



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:
PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE – POSPETRO**



KAREN CRIVELLANI

**ANÁLISE DE PARAMETROS GEOQUÍMICOS DE ROCHAS, ÓLEOS E BETUMES
EM AFLORAMENTOS DAS FORMAÇÕES IRATI E PIRAMBÓIA NA BORDA
LESTE DA BACIA DO PARANÁ, SÃO PAULO, BRASIL**

Salvador
2016

KAREN CRIVELLANI

**ANÁLISE DE PARAMETROS GEOQUÍMICOS DE ROCHAS, ÓLEOS E BETUMES
EM AFLORAMENTOS DAS FORMAÇÕES IRATI E PIRAMBÓIA NA BORDA
LESTE DA BACIA DO PARANÁ, SÃO PAULO, BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente - POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz

Coorientador: Prof. Dr. Jefferson Mortatti

Salvador
2016

KAREN CRIVELLANI

**ANÁLISE DE PARAMETROS GEOQUÍMICOS DE ROCHAS, ÓLEOS E
BETUMES EM AFLORAMENTOS DAS FORMAÇÕES IRATI E
PIRAMBÓIA NA BORDA LESTE DA BACIA DO PARANÁ, SÃO PAULO,
BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Aprovada em 08 de março de 2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz (Orientador – Presidente)
Instituto de Geociências – Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Jefferson Mortatti
Centro de Energia Nuclear na Agricultura – Universidade de São Paulo

Prof. Dr. José Roberto Cerqueira
Instituto de Geociências – Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira
Instituto de Química – Universidade Federal da Bahia

LISTA DE ABREVIATURAS

ACP: Análise de Componentes Principais
C29AA: Estigmastano
C29BB: Estigmastano
CENA: Centro de Energia Nuclear na Agricultura
CG: Cromatografia Gasosa
CG-EM: Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas
CL: Cromatografia Líquida
COT: Carbono Orgânico Total
DIA: Diasteranos
DIC: Detector de Ionização de Chamas
E&P: Exploração e Produção
EST reg: Esteranos Regulares
EST: Esteranos
F1: Fração 1
F2: Fração 2
F3: Fração 3
FM: Formação
GAM: Gammacerano
H30: Hopano
HOP: Hopanos
IGEO: Instituto de Geociências
IH: Índice de Hidrogênio
IO: Índice de Oxigênio
IV: Infra Vermelho
LEPETRO: Laboratório de Estudos de Petróleo
MOR: Moretano
MOS: Matéria Orgânica Solúvel
NEA: Núcleo de Estudos Ambientais
NOR25H: Norhopano
NSO: Resinas e Asfaltenos
S/S+R: Estigmastano
S1: Hidrocarbonetos Livres na Rocha
S2: Hidrocarbonetos Derivados pelo Craqueamento Térmico Primário
S3: Dióxido de Carbono (CO₂) Liberado durante a Pirólise *Rock-Eval*
SP: São Paulo
SP: Sistemas Petrolíferos
TET: Tetracíclico
TM: Trisnorhopano
TPP: Tetracíclicos Poliprenóides
TRI: Tricíclico
TS: Trisnorhopano
UFBA: Universidade Federal da Bahia
USP: Universidade de São Paulo

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos céus pela maravilhosa oportunidade que tive em cursar o Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente da UFBA (Universidade Federal da Bahia). Ao apoio financeiro da BG Group E&P na estruturação e nos projetos do NEA (Núcleo de Estudos Ambientais)/LEPETRO (Laboratório de Estudos de Petróleo) da UFBA. Tudo isso é um grande incentivo a nós estudantes. Formamos uma parceria de absoluto sucesso ! O meu muito obrigada. A todos os participantes do projeto GEOQPETROL, principalmente aqueles que colaboraram para a realização deste trabalho.

Enorme agradecimento aos meus Professores e admiráveis mestres do curso de Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO. Ao meu querido orientador Prof. Antonio Fernando de Souza Queiroz, que além de ser uma excelente pessoa, esteve ao meu lado o tempo todo, me direcionando sempre da melhor maneira possível. Nosso grande guia no NEA. A meu coorientador Prof. Jefferson Mortatti, que sempre trabalhou muito para que juntos atendêssemos ao projeto com êxito. Suas aulas e seus sábios conselhos sempre solidificam os caminhos. Ao nosso brilhante “coorientador” Prof. José Roberto Cerqueira, que nos aprofundou com excelência aos estudos da geoquímica do petróleo e que se manteve sempre disposto a nos orientar ao longo do desenvolvimento deste projeto. Um grande companheiro de trabalho e pesquisas. Sem esquecer dos demais professores da POSPETRO que também nos apoiam em qualquer momento: Prof. Olívia, Prof. Gisele, Prof. Joil, Prof. Karina, Prof. Juliana, Prof. Ana Cecília, o meu muito obrigada por tudo sempre!!!!

Também agradeço pelas amizades lindas e companheirismo que construí no IGEO (Instituto de Geociências): todos os alunos da minha turma de mestrado (especialmente para nossa colega *in memoriam* Raquel Braga). A TODOS os colegas e funcionários do laboratório que sempre foram prestativos em todas as situações. Essa turma realmente é “DEZ”.

Aos meus queridos pupilos que me ajudaram muito nas análises laboratoriais: Ana Clara Bomfim Ribeiro (aluna de iniciação científica) e Francisco Félix Barreto (aluno de Geologia da UFBA/estagiário voluntário). Obrigada parceirinhos lindos !!!!! Agradeço a cidade de Salvador, ao IGEO e a nossa “mãe” UFBA por me proporcionarem uma fase de lindas realizações, com paisagens, amizades e sentimentos inesquecíveis. Aos amigos e família: meus sinceros agradecimentos. Sem vocês tudo se tornaria mais difícil. GRATIDÃO A TUDO QUE ME FEZ CHEGAR ATÉ AQUI.

"Que, quando nossas pernas estiverem cansadas, possamos caminhar com a força que existe em nosso coração. Que, quando nosso coração estiver cansado, possamos mesmo assim, seguir adiante com a força da Fé!"

(Paulo Coelho)

CRIVELLANI, Karen. Análise de Parâmetros Geoquímicos de Rochas, Óleos e Betumes em Afloramentos das Formações Irati e Pirambóia na Borda Leste da Bacia do Paraná, São Paulo, Brasil. 88 f. 2016. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.

RESUMO

O presente trabalho faz parte do Projeto 4 – Recuperação das Informações Geoquímicas de um Petróleo Altamente Degradado Através da Hidropirólise de seus Asfaltenos, inserido no Programa Formação do Centro de Excelência em Geoquímica do Petróleo do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (UFBA) – GEOQPETROL, com apoio financeiro da BG Brasil E&P. No âmbito das pesquisas geológicas, a Bacia Sedimentar do Paraná é a maior Bacia Brasileira em extensão territorial e está associada a dois Sistemas-Petrolíferos: Irati - Rio Bonito/Pirambóia e Ponta-Grossa – Itararé/Rio Bonito. Tendo como foco principal o estudo investigativo do sistema petrolífero Irati-Pirambóia, os procedimentos analíticos aplicados neste trabalho buscaram correlações geoquímicas através da análise de rochas, betumes e óleos (folhelhos da Fm. Irati e arenitos asfálticos da Fm. Pirambóia), próximos a borda leste desta bacia, de forma a ampliar os conhecimentos envolvendo os processos de biodegradação dos óleos dos reservatórios. Esta pesquisa visou ainda identificar quais amostras de rochas se encontram em estágios mais avançados de degradação, de modo a desenvolver posteriormente o procedimento de hidropirólise dos seus asfaltenos, recuperando dessa forma, algumas das informações geoquímicas perdidas devido aos processos intempéricos sofridos pelos óleos. Em laboratório, foram analisadas 19 amostras de rochas de acordo com a seguinte sequência analítica: Pirólise *Rock-Eval*, Coluna de Purificação e Fracionamento, Óleo Total por Cromatografia Gasosa (CG) acoplada ao sensor DIC (Detector de Ionização de Chamas), Biomarcadores Saturados por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) e análise isotópica do $\delta^{13}\text{C}$ por Espectrômetro de Massas acoplado com Cromatografia Gasosa. Os resultados obtidos foram avaliados e interpretados geoquimicamente, baseados nos indicadores de fonte da matéria orgânica, de condições paleoambientais e maturação, sempre considerando e analisando os efeitos da biodegradação de cada amostra. De uma forma geral e qualitativa, os biomarcadores demonstraram que os sedimentos da Fm. Irati foram depositados em ambiente siliciclástico marinho evaporítico. A rocha geradora demonstrou querogênio do Tipo I, porém os valores estão depletados pela maturidade causada por rochas intrusivas (Serra-Geral). Os biomarcadores apresentaram diferentes níveis de biodegradação, inclusive severos. Este fator associado ao *stress* térmico sofrido pelo óleo durante sua geração, dificultaram a determinação e interpretação dos parâmetros geoquímicos utilizados em estudos de correlação rocha-óleo e óleo-óleo. Portanto, para recuperação das informações geoquímicas perdidas, indica-se submeter as amostras de arenitos do ponto 6 – afloramento da Formação Pirambóia (Fazenda Betumita, cidade de Anhembi/SP) à craqueamento térmico através da hidropirólise de seus asfaltenos. Esse procedimento possibilitará a geração de petróleo contendo biomarcadores ocluídos e informações moleculares originais do óleo.

Palavras-chave: Bacia do Paraná, Biomarcadores, Geoquímica de Reservatórios, Isótopos Estáveis de Carbono, Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia.

ABSTRACT

This work is part of Project 4 - Recovery of Geochemical Informations of Highly Degraded Petroleum by Asphaltene Hydropyrolyse, inserted in the Development Program of Training Center of Excellence in Geochemistry of Petroleum in Geosciences Institute of the Federal University of Bahia (UFBA) - GEOQPETROL, with financial support from BG Brazil E&P. In this context of geologic researchs, the Paraná Sedimentary Basin is the largest Brazilian Basin in area and is associated with two others Oil-systems: Irati - Bonito River / Pirambóia and Ponta Grossa-- Itararé / Bonito River. The main focus is the investigative study of the Irati-Pirambóia petroleum system, the analytical procedures applied in this study searching geochemical correlations by rock, bitumen and oil, analyzes extracted from the Irati Fm. shale and asphaltic sandstones of Pirambóia Fm., near the eastern edge of the basin, in order to expand the knowledge involving biodegradation processes of oil reservoirs. This research aims to identify which rock samples are in more advanced stages of degradation, in order to further develop of hydrolyrolyse of asphaltenes, recovering this way, some of the lost information due to geochemical weathering processes suffered by oil. In the laboratory, 19 samples were analyzed according to the following analytical sequence: Rock-Eval Pyrolysis, Purification and Fractionation Column, Total Oil by Gas Chromatography (GC) coupled with DIC sensor (Detector Flame Ionization), Saturated Biomarkers by Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS) and isotopic analysis of $\delta^{13}\text{C}$ by Mass Spectrometer coupled to Gas Chromatography. The results were geochemically evaluated and interpreted based on indicators of organic matter source, paleoenvironmental and maturation conditions, however, always considering and analyzing the degradation effects in each sample. In general and qualitatively form, biomarkers demonstrated that the sediments of Irati Fm. were deposited in evaporitic marine siliciclastic environment. The source rock showed Type I kerogen, but the values are depleted by maturity caused by intrusive rocks (Serra-Geral). The biomarkers present different levels of degradation, including severe. This factor combined with thermal stress suffered by the oil during its generation made difficult the determination and interpretation of geochemical parameters commonly used in source rock-oil and oil-oil correlation studies. Therefore, to the lost geochemical information recovery, we indicate to submit the samples from point 6 - Pirambóia Fm. outcrop (Betumita Farm, city of Anhembi / SP) to thermal cracking through hydrolyrolyse of asphaltenes. This procedure allows the generation of oil containing occluded biomarkers and molecular information original oil.

Key-words: Paraná Basin, Biomarkers, Reservoir Geochemistry, Carbon Stable Isotopes, Petroleum System Irati-Pirambóia

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 9 |
| 2 | OBJETIVOS | 18 |
| 2.1 | OBJETIVOS GERAIS | 18 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 18 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 19 |
| 3.1 | COLETA DAS AMOSTRAS | 19 |
| 3.2 | ANÁLISES GEOQUÍMICAS | 24 |
| 3.2.1 | Cuidados Analíticos..... | 24 |
| 3.2.2 | Preparação das Amostras..... | 24 |
| 3.2.3 | Carbono Orgânico Total (COT) | 25 |
| 3.2.4 | Pirólise <i>Rock-Eval</i> | 27 |
| 3.2.5 | Extração da Matéria Orgânica Solúvel (MOS)..... | 28 |
| 3.2.6 | Determinação do Óleo Total (<i>Whole Oil</i>)..... | 29 |
| 3.2.7 | Coluna de Purificação e Fracionamento | 30 |
| 3.2.8 | Identificação e Quantificação dos Biomarcadores | 31 |
| 3.2.9 | Isótopos Estáveis de Carbono Orgânico..... | 32 |
| 3.2.10 | Análise dos Dados e Divulgação | 32 |
| 4 | DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS GEOQUÍMICOS DE AMOSTRAS DE ROCHAS DA FORMAÇÃO IRATI E PIRAMBÓIA NA BACIA DO PARANÁ..... | 34 |
| 4.1 | INTRODUÇÃO..... | 34 |
| 4.2 | METODOLOGIA..... | 37 |
| 4.3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 38 |
| 4.3.1 | Carbono Orgânico Total (COT) | 38 |
| 4.3.2 | Pirólise <i>Rock-Eval</i> | 41 |
| 4.3.3 | Cromatografia de Separação e Fracionamento | 46 |
| 4.3.4 | Cromatografia Gasosa | 48 |
| 4.3.5 | Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas..... | 51 |
| 4.3.6 | Isótopos Estáveis de Carbono..... | 76 |
| 4.4 | CONCLUSÃO | 78 |
| 4.5 | REFERÊNCIAS | 80 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 79 |
| | REFERÊNCIAS..... | 80 |

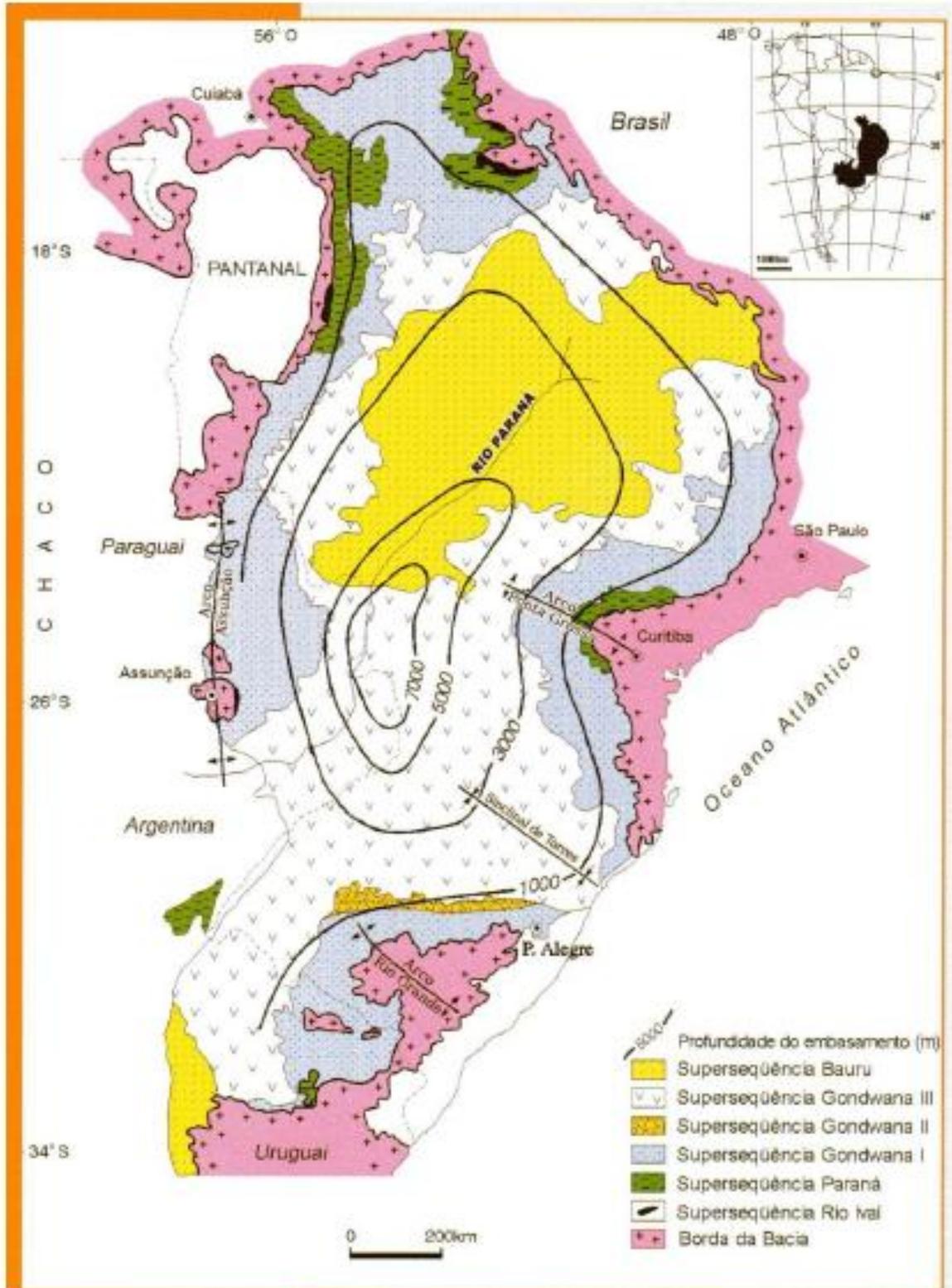
1 INTRODUÇÃO

A Bacia do Paraná é uma bacia sedimentar do tipo intracratônica que abrange uma área total de aproximadamente 1.700.000 km², estendendo-se pelo Brasil (1.100.000 km²), Argentina (400.000 km²) e o restante se encontra no Paraguai (100.000 km²) e Uruguai 100.000 km² (ZALÁN et al., 1990). A denominação Bacia do Paraná restringe-se as porções brasileiras e paraguaias, separadas da Bacia Chaco-Paraná pelo Arco de Assunção e do Rio Grande (ZALÁN et al., 1987). Em território brasileiro, está situada nos estados de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Paraná, São Paulo, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Seu formato é ovalado e alongado na direção NNE-SSO, com cerca de 1.750 km de comprimento e largura média de 900 km, e 7.000 m de espessura junto ao depocentro estrutural da sinéclise (MILANI et al., 2007).

São reconhecidos seis grandes episódios de sedimentação na Bacia do Paraná, resultando na definição de Supersequências estratigráficas, que se distribuem em estratos do Ordoviciano (\pm 450 Ma) ao Neocretáceo (\pm 65 Ma): Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Mesotriássico a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Eocretáceo), gerando um registro de mais de 380 milhões de anos da história geológica. Cada supersequência corresponde a uma diferente fase da evolução tectônica da bacia e elas são limitadas entre si por expressivas superfícies discordantes. As três primeiras supersequências são representadas por sucessões sedimentares que definem ciclos transgressivos-regressivos ligados a oscilações do nível relativo do mar no Paleozóico, ao passo que as demais correspondem a pacotes de sedimentitos continentais com rochas ígneas associadas (MILANI et al., 1997). O mapa da Bacia do Paraná e a carta estratigráfica da seção N-NW – S-SE são apresentados respectivamente nas Figuras 1 e 2.

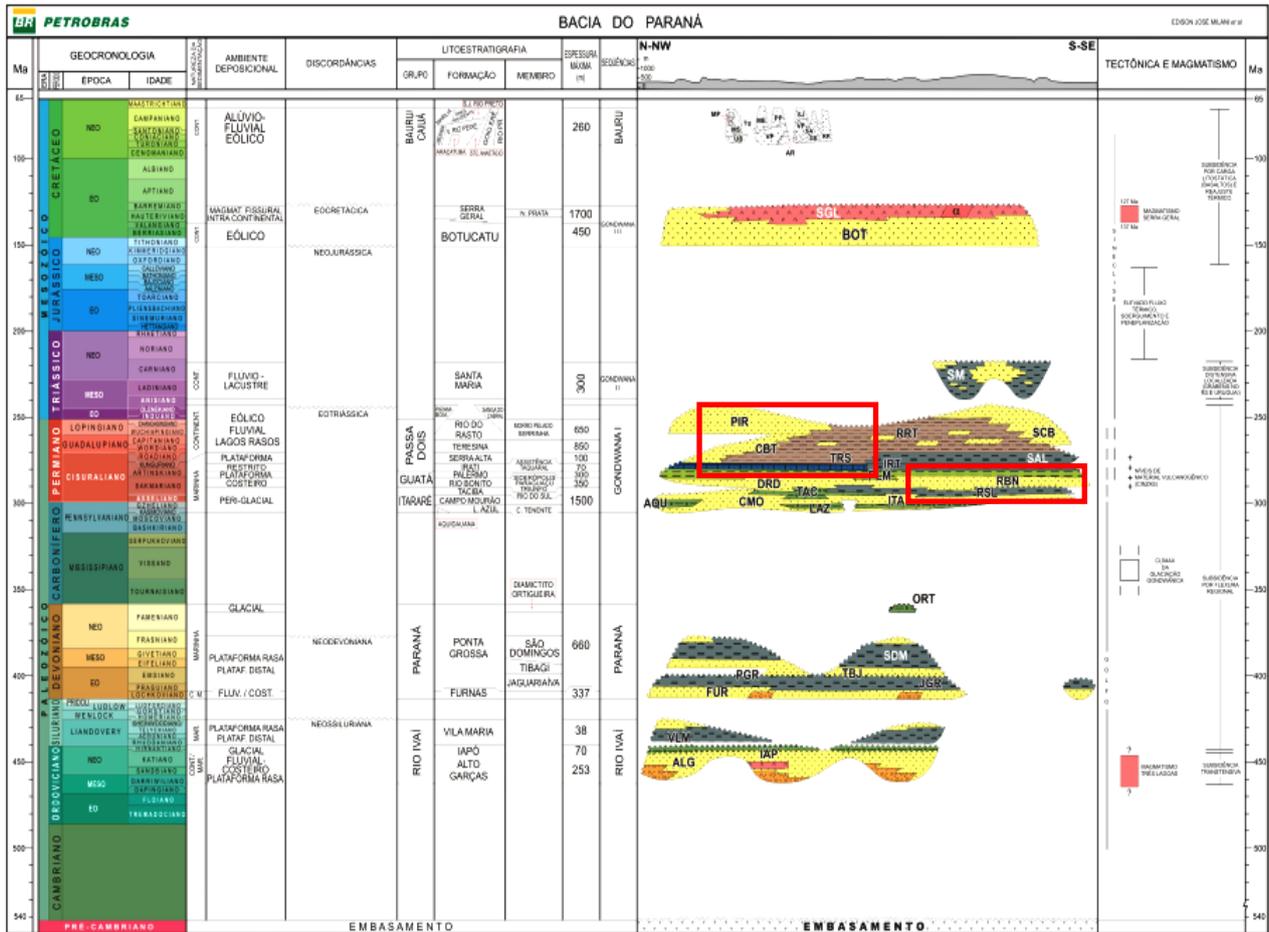
As atividades exploratórias na Bacia do Paraná permitiram a geração de diferentes dados geológicos e a identificação de quatro sistemas petrolíferos (SP): (1) SP Ponta Grossa-Itararé; (2) SP Ponta Grossa-Rio Bonito; (3) SP Irati-Rio Bonito/Tietê e; (4) SP Irati-Pirambóia (ARTUR; SOARES, 2002).

Figura 1 – A Bacia do Paraná



Fonte: MILANI et al. (2007).

Figura 2 – Coluna Estratigráfica da Bacia do Paraná



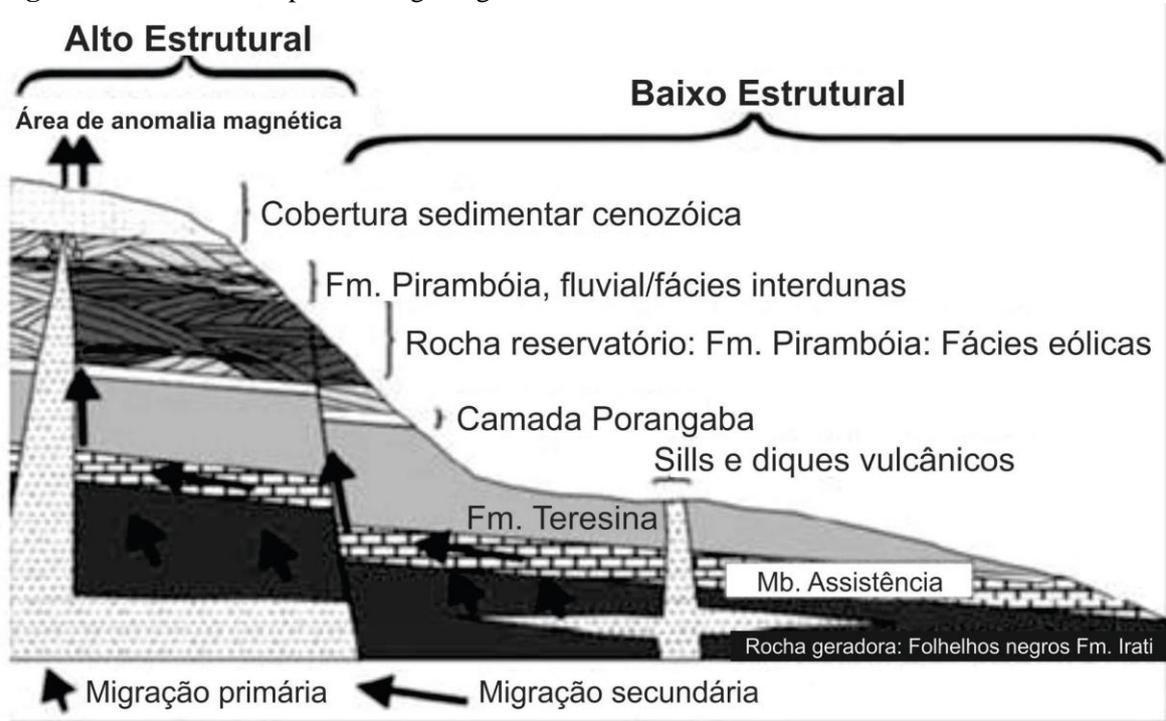
Fonte: Milani et al. (2007).

Destes sistemas petrolíferos citados, os dois primeiros apresentam grau mais avançado de conhecimento, sendo seus sistemas acumuladores de gás dominantes no centro e oeste do Estado do Paraná e sudoeste de São Paulo. O SP Irati-Rio Bonito/ Tietê, favorável para óleo, é dominante em Santa Catarina e centro-leste de São Paulo (Bofete, onde foi perfurado o primeiro poço para petróleo no Brasil; São Pedro; Rio das Pedras). Já o SP Irati-Pirambóia (foco deste trabalho) ilustrado na Figura 3, também é favorável para óleo e ocorre no centro-leste e sul de São Paulo (em várias acumulações aflorantes). Algumas funções desses sistemas petrolíferos são muito pouco compreendidas, principalmente aquelas relacionadas aos mecanismos de migração e traqueamento. Um quinto sistema potencial é admitido, porém ainda sem ocorrência: o SP Ponta Grossa-Furnas (ARTUR; SOARES, 2002).

Em tempo, um sistema petrolífero engloba um grupo de rochas geradoras ativas e todo seu óleo e gás produzidos. Além disso, inclui todos os elementos essenciais e os processos necessários para que as acumulações de óleo e gás existam, como a rocha fonte, rocha

reservatório, rocha selante, sobrecarga sedimentar (“*overburden*”), formação da trapa e dois fenômenos geológicos dependentes do tempo (migração e sincronismo) (PGT, 2013; MAGOON; DOW, 1994).

Figura 3 – Elementos e processos geológicos do Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia



Fonte: ARAÚJO et al. (2000).

Segundo Barbosa e Gomes (1958) a Formação Irati subdivide-se em dois membros: Assistência e Taquaral. O Membro Assistência, com seção-tipo localizada na cidade homônima, entre Piracicaba e Rio Claro (SP) (região de estudo desse trabalho), abarca uma sucessão predominantemente rítmica pelítica-carbonática, rica em carbono orgânico, enquanto o Membro Taquaral, constituído por pelitos, pobre em carbono orgânico, passa a constituir a seção basal da Formação Irati.

Hachiro, Coimbra e Matos (1993) propõem a elevação da Formação Irati a hierarquia de subgrupo e os membros Taquaral (5 a 30 m) e Assistência (22 a 51 m) a categoria de formação, sendo esta última formação subdividida nos membros Morro do Alto (inferior) e Ipeúna (superior), individualizados em camadas que se diferenciam ao norte e sul do Arco de Ponta Grossa (ARAÚJO, 2001).

Segundo Calça (2008), o Subgrupo Irati da Formação Assistência apresenta registro fossilífero bem documentado, incluindo por exemplo, mesossaurídeos, palinomorfos, estromatólitos e lenho silicificado.

Ainda segundo Araújo (2001), interpretações fundamentadas em análise faciológica, conteúdo fossilífero e parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica conduziram vários pesquisadores a inferir a deposição sedimentar da Formação Irati em um ambiente marinho restrito, com salinidade variando entre normal (35.000 ppm de NaCl) à hipersalina. Diante os mesmos dados e parâmetros citados, demais autores inferiram o ambiente Irati como marinho restrito transicional, portador de águas salobras a salina (ARAÚJO, 2001).

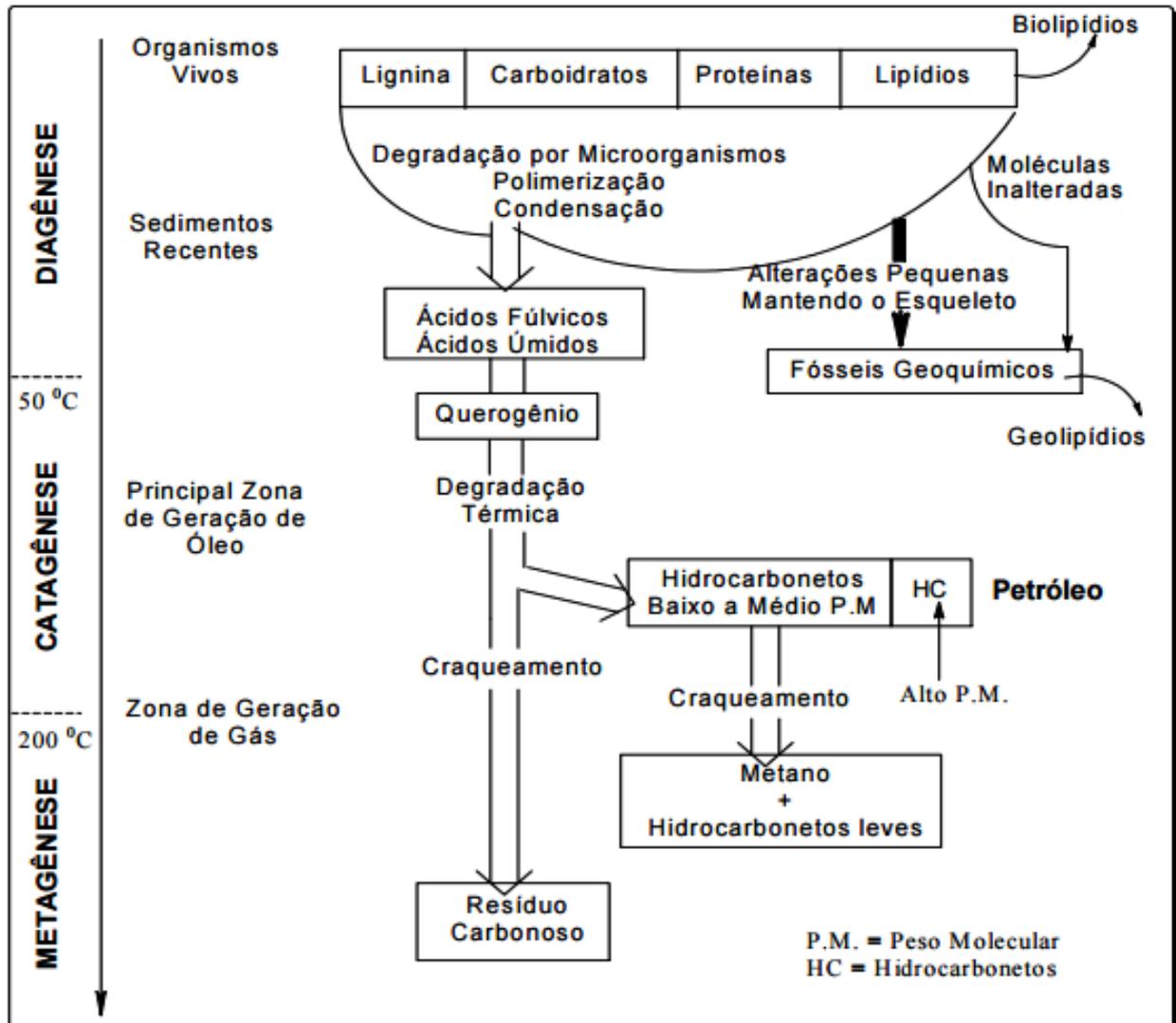
Nesse aspecto, partindo da teoria orgânica moderna da geração do petróleo, os biopolímeros provenientes de organismos vivos (principalmente algas e bactérias) correspondem aos precursores biológicos dos combustíveis fósseis, que, ao serem depositados junto aos sedimentos, são convertidos por processos bioquímicos durante esse soterramento, num polímero complexo denominado querogênio (TISSOT; WELTE, 1984).

Esse material, é transformado em hidrocarbonetos por meio do craqueamento térmico a grandes profundidades, sob pressões e temperaturas adequadas, que podem ser conceitualmente separados em três estágios evolutivos, diagênese, catagênese e metagênese, conforme verificado na Figura 4 (TISSOT; WELTE, 1984)

Inicialmente, os processos diagenéticos convertem restos de bactérias e plantas nos sedimentos para querogênio (insolúvel, matéria orgânica particulada) e betume (matéria orgânica extraível). Processos térmicos geralmente associados com o soterramento, em seguida, convertem parte dessa matéria orgânica ao petróleo e, em última instância, ao gás e grafite.

Em termos gerais, a matéria orgânica pode ser descrita como imatura, matura, ou pós matura, em função da sua relação com a janela de geração de óleo (TISSOT; WELTE, 1984). O petróleo é uma mistura complexa de produtos menos estáveis que evoluíram para produtos estáveis termodinamicamente com o aumento da maturidade, como resultado de vários processos que ocorrem durante a maturação da rocha fonte, como o craqueamento térmico de moléculas de alta massa molecular transformando-as em moléculas menores, a perda de grupos funcionais, processos de alquilação e desalquilação, a aromatização e a isomerização (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Figura 4 – Evolução dos biolipídios para geolipídios dentro do ciclo diagenético



Fonte: TISSOT; WELTE (1984) apud SILVA (2008).

No princípio, a matéria orgânica imatura é depositada junto aos sedimentos e começa a ser afetada pela diagenese, fase caracterizada por pequenas profundidades de soterramento e baixos intervalos de temperatura (0-50 °C). Nesse processo, há alteração biológica, física e química, resultando na transformação da matéria orgânica original em querogênio. Nessa fase ainda não há óleo. Posteriormente, a matéria orgânica matura é afetada pela catagênese, através de processos térmicos que cobrem a faixa de temperatura entre diagenese e metagênese (de 50 a 150 °C). Essa fase é equivalente a janela de geração de óleo. Matéria orgânica pós matura é aquela aquecida a temperaturas tão elevadas (acima de 150-200 °C), que é reduzida para um resíduo de hidrogênio pobre, capaz de gerar apenas pequenas quantidades de gases de hidrocarbonetos (metano e resíduo carbonoso). Este estágio corresponde ao início do metamorfismo (PGT, 2013).

No caso da Formação Irati, devido às rochas geradoras terem sido maturadas termicamente pelo contato ou proximidade de intrusões ígneas da Formação Serra Geral durante o Cretáceo (SANTOS NETO, 1993), o conceito proposto por Magoon e Dow (1994) de Sistema Petrolífero Atípico pode ser aplicado ao Sistema-Petrolífero Irati-Pirambóia.

O magmatismo causa o aumento da temperatura nos arredores das intrusões e leva ao aquecimento das rochas geradoras de hidrocarbonetos e, assim, possibilita a maturação da matéria orgânica nela contida. Ao mesmo tempo, tem sido verificado que os contatos diques / rochas sedimentares podem ter propiciado importantes caminhos para a migração dos hidrocarbonetos (THOMAZ FILHO; MIZUSAKI; ANTONIOLI; 2008), acumulando dessa forma duas importantes funções nesse sistema (geração e migração).

Ainda em relação aos principais componentes desse sistema petrolífero, a Formação Pirambóia (Triássico), é caracterizada pela sua função como rocha reservatório, através de depósitos de lençóis de areia eólicos sucedidos por depósitos de dunas e interdunas, que podem ser subdivididos em dois intervalos distintos de valores médios das espessuras dos sets. Essas rochas são essencialmente constituídas por arenitos finos a médios de coloração amarela, e localmente há descrições de ocorrências de coloração avermelhada ou rosada e esverdeada (GALHANO, 2006).

Possuem teor variável de argila e apresentam estratificação cruzada planar de porte pequeno a médio e estratificação plano-paralela usualmente em associação com sedimentos finos (argilitos, lamitos) de cores que variam de tons claros a amarelo, roxo, vermelho e verde (LANDIM, SOARES, GAMA JUNIOR., 1980).

Esta formação tem ambiente deposicional com associação de depósitos eólicos de dunas, interdunas e lençóis de areia, entremeados por depósitos fluviais subordinados. A idade provável da deposição sedimentar desta formação situa-se entre o Triássico Médio e o Jurássico Inferior. Caracterizam-se por acumular óleo na forma de arenito asfáltico (CAVALLARO, 2013).

Os arenitos asfálticos da Formação Pirambóia têm sido reportados na literatura geológica há muito tempo, sendo considerado o marco inicial da pesquisa de petróleo no Brasil. Tais arenitos são caracterizados como reservatórios exumados, contendo petróleo apresentando fortes níveis de biodegradação e sua exposição a céu aberto, proporcionam excelentes oportunidades para avaliar o modelo exploratório ou mesmo caracterizar eventuais reservatórios (ARAÚJO; YAMAMOTO; ROSTIROLLA, 2006).

A maior acumulação de arenito asfáltico da borda leste da bacia do Paraná (Fazenda Betumita) ocorre na região do Alto Estrutural do Anhembi com volume estimado de 5,7 milhões de barris de óleo (THOMAZ-FILHO, 1982). Análises geoquímicas dos hidrocarbonetos contidos nos arenitos da Formação Pirambóia apontam os folhelhos da Formação Irati como rocha geradora, formando o sistema petrolífero Irati-Pirambóia (ARAÚJO et al., 2000).

Localmente, essas rochas sedimentares da Bacia do Paraná acham-se cobertas por derrames de lavas basálticas do Cretáceo que podem atingir 1.700 metros de espessura. Na parte central da bacia, a espessura total de rochas sedimentares e vulcânicas atingem 6.000 metros (MILANI et al., 2007; YOSHIDA; GAMA JR, 1982), assumindo em alguns casos, a função de selante do óleo dos reservatórios.

Durante o processo de maturação de óleos, alguns compostos como os biomarcadores costumam ser preservados. Os biomarcadores (SEIFERT; MOLDOWAN, 1981), também conhecido pelo termo “fósseis geoquímicos” (EGLINTON; CALVIN, 1967), são certos produtos naturais que durante a diagênese e a catagênese perdem alguns de seus grupos funcionais, os quais permanecem intactos, sendo então possível estabelecer uma relação “precursor-produto”. Os biomarcadores são compostos orgânicos complexos compostos por carbono, hidrogênio e outros elementos. São úteis porque as suas estruturas complexas revelam muitas informações sobre a origem e a história geológica do material em que é encontrado (PETERS; MOLDOWAN, 1993).

O estudo de biomarcadores é muito utilizado na Geoquímica de Reservatórios, que tem como alvo à caracterização química dos fluidos armazenados em determinada acumulação de petróleo (água, óleo e gás), identificando e explicando sua variabilidade composicional e as interações com as rochas reservatórios com o objetivo principal de melhorar as estratégias de exploração (LOPES et al., 2008). Várias das acumulações das bacias petrolíferas brasileiras resultam da mistura de óleos, cujas alterações podem ser avaliadas com a detecção desses fósseis químicos presentes em amostras de óleos e rochas.

A variação composicional do petróleo ocorre devido à natureza do fluido variar física e quimicamente com o aumento da evolução térmica, ou se uma segunda rocha geradora de petróleo tornar-se matura durante o processo de preenchimento do reservatório, ou ainda devido a processos de alteração secundária do petróleo (processos que ocorrem localmente com o óleo já no reservatório) como biodegradação (alteração do óleo cru por bactérias) e *water washing* (remoção de compostos solúveis em água) (LOPES et al., 2008).

Os biomarcadores quando preservados podem fornecer informações importantes sobre o petróleo, como o grau de evolução térmica, processos de migração, correlação entre óleos e entre óleo e rocha geradora, biodegradação e idade e ambiente deposicional das rochas geradoras.

Esta dissertação tem por objetivo, analisar as correlações existentes entre o betume extraído dos folhelhos geradores e o óleo extraído do reservatório de arenitos através de parâmetros geoquímicos e isotópicos.

2 OBJETIVOS

Busca-se avaliar parâmetros geoquímicos de extratos de rocha para a determinação da origem e evolução térmica do petróleo. Os afloramentos visitados para coleta de amostras são característicos do Sistema-Petrolífero Irati-Pirambóia.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo desta pesquisa é caracterizar geoquimicamente amostras de rochas do subgrupo Irati (geradora) do Membro Assistência e Fm. Pirambóia (reservatório), visando interpretar os resultados analíticos obtidos e suas respectivas correlações, e então posteriormente, prosseguir com o estudo da hidropirólise da fração de asfaltenos das amostras mais severamente degradadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliar parâmetros de fonte, maturidade termal e biodegradação, através dos biomarcadores saturados extraídos das amostras de rochas;
- ✓ analisar as correlações entre o betume da rocha geradora e o óleo do reservatório, através de parâmetros geoquímicos e isotópicos;
- ✓ confrontar os resultados analíticos obtidos neste trabalho com os disponíveis em literatura;
- ✓ identificar no grupo de amostras as mais severamente biodegradadas visando posteriores estudos de hidropirólise da fração de asfaltenos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar os objetivos propostos, o desenvolvimento metodológico desta pesquisa foi realizado de acordo com as seguintes etapas:

- a) atividades de campo envolvendo a identificação e georreferenciamento das áreas estudadas e das amostras coletadas;
- b) desenvolvimento de protocolos de pré-tratamento de amostras de rochas (folhelhos e arenitos asfálticos);
- c) detalhamento dos processos de extração e separação dos óleos;
- d) seguimento de protocolos analíticos da indústria do petróleo que envolvem a análise de óleo total, biomarcadores e isótopos estáveis do carbono;
- e) tratamento estatístico dos dados, análise, discussão e divulgação dos resultados.

3.1 COLETA DAS AMOSTRAS

As amostras foram coletadas nas Formações Irati (geradora) (Figura 5), Formação Serra Geral (Figura 6) e Formação Piramboia (reservatório) (Figura 7 e 8) na Bacia do Paraná.

Nesta ocasião foram visitados 6 afloramentos (Figura 9) e coletadas 16 (dezesesseis) amostras de rochas e 3 amostras de óleo de superfície, sendo:

- 5 amostras de rocha geradora da Fm. Irati, sendo 2 (duas) amostras coletadas no afloramento da Pedreira Stavias – Ponto 3 (folhelhos cinza) e outras 3 (três) amostras em afloramento localizado na Pedreira Partezani – Ponto 4 (folhelhos negro) conforme Quadro 1;
- 3 (três) amostras coletadas na fissura do basalto (rota de migração do sistema) na Pedreira Stavias – Ponto 2;
- 6 (seis) amostras coletadas nos calcários da Fm. Irati, atuantes como leitos carreadores de óleo – Ponto 4 e 5;
- 5 (cinco) amostras de rocha reservatório da Fm. Pirambóia, sendo 2 (duas) amostras coletadas em afloramento na Rodovia Castelo Branco km 174,9 – Ponto 1 e outras 3 (três) amostras em afloramento localizado na Fazenda Betumita – Ponto 6.

A relação dos afloramentos e rochas coletadas em cada ponto pode ser verificada conforme informações descritas no Quadro 1.

Figura 5 – Paredão na Pedreira Stavias (Ponto 3) com intercalações de Folhelho e Calcário (Fm. Irati). Nesse local um *sill* está intrudido na rocha geradora conforme destacado - 17 de agosto de 2014



Fonte: Crivellani (2015).

Figura 6 – Pedreira Stavias (Ponto 2) com afloramento de Basalto da Formação Serra Geral. Nesse local os óleos foram coletados diretamente nas fraturas da rocha - 17 de agosto de 2014



Fonte: Crivellani (2015).

Figura 7 – Afloramento de arenitos eólicos Fácies *Foreset* (Ponto 6) da Fm. Pirambóia na Faz. Betumita, cidade de Anhembi/SP - 17 de agosto de 2014



Fonte: Crivellani (2015).

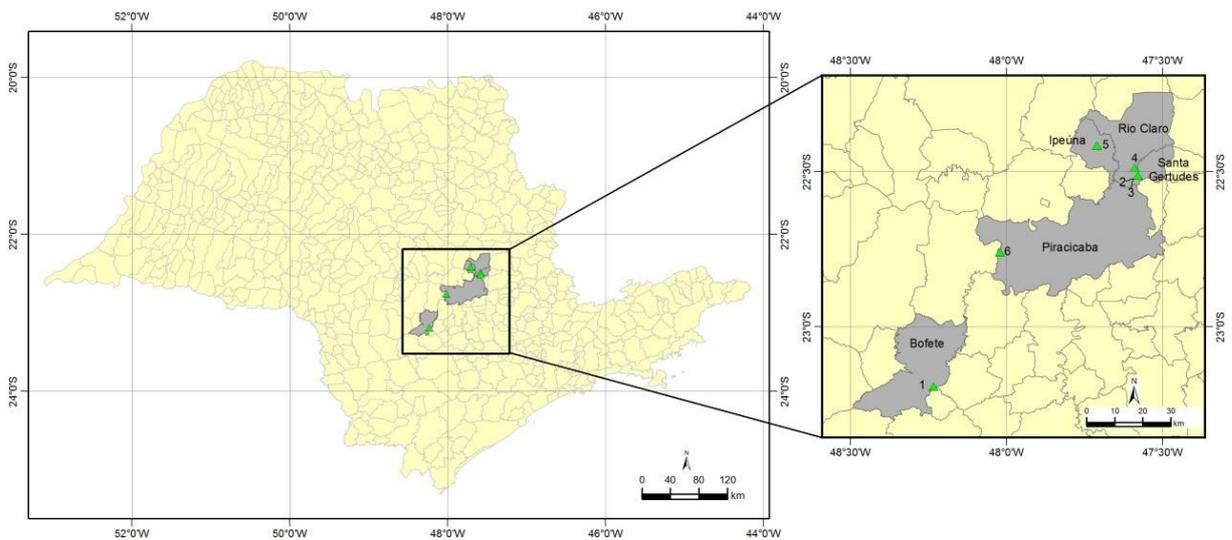
Figura 8 - Afloramento de arenitos eólicos Fácies Interdunas da Fm. Pirambóia (Ponto 6) na Faz. Betumita, cidade de Anhembi/SP - 17 de agosto de 2014



Fonte: Crivellani (2015).

A coleta de amostras foi realizada com martelo geológico, priorizando àquelas que visualmente continham maior saturação de óleo. Posteriormente, estas rochas foram embaladas em papel alumínio para preservação, identificadas e enviadas para o Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) no Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (IGEO-UFBA) para análises de parâmetros geoquímicos e para o Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – Universidade de São Paulo (USP), para análise dos isótopos estáveis de carbono.

Figura 9 – Mapa de localização dos afloramentos visitados na borda leste da Bacia do Paraná, na região de Piracicaba/SP



Fonte: Crivellani (2015).

No Quadro 1, a seguir, estão descritas as amostras coletadas em campo, com suas respectivas características, identificações e coordenadas geográficas.

Quadro 1 – Informações descritivas das amostras de rochas coletadas em campo

| PONTO | AMOSTRAS | COORDENADAS | LOCAL | MATRIZ | CLASSIFICAÇÃO | IDENTIFICAÇÃO |
|-------|----------|----------------------------------|---|--------|--|---------------|
| 1 | 1 | 23° 11' 37,3" / 48° 14' 02,2" | CIDADE DE BOFETE/ RODOVIA CASTELO BRANCO KM 174,9 | ROCHA | ROCHA RESERVATÓRIO / ARENITO COM ESTRATIFICAÇÃO CRUZADA - Fm. PIRAMBÓIA | 1.1 |
| | 2 | | | ROCHA | ROCHA RESERVATÓRIO / ARENITO COM ESTRATIFICAÇÃO CRUZADA - Fm. PIRAMBÓIA | 1.2 |
| 2 | 1 | 22° 29' 15,9" / 47° 35' 19,3" | PEDREIRA STAVIAS I | ÓLEO | ÓLEO NAS FISSURAS DO BASALTO (Fm. SERRA GERAL) | 2.1 |
| | 2 | | | ÓLEO | ÓLEO NAS FISSURAS DO BASALTO (Fm. SERRA GERAL) | 2.2 |
| | 3 | | | ROCHA | BASALTO COM ÓLEO (Fm. SERRA GERAL) | 2.3 |
| 3 | 1 | | PEDREIRA STAVIAS II | ROCHA | ROCHA GERADORA / FOLHELHOS (Fm IRATI) | 3.1 |
| | 2 | | | ROCHA | ROCHA GERADORA / FOLHELHOS (Fm IRATI) | 3.2 |
| | 3 | | | ROCHA | CALCÁRIO (Fm IRATI) | 3.3 |
| 4 | 1 | 22° 30' 41,2" / 47° 34' 42,0" | PEDREIRA PARTESANI | ROCHA | CALCÁRIO (Fm. IRATI) | 4.1 |
| | 2 | | | ROCHA | ROCHA GERADORA/FOLHELHOS (Fm. IRATI) | 4.2 |
| | 3 | | | ROCHA | ROCHA GERADORA/FOLHELHOS (Fm. IRATI) | 4.3 |
| | 4 | | | ROCHA | ROCHA GERADORA/FOLHELHOS (Fm. IRATI) | 4.4 |
| 5 | 1 | 22° 24' 57,5" / 47° 42' 34,6" | CALCARIO BONANCA/CAVIUNAS | ROCHA | CALCÁRIO (Fm. IRATI) | 5.1 |
| | 2 | | | ROCHA | CALCÁRIO (Fm. IRATI) | 5.2 |
| | 3 | | | ROCHA | CALCÁRIO (Fm. IRATI) | 5.3 |
| | 4 | | | ROCHA | CALCÁRIO (Fm. IRATI) | 5.4 |
| 6 | 1 | 22° 45' 37,5" / 48° 01' 16,2" | CIDADE DE ANHEMBI FAZENDA BETUMITA | ROCHA | ROCHA RESERVATÓRIO / ARENITO FORESET (Fm. PIRAMBÓIA) | 6.1 |
| | 2 | | | ROCHA | ROCHA RESERVATÓRIO / ARENITO FORESET (Fm. PIRAMBÓIA) | 6.2 |
| | 3 | | | ROCHA | ROCHA RESERVATÓRIO / ARENITO INTERDUNA (Fm. PIRAMBÓIA) | 6.3 |

3.2 ANÁLISES GEOQUÍMICAS

As análises geoquímicas permitem correlacionar petróleos entre si e rochas geradoras identificadas (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

3.2.1 Cuidados Analíticos

A fim de minimizar o risco de contaminação oriundo do material utilizado todo material e vidraria utilizados durante as coletas e análises passaram por um rigoroso processo de limpeza. Toda a vidraria usada foi previamente lavada com detergente Extran (10%), secas em estufa a 100 °C (exceto para vidraria volumétrica) e enxaguados com diclorometano. Os reagentes (sulfato de sódio, sílica, alumina) da marca Merck foram previamente calcinados a 400 °C durante 4 horas. Os solventes utilizados nas análises (diclorometano e n-hexano) foram da marca Merck com grau de pureza de 99,8 e 96% respectivamente.

Durante a coleta e processamento das amostras as mesmas não entraram em contato com materiais plásticos e de borracha para diminuir os riscos de contaminação.

3.2.2 Preparação das Amostras

Primeiramente, as amostras de rocha geradora e reservatório foram visualmente verificadas e tratadas, visando à eliminação de alterações ou impurezas superficiais, como partes oxidadas, raízes ou partes de plantas. Esses cuidados podem evitar alterações nos resultados analíticos.

Em seguida, as amostras foram envolvidas em papel sulfite e individualmente trituradas com martelo de ferro em frações menores para, posteriormente, serem pulverizadas com o auxílio de um almofariz de ágata (Figura 10) e peneiradas com malha de 18 mesh (1 mm).

Figura 10 – Almofariz de Ágata para maceração das amostras



Fonte: Crivellani (2015).

3.2.3 Carbono Orgânico Total (COT)

Amostras de rochas pulverizadas contendo 1 grama cada foram tratadas com ácido clorídrico 6M em uma barca de filtração de porcelana (Figura 11) para remoção dos carbonatos. Na barca foram adicionadas 1 mL de ácido por vez até não haver mais borbulhamento da amostra. Foram utilizadas no máximo 10 mL de HCl por amostra.

Posteriormente, o ácido foi removido por meio de lavagem com água aquecida a 80 °C (Figura 12) e a posterior secagem da barca em placa aquecedora a 55 °C (Figura 12). O COT foi medido por método de combustão direta.

Figura 11 – Ácido sendo filtrado na barca de porcelana previamente a determinação do COT



Fonte: Crivellani (2015).

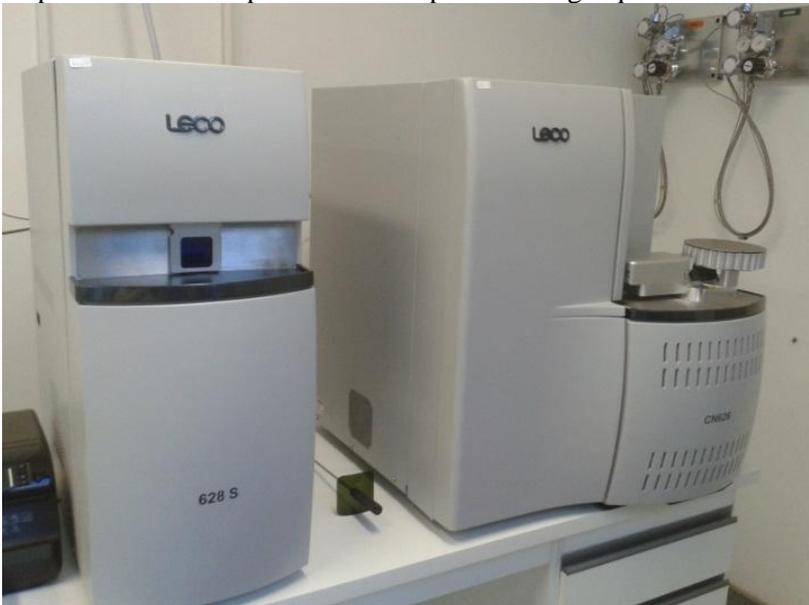
Figura 12 – Barca de porcelana em manta aquecedora para remoção da umidade antes da leitura do carbono orgânico total (COT)



Fonte: Crivellani (2015).

Os teores de Carbono Orgânico Total (COT) foram determinados por combustão no analisador de carbono LECO 628CN (Figura 13). Aproximadamente 0,1 g de amostra seca é queimada, e o CO_2 produzido, analisado usando detector infravermelho (IV). A massa de COT é convertida para percentagem de carbono baseada na massa de amostra analisada.

Figura 13 – Equipamento analisador de COT, da marca Leco, com detector infravermelho, utilizado na parte laboratorial para análise de parâmetros geoquímicos da rocha geradora (Formação Irati)



Fonte: Crivellani (2015).

3.2.4 Pirólise *Rock-Eval*

O equipamento de pirólise *Rock-Eval* (Figura 14) em rocha total é utilizada para avaliação do nível de maturação e do tipo de matéria orgânica presente nas rochas (Epistalié et al., 1977). O método consiste em estimar o potencial de petróleo de rochas por pirólise de acordo com um padrão de temperaturas programadas. Os voláteis são liberados em três fases de temperaturas crescentes, as quais permitem a obtenção de parâmetros como: o pico S1, que representa os hidrocarbonetos livres na rocha; o S2, que representa os hidrocarbonetos derivados pelo craqueamento térmico primário; o S3, o qual relaciona o dióxido de carbono (CO₂) liberado durante a pirólise *Rock-Eval*, representando a quantidade de oxigênio presente no querogênio; a temperatura máxima, que corresponde àquela em que ocorre o pico S2; o índice de hidrogênio (IH), é a proporção de hidrocarbonetos residuais no querogênio (usado para determinar o tipo, a origem e o estado de preservação do querogênio); e o índice de oxigênio (IO) relacionado a quantidade de oxigênio no querogênio (é associado a níveis de maturação e tipo de querogênio) (BALBINOT, 2012).

As amostras selecionadas do material foram submetidas ao equipamento para o aquecimento em atmosfera inerte de 300 a 500°C, utilizando hélio com gás carreador. Aproximadamente 80 mg de amostra seca e macerada, foram acondicionadas em um cadinho de material tipo Incoloy e introduzidas no sistema em condições não isotérmicas (300 °C em atmosfera de Hélio). A temperatura do sistema aumentou até 650 °C a uma taxa de 25 °C/min.

Figura 14 – Equipamento *Rock-Eval* 6 para avaliação de rochas geradoras



Fonte: Crivellani (2015).

As condições do equipamento *Rock Eval 6*: **Temperaturas iniciais dos fornos de pirólise e de oxidação:** 300 °C; **Splitter temperatura:** 400 °C; **Hidrogênio:** 30 mL.min⁻¹; **Nitrogênio:** 100 mL.min⁻¹; **SPL Splitter:** 100 mL.min⁻¹; **Ar:** 50 mL.min⁻¹; **FID Ar:**150 mL.min⁻¹; **IR cel.:** 0; **FID Air flow (V2):** 250 até 270 mL.min⁻¹ (lendo 300 mm no medidor de vazão); **IR Purge flow (V1):** 150 até 170 mL.min⁻¹.

3.2.5 Extração da Matéria Orgânica Solúvel (MOS)

Para a extração da MOS foram usadas aproximadamente 10 g de rocha reservatório e 60 g de rochas geradoras. As amostras foram pesadas e inseridas em cartuchos de papel filtro para a extração em aparato de *Soxhlet* (Figura 15) com 100 mL de diclorometano. A extração ocorreu até que o solvente contido no *Soxhlet* estivesse transparente, indicando que a MOS da amostra foi totalmente extraída. O tempo de duração da extração para as rochas da Fm. Irati e da Fm. Pirambóia foi de 32 e 12 horas, respectivamente.

O óleo da Fm. Serra-Geral não necessitou ser extraído da rocha. O conteúdo de óleo coletado diretamente na superfície do afloramento permitiu sua separação diretamente na coluna de purificação e fracionamento.

Após o processo de extração foram adicionados fios de cobre, previamente ativados com HCl, ao extrato para remoção do enxofre. Os fios de cobre foram trocados por novos até que não houvesse mais sinal de oxidação (análise visual).

Em seguida, evaporou-se o diclorometano do extrato oleoso contido no balão em um evaporador rotatório (Figura 15). O óleo foi então transferido para frascos previamente pesados e identificados. Posteriormente, estes foram novamente pesados em balança analítica para determinação da percentagem de MOS na amostra. Após a determinação da massa de óleo presente no evaporado, a amostra foi preparada em *vials* de cromatografia com o solvente diclorometano.

Figura 15 – Parte do material utilizado na parte laboratorial de preparação e extração das amostras de rochas e óleos, com detalhes do sistema Soxhlet e rotoevaporador



Fonte: Crivellani (2015).

3.2.6 Determinação do Óleo Total (*Whole Oil*)

O método de *fingerprint whole oil*, desenvolvido por Kaufman, Ahmed e Elsinger (1990), tornou possível a identificação da variação composicional em amostras de óleo a partir do resultado da cromatografia de fase gasosa.

O método de *fingerprint whole oil*, desenvolvido por Kaufman, Ahmed e Elsinger (1990) tornou possível a identificação da variação composicional em extratos oleosos a partir do resultado da cromatografia de fase gasosa. Neste trabalho foram analisadas amostras de betumes e óleos extraídos respectivamente de rocha geradora e reservatório.

Essa metodologia consiste na injeção da amostra de betume/óleo em cromatógrafo de fase gasosa Agilent modelo 7890B (Figura 16) com um detector de ionização de chama (CG-DIC). O gás de arraste foi o hidrogênio (pureza > 99,999%) com fluxo constante de 1 mL min⁻¹. A temperatura do injetor foi 300 °C e as injeções foram feitas no modo “splitless”. A rampa de temperatura usada para o forno foi 40 °C por 2 min., aumentando a uma taxa de 10°C/min. até 300 °C onde permanece por 12 min. (tempo total de análise 40 minutos).

Figura 16 – Cromatógrafo gasoso Agilent 7890B, equipado com detector de ionização em chama (DIC)



Fonte: Crivellani (2015).

3.2.7 Coluna de Purificação e Fracionamento

Uma pequena porção de cada betume e extrato foi fracionada em compostos saturados, aromáticos e resinas e asfaltenos (NSO) por cromatografia de adsorção em coluna de vidro preenchida até a altura de 12 cm de sílica 100% ativada (Figura 17). Cerca de 20 mg do extrato oleoso foi misturado com alumina que foram adicionados na parte superior da coluna. As três frações foram separadas com a seguinte eluição consecutiva de solventes: hidrocarbonetos saturados (F1) foram eluídos com 30 mL de n-hexano; hidrocarbonetos aromáticos (F2) com 30 mL de um mistura 4:1 de n- hexano:diclorometano; e, por fim, a terceira fração (F3) composto pelos os compostos NSO que é retirada com 40 mL de uma mistura 4:1 de diclorometano: metanol.

As frações coletadas em balões distintos foram transferidas para vials, previamente pesados, e o solvente foi removido em temperatura e pressão ambiente. Os vials foram posteriormente pesados para calcular as porcentagens das respectivas frações.

As frações F1 (saturados) foi posteriormente eluídas com solvente n-hexano para detecção de biomarcadores através da técnica CG-EM.

Figura 17 – Cromatografia líquida gravimétrica com colunas de sílica gel (fase estacionária) empregada na separação das três principais frações de componentes do petróleo, hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas e asfaltenos



Fonte: Crivellani (2015).

3.2.8 Identificação e Quantificação dos Biomarcadores

Para a identificação dos compostos saturados e insaturados foi injetada 1 μL de extrato em um cromatógrafo de fase gasosa da Agilent modelo 7890B acoplada a um espectrômetro de massas Agilent modelo 5977A. A injeção foi realizada em modo splitless a uma temperatura de 280 °C (saturados) e 300 °C (aromáticos). O gás de arraste utilizado foi o Hélio com um fluxo 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A coluna usada foi um DB5-MS de dimensões 60 m x 0,25 μm x 0,25 μm .

Para as análises dos compostos saturados, a rampa de temperatura utilizada teve temperatura inicial de 55 °C durante 1 minuto, aumentando a uma taxa de 20 °C/min. até 180 °C, e posteriormente até 310 °C a uma taxa de 1,3 °C/min, permanecendo na temperatura de 310 °C por 12 minutos. O tempo total da análise foi de 119,25 minutos. O espectrômetro de massas permaneceu a uma temperatura de 250 °C na interface e a multiplicadora de elétrons operando a 70 eV. A análise foi feita no modo SIM.

Os compostos saturados foram identificados através do monitoramento dos m/z 191, 217 e 259. O tempo de eluição de cada composto biomarcador foi baseado em literaturas

específicas (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005), sendo sua quantificação efetuada de forma absoluta.

3.2.9 Isótopos Estáveis de Carbono Orgânico

Aproximadamente 100 mg de amostra pulverizada de rocha geradora e reservatório foram tratadas com 20 ml HCl concentrado durante 2 horas na atmosfera do dessecador. Posteriormente, 50 mg de amostra descarbonatada foi acondicionada em cartuchos de estanho (5 x 9 mm) e submetidos a análise por espectrometria de massas acoplado a cromatografia gasosa, PDZ-Europa modelo GLS 20-20 (Figura 18).

A razão isotópica foi expressa em $\delta^{13}\text{C}$ (‰) calculada pela Equação 1:

$$\delta^{13}\text{C} = [(R_a - R_p)/R_p] \times 10^3 \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

R_a e R_p referem-se à razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra e do padrão, respectivamente.

O padrão utilizado foi a PDB (PeeDee Belemnite).

A Figura 19 ilustra os processos de descarbonatação e extração dos óleos para análise isotópica do $\delta^{13}\text{C}$ das amostras coletadas. Na extração do óleo foi utilizado um filtro de fibra de vidro em formato circular embebido em diclorometano. Quando em contato com a rocha o óleo se adere a esta superfície.

3.2.10 Análise dos Dados e Divulgação

Os resultados e discussões dessa dissertação estão apresentados na forma de um artigo submetido à revista GEOLOGIA USP Série Científica. Título: “Determinação de Parâmetros Geoquímicos de Amostras de Rochas da Formação Irati e Pirambóia na Bacia do Paraná”, o qual pode ser verificado no Item 4 a seguir.

O conteúdo deste artigo abrange os dados geoquímicos orgânicos obtidos através da análise de extratos de amostras da geradora (Fm. Irati) e do óleo do reservatório (Fm. Pirambóia), principalmente em relação aos parâmetros de biomarcadores saturados aplicados na interpretação da origem, ambiente de sedimentação, maturidade termal e níveis de biodegradação.

Figura 18 – Espectrômetro de massas acoplado com cromatografia gasosa PDZ-Europa, modelo SLG 20-20, utilizado para análises isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ em amostras de rochas geradora e reservatório do sistema petrolífero Irati-Pirambóia



Fonte: Crivellani (2015).

Figura 19 – Processos de descarbonatação e extração dos óleos para análise isotópica do $\delta^{13}\text{C}$



Fonte: GEOQPETROL (2015).

4 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS GEOQUÍMICOS DE AMOSTRAS DE ROCHAS DA FORMAÇÃO IRATI E PIRAMBÓIA NA BACIA DO PARANÁ

RESUMO

Os arenitos asfálticos da Fm. Pirambóia, localizados na Bacia do Paraná tem como características altas taxas de intemperização e biodegradação, o que acaba dificultando as pesquisas na área de exploração e produção do sistema petrolífero no qual esta Formação está relacionada (SP Irati-Pirambóia). Dessa forma, o objetivo deste trabalho é analisar geoquimicamente amostras de extratos de sua rocha geradora (Fm. Irati) e o óleo do seu respectivo reservatório (Fm. Pirambóia), visando identificar as amostras mais degradadas para posteriores trabalhos de hidropirólise de asfaltenos, para recuperar as informações geoquímicas perdidas devido a processos intempéricos. Para tanto, foram analisadas em laboratório 19 amostras de rochas de acordo com a seguinte sequência analítica: Pirólise *Rock-Eval*, Coluna de Purificação e Fracionamento, Óleo Total por Cromatografia Gasosa (CG) acoplada ao sensor DIC (Detector de Ionização de Chamas), Biomarcadores Saturados por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) e análise isotópica do $\delta^{13}\text{C}$ por Espectrômetro de Massas acoplado com Cromatografia Gasosa. De uma forma geral e qualitativa, os biomarcadores apresentaram diferentes níveis de biodegradação, inclusive severos. Este fator, aliado ao *stress* térmico sofrido pelo óleo durante sua geração, dificultam a determinação e interpretação dos parâmetros geoquímicos rotineiramente utilizados em estudos de correlação rocha-óleo e óleo-óleo. Para recuperação das informações geoquímicas perdidas, indica-se submeter as amostras coletadas no ponto 6 – afloramento da Fm. Pirambóia (Fazenda Betumita, cidade de Anhembi/SP) a craqueamento térmico através da hidropirólise. Esta técnica é capaz de gerar petróleo contendo biomarcadores que permaneceram ocluídos em sua fração asfáltica desde sua formação. Novas análises geoquímicas desse produto possibilitaria um posterior balanço de massas dos biomarcadores, e conseqüentemente, um melhor entendimento dos processos e taxas de biodegradação, que envolvem localmente o Sistema-Petrolífero Irati-Pirambóia.

Palavras-chave: Bacia do Paraná, Biomarcadores, Geoquímica de Reservatórios, Isótopos Estáveis de Carbono, Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia.

4.1 INTRODUÇÃO

A Bacia Geológica do Paraná é uma ampla bacia sedimentar situada na porção centro-leste da América do Sul, com área de abrangência, principalmente no centro-sul do Brasil, desde o estado do Mato Grosso até o estado do Rio Grande do Sul, ocupando cerca de 75% dessa área. Além do Brasil, ela também distribui-se no nordeste da Argentina, na porção leste do Paraguai e no norte do Uruguai. É uma depressão ovalada, com o eixo maior no sentido quase norte-sul, e possui uma área de cerca de 1,5 milhão de km² (MILANI, 1997). A bacia

desenvolveu-se durante parte das eras Paleozóica e Mesozóica, e seu registro sedimentar compreende rochas formadas do Período Ordoviciano ao Cretáceo, dentro de um intervalo de tempo entre 460 e 65 milhões de anos atrás. A seção de maior espessura, superior a 7000 m, está localizada na sua porção central e é constituída por rochas sedimentares e ígneas. As rochas sedimentares da Bacia do Paraná são ricas em restos de animais e vegetais fossilizados (ARAÚJO et al, 2000).

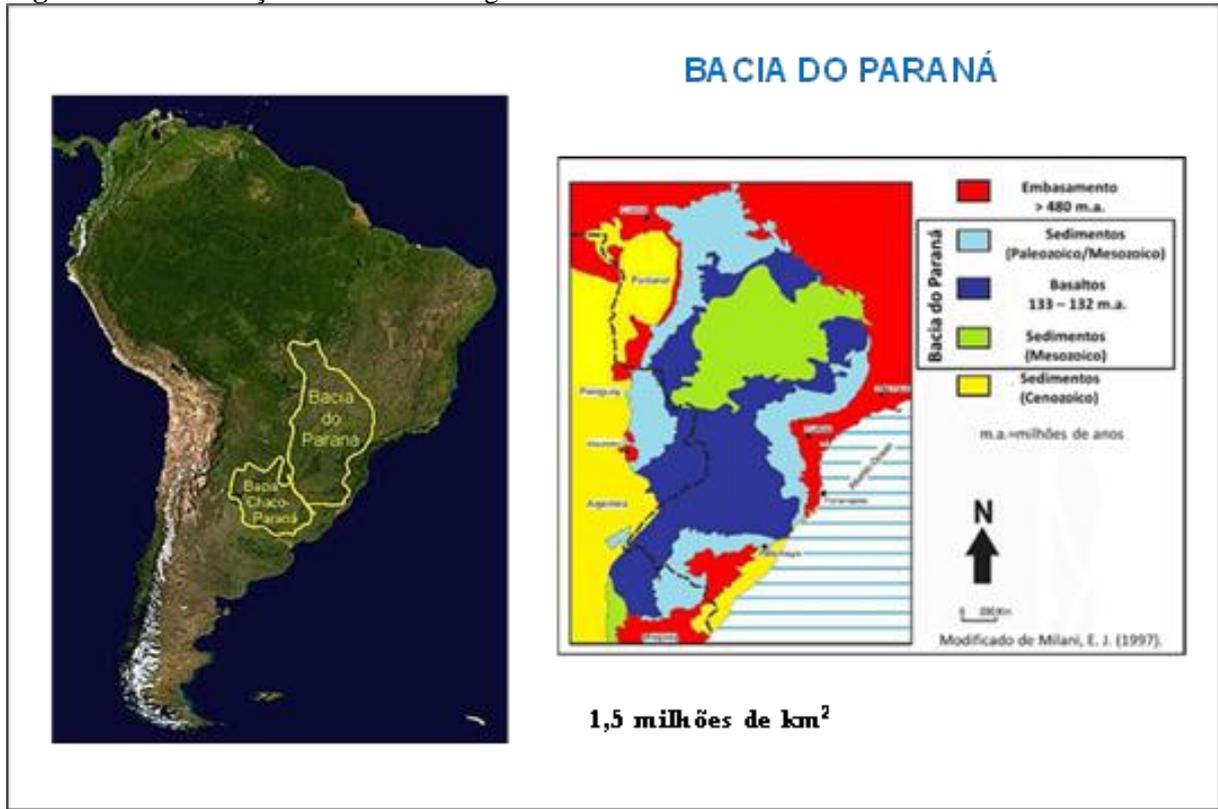
O sistema petrolífero Irati-Pirambóia, inserido na Bacia do Paraná, tem como característica de sua rocha geradora, Formação Irati (Permiano inferior), a ocorrência de folhelhos pirobetuminosos intercalados com rochas carbonáticas, com maturação térmica dos folhelhos influenciada por *sill* de basalto associados ao magmatismo da Formação Serra Geral (Eocretáceo).

A rocha reservatório, Formação Pirambóia (Permo-Triássico) apresenta arenitos asfálticos de granulometria média, com estratificação cruzada de médio porte, depositados em ambiente flúvio-eólico. Os diversos afloramentos na parte centro-leste do Estado de São Paulo serviram como locais de amostragem para as análises geoquímicas desse sistema petrolífero. A Figura 20 apresenta a localização da Bacia do Paraná.

A Formação Irati segundo Milani et al. (2007) é muito bem conhecida e reportada na literatura, sendo unidade basal do Grupo Passa Dois (Permiano), apresentando folhelhos pirobetuminosos alternado com calcários, de uma forma geral, com teores de carbono orgânico total podendo chegar a 20 %. O Grupo Passa Dois se mostra cortado por intrusões basálticas da Formação Serra Geral (Cretáceo). O ambiente de deposição da Formação Irati ainda é bastante controverso, podendo ser por um ambiente marinho de águas rasas, em bacias confinadas, sujeito a oscilações climáticas como também associados a lagoas marginais em lenta subsidência com estreita ligação marinha, coberta de vegetação e influenciada climaticamente (ARAÚJO, 2001).

A Formação Pirambóia é constituída por arenito avermelhado e esbranquiçado com estratificação cruzada de deposição continental em ambiente flúvio-eólico, constituindo a parte basal da Formação Botucatu (ASSINE; PIRANHA; CARNEIRO, 2004) e com afloramentos na parte nordeste da bacia. Os arenitos impregnados de petróleo (arenitos asfálticos) caracterizam a formação como *tar sands*. A ocorrência desses arenitos asfálticos, de acordo com Thomaz Filho (1982), está associada ao Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia, na borda leste da Bacia do Paraná, induzidas por maturação anômala dos folhelhos betuminosos da Formação Irati por força das intrusões basálticas da Formação Serra Geral.

Figura 20 - Localização da Bacia Geológica do Paraná



Fonte: Modificado de Milani (1997).

Devido à sua intensa biodegradação, o óleo presente na Formação Pirambóia sofreu grande perda de vários de seus compostos comumente utilizados na caracterização geoquímica, tais como os alcanos normais, isoalcanos, vários cicloalcanos do grupo dos biomarcadores (terpanos e esteranos), além da maioria dos compostos aromáticos. Isso acarreta dificuldades nos estudos geoquímicos quando os objetivos são a determinação do ambiente deposicional de sua rocha geradora, maturação do óleo original, processos de migração, mistura de óleos, níveis de degradação, ou mesmo a correlação com os parâmetros geoquímicos obtidos da rocha geradora.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é analisar geoquimicamente os betumes e óleos extraídos das rochas geradoras e reservatórios característicos do Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia, de modo a verificar suas propriedades geoquímicas e as relações entre a rocha geradora da Fm. Irati, o petróleo presente no reservatório da Fm. Pirambóia e os processos de biodegradação envolvidos na expulsão e migração desses óleos pelos compartimentos desse sistema. Os resultados subsidiarão posteriores trabalhos de hidropirólise da fração asfaltenos, com o intuito de liberar termicamente os biomarcadores ocluídos em sua estrutura e recuperar

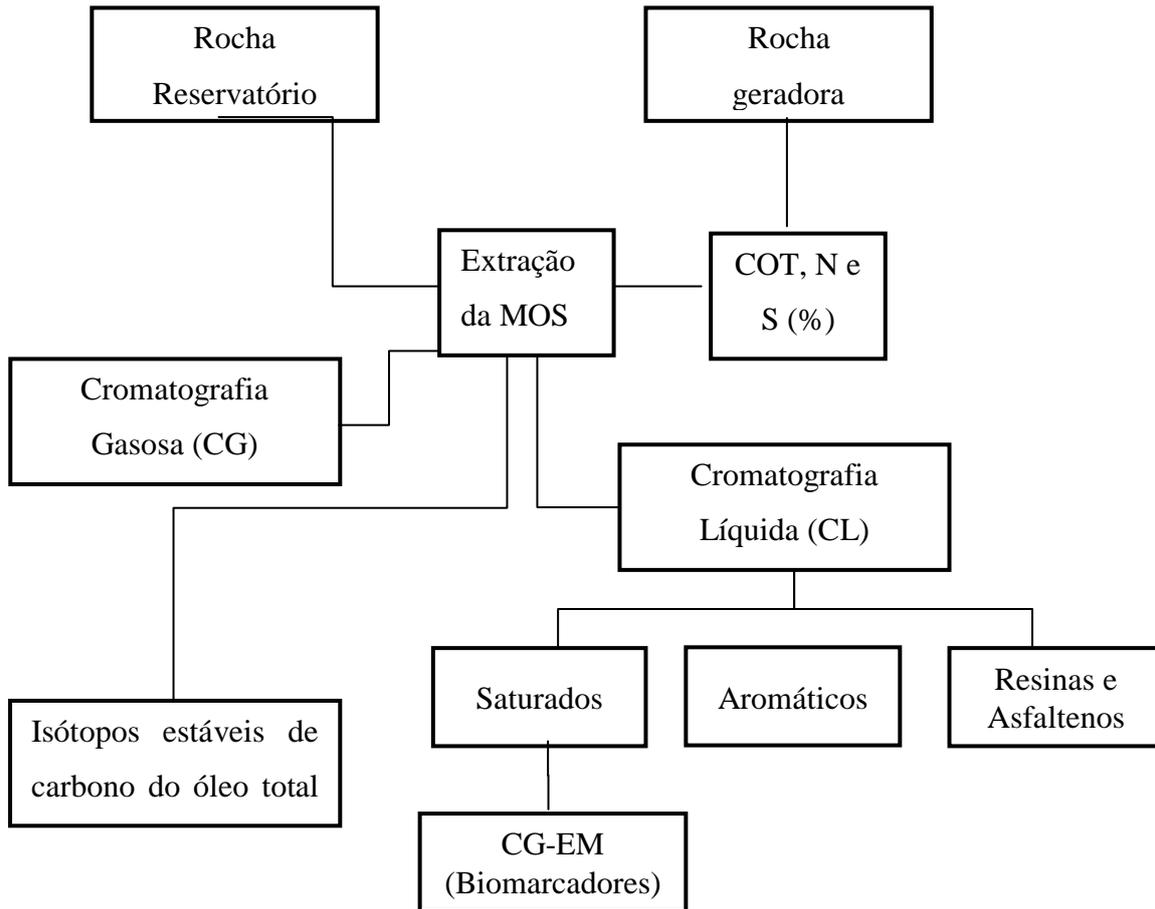
a informação geoquímica molecular original, visando um posterior balanço de massas desses compostos para maior entendimento dos processos de degradação envolvidos nessas matrizes.

4.2 METODOLOGIA

As amostras foram coletadas em afloramentos característicos das Formações Irati, Serra Geral e Pirambóia, todas localizadas na Bacia do Paraná. Foram amostrados 6 afloramentos e coletadas 16 amostras de rochas e 3 amostras de óleo de superfície, sendo:

- 6 amostras de rocha geradora da Fm. Irati: 3 (três) amostras coletadas no afloramento da Pedreira Stavias – Ponto 3 (folhelhos cinza); 3 (três) amostras em afloramento localizado na Pedreira Partezani – Ponto 4 (folhelhos negro) ;
- 3 (três) amostras coletadas na fissura do basalto (rota de migração do sistema) na Pedreira Stavias – Ponto 2;
- 5 (cinco) amostras coletadas nos calcários da Fm. Irati, atuantes como leitos carreadores de óleo – Ponto 4 (uma amostra) e 5 (quatro amostras);
- 5 (cinco) amostras de rocha reservatório da Fm. Pirambóia, sendo 2 (duas) amostras coletadas em afloramento na Rodovia Castelo Branco km 174,9 – Ponto 1 e outras 3 (três) amostras em afloramento localizado na Fazenda Betumita – Ponto 6.

A sequência analítica laboratorial (Figura 21) utilizada no presente trabalho inclui analisador elementar de Carbono Orgânico Total, Cromatografia Líquida (coluna aberta), *Whole Oil* por Cromatografia Gasosa (CG), Biomarcadores por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) e Espectrometria de Massas acoplada com Cromatografia Gasosa para análise de isótopos estáveis de Carbono (Laboratório de Isótopos Estáveis – CENA/USP).

Figura 21 – Sequência metodológica dos procedimentos analíticos

Elaboração: Autora (2016).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados deste trabalho, de uma forma conjunta fornecem subsídios para inferência de informações geoquímicas das amostras coletadas a partir de afloramentos das Formações Irati e Pirambóia na Bacia do Paraná, conforme serão discutidos nos item a seguir.

4.3.1. Carbono Orgânico Total (COT)

A Tabela 1 apresenta os resultados de COT das amostras de rocha geradora após a análise realizada pelo equipamento LECO CN628.

Tabela 1 – Resultados preliminares de COT (%) dos folhelhos betuminosos da Formação Irati

| AMOSTRA | FORMACAO | LOCAL | % COT (LECO) |
|---------|----------|-----------------------|--------------|
| 3.1 | | | < 0,04 |
| 3.2 | | PEDRERA STAVIAS | < 0,04 |
| 3.3 | | | < 0,04 |
| IRATI | | | |
| 4.2 | | | 0,45 |
| 4.3 | | PEDREIRA PARTEZANI | 1,16 |
| 4.4 | | | 0,93 |

Elaboração: Autora (2016).

Segundo Peters e Cassa (1994) considera-se de maneira genérica que valores de COT superiores a 1% em rochas sedimentares são típicos de rochas potencialmente geradoras de petróleo. Segundo os critérios de classificação do Quadro 2, as rochas da Fm. Irati foram consideradas como pobres em carbono orgânico e conseqüentemente com potencial gerador de hidrocarbonetos ruim. Em outros trabalhos, o parâmetro COT quando analisado nessa mesma formação apresentam valores mais pronunciados conforme será discutido posteriormente.

Quadro 2 – Relação entre potencial gerador de hidrocarbonetos (HC), COT e valores de S1 e S2

| Potencial gerador de HC | COT (%) | S1 (mg HC/g rocha) | S2 (mg HC/g rocha) |
|-------------------------|---------|--------------------|--------------------|
| Ruim | <0,5 | <0,5 | <2,5 |
| Fraco | 0,5-1 | 0,5-1 | 2,5-5 |
| Bom | 1-2 | 1-2 | 5-10 |
| Muito bom | 2-4 | 2-4 | 10-20 |
| Excelente | >4 | >4 | >20 |

Fonte: Castro (2015).

A Formação Irati geralmente apresenta folhelhos muito ricos em matéria orgânica amorfa, propiciando dessa forma a geração de hidrocarbonetos líquidos. Estudos geoquímicos revelam que o teor de carbono orgânico total nessa formação varia de 0,1 a 23%, com média

de cerca de 2%. Os maiores índices são pertinentes aos folhelhos betuminosos do membro Assistência, localizado na parte leste da bacia, sendo considerados, então, os melhores geradores da bacia (GOULART; JARDIM, 1982; ZALÁN et al., 1990). A geração de óleo por subsidência térmica ocorre apenas nas porções centrais da bacia, onde estaria dentro da janela de geração, podendo localmente encontrar-se em níveis elevados de evolução térmica (matura a supermatura), quando associada às zonas com maiores espessuras intrusões de diabásio (GOULART; JARDIM, 1982).

Nesse contexto, a hipótese que mais se adequa aos resultados quase nulos de COT na Pedreira Stavias – Ponto 3 (amostras 3.1, 3.2 e 3.3), é que, aparentemente, esses teores de carbono orgânico dos folhelhos da Formação Irati são prováveis resíduos de craqueamento térmico, devido a sua proximidade com rochas intrusivas. A princípio, esta hipótese também se adequa ao ponto 4 (Pedreira Partezani), onde as amostras 4.2, 4.3 e 4.4 apresentaram valores de COT um pouco mais elevados que o Ponto 3, mas ainda assim, com valores muito reduzidos em relação aqueles citados em literatura.

Dados integrantes da pasta dos poços 1-ES-2-RS e 1-CS-2-PR (ambos localizados na Bacia do Paraná) também sustentam essa afirmação. Parâmetros de pirólise *Rock-Eval* estão plotados no gráfico ilustrado na Figura 22 (ANP, 2015).

No gráfico do poço 1-ES-2-RS (à esquerda), relacionando a profundidade do perfil com valores de COT, S2 e IH, foi verificado que a aproximadamente 1960 metros da superfície é encontrada uma camada de folhelhos classificados como excelentes geradores, devido aos altos teores de COT (>4) e S2 (>20) nas amostras analisadas (PETERS; CASSA, 1994). Notou-se que esta camada de folhelhos não está associada à presença de rochas intrusivas em suas proximidades. Esse fator acarreta a preservação do material orgânico presente na geradora Irati, conforme valores de COT e S2.

Em relação ao poço 1-CS-2-PR (à direita), foi verificado que há uma camada de folhelhos da Fm. Irati entre as profundidades de 2160 a 2175 metros. Há também uma intrusiva entre 2165 e 2170 metros intercalando essa formação. A espessura aproximada desse *sill* é de 5 metros. A temperatura liberada pela intrusiva parece suficiente para depletar os níveis naturais de matéria orgânica constituinte dos folhelhos da Fm. Irati, conforme verificado nos valores muito reduzidos de COT, S2 e IH das amostras.

4.3.2 Pirólise Rock-Eval

Para continuidade dos estudos de correlação óleo/rocha geradora, foram selecionadas as amostras de rocha que apresentaram resultados do COT entre 0,5-1,0% para realização da Pirólise *Rock-Eval*. Essa análise avalia a qualidade da matéria orgânica precursora do petróleo e o intervalo de maturação das amostras.

A Tabela 2 apresenta os resultados das amostras 4.2, 4.3 e 4.4 e na sequência seus respectivos pirogramas conforme Figuras 23, 24 e 25.

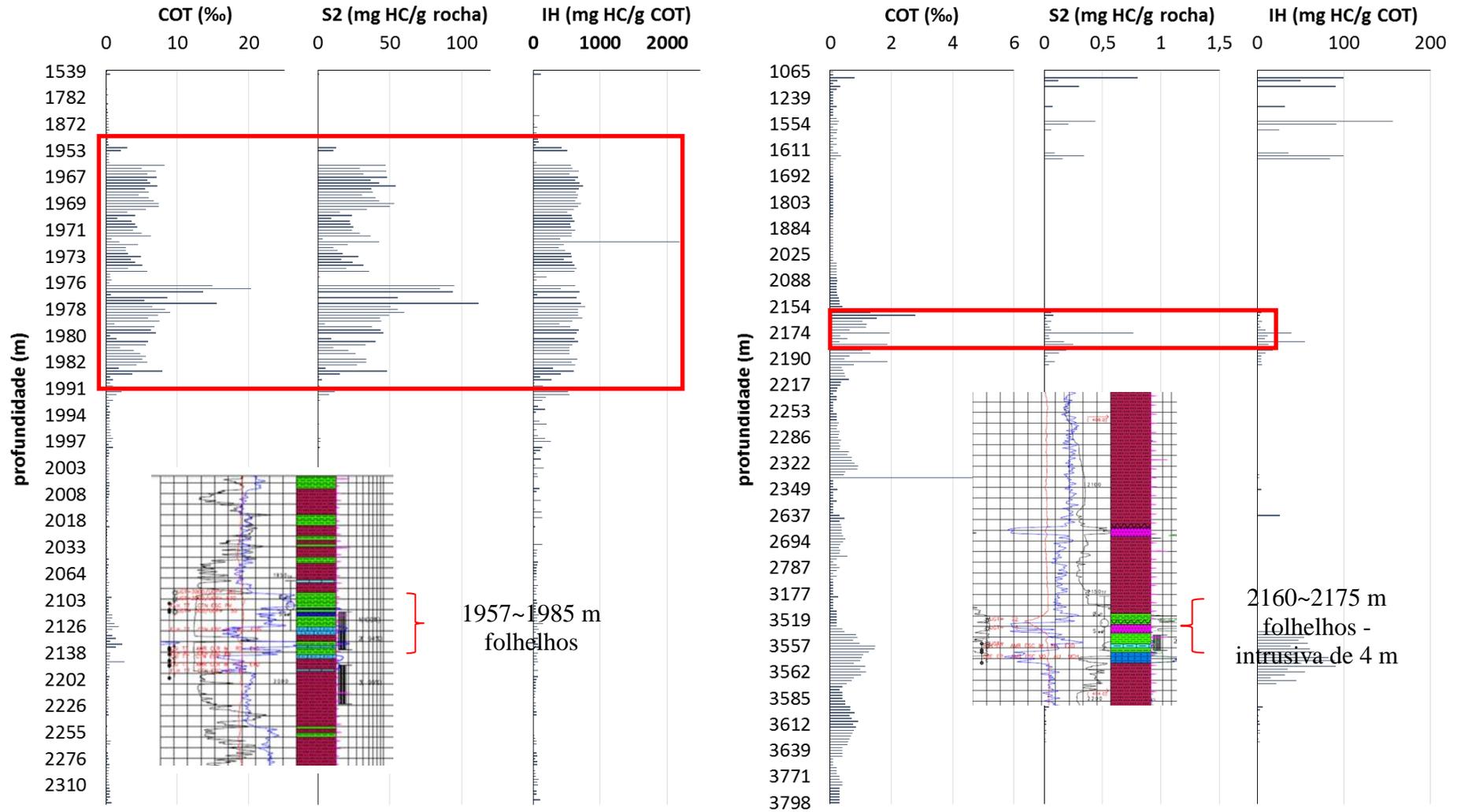
Tabela 2 – Resultados da pirólise realizada nas amostras 4.2 ,4.3 e 4.4 (Fm. Irati na Pedreira Partezani)

| AMOSTRA | COT ROCK- EVAL % | S1 (mg/g) | S2 (mg/g) | T _{máx} (°C) | S3 (mg/g) | HI | OI |
|---------|------------------------|-----------|--------------|--------------------------|--------------|-----|----|
| 4.2 | 2,26 | 0,21 | 2,03 | 427 | 0,22 | 90 | 10 |
| 4.3 | 1,44 | 0,28 | 2,06 | 428 | 0,24 | 143 | 17 |
| 4.4 | 1,53 | 0,33 | 2,26 | 429 | 0,25 | 148 | 16 |

Elaboração: Autora (2016).

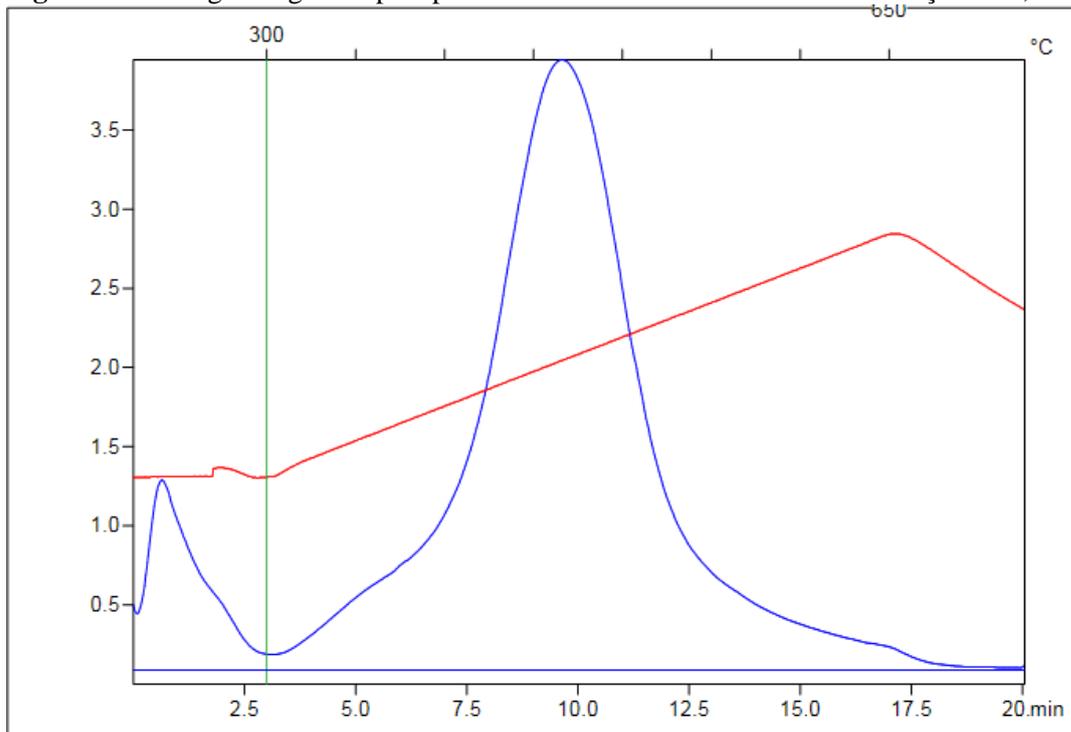
De acordo com os resultados gerados nas amostras do Ponto 4, os valores de T_{máx} apresentaram-se inferiores a 435 °C, o que demonstra imaturidade dos folhelhos analisados pois estão abaixo do limite da janela de geração (PETERS, 1986).

Figura 22 – Gráfico com dados de pirólise para os poços da bacia do Paraná 1-ES-2-RS, sem presença de intrusiva (esquerda) e 1-CS-2-PR com presença de intrusivas intrusiva (direita)



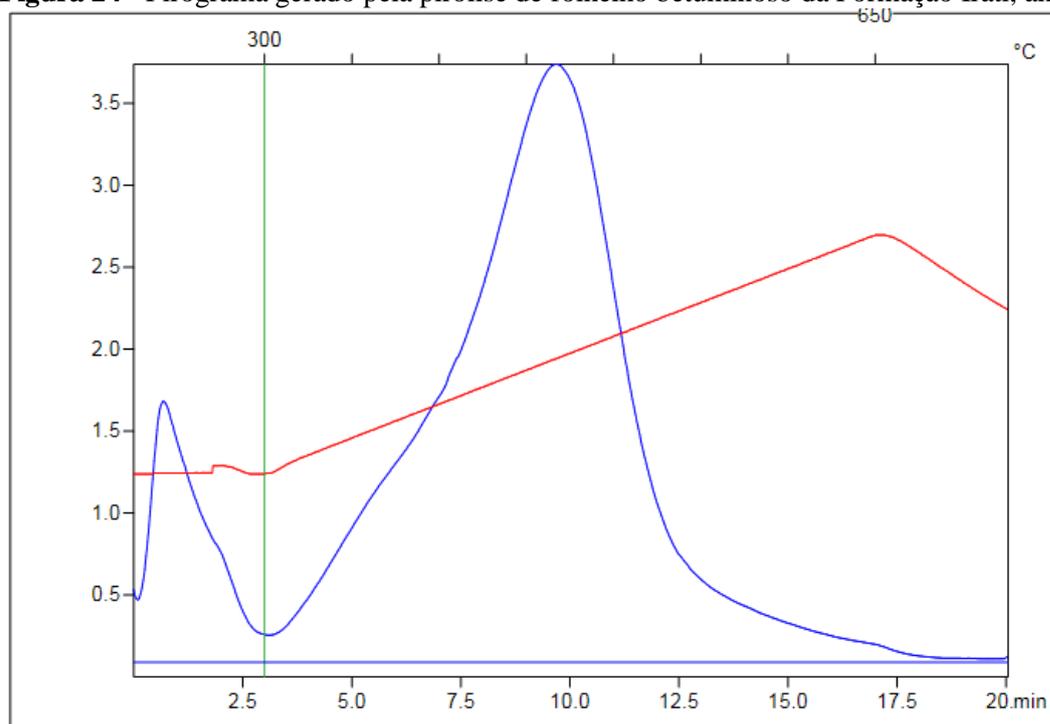
Fonte: Modificado de ANP (2015).

Figura 23 – Pirograma gerado pela pirólise de folhelho betuminoso da Formação Irati, amostra 4.2



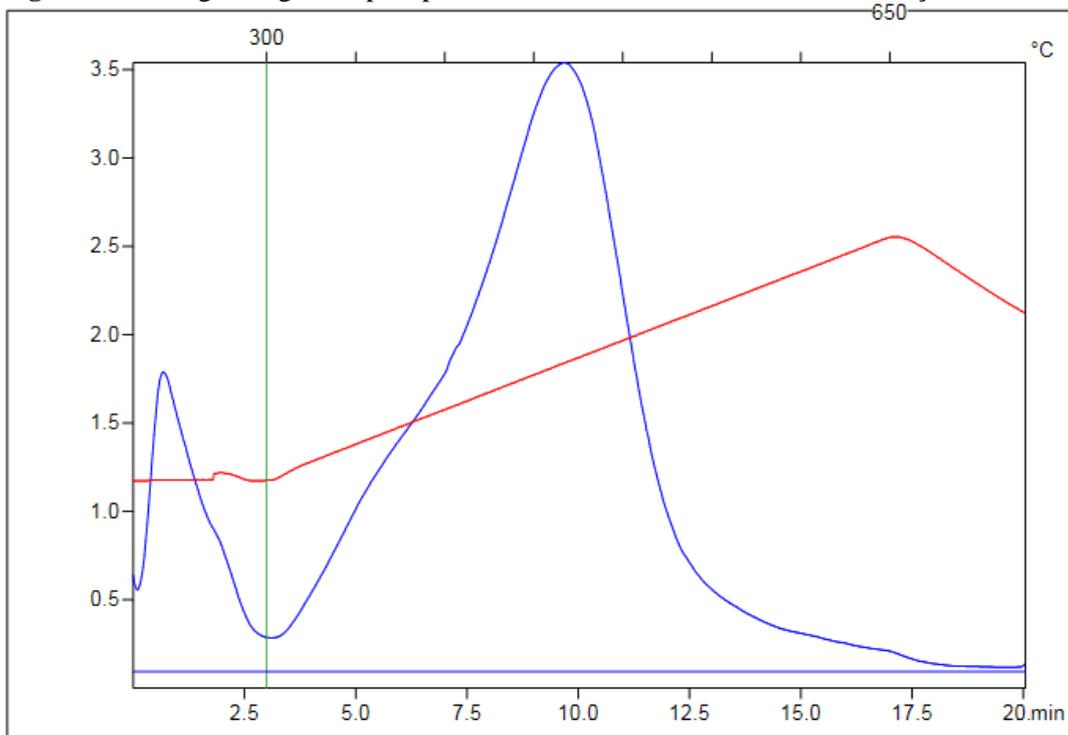
Fonte: LEPETRO (2015).

Figura 24 - Pirograma gerado pela pirólise de folhelho betuminoso da Formação Irati, amostra 4.3



Fonte: LEPETRO (2015).

Figura 25 - Pirograma gerado pela pirólise de folhelho betuminoso da Formação Irati, amostra 4.4



Fonte: LEPETRO (2015).

Em relação aos aspectos de maturidade, Santos Neto (1993) demonstrou que a Formação Irati em São Paulo encontra-se imatura desde que não influenciada pelo calor de rochas intrusivas ígneas, o que de certa forma também pode se adequar como uma hipótese para os valores de $T_{m\acute{a}x}$ das amostras coletadas neste trabalho refletirem imaturidade. A Fm. Irati encontra-se em condições de baixo grau de evolução térmica decorrente de soterramento, com exceção das áreas centrais da bacia (SOUZA; MENDONÇA FILHO; MENEZES, 2008; ARAÚJO; YAMAMOTO; ROSTIROLLA, 2004).

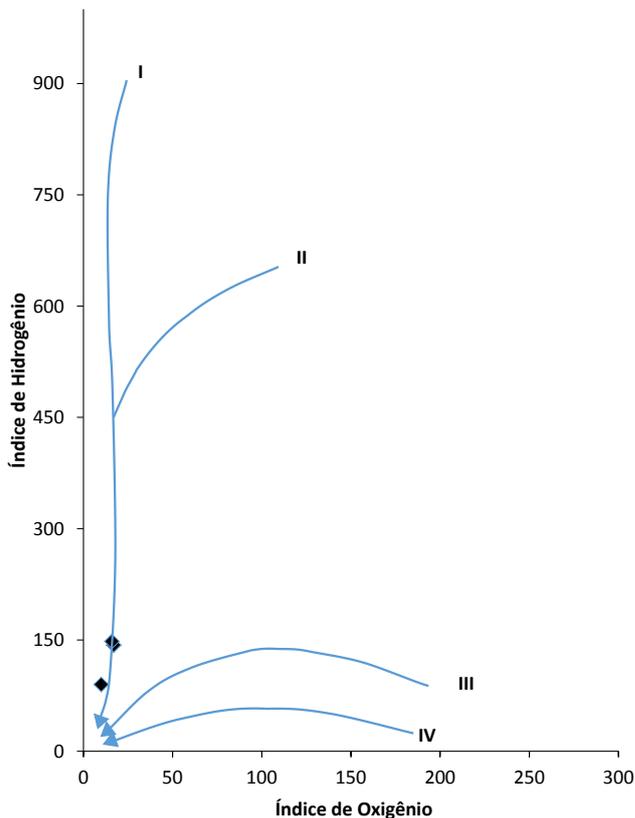
Devido às altas temperaturas no contato rocha geradora (Irati)/rocha magmática (Serra-Geral), o óleo acaba sendo expulso da geradora e flui pelas seções geológicas conforme a direção dos sistemas convectivos da Terra. Nesse trajeto, quando o óleo não encontra um ambiente mais poroso para continuar fluindo até o reservatório, este acaba permanecendo nesse “sistema fechado” da geradora, e por encontrar-se de uma forma muito leve (quase um solvente), provocado pelas altas temperaturas de craqueamento térmico, essa movimentação de óleo acaba carregando biomarcadores e informações geoquímicas de outros níveis de profundidade, nos quais as rochas encontram-se em estágio de imaturidade, podendo dessa forma gerar incertezas quanto sua real origem e dificultar a interpretação dos níveis de maturidade dos extratos analisados.

Cabe citar neste momento, que a hipótese de imaturidade dos extratos de rocha geradora da Fm. Irati também é apontada no diagrama ternário (Figura 27), devido a predominância da fração NSO nas amostras analisadas.

Em relação à classificação do tipo de matéria orgânica constituinte da geradora, pode ser visualizado na Figura 26 o diagrama do tipo Van Krevelen plotado com os dados de Pirólise dos folhelhos da Fm. Irati. Notou-se que apesar dos índices de Hidrogênio e Oxigênio terem se apresentado muito baixos, as três amostras de uma forma geral sugerem predominância de querogênio do tipo I. Segundo Tissot e Welte (1984) este tipo de querogênio é enriquecido em cadeias alifáticas e poucos núcleos aromáticos, razão H/C originalmente elevada, elevado potencial de geração de hidrocarbonetos, derivado principalmente de lipídeos de algas ou matéria orgânica enriquecida em lipídeos por atividade bacteriana. Geralmente sua origem é relacionada a ambientes lacustres.

É geralmente composto de alginita, matéria orgânica amorfa, cianobactérias, algas de água doce e resinas de plantas terrestres, Razão H/C > 1.25, Razão O/C < 0.15, tendência a produzir HC líquidos a partir de proteínas e lipídeos, derivado principalmente de algas lacustres e bactérias e formada em lagos anóxicos, poucas estruturas cíclicas ou aromáticas.

Figura 26 - Diagrama do tipo Van Krevelen



Cabe notar que apesar dos baixos índices de hidrogênio e oxigênio obtidos nas amostras analisadas, não está caracterizada má preservação da matéria orgânica durante a fase de deposição da rocha geradora. Esse fato pode sugerir que esses valores realmente sejam residuais e que essas amostras estejam representando uma rocha geradora que já passou pela fase principal de geração do petróleo (senil), apesar do $T_{máx}$ estar indicando imaturidade.

Geralmente, valores de $T_{máx}$ de amostras afetadas termicamente por intrusivas ígneas não são confiáveis, devido aos baixos valores de S2 (SOUZA; MENDONÇA FILHO; MENEZES, 2008).

Em resumo, as hipóteses mais prováveis para os baixos teores de COT, Potencial Gerador, IO e IH das rochas geradoras, são:

- ✓ As amostras de folhelhos coletadas já estariam senis devido à presença de rochas intrusivas do Cretáceo em suas proximidades, e os valores de COT, S2, IO, IH seriam residuais. Diante dessa hipótese, indica-se analisar a abundância de biomarcadores aplicados ao estudo de maturidade termal, todavia, Trigüis (1986) e Mendonça Filho (1994) atentam para o cuidado que deve ser tomado em se tratando da utilização de parâmetros moleculares na estimativa de evolução térmica em sedimentos termalmente afetados por intrusivas ígneas e, principalmente, na possibilidade de ocorrência de hidrocarbonetos migrados nas amostras (mais provável).
- ✓ Diluição da matéria orgânica devido à alta taxa de sedimentação, com aporte significativo de argila e material lenhoso. Mendonça Filho (1994) caracterizou as fácies orgânicas da Formação Irati através de parâmetros de biomarcadores. Neste estudo, os autores concluíram que a formação compreende duas fácies orgânicas, uma composta predominantemente por matéria orgânica amorfa (80%) com elevado teor de carbono orgânico total (acima de 24%), e a outra com predominância de fitoclastos (65%) e palinomorfos com baixo teor de carbono orgânico total (<1%).

4.3.3 Cromatografia de Separação e Fracionamento

Após a extração de óleos da rocha reservatório e betumes da rocha geradora pelo método *Soxhlet*, a cromatografia de separação e fracionamento permitiu a determinação do percentual em massa das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e de resinas e

asfaltenos conforme Tabela 3. Os valores em porcentagem de cada fração do petróleo foram plotados em um diagrama ternário (Figura 27), sendo possível dessa forma, verificar o grau de maturidade térmica da rocha geradora e a degradação do óleo do reservatório (PETERS; WALTER; MOLDOWAN, 2005), considerando-se amostras menos biodegradadas ou mais maduras aquelas que possuem alto conteúdo de compostos saturados e baixo conteúdo de resinas e asfaltenos (DA CRUZ, 2013).

Tabela 3 – Distribuição em porcentagem dos compostos saturados, aromáticos e compostos NSO dos extratos e óleos

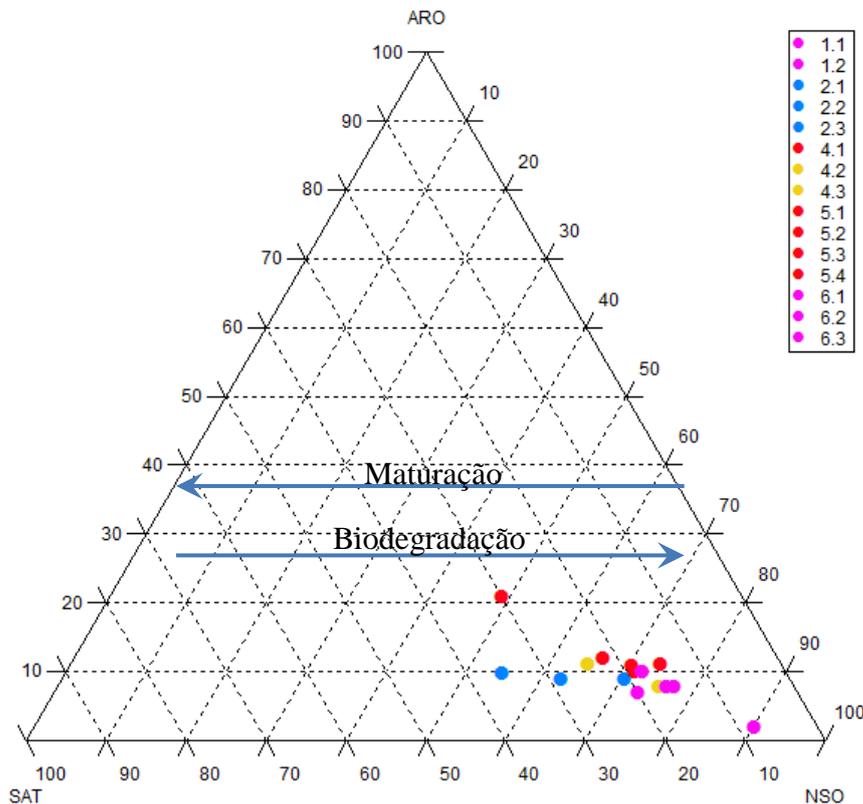
| Amostras | Saturados (%) | Aromáticos (%) | Resinas e Asfaltenos (%) |
|-----------------|----------------------|-----------------------|---------------------------------|
| 1.1 (O) | 15 | 8 | 77 |
| 1.2 (O) | 20 | 7 | 73 |
| 2.1 (O) | 36 | 10 | 55 |
| 2.2 (O) | 21 | 9 | 71 |
| 2.3 (O) | 29 | 9 | 63 |
| 4.1 (R) | 30 | 21 | 49 |
| 4.2 (R) | 24 | 11 | 64 |
| 4.3 (R) | 17 | 8 | 75 |
| 5.1 (R) | 19 | 11 | 71 |
| 5.2 (R) | 22 | 12 | 66 |
| 5.3 (R) | 15 | 11 | 73 |
| 5.4 (R) | 19 | 10 | 71 |
| 6.1 (O) | 16 | 8 | 76 |
| 6.2 (O) | 18 | 10 | 72 |
| 6.3 (O) | 8 | 2 | 90 |

Elaboração: Autora (2016).

A partir do diagrama ternário, observou-se que os extratos e óleos estão praticamente agrupados na direção do vértice dos compostos polares, de forma que resinas e asfaltenos predominem nessas amostras. Os valores em porcentagem do composto NSO variaram entre 49 e 90%, caracterizando dessa forma os extratos como imaturos e os óleos como biodegradados.

A única amostra com diferença mais significativa, em questão de menor porcentagem em resinas e asfaltenos, foi a amostra 4.1, proveniente de um afloramento de calcário do Subgrupo Irati do Membro Assistência.

Figura 27 – Diagrama ternário de distribuição de compostos de hidrocarbonetos nos extratos e óleos

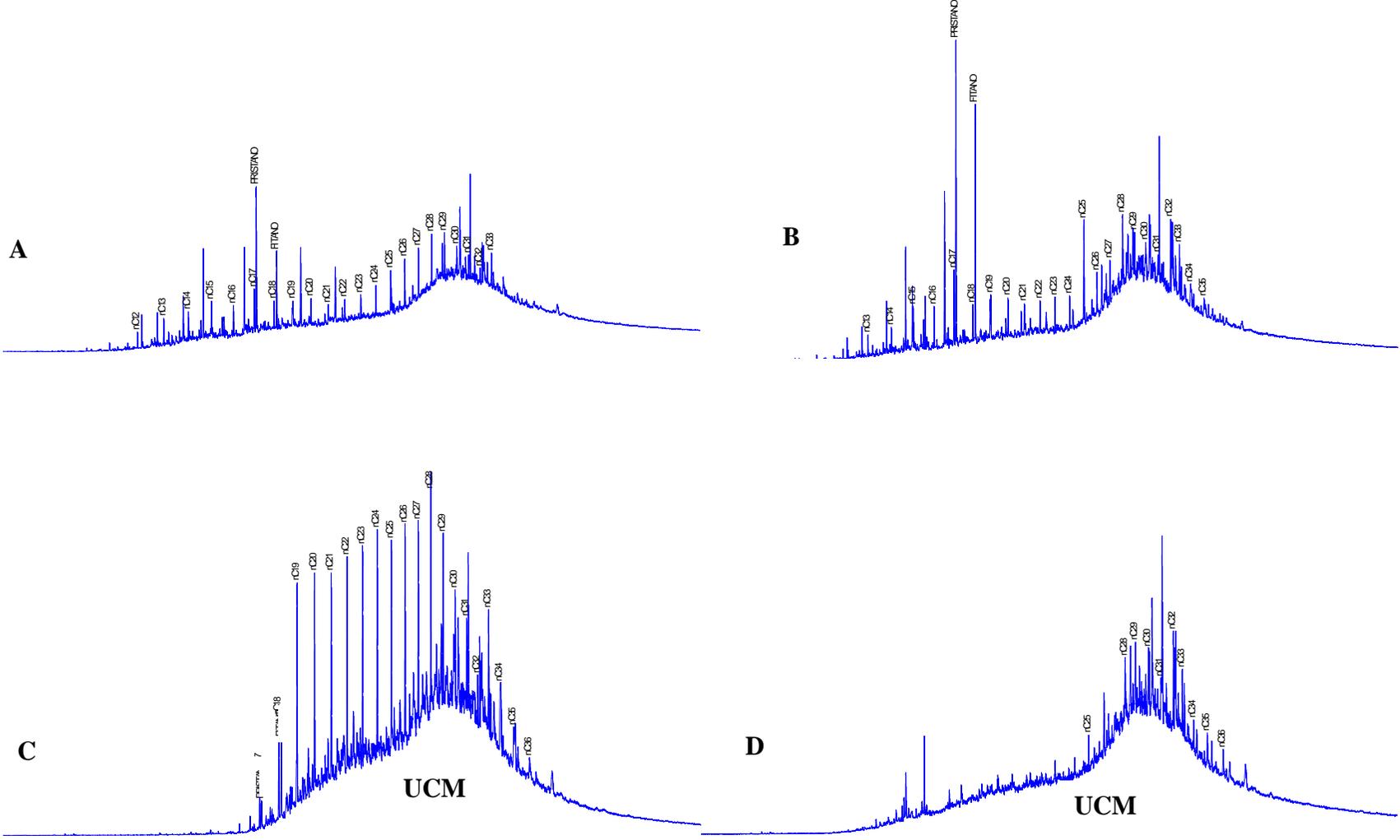


Elaboração: Autora (2016).

4.3.4 Cromatografia Gasosa

Neste trabalho os hidrocarbonetos (n-alcanos, ciclo-alcanos, isoprenóides e aromáticos) foram analisados por cromatografia de gases e detector de ionização de chamas (FID). Os cromatogramas das amostras mais representativas podem ser vistos na Figura 28 a seguir.

Figura 28 - Cromatogramas de *Whole Oil* – (A) folhelho (amostra 4.2); (B) calcário (amostra 5.2); (C) basalto (amostra 2.1); (D) arenito (amostra 6.2)



Após avaliada as feições dos cromatogramas e área dos picos, foram feitas as seguintes observações:

- ausência de parafinas leves e predominância dos n-alcenos de maiores pesos moleculares, uma condição já esperada em termos de extratos imaturos e óleos biodegradados do Irati-Pirambóia. Cabe também citar que muitos hidrocarbonetos leves podem ter sido evaporados junto ao solvente;

- as primeiras indicações de biodegradação do óleo ocorrem normalmente com a remoção seletiva de C6-C12 de alcanos normais, o que de fato ocorreu conforme demonstram os resultados obtidos. Com o prosseguimento da biodegradação, os hidrocarbonetos saturados fora da faixa inicial vão sendo removidos seletivamente. Aqui também cabe citar que muitos hidrocarbonetos leves podem ter sido evaporados junto ao solvente;

- com os principais compostos resolvidos diminuindo, a área sob a elevação da linha de base do cromatograma se torna mais proeminente, aumentando a UCM (*Unresolved Complex Mixture*), característica verificada em quase todas as amostras analisadas. A UCM está relacionada aos processos de biodegradação dos óleos do reservatório e imaturidade dos extratos orgânicos da rocha geradora;

- os isoprenóides Pristano e Fitano, indicadores de ambientes e condições redox foram detectados nas amostras 4.2 (folhelho), 5.2 (calcário), 2.1 (basalto) e ausente na amostra 6.3 (arenito);

- a ausência do pristano e fitano na amostra 6.3 (arenito) denota a biodegradação total desses compostos no reservatório;

- no geral, as amostras de betumes e óleos analisadas neste trabalho apresentaram razão pristano/fitano variando entre 0,87 a 2,09, demonstrando dessa forma diferentes influências de condições redox, as quais serão discutidas a seguir.

Sobre o pristano e fitano, esses parâmetros podem fornecer subsídios para investigação de condições paleoambientais, uma vez que a cadeia lateral da clorofila é clivada e origina o fitol, o qual em condições anóxicas ou sub-óxicas (com pouco oxigênio disponível) é reduzido à diidrofitol e então em fitano, mas em condições oxidantes é oxidado à ácido fitênico, descarboxilado a pristeno e então reduzido a pristano (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; REGATO, 2008). Baseado nisso, a relação pristano/fitano, é utilizada como indicadora de condições redox do ambiente de sedimentação (TISSOT; WELTE, 1984).

Uma limitação para o uso dessa razão como parâmetro de origem é o fato que a clorofila não é o único precursor do pristano e fitano (TEN HAVEN et al., 1987). Por

exemplo, as archaeobactérias lipídicas também são uma fonte destes isoprenóides (PETERS; MOLDOWAN, 1993). Outras fontes para esses isoprenóides são os insaturados presentes em zooplâncton, animais e tocoferoles (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Dessa forma, essa razão pode ser afetada pelas diferenças nas contribuições dos organismos e não apenas pelo efeito redutor ou oxidante do meio.

Dydyk et al (1978) estabeleceram uma relação direta entre Pr/F. Valores inferiores a 1 ($Pr/F < 1$) são indicativos de ambiente deposicional anóxico. Já uma razão Pr/F maior que 1 ($Pr/F > 1$) indica a presença de ambientes subóxicos.

Adicionalmente, óleos que apresentam uma relação $Pr/F > 3,0$ tem sido diretamente correlacionados com matéria orgânica terrestre desenvolvida em um ambiente óxico, enquanto que valores $< 0,8$ são típicos de óleos provenientes de ambientes salinos e sedimentação carbonática. Sendo assim, óleos com relações $0,8 < Pr/F < 3,0$, que são influenciados por condições deposicionais redox, sofrem ao mesmo tempo a influência de outros fatores como tipo de rocha geradora e evolução térmica. Neste caso, outros parâmetros como o conteúdo de enxofre e índice de C35 homohopanos devem ser considerados (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Ainda sobre os resultados:

- os valores da razão Pristano/Fitano das amostras (4.2, 4.3, 4.4) de folhelhos da Fm. Irati variaram entre 1,66 e 2,09.

- nas amostras de calcário da Fm. Irati (4.1, 5.1, 5.2, 5.3, 5.4) os resultados variaram entre 1,23 e 1,65, apresentando diminuição considerável em relação as amostras de folhelhos.

- o óleo coletado na fratura do basalto (amostra 2.1) e que se manteve relativamente preservado apresentou valor de pristano/fitano de 0,45, mas no entanto, encontra-se degradada.

O uso dessa relação como indicadora de condições redox do ambiente de sedimentação, deve ser corroborado com outros parâmetros de biomarcadores, também podendo se relacionar com outras características da rocha fonte como concentrações de enxofre, de porfirinas e da relação V/Ni (SPRINGER; AZEVEDO; LANDAU, 2009).

4.3.5 Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas

Os terpanos (m/z 191), esteranos (m/z 217) e diasteranos (m/z 259) detectados na fração de biomarcadores saturados, foram utilizados para avaliar alguns parâmetros

geoquímicos relacionados à origem, maturidade termal e biodegradação. Os cromatogramas considerados mais significativos estão apresentados nas Figuras 29, 30 e 31.

4.3.5.1 Biomarcadores Saturados para Estudos de Origem

Os organismos relativos a origem correspondem a plantas superiores, fitoplâncton, zooplâncton, algas e bactérias. Sua distribuição em sedimentos, rochas, ou óleos dependem do tipo de fonte de matéria orgânica e de seu grau de preservação. Sua concentração em óleos e betumes é baixa e se identificam mediante a análise de cromatografia de gases acoplada a massas. Para isso se obtém as distribuições denominadas fragmentogramas ou cromatogramas de massas, com relação massa/carga (m/z) específicas (PETERS, WALTERS, MOLDOWAN; 2005).

A Tabela 4 (próxima página) apresenta as razões de biomarcadores utilizadas para interpretação da origem da matéria orgânica de betumes e óleos (PETERS, WALTERS, MOLDOWAN; 2005).

A Figura 29 apresenta os gráficos de barras plotados com os valores das razões de origem.

Na Figura 30 pode ser verificada a correlação entre os betumes e óleos do Sistema Petrolífero Irati- Pirambóia. No geral, mesmo biodegradadas as amostras apresentam uma boa correlação, principalmente no sinal isotópico do $\delta^{13}\text{C}$ conforme item 4.3.6.

Indica-se o estudo de análise de componentes principais (ACP), afim de se observar semelhanças e/ou diferenças entre as amostras coletadas em cada compartimento do Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia.

a) Razão HOP/EST

Em geral, altas concentrações de esteranos e baixos valores de razão hopano/esteranos (menor ou igual a 5) indicam deposição de matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas. Diferentemente, baixas concentrações de esteranos e altos valores de razão hopano/esteranos (maior que 5) indicam deposição de matéria orgânica terrestre e/ou microbialmente retrabalhada (CERQUEIRA, 2015).

Neste trabalho, a maioria das razões calculadas variaram entre 1,46 a 6,99. No ponto 4, as amostras da Fm. Irati (rocha geradora) tiveram valores mais pronunciados (6,99 e 6,12)

do que aquelas coletadas nos demais compartimentos do sistema petrolífero. Esses maiores valores podem estar relacionados a uma maior contribuição de matéria orgânica terrestre, já que essas amostras também apresentaram menor abundância em gamacerano, indicando períodos com maior precipitação de chuvas e rios fluindo na área da bacia (CERQUEIRA, 2015).

Tabela 4 – Razões de biomarcadores para estudos de origem do petróleo

| FORMAÇÃO | TIPO DE ROCHA | AMOSTRAS | FONTE DE MATÉRIA ORGÂNICA | | | | | |
|-------------|---------------|----------|---------------------------|-------------|------|---------|-------------|---------|
| | | | HOP/STER | TET24/26TRI | TPP | GAM/H30 | DIA/EST reg | TRI/HOP |
| Irati | Folhelhos | 4.2 | 6,99 | 0,208 | 0,55 | 0,27 | 0,16 | 0,13 |
| | | 4.3 | 3,44 | 0,186 | 0,38 | 0,60 | 0,17 | 0,32 |
| | | 4.1 | 6,12 | 0,083 | 0,38 | 0,28 | 0,21 | 0,19 |
| | Calcário | 5.1 | 2,14 | 0,006 | 0,14 | 0,56 | 0,29 | 0,10 |
| | | 5.2 | 2,15 | 0,018 | 0,13 | 0,59 | 0,28 | 0,10 |
| | | 5.3 | 2,16 | 0,009 | 0,13 | 0,59 | 0,27 | 0,09 |
| | | 5.4 | 1,83 | 0,090 | 0,10 | 0,58 | 0,28 | 0,10 |
| Serra Geral | Basalto | 2.1 | 2,56 | 0,008 | 0,23 | 0,46 | 0,21 | 0,26 |
| | | 2.2 | 2,45 | 0,009 | 0,24 | 0,49 | 0,17 | 0,22 |
| | | 2.3 | 2,29 | 0,006 | 0,24 | 0,51 | 0,19 | 0,27 |
| Pirambóia | Arenito | 1.1 | 3,00 | 0,005 | 0,25 | 1,01 | 0,19 | 0,21 |
| | | 1.2 | 3,36 | 0,006 | 0,26 | 0,79 | 0,20 | 0,20 |
| | | 6.1 | 3,16 | 0,005 | 0,14 | 0,64 | 0,35 | 0,23 |
| | | 6.2 | 3,18 | 0,005 | 0,22 | 0,62 | 0,36 | 0,23 |
| | | 6.3 | 1,46 | 0,001 | 0,25 | 0,77 | 0,16 | 0,24 |

Elaboração: Autora (2016)

Figura 32 – Cromatograma m/z 217 – (A) folhelho (amostra 4.2); (B) calcário (amostra 5.2); (C) basalto (amostra 2.1); (D) arenito (amostra 6.3)

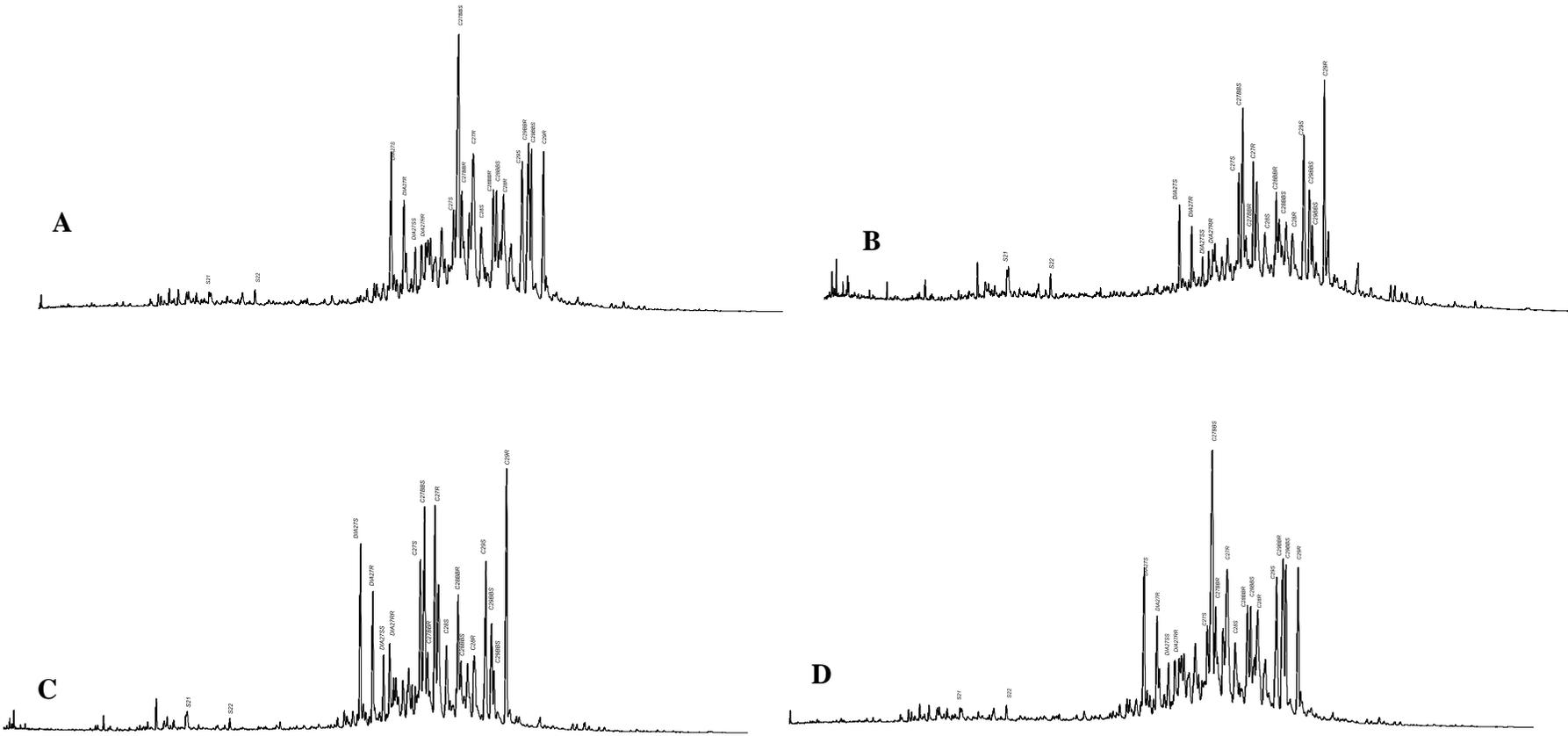
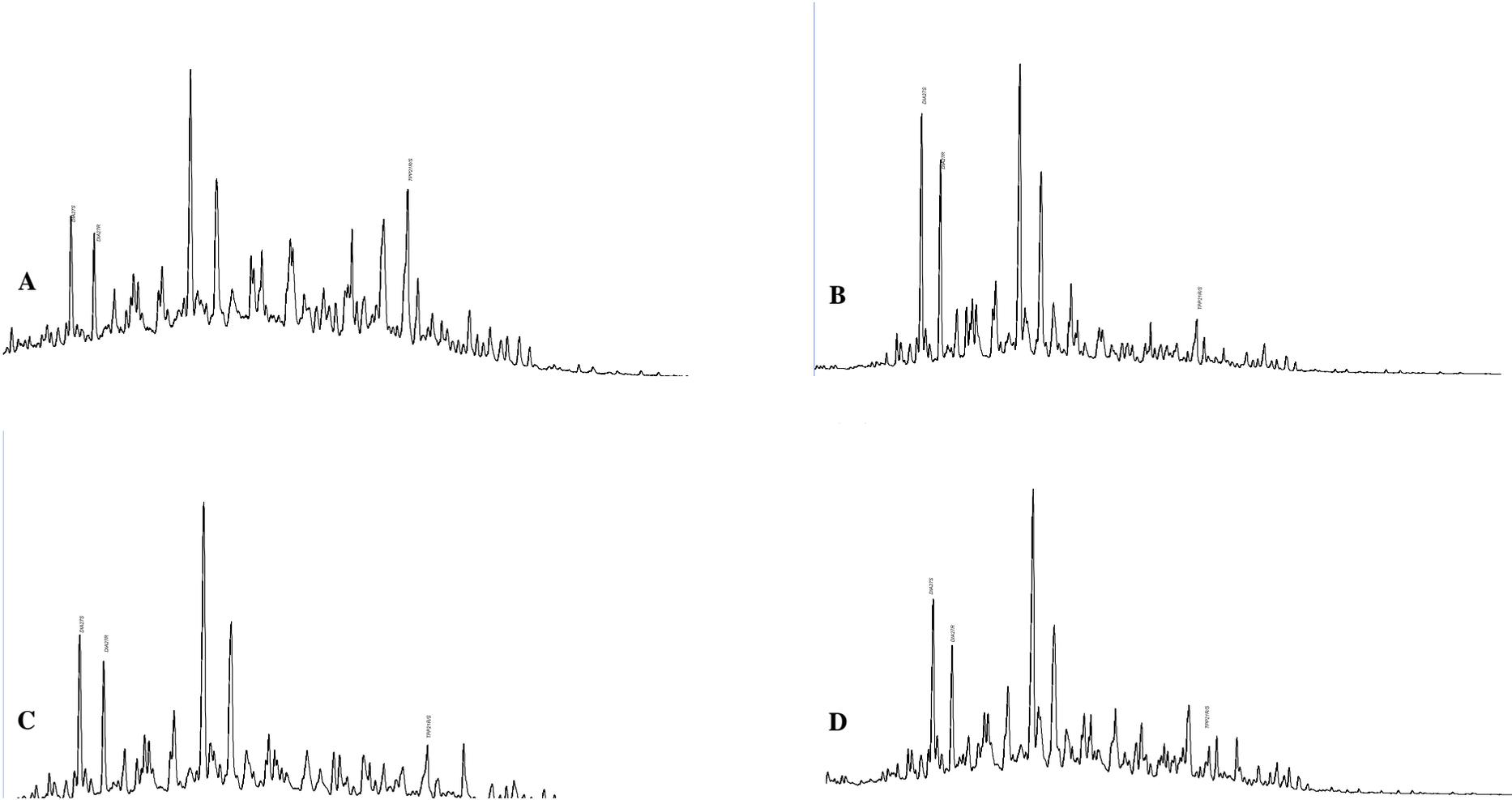


Figura 33 – Cromatograma m/z 259 – (A) folhelho (amostra 4.2); (B) calcário (amostra 5.2); (C) basalto (amostra 2.1); (D) arenito (amostra 6.3)



b) Razão TET24/26TRI

Os valores da razão **TET24/26TRI** apresentaram-se quase nulos na maioria das amostras analisadas. No afloramento da Fm. Irati (ponto 4), as razões calculadas foram próximas a 0,2, as mais elevadas dentre as demais amostras, corroborando para uma possível maior contribuição de matéria orgânica do tipo continental (CERQUEIRA, 2015).

Através dos valores analisados individualmente, o C24 terpano tetracíclico ocorre em proporções muito menores que o C26 terpano tricíclico (a), fazendo com que as razões se mantenham muito baixas na maioria das amostras.

c) Razão TPP

Holba et al. (2000) mostraram que indicadores específicos, os tetracíclicos poliprenóides (TPP), permitem uma melhor diferenciação entre os ambientes lacustres e marinhos. A caracterização desses ambientes é complexa porque eles possuem uma enorme variedade de condições deposicionais. Estes autores mostraram que a abundância destes compostos no petróleo reflete a natureza do ambiente. Altas concentrações relativas de TPP's em óleos e rochas geradoras indicam deposição em ambientes continentais (SPRINGER, 2007).

O poliprenóide tetracíclico (TPP) tem sido associado à contribuição de matéria orgânica de origem terrestre, sendo notoriamente observados em ambientes lacustres de água doce/salobra. No entanto, também podem ser encontrados em ambientes marinhos. Holba et al. (2000) propuseram que rochas geradoras depositadas em ambientes lacustres apresentam maior abundância do TPP. Além disso, a estrutura do poliprenóide tetracíclico apresenta uma maior estabilidade à degradação térmica do que seus análogos pentacíclicos. Amostras com um alto grau de maturidade podem apresentar maior abundância de TPP em relação às de menor evolução térmica Holba et al. (2000).

Em relação a razão TPP, os valores obtidos com as amostras dos afloramentos de folhelhos da Formação Irati (folhelhos - ponto 4) foram superiores as demais amostras, corroborando aporte de matéria orgânica continental.

d) Razão GAM/H30

O terpano pentacíclico não hopanóide, gammacerano derivado do tetrahimanol (gamacer-3 β -ol) é um lipídeo substituto dos esteróides nas membranas de certos protozoários, bactérias fototróficas e possivelmente outros organismos que sobrevivem em condições de alta salinidade. Desta forma, sua abundância é um forte indicativo do desenvolvimento desse tipo de organismo nestes ambientes deposicionais (PETERS; MOLDOWAN, 2003).

Sardiñas (2008) cita alguns autores que caracterizaram este composto em ambientes marinhos carbonáticos, hipersalinos e marinhos evaporíticos da margem continental brasileira. Estudos demonstraram que o gamacerano pode ocorrer em rochas de diferentes origens. Estudos posteriores, associaram o gamacerano com estratificação de coluna de água. Valores menores que 0,3, sugerem baixa salinidade, enquanto que valores entre 0,5 e 0,6, médias e maiores que 0,6, alta. Para maioria das amostras analisadas observaram-se predominantemente valores acima de 0,5, o que sugere salinidade do tipo média a alta (SARDIÑAS, 2008).

A amostra 4.1 (0,27) e 4.2 (0,28) apresentaram valores muito próximos e diferentes das demais, corroborando para hipótese de que a matéria orgânica presente nessas amostras possuem alguma contribuição de material continental e teriam se depositado num ambiente de menor salinidade devido a um clima mais úmido.

e) Razão DIA/EST reg

Os diasteranos estão presentes em quantidades significativas em óleos que apresentam alta maturação térmica (WAPLES; MACHIHARA, 1991). São formados facilmente em sedimentos clásticos, logo a razão diasteranos/esteranos é frequentemente usada para diferenciar rochas geradoras carbonáticas de clásticas (WAPLES; MACHIHARA, 1991; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Baixos valores da razão diasteranos/esteranos indicam matéria orgânica depositada em um ambiente anóxico pobre em material argiloso, rocha carbonática ou hipersalina. Já altos valores, são típicos de rochas geradoras ricas em argila, como por exemplo, ambientes lacustres e marinho deltaico (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Entretanto, altos valores da razão diasteranos/esteranos também foram encontrados em extratos de rochas carbonáticas (MOLDOWAN et al., 1991) e em rochas geradoras da Flórida pobres em argila (PALACAS et al., 1986).

Seifeirt e Moldowan (1986) sugerem que além do ambiente deposicional, esta razão é influenciada pelo potencial de oxi-redução, pela maturação e/ou biodegradação. Os diasteranos são mais estáveis que os esteranos e se tornam mais abundantes com o aumento da maturação. A intensa biodegradação pode resultar na destruição seletiva dos esteranos e alterar a interpretação do resultado. Assim, esta razão é útil para diferenciar condições deposicionais quando as amostras apresentam níveis de maturação e de biodegradação similares (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Neste trabalho, os valores dessa razão variaram entre 0,16 a 0,36, corroborando para hipótese dos óleos analisados serem provenientes de rochas depositadas em ambiente hipersalino.

Diasteranos são resistentes à biodegradação, talvez a explicação para encontrá-lo em certa abundância também nos reservatórios da Fm. Pirambóia, principalmente, nos arenitos coletados no ponto 6, na Fazenda Betumita.

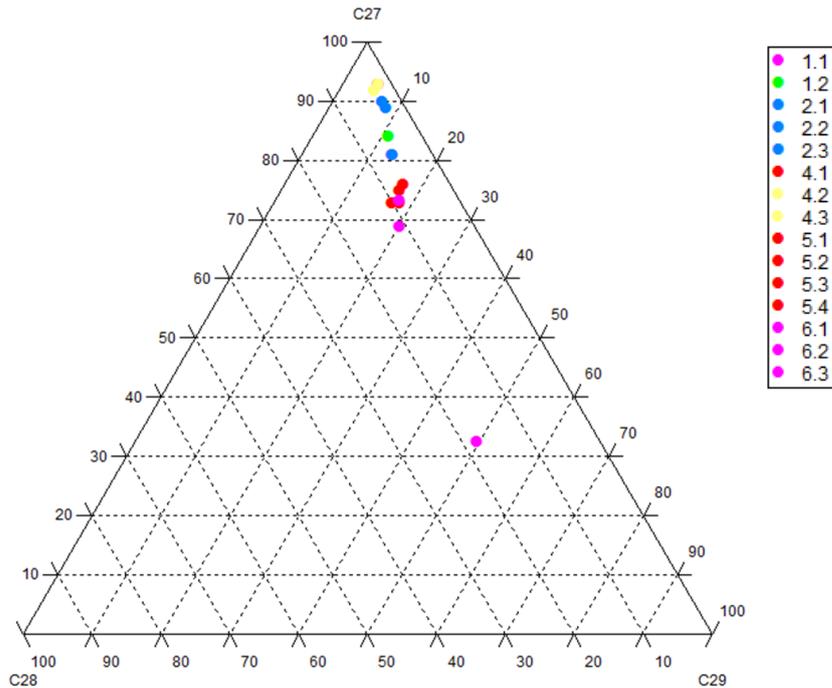
f) RAZÃO TRI/HOP

Os terpanos tricíclicos foram propostos inicialmente como compostos capazes de avaliar o grau de evolução térmica de rochas e óleos (SEIFERT; MOLDOWAN, 1978). Posteriormente, foram utilizados para diferenciar ambientes deposicionais carbonáticos e siliciclásticos. Razões altas sugerem origem de ambientes lacustres salinos e marinhos carbonáticos (REGATO, 2008). Os valores da razão TRIC/HOP para as amostras analisadas são baixos, reafirmando um ambiente siliciclástico para os folhelhos da Formação Irati.

g) C27, C28, C29 ESTERANOS

A identificação dos esteranos foi realizada com base na análise do cromatograma de massa do íon m/z 217. No diagrama ternário das porcentagens dos compostos C_{27} , C_{28} e C_{29} (Figura 32) é observada clara predominância do esterano C_{27} .

Figura 34 – Diagrama ternário da distribuição de esteranos nos extratos e óleos

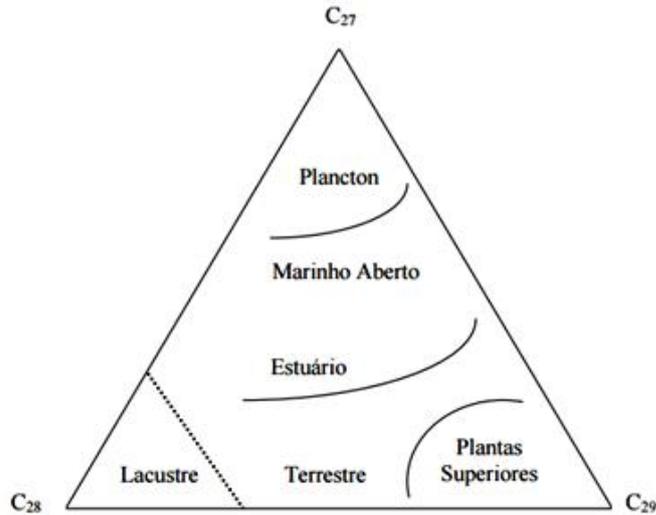


Elaboração: Autora (2016).

Os esteranos mais comuns em rochas e óleos são os C27, C28 e C29 $5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H) 20R$. Huang e Meinschein (1979) propuseram que as distribuições relativas dos esteranos C27, C28 e C29 estariam relacionadas à ambientes específicos e sugeriram que os esteranos poderiam fornecer informações importantes dos paleoambientes. Propuseram também que a predominância dos C29 esteranos indicaria contribuição terrestre enquanto a predominância dos C27 esteranos indicaria maior contribuição de fitoplâncton marinho. Os C27 esteranos são predominantes em todas as amostras analisadas neste trabalho, corroborando as interpretações discutidas anteriormente sobre o ambiente deposicional marinho (MOLDOWAN; SUNDARARAMAN; SCHOELL, 1985). Um diagrama ternário para representar conceitualmente as proporções relativas destes três esteranos pode ser verificado na Figura 35.

O diagrama ternário dos esteranos é amplamente utilizado para distinguir grupos de óleos de diferentes rochas geradoras ou diferentes fácies orgânicas da mesma rocha geradora. Apesar da ampla utilização, deve-se ter cuidado ao aplicar essa regra pura e simplesmente, pois alguns trabalhos apresentaram controvérsias. Volkman (1986, 1988), por exemplo, encontrou predominância de C29 esterano em sedimentos marinhos. Alguns estudos mostram que este parâmetro pode ser influenciado pela maturação térmica (CURIALE, 1986). Porém, Peters, Walters e Moldowan (2005) sugerem que as disposições dos grupos de amostras no gráfico não mudam consideravelmente em toda a janela de geração de óleo.

Figura 35 – Diagrama ternário mostrando a interpretação dos ambientes a partir da distribuição dos esteranos



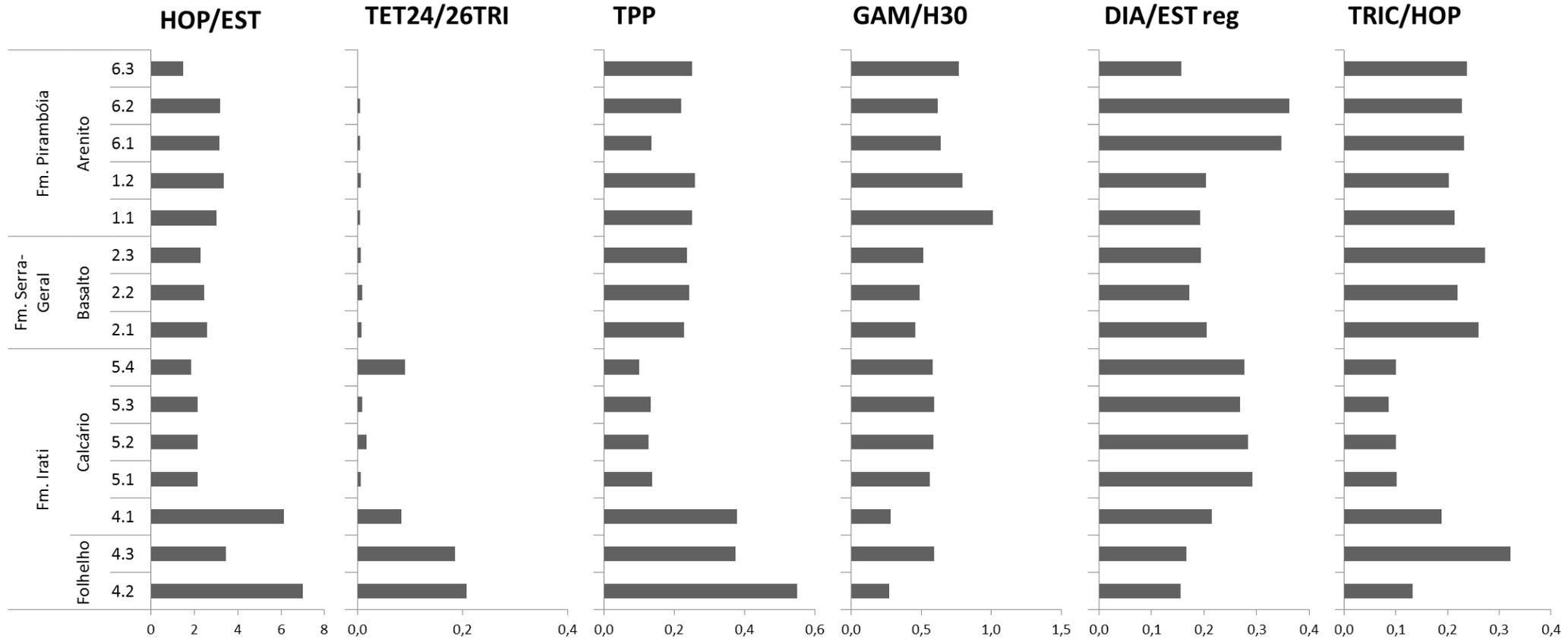
Fonte: SPRINGER (1997)

4.3.5.2 Biomarcadores Saturados para Estudos de Maturidade Termal

A maturação é um parâmetro importante para compreender a evolução do petróleo na bacia sedimentar. Consiste no avanço das transformações sofridas pelo querogênio e o petróleo sob condições crescentes de soterramento e temperatura resultando na formação de hidrocarbonetos mais leves, e pode ser monitorado por uma série de indicadores geoquímicos, conhecidos como parâmetros de maturação térmica (TISSOT; WELTE, 1984).

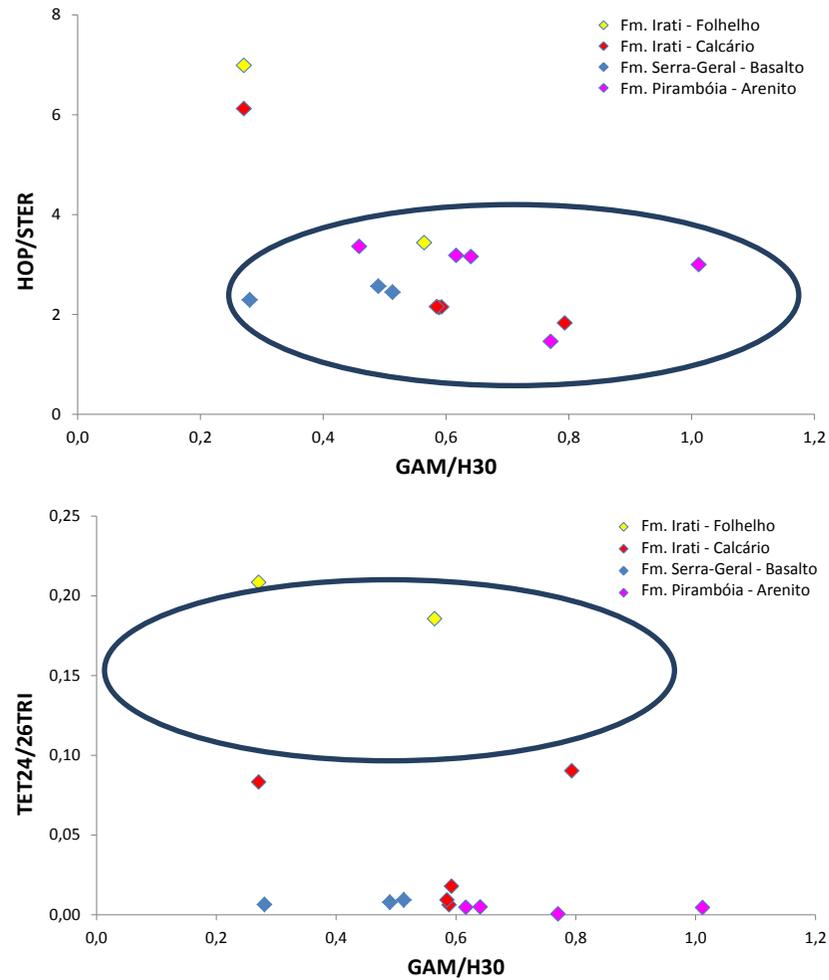
Algumas relações utilizadas para determinar a maturidade termal em betumes e óleos encontram-se na Tabela 5.

Figura 36 – Gráficos plotados com cada razão de origem calculada neste trabalho



Elaboração: Autora (2016).

Figura 37 – Gráficos de dispersão HOP/EST x GAM/H30 e TET24/26TRI x GAM/H30



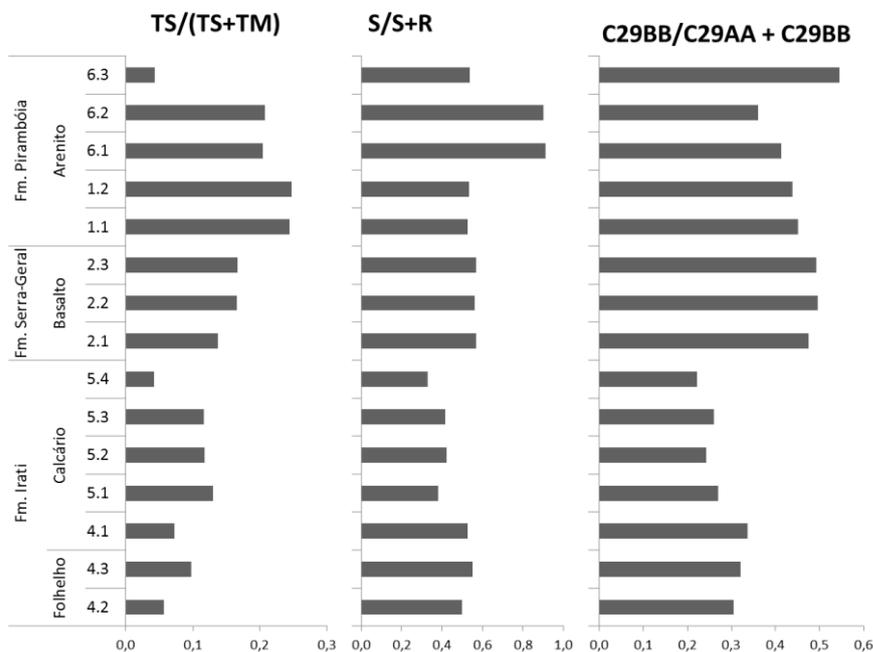
Elaboração: Autora (2016).

Tabela 5 – Razões de biomarcadores para estudos de maturidade termal

| FORMAÇÃO | TIPO DE ROCHA | AMOSTRAS | MATURIDADE TERMAL | | |
|-------------|---------------|----------|-------------------|-------|---------------------------|
| | | | TS/(TS+TM) | S/S+R | C29BB/ (C29BB + C29AA) |
| Irati | Folhelhos | 4.2 | 0,06 | 0,50 | 0,69 |
| | | 4.3 | 0,10 | 0,55 | 0,69 |
| | | 4.1 | 0,07 | 0,53 | 0,66 |
| | Calcário | 5.1 | 0,13 | 0,38 | 0,74 |
| | | 5.2 | 0,12 | 0,42 | 0,78 |
| | | 5.3 | 0,12 | 0,42 | 0,74 |
| | | 5.4 | 0,04 | 0,33 | 0,79 |
| Serra Geral | Basalto | 2.1 | 0,14 | 0,57 | 0,61 |
| | | 2.2 | 0,17 | 0,56 | 0,56 |
| | | 2.3 | 0,17 | 0,57 | 0,57 |
| Pirambóia | Arenito | 1.1 | 0,24 | 0,53 | 0,58 |
| | | 1.2 | 0,25 | 0,53 | 0,59 |
| | | 6.1 | 0,20 | 0,91 | 0,42 |
| | | 6.2 | 0,21 | 0,90 | 0,50 |
| | | 6.3 | 0,04 | 0,54 | 0,41 |

Elaboração: Autora (2016).

A Figura 38 ilustra os gráficos plotados através do cálculo das razões de maturidade termal, os quais serão discutidos na sequência.

Figura 38 – Gráficos plotados com as razões de maturidade termal

Elaboração: Autora (2016).

Na Figura 37, o gráfico de correlações das razões $S/S+R$ x HOP/MOR e $TS/TS+TM$ x HOP/MOR , aparentemente, também demonstram correlação das amostras analisadas.

a) Razão $Ts/(Ts+Tm)$

Seifert e Moldowan (1980), mostraram que esta razão só era afetada pela maturação térmica. Porém, alguns estudos posteriores mostraram que a correlação dos trisnorhopanos Ts e Tm também sofrer alterações de acordo com as condições diagenéticas da rocha.

Apesar da relação entre Ts/Tm e a litologia ainda não ser bastante clara, vários estudos já mostraram que os valores de Ts/Tm são menores em rochas de ambientes hipersalinos e maiores em carbonáticos, sendo esta tendência também verificada nas amostras de folhelhos e calcários da Fm. Irati analisadas neste trabalho. Durante a catagênese e a diagênese o $C_{27} 17 \alpha(H)$ trisnorhopano (Tm), mostra ser menos estável que o $C_{27} 18 \alpha(H)$ trisnorneopano (Ts). Não se sabe se ocorre a conversão de Tm em Ts , mas à medida que aumenta a maturidade do óleo, a quantidade de Tm diminui em relação à de Ts (RULLKOTTER et al., 1985; WAPLES; MACHIHARA, 1991).

Este parâmetro é um indicador confiável de maturidade, quando são avaliados óleos da mesma fonte e litologia consistente, pois a razão parece ser susceptível à reação de catalização das argilas, sendo mais baixa a razão para amostras carbonáticas (MC KIRDY et al., 1983; 1984; PRICE et al., 1987).

Nas amostras analisadas neste trabalho, a razão $Ts/Ts+Tm$ teve um aumento considerável nos óleos quando comparado ao betume da rocha geradora. Esse fato possivelmente está relacionado com o aumento de sua maturidade termal.

b) $S/S+R$

A razão $20S/(20S+20R)$ é um dos parâmetros moleculares de maturação mais aplicados em geoquímica de petróleo (STALKER; LARTER; FARRIMOND, 1998). Somente a configuração R no carbono 20 ocorre nos precursores esteroidais presentes nos organismos vivos. Esta configuração é gradualmente convertida durante a maturação para uma mistura de esteranos de configurações R e S (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

As razões de isomerização de esteranos normalmente são calculadas nos compostos C29 (24-etilcolestanos, estigmastanos ou sitostanos) devido a facilidade na análise usando os cromatogramas de massas do íon m/z 217.

Com o aumento da maturidade térmica, a isomerização no carbono 20 do C29 esterano $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ produz um aumento da razão de zero para aproximadamente 0,5, pois a abundância da configuração biológica 20R diminui enquanto a 20S aumenta, dando no equilíbrio um valor entre 0,52 e 0,55. Geralmente o início de geração de óleo é associado a um valor de 0.4 (PETERS; MOLDOWAN, 1993). As amostras de folhelhos e calcários (Ponto 4 e 5) também apresentaram valores próximos a janela de geração, entre 0,33 e 0,50.

Fatores como variação de organofácies e biodegradação também podem afetar as razões de isomerização dos esteranos. No caso de biodegradação, por exemplo, a remoção seletiva dos epímeros pode resultar no aumento da razão para valores acima de 0,55 (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005), o que aparenta ser o caso dos óleos encontrados nos Pontos 1, 2 e 6.

Cabe ressaltar, entretanto, que esta razão, também pode ser bastante afetada por fatores ambientais (WAPLES; MACHIHARA, 1991). Em ambientes hipersalinos, grandes quantidades de $\beta\beta$ esteranos são formadas (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

c) C29BB/C29AA

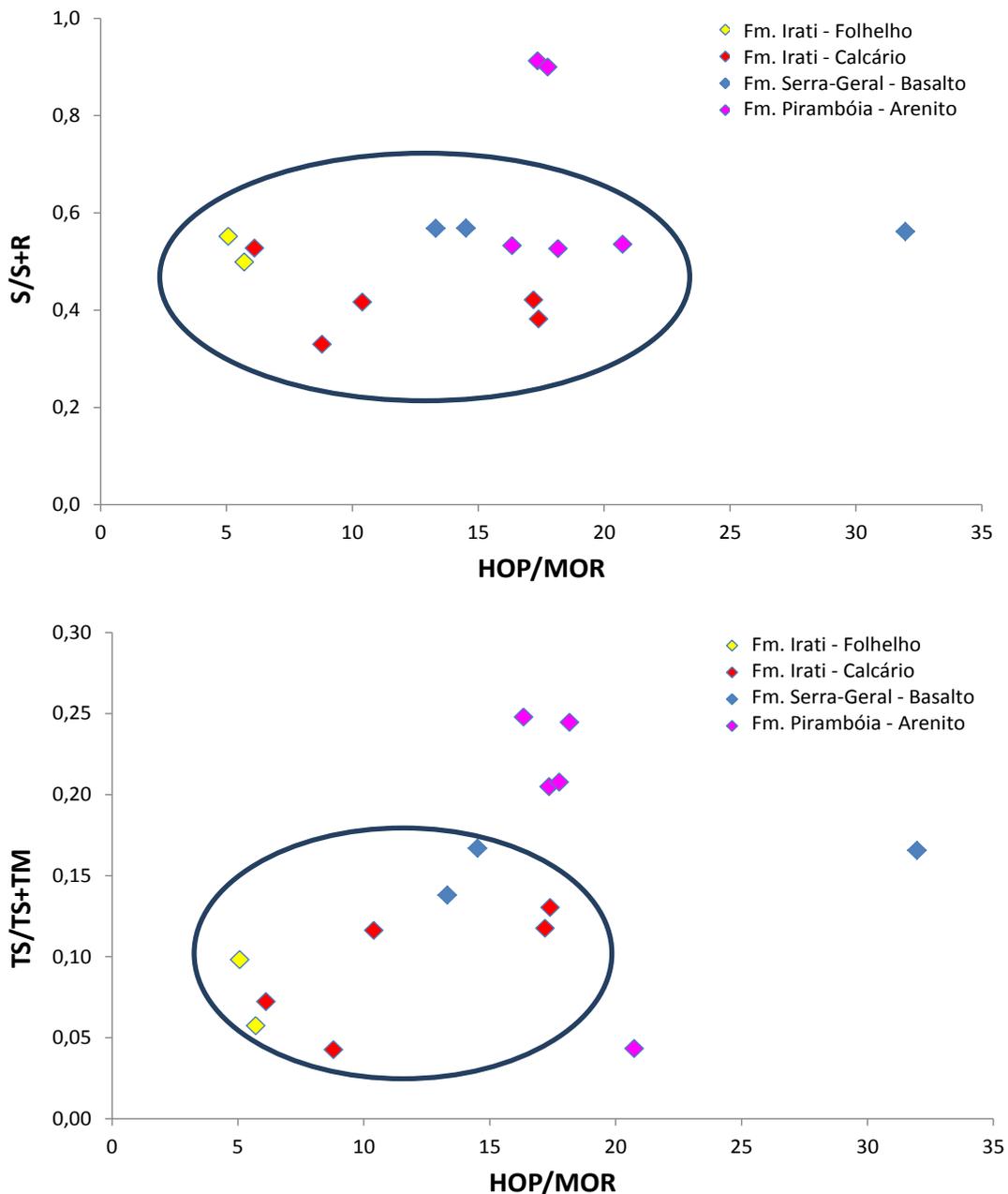
A isomerização no C-14 e C-17 nos C29 esteranos regulares 20S e 20R geram um aumento na razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, que varia de valores próximos de zero até 0,7 (valores de equilíbrio 0,67 a 0,71) e pode ser relacionado com $R_0\%=0,9$. Os valores das razões calculadas para as amostras deste trabalho variaram entre 0,41-0,79, no entanto, estes valores diminuíram nos óleos a medida que este avançou no seu trajeto de migração, aparentemente de forma relacionada com a interferência da biodegradação

Na natureza, a forma dos esteranos produzida biologicamente é a $\alpha\alpha$. Com o avanço da diagênese, esta forma progressivamente converte-se em uma mistura das formas $\alpha\alpha$ e $\beta\beta$. Esta transformação ainda não é bem conhecida, mas aparentemente dois átomos de hidrogênio próximos mudam simultaneamente da posição alfa (α) para a posição beta (β). Já que existem os diastereoisômeros 20S e 20R para cada forma, $\alpha\alpha$ e $\beta\beta$ respectivamente, existirão quatro espécies distintas na família dos C29 esteranos. Este mesmo fato ocorre para os C27 e C28

esteranos, mas a identificação dos isômeros é comumente dificultada por coeluições com outros compostos (WAPLES; MACHIHARA, 1991).

A razão não parece ter dependência da fonte e a correlação de % $\beta\beta$ e 20S é efetivo para descrever a evolução de rochas geradoras assim como de óleos (SEIFERT; MOLDOWAN, 1986). Apesar de experimentos laboratoriais indicarem que a razão $\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$ responde diferentemente as variações das litologias (PETERS; MOLDOWAN; SUNDARARAMA, 1990), esta razão também é muito útil para a determinação da evolução térmica para a maioria dos óleos e betumes (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Figura 39 – Gráficos de dispersão S/S+R x HOP/MOR e TS/TS+TM x HOP/MOR



4.3.5.3 Biomarcadores Saturados para Estudos de Biodegradação

Óleos muito biodegradados apresentam a série completa de 25-Norhopanos provenientes dos hopanos. Neste trabalho, este composto foi analisado pelo monitoramento do íon m/z 191 para o cálculo da razão NOR25H/H30 conforme valores apresentado na Tabela 6 a seguir.

Tabela 6 – Razão de biomarcador para estudo de biodegradação

| FORMAÇÃO | TIPO DE ROCHA | AMOSTRAS | BIODEGRADACAO |
|-----------|---------------|-------------|---------------|
| | | | NOR25H/H30 |
| Irati | Folhelhos | 4.2 | 0,011 |
| | | 4.3 | 0,023 |
| | | 4.1 | 0,015 |
| | | 5.1 | 0,009 |
| | Calcário | 5.2 | 0,009 |
| | | 5.3 | 0,011 |
| | | 5.4 | 0,018 |
| | | Serra Geral | Basalto |
| | | 2.2 | 0,01 |
| | | 2.3 | 0,01 |
| Pirambóia | Arenito | 1.1 | 0,007 |
| | | 1.2 | 0,013 |
| | | 6.1 | 0,186 |
| | | 6.2 | 0,192 |
| | | 6.3 | 0,066 |

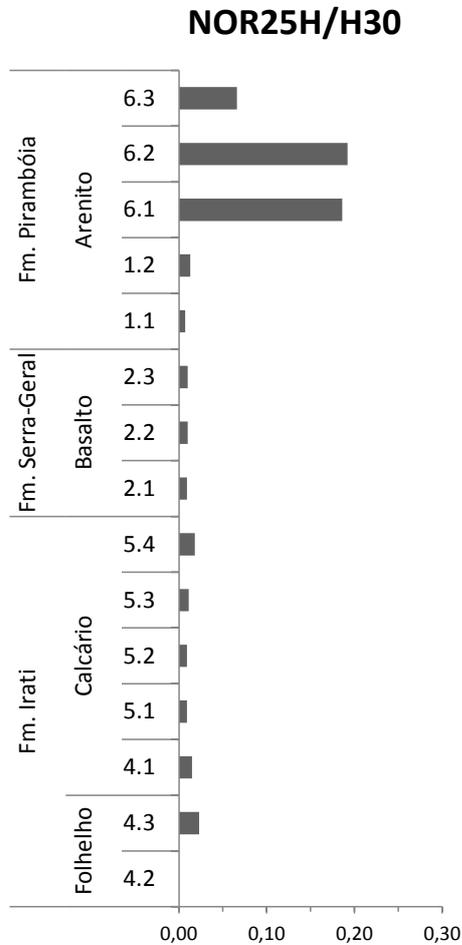
Elaboração: Autora (2016).

Durante o processo de biodegradação do petróleo, a metila C25 ligada ao carbono C10 em hopanos é removida preferencialmente em relação ao resto da sua estrutura. Neste processo os hopanos são convertidos em norhopanos, ou hopanos demetilados (PETERS; MOLDOWAN, 1993).

Para as amostras analisadas os valores da razão NOR25H/H30 foram praticamente nulos devido à ausência do NOR25H na maioria das amostras conforme verificado nas Figura 38 e 39. As únicas amostras que apresentaram valores significativos dessa razão para o

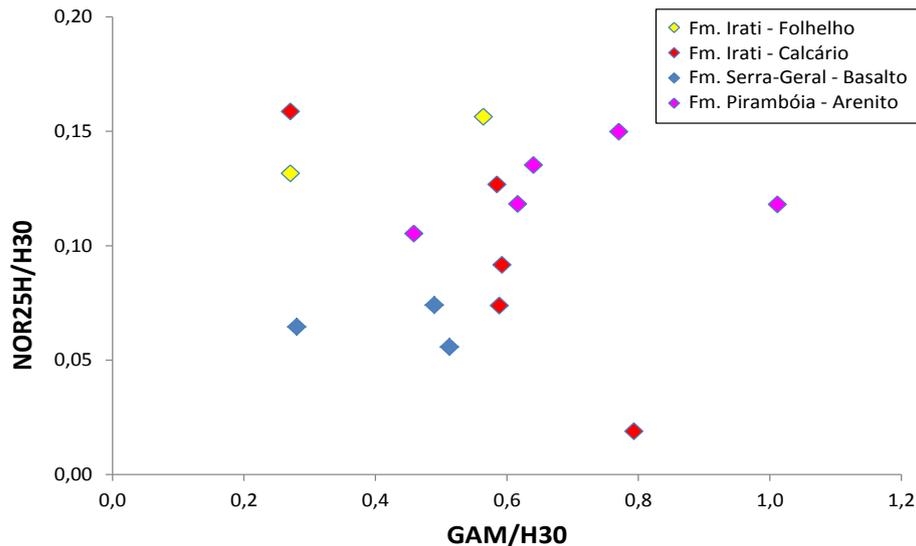
25-norhopanos foram as amostras 6.1 (0,18) e 6.2 (0,19) (Fm. Pirambóia), coletadas no afloramento de arenitos na cidade de Anhembi/SP.

Figura 40 – Gráfico da razão de Biodegradação



Elaboração: Autora (2016).

A princípio, a biodegradação dos óleos no reservatório é evidenciada pela presença do NOR25H nas amostras 6.1 e 6.2. Este composto pode estar relacionado ao trabalhamento microbiano e processos de *waterwashing*. A presença de microrganismos associada a fatores como os nutrientes e a percolação de água, tamanho do grão e litologia, temperatura, salinidade e pH, são fatores controladores da biodegradação (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Figura 41 – Gráfico de dispersão das razões NOR25H/H30 x GAM/ H30

Elaboração: Autora (2016).

Este fenômeno ocorre a partir da utilização seletiva de certos tipos de hidrocarbonetos por microrganismos como fonte de carbono. A bactéria introduzida no reservatório com água meteórica rica em oxigênio, aparentemente utiliza este oxigênio dissolvido e metaboliza principalmente certos tipos de hidrocarbonetos. Sobre condições anaeróbicas, o oxigênio necessário para a bactéria é derivado de íons de sulfato dissolvidos. Neste meio, tanto microrganismos aeróbicos quanto anaeróbicos podem degradar petróleo seguindo caminhos bioquímicos diferentes (WIDDEL; RABUS, 2001), em taxas que dependem fortemente da disponibilidade de aceptores de elétrons orgânicos e inorgânicos (HEAD; JONES; LARTER, 2003; HOLBA et al., 2004).

Uma forma de degradação mais extrema ocorre através de evaporação e oxidação de óleos na superfície. Exsudações de óleos em superfície são sempre biodegradadas e também oxidadas por processos inorgânicos. Compostos voláteis são perdidos por evaporação, conseqüentemente estes óleos são sempre pesados, enriquecidos em compostos NSO e com aparência de asfalto. Se a oxidação e erosão continuarem, muitos dos componentes dos óleos são removidos ou destruídos (BLANC; CONNAN, 1994).

Em alguns óleos severamente biodegradados, hopanos são removidos antes dos esteranos, enquanto em outros óleos severamente biodegradados somente depois dos esteranos estarem altamente alterados. Foram observadas degradação dos hopanos em asfaltos da Bacia de Uinta (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Em geral, 25-norhopanos ocorrem em óleos onde os hopanos são preferencialmente removidos, mas estão ausentes quando os hopanos se mostram com maior bioresistência do que esteranos. Por exemplo, óleos severamente biodegradados do oeste da Sibéria mostrou depleção substancial do 17 α -hopanos e correspondente enriquecimento do 25-norhopano sem degradação dos esteranos. Por outro lado, hopanos podem ser degradados depois dos esteranos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Ocorrências documentadas de destruição dos hopanos sem 25-norhopanos são relatados em todo o mundo, como nos *Tar Sands* de Athabasca, onde hopanos são usualmente degradados sem a formação dos 25-norhopanos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

No entanto, 25-norhopanos ocorreram em um conjunto de amostras de estreita proximidade com o fluxo de água abaixo da superfície, permitindo assim, a degradação por diferentes grupos de micróbios aeróbios. Muitos óleos biodegradados contém abundância de 25-norhopanos e altas abundâncias é evidência para biodegradação severa (grau ≥ 6) (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A partir de alguns estudos, autores concluíram que há dois caminhos para a biodegradação do hopano ocorrer na natureza: um onde 25-norhopanos começam a se formar antes da alteração do esterano e outro onde esteranos são alterados antes dos hopanos e 25-norhopanos não se formam (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Outros autores verificaram que culturas de laboratório podem degradar hopanos sob condições aeróbias, sem produção do 25-norhopanos ou degradação dos esteranos. Esses resultados sugerem que a biodegradação relativa dos esteranos e hopanos e a produção (ou enriquecimento) do 25-norhopanos não progridem ao longo das vias bioquímicas específicas, mas são resultados de uma complexa interação de múltiplas reações microbianas (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A origem do 25-norhopano a seu enriquecimento em alguns óleos severamente biodegradados têm sido temas de controvérsia por várias décadas. Existem três possíveis origens para estes compostos segundo Peters, Walters e Moldowan (2005):

- 1 – Microorganismos produzem 25-norhopanos, hopanos ou seus precursores biológicos. 25-norhopanos e hopanos podem ser gerados e expelidos como petróleo, embora 25-norhopanos serem menos abundantes que os hopanos. Biodegradação severa remove hopanos mas não 25-norhopanos. O 25-norhopanos aparece somente por se tornar enriquecido;

2 – 25-norhopanos se originam pela demetilação microbial dos hopanos;

3 – Microorganismos que são significantes contribuidores de carbono orgânico sedimentar não produzem 25-norhopanos ou seus precursores biológicos. Em vez disso, os micróbios que são responsáveis pela biodegradação severa do petróleo é que produzem 25-norhopanos. Degradação do hopanos não estaria relacionada com a formação de 25-norhopanos.

A abundância relativa destes compostos nos óleos brutos biodegradados fornece pequenas percepções quanto às suas origens, porque todas as três hipóteses renderia proporções semelhantes da razão 25-norhopanos por hopanos em função do aumento da biodegradação (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A microbiologia fornece pouco apoio direto para qualquer uma destas hipóteses. Não há microrganismos que são conhecidos por sintetizar 25-norhopanos ou seus precursores biológicos prováveis. Alguns autores observaram o C-10 ácidos hopanóicos, como possíveis intermediários entre hopanos e 25-norhopanos, em óleos crus biodegradados (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

De qualquer forma, a origem desses compostos ainda é incerta e não está claro se os ácidos hopanóicos iriam degradar-se termicamente para 25-norhopanos sob o regime termal experimentado por óleos em reservatórios rasos (depende também do tipo de região estudada). Alguns autores argumentaram que 25-norhopanos estão presentes em alguns óleos antes da biodegradação e só aparecem quando os hopanos são removidos. 25-norhopanos ocorrem em alguns extratos de rocha fonte, embora nenhum tenha sido observado no querogênio ou asfalteno pirolisado (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Consequentemente, não é claro se estes compostos são singenéticos com betumes indígenas ou são contribuições provenientes de óleos migrados. Observa-se o 28,30-bisnorhopano, 25,28,30-trisnorhopano, 25,30-bisnorhopano, e outros 25-norhopanos em alguns folhelhos da Austrália Ocidental. Estes compostos não foram aparentemente produzido pela degradação térmica do querogênio nos folhelhos, indicando que eles ocorrem como hidrocarbonetos livres. Isto poderia indicar um tipo incomum de retrabalhamento bacteriano da matéria orgânica ou a inclusão de óleo de paleo-infiltração na rocha fonte no momento da deposição (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A fim do 25-norhopanos alcançarem as concentrações observadas, seu enriquecimento exigiria a perda de mais hidrocarbonetos indicados por outros biomarcadores, tais como diasteranos, hidrocarbonetos esteróides aromáticos, ou as porfirinas, as quais se acredita

serem conservadas tão bem ou melhor do que o 25-norhopanos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A evidência circunstancial que apóia fortemente a origem da maioria dos 25-norhopanos é a degradação bacteriana direta dos hopanos . Quando as quantidades de hopanos individuais e os seus 25-norhopanos equivalentes são comparados, os dois são inversamente proporcionais, indicando fortemente que os hopanos foram desmetilados por atividade microbiana no reservatório (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A terceira hipótese se adapta aos aspectos das duas primeiras, mas atualmente carece de prova. Como a primeira hipótese, postula que 25-norhopanos originam-se a partir de microrganismos ainda não identificados. Enquanto estes micróbios podem estar presentes nos sedimentos durante diagênese e contribuir com pequenas quantidades de 25-norhopanos para rocha fonte, eles seriam mais ativos sob condições do reservatório não definidas e que promovem a biodegradação dos hopanos sobre esteranos. Portanto, 25-norhopanos seria produzido como hopanos são consumidos, e não um resultado da conversão direta, mas como consequência do aumento de certas populações microbianas (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

a) Bioresistência relativa dos hopanos e 25-norhopanos

Segundo Peters, Walters, Moldowan (2005), 25-norhopanos são claramente mais bioresistentes que o 17 α hopanos sobre certas condições do reservatório. Esta conclusão é alcançada indiferentemente de qual hipótese é responsável pela presença de altas concentrações de 25-norhopanos em óleos degradados. Nestas condições onde hopanos são degradados com nenhuma formação de 25-norhopanos (classificação de biodegradação > 7).

b) A razão 25-norhopano

A razão 25-norhopanos não pode ser utilizada isoladamente para avaliar a extensão da biodegradação. Como notado acima, os óleos severamente biodegradados podem ter alterado os hopanos sem a formação de 25-norhopanos. Além disso, óleos com razões 25-norhopanos semelhantes não são necessariamente degradados na mesma extensão em relação a outras classes de compostos (por exemplo diasteranos, terpanos e tricíclicos) (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

c) Biodegradação dos hopanos versus esteranos

A extensão relativa da biodegradação dos esteranos e hopanos em óleos depende de vários fatores, incluindo o tipo de biodegradação, as condições ambientais, e a população microbiana. Por exemplo, o asfalto Malagasy contém somente esteranos parcialmente biodegradados, mas 17 α -hopanos foram parcialmente convertidos em 25-norhopanos. Óleo biodegradado da Sibéria Ocidental mostra evidências para a conversão substancial de 17 α -hopanos a 25-norhopanos sem degradação dos esteranos. Por outro lado, o óleo biodegradado da Grécia mostra perda parcial de esteranos sem biodegradação dos hopanos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Alguns estudos mostram a degradação completa dos esteranos, com perda parcial de hopanos mas sem formação de 25-norhopanos. Esta evidência sugere ataque bacteriano inicial no 17 α -hopanos em comparação com esteranos em casos em que 25-norhopanos são formados, mas biodegradação seletiva nos casos em que 25-norhopanos não ocorrem (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

d) Controles sobre a biodegradação de petróleo

A biodegradação de petróleo requer condições que suportem a vida microbiana. Quando estas condições são ideais, grande volume de óleo pode ser degradada em um tempo relativamente curto em comparação com os processos geológicos e geoquímicos. Para que a biodegradação de petróleo possa ocorrer segundo Peters, Walters e Moldowan (2005):

- deve haver um acesso suficiente de receptores de elétrons ao petróleo (por exemplo, o oxigênio molecular, nitratos, sulfatos, ferro férrico, e nutrientes inorgânicos (por exemplo fósforo, metais traço). A água deve estar presente;

- o tecido de rocha deve ter porosidade e permeabilidade suficiente para permitir a difusão de nutrientes e mobilidade bacteriana;

- as temperaturas dos reservatórios devem permanecer dentro de limites que suportem a vida. Observações empíricas indicam que temperaturas inferiores a 80° C ~ são ideais. Sob gradientes geotérmicos típicos, tais temperaturas correspondem às profundidades <2000 metros. Exposição transitória a temperaturas mais altas podem "esterilizar" reservatórios;

- os microrganismos capazes de degradar hidrocarboneto devem estar presentes;

- a salinidade da água de formação deve ser geralmente menor que 100-150 ppm.

- o reservatório deve faltar H_2S para micróbios aeróbicos ou não conter mais de ~ 5% de H_2S para redutores de sulfato anaeróbicos para ser ativo.

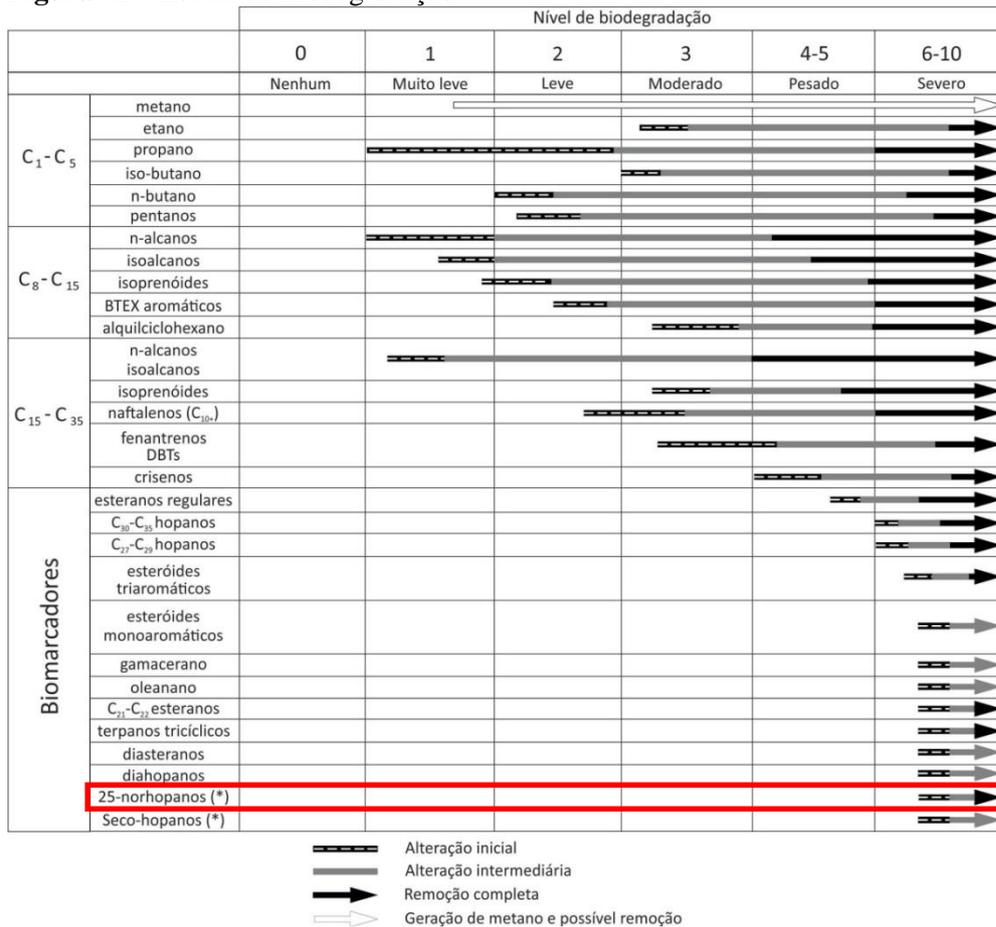
e) Efeitos da biodegradação na composição do petróleo

Os efeitos da biodegradação nas propriedades físicas e moleculares do petróleo são bem conhecidos. A biodegradação consome preferencialmente hidrocarbonetos, tornando o óleo residual enriquecido de compostos de nitrogênio, enxofre e oxigênio (NSO) (frações polares e asfaltenos). Em comparação com equivalentes inalterados, óleos biodegradados têm menor API, são mais viscosos, e são mais ricos em enxofre, resinas, asfaltenos, e metais (por exemplo Ni e V), tornando-os menos desejáveis como matérias-primas para refinarias (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Biodegradação é um processo quase gradual. Biomarcadores saturados e aromáticos são biodegradados somente após o consumo de n-alcenos, alcenos ramificados mais simples, e alguns dos benzenos alquilados. Observações empíricas indicam que os biomarcadores também são consumidos em uma ordem preferencial. Esteranos regulares e aromáticos alquilados são os mais suscetíveis a biodegradação, seguido por hopanos, hidrocarbonetos aromáticos, esteróides, diasteranos e terpanos tricíclicos. Em estágios avançados de alteração, determinados biomarcadores, como 25-norhopanos e secohopanos, parecem serem criados (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

f) A escala da biodegradação

Devido às diferentes resistências à biodegradação, comparações das quantidades relativas de classes de compostos podem ser utilizadas para classificar o grau de biodegradação de petróleo. Peters, Walters, Moldowan (2005) desenvolveu uma escala para avaliar a extensão da biodegradação (Figura 42) baseada na abundância relativa das diferentes classes hidrocarbonetos. O nível relativo de degradação é baseado parcialmente nas mudanças de propriedades químicas e físicas em massa e parcialmente sobre os princípios do catabolismo sequencial de óleos de origem única e moderadamente maturados.

Figura 42 – Escala de Biodegradação

Fonte: Modificado de PETERS; WALTERS; MOLDOVAN (2005).

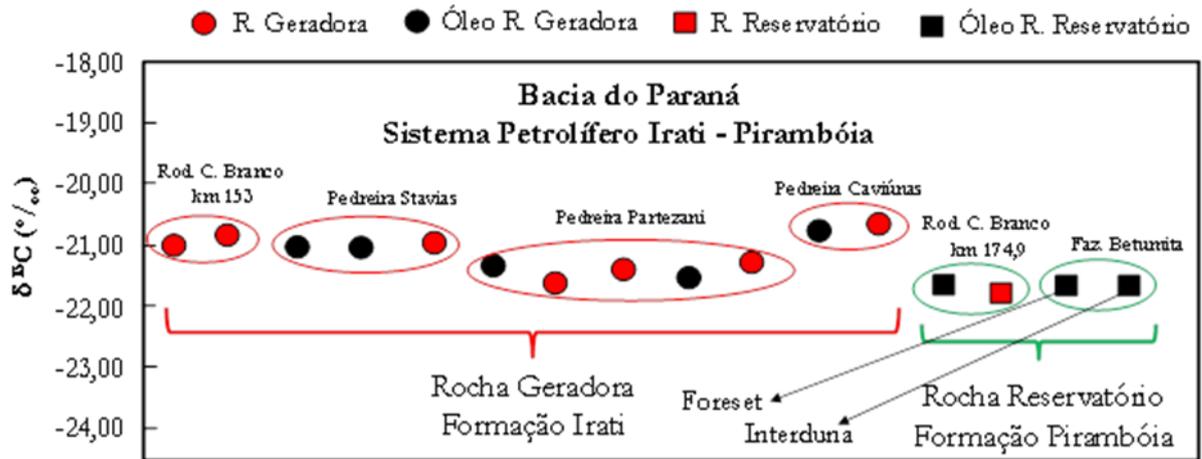
De acordo com esta classificação, as amostras analisadas neste trabalho apresentam níveis severos de biodegradação. Somente o ponto 6 apresentou o 25-norhopano.

Peters, Walter, Moldowan (2005) sugerem que a escala de biodegradação de biomarcadores deve ser usado sem descrições e que todos os óleos com biomarcadores saturados cíclicos alterados são denominados como severamente biodegradados. Medições físicas e químicas podem ser usadas de forma eficaz para determinar o grau de biodegradação, pelo menos até ao ponto de alteração dos esteranos (classificação 5). Aumentos em enxofre, nitrogênio e metais traços correspondem a diminuição do Grau API e aumentos logarítmicos de viscosidade.

4.3.6 Isótopos Estáveis de Carbono

A Figura 43 apresenta os principais resultados isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ orgânico das amostras das rochas do sistema petrolífero Irati-Pirambóia e dos óleos extraídos das amostras.

Figura 43 – Resultados isotópicos de carbono



De um modo geral pode ser verificado um relacionamento direto entre as determinações de $\delta^{13}C$ da rocha geradora e rocha reservatório em todos os afloramentos estudados, com valores variando $< 1,0$ (‰). Outro ponto interessante foi a similaridade de resultados isotópicos para as diferentes fácies foreset e interduna, obtida no afloramento da Formação Pirambóia na Fazenda Betumita.

Além disso, um enriquecimento isotópico é verificado no afloramento de folhelhos da Fm. Irati na Pedreira Partezani e nos afloramentos da Formação Pirambóia na Rodovia Castelo Branco (km 174,9) e na Fazenda Betumita. Esse fato pode estar atrelado a condições de imaturidade da rocha geradora e a biodegradação dos óleos dos reservatórios, os quais necessitam de estudos mais aprofundados para uma correta interpretação.

O estudo isotópico é uma técnica auxiliar que tem se destacado na interpretação de dados geoquímicos. O valor da relação isotópica do carbono do petróleo se dá em função da origem do material orgânico, do fracionamento ocorrido durante sua formação e das modificações ocorridas ao longo do seu percurso no sistema petrolífero fornecendo subsídios importantes para a compreensão e interpretação de problemas referentes a origem, geração, migração e alteração do petróleo (CERQUEIRA, 2015).

Isótopos são átomos de um mesmo elemento químico, cujo núcleo contém o mesmo número de prótons (número atômico Z), com diferente número de nêutrons (N) e, conseqüentemente, diferente massa atômica (A). As propriedades químicas dos isótopos são as mesmas, pois representam átomos de um mesmo elemento. No entanto, as propriedades físicas diferem (densidade, ponto de fusão, ligações com outros elementos), uma vez que dependem da massa do isótopo (RODRIGUES; FAUTH, 2013).

4.4 CONCLUSÃO

- Os dados geoquímicos gerados neste trabalho demonstraram que os sedimentos da Fm. Irati foram depositados em ambiente siliciclástico marinho evaporítico;
- a rocha geradora (Irati) demonstrou querogênio do Tipo I, porém os valores estão depletados pela maturidade causada por rochas intrusivas (Serra-Geral);
- os parâmetros geoquímicos gerados neste trabalho foram confrontados com os resultados já disponíveis em literatura. Em alguns casos estes se apresentaram com muita semelhança, validando os procedimentos analíticos que estão sendo desenvolvidos no LEPETRO;
- os óleos em sua maioria encontram-se biodegradados; As amostras do Ponto 6 (Fm. Pirambóia - Fazenda Betumita) encontram-se severamente mais degradadas e são as mais indicadas para posteriores estudos de hidropirólise.

5 CONCLUSÕES

As análises geoquímicas realizadas nas amostras de óleos da Fm. Pirambóia e betumes da Fm. Irati, permitem as seguintes afirmações:

- ✓ os teores de COT e pirólise das amostras da Fm. Irati demonstraram serem residuais, devido o aquecimento fornecido pelas rochas intrusivas. No entanto foi possível a determinação do tipo de querogênio (I);
- ✓ em relação a origem dos óleos, as razões utilizadas neste trabalho corroboram para hipótese de um ambiente hipersalino para a Fm. Irati;
- ✓ a maturação do betume causada pelo efeito de intrusivas, gera uma grande complexidade para a interpretação dos resultados analíticos. A princípio, os hidrocarbonetos extraídos das rochas geradoras parecem serem migrados de regiões imaturas da Formação;
- ✓ os dados de cromatografia líquida, gasosa, biomarcadores saturados e isotópicos, oferecem um melhor entendimento para o desenvolvimento das etapas posteriores do projeto no qual esta pesquisa está inserida;
- ✓ visando a recuperação de informações geoquímicas degradadas com a geração de biomarcadores ocluídos, indica-se a realização da técnica de hidropirólise da fração de asfaltenos nas amostras coletadas no Ponto 6 (Fazenda Betumita);
- ✓ o procedimento de hidropirólise pode auxiliar em muitas pesquisas voltadas a exploração e produção de petróleo biodegradados;
- ✓ na área ambiental, a hidropirólise pode ser utilizada para recuperar informações geoquímicas perdidas em óleos degradados no ambiente, provenientes de derramamentos, acidentes ou vazamentos.

:

REFERÊNCIAS

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Arquivos - pasta de poços da Bacia do Paraná**. ANP-PETROBRAS. CD-ROM. Rio de Janeiro, 2015.

ARAÚJO L.M.; TRIGUIS J.A.; CERQUEIRA J.R.; FREITAS L.C. DA S. The atypical Permian Petroleum System of the Paraná Basin, Brazil. In: MELLO, M.R.; KATZ, B.J. (editores). Petroleum systems of South Atlantic margins. **American Association of Petroleum Geologists Memoir 73**, 2000, chap. 26, p. 377-402.

ARAÚJO, C.C.; YAMAMOTO; J.K.; ROSTIROLLA, S.P. Arenitos asfálticos na Bacia do Paraná: estudo das ocorrências no alto estrutural de Anhembi. **Boletim Geociências Petrobras**, v. 14, n.1, p. 47-70, 2006.

ARAÚJO, C.C.; YAMAMOTO; J.K.; ROSTIROLLA, S.P. Distribuição espacial e caracterização geológica dos arenitos asfálticos da borda leste da Bacia do Paraná no estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 34, n. 2, p. 187- 200, 2004.

ARAÚJO, L.M. **Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas sequências deposicionais Irati**. 2001. 342 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

ARTUR P.C.; SOARES P.C. Paleoestruturas e petróleo na Bacia do Paraná, Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 32, n. 4, p. 433-448, 2002.

ASSINE, M.L.; PIRANHA, J.M.; CARNEIRO, C.D.R. Os paleodesertos Pirambóia e Botucatu. In: MANTESSONETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.D.R.; BRITO NEVES, B.B. (coords.). Geologia do Continente Sul Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Beca Produções Culturais Ltda., 2004. cap. 5, p. 77-93.

BALBINOT, M., **Caracterização geoquímica de rochas geradoras do intervalo Cretáceo-Terciário da Bacia de Todos os Santos, Brasil**. 2012. 154 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2012.

BARBOSA, O.; GOMES, F. A. **Pesquisa de petróleo na bacia do rio Corumbataí, Estado de São Paulo**. Rio de Janeiro: Divisão de Geologia Mineral - DNPM, 1958. 40 p. (Boletim, 171).

BLANC P.; CONNAN J. Preservation, degradation, and destruction of trapped oil. In: MAGOON, L. B.; DOW, W. G. (Eds). **The petroleum system-from source to trap**. s.l.: American Association of Petroleum Geologists, p. 237-247, 1994. (Memoir 60).

CALÇA, C.P. **Microbiota fóssil em sílex da Formação Assistência (subgrupo Irati, Permiano, Bacia do Paraná) no Estado de São Paulo**. 2008. 82 f. Dissertação (Mestrado em Paleontologia e Bioestratigrafia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CASTRO, R.G. **Caracterização geoquímica de folhelhos da Formação Ipubi (Bacia Do Araripe) com base em biomarcadores saturados e compostos aromáticos**. 2015. 117 f. Dissertação (Mestrado em Paleontologia e Bioestratigrafia) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal do Pernambuco, Recife, 2015.

CERQUEIRA, J. R. **Caracterização de óleo e gás**. POSPETRO – Programa de Pós Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente. Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015. Notas de aula da disciplina Geoquímica do Petróleo.

CRIVELLANI, K. **Arenitos asfálticos da Fm. Pirambóia (Permiano/Triássico) na Bacia do Paraná: estudo e correlação geoquímica de óleos com *fingerprint*, biomarcadores e isótopos de carbono 12/13**. Exame de Qualificação – Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente - POSPETRO, Salvador, 2015. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 2015.

CURIALE, J.A. Origin of solid bitumens, with emphasis on biological marker results. In LEYTHAEUSER, D.; RULLKOTTER, J. (eds). **Advances in Organic Geochemistry**, 1986, v. 10, ed. 1-3, p. 59-580.

DA CRUZ, G.F. Caracterização geoquímica molecular de arenitos asfálticos a partir da desagregação branda de asfaltenos. **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n. 2, p. 161-172, 2013.

DIDYK, B. M.; SIMONEIT, B. R. T.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. **Nature**, v. 272, p.216-222, 1978.

EGLINTON, G.; CALVIN, M. Chemical fossils. **Scientific American**, v. 261, p. 32-43, 1967.

ESPITALIÉ, J.; LAPORTE, J. L.; MADEC, M.; MARQUIS, F.; LEPLAT, P.; PAULET, J.; BOUTEFEU, A. Methode rapide de caracterisation des roches meres de leur potentiell petrolier e de leur degre d'Evolution. **Revue de Institut Francais du Petrole**, v. 32, p. 23-42, 1977.

GALHANO, F. DE ASSIS P. **Petróleo e gás na Bacia do Paraná**. 108 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

GEOQPETROL. **Relatório de atividades**. 300 f. Projeto GEOQPETROL/POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 2015.

GOULART, E.P.; JARDIM, N.S. **Avaliação geoquímica das Formações Ponta Grossa e Irati - Bacia do Paraná**. In: Geologia da Bacia do Paraná: reavaliação da potencialidade e prospectividade em hidrocarbonetos/ PAULIPETRO-Consórcio CESP/IPT. São Paulo: IPT, p. 41 – 74, 1982.

HACHIRO J.; COIMBRA A.M.; MATOS S.L.F. **O caráter cronoestratigráfico da Unidade Irati**. Em: 1 ° Simpósio sobre cronoestratigrafia da Bacia do Paraná, 1993, Rio Claro. Instituto de Geociências-UNESP, Resumos impressos, p. 62-63.

HEAD, I.M.; JONES, D.M.; LARTER, S.R. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. **Nature**, v. 426, p. 344-352, 2003.

HOLBA A.G.; TEGELAAR E.; ELLIS L.; SINGLETARY M.S.; ALBRECHT P. Tetracyclic polyprenoids: indicators of freshwater (lacustrine) algal input. **Geology**, v. 28, p. 251-254, 2000.

HOLBA, A.G.; WRIGHT, L.; LEVINSON, R.; HUIZINGA, B.; SCHEIHING, M. Effects and impact of early-stage anaerobic biodegradation on Kuparuk River Field, Alaska. **Geological Society**, v. 237, Special Publication, p. 53-88, 2004.

HUANG, W-Y.; MEINSCHNEIN, W. G. Sterols as ecological indicators. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, n. 5, p. 739-745, 1979.

LANDIM, P.M.B.; SOARES, P. C.; GAMA JÚNIOR., E.G. **Estratigrafia do NE da Bacia Sedimentar do Paraná**. Rio Claro: UNESP, 1980. Curso de Especialização-Convênio IPT-UNESP, 69 f.

LOPES, J.P.; RANGEL, M. D; MORAIS, E. T. de; AGUIAR, H. G. M. de. Geoquímica de reservatórios. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 1, p. 03-18, 2008.

MAGOON, L.B.; DOW, W.G. The petroleum system. In: **American Association of Petroleum Geologists Memoir 60**, 1994, chap. 1, p. 3-24.

MCKIRDY, D.M.; KANTSLER, A.J.; EMMETT, J.K.; ALDRIGE, A.K. Hydrocarbon genesis and organic facies in Cambrian carbonates of the eastern Officer Basin South Australia. **American Association of Petroleum Geologists**, v. 18, p. 13-31, 1984.

MENDONÇA FILHO J.G. **Estudo petrográfico e organogeoquímico de amostras de folhelhos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná**. 1994. 339 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1994.

MILANI E.J.; MELO, J.H.G.; SOUZA, P.A.; FERNANDES, L.A.; FRANÇA, A.B. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências Petrobras**, v.15, n.2, p. 265-287, 2007. Disponível em: <http://vdpf.petrobras.com.br/vdpf/PDFHighlightServlet.svlt?acao=pdf&codigoArtigo=84>. Acesso: 20 fev. 2016.

MILANI, E. J. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental**. 2 v. 1997. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

MILANI, E. J., FRANÇA, A. B., MEDEIROS, R. A. Roteiros geológicos e rochas reservatório da Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, n. 1, p. 135-162, 2007.

MOLDOWAN J.M.; FAGO F.J.; CARLSON R.M.K.; YOUNG D.C.; VAN DUYNE G.; CLARDY J.; SCHOELL M.; PILLINGER C.T.; WATT D.S. Rearranged hopanes in sediments and petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, p. 3333-3353, 1991.

MOLDOWAN, J. M., SUNDARARAMAN, P., SCHOELL, M. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the lower Toarcian of SW Germany. **Organic Geochemistry**, v. 10, p. 915-926, 1986.

PALACAS, J.G.; MONOPOLIS, D.; NICOLAU, C.A.; ANDERS, D.E. Geochemical correlation of surface and subsurface oils, western Greece. **Organic Geochemistry**, v. 10, p. 417-423, 1986.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M.; SUNDARARAMAN, P. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey Phosphatic and Siliceous members. **Organic Geochemistry**, v. 15, n. 3, p. 249-265, 1990.

PETERS, K.E. Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 70, p. 318-329, 1986.

PETERS, K.E.; CASSA, M.R. Applied source rock geochemistry, In: Magoon, L.B.; Dow, W.G. (eds). The petroleum System—from Source to trap. **American Association of Petroleum Geologists Memoir 60**, p. 93-117, 1994.

PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M. **The biomarker guide**: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1993. 363 p.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. **The biomarker guide**: biomarkers and isotopes in the petroleum exploration and Earth history. 2nd Edition. UK: Cambridge University Press, 2005. 1155 p. Vol.1 e 2.

PGT – PETROLEUM GEOSCIENCE TECHNOLOGY. **Geologia do petróleo**. Disponível em: http://albertowj.files.wordpress.com/2010/03/geologia_do_petroleo.pdf. Acesso 15 abr. 2013.

REGATO, S. R. **Caracterização geoquímica de óleos selecionados da bacia Sergipe – alagoas**. 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

RODRIGUES, G. B.; FAUTH, G. Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo: metodologias, aplicações e desafios. **Revista Terra e Didática**, v. 9, p. 34-49, 2013. Disponível em: https://www.ige.unicamp.br/terraedidatica/v9_1/pdf91/4.pdf. Acesso em: 15 jan. 2016.

RULLKOTTER, J.; SPIRO, B.; NISSENBAUM, A.. Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rocks in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.49, n. 6, p. 1357-1370, 1985.

SANTOS NETO, E.V. **Caracterização geoquímica e paleoambiente deposicional da seqüência carbonato-pelítica superior do Membro Assistência, Formação Irati, no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná**. 1993. 203 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1993.

SARDIÑAS, Z.D. **Caracterização Geoquímica de Asfaltitas Cubanas**. 2008. 273 f. Tese (Doutorado) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 42, p. 77-95, 1978.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. Use of Biological Markers in Petroleum Exploration. In *Biological Markers in the Sedimentary Record* (Edited by Johns R. B.), **Elsevier**, v. 24, p.261-290, 1986.

SEIFERT, W.K.; MOLDOWAN, J.M. The effect of thermal stress on sourcerock quality as measured by hopane stereochemistry. **Phys. Chem. Earth**, v.12, p. 229-237, 1980.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. Paleoreconstruction by Biological Markers. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 45, p. 783-794, 1981.

SILVA, A. A. **Estudos Geoquímicos com Evidências Paleoambientais, Maturação e Biodegradação dos Óleos de Diferentes Origens da Bacia Potiguar, Brasil. Síntese de Biomarcadores de Esteróis**. 2008. 411 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

SOUZA, I. V. A. F.; MENDONCA FILHO, J. G.; MENEZES, T. R. Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas em um horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3, 2005, Salvador. **Resumos**. Disponível em: http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0116_05.pdf. Acesso 5 jan. 2016.

SPRINGER, M. V. **Caracterização de biomarcadores e diamantóides em amostras de óleos da Bacia Llanos Orientales, Colômbia**. 2007. 195 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

STALKER, L.; LARTER, S. R.; FARRIMOND, P. Biomarker binding into kerogens: evidence from hydrous pyrolysis using heavy water (D2O). **Organic Geochemistry**, v. 28, n. 3-4, p. 239-253, 1998.

TEN HAVEN, H. L.; LEEUW, J. W. de; RULLKÖTTER, J.; SINNINGHE DAMSTE, J. S.; Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a paleoenvironmental indicator: **Nature**, v. 330, p. 641-643, 1987.

THOMAZ FILHO A.; MIZUSAKI A.M.P.; ANTONIOLI L. Magmatismo nas bacias sedimentares brasileiras e sua influência na geologia do petróleo. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 2, p. 128-137, 2008. Disponível em: <http://rbg.sbgeo.org.br/index.php/rbg/article/view/1397/1089>. Acesso 20 dez 2016.

THOMAZ-FILHO A. **Ocorrência de arenito betuminoso em Anhembi (SP): cubagem e condicionamento geológico**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32. **Anais...**, Salvador: Sociedade Brasileira de Geologia, 1982, p. 2344-2348.

TISSOT, B.P.; WELTE, D.H.; **Petroleum formation and occurrence**: a new approach to oil and gas exploration. 2nd Edition. Berlin: SpringerVerlag, 1984. 699 p.

VOLKMAN, J.K. A review of sterol biomarkers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry**, v.9, p. 83-99, 1986.

VOLKMAN, J.K., 1988. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks. **Geological Society**, special publication, v. 40, n. 1, p.103-122, 1988.

WAPLES, D.W.; MACHIHARA, T. Biomarkers for geologists: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. **American Association of Petroleum Geologists**, methods in exploration series, v. 9, p.1-76, 1991.

WIDDEL, F.; RABUS, R. Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 12, 3, p. 259-276, 2001.

ZALÁN, P.V.; WOLFF, S.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; APPI, V.T.; NETO, E.V.S; CERQUEIRA, J.R.; MARQUES, A. The Paraná Basin, Brazil. In: Interior Cratonic Basins. **American Association of Petroleum Geologists Memoir 51**, p.681-707, 1990.

ZALÁN, P. V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J. C. J.; VIEIRA, I. S.; ASTOLFI, M. A. M.; APPI, V. T.; ZANOTTO, O. A. **A divisão tripartite do Siluriano da Bacia do Paraná**. Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 242-252, 1987.