

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Gabriel Avila Dias Link

**ESTUDO CINÉTICO DA GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS  
EM FOLHELHO E CARVÃO ATRAVÉS DE PIRÓLISE**

Porto Alegre

2024

Gabriel Avila Dias Link

**ESTUDO CINÉTICO DA GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS  
EM FOLHELHO E CARVÃO ATRAVÉS DE PIRÓLISE**

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

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Tais Freitas da Silva  
Coorientadora: Dra. Marleny Blanco González

Porto Alegre

2024

### CIP - Catalogação na Publicação

Link, Gabriel Avila Dias  
Estudo cinético da geração de hidrocarbonetos em  
folhelho e carvão através de pirólise / Gabriel Avila  
Dias Link. -- 2024.  
69 f.  
Orientadora: Tais Freitas da Silva.

Coorientadora: Marleny Blanco González.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto  
de Geociências, Curso de Geologia, Porto Alegre,  
BR-RS, 2024.

1. cinética. 2. pirólise. 3. Bacia do Paraná. 4.  
Irati. 5. Rio Bonito. I. da Silva, Tais Freitas,  
orient. II. González, Marleny Blanco, coorient. III.  
Titulo.

Gabriel Avila Dias Link

## **ESTUDO CINÉTICO DA GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS EM FOLHELHO E CARVÃO ATRAVÉS DE PIRÓLISE**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de “Bacharel em Geologia” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Geologia, obtendo conceito A.

Porto Alegre, 12 de janeiro de 2024.

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Lauren da Cunha Duarte  
Coordenadora do Curso

### **Banca examinadora**

---

Prof. Dr. Giovanni Cioccarì  
Universidade Federal de Pelotas (UFPEL)

---

Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

---

MSc. Rafaela Kunrath  
Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGGEO-UFRGS)

Porto Alegre, 2024

Dedico este trabalho ao meu avô, Miguel.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha mãe, Andréia, por ser uma inspiração de batalha e dedicação. Obrigado por tudo, mãe. Aos meus avós, Miguel e Gladis, por assim como minha mãe, nunca medirem esforços pela minha educação, saúde e felicidade. Obrigado por proporcionarem todo suporte necessário sempre. Amo muito todos vocês!

Agradeço à toda minha família materna e paterna, por todos momentos vividos para chegar até aqui. Agradeço também ao Dindo, Mano e Tio. Obrigado ao meu pai, Alexandre, e à minha irmã, Laura, que apesar da distância dos últimos anos, sempre se mantiveram próximos.

Um agradecimento especial àquelas que não estão mais aqui, mas que contribuíram significativamente para a construção de quem eu sou hoje. Vou sempre lembrar e honrar vocês, Greyce, Melissa e Renata.

À minha namorada e companheira, Mariana, obrigado por não só compartilhar os momentos e conhecimentos geológicos dentro da UFRGS, mas também por me manter forte fora da universidade. Obrigado por me ouvir, me apoiar e me ajudar sempre que é necessário. Te amo!

Aos amigos de longa data, Carol, Kjeld, Brose, Dudu e André. Aos amigos que fiz ao longo da graduação, Léo, Rossi, Bruninho, Dubal, Tiago, Juli, Thais, Thiagonel e Bruna, muito obrigado!

Ao pessoal do Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo da UFRGS, em especial ao Henrique, à Marleny e ao Marcos, que sempre me ajudaram no que fosse necessário. Agradeço imensamente minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Tais Freitas, por confiar em mim e no meu potencial não apenas para a realização deste trabalho, mas também para o meu desenvolvimento pessoal.

Agradeço também à Shell S.A pelo financiamento do projeto, ao Laboratório de Análises Química e Mineralógica de Materiais Sólidos do Instituto de Geociências da UFRGS pela realização das análises de DRX, ao Instituto de Geociências pela infraestrutura fornecida no decorrer dos anos e Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por ser como uma segunda casa!

“Viver é melhor que sonhar.”  
(Belchior)

## RESUMO

Rochas geradoras lacustres e marinhas, contendo querogênios dos tipos I, II e III desempenham um papel fundamental como principais fontes de hidrocarbonetos em bacias sedimentares. A variabilidade composicional desses querogênios influencia de maneira significativa as características associadas à geração de hidrocarbonetos. A formação de petróleo e gás em bacias sedimentares é regida pela cinética de reações químicas, cujo entendimento é crucial para simular esse processo em laboratório. Os parâmetros cinéticos derivados desses experimentos laboratoriais são essenciais para modelar com precisão a geração de hidrocarbonetos. No cenário brasileiro, a Bacia do Paraná destaca-se por abrigar rochas sedimentares enriquecidas em matéria orgânica, especialmente nas formações Irati e Rio Bonito. Este estudo visa estimar os parâmetros cinéticos relacionados à geração de hidrocarbonetos, levando em consideração a composição variada dos querogênios presentes em amostras dessas duas formações. Quatro amostras da Formação Irati (14-239, 14-300, 17-075 e 18-077) e duas amostras da Formação Rio Bonito (20-008 e 23-108) foram coletadas na porção sul da Bacia do Paraná, com base em dados geoquímicos pré-existentes. Entre as amostras de folhelho da Formação Irati, a amostra 14-300 destacou-se, exibindo os maiores valores de potencial de geração de hidrocarbonetos (S<sub>2</sub>) e carbono orgânico total (COT), registrando 122,19 mg HC/g rocha e 17,82% em peso, respectivamente. Em contraste, a amostra 17-075 apresentou valores mais baixos, com 3,78 mg HC/g rocha para o S<sub>2</sub> e 2,24% em peso para o COT, enquanto a amostra 18-077 revelou os menores valores de S<sub>2</sub> (3,28 mg HC/g rocha) e COT (1,61% em peso). A análise da refletância da vitrinite indicou imaturidade para as amostras 14-300 e 14-239, enquanto 18-077 e 17-075 foram classificadas como maduras. Os experimentos cinéticos foram conduzidos através da técnica de pirólise em sistema aberto, empregando diferentes taxas de aquecimento. Os resultados foram analisados no software *Kinetics2015* para a determinação dos parâmetros de energia de ativação (E) e fator de frequência (A) para cada amostra estudada. A amostra 14-300, apesar de apresentar o maior potencial de geração de hidrocarbonetos, revelou o menor fator de frequência ( $9,32 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ) e energia de ativação (46 kcal/mol) entre as amostras estudadas. Por outro lado, as amostras 17-075 e 18-077, com valores mais baixos para os parâmetros de geração de hidrocarbonetos e carbono orgânico total, demonstraram os maiores fatores de frequência ( $8,73 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  e  $2,25 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente) e energias de ativação em torno de 54 kcal/mol. As amostras da Formação Rio Bonito, representadas por 20-008 e 23-108, também exibiram valores mais elevados para ambos os parâmetros cinéticos, evidenciando a complexidade da cinética de geração de hidrocarbonetos nessas rochas.

**Palavras-chave:** cinética; pirólise; Bacia do Paraná.

## ABSTRACT

Lacustrine and marine source rocks, containing kerogens types I, II, and III, plays a fundamental role as primary hydrocarbon sources in sedimentary basins. The compositional variability of these kerogens significantly influences the characteristics associated with hydrocarbon generation. The formation of oil and gas in sedimentary basins is governed by the kinetics of chemical reactions, which understanding is crucial for simulating this process in the laboratory. Kinetic parameters derived from these laboratory experiments are essential for accurately modeling hydrocarbon generation. In Brazil, the Paraná Basin stands out for hosting sedimentary rocks enriched in organic matter, especially in the Irati and Rio Bonito formations. This study aims to estimate kinetic parameters related to hydrocarbon generation, considering the varied composition of kerogens present in samples from these two formations. Four samples from the Irati Formation (14-239, 14-300, 17-075 and 18-077) and two samples from the Rio Bonito Formation (20-008 and 23-108) were collected in the southern portion of the Paraná Basin, based on pre-existing geochemical data. Among the shale samples from the Irati Formation, sample 14-300 exhibits the highest values for hydrocarbon generation potential (S<sub>2</sub>) and total organic carbon (TOC), registering 122,19 mg HC/g rock and 17,82 wt%, respectively. In contrast, sample 17-075 showed lower values, with 3,78 mg HC/g rock for S<sub>2</sub> and 2,24% by weight for TOC, while sample 18-077 revealed the lowest values for S<sub>2</sub> (3,28 mg HC/g rock) and TOC (1,61 wt%). Vitrinite reflectance analysis indicated immaturity for samples 14-300 and 14-239, while 18-077 and 17-075 were classified as mature. Kinetic experiments were conducted using the open-system pyrolysis technique. The results were analyzed using the *Kinetics2015* software to determine the activation energy (E) and frequency factor (A) parameters for each sample studied. Sample 14-300, despite having the highest potential for hydrocarbon generation, revealed the lowest frequency factor ( $9,32 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ) and activation energy (46 kcal/mol) among the studied samples. On the other hand, samples 17-075 and 18-077, with lower values for hydrocarbon generation and total organic carbon parameters, showed the highest frequency factors ( $8,73 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  e  $2,25 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , respectively) and activation energies around 54 kcal/mol. Samples from the Rio Bonito Formation, represented by 20-008 and 23-108, also exhibited significantly higher values for both kinetic parameters, highlighting the complexity of the kinetics of hydrocarbon generation in these rocks.

**Keywords:** kinetics; pyrolysis; Paraná Basin.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de Van Krevelen de acordo com as razões H/C e O/C mostrando os tipos de querogênio formados (I, II e III) e seus produtos. Modificado de Gaupp <i>et al.</i> (2008). .....	16
Figura 2: Representação esquemática da barreira de reação química. Modificado de Burnham (2017). .....	23
Figura 3: Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná, com contorno estrutural (profundidade) do embasamento cristalino (Milani, 2004). .....	28
Figura 4: Mapa de localização das amostras selecionadas. ....	32
Figura 5: Material utilizado para trituração e cominuição das amostras estudadas. (A) Triturador de mandíbulas; (B) Gral de porcelana com pistilo; (C) Peneira de 60 <i>mesh</i> . Itens disponíveis no Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo/UFRGS. ....	33
Figura 6: Equipamento Soxtech™ da marca <i>FOSS Analytics</i> utilizado para extração do extrato orgânico. Equipamento disponível no Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo/UFRGS. ....	34
Figura 7: Pesagem das amostras para análise de pirólise. (A) Balança analítica com frasco para pesagem; (B) Suporte para os cadinhos com o funil; (C) Equipamento <i>HAWK Pyrolysis</i> . ....	35
Figura 8: Difrátômetro de Raios-X D-5000, da marca <i>Siemens</i> (Laboratório de Análises Química e Mineralógica de Materiais Sólidos do Instituto de Geociências/UFRGS). ....	37
Figura 9: (A) Tela de entrada de dados do software <i>Kinetics2015™</i> ; (B) Tela de correção dos dados obtidos. ....	40
Figura 10: (A) Tela de visualização dos dados em forma de gráfico; (B) Tela de resultado para taxa de reação aplicada. ....	41
Figura 11: Diagrama do tipo Van Krevelen, correlacionando os valores de IO e de IH, das amostras estudadas. ....	44
Figura 12: Diagrama do tipo Van Krevelen, correlacionando os valores de Tmax e de IH, das amostras estudadas. ....	44
Figura 13: Curvas das taxas de reações normalizadas em função da temperatura para as amostras estudadas. ....	47

Figura 14: Histogramas mostrando a distribuição da energia de ativação e constante de Arrhenius (A) das amostras estudadas. ....	49
Figura 15: Curvas da geração para as amostras estudadas. ....	50
Figura 16: Gráfico da velocidade de transformação relativa do querogênio e temperatura calculado pela medida dos parâmetros cinéticos usando uma velocidade constante de aquecimento de 3,3 °C/Ma. ....	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potencial gerador (S <sub>2</sub> ) e potencial de geração de hidrocarbonetos. ....	20
Tabela 2: Parâmetros que definem o estágio da maturação térmica. ....	20
Tabela 3: Indicadores do potencial de geração de hidrocarbonetos com base no teor de COT. ....	21
Tabela 4: Tipo de querogênio relacionado ao índice de hidrogênio e ao tipo de hidrocarboneto gerado. ....	21
Tabela 5: Dados das amostras selecionadas. ....	31
Tabela 6: Valores de T <sub>max</sub> para amostra padrão GRS em diferentes rampas de aquecimento. ....	38
Tabela 7: Parâmetros utilizados para cinéticos experimentos de cinética de geração de hidrocarbonetos. ....	38
Tabela 8: Resultados de COT e das análises de pirólise clássica para as amostras estudadas. (Rr% obtidos através dos trabalhos Collares (2015, 2020) e Santarossa (2021)). ....	42
Tabela 9: Parâmetros cinéticos obtidos das amostras estudadas. ....	51
Tabela 10: Valores de T <sub>max</sub> e Energias de Ativação correlacionados com as temperaturas em três porcentagens (10, 50 e 90%). ....	52
Tabela 11: Resultados obtidos através da Difratomia de Raios-X. ....	54

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS E METAS.....</b>	<b>17</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>17</b>
<b>4</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>18</b>
4.1	PIRÓLISE EM SISTEMA ABERTO.....	18
4.2	CINÉTICA DE GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS .....	21
4.3	APLICAÇÃO DA CINÉTICA DE GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS EM BACIAS SEDIMENTARES .....	25
4.4	CONTEXTO GEOLÓGICO .....	27
4.4.1	<b>Formação Irati .....</b>	<b>28</b>
4.4.2	<b>Formação Rio Bonito.....</b>	<b>30</b>
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
5.1	AMOSTRAS .....	30
5.1.1	<b>Preparação das Amostras .....</b>	<b>32</b>
5.1.2	<b>Extração.....</b>	<b>33</b>
5.2	PIRÓLISE EM SISTEMA ABERTO.....	34
5.2.1	<b>Calibração do equipamento HAWK Pyrolysis .....</b>	<b>35</b>
5.2.2	<b>Análise de Pirólise .....</b>	<b>35</b>
5.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X .....	36
5.4	ESTUDO CINÉTICO DE GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS .....	37
5.5	TRATAMENTO DOS DADOS .....	39
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>42</b>
6.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	42
6.2	ANÁLISES DE CINÉTICA .....	45
6.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X .....	54
<b>7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>55</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>58</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>66</b>

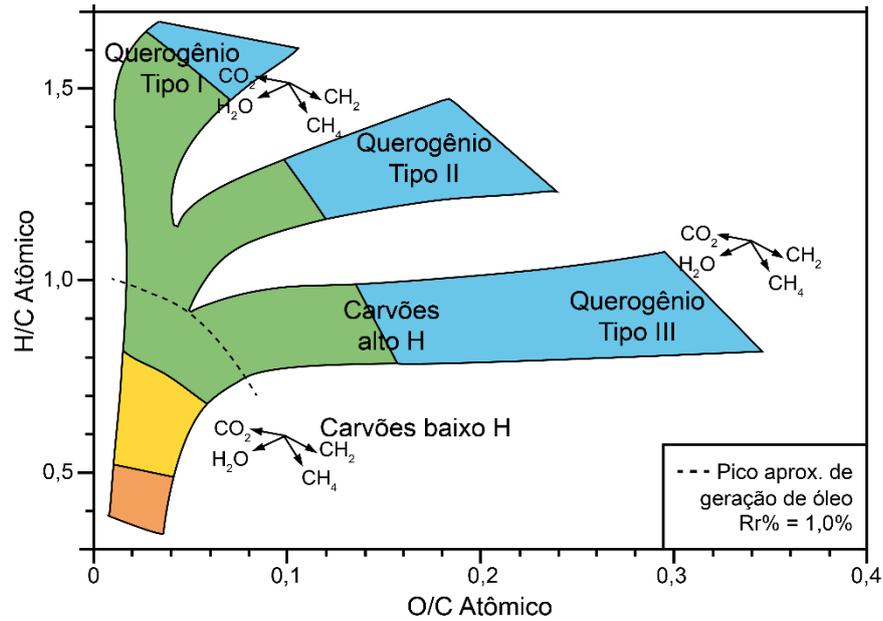
## 1 INTRODUÇÃO

O querogênio é o constituinte orgânico insolúvel em solventes orgânicos presente em rochas sedimentares que foram submetidas a diagênese em subsuperfície (Durand, 1980). O termo querogênio, como citado por Vandembroucke & Largeau (2007), foi primeiramente usado por Crum Brown (Carruthers *et al.*, 1912) para descrever a matéria orgânica que estava presente em um folhelho betuminoso que produziu um óleo. White (1915) e Trager (1924), sabendo que a matéria orgânica presente em rochas sedimentares pode gerar óleo através de pirólise artificial, mudaram a definição inicial da palavra para toda a matéria orgânica capaz de gerar petróleo. Em 1941, Down & Himus (1941) definiram querogênio como “um nome conveniente para a matéria orgânica da qual o óleo é obtido quando as rochas que o contêm são aquecidas”. Porém, Forsman & Hunt (1958) observaram pelas definições, que querogênio e petróleo tinham características complementares, definindo querogênio como a matéria orgânica dispersa presente em sedimentos antigos, sendo insolúvel em solventes orgânicos. Essa definição foi aprimorada por Durand (1980), estendendo-a para todo material orgânico sedimentar, não apenas os dispersos, mas também para depósitos orgânicos como carvões sapropélicos ou húmicos.

Portanto, o querogênio ficou caracterizado como a fração insolúvel (em solventes orgânicos) da matéria orgânica incorporada nas rochas sedimentares. A parte solúvel, esta composta por hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos, é chamada de betume. Entretanto, a definição em termos de solubilidade não define as características químicas do querogênio. O querogênio é, quimicamente, uma macromolécula tridimensional formada por núcleos aromáticos ligados por pontes de cadeias alifáticas (Tissot & Welte, 1984). Os três elementos mais abundantes do querogênio são: carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), e essa proporção entre os três elementos varia em função da evolução e da origem da matéria orgânica. A classificação do tipo de querogênio é justamente feita com base nas razões elementares H/C e O/C, podendo se obter querogênios dos tipos I, II e III.

Os diversos tipos de querogênio começaram a ser associados a configurações geológicas distintas (Tissot & Welte, 1984) e assim foi especificado uma condição para cada tipo. O querogênio tipo I, que possui alta razão de H/C e baixa razão O/C, é encontrado em rochas sedimentares derivadas de ambientes lacustres.

O tipo II possui razão H/C relativamente alta e baixa razão O/C, sendo geralmente originado de matéria orgânica marinha ou da degradação do querogênio tipo I. Por fim, o tipo III, possui razão H/C baixa e razão O/C alta, sendo geralmente depositado em ambientes proximais e derivado de plantas terrestres (Durand, 1980). Também foi descrito um tipo secundário de querogênio (tipo IV) sem potencial para geração de hidrocarbonetos, composto de matéria orgânica que sofreu um processo de oxidação pré-deposicional. Vandenbroucke & Largeau (2007) modificaram essa classificação, trazendo novas considerações sobre a origem, evolução e estrutura do querogênio. Assim, o querogênio tipo I pode ser gerado de diversos precursores específicos em diferentes ambientes. Já o querogênio do tipo II, que era descrito como sendo geralmente originado de matéria orgânica marinha, também pode ser associado com ambientes lacustres de água doce. O tipo III, é derivado de plantas superiores e também pode ser associado a terrestres, tanto em ambientes lacustres ou marinhos. O diagrama de Van Krevelen (Figura 1) é uma representação gráfica criada por Dirk Willem van Krevelen e é o modelo mais bem esquematizado para classificar os tipos de querogênio de acordo com as razões H/C e O/C.



Estágio	Zona	Fluídos envolvidos	Ref. da Vitrinita aprox. (Rr%)
Diagênese	imatura	dióxido de carbono & água	0,5-0,6%
Catagênese	óleo	hidrocarbonetos líquidos	1,3%
	gás úmido	hidrocarbonetos gasosos	2,0%
Metagênese	gás seco	metano	

**Figura 1: Diagrama de Van Krevelen de acordo com as razões H/C e O/C mostrando os tipos de querogênio formados (I, II e III) e seus produtos. Modificado de Gaupp *et al.* (2008).**

A formação de óleo e gás na rocha geradora é geralmente atribuída ao progressivo aumento da temperatura e pressão sobre o querogênio e betume durante a catagênese em uma bacia sedimentar (Tissot & Espitalié, 1975; Wei *et al.*, 2012). Essa geração de hidrocarbonetos é controlada pela cinética de reações químicas, cujos modelos podem ser reproduzidos em condições de laboratório. Portanto, esses parâmetros cinéticos obtidos através de experimentos laboratoriais podem ser aplicados em modelos geológicos para simular o processo de geração de petróleo em uma bacia sedimentar.

## 2 OBJETIVOS E METAS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral o entendimento das reações cinéticas no processo de craqueamento e geração de hidrocarbonetos em rocha geradora e carvão como função da composição do querogênio.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Pirólise de amostras imaturas com diferentes tipos de querogênio;
- Determinação dos parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator de frequência) para cada tipo de querogênio;
- Calibração do equipamento *HAWK Pyrolysis* (recentemente instalado no Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo/IGEO/UFRGS) para determinação cinética de diferentes tipos de querogênio;
- Entender como os resultados obtidos podem ser aplicados num contexto geológico.

## 3 JUSTIFICATIVA

Em modelagem de bacias e sistemas petrolíferos convencionais e não-convencionais é usual a aplicação da reconstrução da história de geração de hidrocarbonetos, não somente para determinação do tempo de geração, mas também para determinação da quantidade e tipo de fluidos gerados. Dessa forma, o interesse na determinação da cinética de geração de petróleo em uma bacia sedimentar se deve ao fato de que os programas de modelagem de bacias permitem a inclusão de parâmetros cinéticos de geração de uma rocha geradora a fim de se determinar sua decomposição térmica sob condições geológicas variáveis e prever a composição dos

fluidos em reservatórios. Além disso, os parâmetros cinéticos podem também ser utilizados para determinar as diferenças químicas da matéria orgânica presente em uma rocha sedimentar, devido as diferenças composicionais dos diferentes tipos de querogênio.

E nesse contexto, modelos de reações químicas usando parâmetros cinéticos (distribuição de energia de ativação e fator de frequência) são bastante utilizados para o desenvolvimento da história de geração de petróleo em uma bacia sedimentar e modelagem do sistema petrolífero. Portanto a aplicação do estudo cinético de geração de hidrocarbonetos, em bacias sedimentares brasileiras, é de extrema importância considerando que trazem informações a respeito da composição orgânica e do potencial de geração, que são significativas na modelagem de geração de petróleo com o objetivo de pesquisar a variação nas características de geração em rochas geradoras com querogênio de diversos tipos. Essas informações permitem calcular a taxa de geração de hidrocarbonetos, assim como estimar a temperatura das janelas de geração.

## **4 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **4.1 PIRÓLISE EM SISTEMA ABERTO**

O equipamento de pirólise foi desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo (Espitalié *et al.*, 1977) para realização de pirólise em sistema aberto, para simulação de geração de hidrocarbonetos em rochas geradoras. Este equipamento é amplamente utilizado na avaliação de rochas geradoras pois requer pouca quantidade de amostra, análise rápida e de simples operação. A descrição detalhada deste instrumento, assim como a descrição dos parâmetros medidos e a aplicação na área de exploração do petróleo, pode ser encontrada em Behar, Beaumont & de B. Penteadó (2001), Bostick & Daws (1994), Espitalié *et al.*, (1977), Jarvie (1991), Lafargue, Marquis & Pillot (1998), Peters (1986) e Peters & Cassa (1994).

De forma geral, a técnica de pirólise em sistema aberto, proposta por Espitalié *et al.* (1977), simula em laboratório o processo natural da geração de hidrocarbonetos.

Essa técnica consiste em decompor termicamente a matéria orgânica em um ambiente sem a presença de oxigênio, através de temperaturas superiores do que as normalmente ocorrem em subsuperfície, podendo assim desencadear reações em um curto espaço de tempo. Com uma atmosfera inerte e sendo aquecida gradualmente, ocorre o craqueamento do querogênio (Peters, 1986).

O método mais utilizado para a pirólise em sistema aberto é chamado de Pirólise Clássica, que resulta nos parâmetros de: quantidade de hidrocarbonetos livres presentes na rocha (S1), correspondendo à quantidade de matéria orgânica que pode ser extraída da rocha usando solventes orgânicos; quantidade de hidrocarbonetos gerados durante o processo de craqueamento do querogênio (S2), ou seja, o potencial de geração de hidrocarbonetos da amostra (Tabela 1); temperatura máxima de liberação desses hidrocarbonetos (Tmax); Índice de Produção (IP), que é a relação  $S1 / S1 + S2$  e serve como um indicador do estágio de maturação da rocha (Tabela 2); índice de hidrogênio (IH) e índice de oxigênio (IO). Estes parâmetros são obtidos através do aquecimento gradual do forno presente no equipamento.

Durante a análise, a amostra é aquecida gradualmente a uma taxa de 25 °C/min, a partir de 300 °C até atingir a temperatura de 650 °C (Wildcat Technologies), totalizando 14 minutos, liberando os hidrocarbonetos orgânicos que vão ser arrastados por gás hélio para o detector de ionização de chama (DIC). No primeiro ciclo de aquecimento, denominado pirólise, ocorre a decomposição térmica da matéria orgânica presente na amostra, resultando na liberação de hidrocarbonetos. O DIC é uma chama formada por um fluxo constante de hidrogênio que passa por um filamento incandescente. O aquecimento dos gases orgânicos gera íons que entram em contato com o detector que é responsável por medir a taxa de hidrocarbonetos, identificados como S1 e S2, finalizando assim o ciclo de pirólise.

Após o ciclo de pirólise, o forno resfria até 300 °C e é aquecido novamente até 750 °C, a uma taxa de 25 °C/min, durante 18 minutos, efetuando assim o ciclo de oxidação, aquecendo a amostra residual e gerando o pico de S3, que representa a quantidade de dióxido de carbono liberada durante o processo de craqueamento. Durante ambos os ciclos, tanto de pirólise, quanto de oxidação, células infravermelho presentes no equipamento monitoram o CO e o CO<sub>2</sub>.

**Tabela 1: Potencial gerador (S2) e potencial de geração de hidrocarbonetos.**

Potencial gerador	S2 (mg HC/g rocha)
Pobre	0 – 2,5
Regular	2,5 – 5
Bom	5 – 10
Muito bom	10 – 20
Excelente	> 20

Fonte: Peters & Cassa (1994).

**Tabela 2: Parâmetros que definem o estágio da maturação térmica.**

Maturação	Tmax (°C)	IP [S1/(S1+S2)]
Imaturo	< 435	< 0,10
Maturo	-	-
Início	435 – 445	0,10 – 0,15
Pico	445 – 450	0,25 – 0,40
Final	450 – 470	> 0,40
Pós-Maturo	> 470	-

Fonte: Peters & Cassa (1994).

O resultado também inclui o Carbono Orgânico Total (COT), sendo considerado tanto o betume quanto o querogênio. O COT deve refletir as condições geológicas do ambiente de deposição, por isso é afetado durante a maturação, diminuindo gradualmente com o tempo por processos de catagênese e metagênese (Tissot & Welte, 1984). O valor é dado como porcentual relativo da amostra seca e pode indicar o potencial gerador de hidrocarbonetos de uma rocha (Tabela 3).

**Tabela 3: Indicadores do potencial de geração de hidrocarbonetos com base no teor de COT.**

Potencial gerador	COT
Pobre	0 – 0,5
Regular	0,5 – 1
Bom	1 – 2
Muito bom	2 – 4
Excelente	> 4

Fonte: Peters & Cassa (1994).

Com todos esses resultados, pode-se então calcular os índices de hidrogênio ( $IH = S2/COT \times 100$ ) e de oxigênio ( $IO = S3/COT \times 100$ ) cujos valores são amplamente utilizados para se determinar os quatro tipos de querogênio (Espitalié *et al.*, 1977; Bujak & Williams, 1979; Bailey, 1981; Peters & Moldowan, 1993). É possível ainda fazer uma avaliação do potencial de cada tipo de produto e querogênio com base no IH, conforme indicado no Tabela 4.

**Tabela 4: Tipo de querogênio relacionado ao índice de hidrogênio e ao tipo de hidrocarboneto gerado.**

Tipo de Querogênio	IH (mg HC/g COT)	Tipo de hidrocarboneto gerado
I	> 600	Óleo
II	300 – 600	Óleo
II / III	200 – 300	Óleo e gás
III	50 – 200	Gás
IV	< 50	Nenhum

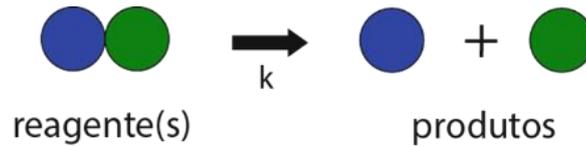
Fonte: Peters & Cassa (1994).

## 4.2 CINÉTICA DE GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

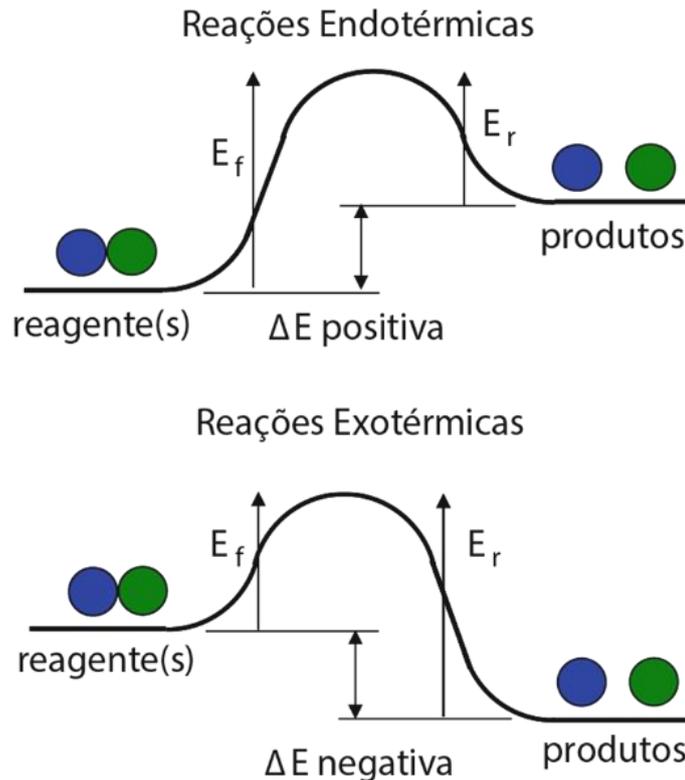
Para o entendimento da cinética de geração de hidrocarbonetos se faz necessário o entendimento das reações químicas, o qual são processos que envolvem a transformação de moléculas pela clivagem e rearranjo das ligações químicas. A evolução das teorias de ligações químicas resultou no estabelecimento da cinética

química como um ramo da físico-química no que se refere a investigação das velocidades e mecanismos das reações químicas individuais (Welte *et al.*, 1997).

Para se conseguir estimar o momento e a dimensão da geração de hidrocarbonetos a partir de rochas geradoras, são necessários dois fatores: a evolução térmica da rocha e o comportamento cinético do querogênio contido na mesma (Tissot & Welte, 1984). Para determinação desses parâmetros cinéticos, é necessário a maturação artificial, sendo comumente feita pela técnica de pirólise de sistema aberto usando diversas taxas de aquecimento constante (Ungerer & Pelet, 1987; Braun *et al.*, 1991) e posteriormente, o ajuste dos parâmetros aos dados de laboratório. A cinética é o que descreve a taxa na qual as estruturas químicas se alteram e para esses dados, são necessárias amostras termicamente imaturas, que tenham sua origem distante lateralmente e/ou estratigraficamente da área de influência térmica. Para transformar uma estrutura química, a maioria das reações deve atravessar uma barreira de energia, como mostrado na Figura 2, onde  $E_f$  é a energia de ativação direta e  $E_r$  a reversa. Uma reação pode ser endotérmica, absorvendo calor e formando produtos com ligações mais fracas ou exotérmica, emitindo calor e formando produtos com ligações mais fortes. Essa quantidade de calor absorvida ou emitida é chamada de Entalpia que é justamente a diferença entre  $E_f$  e  $E_r$ .



$k$  é a constante de velocidade da reação  
 $k$  tem unidades de tempo recíproco  
 A taxa de reação tem unidades de quantidade por unidade de tempo



**Figura 2: Representação esquemática da barreira de reação química. Modificado de Burnham (2017).**

Modelos cinéticos de geração são baseados em dois princípios: reações de primeira ordem e a lei de Arrhenius. Sendo uma reação de primeira ordem, aquela na qual a velocidade é diretamente proporcional à concentração do reagente. A taxa de degradação do querogênio ( $dc/dt$ ) é proporcional com a concentração do querogênio ( $c$ ) em qualquer tempo, como mostra a equação (1) (Pepper & Corvi, 1995).

$$dc / dt = -kc \tag{1}$$

A constante  $k$  da reação de primeira ordem é governada pela lei de Arrhenius, que evidencia que com o aumento da temperatura, a taxa de reação aumenta exponencialmente, o que foi referenciado pela primeira vez em 1889, por Arrhenius, mostrando que a velocidade aumenta de acordo com a equação (2), que leva seu nome:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2)$$

Na equação de Arrhenius,  $Ae$  é um fator de frequência de colisões entre as moléculas que reagem,  $E$  é a energia de ativação da reação,  $R$  é a constante universal dos gases (8,314 J/K.mol) e  $T$  é a temperatura absoluta (*Kelvin*). O fator de frequência e a energia de ativação são propriedades do reagente, como por exemplo o querogênio para geração de óleo e gás, que podem ser conceituados como medidas de frequência vibracional e força de uma ligação molecular, respectivamente (Pepper & Corvi, 1995). A distribuição das energias de ativação é a base dos modelos cinéticos, podendo permitir a combinação de diversas reações paralelas de primeira ordem, sendo assim chamadas de distribuições discretas (Tissot & Espitalié, 1975; Ungerer, 1984; Braun & Burnham, 1986; Ungerer *et al.*, 1986; Burnham *et al.*, 1987, 1988; Okul & Waples, 1992; Sundararaman *et al.*, 1992). Uma reação pode ser unimolecular ( $A \rightarrow$  produtos), onde cada molécula tem uma única probabilidade de se decompor em um certo intervalo de tempo, sendo assim proporcional a velocidade da reação e a quantidade de moléculas, ou bimolecular ( $A + B \rightarrow$  produtos), onde a velocidade da reação vai ser proporcional a quantidade de encontros das moléculas  $A$  e  $B$ , que vai ser também proporcional às suas concentrações.

Em uma reação unimolecular, a energia de ativação vai ser igual a energia da ligação. Para combustíveis fosseis, a prática é outra, tendo em vista que as reações envolvem cadeias de reações. Um exemplo é de que se um hidrocarboneto normal é dividido em dois fragmentos, essa energia de ativação seria igual a força de uma ligação carbono-carbono, cerca de 82 kcal/mol (Burnham, 2017). Como fragmentos moleculares são instáveis, eles podem, por exemplo, separar uma molécula de etileno de sua extremidade ou atacar as moléculas próximas, suprimindo um átomo de hidrogênio de outra cadeia, mudando assim um radical livre primário para um

secundário, esse mais estável, podendo também se decompor em um alceno ou outro radical livre primário e esses tipos de reação são denominadas de reações de propagação. Há também a reação de terminação, que é quando dois radicais livres formam um hidrocarboneto estável, que pode muitas vezes ser ramificado e geralmente tem energia de ativação zero. Em geral, a energia de ativação para o craqueamento de hidrocarbonetos é por volta de 50 a 60 kcal/mol, já que a quebra de uma ligação forte resulta em várias quebras de ligações através de reações de propagação, essas que têm energias de ativação mais baixas (Burnham, 2017).

#### 4.3 APLICAÇÃO DA CINÉTICA DE GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS EM BACIAS SEDIMENTARES

Estudos cinéticos a partir do querogênio são bastante utilizados para estimar a janela de geração de hidrocarbonetos (Tissot *et al.*, 1987; Burnham, 1995; Schenk *et al.*, 1997).

A decomposição do querogênio e a formação de hidrocarbonetos em uma rocha geradora evoluem com o aumento do soterramento e da exposição térmica, devido à quebra da ligação C-C sob condições de influência térmica. Em camadas mais superficiais e com temperaturas geotérmicas mais baixas, as ligações C-C mais lábeis em estruturas alifáticas de cadeia longa são as primeiras a se quebrarem, resultando em fluidos de hidrocarbonetos geralmente mais densos na fase inicial da janela de geração. À medida que a geração avança, a energia necessária para as quebras de ligações C-C é maior, pois o querogênio residual fica mais enriquecido em carbono e compostos aromáticos, resultando em fluidos de hidrocarbonetos mais leves e gasosos na fase final da janela do óleo e na janela do gás. Esse fenômeno é observado como um deslocamento ascendente da energia de ativação ao longo do processo de maturação térmica de uma rocha geradora (Chen & Jiang, 2015).

Jarvie (1991) demonstrou essa transformação do querogênio ao submeter artificialmente uma amostra imatura de Monterey ao processo de maturação. Além disso, Nordeng (2014) observou que a energia de ativação média está correlacionada diretamente com o valor de T<sub>max</sub> para as rochas geradoras da Formação *Red River* na Bacia de *Williston*. Isso sugere que, para uma mesma rocha geradora, a taxa de

geração de hidrocarbonetos pode ser quantificada em relação à maturação térmica, representando a cinética do querogênio diretamente a partir dos dados obtidos pela pirólise.

Há diversos estudos sobre diferentes aplicações de análises cinéticas (Ungerer & Pelet, 1987; Schenk & Horsfield, 1993; Min *et al.*, 2011; Han *et al.*, 2014; Chen & Jiang, 2015; Singh *et al.*, 2021). Uma importante aplicação desse tipo de trabalho é o modelamento de geração de hidrocarbonetos em bacias sedimentares (Ungerer, 1990). Esses estudos utilizam a análise cinética para simular os diferentes parâmetros que controlam a geração de hidrocarbonetos.

Singh *et al.* (2021) utilizaram a cinética para avaliar o potencial de geração de hidrocarbonetos em folhelhos da Formação *Barren Measures*, das bacias *Raniganj* e *Karanpura* Norte, na Índia. Foi observado que as amostras referentes à Bacia *Raniganj* são compostas, principalmente, por querogênio dos tipos III e IV, sendo propensas a gás, enquanto amostras da Bacia de *Karanpura* Norte apresentam querogênio dos tipos I e II, tendo maior potencial de geração de hidrocarbonetos líquidos. Os autores interpretaram que as amostras que possuem querogênio tipo I e II apresentam maior reatividade comparada com as amostras de querogênio tipo III e IV, essas que possuem maior nível de maturidade térmica. Isso se dá pelo impacto significativo de intrusões ígneas na Bacia de *Raniganj*.

Os modelos cinéticos ainda são ajustados empiricamente em experimentos de pirólise, onde os modelos mais populares envolvem uma série ou uma distribuição contínua de reações paralelas para descrever o craqueamento primário, que é a formação direta de compostos móveis a partir do querogênio. Esses ajustes geralmente são em relação à pirólise de sistema aberto é feito com diversas rampas de temperatura. A consideração das disparidades nas propriedades da matéria orgânica, a disponibilidade de amostras profundas e as incertezas na história térmica restringem a eficácia de tais métodos. De toda forma, as principais energias de ativação situam-se na faixa de 45-60 kcal/mol. O craqueamento secundário, que normalmente se regere ao craqueamento de compostos móveis, não pode ser modelado a partir da pirólise de sistema aberto, nem a partir de séries temporais naturais, apenas através da pirólise em sistema fechado (Ungerer, 1990).

#### 4.4 CONTEXTO GEOLÓGICO

A Bacia do Paraná é uma bacia intracratônica localizada na porção sul do Brasil, com área totalizada em 1.500.000 km<sup>2</sup> que integra os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (Figura 3). Além desses estados brasileiros, a bacia estende-se para porções do Uruguai, Argentina e Paraguai, formando assim a Bacia do Chaco-Paraná (Zalán *et al.*, 1990). Segundo Milani (1997), seis unidades constituem o arcabouço estratigráfico: Supersequência Rio Ivaí (Neo-Ordoviciano ao Eo-Siluriano), Supersequência Paraná (Devoniano), Supersequência Gondwana I (Neo-Carbonífero - Eo-Triássico), Supersequência Gondwana II (Meso-Triássico ao Neo-Triássico), Supersequência Gondwana III (Neo-Jurássico ao Eo-Cretáceo) e Supersequência Bauru (Neo-Cretáceo).

Duas principais sequências de rochas serão observadas nesse trabalho, a Formação Irati e a Formação Rio Bonito.

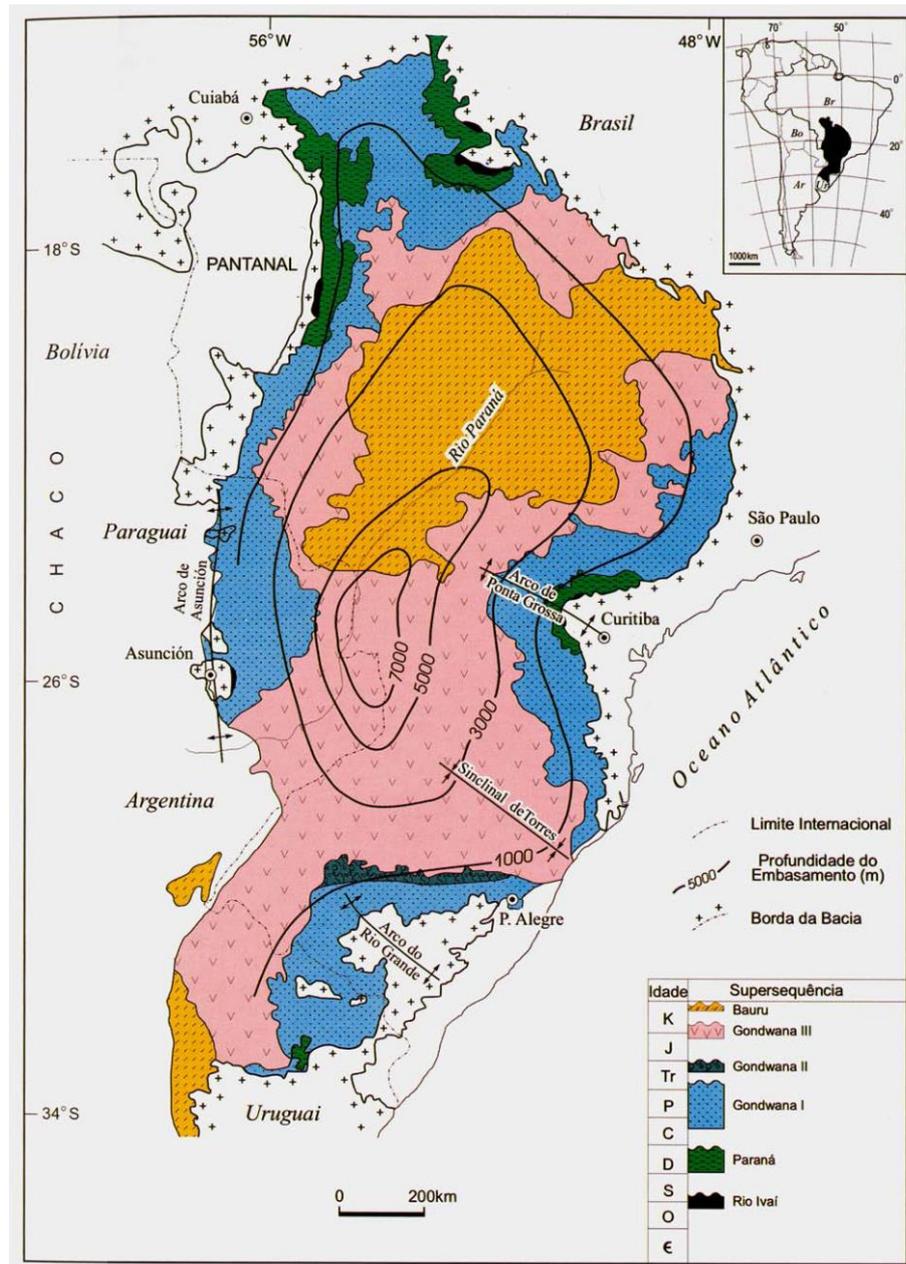


Figura 3: Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná, com contorno estrutural (profundidade) do embasamento cristalino (Milani, 2004).

#### 4.4.1 Formação Irati

A Formação Irati apresenta folhelhos ricos em matéria orgânica amorfa e geração de hidrocarbonetos líquidos. O potencial de geração de hidrocarbonetos (S2) chega a valores de 100 a 200 mg HC/g de rocha com predomínio de querogênio do tipo I (Zalán *et al.*, 1990). De modo geral, com exceção de alguns casos, a formação tem baixo grau de evolução térmica. As exceções são: no depocentro da bacia, onde

pode ter o início da janela de geração; e em regiões onde ocorrem intrusões ígneas, que acarretam em um efeito térmico (Goulart & Jardim, 1982; Silva, 2007).

White (1908), quando propôs inicialmente a coluna estratigráfica da Bacia do Paraná, identificou uma sequência de folhelhos pretos que possuíam fósseis de *Mesosaurus Brasilinensis*, encontrados próximo à cidade de Irati, no Paraná. A idade permiana foi atribuída quando Mendes *et al.* (1966) correlacionaram a presença desses fósseis com outros equivalentes que foram encontrados em bacias africanas. Através da Datação de U - Pb SHRIMP, Santos *et al.* (2006) obtiveram uma idade de 278,4 Ma para a base. A Formação Irati tem espessura média de 40 metros, sendo 70 metros sua espessura máxima (Mendes *et al.*, 1966). A Formação Irati é composta por sedimentos finos, tais como siltitos, argilitos e folhelhos, assim como rochas carbonáticas e conglomerados. Conforme citado anteriormente, ela faz parte da Supersequência Gondwana I, e é a parte basal do Grupo Passa Dois. A formação é dividida em dois Membros que podem ser reconhecidos em toda Bacia, sendo eles o Taquaral e o Assistência (Schneider *et al.*, 1974).

A base da Formação Irati é o Membro Taquaral, esse composto por siltitos e folhelhos, representando um ambiente marinho e de baixa energia (Schneider *et al.*, 1974). Estima-se que esse tenha sido depositado em um ambiente epicontinental (marinho raso), com pouca ligação com o mar aberto e abaixo do nível das ondas. O topo da formação é composto pelo Membro Assistência, constituído de folhelhos, as vezes betuminosos, intercalados com níveis de rochas calcárias e dolomíticas, assim como siltitos. O Membro Assistência, assim como o Taquaral, também apresenta paleoambiente marinho raso, só que esse muito extenso, conectado com o oceano Pantalassa no extremo sul da América do Sul, criando uma estratificação das águas, ficando concentradas no fundo as mais densas, essas com maior salinidade. A deposição de folhelhos betuminosos ricos em matéria orgânica no fundo, aconteceu devido a estagnação do ambiente, favorecendo as águas mais do fundo e as mais superficiais a não se misturarem, permitindo assim um ambiente sapropélico no fundo (Beurlen, 1957; Lavina *et al.*, 1991).

#### 4.4.2 Formação Rio Bonito

A Formação Rio Bonito, assim como a Formação Irati, pertence a Supersequência Gondwana I. A Formação Rio Bonito tem 280 milhões de anos de idade, Neosakmariano ao Neokunguriano, e é constituída por uma sucessão cíclica de pacotes sedimentares compostos por arenitos, siltitos e folhelhos (Milani *et al.*, 2007). Com camadas de carvão que apresentam espessuras que variam de poucos centímetros até cerca de 2 metros, a Formação se depositou em um ambiente costeiro, formado por rios, deltas, baías, além de estuários com planícies de marés, ilha de barreira de plataforma marinha rasa (Da Costa, 2014).

A Formação Rio Bonito é marcada por uma sequência de eventos que incluem sistemas de mar baixo e transgressões. Quatro para-sequências delineiam o trato de sistema transgressivo: arenitos sobrepondo os sistemas de mar baixo, seguidos por tempestitos de um sistema de ilha barreira-laguna onde os carvões das camadas inferiores se formaram, conjuntos de ciclos tempestíticos sobre esse sistema e, por fim, uma etapa sem acúmulo suficiente de turfa para a formação de carvão (Holz & Kalkreuth, 2004). Uma análise da área ao longo da Jazida do Leão-Butiá revelou um sistema flúvio-deltaico associado a uma barreira litorânea que foi submergida por uma transgressão. Isso transformou parte da região em uma plataforma rasa sujeita a ondas e tempestades. A repetição das camadas de carvão está ligada a fatores locais, como progradação deltaica e fechamento de lagunas, formando pântanos atrás das barreiras. As rochas na região incluem arcóseos grossos a conglomeráticos, paraconglomerados, siltitos cinzas a escuros e carbonosos, além de carvão e arenitos quartzosos finos a médios (Lopes, 1990, 1995).

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 AMOSTRAS

Para o desenvolvimento do trabalho foram selecionadas amostras de diferentes deposições litológicas, sendo, quatro da Formação Irati e duas da

Formação Rio Bonito (Tabela 5), ambas pertencentes a Bacia do Paraná, provenientes dos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. As amostras pertencem ao acervo do Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo da UFRGS e foram selecionadas de acordo com os dados de petrografia orgânica disponíveis e dados da literatura (Collares, 2020).

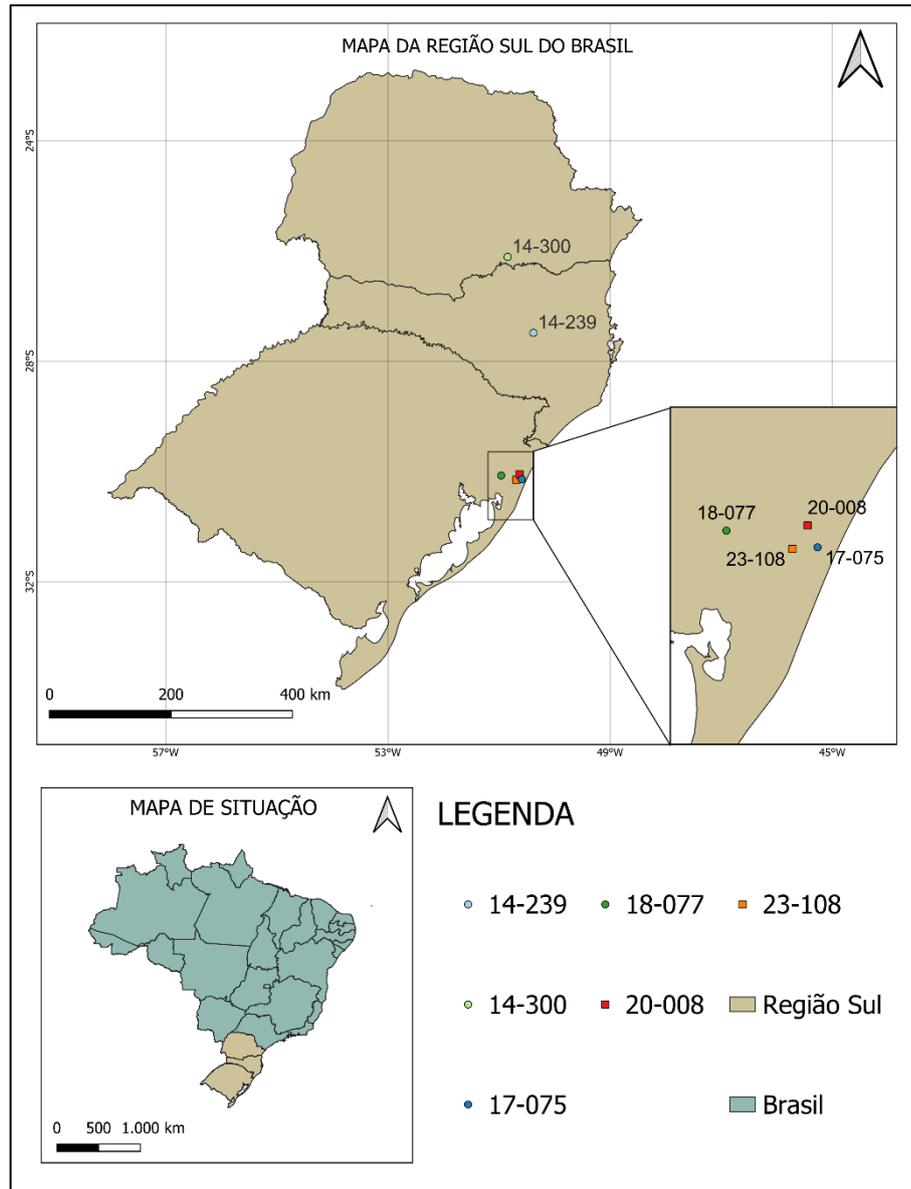
Os valores da refletância da vitrinita indicam a maturação da rocha e, para o estudo cinético aplicado à geração de hidrocarbonetos, são necessárias amostras termicamente imaturas (Peters & Cassa, 1994).

As amostras da Formação Irati escolhidas (Tabela 5, Figura 4) foram: 14-239, proveniente do estado de Santa Catarina, da cidade de Pouso Redondo, selecionada na profundidade de 35 m do furo de sondagem SRPR-01; 14-300, da mina do projeto PETROSIX, no Paraná, na cidade de São Mateus do Sul, coletada em uma frente de lavra a céu aberto; 17-075, da cidade de Osório, coletada a 522,29 m do poço CBM-001-ST-RS e 18-077, coletada do testemunho CBM-001-CL-RS, em uma profundidade de 303,60 m, na jazida Chico Lomã, Rio Grande do Sul. As duas amostras da Formação Rio Bonito foram coletadas na cidade de Osório, sendo a amostra 20-008 do CBM-002-ST-RS em uma profundidade de 794,85 m, e a amostra 23-108 do poço CBM-003-ST-RS em 584,15 m, esse último coletado através do Projeto “Efeito das intrusões ígneas na maturação de rochas ricas em matéria orgânica e carbonatos na Bacia do Paraná, Brasil”.

**Tabela 5: Dados das amostras selecionadas.**

<b>Amostra</b>	<b>Poço</b>	<b>Cidade</b>	<b>Formação/Membro</b>	<b>Profundidade (m)</b>	<b>Refletância da Vitrinita (Rr%)</b>
14-239	SRPR-01	Pouso Redondo / SC	Irati/Assistência	35,00	0,45
14-300	Frente de Lavra	São Mateus do Sul / PR	Irati/Assistência	Frente de Lavra	0,45
18-077	CBM-001-CL-RS	Santo Antônio da Patrulha / RS	Irati/Assistência	303,60	0,70
17-075	CBM-001-ST-RS	Osório / RS	Irati/Assistência	522,29	0,67
20-008	CBM-002-ST-RS	Osório / RS	Rio Bonito	794,85	0,64
23-108	CBM-003-ST-RS	Osório / RS	Rio Bonito	584,15	0,68

Fonte: (Collares, 2015, 2020; Santarossa, 2021).



**Figura 4: Mapa de localização das amostras selecionadas.**

### 5.1.1 Preparação das Amostras

A preparação adequada das amostras é de extrema importância, uma vez que, para os experimentos de pirólise, são necessárias amostras que estejam com uma granulometria homogênea, assim como também é necessária a extração do betume, para que não interfira nos resultados cinéticos.

Inicialmente, o procedimento envolveu a trituração e cominuição das amostras, visando alcançar uma granulometria fina e homogênea com dimensões inferiores a 60 mesh (250  $\mu\text{m}$ ). Este refinamento granulométrico foi obtido mediante a

utilização de uma peneira de 60 *mesh*, conforme mostrado na Figura 5C. A fase inicial da manipulação das amostras contemplou a trituração, conduzida por um triturador de mandíbulas (Figura 5A). Posteriormente, as amostras foram submetidas à moagem em um gral de porcelana com pistilo (Figura 5B), para atingir a granulometria desejada. Uma vez obtida a granulometria, as amostras foram secas em estufa, à uma temperatura constante de 40 °C (*overnight*), a fim de remover a umidade.



**Figura 5: Material utilizado para trituração e cominuição das amostras estudadas. (A) Triturador de mandíbulas; (B) Gral de porcelana com pistilo; (C) Peneira de 60 *mesh*. Itens disponíveis no Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo/UFRGS.**

### 5.1.2 Extração

Para os experimentos de cinética as amostras foram previamente extraídas para remoção dos hidrocarbonetos livres. A extração foi realizada com aproximadamente 20 gramas de amostra em equipamento Soxtech™, da marca FOSS Analytics (Figura 6), utilizando diclorometano e metanol como solventes, em uma proporção de 1:1 (v:v). Após essa etapa, o extrato orgânico foi concentrado em rotaevaporador, pesado e acondicionado em frasco previamente identificado. Essa etapa é importante para que não haja interferência nos valores cinéticos medidos, já que, para o objetivo de craqueamento do querogênio, qualquer hidrocarboneto livre que estiver presente será craqueado também, interferindo nos resultados.

De acordo com a literatura não é necessário o isolamento do querogênio da matriz mineral, uma vez que comparação entre experimentos de cinética realizados com folhelho e com o querogênio correspondente indicam que não há diferença nos parâmetros cinéticos obtidos (Reynolds & Burnham, 1995).

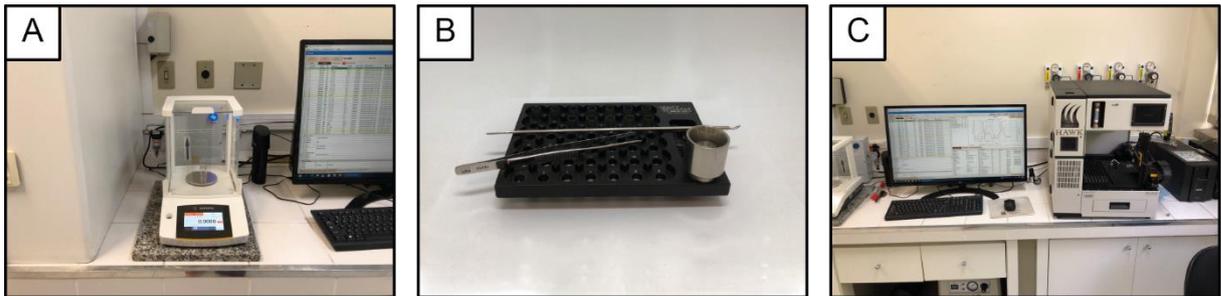


**Figura 6: Equipamento Soxtech™ da marca *FOSS Analytics* utilizado para extração do extrato orgânico. Equipamento disponível no Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo/UFRGS.**

## 5.2 PIRÓLISE EM SISTEMA ABERTO

Para as análises de pirólise em sistema aberto, foram pesadas aproximadamente 100 mg das amostras de folhelho e 5 mg das amostras de carvão, tanto da rocha original quanto da rocha extraída, com uso de uma balança analítica (Figura 7A). A diferença entre as massas de folhelho e carvão se dá porque o teor de matéria orgânica no carvão é bem maior do que aquele encontrado em folhelhos, então se usa uma quantidade menor para não ocorrer uma saturação no sistema. Com o auxílio de uma espátula e uma pinça, a amostra foi transferida para um cadinho de aço inoxidável, que foi posteriormente fechado com sua tampa, preparando-o para ser acoplado ao equipamento. Todo esse processo foi realizado sobre uma base, que acompanha o equipamento e possui suporte para os cadinhos, além de um funil que facilita a disposição das amostras em cada um deles (Figura 7B).

O comportamento da pirólise do querogênio na ausência de uma matriz mineral não pode simular a evolução natural onde o querogênio é encontrado em uma associação estreita com a matriz inorgânica circundante (Inan & Schenk, 2001).



**Figura 7: Pesagem das amostras para análise de pirólise. (A) Balança analítica com frasco para pesagem; (B) Suporte para os cadinhos com o funil; (C) Equipamento *HAWK Pyrolysis*.**

Para as análises de pirólise foi utilizado o equipamento *HAWK Pyrolysis* (Figura 7C), fabricante *Wildcat Technologies* (disponível no Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo/UFRGS).

### 5.2.1 Calibração do equipamento *HAWK Pyrolysis*

Antes de realizar a análise com as amostras, é feita uma calibração dos parâmetros analisados no instrumento com uma amostra padrão (WT2, da *Wildcat Technologies*) para calibração e verificação da qualidade, uma etapa necessária para acompanhar o desempenho do equipamento.

### 5.2.2 Análise de Pirólise

Com as amostras prontas e o equipamento calibrado, deu-se início ao processo de pirólise. Para a leitura dos dados, utilizou-se o programa *HAWK Eye*, desenvolvido pela *Wildcat Technologies*. Para uma avaliação prévia das amostras, optou-se pela utilização do método de Pirólise Clássica + COT, que resulta nos parâmetros de: S1, S2, S3, Tmax, IP, IH, IO e COT.

### 5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) caracteriza a mineralogia presente nas amostras, com base em suas estruturas cristalinas. Essa técnica envolve a reflexão de raios-X monocromáticos através dos sucessivos planos atômicos de um material. No difratograma resultante, os picos correspondentes às distâncias interplanares  $d$  são características únicas do mineral em questão. Esses picos são comparados a um banco de dados para identificação do mineral, sendo assim possível identificar as fases minerais presentes nas amostras.

Para as análises de DRX, foram utilizadas cerca de 2 g de cada uma das seis amostras selecionadas, que foram moídas em um gral com pistilo, e posteriormente peneirada até se obter a granulometria de talco, menor que 270 *mesh*, sem grãos detectáveis através do tato. As amostras vão ser analisadas em um difratômetro de raios-X do modelo D-5000 ( $\theta$ - $\theta$ ), da marca *Siemens* (BRUKER AXS), disponível no Laboratório de Análises Química e Mineralógica de Materiais Sólidos do Instituto de Geociências/UFRGS (Figura 8).

As amostras foram preparadas para o método de amostra em pó, onde o material desagregado é depositado em um porta-amostra específico, a fim de preservar a desorientação das partículas, onde as estruturas cristalinas são analisadas. O difratômetro utilizado é equipado com tubo de ânodo fixo de Cu ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), operando a 40 kV e 30 mA no feixe primário e monocromador curvado de grafite no feixe secundário. Para a análise, foi utilizado um intervalo angular de 2,3 a 72°  $2\theta$  com passo de 0,02° / 1s, sendo utilizadas fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e 0,2 mm no detector.

O objetivo dessas análises é identificar a composição química das amostras, a fim de, correlacionando com os resultados obtidos na análise de pirólise, identificar a influência da matéria mineral das amostras na retenção e expulsão de hidrocarbonetos do querogênio, assim como ter uma base da caracterização geral das amostras.



**Figura 8: Difratômetro de Raios-X D-5000, da marca Siemens (Laboratório de Análises Química e Mineralógica de Materiais Sólidos do Instituto de Geociências/UFRGS)**

#### 5.4 ESTUDO CINÉTICO DE GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

Para este estudo são utilizadas amostras extraídas, para que no resultado não haja a interferência de hidrocarbonetos retidos na matriz da rocha. Foi utilizado um padrão de amostra *Green River Shale* (GRS), na qual já se tem os valores de T<sub>max</sub> conhecidos (Humble Instruments & Services Inc, 2000).

Na Tabela 6, são apontados os valores de T<sub>max</sub> para cada rampa de temperatura da amostra padrão. Para o estudo cinético, é necessário fazer os experimentos em diversas rampas de temperatura a fim de simular as condições reais de subsidência da matéria orgânica, já que fazer os experimentos somente com uma taxa de aquecimento não resulta em resultados confiáveis da distribuição das energias de ativação (Sundararaman *et al.*, 1992).

**Tabela 6: Valores de Tmax para amostra padrão GRS em diferentes rampas de aquecimento.**

Rampa (°C/min)	Tmax
50	495,4
30	485,0
5	451,2
3	441,9
2	434,3
1	422,4

Fonte: Humble Instruments & Services Inc, (2000).

Para o trabalho, foram utilizadas seis rampas de aquecimento, de 1, 2, 3, 5, 30 e 50 °C/min. Cada rampa de temperatura segue um programa de tempo e temperaturas diferentes, conforme mostrado na Tabela 7.

Em geral, todas as rampas obedecem a mesma temperatura inicial para o começo da pirólise (300 °C), assim como o tempo de isoterma inicial. O que de fato muda é a temperatura final da análise e seu devido tempo. Quanto menor a taxa de aquecimento, mais demorada será a análise.

**Tabela 7: Parâmetros utilizados para cinéticos experimentos de cinética de geração de hidrocarbonetos.**

(continua)

Processo de acordo com a rampa (°C/min)	T inicial (°C)	T final (°C)	Tempo da sequência (min)
1°C/min	–	–	–
Isoterma	300	–	3,00
Taxa	300	550	250,00
Isoterma	550	–	0,00
2°C/min	–	–	–
Isoterma	300	–	3,00
Taxa	300	600	150,00
Isoterma	600	–	0,00
3°C/min	–	–	–
Isoterma	300	–	3,00

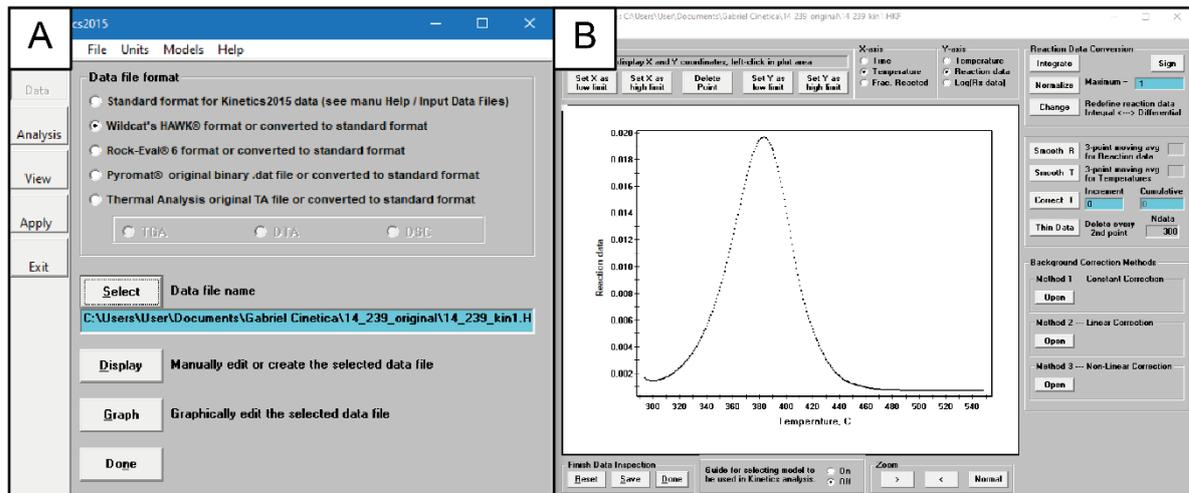
Processo de acordo com a rampa (°C/min)	T inicial (°C)	T final (°C)	Tempo da sequência (min)
Taxa	300	600	100,00
Isoterma	600	–	0,00
<hr/>			
5°C/min	–	–	–
Isoterma	300	–	3,00
Taxa	300	600	60,00
Isoterma	650	–	0,00
<hr/>			
30°C/min	–	–	–
Isoterma	300	–	3,00
Taxa	300	650	11,67
Isoterma	650	–	0,00
<hr/>			
50°C/min	–	–	–
Isoterma	300	–	3,00
Taxa	300	650	7,00
Isoterma	650	–	0,00

Fonte: Wildcat Technologies.

## 5.5 TRATAMENTO DOS DADOS

Para o estudo cinético se assume que a classe de compostos termicamente instáveis se decompõe através de reações de primeira ordem e velocidade constante dependendo da temperatura, de acordo com a lei de Arrhenius. A velocidade média de decomposição dos compostos pode ser medida por um conjunto de reações paralelas independentes.

Após realização das análises, os dados são tratados no software *Kinetics2015*<sup>TM</sup>, produzido pela *Geoisochem*. O software tem como objetivo realizar o processamento dos dados obtidos pelos experimentos de pirólise, a fim de determinar os parâmetros cinéticos, como energia de ativação e fator de frequência para cada amostra (Figura 9A).



**Figura 9: (A) Tela de entrada de dados do software Kinetics2015™; (B) Tela de correção dos dados obtidos.**

A primeira etapa consiste em refinar os dados obtidos, que podem ter sido interferidos por erros internos do equipamento. Essas correções são: ajustar picos e sinais anômalos, refinar os dados, diminuir a quantidade de pontos, corrigir a temperatura e ajustar a linha de base (Figura 9B).

Nesse caso, devemos começar pela amostra do padrão conhecido. Para isso, primeiramente, deve-se reduzir a quantidade de pontos de 300 para 150 para eliminar qualquer ponto duplicado (Ma *et al.*, 2017). A correção da temperatura depende da posição dos termopares dentro do equipamento (Espitalié, 1986; Jarvie, 1991a) que devido à suas posições, podem registrar uma temperatura absoluta com um erro interno da temperatura de operação máxima, não obtendo assim a temperatura *in situ* da amostra. Como se tem o Tmax conhecido para o padrão GRS, deve-se corrigir a temperatura das amostras, adicionando ou diminuindo a temperatura para que fique de acordo com o valor conhecido, que no caso do padrão GRS, para a rampa de 50 °C/min é de 495,4 °C (Tabela 6). Após, deve-se aplicar o mesmo valor de correção de temperatura que foi aplicado para o padrão para todas as amostras e rampas. A correção da linha de base é necessária em algumas amostras, ela serve para definir o início da pirólise exatamente no zero, caso essa mudança seja necessária, mas não seja feita, os valores iniciais dos parâmetros cinéticos serão, por exemplo, mais altos (Humble Instruments & Services Inc, 2000).

Foi usado o método de distribuição discreta, que ajusta um fator de frequência médio, assim como suas frações relativas e energias de ativação. Para isso, foi usado

um *E-spacing* fixado em 1,00 kcal/mol, resultando em um arquivo de saída que pode tanto ser visualizado em texto quanto em gráfico.

A grande maioria das reações cinéticas em rochas geradoras é relatada como distribuições de energia de ativação discretas com um espaçamento de 1,00 kcal/mol entre os grupos de reação. O *software* usado para a derivação dos dados cinéticos utiliza como padrão a distribuição discreta das energias de ativação com espaçamento de 1,00 kcal/mol, pois fornecem um modelo simples, conveniente e útil para a geração de hidrocarbonetos a partir do querogênio (Waples & Nowaczewski, 2013).

Nesse caso, o modo de texto é utilizado para se ter todas as informações referentes aos dados obtidos com as análises, como o fator de frequência obtido e as energias de ativação que somam em 100% para cada amostra. Na parte gráfica, pode-se visualizar esses mesmos dados, podendo ainda alterar os parâmetros a serem comparados nos eixos x e y (Figura 10A). Através dessa etapa, que obtemos os resultados preliminares.

A última etapa de processamento dos dados é a aplicação dos mesmos (Figura 10B). O objetivo dessa etapa é relacionar os resultados obtidos previamente com a história termal conhecida da bacia. Foi selecionada a opção de taxa de aquecimento constante, onde foi colocada a taxa de aquecimento da bacia.

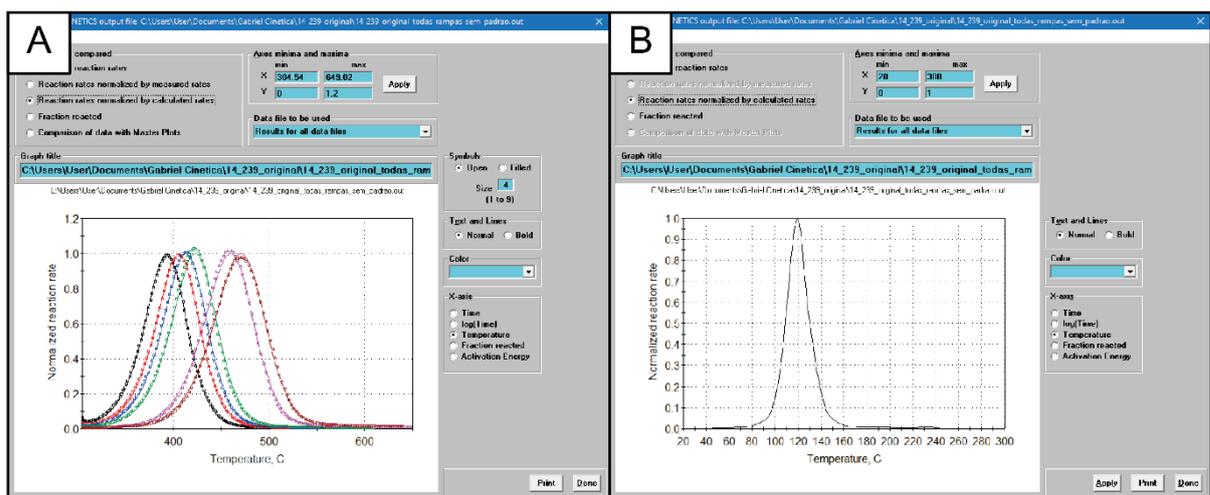


Figura 10: (A) Tela de visualização dos dados em forma de gráfico; (B) Tela de resultado para taxa de reação aplicada.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na Tabela 8 encontram-se os dados obtidos pela pirólise em sistema aberto e os valores de refletância da vitrinita, este último obtido por trabalhos prévios desenvolvidos no Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo/UFRGS.

**Tabela 8: Resultados de COT e das análises de pirólise clássica para as amostras estudadas. (Rr% obtidos através dos trabalhos Collares (2015, 2020) e Santarossa (2021)).**

Formação	Amostra	COT (%)	S1 (mg HC / g rocha)	S2 (mg HC / g rocha)	S3 (mg CO <sub>2</sub> / g rocha)	Tmax (°C)	IH (mg HC / g COT)	IO (mg HC / g COT)	IP	Rr (%)
Irati	14-239	11,27	3,18	76,09	0,53	416	675	4	0,05	0,45
	14-300	17,82	5,10	122,19	0,82	425	685	4	0,05	0,45
	17-075	2,24	1,29	3,78	0,35	437	168	15	0,26	0,67
	18-077	1,61	0,68	3,28	0,35	427	203	21	0,20	0,70
Rio Bonito	20-008	58,58	7,71	160,05	3,13	442	273	5	0,05	0,64
	23-108	43,48	5,43	154,68	2,01	424	355	4	0,04	0,68

De acordo com a classificação de Peters & Cassa (1994) quanto ao grau de maturação, os valores de refletância da vitrinita indicam que, as amostras 14-239 e a 14-300 da Formação Irati são imaturas, com valor de 0,45 Rr%, enquanto as amostras 17-075 e 18-077 apresentam valores de refletância de 0,67 e 0,70 Rr%, respectivamente, indicando que já atingiram o pico da janela de geração.

Os valores de Tmax mostram que as amostras 14-239, 14-300 e 18-077 são imaturas por terem um valor inferior a 435 °C, enquanto a amostra 17-075 está no início da janela de geração, com um Tmax de 437 °C. Por outro lado, o IP mostra que apenas as amostras 14-239 e 14-300 são imaturas, já que possuem valores abaixo de 0,10, sendo as outras duas amostras consideradas no pico de maturação, tendo IP de 0,26 para amostra 17-075 e 0,20 para a amostra 18-077.

As amostras apresentam uma variação no potencial gerador de acordo com o S2, conforme mostrado na Tabela 8. As amostras 14-239 e 14-300 mostram um excelente potencial gerador já que possuem um S2 maior que 20 mg HC/g rocha, enquanto as amostras 17-075 e 18-077 tem um potencial gerador similar, sendo de 3,78 e 3,28 mg HC/g rocha, respectivamente, o que indica um baixo potencial de geração.

Além dos parâmetros apresentados, o COT resultante das análises pode também indicar um potencial gerador, conforme mostrado anteriormente na Tabela 8. Novamente as amostras 14-239 e 14-300 se destacam, tendo os maiores valores de COT, assim como de S2, sendo consideradas com um potencial gerador excelente. A amostra 17-075, neste contexto, apresenta um potencial gerador muito bom, enquanto a 18-077 um potencial gerador considerado bom (Peters & Cassa, 1994).

A correlação dos parâmetros de IH e IO é bastante utilizada para determinação do tipo de querogênio (Espitalié *et al.*, 1977; Bujak & Williams, 1979; Bailey, 1981; Peters & Moldowan, 1993). Para as amostras da Formação Irati foi observado valores de  $IH > 600$  para as amostras 14-239 e 14-300, e valores de 168 e 203 mg HC/g rocha para as amostras 17-075 e 18-077, respectivamente. Esses dados quando plotados no diagrama do tipo Van Krevelen com base nos dados de IO e IH (Figura 11) mostram que as amostras 14-239 e 14-300 apresentam querogênio do Tipo I, enquanto as amostras 17-075 e 18-077 apresentam querogênio do Tipo II. Utilizando um diagrama de Tmax por IH (Figura 12), percebe-se que as amostras 14-239 e 14-300 ainda demonstram querogênio Tipo I, mas a 17-075 e 18-077, seriam classificadas como querogênio Tipo III.

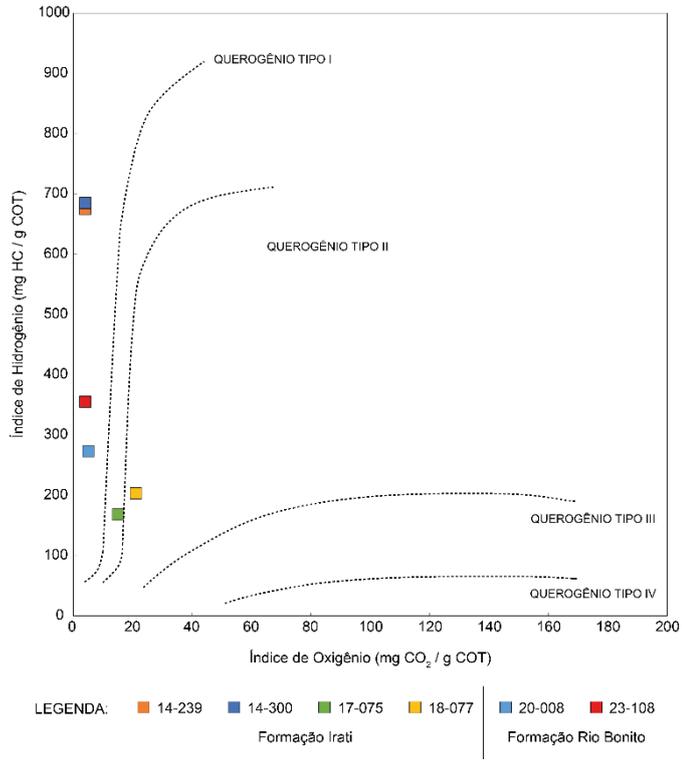


Figura 11: Diagrama do tipo Van Krevelen, correlacionando os valores de IO e de IH, das amostras estudadas.

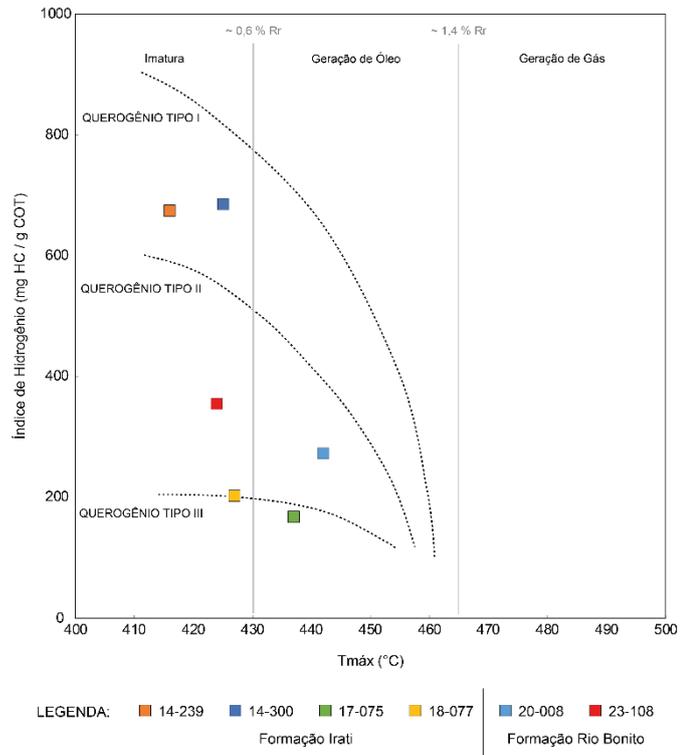


Figura 12: Diagrama do tipo Van Krevelen, correlacionando os valores de Tmax e de IH, das amostras estudadas.

Para as amostras de carvão foi observado valores de COT de 58,58 e de 43,38 %, respectivamente, assim como valores maiores que 150 mg HC/g rocha para o S2, sendo consideradas com potencial gerador excelente (Peters & Cassa, 1994). Quanto a maturação térmica, baseada na refletância da vitrinita, o resultado é de 0,64 Rr% para a amostra 20-008 e 0,68 Rr% para a 23-108, sendo consideradas no início e no pico da maturação, respectivamente. Com base no Tmax, as amostras também diferem, a 20-008 continua sendo no início da janela, enquanto a 23-108 seria imatura. De acordo com os valores de índice de produção (IP), ambas amostras de carvão são imaturas.

Quando plotados nos diagramas do tipo Van Krevelen, as amostras apresentam querogênio do Tipo I (Figura 11) e do Tipo II/III (Figura 12). Essas discordâncias em relação às amostras de carvão, que deveriam ser querogênio Tipo III, se dá pelo alto valor do IH, que pode ser influenciado por uma contribuição lacustre. Para se ter ideia do que realmente afeta esses resultados, deverá ser feita uma análise da composição orgânica dessas rochas. O diagrama de Van Krevelen, por mais que seja amplamente utilizado, reflete de fato as condições dos tipos de querogênio para rochas geradoras, não sendo comumente usado para carvão.

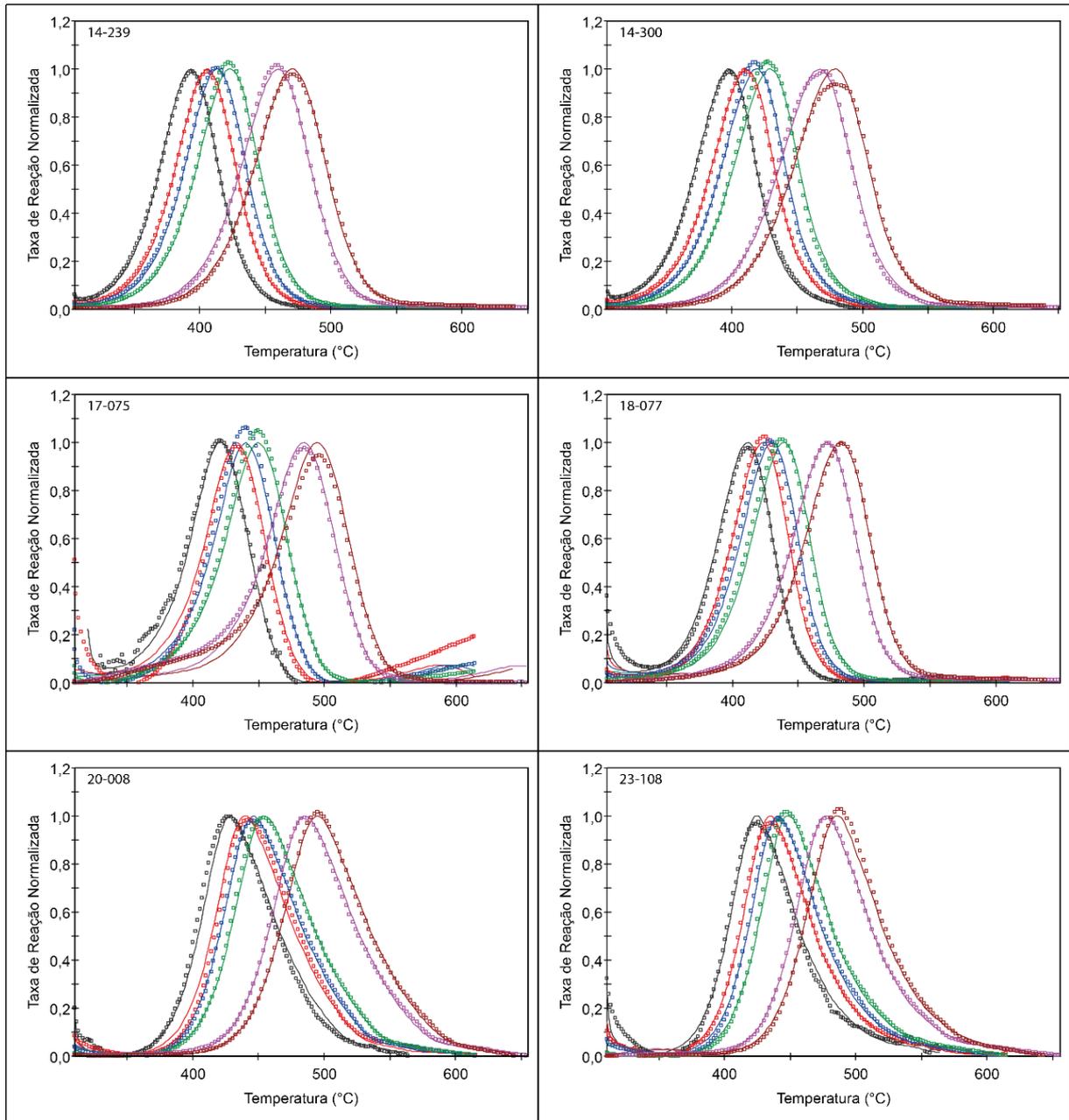
## 6.2 ANÁLISES DE CINÉTICA

A temperatura e o processo de craqueamento do querogênio nas rochas geradoras (rochas sedimentares ricas em orgânicos) em petróleo, depende da história de soterramento e é um parâmetro importante na exploração do petróleo. Neste sentido, os índices de maturação térmica vinculados às reações de primeira ordem na equação de Arrhenius, são bastante utilizadas em escala de laboratório para previsão das temperaturas de transformação (Lewan, 1997; Lewan & Ruble, 2002).

De acordo com a literatura, a transformação térmica do querogênio em óleo e gás é tipicamente modelada com a distribuição de reações cinéticas de Arrhenius múltiplas e paralelas, as quais refletem a heterogeneidade do querogênio presente em folhelhos e se reflete na forma e a faixa de temperatura do pico S2 (Wood, 2019).

De acordo com a literatura a temperatura no máximo da velocidade de reação ( $T_{max}$ ) em múltiplas taxas de aquecimento podem ser utilizadas para obter o fator de frequência (A) e a energia de ativação (E). Parte-se do pressuposto que todas as reações compartilham do mesmo fator de frequência, portanto a distribuição da reatividade é representada pela continua distribuição da energia de ativação (Schaefer *et al.*, 1990).

As curvas de conversão obtidas pelos experimentos de pirólise nas velocidades de aquecimento de 1, 2, 3, 5, 30 e 50 °C/min das amostras estudadas, estão mostradas na Figura 13. Essas curvas são resultado de uma combinação linear de várias reações de primeira-ordem, as quais são caracterizadas por um valor de energia de ativação e o fator de Arrhenius (Schaefer *et al.*, 1990).



Dados originais:      ······ 1°C/min      ······ 2°C/min      ······ 3°C/min  
                                  ······ 5°C/min      ······ 30°C/min      ······ 50°C/min

Dados calculados:    ——— 1°C/min      ——— 2°C/min      ——— 3°C/min  
                                  ——— 5°C/min      ——— 30°C/min      ——— 50°C/min

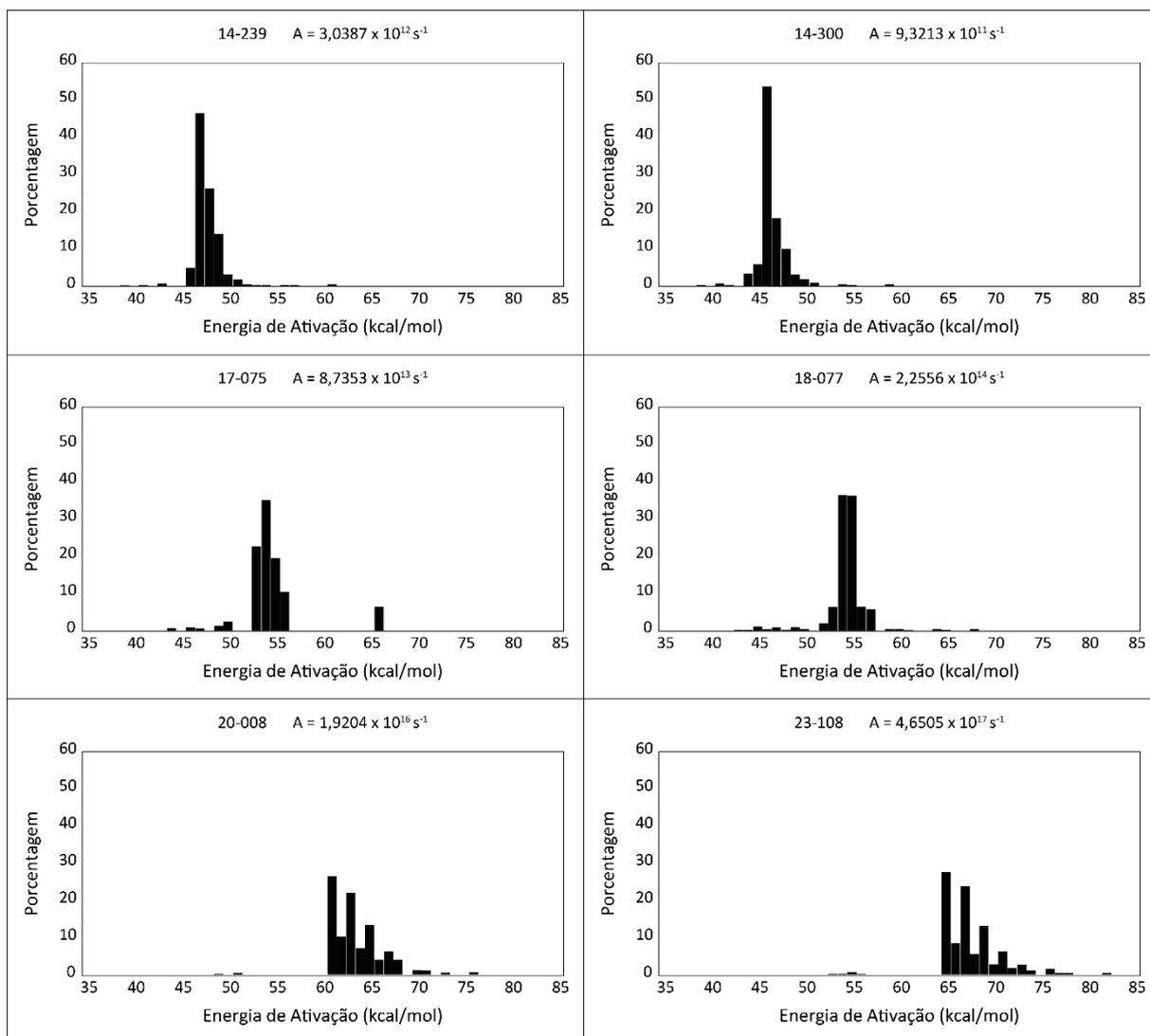
**Figura 13: Curvas das taxas de reações normalizadas em função da temperatura para as amostras estudadas.**

É possível observar nas curvas de conversão uma faixa e  $T_{max}$  (temperatura na qual a velocidade de formação de hidrocarbonetos é máxima) diferente para as amostras da Formação Irati com diferentes maturidades, onde as amostras 14-239 e

14-300, cuja refletância de vitrinita é de 0,45 Rr%, possuem um T<sub>max</sub> na faixa de 393,51 a 470,36 °C e 398,00 a 479,80 °C, respectivamente. Já as amostras 17-075 e 18-077, cujo valor de refletância está em torno de 0,70 Rr%, possuem valores de T<sub>max</sub> mais elevado na faixa de 420,71 a 495,34 °C e 411,75 a 483,15 °C. Entretanto as amostras da Formação Rio Bonito apresentaram valores de T<sub>max</sub> na faixa de 428,25 a 495,61 °C e 425,09 a 488,08 °C, para as amostras 20-008 e 23-108, respectivamente. De forma geral o valor de T<sub>max</sub> sempre aumenta com o aumento da velocidade de aquecimento.

Também estão mostrados na Figura 13 as curvas da pirólise após a aplicação do modelo cinético nos dados originais, e pode ser observado um “ajuste” perfeito entre os dados originais (linha pontilhada) e os calculados (linha sólida).

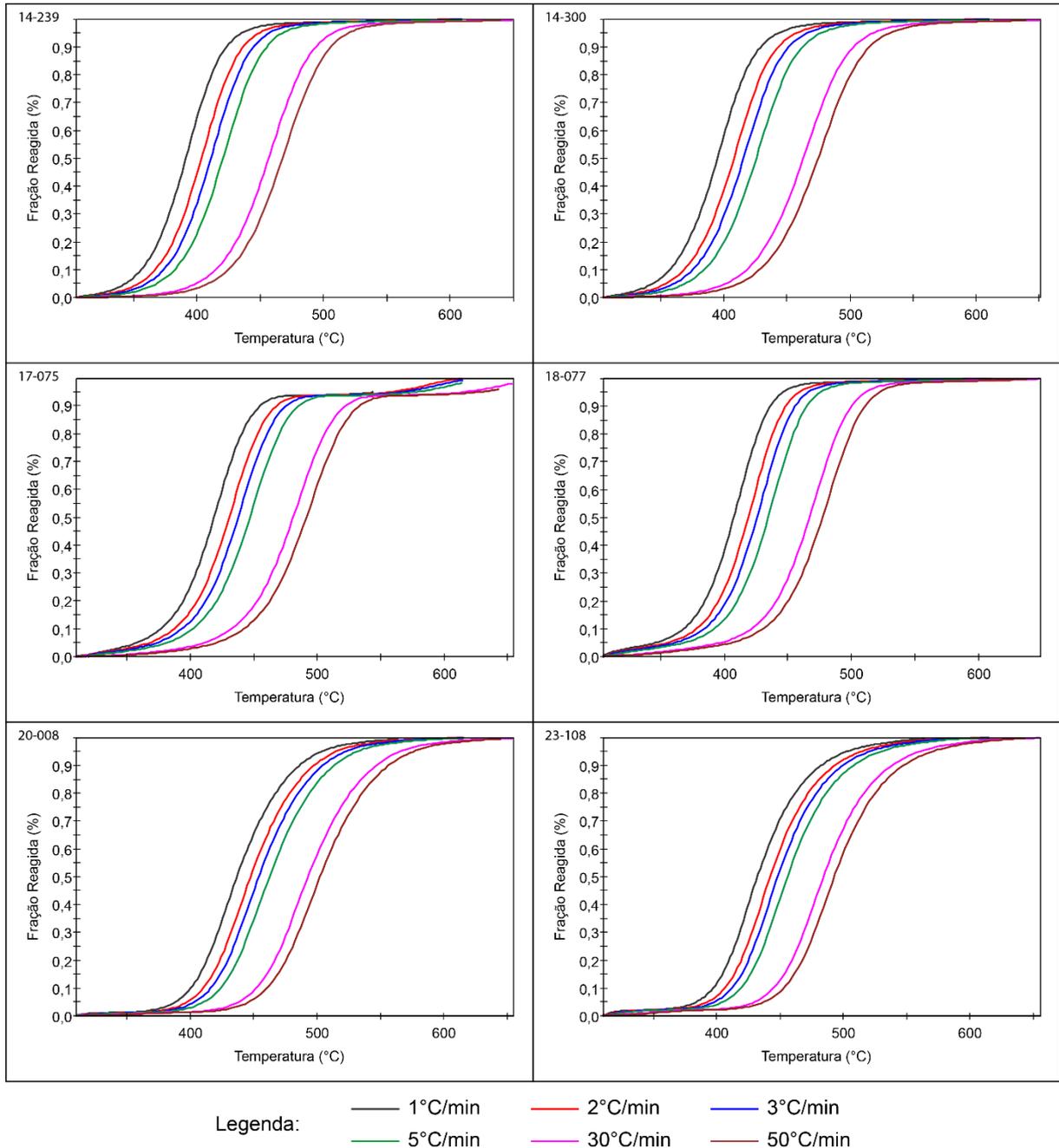
Os resultados da aplicação do modelo em termos de parâmetros cinéticos de energia de ativação e fator “pré-exponencial” podem ser observados na Figura 14, onde se tem a frequência de distribuição da energia de ativação e constante de Arrhenius para as amostras estudadas. Para este modelo se assume que todas as reações tem o mesmo fator de frequência, portanto a distribuição da reatividade é representada por uma distribuição contínua das energias de ativação.



**Figura 14: Histogramas mostrando a distribuição da energia de ativação e constante de Arrhenius (A) das amostras estudadas.**

Os resultados mostram que as amostras da Formação Irati imaturas possuem uma distribuição da energia de ativação na faixa de 48 a 50 kcal/mol, enquanto as amostras com maturação mais elevada, possuem uma distribuição na faixa de 52 a 57 kcal/mol. As amostras da Formação Rio Bonito já possuem valores mais elevados de distribuição da energia de ativação na faixa de 61 a 70 kcal/mol, além de possuir uma distribuição mais ampla dos valores. De acordo com a literatura, uma distribuição mais ampla da energia de ativação está relacionada com uma variedade na composição orgânica, enquanto amostras com uma composição mais homogênea apresentam uma distribuição da energia de ativação mais “estrita” (Mahlstedt & Horsfield, 2012).

A Figura 15 mostra as curvas da geração de óleo para as amostras estudadas calculadas pelos dados de distribuição discreta gerados pelos experimentos em 1, 2, 3, 5, 30 e 50 °C/min.



**Figura 15: Curvas da geração para as amostras estudadas.**

As amostras de folhelho apresentaram valores distintos para os parâmetros cinéticos obtidos, que são o fator de frequência e a energia de ativação (Tabela 9). As

amostras 14-239 e 14-300, que possuem o mesmo valor para a refletância da vitrinita, de 0,45 Rr%, possuem valores para energia de ativação semelhantes, de 47 kcal/mol e 46 kcal/mol, respectivamente. Para o fator de frequência, essas duas amostras apresentaram os valores mais baixos dentre as quatro amostras da Formação Irati presentes no estudo. Consideradas no início da maturação, as amostras 17-075 e 18-077 possuem fatores de frequência maiores, de  $8,73 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  e  $2,25 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , mas possuem energias de ativação maiores, de cerca de 54 kcal/mol para ambas amostras.

Para o carvão, as duas amostras apresentaram energias de ativação semelhantes, de 61 kcal/mol para a 20-008 e 65 kcal/mol para a 23-108. A amostra 23-108 teve um fator de frequência maior do que a outra, de  $4,65 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ , enquanto a 20-008 teve  $1,92 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ , ainda assim sendo os fatores de frequência e as energias de ativação mais altas dentre as seis amostras.

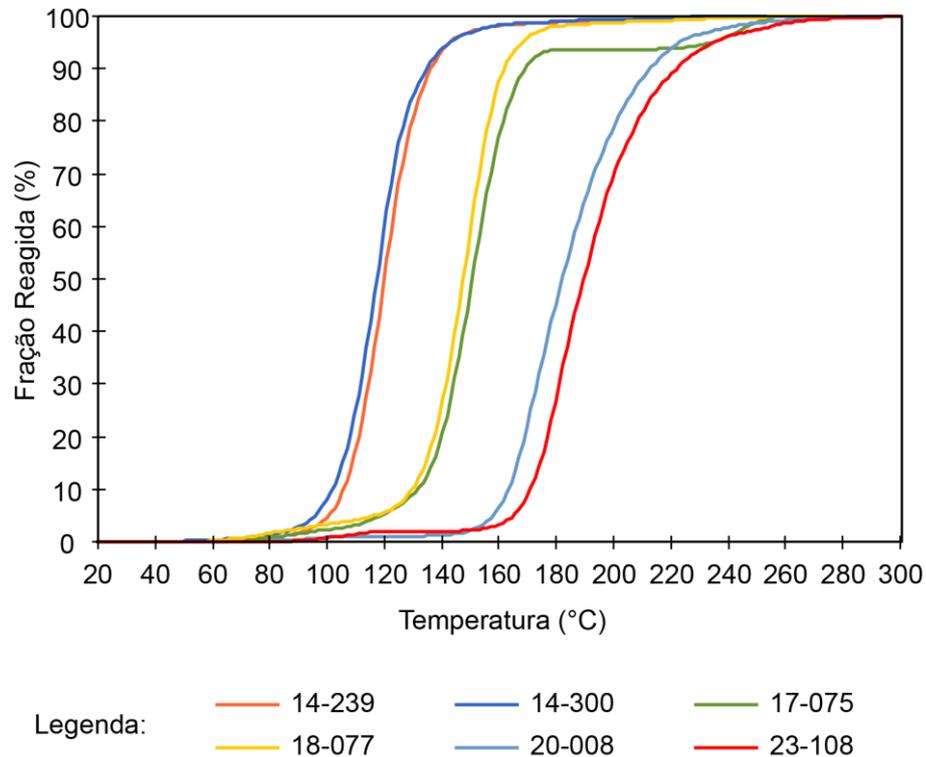
Matérias orgânicas com potencial de geração semelhante podem não apresentar a mesma cinética de geração de hidrocarbonetos devido às diferenças em suas estruturas moleculares (Chen & Jiang, 2015).

**Tabela 9: Parâmetros cinéticos obtidos das amostras estudadas.**

<b>Amostra</b>	<b>Fator de Frequência (<math>\text{s}^{-1}</math>)</b>	<b>Energia de Ativação Principal (kcal/mol)</b>
<b>14-239</b>	$3,04 \times 10^{12}$	47
<b>14-300</b>	$9,32 \times 10^{11}$	46
<b>17-075</b>	$8,73 \times 10^{13}$	54
<b>18-077</b>	$2,25 \times 10^{14}$	54/55
<b>20-008</b>	$1,92 \times 10^{16}$	61
<b>23-108</b>	$4,65 \times 10^{17}$	65

A temperatura para a geração de hidrocarbonetos e sua razão de transformação foi determinada com base em uma taxa de aquecimento constante de  $3,3 \text{ }^\circ\text{C/Ma}$ . Esta taxa é baseada na faixa média ( $3 - 5 \text{ }^\circ\text{C/Ma}$ ) de condições típicas de bacias sedimentares (Dieckmann, 2005). A taxa de conversão pode ser agrupada em diferentes fases baseada na quantidade da transformação, como o início da geração (10%), o final (90%) e o meio (50%) (Mani *et al.*, 2015). A diferença entre as amostras

em termos de distribuição de energias de ativação e fatores de frequência vão refletir diretamente nas temperaturas que ocorrem essas conversões.



**Figura 16:** Gráfico da velocidade de transformação relativa do querogênio e temperatura calculado pela medida dos parâmetros cinéticos usando uma velocidade constante de aquecimento de 3,3 °C/Ma.

**Tabela 10:** Valores de Tmax e Energias de Ativação correlacionados com as temperaturas em três porcentagens (10, 50 e 90%).

	Tmax (°C)	E Principal (kcal/mol)	Temp. em 10% (°C)	Temp. em 50% (°C)	Temp. em 90% (°C)
<b>14-239</b>	416	47	105,58 °C	119,82 °C	135,88 °C
<b>14-300</b>	425	46	101,88 °C	117,40 °C	134,70 °C
<b>17-075</b>	437	54	131,37 °C	150,33 °C	168,82 °C
<b>18-077</b>	427	54/55	129,41 °C	147,17 °C	161,56 °C
<b>20-008</b>	442	61	162,94 °C	181,50 °C	211,76 °C
<b>23-108</b>	424	65	170,43 °C	189,09 °C	221,57 °C

Conforme mostrado na Figura 16 e na Tabela 10, para as amostras de folhelho, a temperatura mais baixa para o início da geração foi na amostra 14-300

(101,88 °C), sendo assim a amostra que precisa de menos temperatura para o início da conversão. A amostra 14-239 tem temperaturas bem semelhantes (105,58 °C), enquanto a 17-075 e a 18-077 necessitam de temperaturas maiores para iniciar a geração (131,37 e 129,41 °C, respectivamente). As amostras da Formação Rio Bonito necessitam de uma temperatura mais elevada, em relação às amostras da Formação Irati para o início da geração de hidrocarbonetos, com valores maiores que 160 °C para ambas amostras, em que a taxa de conversão em 50% se dá em torno de 185 °C.

A partir desses resultados, percebe-se que as amostras se separam em três grupos distintos, o primeiro composto pelas amostras 14-239 e 14-300, o segundo pela 17-075 e pela 18-077 e o terceiro formado pelas duas amostras de carvão. De acordo com os dados de maturação, obtidos através da refletância da vitrinita, as amostras 14-239 e 14-300 são imaturas, enquanto as outras duas da Formação Irati estariam no pico da janela de geração. Ao comparar essas duas últimas amostras com as imaturas, nota-se que elas possuem valores menores de COT, S2 e IH, o que indica que elas já sofreram alteração térmica, o que também é observado pelos valores mais elevados de refletância. Além disso, os dados de pirólise indicam que as amostras 14-239 e 14-300 correspondem a querogênio do Tipo I, e as amostras 17-075 e 18-077 querogênio do Tipo II/III, portanto deve também ser levado em consideração a variabilidade da composição da matéria orgânica, que embora pertençam a mesma formação, a variabilidade de fácies orgânicas pode influenciar nas diferenças observadas nas taxas de conversão.

Valores mais elevados de temperatura para conversão das amostras de carvão pode ser devido à composição química da matéria orgânica, a qual é formada predominantemente por compostos aromáticos, cuja energia de ativação para clivagem das ligações é maior do que em estruturas alifáticas, o que requer maior temperatura para geração de hidrocarbonetos.

### 6.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

No processo de geração de hidrocarbonetos, os argilominerais agem como catalisadores de reações, podendo produzir *iso*-alcanos. A presença de minerais na rocha também age no processo de expulsão dos hidrocarbonetos da mesma.

Alguns autores indicam que pode haver uma influência da matéria mineral na pirólise do querogênio, principalmente na quantidade do produto obtido e na composição do óleo gerado (Reynolds & Burnham, 1995), e isto pode ser devido ao efeito de adsorção por argilominerais. Esta adsorção geralmente diminui na seguinte ordem: illita, montmorilonita, calcita e caulinita (Espitalie *et al.*, 1980), por isso alguns autores recomendam o uso de querogênio concentrado ao invés de rocha total no estudo cinético de geração de hidrocarbonetos. Por outro lado, alguns autores (Pelet, 1994) defendem que a matriz mineral não influencia na interpretação cinética dos experimentos de pirólise em sistema aberto, e que por isso as análises podem ser realizadas em rocha total.

Através da técnica de DRX foi possível obter um resultado semiquantitativo da composição de minerais presentes nas amostras estudadas. A Tabela 11 apresenta os dados em porcentagem da matriz mineral das amostras.

**Tabela 11: Resultados obtidos através da Difratometria de Raios-X.**

<b>Amostra</b>	<b>Quartzo</b>	<b>Plagioclásio</b>	<b>Gipsita</b>	<b>Mica / Illita</b>	<b>Pirita</b>	<b>Caulinita</b>
<b>14-239</b>	48,5%	25,3%	4,2%	15,5%	6,5%	-
<b>14-300</b>	61,7%	21,1%	2,8%	3,9%	10,5%	-
<b>17-075</b>	49,2%	39,2%	0,4%	9,4%	1,8%	-
<b>18-077</b>	40,9%	50,3%	1,7%	1,4%	5,4%	0,3%
<b>20-008</b>	68,9%	17,2%	-	-	0,8%	13,1%
<b>23-108</b>	87,9%	4,6%	-	-	-	7,4%

Todas as amostras apresentaram quartzo e plagioclásio em suas composições, sendo o quartzo predominante na maioria das amostras, exceto na 18-077, que apresentou uma porcentagem de plagioclásio maior. As amostras de folhelho

possuem composição principal similar, possuindo basicamente as mesmas fases minerais. Essas amostras possuem, além do quartzo e do plagioclásio, gipsita, mica/ilita e pirita, tendo apenas a 18-077 a presença de caulinita, em uma baixa proporção, de apenas 0,3%. Sem contar com os valores para as fases minerais primárias (quartzo e plagioclásio), cada uma apresentou um valor maior para uma fase mineral secundária distinta, sendo a 14-239 e a 17-075 com maiores porcentagens de mica/ilita e a 14-300 e a 18-077 com maiores valores para pirita.

As amostras da Formação Rio Bonito têm porcentagens de quartzo superiores àquelas observadas nos folhelhos. Nenhuma das amostras de carvão apresentou fases de gipsita e mica/ilita, sendo a 23-108 composta somente por quartzo, plagioclásio e caulinita e a 20-008 tendo a presença de pirita em uma concentração de menos de 1%. Os difratogramas resultantes das análises de DRX estão disponíveis nos apêndices.

No trabalho de Dembicki Jr (1992) que estudou o efeito da matriz mineral na determinação dos parâmetros cinéticos de rochas geradoras foi observado que baixa concentração de quartzo, calcita e dolomita muda a energia de ativação para valores mais altos, devido à retenção dos produtos formados, enquanto montmorilonita provoca uma diminuição nos valores de energia de ativação, porque tem um efeito de catalisador de reação. Para as amostras de folhelho estudadas neste trabalho, a amostra 14-300 é a que apresenta maior concentração de quartzo, porém apresentou energia de ativação mais baixa quando comparada às amostras 17-075 e 18-077. Portanto nossos resultados não mostraram alguma influência da composição mineral nos parâmetros cinéticos obtidos. Além disso, o procedimento de isolamento do querogênio para reduzir o efeito da matriz mineral, não reproduz o que de fato ocorre em natureza, que é a associação querogênio-minerais.

## **7 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

O estudo das características das amostras provenientes da Formação Irati e da Formação Rio Bonito, revelou informações relacionadas à maturação térmica, potencial gerador e cinética de geração de hidrocarbonetos. Diversos parâmetros foram analisados através da pirólise, incluindo o T<sub>max</sub>, S<sub>2</sub>, e teor de COT, assim como

também foram analisados os parâmetros cinéticos de fator de frequência e energia de ativação que contribuíram para o resultado final deste trabalho.

Na análise de maturação térmica, as amostras da Formação Irati apresentaram variações significativas nos valores de refletância da vitrinita e pirólise, indicando diferentes estágios de maturação, sendo assim separadas em dois grupos, aquelas com qual os valores demonstram ser imaturas e aquelas que já apresentam um certo grau de influência térmica. Na avaliação do potencial gerador das amostras da Formação Irati foi observado que as amostras 14-239 e 14-300 apresentam um excelente potencial gerador, enquanto as amostras 17-075 e 18-077 mostram um potencial mais baixo. Esse potencial está associado aos valores mais baixos de S<sub>2</sub>, que, por sua vez, podem estar relacionados com a influência térmica, tendo em vista que os furos de sondagem, nos quais as amostras 17-075 e 18-077 foram coletadas, apresentam intrusões que podem estar relacionadas com esse aumento do grau de maturação observado. A análise de querogênio, baseada nos índices IH e IO, complementou essas informações, identificando querogênio do Tipo I nas amostras 14-239 e 14-300, e querogênio do Tipo II nas amostras 17-075 e 18-077.

Nos resultados de pirólise para as amostras de carvão observa-se valores de IH altos e IO baixo, o que fez com que elas fossem designadas como querogênio do Tipo II e II/III quando plotadas no diagrama do tipo Van Krevelen. Porém, o uso desses parâmetros para amostras de folhelho tem uma boa correlação com o tipo de matéria orgânica, já em amostras de carvão pode se ter uma variação devido ao alto teor de COT nas amostras. Portanto, para uma melhor caracterização do tipo de matéria orgânica em cada amostra, se faz necessário uma correlação dos dados aqui obtidos com análises de petrografia orgânica e composição molecular.

As análises cinéticas proporcionaram resultados sobre os processos de geração de hidrocarbonetos, indicando que as amostras imaturas da Formação Irati possuem uma distribuição de energia de ativação mais baixa, enquanto as amostras mais maduras têm valores mais elevados. Já as amostras da Formação Rio Bonito apresentaram valores mais altos do que aqueles encontrados nos folhelhos. A diferenciação entre as amostras de carvão e folhelho foi evidenciada nas análises de cinética, destacando que materiais orgânicos com potencial de geração semelhante podem exibir cinéticas distintas devido às diferenças em suas estruturas moleculares. Cineticamente, as amostras de carvão possuem a distribuição da energia de ativação

mais ampla comparada com as de folhelho, o que pode ser devido a uma maior variabilidade na composição da matéria orgânica.

A taxa de transformação demonstrou que as amostras imaturas de folhelho requerem temperaturas mais baixas tanto para o início da janela de geração quanto para alcançar 50% da taxa de conversão, enquanto as amostras 17-075 e 18-077 necessitam de temperaturas mais elevadas para a geração de hidrocarbonetos. Por outro lado, as amostras da Formação Rio Bonito apresentam taxas de transformação em temperaturas mais elevadas do que as amostras da Formação Irati.

A análise por difração de raios-X permitiu uma análise semiquantitativa da composição mineral das amostras, revelando a presença predominante de quartzo e plagioclásio. As variações na composição mineral não parecem influenciar significativamente nos parâmetros cinéticos obtidos, indicando que a análise em rocha total pode ser apropriada para estudos cinéticos, não sendo necessário concentrar a matéria orgânica.

Portanto, os resultados obtidos neste trabalho mostram que composição da matéria orgânica e grau de maturação causam variabilidade nos parâmetros cinéticos. Porém, um estudo mais detalhado das amostras, através de outras análises, ainda deve ser feito para uma correlação mais exata da cinética e o tipo de matéria orgânica. Além disso, para extrapolação dos dados em condições naturais será necessário verificar a variabilidade lateral e vertical das fácies orgânicas dentro de uma mesma formação.

## REFERÊNCIAS

Bailey, J.J.L. (1981). Hydrocarbon potential of organic matter. In Brooks, J. (Eds.), *Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration* (pp. 283). New York: Academic Press.

Behar, F., Beaumont, V. & De B. Penteadó, H.L. (2001). Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. *Oil & Gas Science and Technology* **56**, 111–134. <http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/10.2516/ogst:2001013>.

Beurlen, K. (1957). Faunas salobras fósseis e o tipo ecológicopaleogeográfico das faunas Gondwânicas no Brasil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **29**, 229–241.

Bostick, N.H. & Daws, T.A. (1994). Relationships between data from Rock-Eval pyrolysis and proximate, ultimate, petrographic, and physical analyses of 142 diverse U.S. coal samples. *Organic Geochemistry* **21**, 35–49. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0146638094900868>.

Braun, R.L. & Burnham, A.K. (1986). Kinetics of Colorado oil shale ovrolvsis in a fluidised-bed reactor. *Fuel* **65**, 218–222.

Braun, R.L., Burnham, A.K., Reynolds, J.G. & Clarkson, J.E. (1991). Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micropyrolysis. *Energy & Fuels* **5**, 192–204. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef00025a033>.

Bujak, J.P. & Williams, G.L. (1979). Dinoflagellate diversity through time. *Marine Micropaleontology* **4**, 1–12.

Burnham, A.K. (1995). Relationship between hydrous and ordinary pyrolysis. In Snape, C. (Eds.), *Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales* (pp. 211–228). Dordrecht: Springer Netherlands.

Burnham, A.K. (2017). *Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels*. Cham: Springer International Publishing. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-49634-4>.

Burnham, A.K., Braun, R.L., Gregg, H.R. & Samoun, A.M. (1987). Comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters. *Energy & Fuels* **1**, 452–458.

Burnham, A.K., Braun, R.L. & Samoun, A.M. (1988). Further comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters. *Organic Geochemistry* **13**, 839–845.

Carruthers, R.G., Caldwell, W. & Steuart, D.R. (1912). *The Oil-Shales of the Lothians*. Edinburgh: Her Majesty's Stationary Office.

Chen, Z. & Jiang, C. (2015). A data driven model for studying kerogen kinetics with application examples from Canadian sedimentary basins. *Marine and Petroleum Geology* Elsevier Ltd **67**, 795–803.

Collares, G.C. (2015). *Perfil Estratigráfico da Formação Irati nas Jazidas de Santa Terezinha, Chico Lomã e Morungava no Estado do Rio Grande do Sul - Avaliação Preliminar do Potencial de Gás de Folhelho na Região*. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Collares, G.C. (2020). *Caracterização Geoquímica e Petrográfica dos Folhelhos Betuminosos da Formação Irati, Bacia do Paraná*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Da Costa, J.B. (2014). *Estudo geoquímico e petrográfico em carvões sulbrasileiros localizados na Bacia do Paraná na Formação Rio Bonito/Permiano*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Dembicki Jr, H. (1992). The effects of the mineral matrix on the determination of kinetic parameters using modified Rock Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry* **18**, 531–539.

Dieckmann, V. (2005). Modelling petroleum formation from heterogeneous source rocks: The influence of frequency factors on activation energy distribution and geological prediction. *Marine and Petroleum Geology* **22**, 375–390.

Down, A.L. & Himus, G.W. (1941). A preliminar study of the Chemical Constitution of Kerogen. *Journal of the Institute of Petroleum* **27**, 426–445.

Durand, B. (1980). *Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks*. London.

Espitalié, J. (1986). Use of Tmax as Maturation Index for Different Types of Organic Matter. Comparison with Vitrinite Reflectance. In Burrus, J. (Eds.), *Thermal Modelling in Sedimentary Basins* (pp. 475–496). Paris: Editions Technip.

Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J. & Boutefeu, A. (1977). Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur

potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **32**, 23–42.

Espitalie, J., Madec, M. & Tissot, B. (1980). Role of Mineral Matrix in Kerogen Pyrolysis: Generation and Migration^ Influence on Petroleum. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **64**, 59–66. [http://pubs.geoscienceworld.org/aapgbull/article-pdf/64/1/59/4414289/aapg\\_1980\\_0064\\_0001\\_0059.pdf](http://pubs.geoscienceworld.org/aapgbull/article-pdf/64/1/59/4414289/aapg_1980_0064_0001_0059.pdf).

Forsman, J.P. & Hunt, J.M. (1958). Insoluble Organic Matter (Kerogen) in Sedimentary ROcks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **15**, 170–182.

Gaupp, R., Möller, P., Lüders, V., di Primio, R. & Littke, R. (2008). Fluids in sedimentary basin: an overview. In Littke, R., Bayer, U., Gajewski, D., *et al.* (Eds.), *Dynamics of complex intracontinental basins : the Central European Basin System* (pp. 347–365). Berlin: Springer.

Goulart, E.P. & Jardim, N.S. (1982). Avaliação Geoquímica das Formações Ponta Grossa e Irati - Bacia do Paraná. *Geologia da Bacia do Paraná. Reavaliação da Potencialidade e Prospectividade em Hidrocarbonetos* São Paulo: Consórcio CESP/IPT.

Han, S., Horsfield, B., Zhang, J., Chen, Q., Mahlstedt, N., Di Primio, R. & Xiao, G. (2014). Hydrocarbon generation kinetics of lacustrine Yanchang shale in Southeast Ordos Basin, North China. *Energy and Fuels* American Chemical Society **28**, 5632–5639.

Holz, M. & Kalkreuth, W. (2004). Sequence stratigraphy and coal petrology applied to the Early Perian coal-bearing Rio Bonito Formation, Paraná Basin, Brazil. In Pashin, J. & Gastaldo, R. (Eds.), *Sequence Stratigraphy, Paleoclimate, and Tectonics of Coal-bearing Strata* (pp. 147–167). AAPG Studies in Geology.

Humble Instruments & Services Inc. (2000). Kinetics2000 User Manual. Humble Instruments & Services, Inc.

Inan, S. & Schenk, H.J. (2001). Evaluation of petroleum generation and expulsion from a source rock by open and restricted system pyrolysis experiments. Part I - extrapolation of experimentally derived kinetic parameters to natural systems. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 213–228.

Jarvie, D. (1991a). Total Organic Carbon (TOC). In Merrill, R. (Eds.), *Source and Migration Processes and Evaluation Techniques* (pp. 113–118). Tulsa: American Association of Petroleum Geologist.

Jarvie, D.M. (1991b). Factors affecting Rock-Eval derived kinetic parameters. *Chemical Geology* **93**, 79–99.

Lafargue, E., Marquis, F. & Pillot, D. (1998). Rock-Eval 6 Applications in Hydrocarbon Exploration, Production, and Soil Contamination Studies. *Revue de L'Institut Français du Pétrole* **53**, 421–437.

Lavina, E., Barbarena, D.A. & Azevedo, S.A. (1991). Tempestades de Inverno e Altas Taxas de Mortalidade de Répteis Mesossauros. Um Exemplo a Partir do Afloramento Passo São Borja, RS. *Pesquisas em Geociências* **18**, 64.

Lewan, M.D. (1997). Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 3691–3723.

Lewan, M.D. & Ruble, T.E. (2002). Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal open-system pyrolysis. *Organic Geochemistry* **33**, 1457–1475. [www.elsevier.com/locate/orggeochem](http://www.elsevier.com/locate/orggeochem).

Lopes, R.C. (1990). Estudo paleoambiental da Formação Rio Bonito na Jazida do Leão, RS: uma análise inicial. *Acta Geologica Leopoldensia* **13**, 91–112.

Lopes, R.C. (1995). *Arcabouço Aloestratigráfico para o Intervalo “Rio Bonito-Palermo” (Eopermiano da Bacia do Paraná), entre Butiá e São Sepé, Rio Grande do Sul*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Vale do Rio do Sinos.

Ma, Y., Cao, T., Snowdon, L., Qian, M., Jiang, Q., Li, M., Mahlstedt, N. & Horsfield, B. (2017). Impact of Different Experimental Heating Rates on Calculated Hydrocarbon Generation Kinetics. *Energy and Fuels American Chemical Society* **31**, 10378–10392.

Mahlstedt, N. & Horsfield, B. (2012). Metagenetic methane generation in gas shales I. Screening protocols using immature samples. *Marine and Petroleum Geology* **31**, 27–42.

Mani, D., Patil, D.J., Dayal, A.M. & Prasad, B.N. (2015). Thermal maturity, source rock potential and kinetics of hydrocarbon generation in Permian shales from the Damodar Valley basin, Eastern India. *Marine and Petroleum Geology* **66**, 1056–1072. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0264817215300714>.

Mendes, J.C., Fúlfaro, V.J., Amaral, S.E. do. & Landim, P.M.B. (1966). A Formação Irati (Permiano) e fácies associadas. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia* **15**, 23–43.

Milani, E.J. (1997). *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Milani, E.J. (2004). Comentários sobre a origem e a evolução tectônica da Bacia do Paraná. In Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R., *et al.* (Eds.), *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida* (pp. 265–279). Beca.

Milani, E.J., Gonçalves de Melo, J.H., Alves de Souza, P. & Fernandes, L.A. (2007). Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências - Petrobrás* **15**, 265–287. <https://www.researchgate.net/publication/265291564>.

Min, W., Shuang-fang, L. & Hai-tao, X. (2011). Kinetic simulation of hydrocarbon generation from lacustrine type I kerogen from the Songliao Basin: Model comparison and geological application. *Marine and Petroleum Geology* **28**, 1714–1726.

Nordeng, S.H. (2014). Activation energies and rock-eval analysis of kerogenites in the Red River formation in North Dakota. In Anais do 22nd Williston Basin Conference. North Dakota.

Okul, A. & Waples, D.W. (1992). The influence of oil expulsion efficiency on the type of hydrocarbons accumulating in traps. In Anais do Offshore SE Asia, 9th Conference and Exhibition.

Pelet, R. (1994). Comments on the paper “The effects of the mineral matrix on the determination of kinetic parameters using modified Rock-Eval pyrolysis” by H. Dembicki Jr, *Org. Geochem.*, 18, 531-539 (1992). *Organic Geochemistry* **21**, 979–981.

Pepper, A.S. & Corvi, P.J. (1995). Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology* **12**, 291–319.

Peters, K.E. (1986). Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **70**, 318–329.

Peters, K.E. & Cassa, M.R. (1994). Applied Source Rock Geochemistry. In Magoon, L.B. & Dow, W.G. (Eds.), *The petroleum system - from source to trap* AAPG Memoir. <https://www.researchgate.net/publication/267838577>.

Peters, K.E. & Moldowan, J.M. (1993). *The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. New Jersey: Prentice Hall.

Reynolds, J.G. & Burnham, A.K. (1995). Comparison of kinetic analysis of source rocks and kerogen concentrates. *Org. Geochem* **23**, 11–19.

Santarossa, A. (2021). *Avaliação do Potencial Gerador CBM (Coalbed Methane) da Formação Rio Bonito no Poço CBM002-ST-RS, Jazida de Santa Terezinha (Osório/RS), Permiano da Bacia do Paraná*. Monografia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Santos, R.V., Souza, P.A., de Alvarenga, C.J.S., Dantas, E.L., Pimentel, M.M., de Oliveira, C.G. & de Araújo, L.M. (2006). Shrimp U–Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana Research* **9**, 456–463.

Schaefer, R.G., Schenk, H.J., Hardelauf, H. & Harms, R. (1990). Determination of gross kinetic parameters for petroleum formation from Jurassic source rocks of different maturity levels by means of laboratory experiments. *Organic Geochemistry* **16**, 115–120.

Schenk, H.J. & Horsfield, B. (1993). Kinetics of petroleum generation by programmed-temperature closed-versus open-system pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 623–630.

Schenk, H.J., Horsfield, B., Krooß, B., Schaefer, R.G. & Schwochau, K. (1997). Kinetics of petroleum formation and cracking. In Welte, D.H., Horsfield, B., & Baker, D.R. (Eds.), *Petroleum and Basin Evolution* (pp. 231–270). Heidelberg: Springer Verlag.

Schneider, R.L., Muhlmann, H., Tommasi, E., Medeiros, R.A., Daemon, R.F. & Nogueira, A.A. (1974). Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In Anais do XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia. Porto Alegre.

Silva, C.G.A. (2007). *Caracterização Geoquímica Orgânica das Rochas Geradoras de Petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Singh, D.P., Hazra, B., Wood, D.A. & Singh, P.K. (2021). Hydrocarbon generation and kinetics: A case study of Permian shales, India. *Journal of Asian Earth Sciences* Elsevier Ltd **222**,.

Sundaraman, P., Merz, P.H. & Mann, R.G. (1992). Determination of Kerogen Activation Energy Distribution. *Energy & Fuels* **6**, 793–803. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

Tissot, B.P. & Espitalié, J. (1975). L'évolution thermique de la matière organique des sédiments: applications d'une simulation mathématique. Potentiel pétrolier des bassins sédimentaires de reconstitution de l'histoire thermique des sédiments. *Revue de L'Institut Français du Pétrole* **30**, 743–778.

Tissot, B.P., Pelet, R. & Ungerer, P.H. (1987). Thermal History of Sedimentary Basins, Maturation Indices, and Kinetics of Oil and Gas Generation. *AAPG Bulletin* **71**,.

Tissot, B.P. & Welte, D.H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Trager, E.A. (1924). Kerogen and its relation to the origin of oil. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **8**, 301–311.

Ungerer, P. (1984). Models of petroleum formation: how to take into account geology and chemical kinetics. In Durand, B. (Eds.), *Thermal Phenomena in Sedimentary Basins* (pp. 235–246). Paris: Editions Technip.

Ungerer, P. (1990). State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. *Organic Geochemistry* **16**, 1–25.

Ungerer, P., Espitalié, J., Marquis, F. & Durand, B. (1986). Use of kinetic models of organic matter evolution for the reconstruction of paleotemperatures: application to the case of the Gironville well (France). In Durand, B. (Eds.), *Thermal Phenomena in Sedimentary Basins* (pp. 531–537). Paris: Editions Technip.

Ungerer, P. & Pelet, R. (1987). Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. *Nature* **327**, 52–54.

Vandenbroucke, M. & Largeau, C. (2007). Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*.

Waples, D. & Nowaczewski, V.S. (2013). *Source-rock kinetics*.

Wei, Z., Zou, Y.-R., Cai, Y., Wang, L., Luo, X. & Peng, P. (2012). Kinetics of oil group-type generation and expulsion: An integrated application to Dongying Depression, Bohai Bay Basin, China. *Organic Geochemistry* **52**, 1–12.

Welte, D.H., Horsfield, B. & Baker, D.R. (1997). *Petroleum and Basin Evolution*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

White, D. (1915). Some relations in origin between coal and petroleum. *Journal of the Washington Academy of Sciences* **5**, 189–212.

White, I.C. (1908). *Relatório sobre as Coal Measures e rochas associadas ao sul do Brasil*. Rio de Janeiro: Comissão das Minas de Carvão de Pedra do Brasil.

Wildcat Technologies. HAWK Eye.

Wood, D.A. (2019). Establishing credible reaction-kinetics distributions to fit and explain multi-heating rate S2 pyrolysis peaks of kerogens and shales. *Advances in Geo-Energy Research* Yandy Scientific Press **3**, 1–28.

Zalán, P. V., Wolff, S., Conceição, J.C., Marques, A., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S. & Appi, V.T. (1990). Bacia do Paraná. *Origem e evolução de Bacias Sedimentares* (pp. 135–164). Rio de Janeiro: Petrobrás.

## APÊNDICES

### APÊNDICE A – DISTRIBUIÇÃO DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO

Energia de Ativação (kcal/mol)	Porcentagem Amostras (%)					
	14-239 $3,04 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$	14-300 $9,32 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$	17-075 $8,73 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	18-077 $2,25 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$	20-008 $1,92 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$	23-108 $4,65 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$
40	0,08	0,00	-	-	-	-
41	0,22	0,68	-	-	-	-
42	0,00	0,30	0,00	-	-	-
43	0,68	0,00	0,08	0,28	-	-
44	0,00	3,37	0,67	0,25	-	-
45	0,00	5,92	0,00	1,14	-	-
46	4,97	53,70	0,95	0,34	-	-
47	46,48	18,26	0,56	0,90	-	-
48	26,25	9,96	0,00	0,24	-	-
49	14,07	3,07	1,25	0,96	0,35	-
50	3,13	1,92	2,44	0,48	0,00	-
51	1,74	0,95	0,00	0,00	0,58	-
52	0,47	0,12	0,00	2,03	0,14	0,13
53	0,27	0,00	22,73	6,35	0,00	0,36
54	0,32	0,52	35,05	36,44	0,00	0,43
55	0,00	0,30	19,45	36,30	0,00	0,77
56	0,32	0,00	10,45	6,45	0,00	0,29
57	0,28	0,00	0,00	5,77	0,00	0,00
58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
59	0,00	0,53	0,00	0,36	0,00	0,00
60	0,00	-	0,00	0,45	0,00	0,00
61	0,55	-	0,00	0,13	26,64	0,00
62	-	-	0,00	0,00	10,39	0,00
63	-	-	0,00	0,00	22,12	0,00
64	-	-	0,00	0,51	7,31	0,00
65	-	-	0,00	0,21	13,44	27,75
66	-	-	6,36	0,00	4,22	8,54
67	-	-	-	0,00	6,46	23,88
68	-	-	-	0,42	4,17	5,62
69	-	-	-	-	0,06	13,27

Energia de Ativação (kcal/mol)	Porcentagem Amostras (%)					
	14-239 $3,04 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$	14-300 $9,32 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$	17-075 $8,73 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	18-077 $2,25 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$	20-008 $1,92 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$	23-108 $4,65 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$
70	-	-	-	-	1,36	2,93
71	-	-	-	-	1,31	6,45
72	-	-	-	-	0,00	1,89
73	-	-	-	-	0,71	2,88
74	-	-	-	-	0,00	1,34
75	-	-	-	-	0,00	0,00
76	-	-	-	-	0,73	1,67
77	-	-	-	-	-	0,57
78	-	-	-	-	-	0,66
79	-	-	-	-	-	0,00
80	-	-	-	-	-	0,00

## APÊNDICE B – DIFRATOGRAMAS GERADOS PARA A DRIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

