



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**JULIA FERREIRA CANELLA**

PROPOSIÇÃO DO USO DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL COMO TÉCNICA  
DE AVALIAÇÃO DA MATURIDADE DE ROCHAS GERADORAS DE PETRÓLEO  
QUE PASSARAM POR PROCESSO DE MATURAÇÃO ARTIFICIAL PELA  
TÉCNICA DE HIDROPIRÓLISE

Rio de Janeiro  
Agosto 2024

JÚLIA FERREIRA CANELLA

PROPOSIÇÃO DO USO DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL COMO TÉCNICA  
DE AVALIAÇÃO DA MATURIDADE DE ROCHAS GERADORAS DE PETRÓLEO  
QUE PASSARAM POR PROCESSO DE MATURAÇÃO ARTIFICIAL PELA  
TÉCNICA DE HIDROPIRÓLISE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio  
de Janeiro como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do grau de Bacharel em Química –  
Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Prof. João Francisco Cajaiba da Silva.

Coorientadores: Prof. Vinícius Ottonio Oliveira Gonçalves e Dr. Felipe Jonathan da  
Silva Bispo.

Rio de Janeiro  
Agosto 2024

## CIP - Catalogação na Publicação

F94p      Ferreira Canella, Júlia  
Proposição do uso de análise térmica diferencial  
como técnica de avaliação da maturidade de rochas  
geradoras de petróleo que passaram por processo de  
maturação artificial pela técnica de hidropirólise /  
Júlia Ferreira Canella. -- Rio de Janeiro, 2024.  
86 f.

Orientador: João Francisco Cajaiba da Silva.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto  
de Química, Bacharel em Química, 2024.

1. Rochas Geradoras de Petróleo. 2. Maturação  
Artificial. 3. Hidropirólise. 4. Análise  
Termogravimétrica. 5. Análise Térmica Diferencial.  
I. Francisco Cajaiba da Silva, João, orient. II.  
Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Júlia Ferreira Canella

PROPOSIÇÃO DO USO DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL COMO TÉCNICA DE AVALIAÇÃO DA MATURIDADE DE ROCHAS GERADORAS DE PETRÓLEO QUE PASSARAM POR PROCESSO DE MATURAÇÃO ARTIFICIAL PELA TÉCNICA DE HIDROPIRÓLISE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Química – Atribuições Tecnológicas.

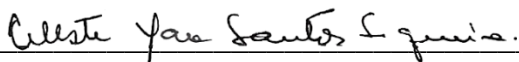
Aprovado em 29/08/2024

### BANCA EXAMINADORA



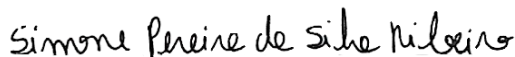
---

Prof. Dr. João Francisco Cajaiba da Silva  
Universidade Federal do Rio de Janeiro



---

Profa. Dra. Celeste Yara dos Santos Siqueira  
Universidade Federal do Rio de Janeiro



---

Profa. Dra. Simone Pereira da Silva Ribeiro  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dedico este trabalho àquela que, nos momentos mais desafiadores, sempre esteve ao meu lado, oferecendo apoio e me dando forças para seguir em frente. Essa conquista também é sua, mãe!

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de expressar minha profunda gratidão à minha mãe, Tânia Maria Robaine Ferreira Canella, que nos momentos mais desafiadores, sempre esteve ao meu lado oferecendo seu apoio. Ao longo desta jornada, ela tem sido o meu maior pilar de força e meu grande exemplo de caráter, dedicação e determinação.

Ao meu incrível namorado e companheiro, Adson de Moraes Santos, com quem compartilhei risos, lágrimas e sonhos. Agradeço por tornar esta trajetória muito mais leve e agradável através do seu amor, incentivo e compreensão.

Ao Felipe Jonathan da Silva Bispo, meu orientador e parceiro de jornada, agradeço não apenas por aceitar esse desafio ao meu lado, mas também por segurar na minha mão e me guiar durante toda a elaboração deste trabalho. Sua parceria, atenção e apoio foram fundamentais, e sou profundamente grata. Sem a sua colaboração, esta conquista não teria sido possível.

Aos meus professores e orientadores, João Francisco Cajaiba da Silva e Vinícius Ottonio Oliveira Gonçalves, por terem percorrido comigo cada etapa do TCC, sendo sempre solícitos, pacientes e encorajadores. Vocês foram fundamentais não apenas para o êxito deste trabalho, mas também para o meu crescimento acadêmico e profissional. Agradeço sinceramente pela confiança depositada em meu potencial e por me proporcionarem essa valiosa oportunidade de contribuir para o grupo de pesquisa.

Estendo também meus agradecimentos a todos os membros do NQTR por me acolherem de maneira tão carinhosa, além da colaboração e suporte oferecidos. A presença de vocês tornou todo o processo não apenas mais alegre, mas também extremamente enriquecedor e produtivo.

Por fim, quero agradecer aos meus amigos, que, por meio das risadas compartilhadas, palavras de encorajamento e por todo apoio, tornaram os obstáculos da graduação muito mais fáceis de serem superados.

## RESUMO

O grau de evolução térmica, que representa o nível de aquecimento e transformação da matéria orgânica, é definido pelo grau de maturação, ou seja, o estágio de conversão da matéria orgânica em hidrocarbonetos. A compreensão desse parâmetro é crucial para avaliar o potencial gerador das rochas sedimentares presentes nos reservatórios, facilitando o planejamento e a execução das operações nas indústrias petrolíferas. Uma das formas de se simular a maturação é através do processo de hidropirólise, que se destaca entre os principais métodos de maturação artificial devido à sua semelhança com as condições naturais de formação de petróleo. Nesse processo, as amostras de rochas geradoras são aquecidas em um recipiente confinado com água, sob altas pressões e temperaturas abaixo de 374°C. A presença de água atua como fonte externa de hidrogênio, que se incorpora à matéria orgânica, desencadeando reações que resultam na formação do óleo. Entretanto, apesar de ser uma técnica importante, a hidropirólise apresenta alguns inconvenientes. O procedimento é caro, demorado e requer grandes quantidades de rocha. Portanto, é essencial buscar estratégias para extrair o máximo de informações possíveis durante o estudo dessas rochas, não apenas para reduzir custos, mas também para garantir uma avaliação precisa dos sistemas petrolíferos. Assim, este trabalho propõe o uso de análises térmicas convencionais como uma ferramenta analítica complementar à hidropirólise, pois podem fornecer informações adicionais relevantes ao estudo da maturação artificial das rochas geradoras, como a possibilidade de avaliar a distribuição das frações de betume e querogênio antes e depois do processo de maturação. Os resultados obtidos neste estudo destacaram o bom desempenho da análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) no estudo da maturação artificial por hidropirólise, contribuindo para uma compreensão mais profunda dos processos térmicos envolvidos durante esse processo. Etapas distintas de perda de massa, relacionadas a eventos endotérmicos e exotérmicos, foram identificadas, especialmente na faixa de 230°C a 500°C, onde ocorrem eventos relacionados à oxidação da matéria orgânica. O deslocamento de eventos térmicos para temperaturas mais altas, para amostras artificialmente maturadas, também foi observado e possivelmente está associado a mudanças na composição da matriz orgânica devido ao estresse térmico e transformações químicas durante a hidropirólise. Além disso, estratégias analíticas como extração sequencial, derivada segunda e deconvolução dos picos DTA foram adotadas para aprimorar a interpretação das curvas DTA e possibilitaram avaliar a conversão de querogênio em betume e a proporção relativa entre eles. Também foram integradas ao estudo outras técnicas analíticas, como difração de raio X (DRX), fluorescência de raio X (FRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para compreender o impacto da maturação artificial na composição das rochas geradoras. Essas técnicas identificaram minerais como calcita, pirita e quartzo, e mostraram mudanças na matriz rochosa, como a desidratação da gipsita em anidrita.

Palavras-chave: Hidropirólise; Rochas Geradoras de Petróleo; Maturação artificial; Análise Termogravimétrica; Análise Térmica Diferencial.

## ABSTRACT

The degree of thermal evolution, which represents the level of heating and transformation of organic matter, is defined by the degree of maturation, that is, the stage of conversion of organic matter into hydrocarbons. Understanding this parameter is crucial to assess the generating potential of sedimentary rocks present in reservoirs, facilitating the planning and execution of operations in the oil industry. One way to simulate maturation is through the hydropyrolysis process, which stands out among the main methods of artificial maturation due to its similarity to the natural conditions of oil formation. In this process, samples of source rocks are heated in a container confined with water, under high pressures and temperatures below 374°C. The presence of water acts as an external source of hydrogen, which is incorporated into the organic matter, triggering reactions that result in the formation of oil. However, despite being an important technique, hydropyrolysis has some drawbacks. The procedure is expensive, time-consuming and requires large quantities of rock. Therefore, it is essential to seek strategies to extract as much information as possible during the study of these rocks, not only to reduce costs but also to ensure an accurate evaluation of the petroleum systems. Thus, this work proposes the use of conventional thermal analysis as a complementary analytical tool to hydropyrolysis, since it can provide additional information relevant to the study of the artificial maturation of source rocks, such as the possibility of evaluating the distribution of bitumen and kerogen fractions before and after the maturation process. The results obtained in this study highlighted the good performance of thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) in the study of artificial maturation by hydropyrolysis, contributing to a deeper understanding of the thermal processes involved during this process. Distinct stages of mass loss, related to endothermic and exothermic events, were identified, especially in the range of 230°C to 500°C, where events related to the oxidation of organic matter occur. The displacement of thermal events to higher temperatures for artificially aged samples was also observed and is possibly associated with changes in the composition of the organic matrix due to thermal stress and chemical transformations during hydropyrolysis. Furthermore, analytical strategies such as sequential extraction, second derivative and deconvolution of DTA peaks were adopted to improve the interpretation of DTA curves and allowed the evaluation of the conversion of kerogen to bitumen and the relative proportion between them. Other analytical techniques, such as X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were also integrated into the study to understand the impact of artificial aging on the composition of the source rocks. These techniques identified minerals such as calcite, pyrite and quartz, and showed changes in the rock matrix, such as the dehydration of gypsum into anhydrite.

**Keywords:** Hydropyrolysis; Oil Source Rocks; Artificial Maturation; Thermogravimetric Analysis; Differential Thermal Analysis.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de formação de uma bacia sedimentar por afastamento de placas tectônicas. ....	8
Figura 2 – Esquemas que retratam sistemas petrolíferos e diferentes tipos de armadilhas. ....	8
Figura 3 – Formação de afloramentos rochosos por meio de fenômenos geológicos como soergimento e erosão. ....	12
Figura 4 – Esquema geral de reação da molécula de betuma na presença ou ausência de água. ....	14
Figura 5 – Diagrama de um equipamento TGA. ....	16
Figura 6 – Curvas TGA/DTG do ácido acetilsalicílico. ....	16
Figura 7 – Diagrama de um equipamento DTA. ....	18
Figura 8 – Sistema de medição DTA, com células posicionadas sobre termopares que registram a variação de temperatura entre a amostra e a referência. ....	18
Figura 9 – (a) Curva DTA com pico representando um efeito endotérmico, (b) Curva DTA com pico representando um efeito exotérmico. ....	19
Figura 10 – Mapa geológico da Bacia do Araripe e localização da área de amostragem. ....	21
Figura 11 – Procedimento de preparação das amostras para posterior experimento de hidropirólise realizado pela equipe técnica do CENPES. ....	22
Figura 12 – Esquema geral do procedimento de hidropirólise. ....	23
Figura 13 – Amostras HP26V e HP26H após moagem e peneiramento. ....	24
Figura 14 – Esquema geral do micro-ondas MARS 6 da CEM Corporation utilizado nesse trabalho. ....	26
Figura 15 – Esquema de um equipamento Soxhlet convencional. ....	27
Figura 16 – Extração sob refluxo com extrator Soxhlet dos compostos orgânicos contidos nas amostras HP26V e HP26H. ....	28
Figura 17 – Equipamento DTA/TGA simultâneo Shimadzu DTG-60. ....	29

Figura 18 – (a) Difratoograma de raios-X da amostra HP26V mostrando a presença dos minerais calcita, gipsita, pirita e quartzo; b) Difratoograma de raios-X da amostra HP26H mostrando a presença dos minerais calcita, anidrita, pirita e quartzo. ....	31
Figura 19 – Análise elementar por FRX (% massa) das amostras HP26V e HP26H, considerando a varredura entre os elementos flúor, Z = 9, e urânio, Z = 92. Barras de desvio padrão obtidas a partir de triplicatas. ....	32
Figura 20 – Espectro FTIR das amostras HP26V e HP26H. ....	34
Figura 21 – Curvas TGA das amostras HP26V e HP26H em (a) atmosfera oxidante de ar sintético e (b) atmosfera inerte de argônio. ....	36
Figura 22 – Curvas DTA das amostras HP26V e HP26H em (a) atmosfera oxidante de ar sintético e (b) atmosfera inerte de argônio. ....	37
Figura 23 – Comparação entre as curvas DTA obtidas para a amostra HP26V em atmosfera oxidante de ar sintético e atmosfera inerte de argônio. ....	39
Figura 24 – Curvas TGA, juntamente com as curvas DTA e DTG. Em a) apresentam-se as curvas correspondentes à amostra HP26V, sob atmosfera de ar sintético (100 mL/min), no intervalo de 30°C a 550°C, mantendo uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Em b) apresentam-se as curvas correspondentes à amostra HP26H, sob atmosfera de ar sintético (100 mL/min), no intervalo de 30°C a 550°C, mantendo uma taxa de aquecimento de 10°C/min. ....	40
Figura 25 – Comparação entre as curvas DTA das amostras HP26V e HP26H, sob atmosfera de ar sintético (100 mL/min), no intervalo de 30°C a 550°C, mantendo uma taxa de aquecimento de 10°C/min. ....	42
Figura 26 – Curvas DTA empregando taxas de aquecimento de 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min em atmosfera oxidante de ar sintético para as amostras (a) HP26H e (b) HP26H. ....	43
Figura 27 – Resultados das extrações assistidas por micro-ondas da amostra HP26H em rampa linear até 100°C por 1h. (a) Curvas TGA antes e após extrações com n-hexano e diclorometano (b) Curvas DTA antes e após extrações com n-hexano e diclorometano. ....	46
Figura 28 – Resultados das extrações assistidas por micro-ondas da amostra HP26V em rampa linear até 100°C por 1h. (a) Curvas TGA antes e após extrações com n-	

hexano e diclorometano (b) Curvas DTA antes e após extrações com n-hexano e diclorometano.....47

Figura 29 – Resultados das extrações sob refluxo constante com extrator Soxhlet. (a) curvas TGA da amostra HP26H antes e após extrações utilizando os solventes n-hexano e diclorometano (b) curvas TGA da amostra HP26V antes e após extrações utilizando os solventes n-hexano e diclorometano. ....50

Figura 30 – Eventos térmicos identificados através da avaliação da curva DTA por derivada segunda e respectivas temperaturas dos picos.....53

Figura 31 – Deslocamento dos picos observados para temperaturas mais elevadas após hidropirólise. ....55

Figura 32 – Resultados das extrações sob refluxo constante com extrator Soxhlet. (a) Curvas DTA da amostra HP26V antes e após extrações utilizando os solventes n-hexano e diclorometano. (b) Curvas DTA da amostra HP26H antes e após extrações utilizando os solventes n-hexano e diclorometano. ....56

Figura 33 – Comparação entre os valores médios obtidos para as áreas dos picos deconvoluídos a partir das curvas DTA das amostras HP26V e HP26H, antes e após extrações utilizando os solventes n-hexano e diclorometano. As barras de desvio padrão foram obtidas a partir de análises duplicatas. ....58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições experimentais empregadas para a análise da amostra HP26. .....	23
Tabela 2 – Condições experimentais empregadas para as análises TGA e DTA. ....	28
Tabela 3 – Massas percentuais finais a 550°C, avaliadas por DTA, em comparação à quantidade inicial e variações percentuais de massa entre 150°C e 550°C para as amostras HP26V e HP26H após extrações assistidas por micro-ondas. ....	48
Tabela 4 – Massas percentuais finais a 550°C, avaliadas por DTA, em comparação à quantidade inicial e variações percentuais de massa entre 150°C e 550°C para as amostras HP26V e HP26H após extrações sob refluxo constante com extrator Soxhlet. .....	49
Tabela 5 – Temperaturas correspondentes aos eventos térmicos identificados através da avaliação das curvas DTA por derivada segunda e os respectivos desvios padrões obtidos a partir de análises triplicatas das amostras HP26V e HP26H. ....	52
Tabela 6 – Comparação dos eventos térmicos relacionados aos picos deconvoluídos em termos de percentual de área.....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de raio X
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Análise termogravimétrica derivada
FRX	Fluorescência de raio X
FTIR	Espectroscopia por transformada de Fourier
HP26H	Amostra HP26 não submetida a hidropirólise previamente
HP26V	Amostra HP26 não submetida a hidropirólise
ICTAC	Confederação nacional de análise térmica e calorimétrica
NQTR	Núcleo de desenvolvimento de processos e análises químicas em tempo real
PNAS	Proceedings of the National Academy of Sciences
T <sub>A</sub>	Temperatura da amostra
TGA	Análise termogravimétrica
T <sub>R</sub>	Temperatura do material de referência
ΔT <sub>RA</sub>	Varição de temperatura entre a amostra e o material de referência

## SUMÁRIO

1. <b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
2. <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1. TEORIA CLÁSSICA DE FORMAÇÃO DE ÓLEO E GÁS.....	4
2.2. BACIAS SEDIMENTARES E SISTEMAS PETROLÍFEROS CLÁSSICOS ...	7
2.3. ESTÁGIOS EVOLUTIVOS PARA A FORMAÇÃO DO PETRÓLEO .....	10
2.4. MÉTODOS ARTIFICIAIS DE MATURAÇÃO DE ROCHAS .....	11
2.5. ANÁLISES TÉRMICAS NA AVALIAÇÃO DE ROCHAS GERADORAS .....	15
3. <b>OBJETIVOS</b> .....	20
3.1. OBJETIVO GERAL .....	20
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
4. <b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	21
4.1. AMOSTRAGEM .....	21
4.2. HIDROPIRÓLISE .....	22
4.3. PREPARO DAS AMOSTRAS DE TRABALHO .....	23
4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	24
4.5. EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS .....	25
4.6. EXTRAÇÃO SOB REFLUXO COM EXTRATOR SOXHLET .....	26
4.7. ANÁLISE TÉRMICA.....	28
5. <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	30
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	30
5.2. AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ANÁLISE TÉRMICA.....	35
5.3. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS EXTRATIVOS .....	44
5.4. REFINAMENTO DOS MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS POR ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL .....	51
5.5. DECONVOLUÇÃO DAS CURVAS DTA OBTIDAS APÓS EXTRAÇÕES DTA.....	57
6. <b>CONCLUSÃO</b> .....	61
7. <b>PERSPECTIVAS</b> .....	63
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	64
<b>APÊNDICE</b> .....	69

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios na exploração petrolífera é prever a quantidade e qualidade do petróleo que será produzido. Neste contexto, compreender como a matéria orgânica presente em rochas sedimentares se transformou em óleo e gás é um conhecimento importante na modelagem de bacias petrolíferas.

O petróleo se origina em condições não oxidantes a partir da matéria orgânica depositada junto com sedimentos em formações rochosas geradas pela deformação da superfície terrestre, denominadas bacias sedimentares. À medida que a matéria orgânica e os sedimentos são gradualmente soterrados, a pressão e a temperatura aumentam progressivamente, desencadeando processos físicos, bioquímicos e químicos que resultam na litificação dos sedimentos, transformando-os em rochas sedimentares ricas em matéria orgânica, conhecidas como rochas geradoras de petróleo (Suguio, 2003; Thomas, 2001).

De maneira geral, quanto maior a concentração de matéria orgânica em uma determinada rocha geradora, maior será sua capacidade de gerar petróleo quando exposta a condições ideais de pressão e temperatura (Milani, 2000). Entretanto, o tipo de petróleo gerado é influenciado pela composição da matéria orgânica e pela intensidade dos processos térmicos que atuam sobre ela. Esses processos passam por estágios evolutivos denominados: diagênese, catagênese, metagênese e metamorfismo (Thomas, 2001).

O grau de evolução térmica atingido pela matéria orgânica é denominado grau de maturação. A identificação e compreensão desse parâmetro são cruciais para avaliar o potencial gerador de uma rocha sedimentar e possibilitam prever a quantidade e a origem dos hidrocarbonetos armazenados nos reservatórios, facilitando, assim, o planejamento das operações de exploração de petróleo.

Entretanto, existe uma grande dificuldade na obtenção de rochas geradoras, pois são de difícil acesso devido à sua elevada profundidade. Dessa forma, é necessário recorrer ao uso de rochas de afloramentos que compartilhem similaridade geoquímica com as rochas produtoras presentes nos reservatórios. Esses afloramentos, então, são submetidos a técnicas de maturação artificial, realizadas em laboratório, que simulam os processos geológicos.

Por meio das técnicas de maturação artificial, é possível avaliar a influência das condições naturais sobre a produção, cinética e composição do petróleo, além de auxiliar na localização de áreas com maior ou menor potencial gerador (Spigolon, 2014). Existem dois tipos principais de métodos de maturação artificial, a pirólise anidra e a hidropirólise.

A pirólise anidra pode acontecer em sistema fechado ou aberto. No caso de experimentos em sistema fechado, ocorre em um reator selado com gás inerte ou inicialmente em vácuo. Já nos sistemas abertos, permite-se o escape de componentes que são volatilizados durante a pirólise. Os produtos gerados são removidos rapidamente do reator, varrendo a amostra com um gás de arraste (Lewan, 1993).

Embora esses experimentos forneçam informações sobre o potencial petrolífero das rochas, não fornecem dados esclarecedores sobre como ocorre a geração e expulsão de petróleo dentro das rochas geradoras no sistema natural. Além disso, operam em condições menos similares às aquelas encontradas na natureza e, por consequência, a composição do óleo expelido se difere da encontrada no petróleo bruto (Lewan, 1993).

Já a hidropirólise, consiste em um experimento hidrotérmico, onde os produtos são gerados e mantidos dentro de um recipiente confinado sob condições de elevadas pressões e em temperaturas inferiores à temperatura crítica da água (374°C) (Lewan, 1993). Nessa técnica, as amostras de rochas de afloramentos são aquecidas na presença de água, que atua como uma fonte exógena de hidrogênios. Esses hidrogênios são incorporados à matéria orgânica e promovem as reações responsáveis pela formação do óleo (Lewan, 1979; Lewan, 1993).

A principal vantagem da hidropirólise é a capacidade de simular condições que se aproximam daquelas encontradas na natureza, tornando-se um método eficaz para o estudo do potencial gerador das rochas. No entanto, essa é uma técnica desafiadora, pois utiliza reatores que operam em altas pressões, exige grande massa de amostra e longos períodos de experimentos, que podem variar de horas a semanas (Spigolon, 2014).

Diante disso, este trabalho propõe o uso de técnicas mais acessíveis e menos complexas, capazes de fornecer informações adicionais para o estudo da maturação artificial das rochas geradoras. Especificamente, sugere-se a aplicação de análises térmicas convencionais, como a análise termogravimétrica (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA).



A TGA mede as variações de massa das amostras em função da temperatura, permitindo identificar as etapas de decomposição térmica da matéria orgânica. Já a DTA mede a variação do fluxo de calor entre a amostra e um material de referência em função da temperatura, possibilitando a distinção entre os eventos endotérmicos e exotérmicos que ocorrem durante o aquecimento (Brown, 1998). Dessa forma, ao combinar essas técnicas, seria possível avaliar a distribuição das frações que compõem o óleo antes e depois do processo de maturação por hidropirólise, proporcionando uma análise complementar sobre as transformações que ocorrem na matéria orgânica.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. TEORIA CLÁSSICA DE FORMAÇÃO DE ÓLEO E GÁS

Geologicamente, o petróleo pode ser descrito como uma mistura natural formada principalmente por hidrocarbonetos, podendo estes serem encontrados nos estados sólido, líquido ou gasoso. A compreensão acerca da sua formação passou por uma evolução significativa ao longo da história. Desde os tempos da Grécia Antiga até a Renascença, várias teorias foram propostas para tentar explicar a sua origem.

Na Grécia Antiga, filósofos como Aristóteles, propuseram uma teoria baseada na ideia de que tudo era composto por quatro elementos fundamentais: terra, ar, água e fogo. Como o petróleo emerge do solo e possui uma natureza altamente inflamável, acreditava-se que este estava ligado ao fogo e à terra. No entanto, sua origem permaneceu incerta por muitos séculos (Walters, 2006).

Foi somente na Renascença que surgiram as primeiras teorias modernas sobre sua formação. Em 1546, o médico alemão Georgius Agricola publicou uma série de trabalhos que representaram a primeira tentativa de categorizar minerais, rochas e sedimentos. Em sua obra "*De Natura eorum quae Effluunt ex Terra*", Agricola expandiu as ideias aristotélicas, propondo que a substância escura e viscosa composta por hidrocarbonetos poderia ser um condensado de enxofre. Posteriormente, Andreas Libavius, outro médico alemão, propôs que essa substância era formada a partir de resinas de árvores antigas (Walters, 2006).

O debate persistiu ao longo dos séculos XVIII e XIX, e diferentes teorias para explicar a origem do petróleo surgiram. As duas principais são a teoria biogênica e a teoria abiogênica (Hook, 2010). A teoria biogênica pressupõe que o petróleo é de origem orgânica e se formou a partir da decomposição de organismos vivos, principalmente minúsculas algas e plânctons marinhos, que se acumularam durante longos períodos no fundo de mares e lagos em ambientes caracterizados pela insuficiência de oxigênio.

Esses depósitos se consolidaram gradualmente, dando origem às rochas sedimentares. Posteriormente, através da ação bacteriana, aliada às condições de altas pressões e temperaturas, a matéria orgânica se transforma em querogênio, um precursor do petróleo (Alvarez, 2009; Marques, 2011).

À medida que surgiram evidências fósseis durante o século XVIII apontando que o carvão era derivado de restos de plantas, muitos vincularam essa explicação à origem do petróleo. Entretanto, somente no século XIX, as teorias modernas sobre o petróleo ser produzido a partir de rochas sedimentares ricas em matéria orgânica começaram a se desenvolver.

Essas teorias concluíram que a matéria orgânica encontrada em rochas paleozoicas norte americanas deriva de vegetação marinha ou de animais marinhos. Posteriormente, estudos químicos realizados pelo Serviço Geológico dos EUA forneceram provas convincentes de que o petróleo era derivado de diatomáceas (microrganismos fotossintetizadores que compõem parte do fitoplâncton) presentes nas rochas sedimentares (Walters, 2006).

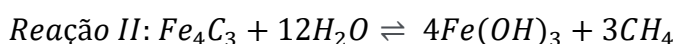
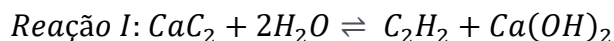
A ascensão da hipótese biogênica teve início em meados do século XX, impulsionada pela convergência dos avanços em paleontologia, geologia e química. Em 1936, o químico orgânico alemão Alfred Treibs estabeleceu uma conexão entre a clorofila presente nos organismos vivos e as porfirinas, pigmentos de cor púrpura encontrados no petróleo, capazes de absorver luz em torno de 410 nm. Descobertas posteriores na área da geoquímica fortaleceram essa relação, demonstrando que os hidrocarbonetos presentes nas rochas sedimentares possuem atividade óptica (Treibs, 1936 *apud* Walters, 2006).

Paralelamente a essas descobertas, os estudos de campo identificaram grupos específicos de hidrocarbonetos que desempenham o papel de biomarcadores. Essas moléculas, provenientes da biota original, mantiveram suas estruturas, tornando possível a confirmação da origem orgânica do petróleo (Forsman, 1958, *apud* Walters, 2006; Penha, 2022).

Embora haja provas contundentes relacionadas a teoria biogênica, alguns ainda defendem teorias abióticas. A teoria abiogênica surgiu em meados do século XIX e propõe que o petróleo se forma a partir de transformações químicas não orgânicas, que ocorrem em situações de alta pressão e temperatura, como as encontradas nas proximidades do manto terrestre (Hook, 2010).

De acordo com essa teoria, os hidrocarbonetos formados nas camadas superiores do manto teriam migrado através de falhas nas rochas, ficando aprisionados em bacias sedimentares. Ao longo do tempo, esses compostos orgânicos teriam passado por processos de maturação, evoluindo para hidrocarbonetos mais complexos que deram origem ao petróleo (Alvarez, 2009).

O cientista Mendeleev foi um dos apoiadores dessa teoria. Ele propôs que o petróleo teve sua origem nas profundezas da Terra por meio de reações químicas entre a água e carbetos sob elevadas temperaturas, como exemplificado nas Reações I (produção de gás acetileno) e II (produção de gás metano) a seguir (Selley, 2014).



Outra evidência bastante utilizada para defender a teoria abiogênica é a presença de hidrocarbonetos gasosos que emanam de vulcões em muitas partes do mundo. De acordo com a teoria proposta por Mendeleev a presença de hidrocarbonetos deveria estar associada a rochas ígneas. Entretanto, os vulcões entram em erupção através de uma cobertura de rochas sedimentares, das quais o metano pode ser derivado pelo aquecimento das substâncias orgânicas presentes (Selley, 2014).

Apesar das poucas evidências que validassem a teoria abiogênica, a crença numa origem inorgânica dos hidrocarbonetos foi amplamente defendida por alguns cientistas e astrônomos. Entre eles estava o renomado astrofísico austríaco Thomas Gold, que publicou um estudo em 1992 na revista da Academia de Ciências dos Estados Unidos (PNAS), onde dizia que os hidrocarbonetos da Terra não eram subprodutos dos resíduos biológicos, mas componentes comuns dos materiais que formaram a Terra (Kerr, 1990).

Na década 1980, Thomas Gold persuadiu o governo sueco a testar a teoria abiogênica por meio de perfurações em poços ultra profundos nas proximidades das formações graníticas de uma antiga cratera formada pelo impacto de um meteorito, conhecida como o Anel Siljan, no norte da Suécia. Essas perfurações representaram a tentativa mais séria de avaliar a viabilidade da teoria abiogênica. No entanto, não foram localizadas quantidades recuperáveis significativas de hidrocarbonetos e os vestígios detectados foram considerados controversos (Kerr, 1990).

Dessa forma, a teoria biogênica é a mais aceita devido à falta de descobertas que justifiquem o acúmulo de petróleo em quantidades comerciais de origem abiogênica (Walters, 2006). Sendo assim, a teoria adotada como respaldo neste trabalho é a teoria biogênica.

## 2.2. BACIAS SEDIMENTARES E SISTEMAS PETROLÍFEROS CLÁSSICOS

A produção de petróleo se dá majoritariamente em formações rochosas encontradas no interior de bacias sedimentares, que são definidas como regiões na crosta terrestre onde ocorre o acúmulo de matéria orgânica e sedimentos, tais como restos de plantas, organismos planctônicos e bactérias, em ambientes anóxicos, o que favorece a preservação da matéria orgânica (Putti, 2012; Marques, 2011).

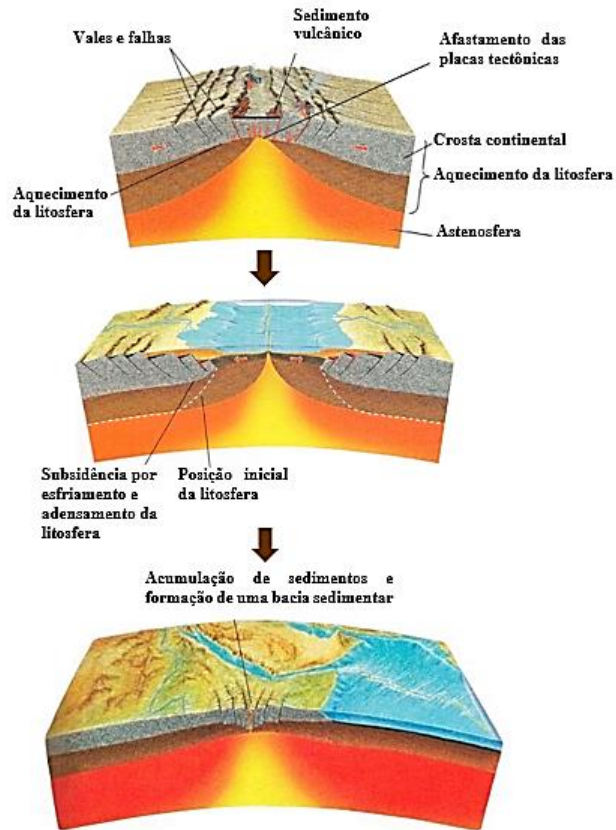
Essas áreas se caracterizam pelo processo de subsidência, que implica no afundamento gradual da superfície, criando um espaço propício para a acumulação desses materiais por longos períodos geológicos (Riccomini, 2016). Esse processo ocorre devido à deformação da superfície terrestre, geralmente causada por atividades das placas tectônicas, como ilustrado na Figura 1.

Os mecanismos que levam à essa deformação incluem o afinamento da crosta, o afundamento causado pela carga de material acumulado, movimentos tectônicos ou vulcânicos, além de alterações na espessura ou densidade das camadas rochosas próximas (Ingersoll, 2012).

À medida que a matéria orgânica e os sedimentos são soterrados, a pressão e a temperatura aumentam progressivamente, desencadeando processos físicos, bioquímicos e químicos que resultam na litificação dos sedimentos, transformando-os em rochas sedimentares (Suguio, 2003).

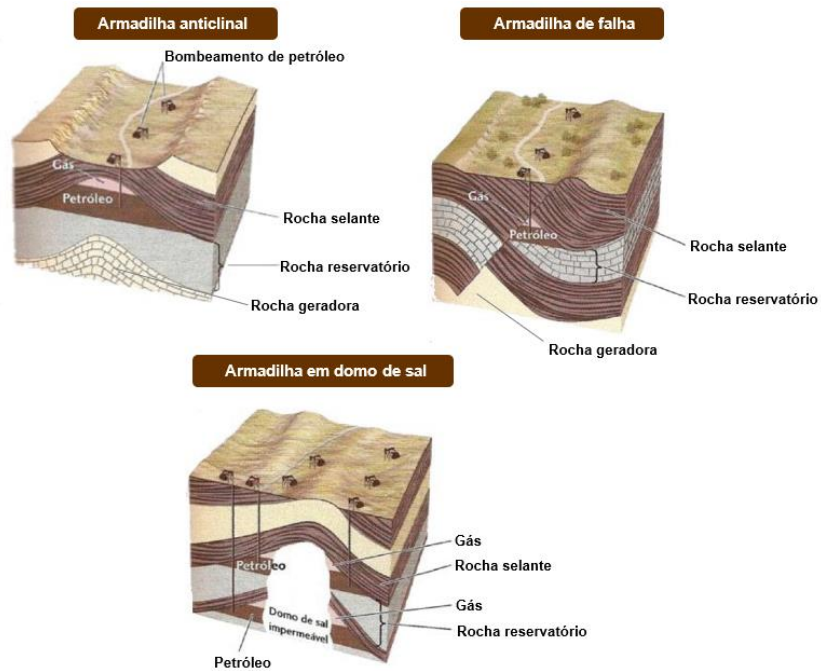
As bacias sedimentares podem apresentar variados potenciais geradores de petróleo e o acúmulo desse recurso depende de uma série de elementos e processos geológicos que compõem o sistema petrolífero (Riccomini, 2016). Os seus componentes fundamentais incluem: rochas geradoras, trapas ou armadilhas, rochas reservatório e rochas selantes, conforme ilustrado na Figura 2, além de dois fenômenos geológicos, migração e sincronismo (Magoon, 1994; Milani, 2000).

Figura 1 – Esquema de formação de uma bacia sedimentar por afastamento de placas tectônicas.



Fonte: Adaptado de Press (2006).

Figura 2 – Esquemas que retratam sistemas petrolíferos e diferentes tipos de armadilhas.



Fonte: Adaptado de Press (2006).

As rochas geradoras são constituídas de material detrítico rico em matéria orgânica. Quando submetidas a condições adequadas de pressão e temperatura, essas rochas têm a capacidade de gerar hidrocarbonetos, como óleo e gás, por meio de um processo denominado maturação (Milani, 2000). A princípio, quanto maior a quantidade de matéria orgânica presente em uma rocha geradora, maior será a sua capacidade de gerar grandes quantidades de petróleo.

Além disso, o tipo de petróleo gerado dependerá fundamentalmente do tipo de matéria orgânica preservada. Por isso, a incorporação desta matéria orgânica na rocha deve vir acompanhada da preservação de seu conteúdo original, sendo necessária a ausência de elementos altamente oxidantes no ambiente, como o oxigênio (Milani, 2000).

Uma vez gerado, o petróleo passa a ocupar um volume no interior da rocha geradora, que, ao ficar supersaturada, expulsa os fluidos para zonas de pressão mais baixas. Os fluidos petrolíferos se deslocam por um fenômeno conhecido como migração e são direcionados para estruturas geológicas dotadas de configurações geométricas adequadas, chamadas de armadilhas ou trapas, capazes de impedir o escape futuro dos hidrocarbonetos para a superfície, forçando sua acumulação.

Elas podem assumir diversas formas, como anticlinais (dobras), falhas geológicas, domos salinos (acúmulo de sal), ou qualquer outra característica geométrica/estrutural que atue como uma armadilha natural que garanta a acumulação de óleo e gás (Milani, 2000).

Atendidas as condições de geração, migração e confinamento, também é necessário a existência de estruturas sedimentares chamadas rochas-reservatório, que se destacam por possuírem uma alta porosidade ou falhas capazes de armazenar o petróleo produzido (Milani, 2000). Essas rochas podem ter qualquer origem ou natureza, mas os espaços vazios em seu interior devem estar interconectados, conferindo-lhes a característica de permeabilidade (Thomas, 2001).

Outro fator fundamental é a presença de uma barreira que cerque essas formações. Essa barreira é denominada rocha selante, cuja característica principal é sua baixa permeabilidade. Localizadas acima das rochas-reservatório, elas impedem o escape dos fluidos, aprisionando-os e formando uma acumulação petrolífera. Além da impermeabilidade, ela deve ser dotada de plasticidade, para evitar que suas propriedades selantes se percam após possíveis deformações (Thomas, 2001).

Em síntese, para que a geração e migração de hidrocarbonetos a partir das rochas geradoras resultem na formação de uma reserva de petróleo, é essencial que esses hidrocarbonetos encontrem uma configuração espacial preexistente composta por rochas reservatórios, rochas selantes e armadilhas. Assim, essas estruturas precisam operar de forma síncrona, sem a qual a existência de grandes jazidas de petróleo não ocorrerá.

### 2.3. ESTÁGIOS EVOLUTIVOS PARA A FORMAÇÃO DO PETRÓLEO

Ao longo da complexa jornada de formação do petróleo, o tipo de hidrocarboneto produzido, óleo ou gás, é diretamente influenciado pela composição da matéria orgânica e pelo grau de intensidade dos processos térmicos que atuam sobre ela. Essas transformações ocorrem ao longo do tempo geológico, à medida que a matéria orgânica passa por estágios evolutivos conhecidos como diagênese, catagênese, metagênese e metamorfismo. Tais eventos são resultado do aumento gradual da pressão e da temperatura à medida que os sedimentos são soterrados e se acumulam na bacia sedimentar (Thomas, 2001).

A diagênese ocorre em pequenas profundidades e baixas temperaturas (até 1000 m e 50°C). Ela tem início com a degradação da matéria orgânica por ação microbiana, em que proteínas, carboidratos e lipídios são transformados em aminoácidos, açúcares e glicerol/ácidos graxos, respectivamente. Os resíduos dessa degradação passam por várias transformações químicas, como quebra de ligações e polimerizações, que culminam na formação de querogênio (Oliveira, 2011).

O querogênio é um precursor do petróleo, caracterizado por possuir uma elevada porcentagem de hidrocarbonetos sólidos e pesados. Ele está disperso nas rochas sedimentares e corresponde à fração da matéria orgânica insolúvel em solvente orgânico (Stach, 1982 *apud* Putti, 2012). Além dele, ao final do processo de diagênese, também é formada uma fração solúvel, composta por hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos, que são derivados de biopolímeros pouco alterados. Essa fração, é denominada betume (Oliveira, 2011).

A etapa seguinte é chamada de catagênese e representa a principal fase de geração de petróleo. Durante esse estágio, há um contínuo aumento da pressão e temperatura (50-150°C), conforme os sedimentos se acumulam na bacia sedimentar.



Essas condições favorecem a quebra de ligações químicas de compostos polares, gerando hidrocarbonetos cada vez mais simples e de menor massa molecular (aromáticos e saturados), resultando na formação de óleo e gás (Putti, 2012).

Já na metagênese, a temperatura atinge valores ainda mais elevados (150-200°C) e, como consequência, ocorre o craqueamento dos hidrocarbonetos, que são transformados em gás metano (Oliveira, 2011). Por fim, na etapa metamorfismo, a temperatura segue aumentando até a degradação dos hidrocarbonetos restantes, deixando como remanescente grafite, gás carbônico e algum resíduo de metano (Thomas, 2001).

#### 2.4. MÉTODOS ARTIFICIAIS DE MATURAÇÃO DE ROCHAS

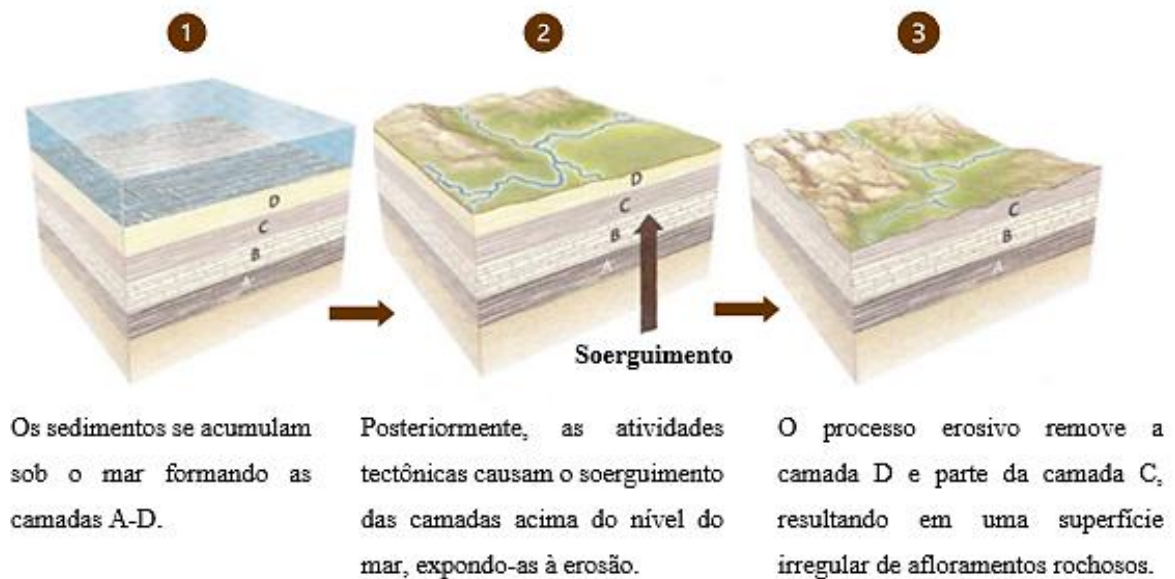
Compreender os complexos processos de transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos, como o petróleo, sob diferentes condições de pressão e temperatura, é de suma importância para se prever de forma assertiva a quantidade, a qualidade e a origem dos hidrocarbonetos armazenados nos reservatórios, facilitando, assim, o planejamento e a execução das operações nas indústrias petrolíferas.

Essa compreensão exige a realização de estudos que simulem a produção natural de petróleo por meio de amostras de rochas geradoras, as quais devem retratar de maneira precisa a evolução térmica da matéria orgânica. Entretanto, a obtenção dessas rochas é um desafio considerável, uma vez que se encontram em locais de difícil acesso devido à elevada profundidade, o que gera desafios logísticos e econômicos significativos.

Diante dessa realidade, torna-se necessário buscar alternativas para compreender os processos geológicos que afetam a produção de petróleo. Uma estratégia adotada nessa situação, é o uso de rochas de afloramento que compartilham afinidades geoquímicas com as rochas geradoras. Rochas de afloramento são aquelas que se encontram visíveis na superfície devido a fenômenos geológicos como soerguimento, erosão, intemperismo ou falhas tectônicas, conforme ilustrado na Figura 3 (Press, 2006).

Elas desempenham um papel fundamental, pois oferecem informações valiosas sobre a composição e a história da região em que estão expostas. Além disso, tornam possível a simulação dos processos geológicos relacionados à formação de petróleo por meio de técnicas de maturação artificial.

Figura 3 – Formação de afloramentos rochosos por meio de fenômenos geológicos como soerguimento e erosão.



Fonte: Adaptado de Press (2006).

A maturação artificial das rochas sedimentares de afloramento é realizada em laboratório e permite a análise do impacto que as condições naturais exercem na produção, cinética e composição do petróleo, bem como auxilia na identificação de áreas com maior ou menor potencial gerador. Dentre as diversas técnicas utilizadas, a pirólise anidra e a hidropirólise se destacam na indústria petrolífera (Spigolon, 2014).

A pirólise é um processo em que materiais sólidos, líquidos e gasosos são termicamente degradados na ausência de oxigênio (Uden, 1993 *apud* Silvério, 2008). Através das reações de degradação química induzidas por energia térmica, um conjunto de pequenas espécies moleculares são formadas e podem ser relacionadas à composição da amostra original (Uden, 1993; Robert, 1990 *apud* Silvério, 2008).

A pirólise anidra pode acontecer em sistema fechado ou aberto. No caso de experimentos em sistema fechado, ocorre em um reator selado com gás inerte ou inicialmente em vácuo. Após aquecimento, o reator é resfriado à temperatura ambiente e no final do experimento, o produto pirolisado é extraído com um solvente orgânico. Já nos sistemas abertos, permite-se o escape de componentes que são volatilizados durante a pirólise. Os produtos gerados são removidos rapidamente do reator, varrendo a amostra com um gás de arraste (Lewan, 1993).

Embora esses experimentos forneçam informações sobre o querogênio e o potencial petrolífero das rochas, não fornecem dados esclarecedores sobre como ocorre a geração e expulsão de petróleo das rochas geradoras. Além disso, operam em condições menos similares às aquelas encontradas na natureza e, por consequência, a composição do óleo expelido se difere da encontrada no petróleo bruto (Lewan, 1993).

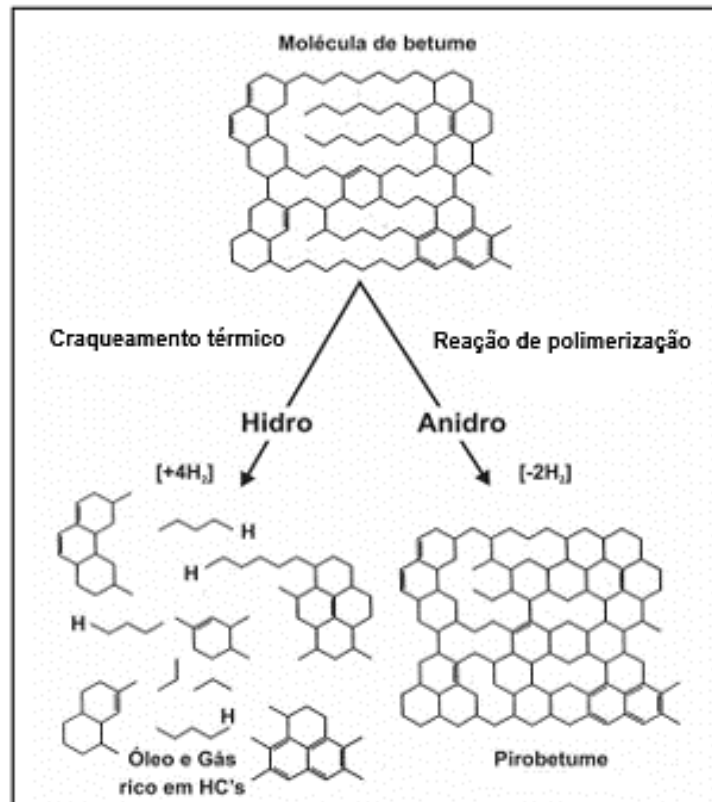
Já a hidropirólise possui grande similaridade com os processos naturais de geração e expulsão de petróleo, além de produzir um pirolisado rico em hidrocarbonetos sem empregar métodos que não sejam operativos na natureza, isto é, refluxo de solvente orgânico ou gases transportadores (Lewan, 1985). A técnica envolve manter uma água líquida em contato com amostras de rochas sedimentares em condições específicas, abaixo da temperatura crítica da água (374°C) (Lewan, 1993).

A necessidade de manter o meio reacional aquoso em condições subcríticas é justificada pela ausência das fases vapor e fluido supercrítico nos processos naturais de geração de petróleo (Lewan, 1993). Além disso, a água no estado líquido também desempenha um papel crucial no processo de hidropirólise, atuando como uma fonte exógena de hidrogênios, que reagem com a matéria orgânica e promovem as reações que formam o óleo (Lewan, 1979; Lewan, 1993).

A similaridade entre o petróleo encontrado na natureza e o petróleo obtido através da hidropirólise pode ser explicada pelo craqueamento dos compostos pesados, onde os hidrogênios provenientes da água reagem com os hidrocarbonetos, ocasionando a quebra das ligações carbono-carbono. Esse fenômeno resulta na formação de hidrocarbonetos mais leves, os quais são posteriormente expulsos da rocha geradora como óleo e gás.

Por outro lado, na pirólise anidra ocorrem reações de polimerização gerando um composto conhecido como pirobetume, como pode ser observado na Figura 4. Esse material possui um peso molecular consideravelmente maior e é muito mais insolúvel quando comparado às frações obtidas por meio da hidropirólise (Lewan, 1997).

Figura 4 – Esquema geral de reação da molécula de betume na presença ou ausência de água.



Fonte: Adaptado de Lewan (1997).

Lewan (1985) realizou uma série de experimentos de hidropirólise em diferentes temperaturas, utilizando amostras de rochas geradoras. Durante esses experimentos, ele acompanhou a expulsão de óleo, produção de querogênio e a retenção do betume nessas amostras. Ao final, observou a existência de quatro estágios que descrevem a formação de petróleo e caracterizam um determinado nível de evolução térmica da matéria orgânica. São eles: geração pré-óleo, geração de óleo incipiente, geração primária de óleo e geração pós-óleo.

A geração pré-óleo representa um estágio termicamente imaturo, onde existe uma baixa evolução térmica e a matéria orgânica encontra-se predominantemente como querogênio sólido insolúvel, disperso dentro da matriz da rocha. A geração incipiente de óleo começa quando o estresse térmico é suficiente para iniciar a decomposição do querogênio e formar betume. A partir deste ponto ocorre a geração primária de óleo.

O betume formado se dispersa pela matriz da rocha e, à medida que a temperatura aumenta, inicia-se sua decomposição parcial, gerando um óleo líquido enriquecido em hidrocarbonetos saturados. Durante esse processo, a quantidade de

querogênio ainda presente permanece constante. A decomposição do betume promove um aumento no volume de óleo dentro da rocha, até que esta atinge seu limite de saturação, resultando na expulsão do óleo. Por fim, na geração pós-óleo ocorre a decomposição do óleo residual não expulso, resultando na formação de gás e pirobetume.

As alterações sofridas na matéria orgânica nos diferentes estágios, identificados experimentalmente por Lewan (1985) são semelhantes às observadas durante a evolução da matéria orgânica nos processos geológicos de diagênese, catagênese e metagênese. Isso demonstra a semelhança entre os processos naturais e os que ocorrem na hidropirólise, reforçando a eficácia dessa técnica quando se tem o objetivo de obter informações esclarecedoras sobre a formação e expulsão de petróleo.

## 2.5. ANÁLISES TÉRMICAS NA AVALIAÇÃO DE ROCHAS GERADORAS

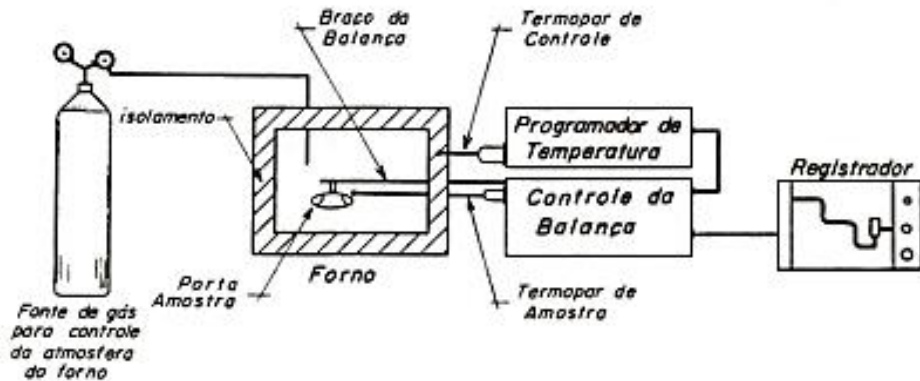
De acordo com a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimétrica (ICTAC), análises térmicas correspondem a um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura (Ionashiro, 2004; Brown, 1998). Existem variados métodos térmicos, mas os principais são: análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Na TGA, a variação da massa de uma amostra é continuamente registrada em função da variação na temperatura. O equipamento, assim como ilustrado na Figura 5, é composto por uma balança de alta precisão que está inserida em um forno, e esta contém um suporte para amostra, sensores de temperatura, programador de temperatura e um sistema registrador para controle e aquisição dos dados (Ionashiro, 2004; Brown, 1998). A amostra é sempre mantida num fluxo constante de um gás de arraste que pode ser inerte ou propiciar a oxidação dos analitos.

Ao final do ensaio, os resultados são plotados em uma curva TGA, que registra as variações mássicas sofridas pela amostra durante o aquecimento. Muitas vezes a perda de massa não é tão expressiva, o que dificulta a identificação da temperatura exata em que essa variação teve início. Nesses casos, uma estratégia utilizada é realizar uma sobreposição com a curva DTG (Ionashiro, 2004).

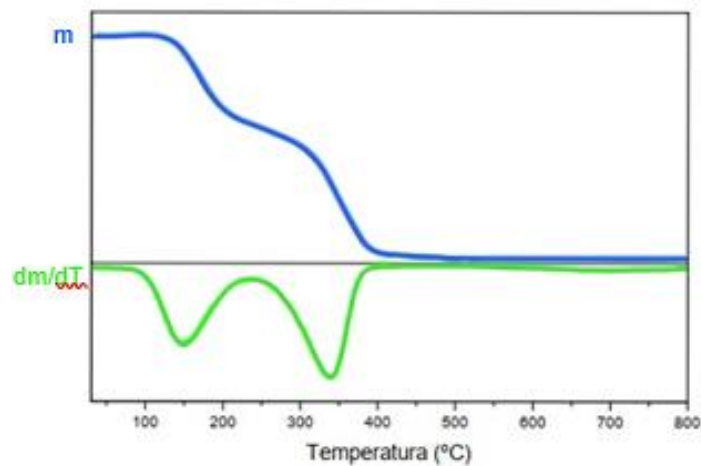
A DTG consiste na derivada primeira da curva TGA. Por meio dessa análise, a derivada da variação de massa em relação a temperatura ( $dm/dT$ ) é registrada na forma de picos, o que proporciona uma melhor visualização dos eventos de perda de massa da amostra (Ionashiro, 2004). Um exemplo das curvas TGA e DTG do ácido acetilsalicílico (aspirina) é mostrado na Figura 6.

Figura 5 – Diagrama de um equipamento TGA.



Fonte: Adaptado de Cavalheiro, 1995 *apud* Denari (2013, p.16).

Figura 6 – Curvas TGA/DTG do ácido acetilsalicílico.



Fonte: Adaptado de Ionashiro (2004).

Outras duas técnicas amplamente utilizadas são a DTA e a DSC. A DTA mede a variação de temperatura entre a amostra e um material de referência sob uma programação controlada de temperatura. Já a DSC, mede a variação do fluxo de calor entre a amostra e a referência em função da temperatura (Brown, 1998).

A principal diferença entre as técnicas é o fato da DSC se tratar de um método calorimétrico, em que são medidas variações de energia na forma de fluxo de calor, ao passo que a DTA registra variações no potencial térmico (Skoog, 2008). Como neste trabalho a técnica DTA foi utilizada, ela será abordada em mais detalhes a seguir.

No método DTA são colocados alguns miligramas da amostra (A) em uma célula de alumina, platina, alumínio ou de outro material adequado, enquanto a mesma célula vazia geralmente é usada como material de referência (R). Essas células são introduzidas num forno com controle de temperatura e posicionadas sobre termopares conectados a uma balança de alta precisão.

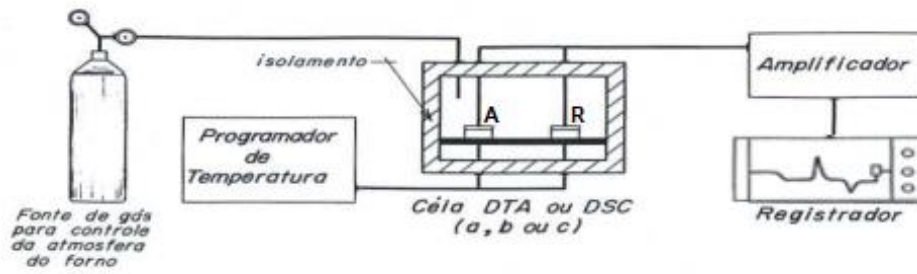
Conforme ilustrado nas Figuras 7 e 8, a tensão que sai do termopar da amostra é transmitida a um computador responsável por regular o forno, o que permite um aumento de temperatura gradual e predefinido da amostra. A diferença do sinal proveniente dos termopares da amostra e da referência são amplificados e convertidos num sinal que é registrado e reflete o potencial térmico da amostra em relação à referência (Ionashiro, 2004; Brown, 1998).

Geralmente registra-se a variação de temperatura ( $\Delta T_{RA}$ ) entre a amostra ( $T_A$ ) e o material de referência ( $T_R$ ), numa curva DTA, que apresenta picos correspondentes a eventos endotérmicos e exotérmicos. No caso de eventos endotérmicos,  $\Delta T_{RA}$  compreende valores negativos. Esses eventos são representados na forma de picos apontados para baixo, conforme ilustrado na Figura 9(a). Entretanto, para eventos exotérmicos,  $\Delta T_{RA}$  compreende valores positivos, e essa variação é registrada na curva na forma de picos apontados para cima, como demonstra a Figura 9(b) (Brown, 1998).

Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos. Já processos de cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (Ionashiro, 2004).

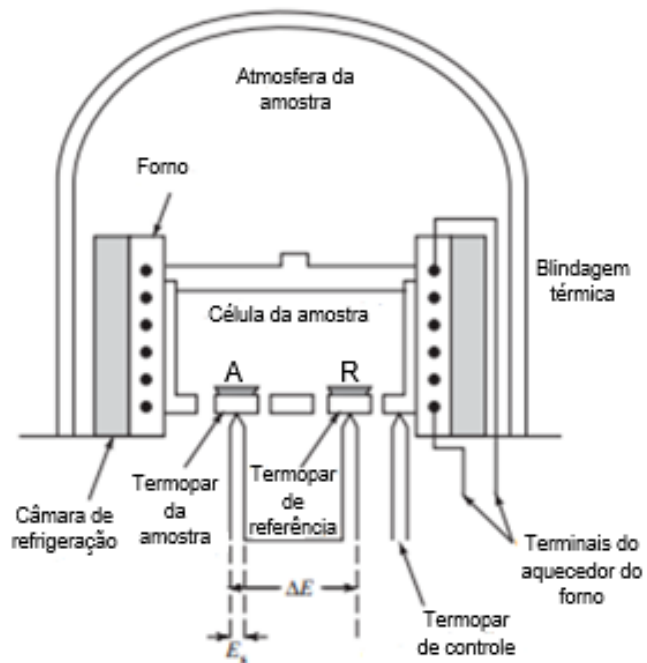
Normalmente, os equipamentos são projetados para permitir o fluxo de um gás inerte ou oxidante, o que permite alterar a atmosfera de acordo com o objetivo da análise. Além disso, alguns sistemas possuem capacidade para operar em condições de alta ou baixa pressão (Ionashiro, 2004).

Figura 7 – Diagrama de um equipamento DTA.



Fonte: Adaptado de Bernal, 2002 apud Denari (2013. p.18).

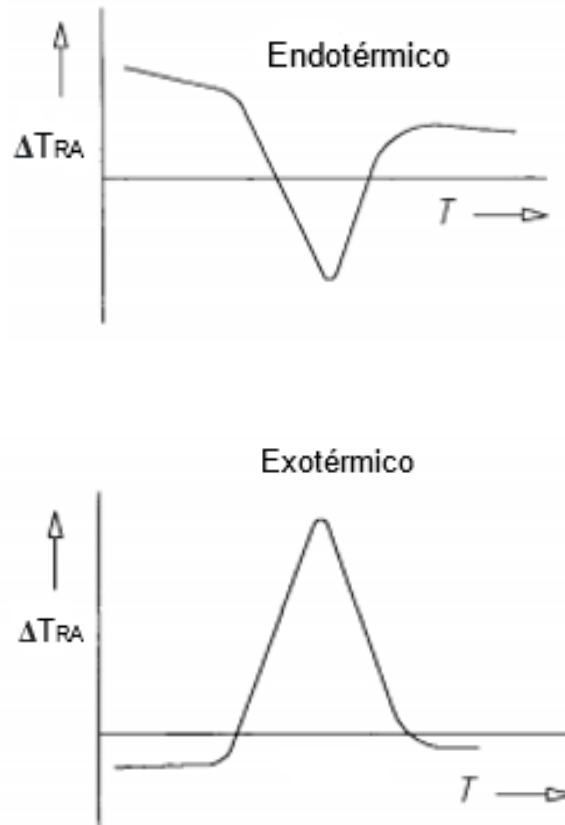
Figura 8 – Sistema de medição DTA, com células posicionadas sobre termopares que registram a variação de temperatura entre a amostra e a referência.



Fonte: Adaptado de Skoog (2008).



Figura 9 – (a) Curva DTA com pico representando um efeito endotérmico, (b) Curva DTA com pico representando um efeito exotérmico.



Fonte: Adaptado de Brown (1998).

Por meio da combinação das técnicas TGA-DTA pode-se avaliar as alterações físicas e/ou químicas sofridas pelas rochas quando submetidas ao processo de hidropirólise, sendo possível distinguir os fenômenos de perda de massa durante a evolução térmica da matéria orgânica.

Até o momento, não há relatos na literatura que utilizem essas técnicas para avaliar rochas geradoras após o processo de hidropirólise, com o intuito de comparar as curvas antes e depois da maturação artificial. Porém, espera-se que ao comparar os perfis TGA-DTA das rochas antes e após a hidropirólise, seja possível obter outras informações importantes sobre a maturação artificial, como a identificação das proporções de betume e querogênio.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GERAL**

Como objetivo geral, este trabalho se propõe a avaliar o uso da análise termogravimétrica (TGA) e da análise térmica diferencial (DTA) como ferramentas analíticas capazes de fornecer informações complementares ao estudo da maturação artificial de rochas geradoras por hidropirólise.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

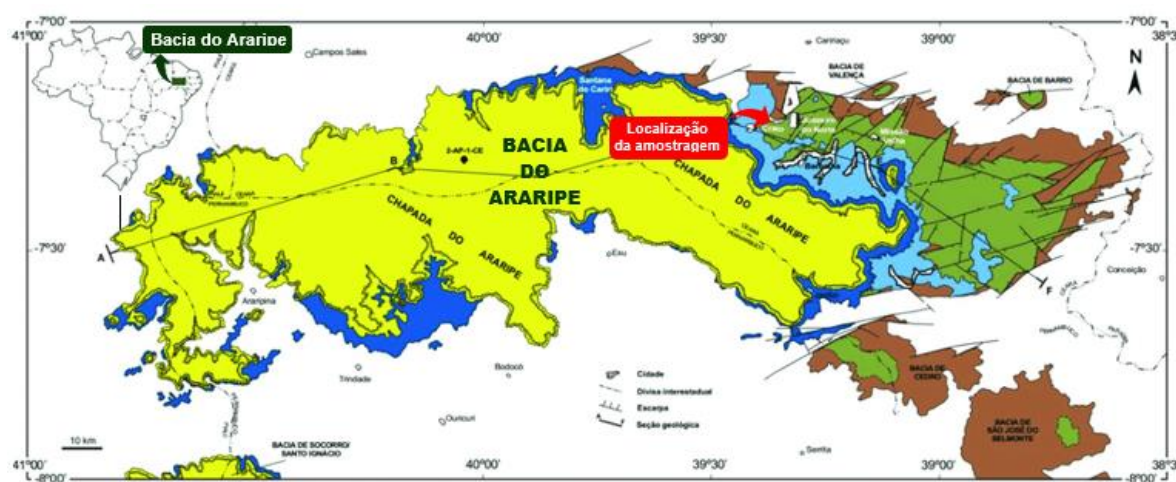
- a. Avaliar os perfis de potencial térmico (curvas DTA) e as etapas de perda de massa (curva TGA) das rochas sedimentares de afloramentos antes e após o processo de hidropirólise;
- b. Avaliar a influência da maturação artificial por hidropirólise na composição e no teor de frações de hidrocarbonetos e derivados presentes nas rochas.
- c. Realizar extrações sequenciais em duas etapas para isolar diferentes frações da matéria orgânica e comparar as curvas DTA das amostras antes e depois das extrações, a fim de distinguir os picos de acordo com a natureza química dos compostos e identificar as diferenças entre os componentes removidos e os preservados.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. AMOSTRAGEM

Para a realização deste trabalho foram utilizadas amostras de rochas geradoras coletadas em afloramentos ao longo do Rio Batateira, localizado no estado do Ceará, na região da Bacia do Araripe, conforme descrito por Spigolon (2015).

Figura 10 – Mapa geológico da Bacia do Araripe e localização da área de amostragem.

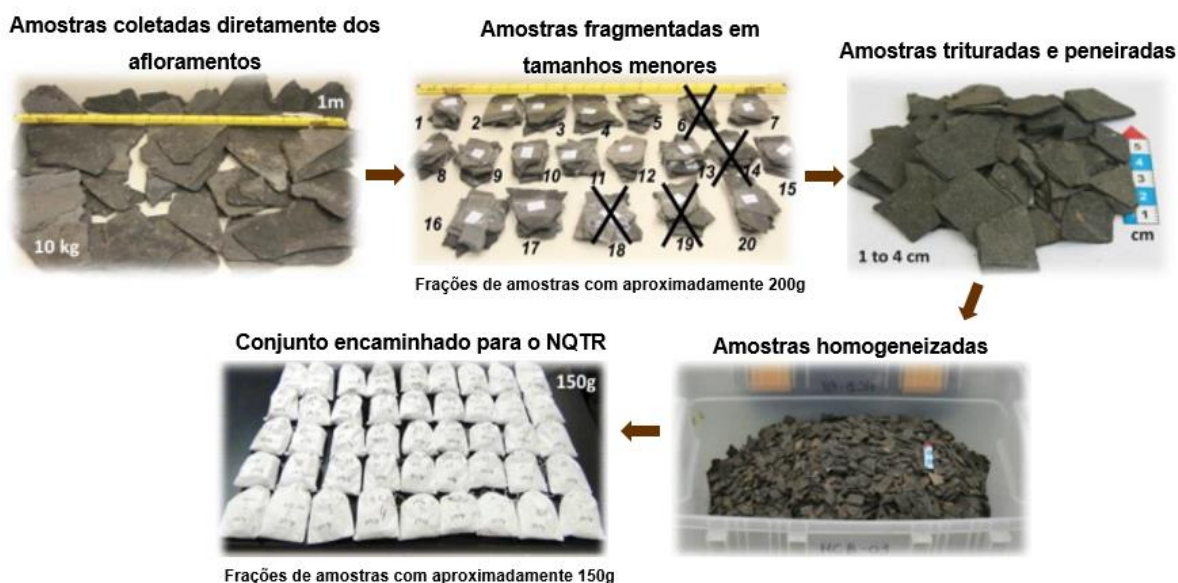


Fonte: Adaptado de Spigolon (2015).

A Bacia do Araripe abrange parte dos estados do Ceará, Pernambuco e Piauí e trata-se de uma região geográfica de grande importância, originada durante o período Cretáceo (Hasui, 2012). Esse período é caracterizado pela fragmentação de continentes, como a África e da América do Sul, que anteriormente, estavam unidos em uma única massa continental denominada Pangeia. Por esse motivo, a Bacia do Araripe assume uma posição de destaque no contexto nacional, sendo reconhecida como um dos locais mais importantes para pesquisas nos campos da paleontologia, geologia e estudos ambientais (Hasui, 2012).

Durante a amostragem, realizada pela equipe técnica do CENPES, foram coletados 10 kg de rochas diretamente de afloramentos, evitando grandes variações verticais entre os pontos de coleta, para minimizar heterogeneidades composicionais. Posteriormente, as amostras foram fragmentadas em tamanhos menores e fracionadas em porções de 200 g, trituradas e peneiradas até atingirem tamanho de cascalho (0,5 cm a 4,0 cm). Em seguida, passaram por processos de mistura, homogeneização e quarteamento, conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Procedimento de preparação das amostras para posterior experimento de hidropirólise realizado pela equipe técnica do CENPES.



Fonte: Adaptado de Spigolon (2014).

Parte do conjunto coletado foi encaminhado para o Núcleo de Desenvolvimento de Processos e Análises Químicas em Tempo Real (NQTR), onde se iniciou um projeto de pesquisa voltado para o estudo geoquímico das rochas geradoras, com o objetivo de avaliar seu potencial gerador de petróleo. Dentro desse escopo, o presente trabalho concentrou-se na avaliação das rochas por meio de técnicas de análise térmica. Entendendo ser este um trabalho inicial, do conjunto de amostras recebidas apenas uma foi eleita para o estudo, designada aqui pelo código HP26.

#### 4.2. HIDROPIRÓLISE

Devido aos riscos associados ao processo de hidropirólise, esse procedimento foi realizado por um colaborador do NQTR, com experiência em manejo de reatores a elevadas pressões e temperaturas.

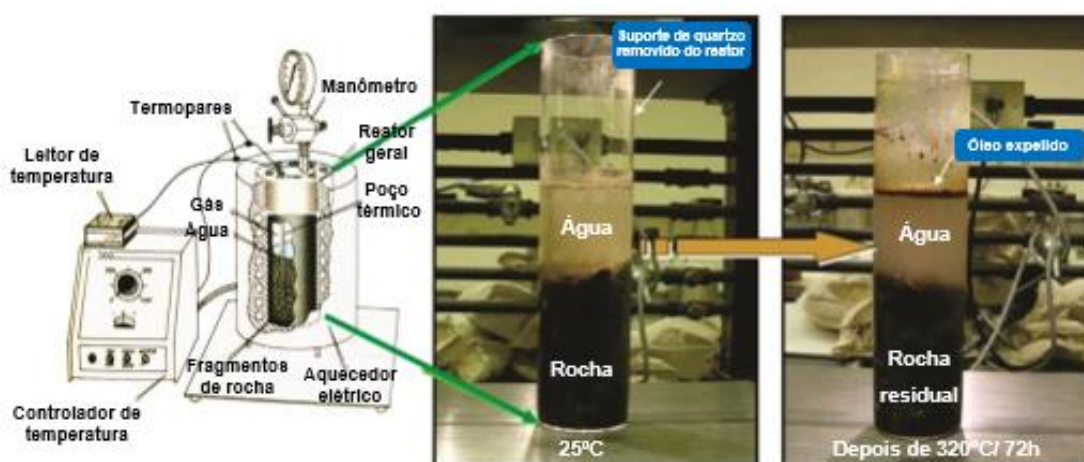
O reator e o processo de hidropirólise estão exemplificados na Figura 12, enquanto a Tabela 1 sintetiza as condições experimentais aplicadas, bem como os parâmetros obtidos ao final do processo. Mais detalhes sobre o procedimento de hidropirólise podem ser consultados em (Spigolon, 2014).

Tabela 1 – Condições experimentais empregadas para a análise da amostra HP26.

Condições experimentais	Amostra HP26
Pressão inicial (25°C)	2 Bar
Pressão final (25°C)	6 Bar
Temperatura de hidropirólise	320 °C
Pressão experimental	115 Bar

Fonte: Autor (2024).

Figura 12 – Esquema geral do procedimento de hidropirólise.



Fonte: Adaptado de Spigolon (2014).

O óleo expelido foi retirado da superfície da água utilizando uma pipeta Pasteur e, posteriormente, separado da água residual por meio de um funil de decantação. Em sequência, procedeu-se com a limpeza do reator, da pipeta e do funil com benzeno, com o intuito de remover completamente qualquer resquício de óleo remanescente. Por fim, a rocha foi recuperada e deixada para secar em temperatura ambiente dentro de uma capela de exaustão por vários dias.

#### 4.3. PREPARO DAS AMOSTRAS DE TRABALHO

Após a hidropirólise, procedeu-se com a preparação das amostras de rochas a partir da desagregação e moagem com o auxílio de um gral e pistilo de porcelana. Em seguida, as partículas foram peneiradas e homogeneizadas manualmente, dando origem à amostra HP26H (amostra HP26 submetida à hidropirólise previamente). Procedimento semelhante foi realizado com o material original, dando origem à amostra HP26V (amostra HP26 não submetida à hidropirólise - amostra virgem).

Assim, as amostras de rochas finais foram consideradas homogêneas e com tamanho de grãos suficientemente pequenos para favorecer os processos extrativos sequenciais. As amostras HP26V e HP26H, após serem moídas e peneiradas, estão ilustradas na Figura 13.

Figura 13 – Amostras HP26V e HP26H após moagem e peneiramento.



Fonte: Autor (2024).

#### 4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras HP26V e HP26H foram submetidas a diferentes técnicas analíticas com o intuito de caracterizá-las. Para a determinação da composição elementar foi empregada a técnica de fluorescência de raios-X (FRX), enquanto a determinação qualitativa das fases mineralógicas foi avaliada por difração de raios-X (DRX). Ainda, foi empregada a espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier

(FTIR) como técnica de análise qualitativa para a determinação dos grupos funcionais típicos presentes.

A análise de FRX foi realizada sob vácuo e com filme de propelente no porta-amostra (dimensão de 44 mm de diâmetro), empregando-se tubos de raios-X de 50 kV e 200 W, anodo de Pd e contador de cintilação F-PC e S-PC com gás P10. A leitura foi realizada por varredura entre os elementos flúor ( $Z = 9$ ) e urânio ( $Z = 92$ ). Já a análise de DRX foi realizada com varredura contínua na faixa de  $2\theta$  de  $15^\circ$  a  $80^\circ$ , tempo de integração de 0,5 s, passo de  $0,02^\circ$  e energia de 40 kV/20mA, utilizando radiação gerada por fonte de cobre ( $K\beta\text{Cu} = 1,39225 \text{ \AA}$ ).

Por fim, a análise de FTIR foi realizada por transmissão com a amostra preparada em pastilha de brometo de potássio (KBr). Para o preparo da pastilha, aproximadamente 1 mg da amostra em pó foi misturada e macerada com aproximadamente 99 mg de KBr e, posteriormente, prensada para formar a pastilha, que foi levada para leitura. As leituras foram realizadas na região de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com apodização Happ-Genzel, resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$  e número de varreduras igual a 16.

#### 4.5. EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

As amostras HP26V e HP26H também foram submetidas a um procedimento de extração de compostos orgânicos com micro-ondas, baseado no método EPA 3546: *microwave extraction* (2007). Este procedimento foi realizado em vasos MARSXpress plus de 100 mL, pertencentes ao sistema MARS 6 da CEM Corporation, ilustrado na Figura 14. Foram feitas duas extrações sequenciais, com solventes diferentes. Para a primeira extração, pesou-se 1,0132 g da amostra HP26V e 1,0656 g da amostra HP26H em vasos individuais de 100 mL, onde se adicionou 30 mL de n-hexano a cada vaso, que foi devidamente selado e inserido no sistema micro-ondas.

O processo de extração consistiu num aquecimento gradual em rampa linear até  $100^\circ\text{C}$ , com duração de 5,5 min. Após atingir a marca de  $100^\circ\text{C}$ , a temperatura foi mantida por 1 hora. Esse processo foi repetido até que o solvente saísse incolor (três ciclos ao total) e entre os ciclos houve substituição do solvente. Ao término da extração, o sólido remanescente foi separado da fração líquida por filtração a vácuo e uma fração dele foi separada para a realização de análises subsequentes.

O restante do sólido foi submetido a uma segunda etapa de extração, com os mesmos parâmetros de aquecimento, mas utilizando 30 mL de diclorometano como solvente. Dessa vez, foi necessária a realização de 6 ciclos de extração até que o solvente saísse límpido. Novamente, o sólido final foi separado da fração líquida por meio de filtração a vácuo e o restante foi submetido a análises posteriores.

Figura 14 – Esquema geral do micro-ondas MARS 6 da CEM Corporation utilizado nesse trabalho.



Fonte: Adaptado de MARSXpress (2012).

#### 4.6. EXTRAÇÃO SOB REFLUXO COM EXTRATOR SOXHLET

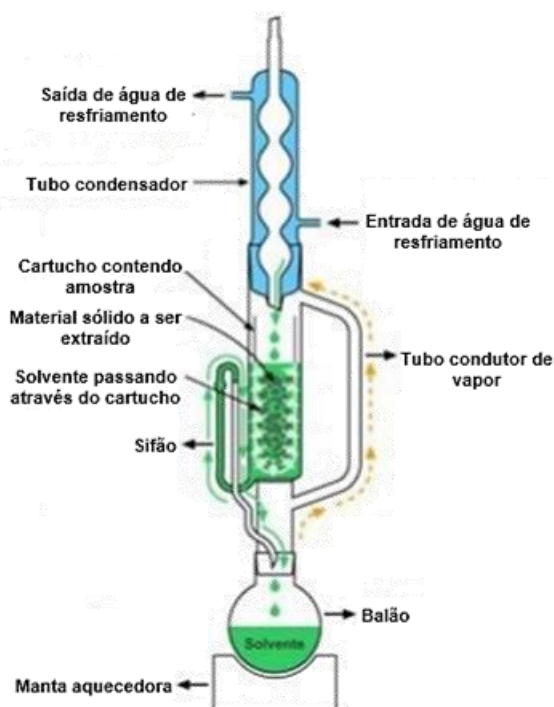
A extração dos compostos orgânicos contidos nas amostras HP26V e HP26H também foi realizada por meio de um extrator Soxhlet. Para isso, um extrator foi acoplado a um balão de fundo redondo contendo 200 mL do solvente apropriado e mantido em uma manta de aquecimento, conforme o esquema da Figura 15. Foram realizadas duas extrações sequenciais, primeiramente com o solvente n-hexano e, em seguida, com o solvente diclorometano, ilustrado na Figura 16.



A massa empregada na extração com n-hexano foi de 2,0072 g para a amostra HP26V e 2,0086 g para a amostra HP26H. Ao final do processo, as massas residuais foram submetidas a uma segunda etapa de extração com diclorometano. As extrações foram realizadas até que o solvente no interior do copo do Soxhlet se tornasse incolor, demandando um tempo total de 24 horas. As temperaturas utilizadas correspondiam aos pontos de ebulição dos solventes: aproximadamente 69°C para o n-hexano e cerca de 40°C para o diclorometano.

Ao final de cada extração, os sólidos restantes foram submetidos a um período de secagem em estufa a 60°C por 12 horas, até que a massa, medida em uma balança analítica, não apresentasse variações significativas.

Figura 15 – Esquema de um equipamento Soxhlet convencional.



Fonte: Adaptado de Costa (2017).

Figura 16 – Extração sob refluxo com extrator Soxhlet dos compostos orgânicos contidos nas amostras HP26V e HP26H.



Fonte: Autor (2024).

#### 4.7. ANÁLISE TÉRMICA

Os sólidos obtidos nas etapas anteriores (HP26V, HP26H, sólidos provenientes das extrações com micro-ondas e da extração com o Soxhlet) foram avaliados por análise termogravimétrica e análise térmica diferencial através de um DTA/TGA simultâneo Shimadzu DTG-60 (Kyoto, Japão), ilustrado na Figura 17. Para essas análises foram empregadas células de alumina: uma vazia que foi utilizada como referência e outra contendo aproximadamente 10 mg de amostra.

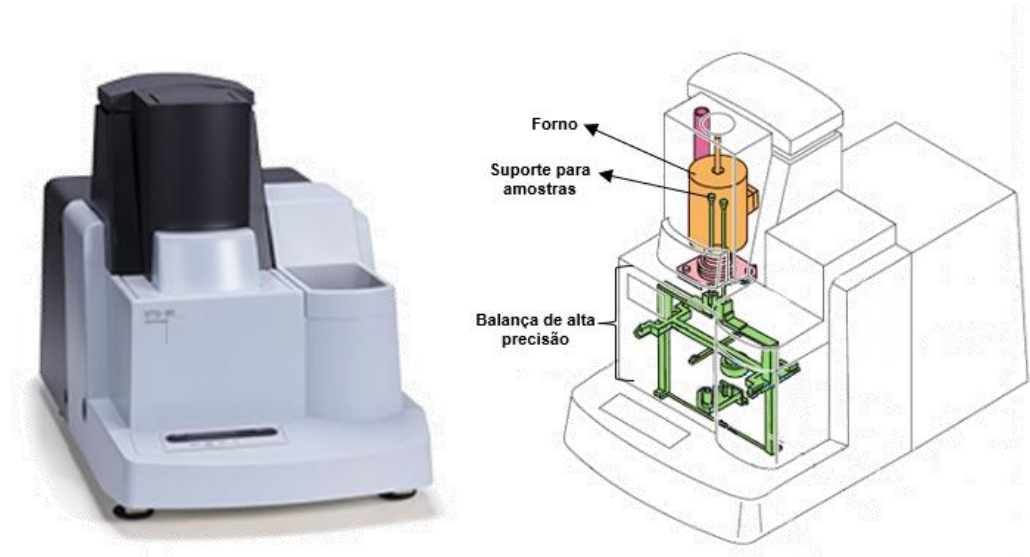
As condições de análise estão descritas na Tabela 2 e foram escolhidas de acordo com a necessidade. O fluxo do gás de arraste utilizado ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) foi escolhido conforme orientação do fabricante para garantir uma renovação adequada da atmosfera dentro do forno.

Tabela 2 – Condições experimentais empregadas para as análises TGA e DTA.

Faixa de temperatura	Taxa de aquecimento	Atmosfera e gás de arraste	Fluxo do gás de arraste
30°C – 1000°C	10°C min <sup>-1</sup>	Inerte (argônio)	100 mL min <sup>-1</sup>
150°C – 550°C	15°C min <sup>-1</sup>	Oxidante (ar sintético)	
	20°C min <sup>-1</sup>		

Fonte: Autor (2024).

Figura 17 – Equipamento DTA/TGA simultâneo Shimadzu DTG-60.



Fonte: Adaptado de Thermal (2023).

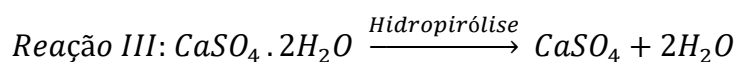
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Com o objetivo de identificar os constituintes mineralógicos das amostras de rocha geradora virgem (HP26V) e após processo de hidropirólise (HP26H), foram feitas as seguintes análises: difração de raio X (DRX), fluorescência de raio X (FRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Com essas análises pretende-se identificar eventuais mudanças que possam ter ocorrido durante o processo de maturação artificial por hidropirólise.

Nas análises por DRX, os raios X interagem com a matéria e são desviados em vários pontos devido à estrutura cristalina do material. Essa interação resulta na difração dos raios X em ângulos característicos, produzindo um padrão de difração que pode ser capturado em um detector e registrado na forma de um difratograma, que funciona como uma impressão digital, permitindo a identificação dos minerais presentes na amostra (Barros, 2018).

A Figura 18 indica os difratogramas das amostras HP26V e HP26H. Ambos revelam a presença dos minerais calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) na composição dessas amostras. No entanto, no difratograma da amostra HP26V (Figura 18a) foi identificada a presença do mineral gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), enquanto no difratograma da amostra HP26H (Figura 18b) foram observados picos correspondentes à anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ). Isso sugere que o processo de hidropirólise promoveu a desidratação da gipsita (Reação III).

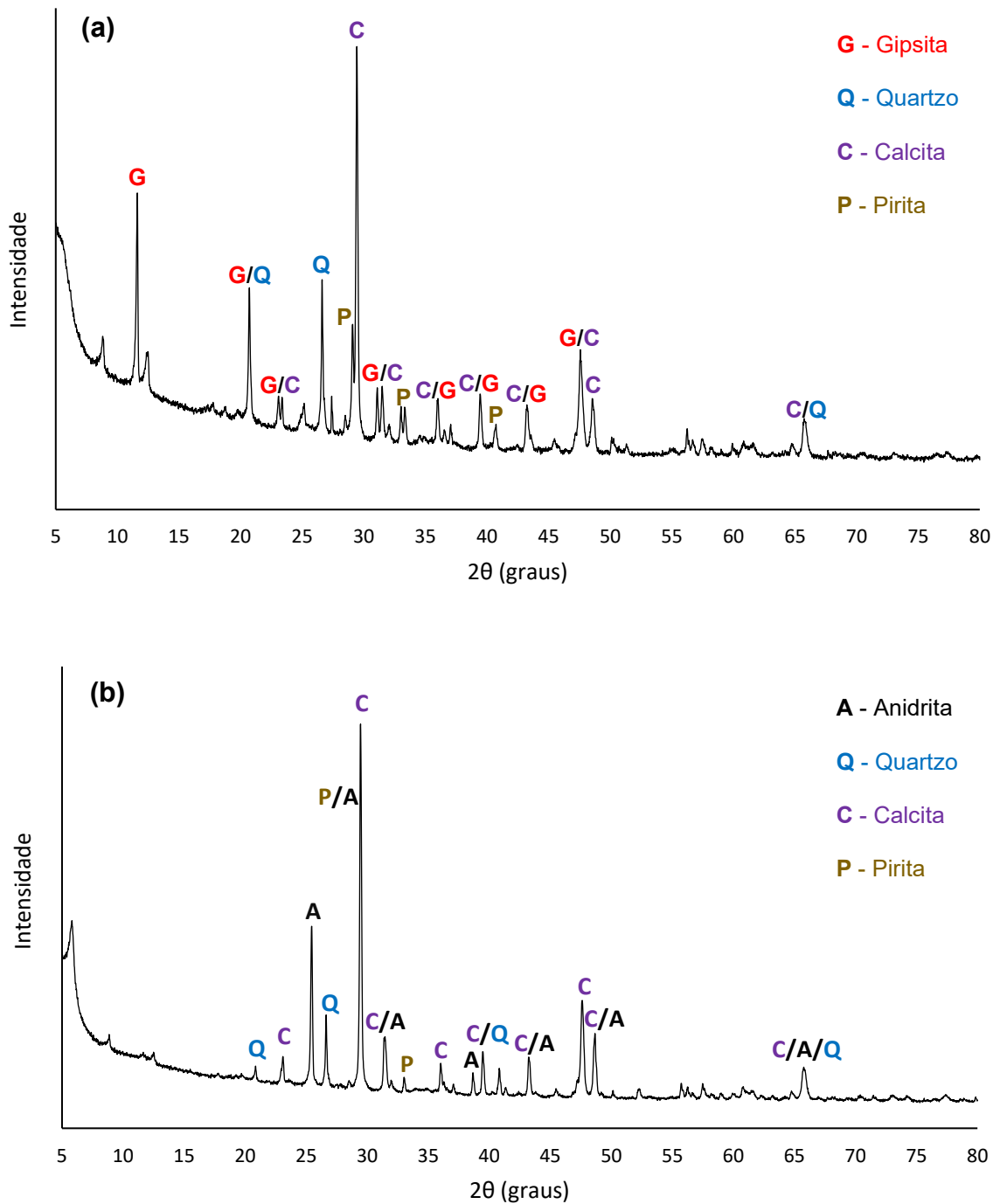


A desidratação da gipsita pode ser explicada pelas condições extremas de temperatura e pressão durante a hidropirólise. A alta temperatura, juntamente com a pressão elevada, pode fornecer energia suficiente para romper as ligações que mantêm as moléculas de água na estrutura cristalina da gipsita. Embora a presença de água no meio possa ajudar a preservar a gipsita, as condições severas do processo de hidropirólise podem desfazer essa estabilidade e levar à formação de anidrita. Entretanto, mais estudos devem ser realizados para confirmar essa teoria.

A presença de quantidades significativas de materiais amorfos modifica a linha de base dos difratogramas, tornando-a não linear, especialmente com deformação entre  $15^\circ < 2\theta < 25^\circ$ . Como essa característica não está evidente na Figura 18, as

amostras analisadas não possuem quantidades significativas de material amorfo, o que corrobora com a composição mineralógica identificada.

Figura 18 – (a) Difratoograma de raios-X da amostra HP26V mostrando a presença dos minerais calcita, gipsita, pirita e quartzo; b) Difratoograma de raios-X da amostra HP26H mostrando a presença dos minerais calcita, anidrita, pirita e quartzo.



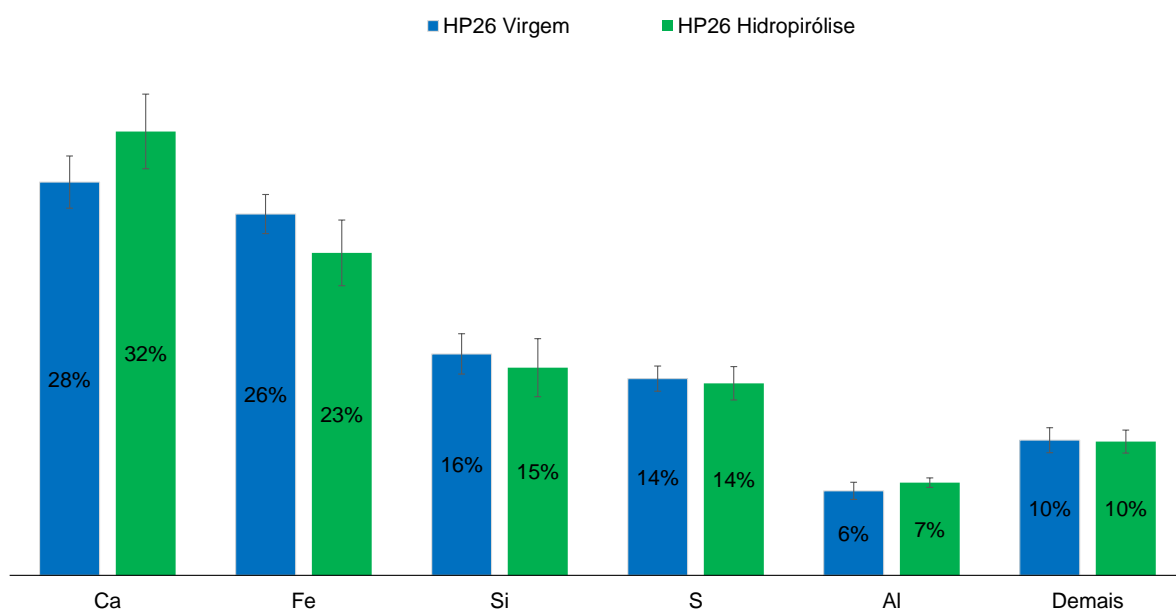
Fonte: Autor (2024).

As amostras HP26V e HP26H também foram analisadas por FRX com o objetivo de identificar os elementos químicos presentes. Através dessa técnica, os átomos que constituem as amostras são expostos à irradiação por uma fonte de raios-X. Essa radiação é absorvida, excitando os elétrons e, em casos em que a energia absorvida supera a energia de ligação dos elétrons, estes podem ser ejetados das camadas eletrônicas mais internas.

Isso resulta na formação de uma vacância e o átomo assume uma configuração instável. Para alcançar a estabilidade, os elétrons das camadas eletrônicas externas mais próximas são transferidos para preencher essa lacuna interna. Essa transição provoca a emissão de fótons de fluorescência de raios-X, correspondentes à diferença de energia entre as camadas envolvidas na transição. A radiação emitida é única para cada elemento presente na amostra, fornecendo informações cruciais para a identificação das espécies elementares presentes (Santos, 2013).

A composição elementar predominante das amostras HP26V e HP26H, expressa em percentuais de massa dos elementos, está ilustrada na Figura 19 (considerando a varredura entre os elementos flúor,  $Z = 9$ , e urânio,  $Z = 92$ ).

Figura 19 – Análise elementar por FRX (% massa) das amostras HP26V e HP26H, considerando a varredura entre os elementos flúor,  $Z = 9$ , e urânio,  $Z = 92$ . Barras de desvio padrão obtidas a partir de triplicatas.



Fonte: Autor (2024).

A análise revelou a presença predominante de cinco elementos: cálcio (Ca), ferro (Fe), silício (Si), enxofre (S) e alumínio (Al). Esses resultados estão em concordância com a composição mineral determinada pela técnica de Difração de Raios-X (DRX).

A análise química por FRX indicou que o elemento majoritário foi o cálcio (Ca), sugerindo que os minerais mais abundantes possivelmente são calcita, gipsita e anidrita, conforme observado nos resultados do DRX, em que os picos associados a esses minerais apresentaram maior intensidade. Em seguida, aparecem os elementos ferro (Fe), silício (Si) e enxofre (S), associados aos minerais pirita e quartzo.

Apesar de terem sido identificados outros elementos por FRX, a quantidade não é superior a 17% dentro do conjunto identificado. Desta forma, os minerais associados a esses elementos aparecem em pequena quantidade, de tal maneira que não houve sensibilidade suficiente para identificar suas formas mineralógicas por DRX.

Ao comparar as proporções elementares, tomando-se como referência os desvios-padrões, observa-se que as amostras HP26V e HP26H não possuem diferença em termos de composição elementar por FRX. Desta forma, pode-se inferir que durante o processo de hidropirólise não houve lixiviação mineral e apenas as frações orgânicas foram, efetivamente, extraídas.

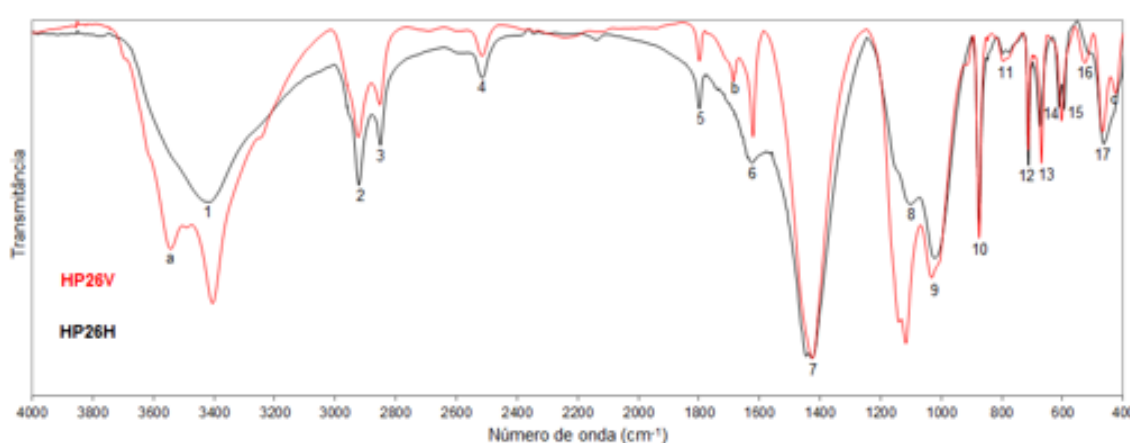
Por fim, as amostras também foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier. A radiação no infravermelho médio ( $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ) não é suficientemente energética para produzir transições eletrônicas, mas é capaz de promover variações na energia vibracional das moléculas. Para que seja possível a interação da matéria com a radiação infravermelha deve haver variação no momento de dipolo da molécula durante o seu movimento de vibração (Pavia, 2010).

Satisfeito esse critério, quando uma molécula é exposta à radiação infravermelha, se a frequência da radiação absorvida corresponder à frequência natural de vibração de uma ligação química presente, ocorre o aumento na amplitude dos movimentos vibracionais dessa ligação. Assim, o espectro infravermelho origina-se de numerosas variações de energia produzidas por transições de um estado vibracional para outro (Pavia, 2010).

Cada tipo de ligação possui uma frequência de vibração, gerando padrões de absorção que compõem o espectro IR. Esses padrões funcionam como uma espécie de impressão digital da molécula, permitindo a identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras (Nandiyanto, 2019).

Os espectros no infravermelho das amostras HP26V e HP26H estão representados na Figura 20. É possível identificar a presença de bandas de absorção associadas aos grupos funcionais presentes nos minerais calcita, gipsita, anidrita, pirita e quartzo, previamente identificados por DRX.

Figura 20 – Espectro FTIR das amostras HP26V e HP26H.



Banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
1	3418	11	803
2	2922	12	713
3	2851	13	674
4	2515	14	603
5	1799	15	594
6	1624	16	526
7	1424	17	462
8	1110	a	3543
9	1026	b	1686
10	875	c	425

Fonte: Autor (2024).

Em relação à calcita, observa-se uma banda intensa em 1424 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao estiramento do grupo carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), bem como dois picos menos intensos em 875 cm<sup>-1</sup> e 713 cm<sup>-1</sup>, característicos de deformações angulares do grupo C-O (Silva, 2010).

Para gipsita foram observadas duas bandas largas em 3418 cm<sup>-1</sup> e 3543 cm<sup>-1</sup>, regiões compatíveis com vibrações axiais envolvendo o átomo de hidrogênio, como grupos hidroxila (-OH). Também foi observado outro pico correspondente ao estiramento do grupo -OH em 1624 cm<sup>-1</sup>. Além disso, a presença de bandas na faixa



de 1200 - 1000  $\text{cm}^{-1}$  pode indicar a presença do grupo sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), característico da gipsita e anidrita (Barbosa, 2014).

No caso da pirita, é esperado que ocorram bandas específicas na região de 462 - 425  $\text{cm}^{-1}$ , associadas aos estiramentos do sulfeto de ferro ( $\text{FeS}_2$ ) (Oliveira, 2016). No entanto, no espectro obtido, essas bandas não estão claramente evidentes, o que pode ser atribuído à baixa intensidade das bandas ou a possíveis sobreposições.

Quanto ao quartzo, são previstas bandas intensas associadas ao estiramento Si-O-Si, geralmente situadas na faixa de 1110 - 830  $\text{cm}^{-1}$  (Saravanan, 2020). No entanto, assim como ocorre com as bandas características da pirita, estas não são facilmente discerníveis no espectro.

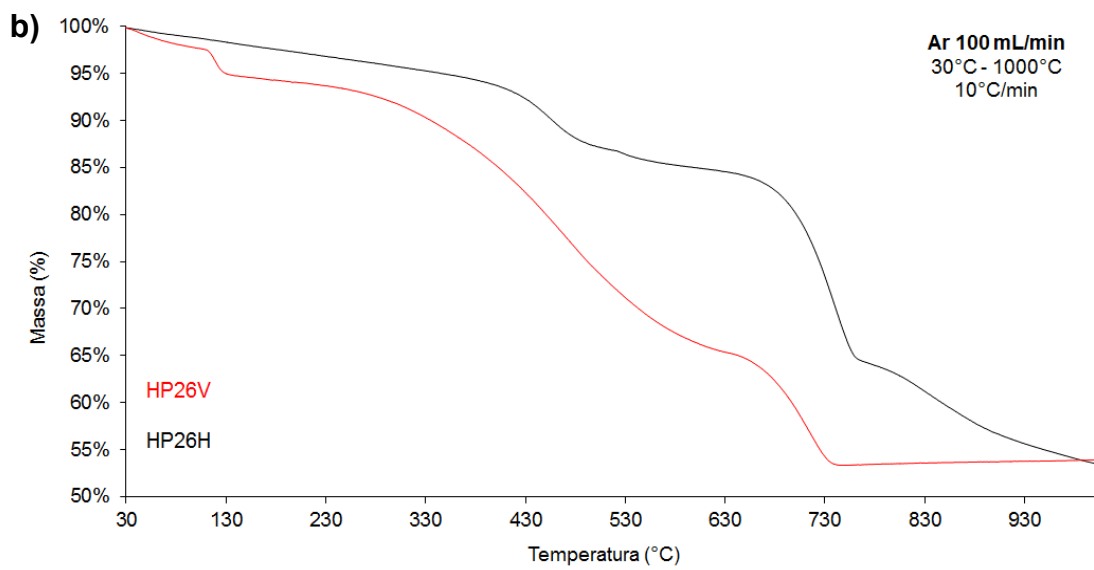
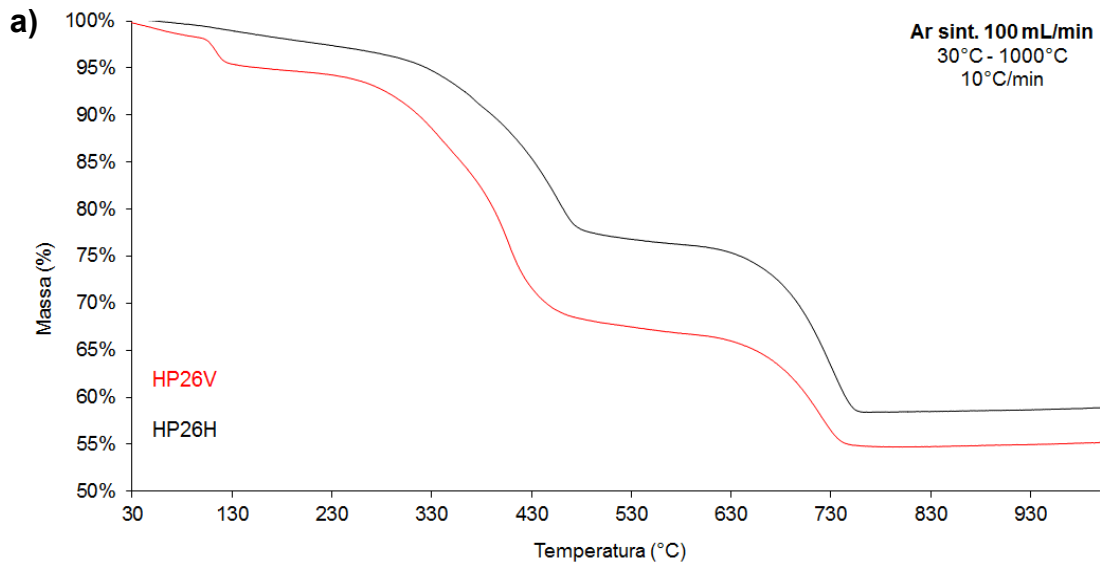
Desta forma, os espectros IR também corroboram com a identificação mineralógica avaliada por DRX. Além disso, a região entre 2800 - 2970  $\text{cm}^{-1}$  é característica de estiramento axial da ligação C-H em carbono  $\text{sp}^3$ . Como ambos os espectros apresentam sinais nessa região, fica evidente a presença de material orgânico na amostra original (HP26V) e na amostra submetida à hidropirólise (HP26H).

No entanto, como a técnica foi empregada qualitativamente, não é possível realizar comparações quanto ao teor de matéria orgânica presente nas amostras antes e após hidropirólise. Espera-se, no entanto, que a quantidade de matéria orgânica na amostra HP26H seja menor. Essa avaliação foi realizada indiretamente por extração e análise termogravimétrica, como será discutido a seguir.

## 5.2. AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ANÁLISE TÉRMICA

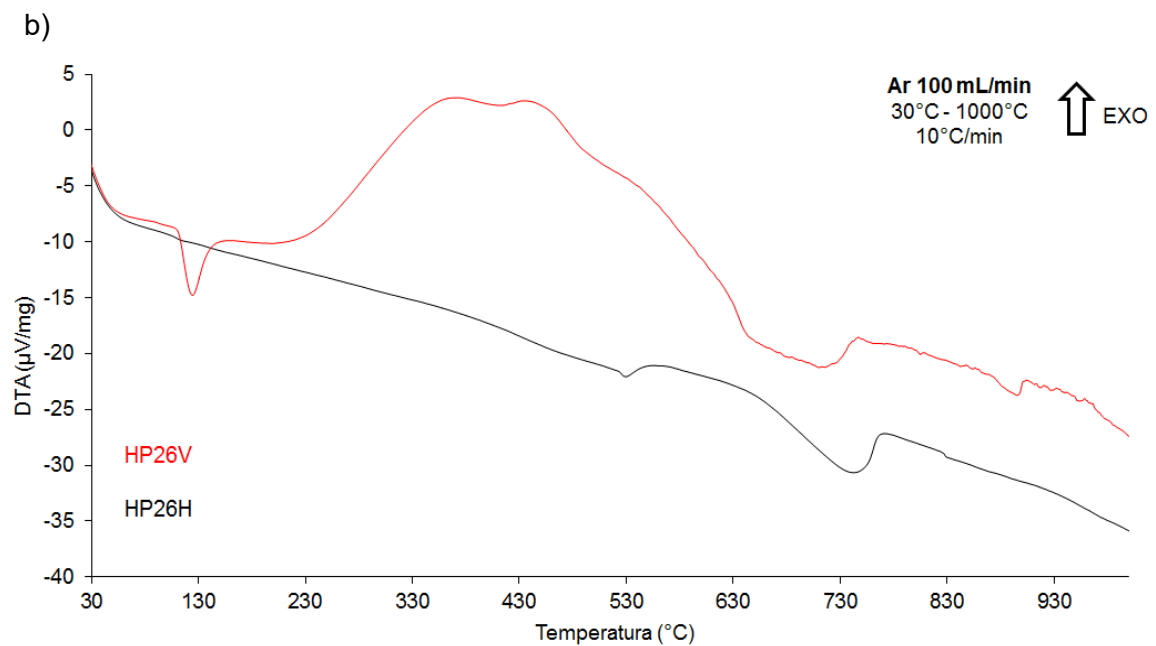
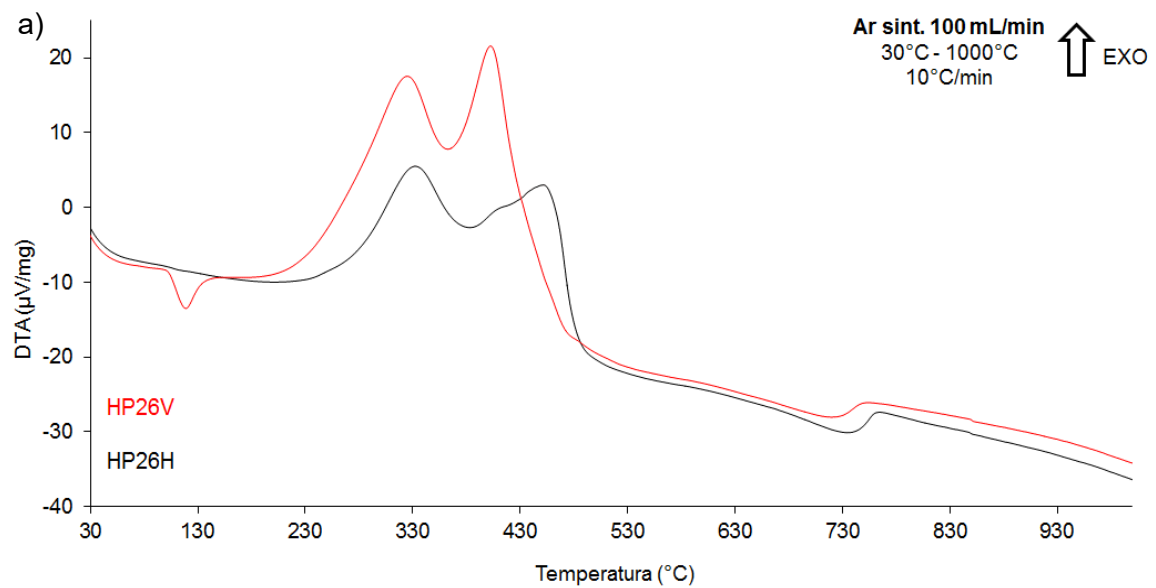
As Figuras 21 e 22 reúnem, respectivamente, as curvas TGA e DTA das amostras HP26V e HP26H quando submetidas a aquecimento controlado em atmosfera inerte de argônio e atmosfera oxidante de ar sintético. O objetivo dessas análises é avaliar as diferenças de comportamento nas duas atmosferas e, assim, determinar a mais adequada para o estudo. Como observação inicial, todos os dados da análise térmica diferencial (DTA) são expressos normalizados pela massa inicial da amostra, para que os dados sejam comparáveis entre amostras diferentes.

Figura 21 – Curvas TGA das amostras HP26V e HP26H em (a) atmosfera oxidante de ar sintético e (b) atmosfera inerte de argônio.



Fonte: Autor (2024).

Figura 22 – Curvas DTA das amostras HP26V e HP26H em (a) atmosfera oxidante de ar sintético e (b) atmosfera inerte de argônio.



Fonte: Autor (2024).

Após avaliação dos resultados, observou-se que ambas as amostras possuíram uma perda de massa final semelhante (em torno de 45%), entretanto os eventos de perda de massa associados à atmosfera oxidante são melhor definidos, o que facilita a detecção e compreensão dos eventos térmicos. Como esse trabalho tem o objetivo de avaliar as transformações associadas à matéria orgânica, antes e

depois da hidropirólise, optou-se por conduzir as demais análises em atmosfera oxidante, apenas.

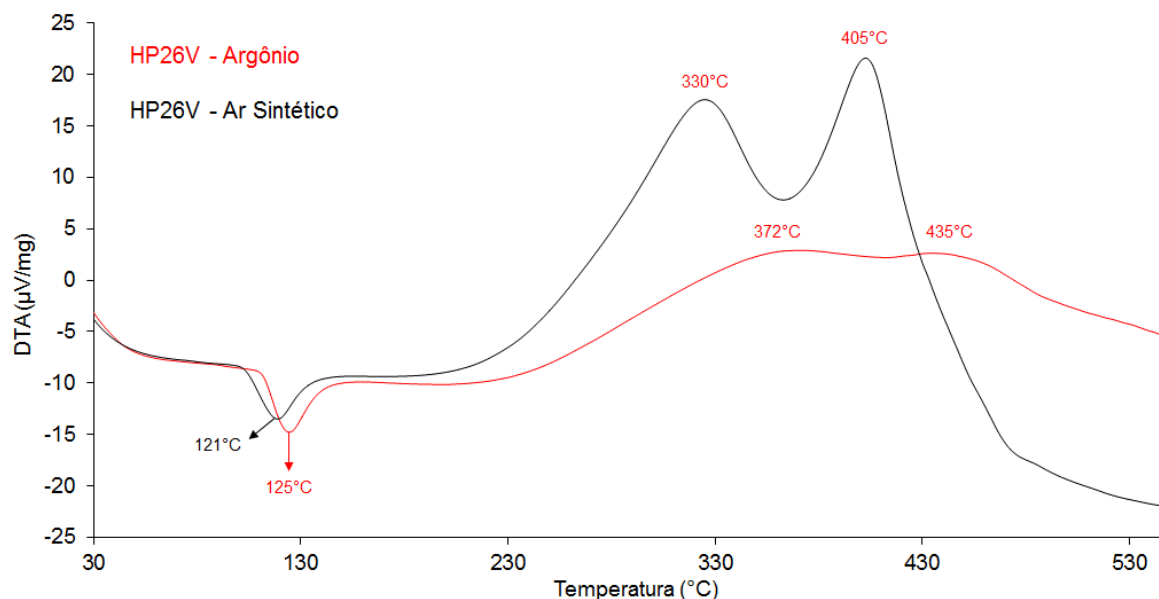
A observação de sinais mais pronunciados nas curvas DTA associados à atmosfera oxidante está relacionada ao fato de que essa atmosfera favorece os processos de combustão, ao contrário do que ocorre nos processos em atmosfera inerte, que favorecem a pirólise (Higuchi, 2015).

Durante a combustão, a matéria orgânica presente nas amostras atua como combustível e é oxidada pelo oxigênio, que desempenha o papel de comburente. Esse processo é altamente exotérmico, gerando uma quantidade substancial de calor. Por outro lado, em atmosfera inerte, a degradação térmica do material ocorre na ausência de oxigênio, sendo este processo menos exotérmico em comparação à combustão, uma vez que não há reação com o oxigênio (Higuchi, 2015).

A técnica DTA quantifica a diferença de temperatura entre a amostra e uma referência durante o aquecimento, e os sinais observados na curva refletem as mudanças térmicas na amostra. Devido à ocorrência de processos mais exotérmicos em atmosfera oxidante, a variação de entalpia é consideravelmente maior em comparação com a atmosfera inerte, resultando em sinais mais proeminentes na curva (Leiva, 2006).

Na figura 23 é possível observar essas diferenças entre as curvas DTA obtidas para a amostra HP26V nas duas atmosferas.

Figura 23 – Comparação entre as curvas DTA obtidas para a amostra HP26V em atmosfera oxidante de ar sintético e atmosfera inerte de argônio.



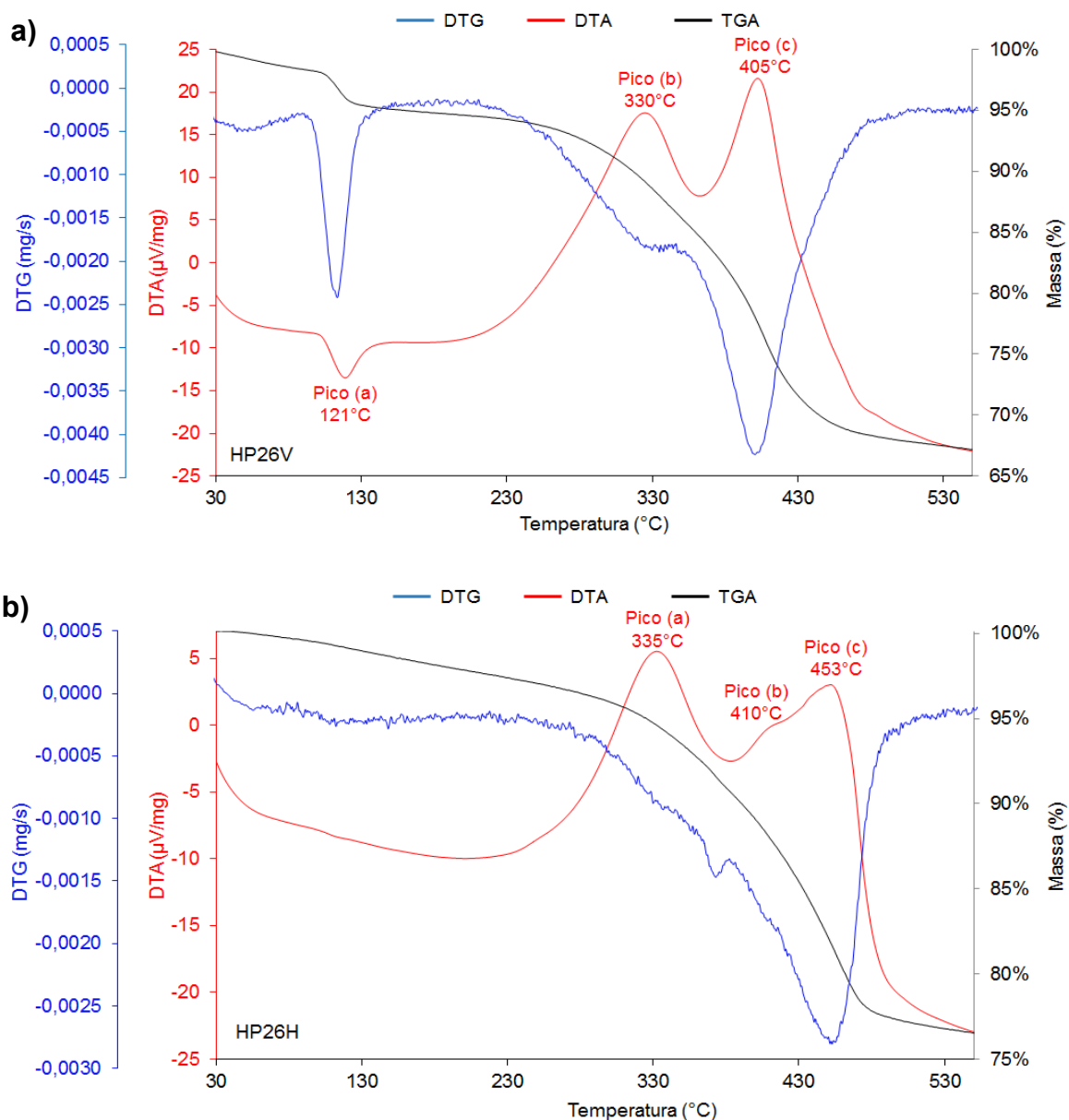
Fonte: Autor (2024).

Observa-se que os picos na faixa de 120°C praticamente não sofreram alterações, embora em atmosfera inerte ele seja observado em uma temperatura um pouco mais elevada. Já os picos observados entre 330°C e 430°C se mostram muito intensos na atmosfera de ar sintético e discretos na atmosfera de argônio.

Além disso, os picos em atmosfera inerte também ocorrem em temperaturas mais elevadas do que em atmosfera oxidante, isso ocorre porque a pirólise é um processo que demanda mais energia para acontecer em comparação com a combustão. Dessa forma, os eventos observados na curva DTA em atmosfera inerte ocorrem em temperaturas mais elevadas devido à maior quantidade de energia necessária para iniciar os processos de pirólise (Higuchi, 2015; Ferreira, 2012).

Como o intuito do trabalho é avaliar processos de maturação artificial, a Figura 24 reúne o perfil de perda de massa das amostras e as respectivas curvas DTG e DTA em atmosfera oxidante até a temperatura de 550°C.

Figura 24 – Curvas TGA, juntamente com as curvas DTA e DTG. Em a) apresentam-se as curvas correspondentes à amostra HP26V, sob atmosfera de ar sintético (100 mL/min), no intervalo de 30°C a 550°C, mantendo uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Em b) apresentam-se as curvas correspondentes à amostra HP26H, sob atmosfera de ar sintético (100 mL/min), no intervalo de 30°C a 550°C, mantendo uma taxa de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Autor (2024).

Acima desta temperatura (550°C) toda matéria orgânica é convertida a CO<sub>2</sub> e não há mais interesse de análise. Na faixa de temperatura 730 – 1000°C observa-se uma última perda de massa, indicada pela curva DTA (Figura 22) com um pico apontado para baixo, correspondente a uma reação endotérmica. Essa etapa foi atribuída à decomposição térmica dos carbonatos, produzindo dióxido de carbono (Martins, 2010).

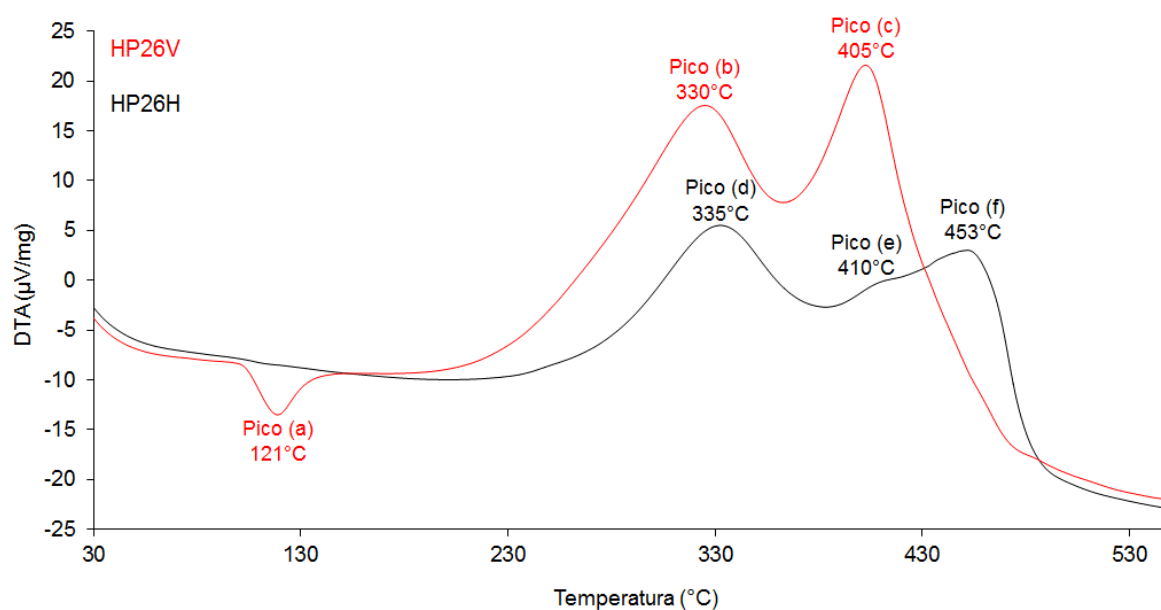
Na Figura 24(a) é possível observar uma etapa inicial de perda de massa entre 30°C e 130°C para amostra HP26V, que está correlacionada a um pico endotérmico na curva DTA em 121°C. Segundo Martins (2010), nesta região ocorre perda de água durante o aquecimento da amostra. No entanto, este evento não foi detectado nas curvas correspondentes à amostra HP26H.

Considerando a presença de gipsita (sulfato de cálcio hidratado) na composição da amostra HP26V e a ausência desse mineral na amostra após a hidropirólise, devido à conversão deste mineral à anidrita (sulfato de cálcio anidro), é razoável atribuir esse evento endotérmico em 121°C à desidratação da gipsita presente na amostra. A hidropirólise possivelmente remove a água do retículo cristalino da gipsita. Isso sugere que a água perdida não é superficialmente adsorvida à rocha, pois ambas as amostras passaram pelo mesmo processo de secagem, e apenas a amostra HP26V apresentou um pico endotérmico na curva DTA em 121°C. A identificação de gipsita pelo DRX apenas na amostra HP26V também reforça essa interpretação.

Entre 230°C e 500°C uma importante perda de massa pode ser observada para as amostras HP26V e HP26H. Essa perda de massa está correlacionada a picos apontados para cima nas curvas DTA, que indicam a ocorrência de fenômenos exotérmicos associados à oxidação da matéria orgânica (Martins, 2010). De imediato, são identificados dois picos na curva DTA da amostra HP26V, um em 330°C e outro em 405°C, enquanto para a amostra HP26H são observados três, o primeiro em 335°C, o segundo em 410°C e o terceiro em 453°C.

Importante ressaltar que os picos associados à amostra virgem são mais intensos quando comparados aos picos observados na amostra após a hidropirólise. Esse resultado era esperado, pois a rocha virgem não passou pelo processo de maturação artificial e matéria orgânica ainda não foi convertida em óleo e gás (recuperados no vaso de hidropirólise). A comparação entre as curvas DTA das amostras virgem e após hidropirólise pode ser observada na Figura 25.

Figura 25 – Comparação entre as curvas DTA das amostras HP26V e HP26H, sob atmosfera de ar sintético (100 mL/min), no intervalo de 30°C a 550°C, mantendo uma taxa de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Autor (2024).

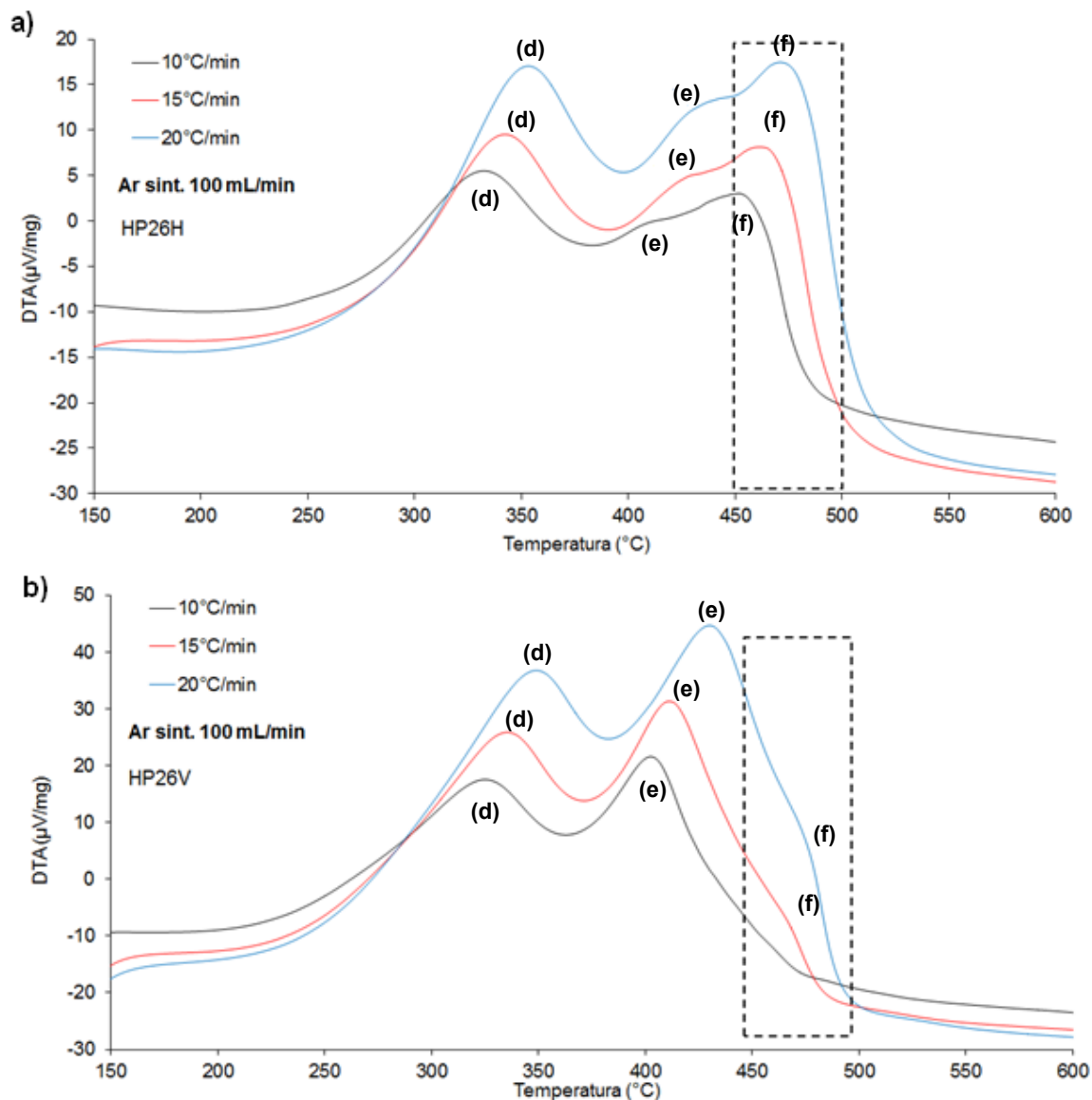
Em menores taxas de aquecimento, a manutenção prolongada de temperaturas mais baixas favorece a ocorrência simultânea de reações que se desenvolvem em condições térmicas semelhantes. Esse fenômeno é resultado do aquecimento gradual e progressivo das partículas que compõe a amostra, proporcionando uma transferência de calor mais eficaz para suas porções internas. O processo mais lento de aquecimento, garante o tempo necessário para que o calor penetre nas partículas de forma uniforme e promova reações mais lentas.

Isso resulta na ocorrência simultânea dessas reações, o que, por sua vez, dificulta a diferenciação dos eventos térmicos (Janković, 2013). Ao contrário, o aumento da taxa de aquecimento tende a favorecer reações com menor energia de ativação, seguidas pelas de maior energia, resultando em uma distinção mais evidente dos eventos térmicos (Janković, 2013; Williams, 2000).

Sendo assim, a fim de melhorar a distinção dos picos observados nas curvas DTA (especialmente os picos (e) e (f) da amostra HP26H), foram conduzidos testes em diferentes taxas de aquecimento. Como inicialmente as análises foram realizadas a uma taxa de 10°C/min, seguiu-se com um aumento para 15°C/min e, posteriormente, para 20°C/min. Taxas maiores não apresentaram bons resultados porque o equipamento não foi capaz de mantê-las constantes durante todo o experimento. Os resultados, comparativamente, estão indicados na Figura 26.



Figura 26 – Curvas DTA empregando taxas de aquecimento de 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min em atmosfera oxidante de ar sintético para as amostras (a) HP26H e (b) HP26H.



Fonte: Autor (2024).

À medida que a taxa de aquecimento aumenta, observa-se um deslocamento dos picos para temperaturas mais elevadas. Esse fenômeno pode ser atribuído às variações na transferência de calor na amostra quando submetida a taxas de aquecimento mais altas. Como resultado, ocorrem alterações na temperatura de decomposição, levando a uma decomposição tardia. Assim, reações com menor energia de ativação são inicialmente favorecidas, seguidas pelas de maior energia.

Além disso, em taxas mais elevadas de aquecimento, a superfície externa das partículas que constituem a amostra aquece mais rapidamente do que a parte interna, e essa discrepância se intensifica à medida que a taxa de aquecimento aumenta. Esse

gradiente de temperatura não apenas modifica os parâmetros do processo de decomposição, mas também provoca reações no interior das partículas a temperaturas mais baixas, originando óleo e gás.

Esses produtos, por sua vez, migram para a região de temperatura mais alta, desencadeando reações secundárias, o que pode explicar o aumento na intensidade dos picos observados conforme a taxa de aquecimento aumenta (Janković, 2013; Williams, 2000).

Como indicado na Figura 26(a), o aumento da taxa de aquecimento torna mais evidente o pico (e) na amostra HP26H, mas não foi possível eliminar a sua sobreposição ao pico subsequente. No entanto, a 20°C/min fica evidente outro evento térmico entre 450°C e 500°C na amostra HP26V, que não era nítido na taxa de 10°C/min, possivelmente devido à baixa intensidade e à sobreposição.

Ao correlacionar essa região com a da amostra HP26H, observa-se a existência de um pico nesta mesma faixa de temperatura, o que pode indicar que esse evento ocorre tanto na amostra virgem quanto na amostra tratada por hidropirólise, mas com intensidades distintas. Desta forma, é apropriado adotar alguma estratégia analítica que possibilite a identificação de picos sobrepostos e que não são evidentes visualmente nas curvas, como análise por derivada segunda, para então correlacionar os diferentes eventos térmicos entre as amostras, discussão feita no tópico 5.4.

Em relação às taxas empregadas, o aquecimento a 20°C/min demonstrou ser o mais apropriado, pelo discutido anteriormente, e por refletir num menor tempo de análise (duas vezes menor em relação à taxa de 10°C/min empregada inicialmente). Sendo assim, todas as demais análises foram realizadas num aquecimento a 20°C/min, numa faixa de 30°C – 550°C, região onde se concentram os eventos de interesse envolvendo a matéria orgânica.

### 5.3. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS EXTRATIVOS

Com o objetivo de facilitar a interpretação dos picos presentes nas curvas DTA das amostras HP26V e HP26H, e aprofundar o entendimento sobre os compostos orgânicos presentes, foram realizadas extrações sequenciais em duas etapas. Na primeira, n-hexano foi empregado como solvente e, ao final, uma parte do sólido foi reservada para avaliação por DTA, enquanto o restante foi submetido à extração com diclorometano. Ao final desta última etapa, o material remanescente também foi avaliado por DTA.

As extrações visavam isolar o querogênio presente nas rochas, removendo o betume, fração solúvel em solventes orgânicos. O betume se divide em dois grupos:

- i. Asfaltenos: compostos em sua maioria de aromáticos de alto peso molecular, insolúveis em solventes alifáticos como o n-hexano, porém solúveis em solventes de polaridade intermediária, como o diclorometano;
- ii. Maltenos: compostos de baixo peso molecular, os quais são subdivididos em saturados, aromáticos e resinas, e são solúveis em solventes alifáticos (Barros, 2012).

Assim, seria possível realizar uma extração seletiva dos constituintes do betume (asfaltenos e maltenos), com a preservação da matéria orgânica insolúvel (querogênio). A expectativa era que ao comparar as curvas DTA das amostras pré e pós-extração seria possível distinguir os picos de acordo com a natureza química da matéria orgânica, seja pela redução ou pela ausência dos picos correspondentes ao betume nas curvas DTA obtidas com os sólidos submetidos às extrações.

Para esse estudo, dois métodos foram previamente selecionados: extração assistida por micro-ondas e extração sob refluxo com extrator Soxhlet. No método com o extrator Soxhlet, o solvente é aquecido em um sistema de refluxo contínuo, o que proporciona um contato prolongado entre o solvente puro e a amostra, permitindo uma extração ampla de compostos. No entanto, a temperatura de extração fica limitada ao ponto de ebulição do solvente à pressão atmosférica, tornando o processo de extração demorado (Kettle, 2013; Tsukui, 2014).

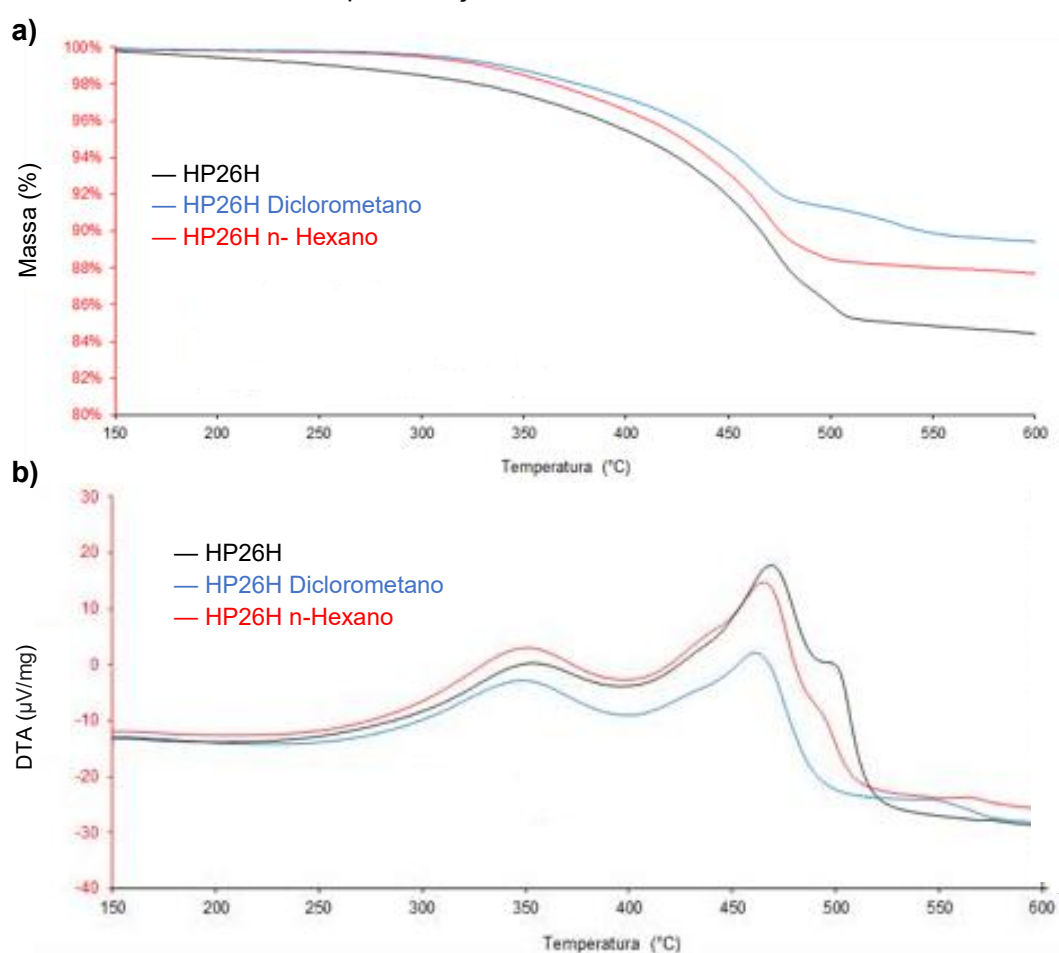
Por outro lado, a extração assistida por micro-ondas oferece um aquecimento rápido do sistema e como a extração ocorre num sistema fechado, ocorre o aumento da pressão e, conseqüentemente, da temperatura de ebulição do solvente. Assim sendo, são alcançadas temperaturas maiores que na extração com Soxhlet. Esse aumento térmico aumenta a eficiência da extração, além de reduzir a tensão superficial e viscosidade do solvente, ampliando sua permeabilidade na amostra e, como resultado, o processo de extração se torna mais rápido (Kettle, 2013; Giergielewicz-Mozajska, 2001, Tsukui, 2014).

Sendo assim, a extração com micro-ondas foi selecionada para o estudo e os resultados obtidos estão apresentadas nas Figuras 27 e 28, correspondentes às amostras HP26H e HP26V, respectivamente. O procedimento de extração do Soxhlet foi realizado como uma segunda alternativa, pois já se sabia de antemão que, devido à sua menor eficiência, a extração deveria ser realizada por várias horas para alcançar

bons rendimentos. Em contraste, a extração assistida por micro-ondas geralmente alcança o mesmo rendimento em tempos bem menores.

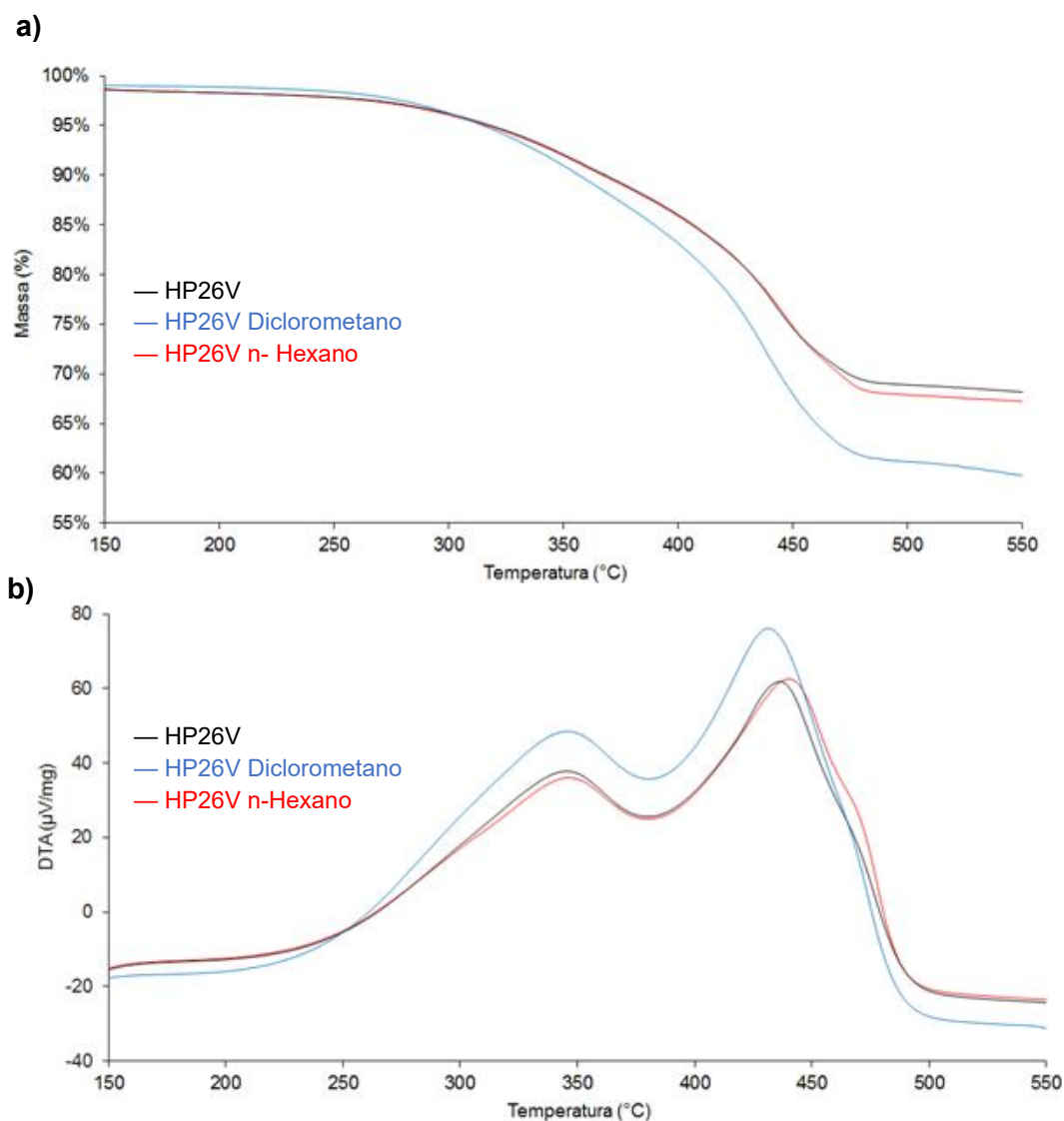
Além disso, não é o interesse deste trabalho registrar a eficiência da extração, mas apenas garantir que houve extração de uma quantidade suficiente de matéria orgânica para que seja possível observar mudanças no TGA/DTA, já que o propósito do trabalho é avaliar a validade dessas ferramentas em obter informações sobre a composição da amostra.

Figura 27 – Resultados das extrações assistidas por micro-ondas da amostra HP26H em rampa linear até 100°C por 1h. (a) Curvas TGA antes e após extrações com n-hexano e diclorometano (b) Curvas DTA antes e após extrações com n-hexano e diclorometano.



Fonte: Autor (2024).

Figura 28 – Resultados das extrações assistidas por micro-ondas da amostra HP26V em rampa linear até 100°C por 1h. (a) Curvas TGA antes e após extrações com n-hexano e diclorometano (b) Curvas DTA antes e após extrações com n-hexano e diclorometano.



Fonte: Autor (2024).

Ao submeter a amostra HP26H à extração com n-hexano, observou-se uma redução na variação de massa na faixa de 150°C a 550°C, conforme apresentado na Tabela 3. Essa diferença evidencia a remoção de parte da matéria orgânica que estava presente na amostra durante o processo de extração com n-hexano. Além disso, a análise das curvas DTA confirmou essa observação, uma vez que os picos apresentaram menor intensidade (conforme ilustrado na Figura 27b).

Da mesma forma, ao realizar a extração com diclorometano, os resultados revelaram uma variação de massa ainda menor (9%). Isso indica que uma quantidade ainda menor de matéria orgânica estava presente na amostra submetida à extração

com diclorometano, como esperado. Em conformidade com esses resultados, a análise das curvas DTA após a extração com diclorometano mostrou picos com intensidades ainda menores, sugerindo uma diminuição significativa na presença de componentes orgânicos na amostra.

Tabela 3 – Massas percentuais finais a 550°C, avaliadas por DTA, em comparação às quantidades iniciais, e variações percentuais de massa entre 150°C e 550°C para as amostras HP26V e HP26H após extrações assistidas por micro-ondas. As extrações foram realizadas em triplicatas, e os resultados representam a média dessas análises, com os respectivos desvios-padrão indicados.

Tipo de amostra	HP26V		HP26H	
	Massa final <sup>1</sup>	Varição de massa <sup>2</sup>	Massa final <sup>1</sup>	Varição de massa <sup>2</sup>
Sem extração	67% ± 1,3%	33% ± 1,3%	85% ± 0,7%	16% ± 0,7%
Extração (n-hexano)	68% ± 0,9%	32% ± 0,9%	89% ± 0,9%	11% ± 0,9%
Extração (diclorometano)	60% ± 1,5%	40% ± 1,5%	91% ± 0,6%	9% ± 0,6%

Fonte: Autor (2024)

1 - Massa da amostra a 550°C em relação à quantidade inicial;

2 - Variação de massa observada na faixa entre 150°C e 550°C (perda de massa).

Já para a amostra HP26V não houve extração significativa com n-hexano na faixa de 150°C a 550°C: a variação de massa da amostra original (sem extração) foi de 33%, enquanto a da amostra submetida à extração com n-hexano foi de 32%, valores equivalentes quando se leva em consideração os desvios-padrão (Tabela 3). Desta forma, os picos observados nas curvas DTA permaneceram praticamente inalterados (Figura 28 b).

Controversamente, o material submetido à extração com diclorometano apresentou maior variação de massa na faixa de 150°C a 550°C em comparação à amostra original: 40% contra 33%. Isto é, a amostra proveniente dessa extração possuía maior quantidade de matéria orgânica que a própria amostra original. Como havia maior quantidade de matéria orgânica, os picos na curva DTA também apresentaram maior intensidade.

Era esperado, na verdade, que os picos DTA ficassem iguais ou menores (caso a extração removesse quantidade significativa de matéria orgânica) aos respectivos

picos da amostra original, enquanto a variação de massa fosse percentualmente igual à da amostra original ou inferior (caso a extração removesse quantidade significativa de matéria orgânica).

Acredita-se que durante a extração com diclorometano, em decorrência da irradiação de micro-ondas e das condições de pressão e temperatura moderadas, ocorreram reações entre a matriz orgânica da rocha e o próprio solvente, com a incorporação de massa à rocha que posteriormente foi submetida à análise térmica. Ainda que a amostra fosse seca em estufa logo após a extração, esse padrão foi observado em resultados triplicados e apenas para a amostra virgem.

Diante disso, as extrações foram realizadas sob refluxo utilizando extrator Soxhlet para verificar se o procedimento realizado nas temperaturas de ebulição dos solventes em sistema aberto produziria resultados distintos e coerentes com o esperado. A Figura 29 avalia os perfis de variação de massa das amostras HP26V e HP26H submetidas a esse processo extrativo, enquanto a Tabela 4 indica os resultados de variação de massa registrados por DTA.

Tabela 4 – Massas percentuais finais a 550°C, avaliadas por DTA, em comparação à quantidade inicial e variações percentuais de massa entre 150°C e 550°C para as amostras HP26V e HP26H após extrações sob refluxo constante com extrator Soxhlet. As extrações foram realizadas em triplicatas, e os resultados representam a média dessas análises, com os respectivos desvios-padrão indicados.

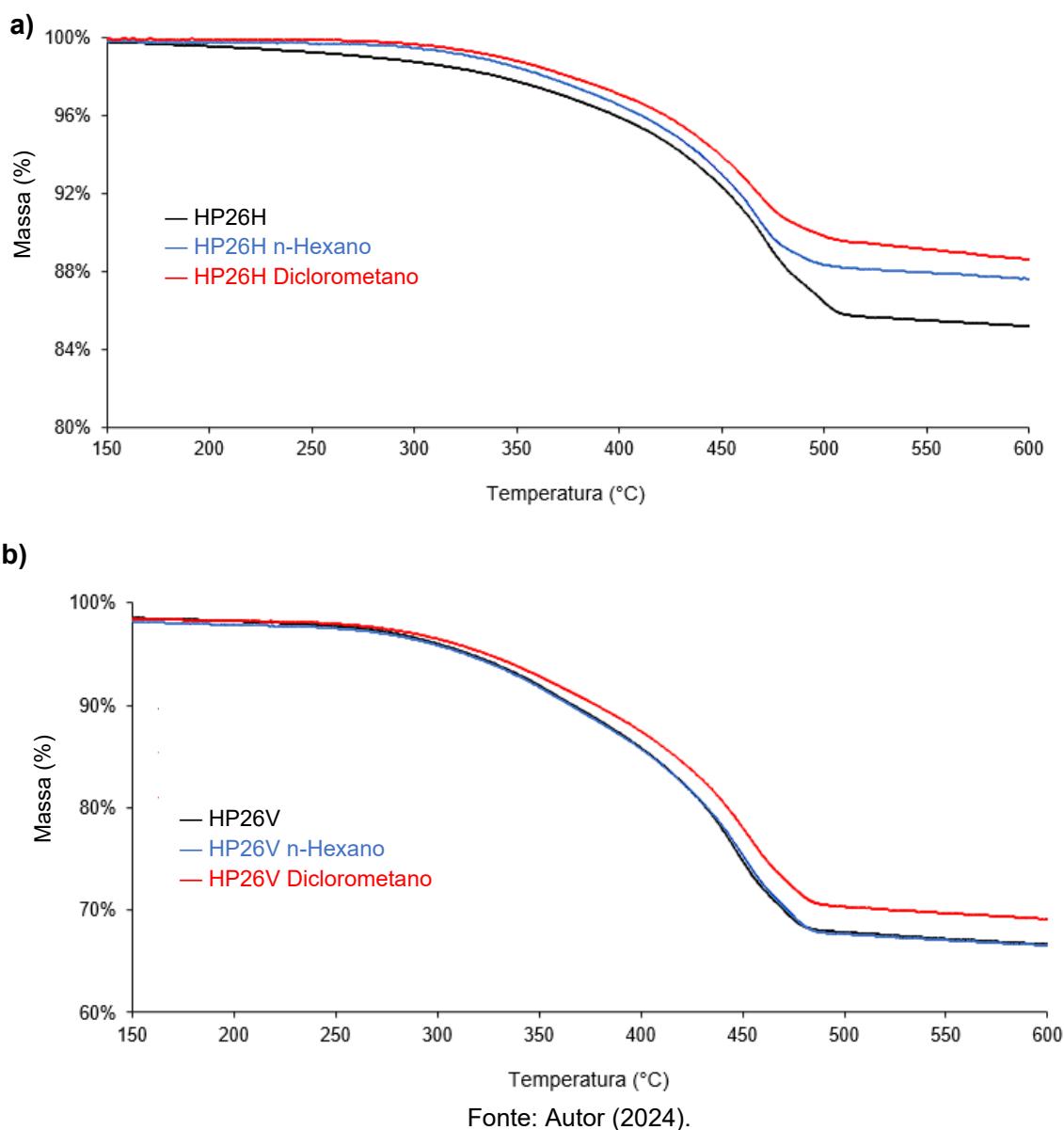
Tipo de amostra	HP26V		HP26H	
	Massa final <sup>1</sup>	Variação de massa <sup>2</sup>	Massa final <sup>1</sup>	Variação de massa <sup>2</sup>
Sem extração	67% ± 1,1%	33% ± 1,1%	85% ± 0,9%	15% ± 0,9%
Extração (n-hexano)	67% ± 1,0%	33% ± 1,0%	88% ± 0,6%	12% ± 0,6%
Extração (diclorometano)	60% ± 0,8%	30% ± 0,8%	90% ± 0,9%	10% ± 0,9%

Fonte: Autor (2024)

1 - Massa da amostra a 550°C em relação à quantidade inicial;

2 - Variação de massa observada na faixa entre 150°C e 550°C (perda de massa).

Figura 29 – Resultados das extrações sob refluxo constante com extrator Soxhlet. (a) curvas TGA da amostra HP26H antes e após extrações utilizando os solventes n-hexano e diclorometano (b) curvas TGA da amostra HP26V antes e após extrações utilizando os solventes n-hexano e diclorometano.



Conforme observado na Figura 29(b), a amostra HP26V não apresentou uma extração significativa com n-hexano, visto que as curvas TGA dessa amostra e da amostra original (sem extração) são praticamente idênticas, com uma variação de massa de 33% (Tabela 4). Em contraste, a amostra HP26V, submetida à extração com diclorometano, revelou uma variação de massa de 30% contra 33% da amostra não extraída (valores distintos quando se leva em consideração os desvios-padrão). A menor variação de massa sugere uma redução na quantidade de matéria orgânica devido à extração. Este resultado, ao contrário do obtido a partir da extração com micro-ondas, está coerente com o esperado.



Ao analisar as variações de massa das amostras submetidas ao processo de hidropirólise, nota-se uma redução significativa em comparação com os dados das amostras virgens, conforme indicado na Tabela 4. Para a amostra HP26H (sem extração), a variação de massa foi de 15%, enquanto para a amostra HP26V (sem extração) foi de 33%. Isso sugere uma menor presença de matéria orgânica nas rochas que passaram pela hidropirólise.

Esses resultados reforçam o propósito da hidropirólise, que é simular os processos naturais envolvidos na formação de petróleo. Este método converte a matéria orgânica presente nas rochas em óleo e gás, os quais, após serem expulsos da matriz rochosa, são posteriormente recuperados do interior do reator. Como consequência desse processo, as rochas HP26H apresentam uma redução no conteúdo orgânico que poderia ser oxidado durante as análises térmicas. Essa diminuição na presença de componentes orgânicos é diretamente refletida nas menores variações de massa observadas.

Além disso, para a amostra HP26H nota-se que a extração com n-hexano foi capaz de remover certa quantidade de matéria orgânica presente inicialmente na amostra: a variação de massa da amostra original foi de 15%, enquanto da amostra submetida à extração com n-hexano foi de 12%. Essa diferença sugere que, possivelmente, parte do óleo gerado durante a hidropirólise permaneceu na matriz rochosa e foi posteriormente recuperada pela extração.

Portanto, por TGA é possível avaliar indiretamente o teor de matéria orgânica extraível por n-hexano (frações oleosas) presentes residualmente nas amostras submetidas à hidropirólise e que não foram recuperadas no vaso durante o processo de expulsão artificial da rocha.

#### 5.4. REFINAMENTO DOS MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS POR ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Como discutido anteriormente na seção 5.2, é apropriado adotar alguma estratégia analítica que possibilite a identificação de picos sobrepostos que não são evidentes nas curvas. Essa abordagem possibilita a correlação de eventos térmicos distintos entre as amostras, ampliando a compreensão dos dados obtidos. Para isso, optou-se por avaliar as respectivas curvas por derivada segunda, para que fosse possível avaliar pontos de inflexão significativos e determinar eventos térmicos importantes.

As derivadas de primeira e segunda ordem oferecem informações substanciais sobre o comportamento de uma função. A primeira derivada de um ponto específico da curva representa a inclinação da reta tangente à curva nesse ponto. Pontos em que a derivada é positiva indicam locais onde a função está em ascensão, enquanto pontos com derivada negativa sinalizam áreas de decréscimo. Nos pontos em que a inclinação da reta tangente é nula, a derivada também é nula, sugerindo a presença de valores máximos ou mínimos.

Por outro lado, a segunda derivada fornece informações sobre a concavidade da curva, identificando áreas onde a função possui concavidade para cima ou para baixo. Quando a segunda derivada é positiva em um ponto  $x$ , isso indica que a curva apresenta uma concavidade voltada para cima nas proximidades de  $x$ . Por outro lado, uma segunda derivada negativa em um ponto  $x$  sugere que a curva exibe uma concavidade voltada para baixo nas vizinhanças de  $x$ .

Em pontos em que a primeira derivada é igual a zero, ou seja, pontos de inflexão, a orientação da concavidade pode ser determinada pela análise da segunda derivada. Se a segunda derivada for positiva, tal ponto de inflexão indica um mínimo local, enquanto uma segunda derivada negativa sugere a presença de um máximo local (Ferreira, 2015). Este conjunto de informações permite ter uma interpretação mais detalhada e precisa dos dados, o que facilita a localização e distinção dos eventos térmicos sobrepostos.

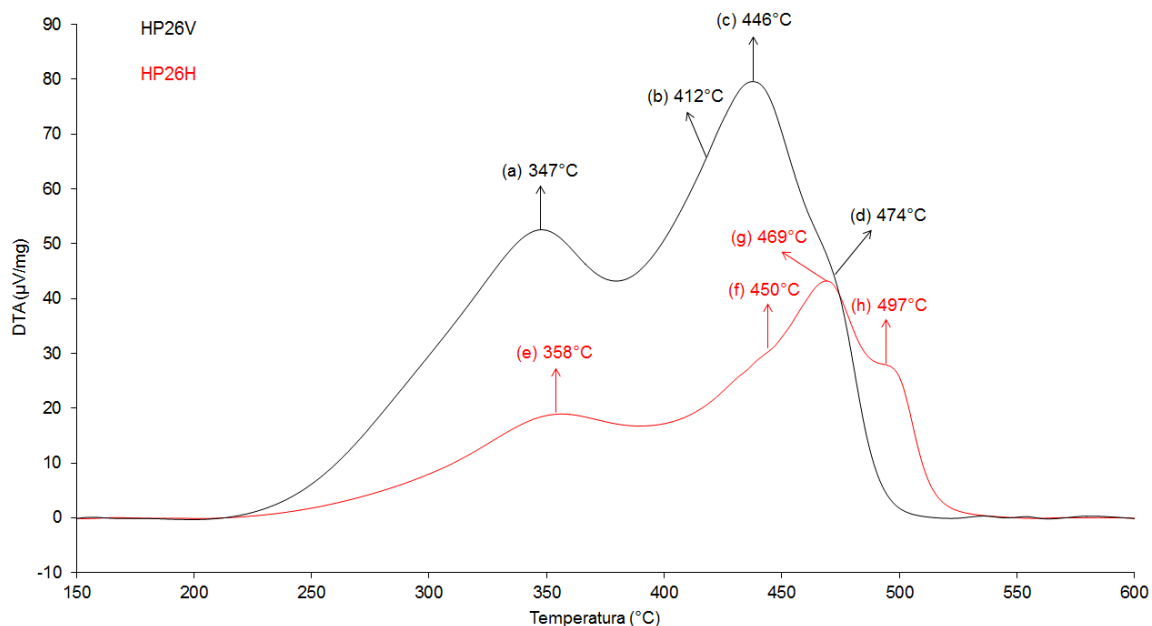
Para facilitar as análises, procedeu-se preliminarmente com o ajuste de linha de base dos conjuntos de dados e, em seguida, com a identificação dos eventos. Esses procedimentos foram realizados no software de tratamento de dados OriginPro (2023). Os resultados estão reunidos na Tabela 5, enquanto a Figura 30 mostra a localização dos picos identificados por derivada segunda e suas respectivas temperaturas.

Tabela 5 – Temperaturas correspondentes aos eventos térmicos identificados através da avaliação das curvas DTA por derivada segunda e os respectivos desvios padrões obtidos a partir de análises triplicatas das amostras HP26V e HP26H.

HP26V		HP26H	
Pico	Desvio-padrão	Pico	Desvio-padrão
(a) 347°C	2°C	(e) 358°C	3°C
(b) 412°C	4°C	(f) 450°C	4°C
(c) 446°C	4°C	(g) 469°C	3°C
(d) 474°C	1°C	(h) 497°C	4°C

Fonte: Autor (2024).

Figura 30 – Eventos térmicos identificados através da avaliação da curva DTA por derivada segunda e respectivas temperaturas dos picos.



Fonte: Autor (2024).

Ao analisar as curvas DTA por meio da derivada segunda, observou-se que além dos eventos térmicos (a) e (c) evidentes na curva DTA da amostra HP26V, também foi possível identificar os eventos (b) e (d), de menores intensidades. Já para a amostra HP26H, além dos eventos (e), (g) e (h), também foi detectado outro evento em 450°C (f). Desta forma, a estratégia analítica adotada foi eficiente na identificação eventos térmicos antes não evidentes.

Além disso, há uma clara diferença de intensidade entre os picos detectados nas curvas da amostra virgem e a da amostra após hidropirólise. Os picos observados na curva da amostra HP26H apresentam menor intensidade, e essa diferença está associada à remoção de parte da matéria orgânica da matriz rochosa, a qual foi convertida em óleo e gás durante o processo de maturação artificial. Desta forma, a partir da diferença de intensidade dos eventos térmicos é possível obter informações indiretas sobre a recuperação de óleo e gás no vaso após a hidropirólise.

Ao analisar a curva DTA da amostra HP26V, percebe-se que a maior parte da matéria orgânica na rocha sofre degradação nas temperaturas de 347°C e 446°C. Por outro lado, eventos de menor intensidade em 412°C e 474°C indicam uma quantidade reduzida de matéria orgânica degradada nessas temperaturas. Essa análise também se aplica à amostra HP26H: dois picos mais intensos se destacam em 358°C e 469°C, onde ocorre a oxidação da maioria dos componentes orgânicos.

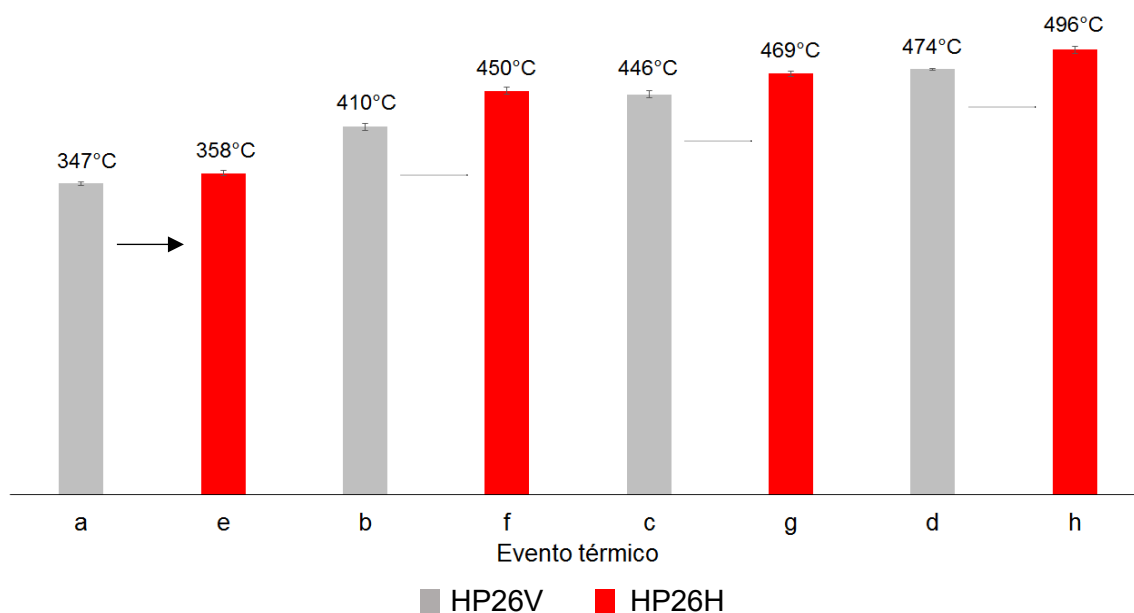
Ao comparar as curvas DTA obtidas para as amostras HP26V e HP26H, observa-se que eles possuem perfis semelhantes e pode-se admitir que houve um deslocamento dos picos. Isto é, o evento térmico com pico exotérmico (b) a 347°C na amostra HP26V parece ter se deslocado para a temperatura de 458°C, pico (e), na amostra HP26H. Esse padrão parece se repetir, pois todos os eventos identificados na amostra virgem parecem ter sido detectados em temperaturas mais altas na amostra submetida previamente à hidropirólise (Figura 31).

Esse deslocamento está relacionado à existência de processos oxidativos que requerem mais energia, e por isso apresentam maior complexidade para serem realizados (Martins, 2010). O deslocamento dos picos para temperaturas maiores após a hidropirólise sugere que os eventos térmicos e químicos associados à hidropirólise podem ter provocado modificações na composição da matriz orgânica, dando origem, além de óleo e gás, a componentes que exigem temperaturas maiores para serem oxidados durante a análise térmica.

Como discutido anteriormente na seção 2.4, Lewan (1985) indica que numa das etapas da hidropirólise ocorre a decomposição do betume, que leva ao aumento no volume de óleo dentro da rocha, até que seja expulso. Em seguida, na etapa chamada de geração pós-óleo, ocorre a decomposição do óleo residual não expulso, resultando na formação de gás e pirobetume, um material de maior peso molecular (Lewan, 1997).

Assim, acredita-se que o deslocamento dos picos se deve à formação desses componentes mais pesados que constituem o pirobetume. No entanto, essa hipótese requer mais estudos, com outras amostras e submetidas a diferentes condições de hidropirólise, como temperatura e tempo.

Figura 31 – Deslocamento dos picos observados para temperaturas mais elevadas após hidropirólise.

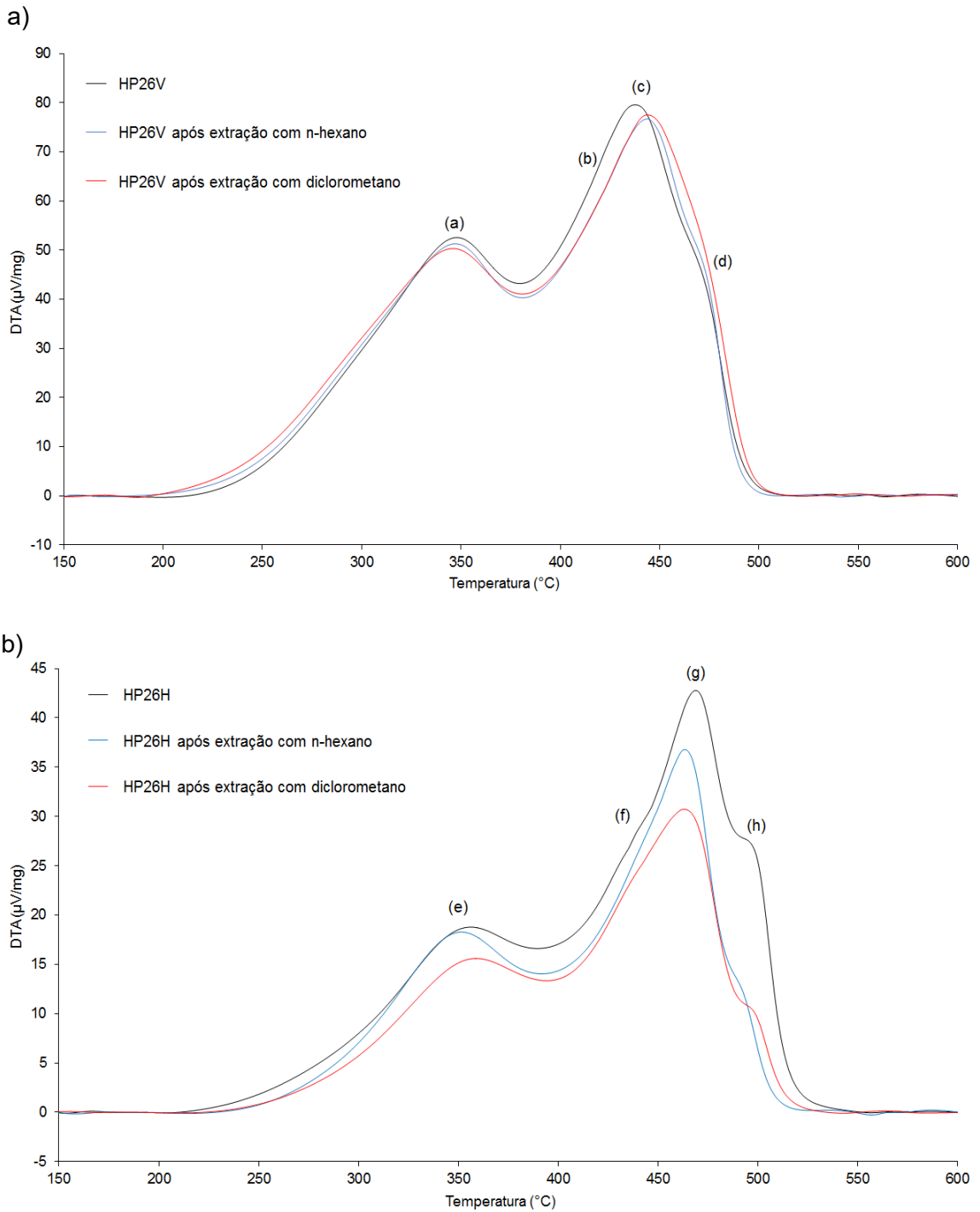


Fonte: Autor (2024).

Definido o processo de extração sob refluxo como mais adequado, seguiu-se com a avaliação das amostras extraídas por DTA. O objetivo era identificar as frações associadas ao betume e ao querogênio a partir dos processos de extração com n-hexano e diclorometano. A Figura 32 reúne as curvas DTA para as amostras submetidas à extração com esses solventes. Entretanto, a análise direta das curvas não revelou alterações de sinal que pudessem fornecer informações conclusivas sobre a diminuição seletiva de alguma fração em decorrência da extração.

Dessa forma, para facilitar essa interpretação, é conveniente separar os picos e analisar suas áreas relativas, que são proporcionais às quantidades de componentes associados a cada evento térmico. Assim, comparando a área de cada pico, antes e depois das extrações, pode-se deduzir se algum evento foi seletivamente impactado pela extração. Essa discussão será realizada no tópico subsequente.

Figura 32 – Resultados das extrações sob refluxo constante com extrator Soxhlet. (a) Curvas DTA da amostra HP26V antes e após extrações utilizando os solventes n-hexano e diclorometano. (b) Curvas DTA da amostra HP26H antes e após extrações utilizando os solventes n-hexano e diclorometano.



Fonte: Autor (2024).

## 5.5. DECONVOLUÇÃO DAS CURVAS DTA OBTIDAS APÓS EXTRAÇÕES DTA

A deconvolução é considerada uma estratégia matemática voltada à separação de sinais sobrepostos e à determinação da contribuição específica de cada pico para a área total. O procedimento consiste na representação de picos individuais por meio de curvas gaussianas independentes, cuja soma reconstrói a curva original. O resultado é a obtenção de picos deconvoluídos, que proporcionam uma visão mais clara e detalhada dos distintos eventos presentes nas curvas analisadas (Bilibio, 2014).

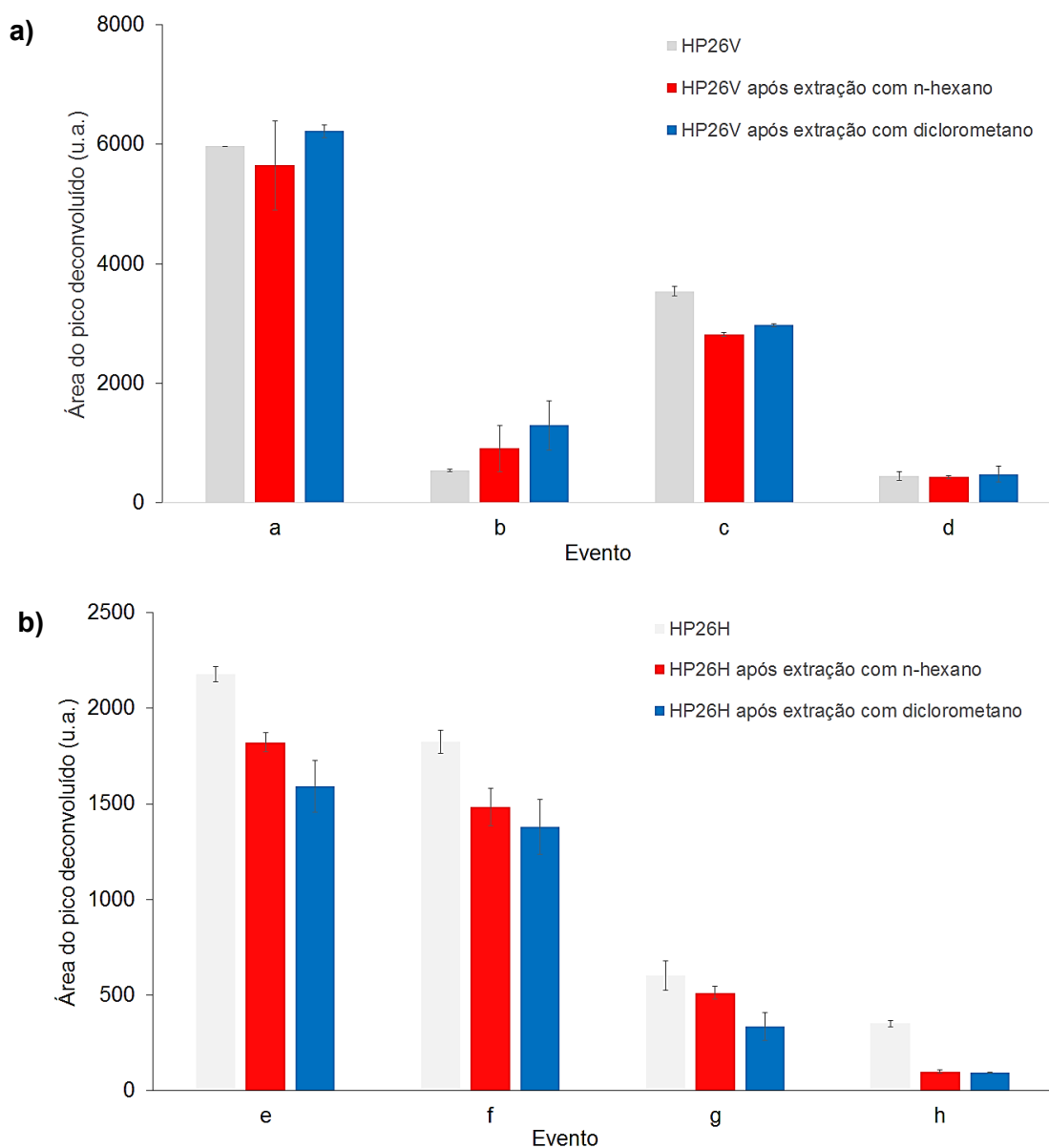
Sendo assim, as curvas DTA das amostras indicadas anteriormente foram deconvoluídas empregando-se o software OriginPro (2023). Os resultados da deconvolução estão indicados na Figura 33, enquanto detalhes sobre esses resultados podem ser consultados no Apêndice A.

Na Figura 33(a), as áreas dos picos deconvoluídos para a amostra HP26V são comparadas antes e após as extrações. Observando essas áreas e considerando os desvios padrões, destaca-se uma única diferença perceptível no evento (c), cuja área do pico para a amostra HP26V (sem extração) é maior do que a área dos picos relativos às amostras submetidas à extração. Possivelmente esta diferença deve-se a remoção de maltenos pelo n-hexano (compostos de baixo peso molecular, os quais são subdivididos em saturados, aromáticos e resinas, e são solúveis em solventes alifáticos).

Para os demais eventos (a, b e d), não foram identificadas diferenças significativas antes e após as extrações, como indicado pelos desvios observados. Isso sugere a ausência de extração significativa desses componentes, tratando-se, assim, de eventos idênticos.

Sendo assim, praticamente toda a matéria orgânica presente na amostra HP26V compreende querogênio (fração insolúvel em solvente orgânico) e os picos identificados para essa amostra por DTA, na verdade, compreendem diferentes frações de querogênio, que se diferenciam quanto à facilidade de oxidação. Isto é, os eventos térmicos associados às menores temperaturas (evento a, por exemplo) estão associados a querogênio de fácil oxidação quando comparados aos eventos que ocorrem em maiores temperaturas (evento d, por exemplo), que estão associados a frações mais pesadas de querogênio.

Figura 33 – Comparação entre os valores médios obtidos para as áreas dos picos deconvoluídos a partir das curvas DTA das amostras HP26V e HP26H, antes e após extrações utilizando os solventes n-hexano e diclorometano. As barras de desvio padrão foram obtidas a partir de análises duplicatas.



Fonte: Autor (2024).

Na Figura 33(b), as áreas dos picos deconvoluídos para a amostra HP26H indicam um decréscimo significativo na área da maioria dos picos associados aos diferentes eventos após as extrações. O evento (e) se destaca por apresentar diferenças entre a amostra original e as amostras extraídas com n-hexano e diclorometano, indicando que este pico contempla componentes solúveis nos dois solventes (maltenos e asfaltenos). Além disso, tais componentes demonstram ser de fácil oxidação, uma vez que o evento (e) ocorre em baixa temperatura (358°C).



Quanto ao pico (f) na Figura 33(b), nota-se que permanece inalterado nas amostras após extração com n-hexano e diclorometano, enquanto na amostra original sua área é maior. Essa constatação sugere que esse pico engloba componentes da classe de maltenos. Contudo, é crucial destacar que essa comparação é baseada no desvio padrão, e conclusões mais precisas exigiriam mais análises, uma vez que foram realizadas apenas duplicatas de uma mesma amostra.

O comportamento do pico (g) assemelha-se ao do pico (e), exibindo uma redução significativa após as extrações; portanto, também parece englobar maltenos e asfaltenos. Entretanto, esses componentes parecem ser mais resistentes à oxidação, uma vez que se manifestam em temperaturas mais elevadas (469°C).

Já o pico (h), apresenta um padrão semelhante ao do pico (f), sofrendo redução apenas após a extração com n-hexano. Essa observação sugere que esses eventos estão associados à presença de maltenos de difícil oxidação, já que esse evento ocorre em 450°C, e a ausência de asfaltenos.

Como nenhum evento térmico desapareceu após as extrações com n-hexano e diclorometano, infere-se que os eventos associados à amostra submetida à hidropirólise (e, f, g, h) envolvem a oxidação tanto de querogênio quanto de betume. Isto é, nenhum dos picos está associado exclusivamente ao betume ou exclusivamente ao querogênio. A diferença entre eles está, na verdade, na facilidade de oxidação.

O evento (e) parece englobar a oxidação mais fácil de querogênio e betume (incluindo maltenos e asfaltenos) quando comparado ao evento (g), por exemplo. No entanto, para alguns eventos foi possível identificar, dentro da classe do betume, a presença exclusiva de maltenos (eventos h, f) através do tratamento da amostra com os solventes n-hexano e diclorometano.

Desta forma, a hidropirólise converteu parte do querogênio da amostra HP26V em betume, que foi recuperado no reator como gás e óleo. No entanto, parte desse betume permaneceu na amostra HP26H e foi detectado por DTA. A significativa redução das áreas dos picos (Figura 30) indica justamente a grande conversão do querogênio em betume: enquanto na amostra HP26V os picos são muito intensos, indicando grande quantidade de querogênio, na amostra HP26H a quantidade de querogênio é proporcionalmente menor e há alguma quantidade de betume presente.

Ao observar as áreas dos picos deconvoluídos (Tabela 6), nota-se que as amostras são compostas principalmente de componentes de fácil oxidação (eventos a/e), com temperaturas de oxidação em torno de 350°C, seguidos por componentes mais resistentes, com temperaturas de oxidação variando entre 446°C e 496°C.

Tabela 6 – Comparação dos eventos térmicos relacionados aos picos deconvoluídos em termos de percentual de área.

	<b>Evento</b>	<b>% Área total</b>
<b>HP26V (sem extração)</b>	(a) 347°C	57%
	(c) 446°C	33%
	(d) 474°C	5%
	(d) 474°C	5%
<b>HP26H (sem extração)</b>	(e) 358°C	44%
	(f) 450°C	38%
	(g) 469°C	11%
	(h) 496°C	7%

Fonte: Autor (2024).

## 6. CONCLUSÃO

- i. As técnicas de análises térmicas TGA e DTA, quando associadas a processos extrativos adequados, podem fornecer informações complementares ao estudo da maturação artificial de rochas geradoras, tais como proporção relativa betume/querogênio, facilidade de oxidação desses componentes, presença de maltenos/asfaltenos;
- ii. Os resultados aqui apresentados convergem para esse sentido e foram capazes de indicar que a amostra HP26V não possui quantidades significativas de betume, enquanto a hidropirólise foi capaz de converter grande quantidade deste querogênio em betume, que foi recuperado no vaso ou permaneceu na amostra;
- iii. Através de análise térmica diferencial (DTA) foi possível detectar o deslocamento de eventos térmicos para temperaturas maiores. Esse deslocamento sugere que os eventos térmicos e químicos associados à hidropirólise podem modificar a composição dos compostos orgânicos nas amostras, gerando componentes que requerem temperaturas mais altas para oxidação;
- iv. A conjunção das análises de DRX, FRX e FTIR é capaz de fornecer informações sobre alterações da matriz rochosa provocadas pela hidropirólise e identificadas por análise térmica, como a desidratação de gipsita, que se encontra presente na composição da amostra HP26V e ausente na amostra HP26H. Isso sugere que o processo de hidropirólise promoveu a desidratação da gipsita, entretanto, mais estudos devem ser realizados para confirmar essa teoria.
- v. A análise térmica revelou uma perda de massa entre 30°C e 130°C na amostra HP26V, com um pico endotérmico em 121°C que não foi detectado na amostra HP26H. Esse pico está relacionado à perda de água durante o aquecimento, sendo razoável atribuir esse evento endotérmico em 121°C à desidratação da gipsita presente na amostra HP26V.
- vi. Ao comparar as proporções elementares das amostras HP26V e HP26H através da análise de FRX, observou-se que, tomando os desvios-padrões como referência, não há diferenças significativas na composição elementar entre as duas amostras. Isso sugere que, durante o processo de hidropirólise,

não ocorreu lixiviação mineral e que apenas as frações orgânicas foram efetivamente extraídas.

## 7. PERSPECTIVAS

O estudo conduzido neste trabalho representa uma etapa inicial, sendo necessários estudos subsequentes visando o desenvolvimento de uma estratégia abrangente para a investigação geoquímica de rochas geradoras. Para uma compreensão mais aprofundada e confirmação dos resultados, é relevante incorporar outras técnicas analíticas que possibilitem caracterizar os componentes associados a cada evento térmico.

A utilização da espectrometria de massas acoplada ao TGA/DTA, por exemplo, é uma ferramenta promissora para este estudo. Essa técnica possibilitaria uma análise mais refinada dos processos térmicos e químicos envolvidos, fornecendo detalhes sobre a composição química ao longo da decomposição térmica e a correlação direta entre os eventos térmicos e a liberação de substâncias específicas.

Além do disso, a análise de mais amostras, submetidas a diferentes condições de hidropirólise (temperatura, pressão e tempo), pode enriquecer a compreensão de como a matéria orgânica presente nas rochas geradoras se transforma na natureza, através da conversão do querogênio em betume e consequente formação das jazidas de petróleo.

## REFERÊNCIAS

- ALVAREZ, N., M., C, M. **Caracterização da indústria petrolífera e do georrecurso petróleo**. 2009. Dissertação (Georrecursos) – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2009.
- BARBOSA, A., A.; FERRAZ, A., V.; SANTOS, G., A. Caracterização química, mecânica e morfológica do gesso  $\beta$  obtido do pólo do Araripe. **Cerâmica**, 2014, v. 60 p. 501-508, 2014.
- BARROS, E., S., S. **Comportamento dos betumes em função da temperatura**. 2012. Dissertação (Engenharia Civil) – Universidade do Porto. Porto, Portugal. 2012.
- BARROS, H., W., S. **Crescimento de subóxidos de ti por grid-assisted magnetron sputtering reativo**: modificações das propriedades ópticas e elétricas através da inserção de oxigênio. 2018. Dissertação (Física) – Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville, 2018.
- BILIBIO, U. **Determinação eletroanalítica individual e simultânea das fluoroquinolonas, levofloxacin e norfloxacin, empregando meio micelar e procedimento de deconvolução**. 2014. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) – Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologias, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2014.
- BROWN, M., E.; GALLAGHER, P., K. **Handbook of thermal analysis and calorimetry**: principles and practice. 1. ed. Elsevier, 1998.
- COSTA, K., A.; GUIMARÃES, A. C. R.; REIS, M. M.; SANTANA, C., S., A. Estudo do processo de lixiviação controlada da escória de aciaria em extrator soxhlet visando emprego em pavimentos. **Revista Matéria**, v. 22., n. 2, p. 1517-7076, nov. 2017.
- DENARI, G., B. **Contribuições ao ensino de análise térmica**. 2013. Dissertação (em química analítica e inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2013.
- EPA 3546: microwave extraction. 2007. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3546.pdf>. Acesso em: 17 dez. 2023.
- FERREIRA, M., M., C. **Quimiometria**: conceitos, métodos e aplicações. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2015.
- FERREIRA, R., A., R. **Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha de cana-de-açúcar através de análises**

**termogravimétricas e calorimétricas**. 2012. Tese (Pós-graduação em engenharia química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2012.

GIERGIELEWICZ-MOZAJSKA, H.; DABROWSKI, T.; NAMIESNIK, J. Accelerated solvent extraction (ASE) in the analysis of environmental solid samples: some aspects of theory and practice, **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, Gdansk, Polônia, 2001, v. 31, n. 3, p. 149-165, 2001.

HASUI, Y. *et al.* **Geologia do Brasil**. 1 ed. São Paulo: Beca, 2012.

HIGUCHI, L., A.; RUEDA-ORDÓÑEZ, Y., J.; TANNOUS, K. Comparativo da cinética de decomposição térmica da palha de cana-de-açúcar em atmosfera oxidante e inerte. **XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, São Paulo, 2015, p.1-6, jul. 2015.

HOOK, M.; BARDI, U.; FENG, L.; PANG, X. Development of oil formation theories and their importance for oil peak. **Marine and Petroleum Geology**, 2010, v. 27, n. 9, p. 1995-2004, out. 2010.

INGERSOLL, R., V. Tectonics of Sedimentary Basins, With Revised Nomenclature. In: BUSBY, C.; AZOR, A. **Tectonics of Sedimentary Basins**: recent advances. Blackwell Publishing Ltd. 2012. p. 3-43.

IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. São Pulo: Giz Editorial, 2004.

JANKOVIĆ, B. The kinetic modeling of the non-isothermal pyrolysis of brazilian oil shale: application of the weibull probability mixture model. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Belgrade, v. 111, p. 25-36, **oct.** 2013.

KERR, R., A. When a radical experiment goes bust. **Science**, 1990, v. 247, 1177-1179, mar. 1990.

KETTLE, A. **Use of Accelerated Solvent Extraction to Improve Laboratory Workflow**. Califórnia, Estados unidos: Thermo Fisher Scientific, 2013.

LEIVA, C., R., M.; CRNKOVIC, P., M.; SANTOS, A., M. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis. **Química. Nova**, São Paulo, 2006, v. 29, n. 5, p. 940-946, jul. 2006.

LEWAN, M., D. Experiments on the role of water in petroleum formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Colorado, 1997, v. 61., n. 17., p. 3691-3723, abr. 1997.

LEWAN, M., D. Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. Oklahoma, 1985, p. 123-134. 1985.

LEWAN, M., D. Generation of oil-like pyrolyzates from organic-rich shales. **Science**, 1979, v. 203, n. 2, p. 897-899, mar. 1979.

LEWAN, M., D. Laboratory simulation of petroleum formation: hydrous pyrolysis. In: M. H. Engel et al. Organic Geochemistry. **Plenum Press**, New York, 1993, p. 419-442. 1993.

MAGOON, L., B.; DOW, W., G. The Petroleum System. In: \_\_\_\_\_. **The petroleum system: from source to trap**. AAPG Memoir 60, 1994.

MARQUES, E., A., R. **Caracterização de Reservatórios Petrolíferos**: análise comparativa de dois métodos para a caracterização de propriedades de um reservatório petrolífero. 2009. Dissertação (Engenharia Geológica e de Minas) – Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa. 2011.

MARSXpress plus vessel instructions. CEM, 2012. Disponível em: <https://manualzz.com/doc/26075817/marsxpress-plus-vessel-instructions>. Acesso em: 17 dez. 2023.

MARTINS, M., F. *et al.* Co-current combustion of oil shale – Part 1: Characterization of the solid and gaseous products. **Fuel**, França, 2010, V. 89, p 144-151, jul. 2010.

MILANI, E., J. *et al.* Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas. **Brazilian Journal of Geophysics**, Rio de Janeiro, 2000, Vol. 18, n. 3, p. 352-396, dez. 2000.

NANDIYANTO, A., B., D.; RAGADHITA, R., O., R. How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. **Indonesian Journal of Science & Technology**, Indonesia, 2019, v. 4, n. 1, p. 97-118, abr. 2019.

OLIVEIRA, C., M. **Estudo de rota de beneficiamento de pirita para potencial aplicação em células solares**. 2016. Dissertação (Ciência e Engenharia de Materiais) – Unidade Acadêmica de Ciências, Engenharias e Tecnologias, Universidade do Extremo Sul Catarinense. Criciúma, SC, 2016.

OLIVEIRA, S., A. **Fundamentos da exploração de petróleo e gás natural e análise geoeconômica da matriz energética brasileira atual e projeções futuras**. 2011. Tese (Doutorado em área de concentração: análise de bacias e faixas móveis) – Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.



PAVIA, D., L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. Bellingham, Washington: Cengage learning, 2010.

PENHA, J., V., A. **Fingerprinting cromatográfico de hidrocarbonetos alifáticos em amostras de óleo do pré-sal brasileiro por CG-DIC**. 2022. Monografia (Graduação em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2022.

PRESS, F.; SIEVER, R.; GROTZINGER, J.; JORDAN, T. **Para entender a Terra**. 4. ed. Bookman, 2006.

PUTTI, L., S. **Caracterização petrológica, geoquímica e maturação artificial de carvão da mina são vicente norte, jazida leão-butiá, formação rio bonito, bacia do paraná, RS**. 2012. Monografia (Graduação em Geologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L., G.; TASSINARI, C., C., G.; TAIOLI, F. O petróleo no Brasil. In: MELF, A., J. *et al.* **Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios**. Academia Brasileira de Ciências, 2016, p. 302-314.

SANTOS, E., S. *et al.* Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, 2013, v.9, n.17, p. 3413-3432, nov. 2013.

SARAVANAN, S.; DUBEY, R., S. Synthesis of sio<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel method and their optical and structural properties. **Romanian Journal Of Information Science And Technology**, West Godavari, India, 2020, v. 23, n. 1, p. 105-112, 2020.

SELLEY, R., C.; SONNENBERG, S. A. **Elements of petroleum geology**. 3. ed. Academic Press, 2014.

SILVA, D. *et al.* Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de santa catarina. **Química Nova**, Florianópolis, 2010, v. 33, n. 5, p. 1053-1058, mai. 2010

SILVÉRIO, F., O.; BARBOSA, L., C., A.; PILÓ-VELOSO, D. A pirólise como técnica analítica. **Química Nova**, Minas Gerais, 2008, v.31, n. 6, p. 1543-1552, out. 2008.

SKOOG, D., A.; HOLLER, F., J.; CROUCH, S., R. **Principios de análisis instrumental**. 6. ed. Cengage Learning, 2008.

SPIGOLON, A., L., D. *et al.* Evaluation of the petroleum composition and quality with increasing thermal maturity as simulated by hydrous pyrolysis: A case study using a Brazilian source rock with Type I kerogen. **Organic Geochemistry**, Rio de Janeiro, 2015, p. 27-53, mar. 2015.

SPIGOLON, A., L., D. **Investigação da composição e cinética de geração e expulsão de petróleo a partir de técnicas de maturação artificial para um querogênio do tipo-I.** 2014. Tese (Doutorado em geologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SUGUIO, K. **Geologia Sedimentar.** São Paulo: Blucher, 2003.

THERMAL analysis instruments: 60 series. Shimadzu. Disponível em: <https://www.barascientific.com/product/analytical-instruments/physical-properties/ta/dtg-60-dtg-60a-tg-dta-simultaneous-measuring-instrument>. Acesso em: 17 dez. 2023.

THOMAS, J., E. **Fundamentos de engenharia de petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TSUKUI, A.; REZENDE, C., M. Extração Assistida por Micro-ondas e Química Verde. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, 2014, v. 6, n. 6, p. 1713-1725, nov. 2014.

WALTERS, C., C. The Origin of Petroleum, in: Hsu, C.S., Robinson, P.R., (Eds), *Practical Advances in Petroleum Processing*. **Springer**, 2006, p. 79-101, jan. 2006.

WILLIAMS, P., T.; AHMAD, N. Investigation of oil-shale pyrolysis processing conditions using thermogravimetric analysis. **Applied Energy**, Leeds, 2000, v. 66, p. 113-133, jul. 2000.

## APÊNDICE

### RESULTADOS OBTIDOS APÓS A DECONVOLUÇÃO DOS PICOS PRESENTES NAS CURVAS DTA ANTES E APÓS AS EXTRAÇÕES.

#### APÊNDICE – A

Tabela A1 – Resultados obtidos após a deconvolução dos picos presentes nas curvas DTA das amostras HP26V antes e após as extrações, utilizando os solventes n-hexano e diclorometano.

	Evento	Área (u.a.)	% Área total	$\chi^2$	$R^2_{\text{ajustado}}$
HP26V - Réplica 1	(a) 347°C	5967	57%	0,4026	0,9994
	(b) 410°C	532	5%		
	(c) 446°C	3484	33%		
	(d) 474°C	506	5%		
HP26V - Réplica 2	(a) 347°C	5965	57%	0,3498	0,9995
	(b) 410°C	554	5%		
	(c) 446°C	3597	34%		
	(d) 474°C	393	4%		
HP26V (n-hexano) - Réplica 1	(a) 347°C	6172	58%	0,4402	0,9993
	(b) 410°C	1186	11%		
	(c) 446°C	2796	26%		
	(d) 474°C	414	4%		
HP26V (n-hexano) - Réplica 2	(a) 347°C	5124	57%	0,2865	0,9994
	(b) 410°C	637	7%		
	(c) 446°C	2838	31%		
	(d) 474°C	452	5%		
HP26V (diclorometano) - Réplica 1	(a) 347°C	6147	55%	0,3144	0,9996
	(b) 410°C	1590	14%		
	(c) 446°C	2956	27%		
	(d) 474°C	391	4%		
HP26V (diclorometano) - Réplica 2	(a) 347°C	6299	58%	0,2808	0,9996
	(b) 410°C	1008	9%		
	(c) 446°C	2996	28%		
	(d) 474°C	574	5%		

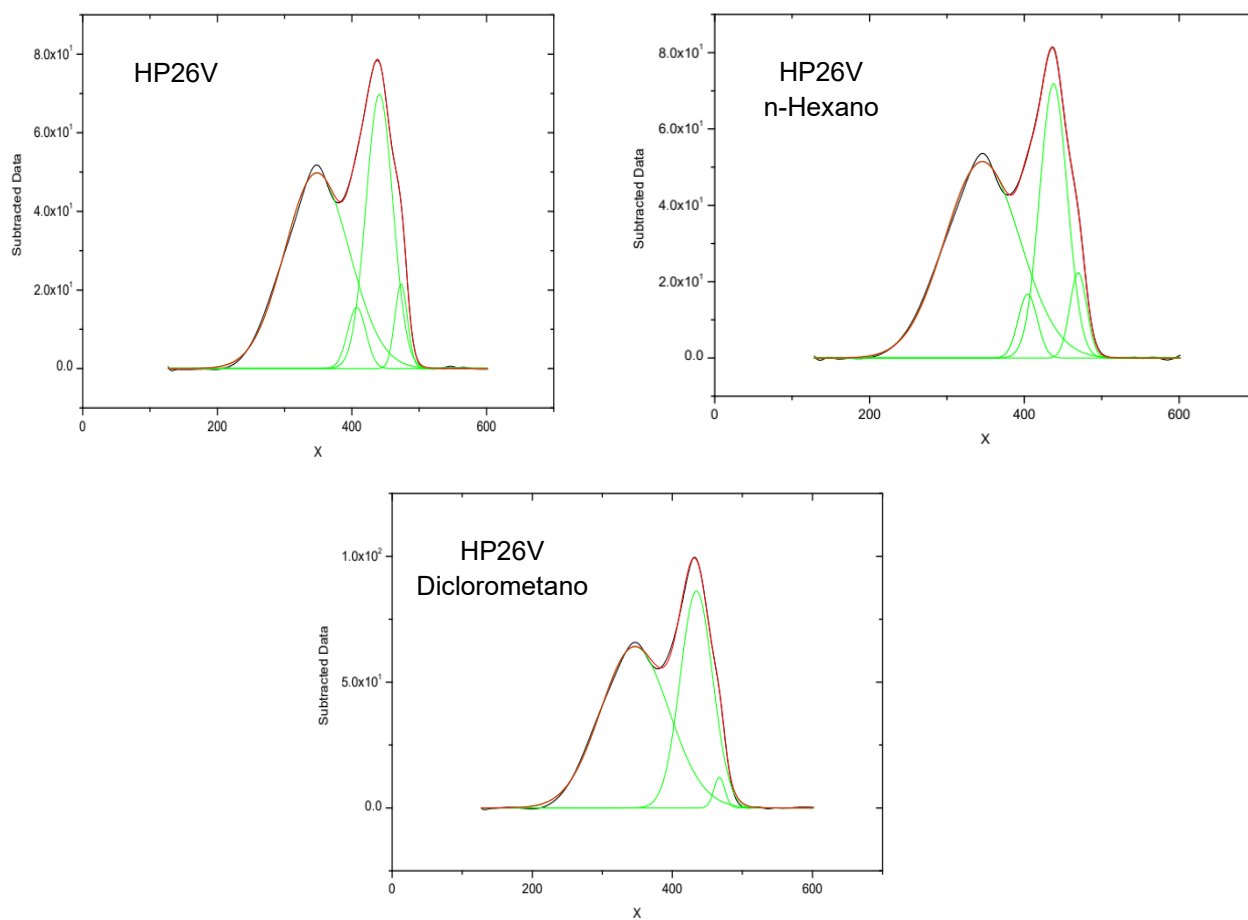
Fonte: Autor (2024).

Tabela A2 – Resultados obtidos após a deconvolução dos picos presentes nas curvas DTA das amostras HP26H antes e após as extrações, utilizando os solventes n-hexano e diclorometano.

	Evento	Área (u.a.)	% Área total	$\chi^2$	$R^2_{\text{ajustado}}$
HP26H - Réplica 1	(e) 358°C	2206	44%	0,08248	0,9994
	(f) 450°C	1868	38%		
	(g) 469°C	549	11%		
	(h) 496°C	339	7%		
HP26H - Réplica 2	(e) 358°C	2151	43%	0,09692	0,9993
	(f) 450°C	1781	36%		
	(g) 469°C	655	13%		
	(h) 496°C	363	7%		
HP26H (n-hexano) - Réplica 1	(e) 358°C	1857	47%	0,08987	0,9991
	(f) 450°C	1416	36%		
	(g) 469°C	535	14%		
	(h) 496°C	106	3%		
HP26H (n-hexano) - Réplica 2	(e) 358°C	1786	46%	0,07851	0,9992
	(f) 450°C	1552	40%		
	(g) 469°C	488	12%		
	(h) 496°C	94	2%		
HP26H (diclorometano) - Réplica 1	(e) 358°C	1689	48%	0,02813	0,9997
	(f) 450°C	1483	42%		
	(g) 469°C	284	8%		
	(h) 496°C	98	3%		
HP26H (diclorometano) - Réplica 2	(e) 358°C	1498	46%	0,02544	0,9996
	(f) 450°C	1277	39%		
	(g) 469°C	386	12%		
	(h) 496°C	95	3%		

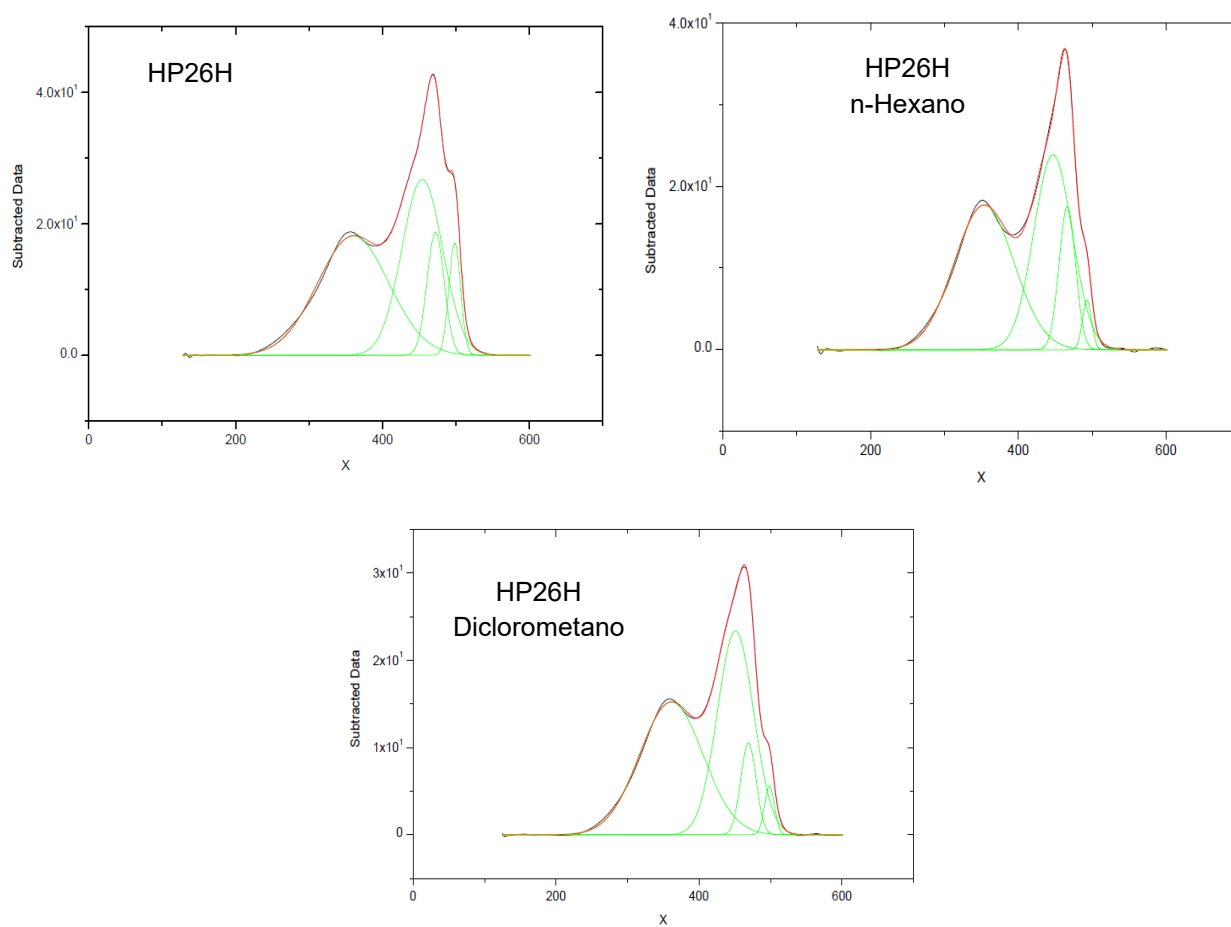
Fonte: Autor (2024).

Figura A1 – Deconvolução dos picos observados nas curvas DTA para as amostras HP26V antes e após as extrações, utilizando os solventes n-hexano e diclorometano.



Fonte: Autor (2024).

Figura A2 – Deconvolução dos picos observados nas curvas DTA para as amostras HP26H antes e após as extrações, utilizando os solventes n-hexano e diclorometano.



Fonte: Autor (2024).