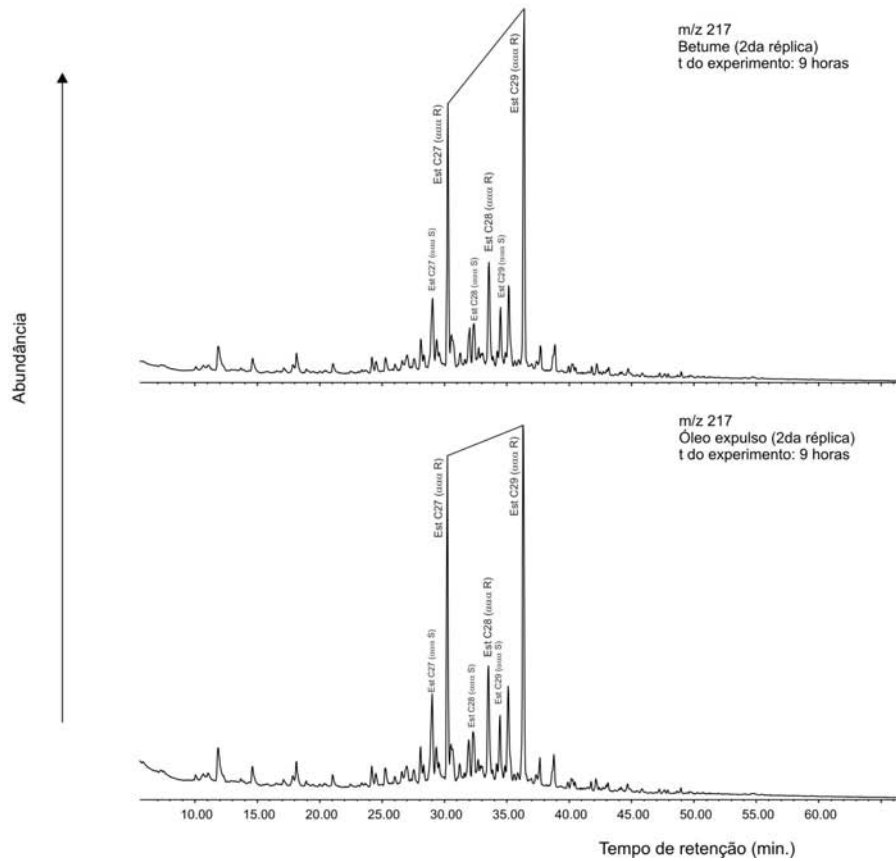
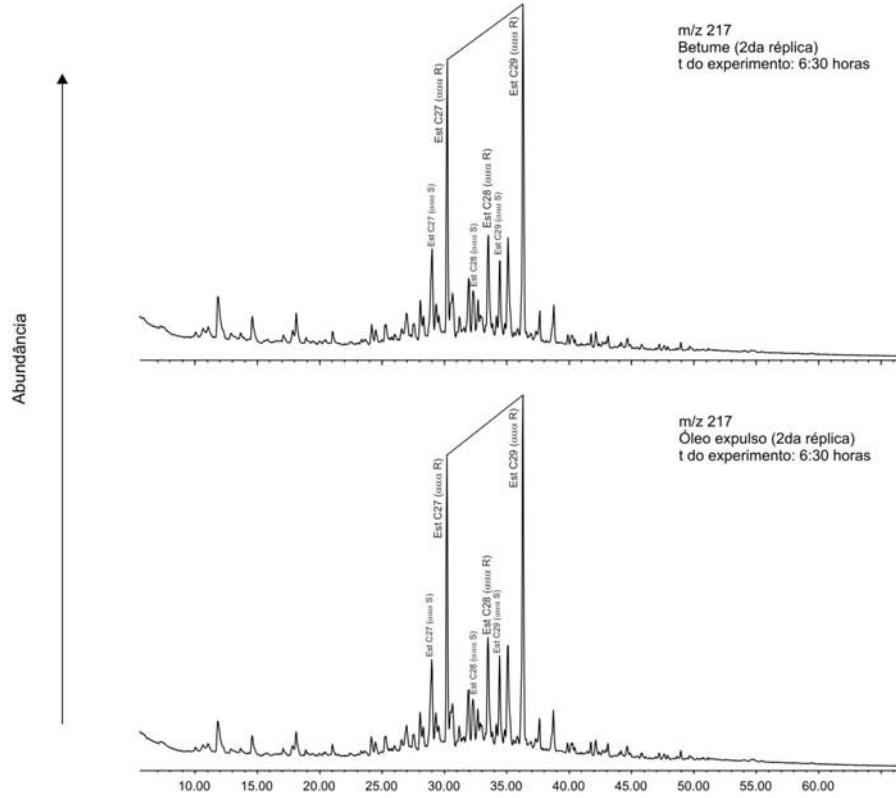
Fragmentogramas m/z 217 dos betumes e dos óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados no folhelho betuminoso da Formação Irati (2da réplica).



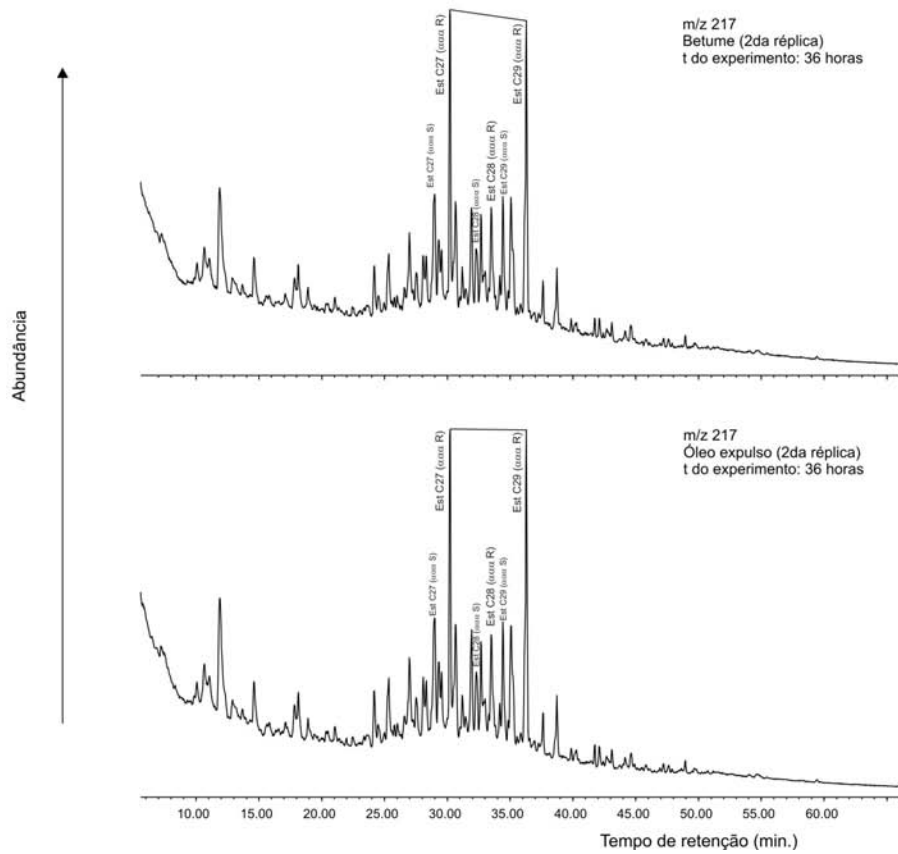
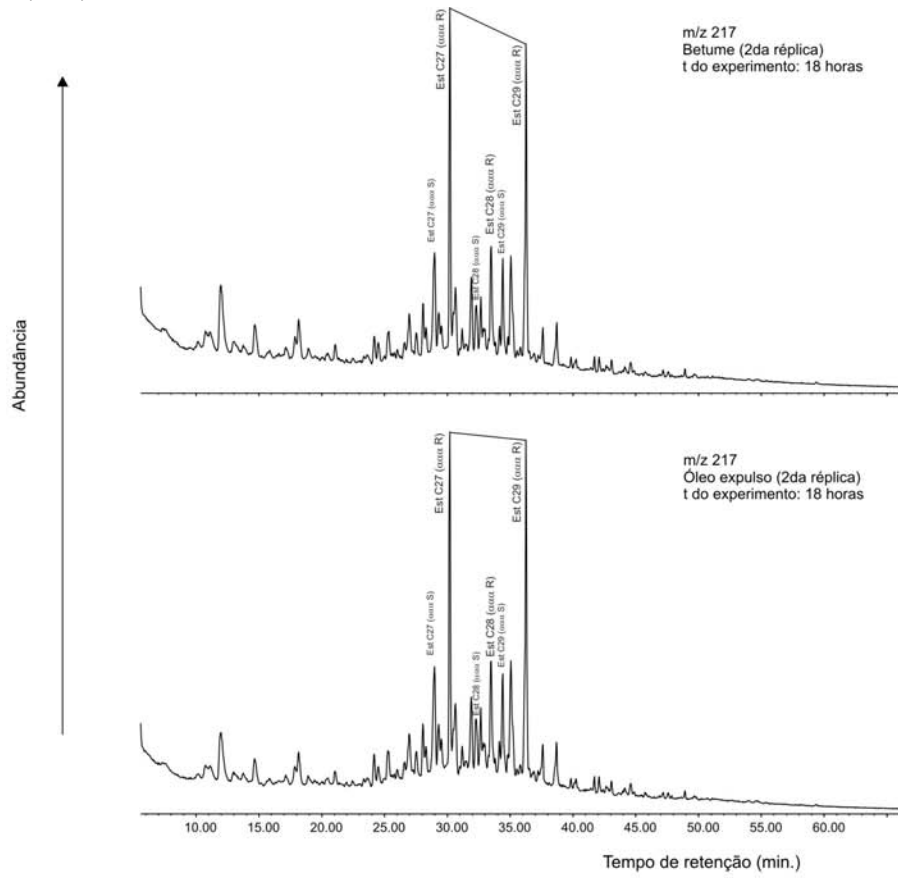
Anexo 20 (cont)



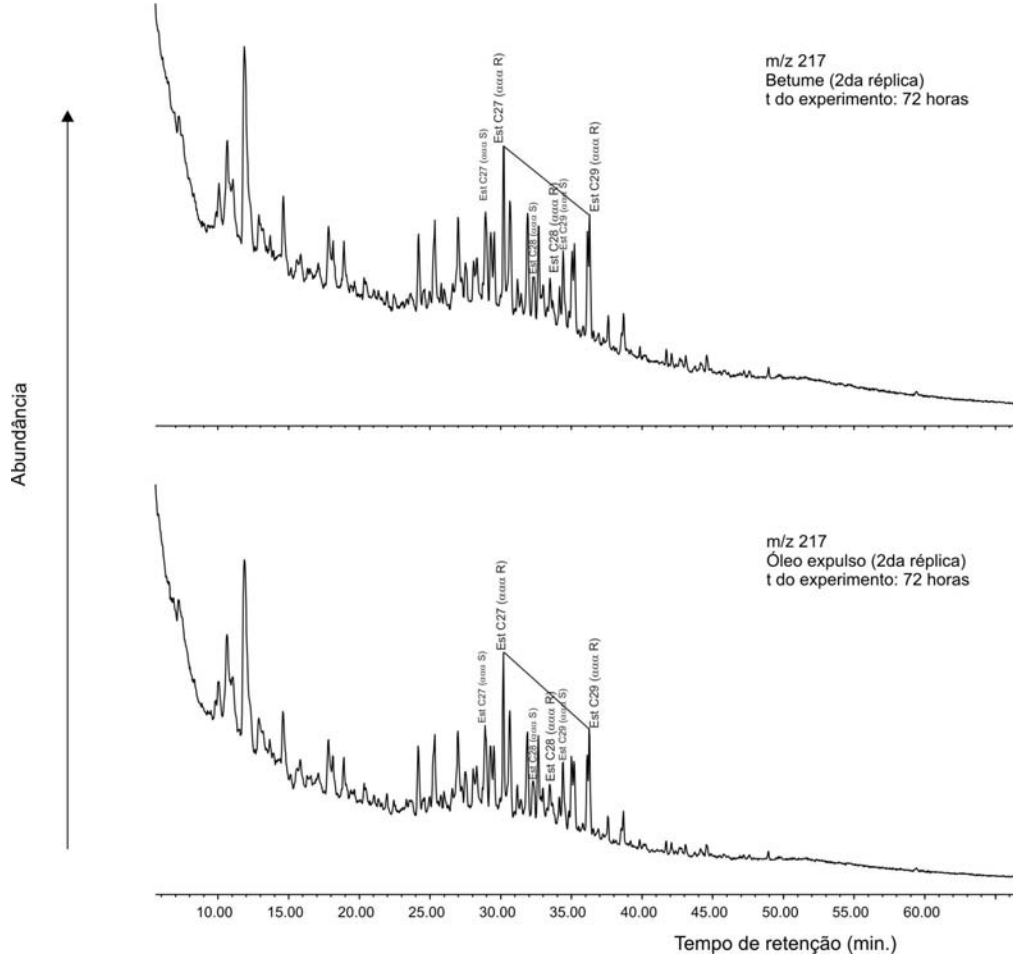
Anexo 20 (cont)



Anexo 20 (cont)

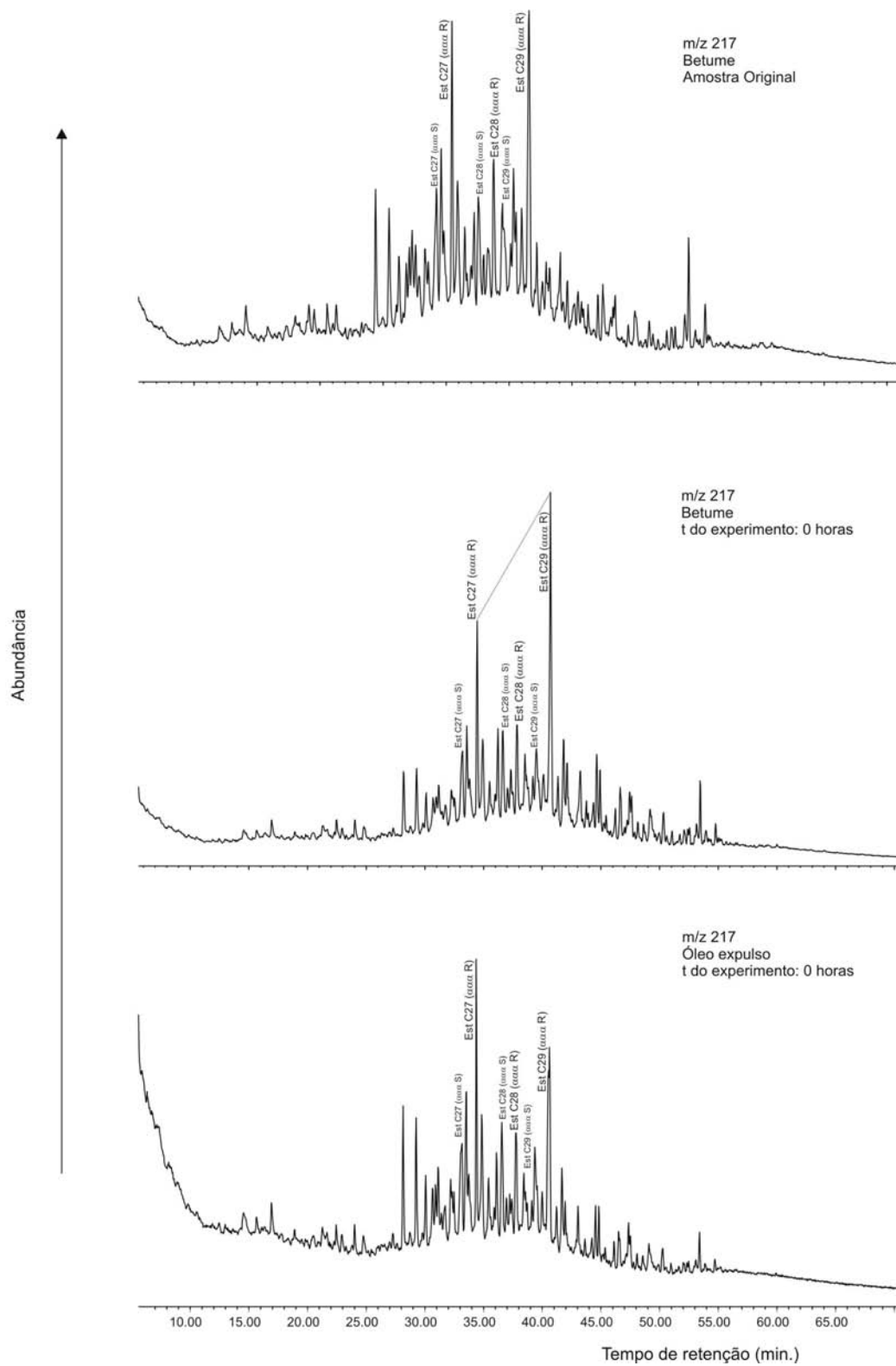


Anexo 20 (cont)

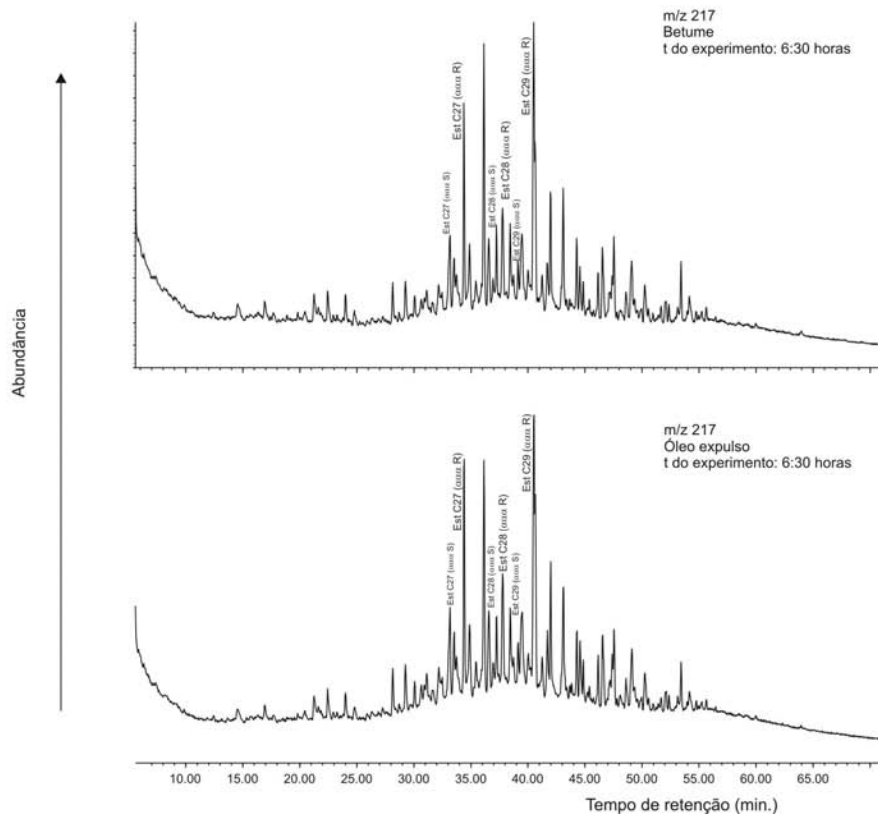
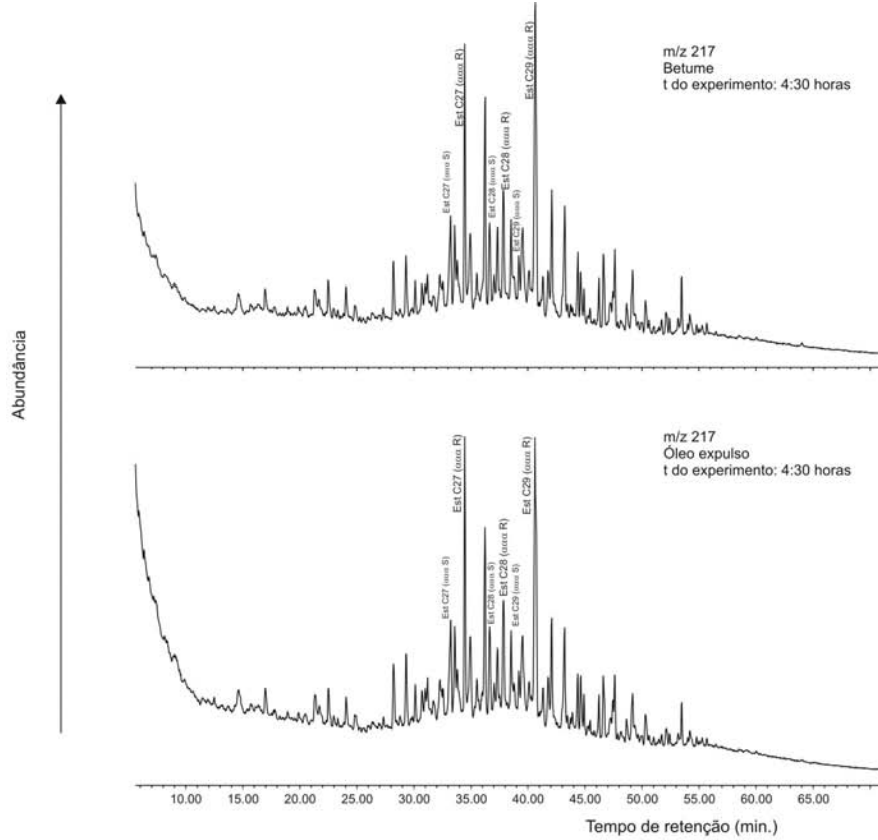


Anexo 21

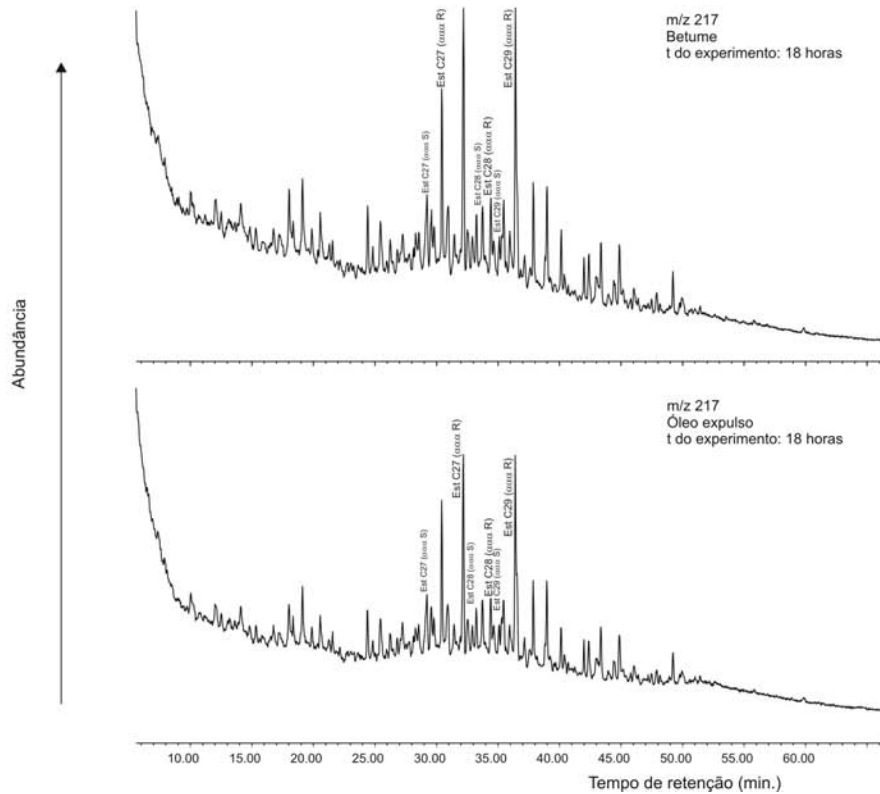
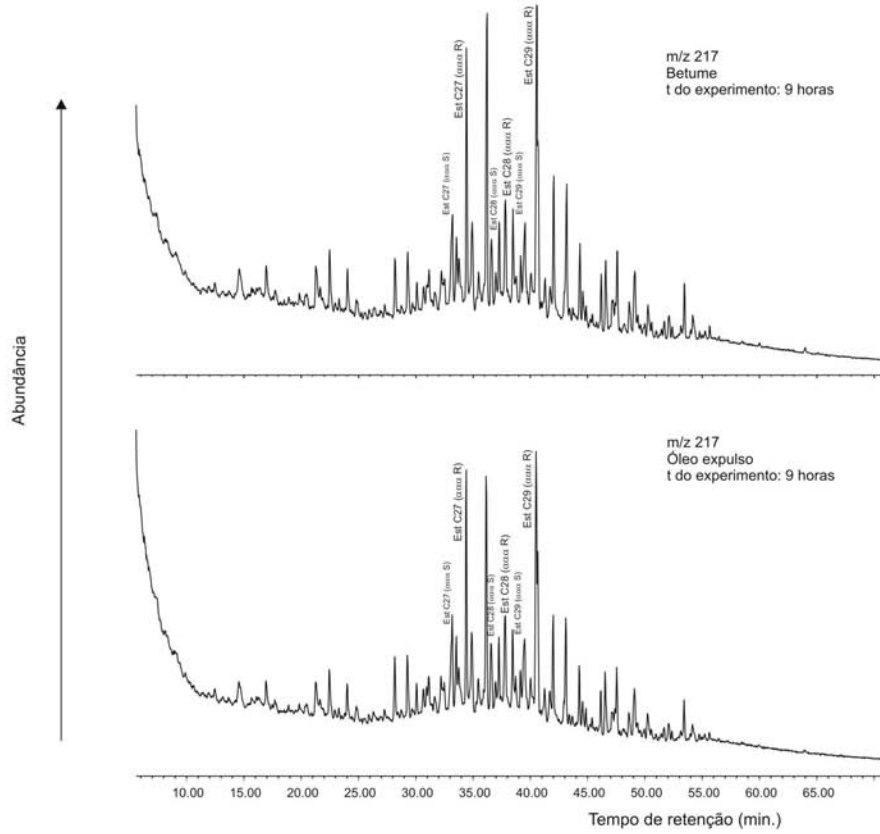
Fragmentogramas m/z 217 dos betumes e dos óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados no folhelho betuminoso da Bacia de Puertollano.



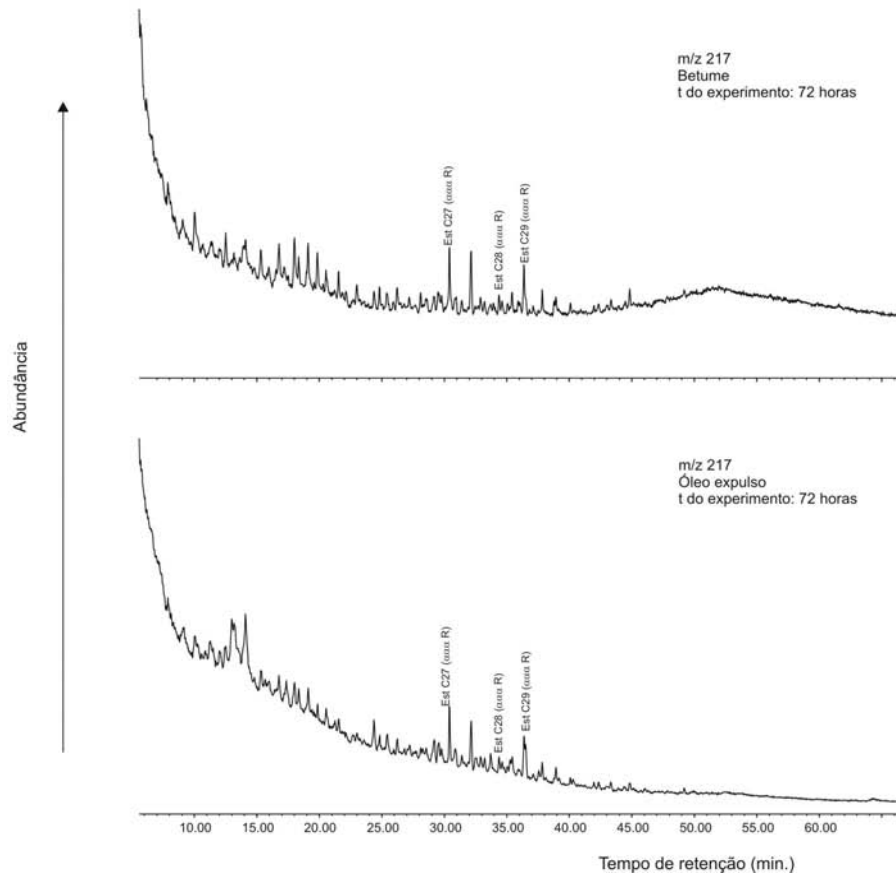
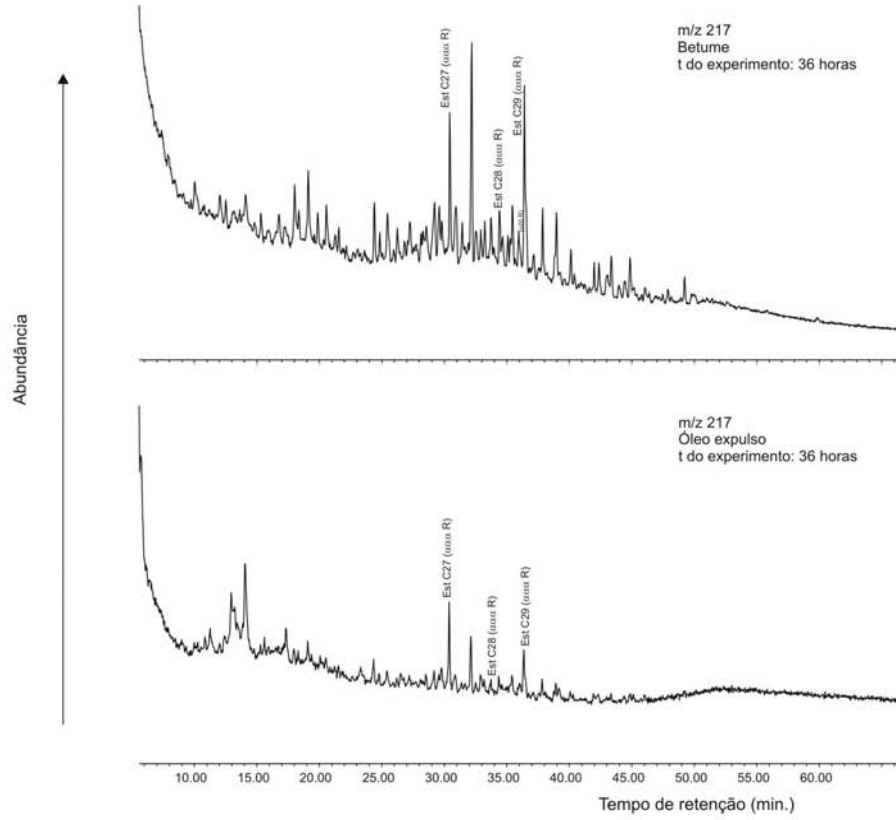
Anexo 21 (cont)



Anexo 21 (cont)

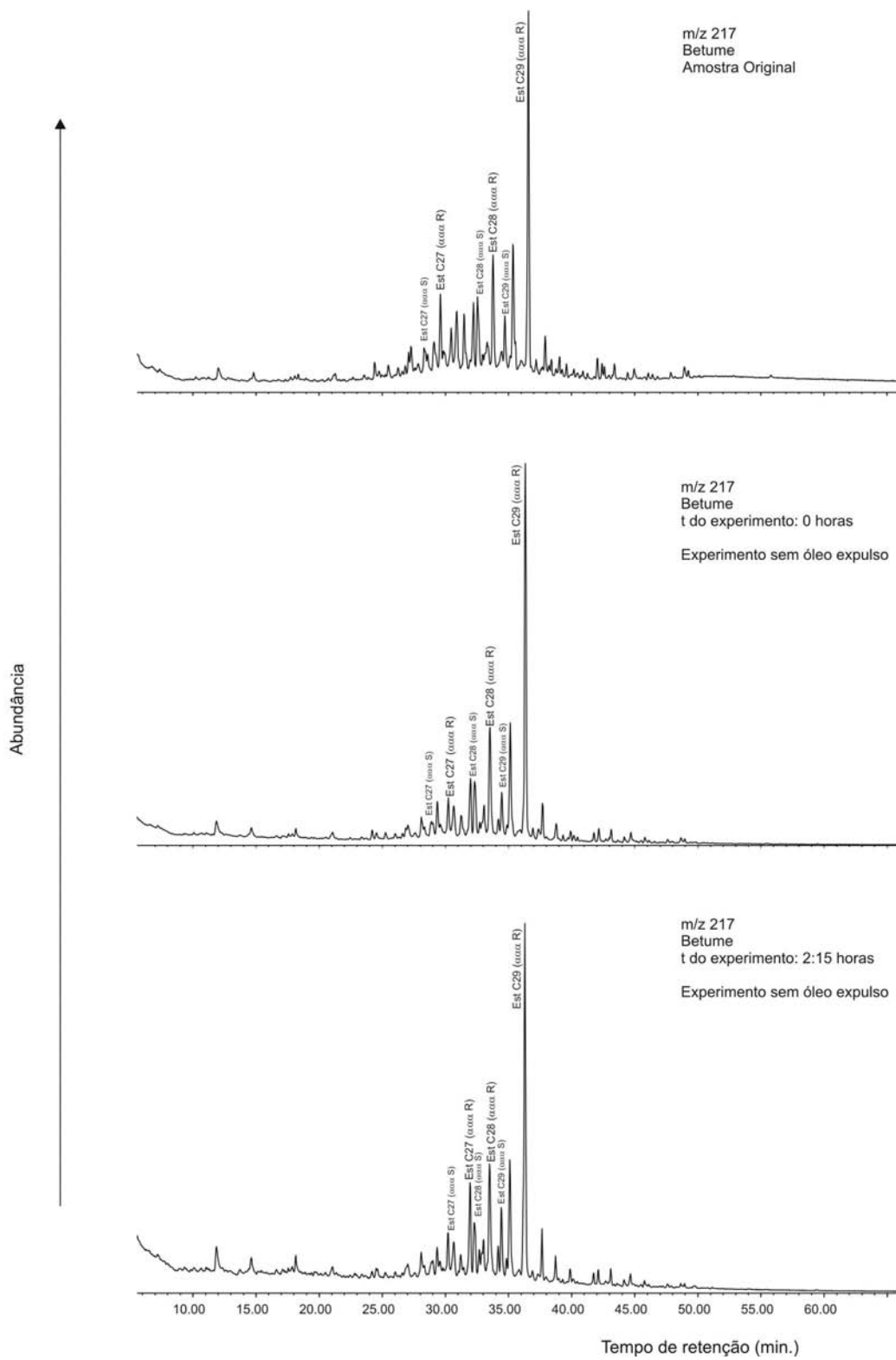


Anexo 21 (cont)

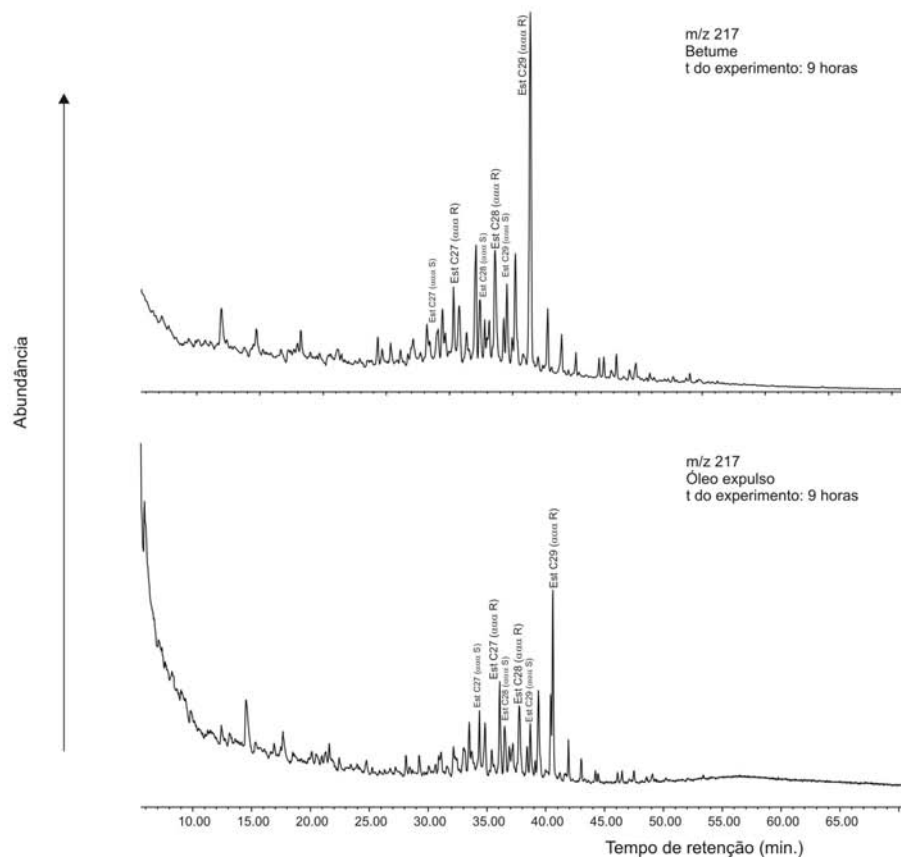
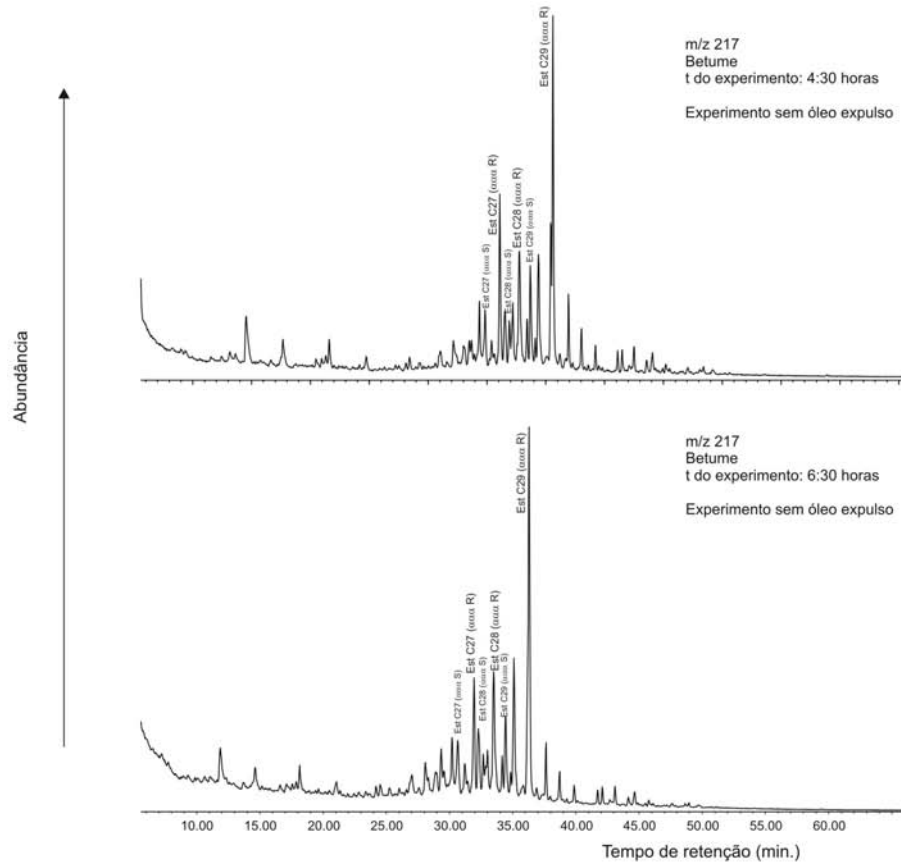


Anexo 22

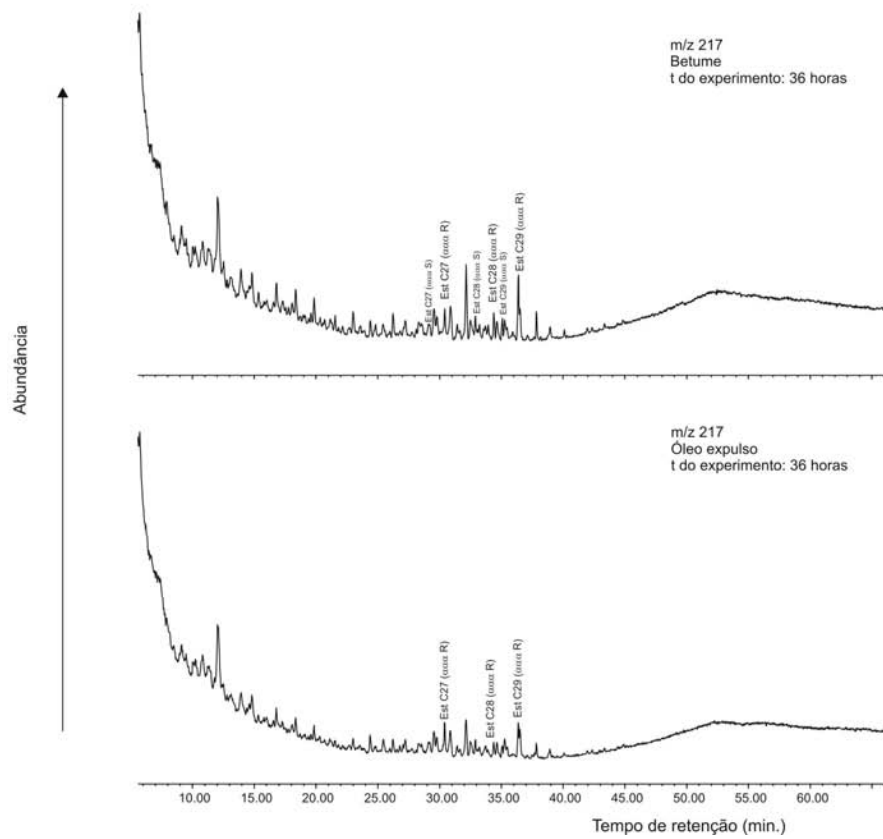
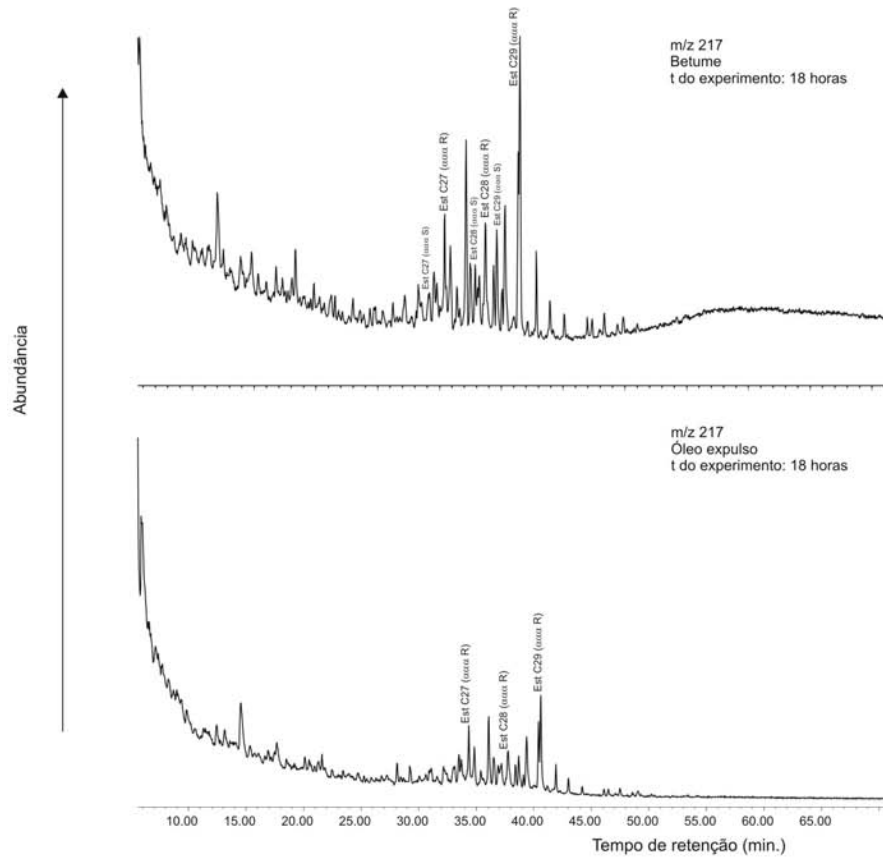
Fragmentogramas m/z 217 dos betumes e dos óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados no carvão da Bacia de Puertollano.



Anexo 22 (cont)



Anexo 22 (cont)



Anexo 22 (cont)

