



**Universidade Federal do Rio de Janeiro**  
**Centro de Ciências Matemática e da Natureza**  
**Instituto de Geociências**

**Jann Almeida Sillman da Cunha**

**Caracterização geoquímica dos produtos da Hidropirólise de  
uma amostra imatura da Formação Irati, Bacia do Paraná.**

**Trabalho de Conclusão de Curso**  
**(Bacharelado em Geologia)**

**UFRJ**

**Rio de Janeiro**

**2015**



**UFRJ**

**Jann Almeida Sillman da Cunha**

**Caracterização geoquímica dos produtos da hidropirólise de  
uma amostra imatura da Formação Irati, Bacia do Paraná.**

Trabalho de Conclusão de Curso de  
Graduação em Geologia do Instituto de  
Geociências, Universidade Federal do Rio de  
Janeiro – UFRJ, apresentado como requisito  
necessário para obtenção do grau de Bacharel  
em Geologia.

Orientador:

Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho

**Rio de Janeiro**

**Abril de 2015**

## Resumo

A hidropirólise é uma técnica de simulação usada para reproduzir em laboratório os processos geológicos de geração e expulsão de petróleo a partir do aquecimento de uma rocha geradora imatura em presença de água. Os produtos destas simulações são um excelente meio para estudar as alterações composicionais que ocorrem no betume e no óleo expulso, causadas pelo aumento da maturação da matéria orgânica contida na rocha geradora, e não a processos secundários tais como biodegradação, lavagem por água, maturação secundária, entre outros. Os efeitos do aumento da evolução térmica da matéria orgânica sobre os principais parâmetros geoquímicos e petrográficos, usados na caracterização de rochas geradoras de petróleo e óleos, também podem ser estudados a partir dos produtos gerados pela hidropirólise. Baseados na utilidade desta técnica, o objetivo principal deste estudo foi determinar as alterações na composição química e molecular (biomarcadores) dos betumes e óleos expulsos obtidos a partir da hidropirólise de uma amostra de folhelho betuminoso imaturo da Formação Irati, Bacia do Paraná. Para atingir os objetivos foram realizados experimentos num reator (310 mL) a temperaturas compreendidas entre 280°C e 350°C por 72 horas. Análises de carbono orgânico total e pirólise *Rock-Eval* foram realizadas na amostra original e nas amostras após cada experimento, os hidrocarbonetos líquidos gerados (betume e óleo expulso) foram caracterizados por cromatografia líquida e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os resultados das análises da rocha mostraram a transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos líquidos e o aumento da maturação conforme o aumento da temperatura, alguns parâmetros de biomarcadores corroboraram a evolução térmica durante os experimentos de hidropirólise.

**Palavra-chave:** Hidropirólise, Bacia do Paraná, Formação Irati.

## Abstract

The hydrous-pyrolysis is a simulation technique used to reproduce in laboratory geological processes of generation and expulsion of oil from heating an immature source rock in the presence of water. The products of these simulations are an excellent means to study the compositional changes that occur in the bitumen and expelled oil caused by increased maturation of organic matter contained in the source rock, and not to secondary processes such as biodegradation, water washing, additional maturation, etc. The effects of increased thermal evolution of organic matter on the main petrographic and geochemical parameters, used in the characterization of petroleum source rocks and crude oils, can also be studied from the products generated by hydrous pyrolysis. Based on the usefulness of this technique, the main objective of this study was to determine the changes in the chemical and molecular (biomarkers) composition of bitumen and expelled oil obtained from the hydrous pyrolysis of an immature oil shale sample from Irati Formation, Paraná Basin. To achieve the objectives, experiments were performed in a reactor (310 mL) at temperatures between 280°C and 350°C for 72 hours. Analyses of the content of total organic carbon and Rock-Eval pyrolysis were performed in the source rock sample and the samples after the experiments, the generated liquid hydrocarbons (expelled oil and bitumen) were characterized by liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. The results of analysis showed the transformation of organic matter into liquid hydrocarbons and the increasing maturation of organic matter with temperature, some biomarkers ratios corroborated the thermal evolution during the hydrous pyrolysis experiments.

**Keywords:** Hydrous pyrolysis, Paraná Basin, Irati Formation.

## **Agradecimentos**

Agradeço ao Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho pela possibilidade de realização deste trabalho, e em especial a Dra. Noelia Del Valle Franco Rondón por toda ajuda e auxílio prestado durante a realização do mesmo.

## Sumário

Resumo.....	i
Abstract .....	ii
Agradecimentos .....	iii
Sumário .....	iii
Índice de Figuras.....	v
Índice de Tabelas.....	vi
1- INTRODUÇÃO .....	1
2- OBJETIVO .....	2
3- AMOSTRA DE ESTUDO.....	2
3.1 – Contexto Geológico .....	2
3.2 – Amostras.....	4
4- METODOLOGIA.....	4
4.1 – Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise <i>Rock-Eval</i> .....	5
4.2 – Experimentos de hidropirólise .....	6
4.3 – Extração <i>Soxhlet</i> .....	8
4.4 – Cromatografia Líquida Preparativa .....	8
4.5 – Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas .....	8
5- RESULTADOS .....	10
5.1– Rendimento dos betumes gerados e óleos expulsos durante a hidropirólise .....	10
5.2 – Pirólise <i>Rock-Eval</i> .....	11
5.3 – Cromatografia Líquida .....	13
5.4 – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM).....	15
6- CONCLUSÕES.....	23
7- REFERÊNCIAS.....	24

## Índice de Figuras

Figura 1 Esquematização da metodologia utilizada neste trabalho. ....	5
Figura 2 Foto do sistema de hidropirólise do Laboratório de Palinofácies e Facies Orgânica (LAFO), UFRJ.....	7
Figura 3 Gráfico de Carbono Orgânico Total (COT) e rendimento de betume e óleo expulso, dos experimentos de hidropirólise mostrando a gradativa transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos líquidos. ....	11
Figura 4 Gráficos comparativos, evidenciando a transformação da matéria orgânica e o aumento da maturação. ....	13
Figura 5 Diagrama ternário da amostra original e dos betumes e óleos gerados nos experimentos, das frações saturadas, aromática e compostos polares da amostra da Formação Irati.....	14
Figura 6 Cromatogramas de massa dos íons totais (CIT) do betume da amostra não aquecida e dos betumes gerados e óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados a 320°C e 350°C por 72 horas. $\nabla$ n-alcenos; •isoprenoides; Pr: pristano; Fi: fitano; Tr24: terpano tricíclico C <sub>24</sub> ; E27: 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-Colestano, 20R; Tm: 17 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano; H29: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30-Norhopano; E29: 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-Estigmastano, 20R; M29: 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)-30-Normoretano; H30: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-Hopano; M30: 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)-Moretano; H31S e H31R: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-Homohopano, S e R; G: gammacerano; H32S e H32R: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-Bishomohopano, S e R. ....	15
Figura 7 Gráfico dos parâmetros geoquímicos Pr/n-C <sub>17</sub> , Fi/n-C <sub>18</sub> e IPC nos produtos dos experimentos de hidropirólise, mostrando o efeito do aumento da temperatura. ....	17
Figura 8 Cromatogramas de massas m/z 191, do betume da amostra não aquecida e dos betumes gerados e óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados a 280°C, 320°C e 350°C por 72 horas. Tr21-Tr24: terpanos tricíclicos C <sub>21</sub> -C <sub>24</sub> ; Ts: 18 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorneohopano; Tm: 17 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano; H29: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30-Norhopano; M29: 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)-30-Normoretano; H30: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-Hopano; M30: 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)-Moretano; H31S e H31R: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-Homohopano, S e R; G: gammacerano; H32S e H32R: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-Bishomohopano, S e R; H33S e H33R: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-Trishomohopano, S e R. ....	19
Figura 9 Cromatogramas de massas m/z 217 do betume da amostra não aquecida e dos betumes gerados e óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados a 320°C e 350°C por 72 horas. C21: pregnano C <sub>21</sub> ; C22: pregnano C <sub>22</sub> ; D27 $\beta\alpha$ S e D27 $\beta\alpha$ R:13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H)-diacolestano 20S e 20R; S27 $\alpha\alpha\alpha$ S e S27 $\alpha\alpha\alpha$ R:5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-colestano 20S e 20R; S28 $\alpha\alpha\alpha$ R:5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-ergostano 20R; S29 $\alpha\alpha\alpha$ S e S29 $\alpha\alpha\alpha$ R:5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-estigmastano 20S e 20R; H30: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-Hopano. ....	21

## Índice de Tabelas

Tabela 1	Parâmetros geoquímicos obtidos através da análise de Pirólise <i>Rock-Eval</i> na amostra de rocha original e após os experimentos. ....	11
Tabela 2	Composição química dos betumes gerados e óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise na amostra da Formação Irati. ....	14
Tabela 3	Parâmetros geoquímicos obtidos pela análise dos biomarcadores livres no betume original e nos betumes gerados e nos óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise por 72 horas na amostra da Formação Irati. ....	16
Tabela 4	Parâmetros geoquímicos, íon m/z 191, obtidos pela análise dos biomarcadores livres no betume original, nos betumes gerados e nos óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise por 72 horas na amostra da Formação Irati. ....	18
Tabela 5	Parâmetros geoquímicos obtidos pela análise dos biomarcadores livres no betume original e nos betumes gerados e nos óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise por 72 horas na amostra da Formação Irati. ....	20
Tabela 6	Parâmetros geoquímicos obtidos pela análise dos biomarcadores livres no betume original e nos betumes gerados e nos óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise por 72 horas na amostra da Formação Irati. ....	22



# **1- INTRODUÇÃO**

---

O estudo precursor da exploração de petróleo é principalmente baseado na identificação e determinação do potencial gerador de rochas geradoras de hidrocarbonetos no tempo e espaço, assim como na correlação desse potencial com a evolução geológica da bacia e na definição das vias de migração do óleo, da rocha geradora para o reservatório.

Com a ocorrência de diversos processos de alterações durante a migração tornou-se importante criar meios para determinar as características originais dos óleos gerados no momento da expulsão e, principalmente, as características atribuídas ao nível de maturação da rocha geradora no momento da expulsão. [Peters \(1990\)](#), [Lewan \(1993, 1997, 2006, 2011\)](#), entre outros, realizaram estudos que visavam compreender melhor os processos de geração e expulsão do petróleo. Esses estudos foram baseados na simulação, em laboratório, destes processos geológicos e nas análises dos produtos (rocha geradora residual, óleo retido ou betume, óleo expulso e gás).

A técnica conhecida e amplamente empregada para simular os processos geológicos de geração e expulsão de óleo e gás a partir de uma rocha geradora imatura, é conhecida como Hidropirólise. Esta técnica pode ser definida como um experimento hidrotérmico no qual amostras são aquecidas em contato com a água em condições específicas de massa de amostra, massa de água adicionada, volume do reator e temperatura de reação que garantam a fase líquida da água durante o aquecimento ([Lewan, 1993](#)). A água empregada nos experimentos de Hidropirólise penetra no betume e no querogênio atuando como uma fonte que fornece os hidrogênios necessários para promover as reações que formam óleo, além de atuar como um meio através do qual o óleo gerado é separado do betume, sendo expulso da rocha. ([Lewan et al., 1979](#))

## **2- OBJETIVO**

---

O objetivo deste trabalho foi estudar o potencial gerador de hidrocarbonetos e determinar as mudanças nas principais razões de biomarcadores com o aumento do nível de maturação em uma amostra do folhelho betuminoso da formação Irati através de experimentos de hidropirólise. Nesse processo, o tempo geológico e o soterramento são substituídos por temperaturas elevadas, de até 350°C, com um tempo de duração de 72 horas.

## **3- AMOSTRA DE ESTUDO**

---

### **3.1 – Contexto Geológico**

A Bacia do Paraná é uma bacia intracratônica sul-americana, possui uma área de 1,7 milhões de km<sup>2</sup>, sendo 1,1 milhão km<sup>2</sup> no Brasil. A gênese desta bacia está relacionada à estabilização geológica da Plataforma Sul-Americana após o estágio final do Ciclo Orogênico Brasileiro (Proterozóico superior/Paleozóico inferior), e espessura aproximada de 6,800 m. Compreende depósitos sedimentares e vulcânicos e apresenta seis supersequências datadas do Ordoviciano ao Cretáceo: Sequências Rio Ivaí (Grupo Rio Ivaí, Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Grupo Paraná, Devoniano), Gondwana I (Grupos Tubarão e Passa Dois, Carbonífero-Permiano), Gondwana II (unidades Triássicas), Gondwana III (Grupo São Bento, Jurássico- Cretáceo) e Bauru (Cretáceo) (Milani *et al.*, 1994).

# CARTA ESTRATIGRÁFICA DA BACIA DO PARANÁ

## PARANÁ BASIN STRATIGRAPHIC CHART

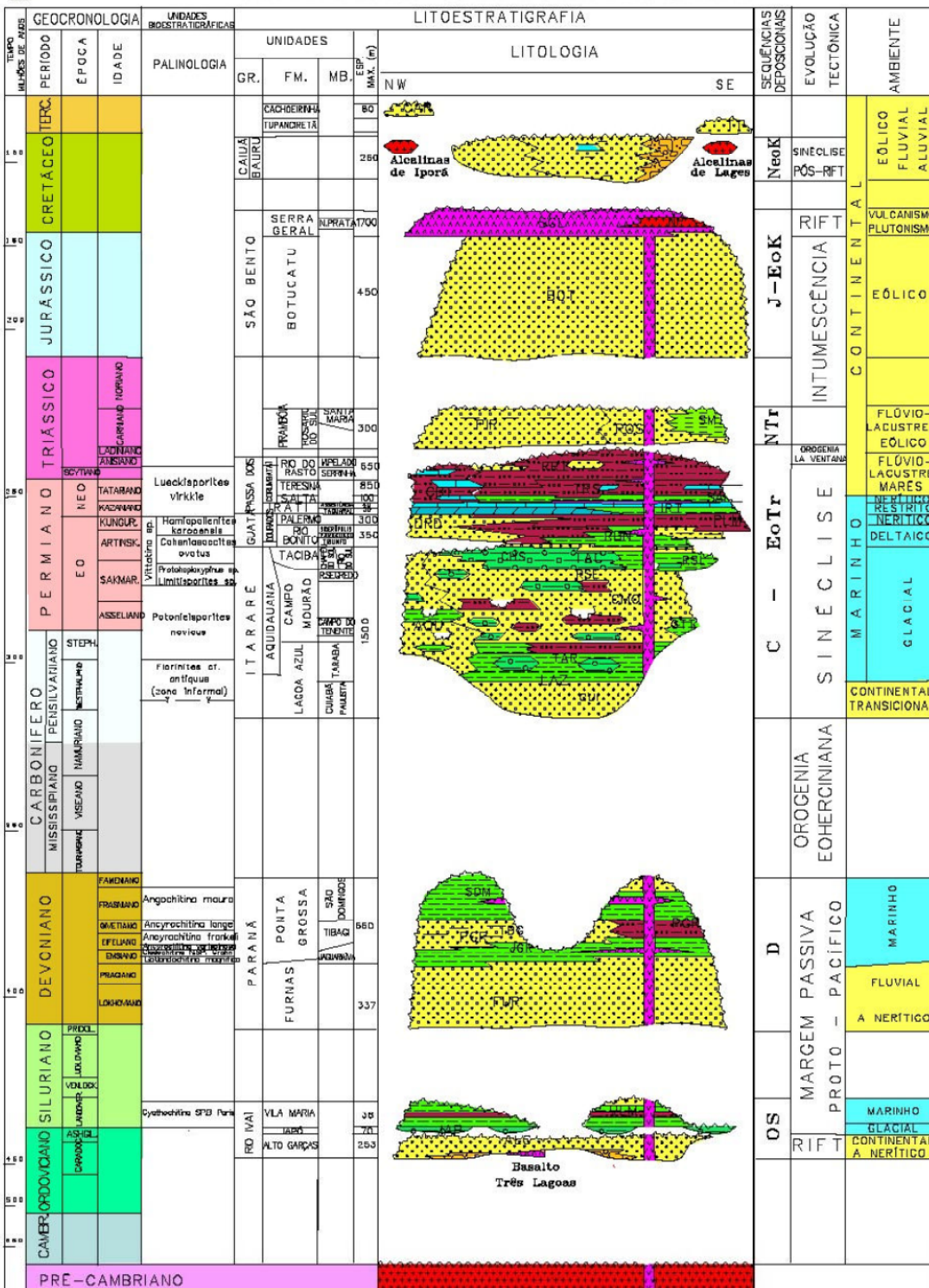


Figura 1 Carta estratigráfica da Bacia do Paraná ( Milani *et al.*, 1994).

No presente trabalho foi utilizada a carta estratigráfica da Bacia do Paraná proposta por (Milani *et al.*, 1994). Na Bacia do Paraná a Formação mais propícia a apresentar

rochas geradoras de petróleo é a Formação Irati, Pertencente ao Grupo Passa Dois, além de possuir correlação geoquímica com grande parte das ocorrências de óleo e gás. Esta formação é constituída por rochas ricas em matéria orgânica potencialmente geradora de óleo e encontra-se imatura em grande parte da bacia (Souza *et al.*, 2008). A Formação Irati é caracterizada por uma faciologia bastante complexa, constituída por folhelho, folhelho betuminoso, arenito, margas, carbonato e anidrita, indicativo de uma geometria de bacia igualmente complexa, em que se confinavam golfos e baías de profundidades e salinidades bastante variáveis (Milani *et al.*, 1994).

### **3.2 – Amostras**

As simulações de geração e expulsão de óleo foram realizadas em uma amostra de afloramento da Formação Irati, coletada na cava de mineração da unidade Petrosix em São Matheus do Sul, localizada no estado do Paraná.

O ideal para a simulação do aumento da maturação utilizando a técnica de Hidropirólise é que a amostra apresente basicamente: alto potencial gerador e baixa maturidade termal.

## **4- METODOLOGIA**

---

Com o objetivo de determinar as alterações na composição química e molecular (biomarcadores) dos betumes e óleos expulsos obtidos a partir da hidropirólise, as amostras foram submetidas às seguintes etapas: coleta, trituração, peneiramento (fração entre 1 – 2 mm) e quarteamento, para a realização dos experimentos de hidropirólise e análises de carbono orgânico total e pirólise *Rock-Eval* foram realizadas na amostra original e nas amostras após cada experimento, os hidrocarbonetos líquidos gerados (betume e óleo expulso) foram caracterizados por cromatografia líquida e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. como mostra a figura 2.

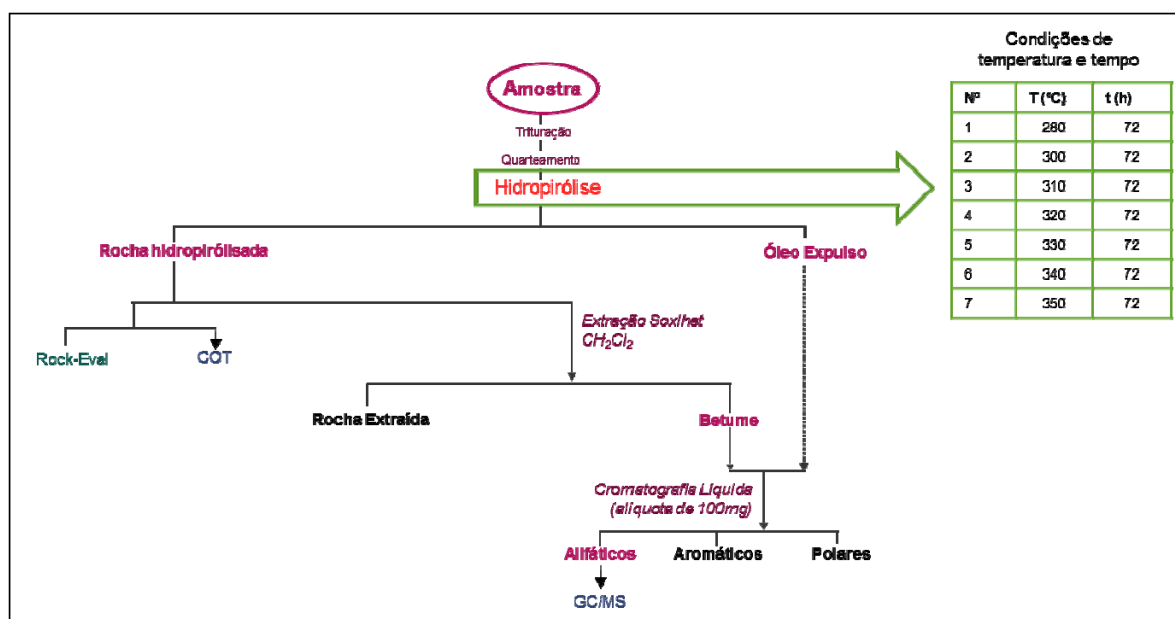


Figura 2 Esquematização da metodologia utilizada neste trabalho.

#### 4.1 – Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise *Rock-Eval*

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

O Carbono Orgânico Total (COT) é utilizado como ferramenta no estudo da quantidade e estado de preservação da matéria orgânica. As análises de COT foram realizadas num equipamento modelo LECO. O analisador SC-144DR é um instrumento de quantificação simultânea de Carbono e Enxofre.

A amostra é previamente moída e descarbonatada, é levada a um forno numa atmosfera de oxigênio (superseco) à temperatura de 1350°C. A combinação temperatura e fluxo de oxigênio levam a amostra à combustão total. Esta amostra sofre um processo de oxido redução. Os elementos que se desejam quantificar, Carbono e Enxofre, transformam-se em CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>. A leitura dos gases formados é feita por uma célula de infravermelho e

transformada em um sinal. Esse resultado expressa a quantidade de matéria orgânica presente nos sedimentos.

As análises de Pirólise *Rock-Eval* foram realizadas no CENPES-Petrobras através de um pirolisador *Rock-Eval6*, marca Delsi®, usando Nitrogênio como gás carregador. O processo de cada análise é automático e tem uma duração de 21 minutos, e simula o processo de degradação térmica do querogênio. Uma pequena quantidade de amostra de rocha é submetida a altas temperaturas sob atmosfera inerte para que não haja combustão da matéria orgânica. Essa análise gera, através de um detector de ionização, dados sobre evolução térmica e potencial gerador da rocha.

#### **4.2 – Experimentos de hidropirólise**

A simulação do aumento da maturação da matéria orgânica contida nas amostras estudadas foi realizada no Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânica (LAFO) do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O equipamento empregado nessas simulações foi uma autoclave *Stainless Steel* com capacidade de 310 mL (Figura 3). Os experimentos foram realizados com 65 g de amostra da rocha geradora, já trituradas, peneiradas (1–2 mm) e quarteadas. Esta quantidade é introduzida, juntamente com 90 ml de água destilada, dentro da autoclave, essas medidas são calculadas para garantir que a água permaneça no estágio líquido durante o experimento, pois ela tem a função de garantir uma fonte que fornece os hidrogênios necessários para promover as reações que formam óleo, além de atuar como um meio através do qual o óleo gerado é separado do betume, sendo expulso da rocha. Em seguida a autoclave foi fechada é utilizado um fluxo de gás Hélio (He) para checar possíveis vazamentos e retirar o ar presente no sistema. As temperaturas usadas nos experimentos foram de 280°C, 300°C, 310°C, 320°C, 330°C, 340°C e 350°C. Essas temperaturas foram

mantidas constantes, através de um sistema de monitoramento por computadores, por 72 horas.



Figura 3 Foto do sistema de hidropirólise do Laboratório de Palinofácies e Facies Orgânica (LAFO), UFRJ.

Finalizadas as simulações, a autoclave foi aberta e os gases gerados descartados, devido à falta de um sistema apropriado para a quantificação e coleta dos mesmos. A rocha hidropirolisada, o óleo expulso, e a água usada nos experimentos foram coletados.

O óleo expulso refere-se ao óleo livre sobrenadante na água e a óleo coletado da limpeza da autoclave. A coleta do óleo livre foi realizada com pipeta Pasteur e transferido para um frasco previamente pesado para quantificação. O óleo coletado da limpeza com diclorometano das paredes e tampa da autoclave e materiais usados na coleta do óleo livre foi coletado igualmente num frasco previamente pesado para quantificação. A somatória destas duas coletas corresponde ao óleo expulso.

A rocha após os experimentos de hidropirólise foi secada na capela até massa constante para quantificação da massa de rocha recuperada. Uma vez secas as amostras de

rocha foram separadas alíquotas para análises de COT, pirólise *Rock-Eval* e extração do betume gerado.

#### **4.3 – Extração Soxhlet**

As amostras de rocha após a hidropirólise foram extraídas usando extrator *Soxhlet* e diclorometano como solvente. Esta extração foi realizada com o intuito de retirar o betume presente na rocha. Este mesmo tratamento foi realizado na amostra de rocha original, não aquecida. Os betumes extraídos foram quantificados.

#### **4.4 – Cromatografia Líquida Preparativa**

A separação das frações saturadas, aromáticas e polares (resinas + asfaltenos, NSO) foi realizada em colunas de vidro empregando como fase estacionária Sílica gel 60 (SiO<sub>2</sub>) 70-230 mesh – Merck, previamente ativada há 120°C durante 8 horas para retirar toda umidade. Como fases móveis foram utilizados os solventes *n*-hexano, metanol e diclorometano.

Uma massa de amostra (betume ou óleo) conhecida foi solubilizada numa quantidade mínima de *n*-hexano e adicionada no topo da coluna. Os hidrocarbonetos saturados foram obtidos pela eluição com 8 ml de *n*-hexano, os hidrocarbonetos aromáticos com 10 ml de uma solução *n*-hexano/diclorometano (8:2) e os compostos polares com uma solução de 10 ml metanol/diclorometano (8:2). Cada uma das frações foi transferida para frasco previamente pesados e suas massas foram quantificadas. Os hidrocarbonetos saturados foram posteriormente analisados por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa.

#### **4.5 – Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas**

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa foi realizada no Cromatógrafo a gás (CG) Agilent Technologies (Palo Alto, CA, EUA), modelo 7890A



acoplado a espectrômetro de massas triplo quadrupolar (EM/EM) Agilent Technologies (7000A) com detector de triplo eixo. Gás carreador hélio a 1,2 mL/min, em módulo de vazão constante. Coluna capilar DB-5 Agilent Technologies, EUA (J & W; 5% fenil, 95% metilsilicone, 30 m x 0,25 mm d.i;  $df = 0,25 \mu\text{m}$ ). Temperatura do injetor 280 °C. Modo de injeção: 1  $\mu\text{L}$  sem divisão de fluxo. Programação de temperatura do CG: temperatura inicial do forno de colunas 70 °C, em seguida programada para elevar-se a 170 °C a 20 °C /min, depois a 310 °C a 2°C/min (10 min). Temperatura da linha de transferência 280 °C.

Condições de operação do Espectrômetro de Massa: temperatura da fonte iônica, 300 °C; temperatura da interface, 305 °C; temperatura do quadrupolo, 150 °C; voltagem de ionização, 70 eV. Análise realizada no modo de monitoramento seletivo de íons (MSI). Íons analisados:  $m/z$  85,  $m/z$ 191,  $m/z$ 217,  $m/z$ 218.

## 5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1- Rendimento dos betumes gerados e óleos expulsos durante a hidropirólise

No final de cada experimento o óleo expulso foi coletado e quantificado, com o intuito de se comparar o rendimento desse óleo gerado em cada temperatura usada no experimento. O mesmo foi feito com os betumes extraídos da rocha após os experimentos. Observa-se então, uma tendência no aumento desses rendimentos à medida que a temperatura dos experimentos aumenta, porem o betume apresenta seu pico de máxima geração na temperatura 320°C e após essa temperatura seu rendimento decai, ja o óleo expulso continua sendo gerado na temperatura de 350°C, sugerindo que a geração do betume foi um processo intermediário à geração de óleo.

Essa tendência ocorre devido à transformação da matéria orgânica, contida nas amostras, em betume e óleo, e também podemos observar que o óleo expulso e betume, atingem seus máximos rendimentos em temperaturas diferentes. como mostra a figura 3.

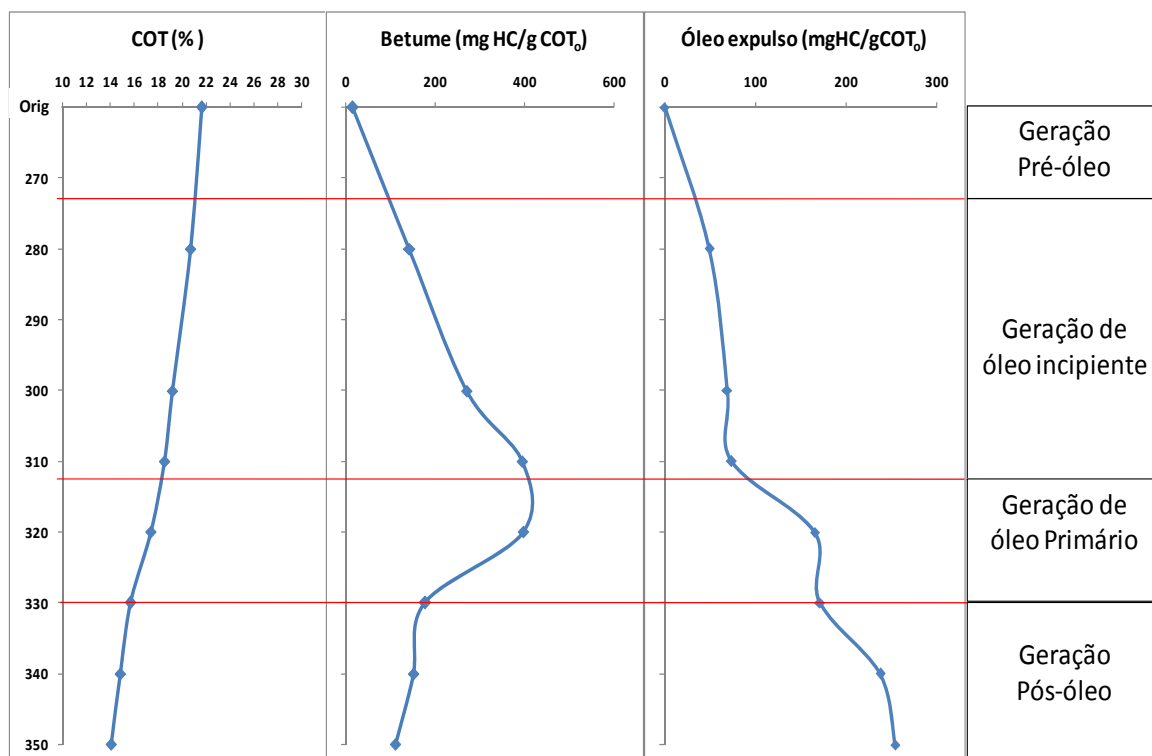


Figura 1 Gráfico de Carbono Orgânico Total (COT) e rendimento de betume e óleo expulso, dos experimentos de hidropirólise mostrando a gradativa transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos líquidos.

O valor do COT da amostra original utilizada nos experimentos é de 21,5%, que indica um excelente potencial de geração de hidrocarbonetos e preservação da matéria orgânica. Com o aumento de temperatura os valores de COT decrescem, fruto da transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos, como evidenciado no gráfico da figura 3.

## 5.2 – Pirólise *Rock-Eval*

Os resultados gerados através da pirólise *Rock-Eval* podem ser observados na tabela 1.

Tabela 1 Parâmetros geoquímicos obtidos através da análise de Pirólise *Rock-Eval* na amostra de rocha original e após os experimentos.

PARÂMETROS	ORIGINAL	280°C	300°C	310°C	320°C	330°C	340°C	350°C
<b>S1 (mgHC/g rocha)</b>	8,08	5,64	8,30	9,86	12,22	10,61	9,92	8,06
<b>S2 (mgHC/g rocha)</b>	148,55	123,78	100,88	90,85	69,51	43,35	31,42	22,02
<b>Tmax (°C)</b>	418	424	427	429	430	437	440	445
<b>IH (mgHC/g COT)</b>	690	598	525	491	399	276	212	156
<b>IP (S1/S1+S2)</b>	0,05	0,04	0,07	0,09	0,15	0,19	0,24	0,27

O pico S1 representa a quantidade de hidrocarbonetos livres presentes na rocha, que podem ser extraídos com solventes orgânicos, A amostra original possui 8,08 mg HC/g rocha, no S1, e de acordo com [Peters & Cassa 1994](#), a classifica como apresentando um excelente potencial de geração, ele atinge seu valor máximo, 12,22 mg HC/g rocha, a 320°C coincidindo com o pico de máxima geração de betume, e em seguida ocorre a queda da sua concentração.

O pico S2 representa o potencial de geração de hidrocarbonetos gerados através do processo de craqueamento térmico do querogênio, e corresponde a quantidade de petróleo

que a rocha analisada teria condição de produzir caso submetida às condições de pressão e temperatura adequadas (Espistalié *et al.*, 1985). A tabela 1 mostra que com o aumento da temperatura ocorre uma progressiva redução do potencial gerador (S2) acompanhado por um aumento da quantidade de hidrocarbonetos livres (S1) até 320°C, evidenciando o processo contínuo de transformação da matéria orgânica.

Através da fórmula  $S1/S1+S2$  temos o índice de produção (IP) da rocha, que representa os hidrocarbonetos produzidos durante o aumento da evolução térmica. Este índice é utilizado para evidenciar o avanço da maturação na rocha geradora. A amostra inicialmente apresenta valores muito baixos em torno de 0,05, o que a classifica como imatura. Porém nos últimos estágios da simulação, temperaturas acima de 320°C, os valores ficam em torno de 0,2, que indicam um alto grau de evolução térmica (Tissot & Welte, 1984). Essa evidência é vista na figura 4, onde este avanço também é visto pelos valores da temperatura em que ocorre o máximo de geração de hidrocarbonetos ( $T_{m\acute{a}x}$ ). A amostra inicial apresenta  $T_{m\acute{a}x}$  de 418°C, o que de acordo com Peters (1986) a classificaria como sendo imatura. Porém na condição mais extrema usada nos experimentos (350°C/72h) a amostra apresenta um valor de 445°C atingindo a zona de maturidade (Peters, 1986).

O aumento do nível de maturação provoca também a queda do índice de hidrogênio (IH), que são usados durante as reações de quebra das moléculas.

A tendência entre estes três parâmetros com a temperatura dos experimentos pode ser observada na figura 4.

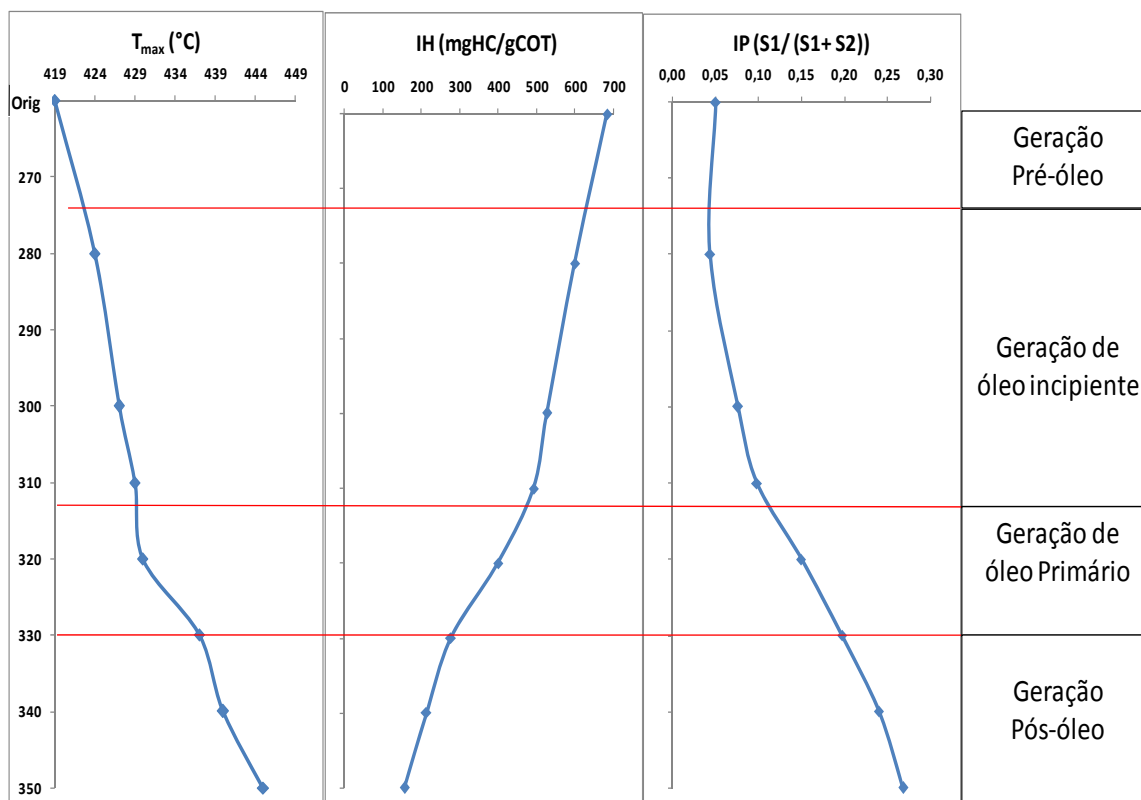


Figura 2 Gráficos comparativos, evidenciando a transformação da matéria orgânica e o aumento da maturação.

Os parâmetros medidos na rocha (COT e *Rock-Eval*), assim como os rendimentos do óleo expulso e betume gerado durante o decorrer da simulação apresentaram resultados que confirmam que a amostra foi efetivamente maturada conforme o aumento da temperatura.

### 5.3 – Cromatografia Líquida

Os resultados obtidos através da técnica da cromatografia líquida nos mostram a mudança na composição química dos betumes e óleos expulsos e são apresentados na tabela 2.

Pelo diagrama ternário da figura 5, gerado através dos dados da tabela 2 podemos notar que os óleos expulsos são mais ricos em hidrocarbonetos saturados e aromáticos, do que os seus betumes correspondentes. Esse efeito é resultante da retenção dos compostos polares na rocha, que são compostos mais pesados, e expulsão dos compostos mais leves,

saturados e aromáticos, durante do processo de migração primaria. Este resultado era esperado para o gradual aumento da temperatura e maturação durante o decorrer da simulação. (Peters, 1986).

Tabela 2 Composição química dos betumes gerados e óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise na amostra da Formação Irati.

PARÂMETROS	ORIGINAL	280°C	300°C	310°C	320°C	330°C	340°C	350°C
<b>BETUME</b>								
Saturados (%)	23	3	7	5	6	7	4	6
Aromáticos (%)	43	20	22	22	23	23	14	13
Polares (%)	34	77	71	73	71	70	82	81
<b>ÓLEO EXPULSO</b>								
Saturados (%)	-	26	17	26	21	31	26	26
Aromáticos (%)	-	41	42	39	25	30	30	28
Polares (%)	-	33	41	35	54	39	44	45

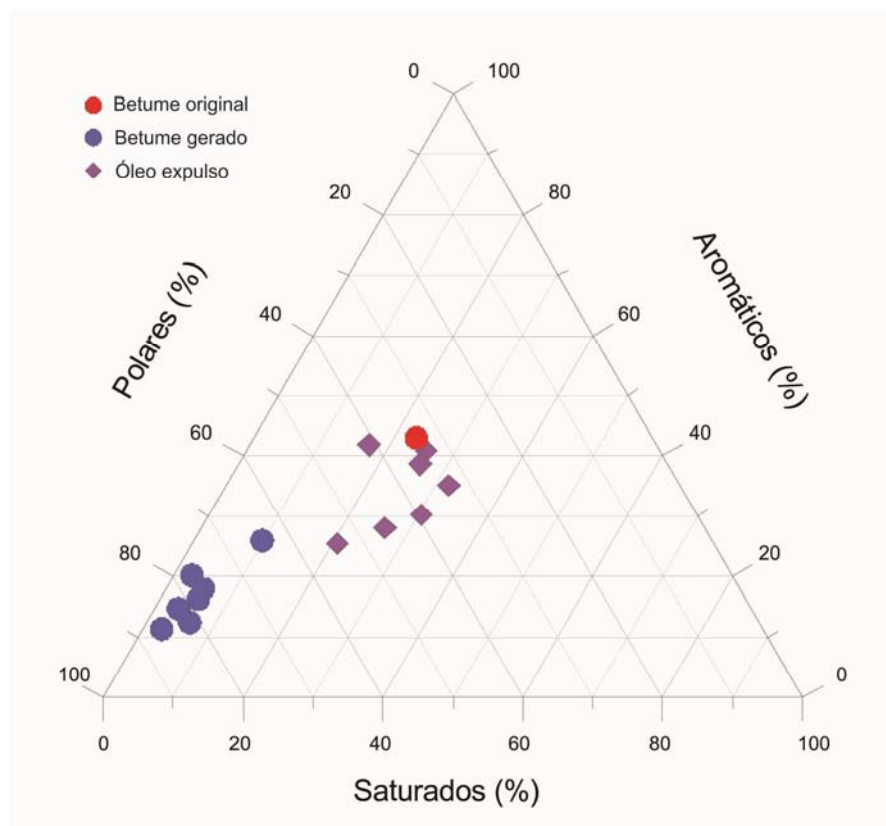


Figura 3 Diagrama ternário da amostra original e dos betumes e óleos gerados nos experimentos, das frações saturadas, aromática e compostos polares da amostra da Formação Irati.

## 5.4 – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM).

Através dos cromatogramas de massa dos produtos gerados com o aumento da temperatura ao longo do experimento de hidropirólise, podemos observar o efeito da transformação da matéria orgânica na amostra utilizada na simulação.

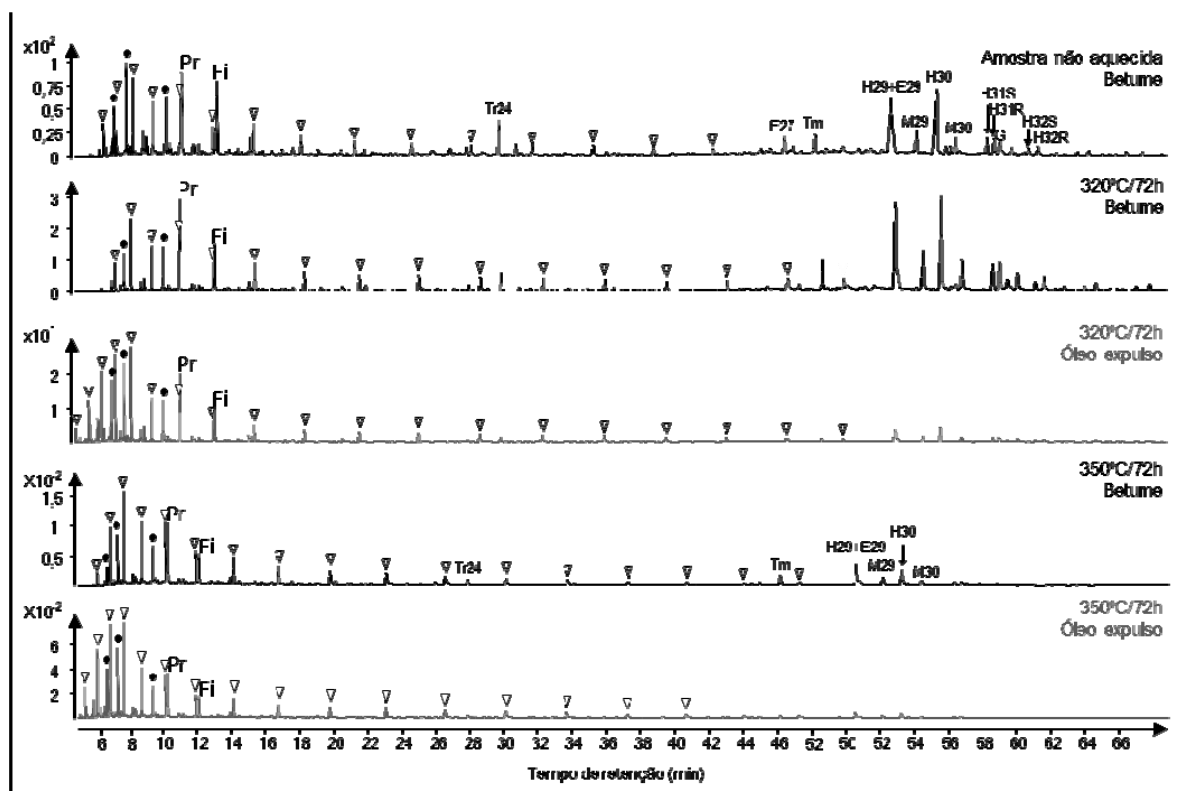


Figura 4 Cromatogramas de massa dos íons totais (CIT) do betume da amostra não aquecida e dos betumes gerados e óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados a 320°C e 350°C por 72 horas. ▽n-alcenos; ●isoprenoides; Pr: pristano; Fi: fitano; Tr24: terpano tricíclico C<sub>24</sub>; E27: 5α(H), 14α(H), 17α(H)-Colestano, 20R; Tm: 17α(H)-22,29,30-Trisnorhopano; H29: 17α(H), 21β(H)-30-Norhopano; E29: 5α(H), 14α(H), 17α(H)-Estigmastano, 20R; M29: 17β(H), 21α(H)-30-Normoretano; H30: 17α(H), 21β(H)-Hopano; M30: 17β(H), 21α(H)-Moretano; H31S e H31R: 17α(H), 21β(H)-Homohopano, S e R; G: gammacerano; H32S e H32R: 17α(H), 21β(H)-Bishomohopano, S e R..

Na figura 6, observa-se que devido ao avanço da maturação térmica da matéria orgânica, ocasionado pelo aumento da temperatura, a abundancia relativa dos biomarcadores terpanos e esteranos diminui conforme o aumento da temperatura. Comparando os cromatogramas de massa dos óleos expulsos com os betumes gerados,

pode-se notar que a abundância desses Biomarcadores é maior nos betumes. Também ocorre à diminuição dos picos de pristano e fitano, juntamente com um aumento relativo na abundância dos *n*-alcanos mais leves. Na tabela 3 temos parâmetros geoquímicos, obtidos pela análise do íon de massa *m/z* 85, que evidenciam essa transformação.

Tabela 3 Parâmetros geoquímicos obtidos pela análise dos biomarcadores livres no betume original e nos betumes gerados e nos óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise por 72 horas na amostra da Formação Irati.

PARÂMETROS	ORIGINAL	280°C	300°C	310°C	320°C	330°C	340°C	350°C
<b>BETUME</b>								
Pr/ <i>n</i> -C <sub>17</sub>	1,8	2,3	2,3	2,1	1,8	1,5	1,3	0,6
Fi/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>	4,1	3,8	3,4	2,6	2,4	1,8	1,5	1,1
IPC	1,15	1,06	1,09	1,09	1,10	1,07	1,07	1,11
<b>ÓLEO EXPULSO</b>								
Pr/ <i>n</i> -C <sub>17</sub>	-	2,4	2,6	2,1	1,9	1,6	1,3	1,2
Fi/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>	-	4,5	3,6	3,0	2,5	1,9	1,6	1,2
IPC	-	1,14	1,12	1,12	1,12	1,09	1,09	1,09

$$\text{IPC: } 2 \cdot (nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29}) / [nC_{22} + 2(nC_{24} + nC_{26} + nC_{28}) + nC_{30}] \text{ (} m/z \text{ 85)}$$

Durante o processo de maturação térmica ocorre uma diminuição nas razões pristano/*n*-C<sub>17</sub> e fitano/*n*-C<sub>18</sub>, essa mudança está relacionada com o craqueamento térmico dos isoprenóides (pristano e fitano) conforme o aumento da temperatura (Peters *et al.*, 2004). Na figura 7 podemos acompanhar a transformação da matéria orgânica através das curvas geradas.

O índice preferencial de carbono (IPC) também pode ser usado como evidencia da maturação térmica ocorrida. O avanço do nível de maturação faz com que o IPC tenda a unidade (Hunt, 1995). A figura 7 e a tabela 3 mostram essa leve tendência, observada nos produtos dos experimentos.



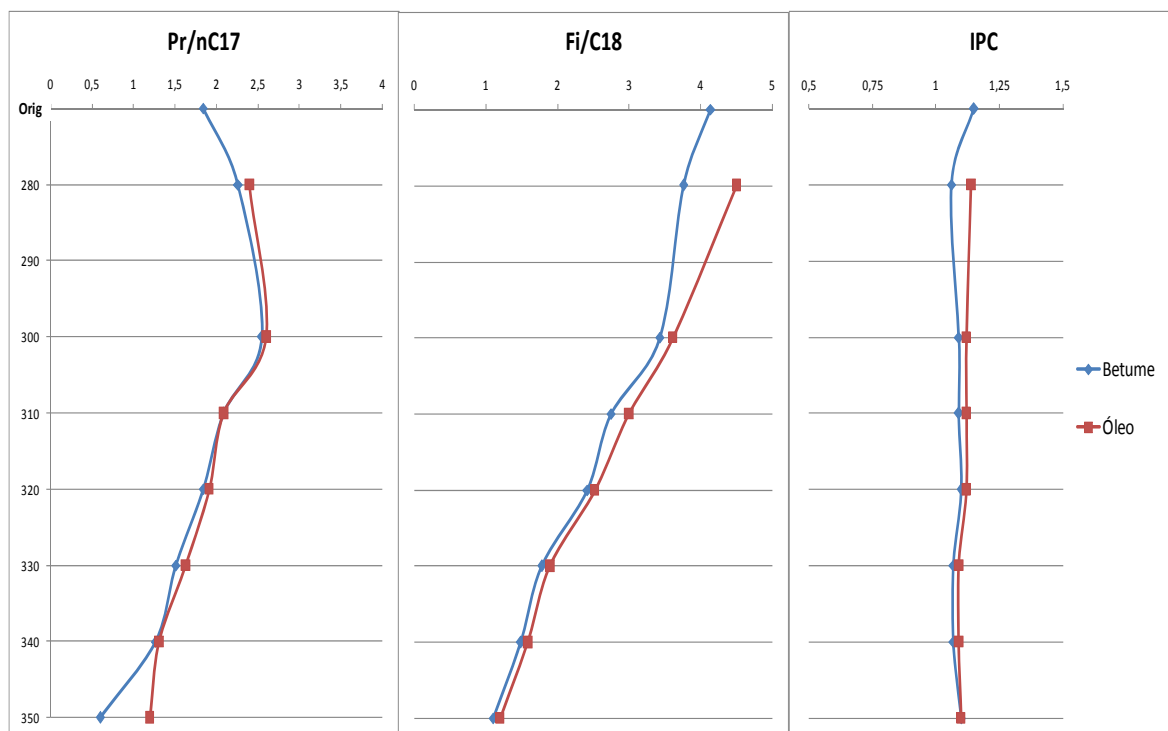


Figura 5 Gráfico dos parâmetros geoquímicos Pr/n-C<sub>17</sub>, Fi/n-C<sub>18</sub> e IPC nos produtos dos experimentos de hidropirólise, mostrando o efeito do aumento da temperatura.

No grupo dos terpanos, íons massas  $m/z$  191, foram calculadas as razões Ts/(Ts+Tm), Tric/H30 e H31S/(S+R) tanto para o betume quanto para o óleo expulso (tabela 4). Estas razões também fornecem informações para corroborar o avanço da maturação térmica.

A razão entre os hopanos 17 $\alpha$ (H)-Trisnorhopano (Tm) e seu isômero 18 $\alpha$ (H)-Trisnorhopano (Ts) é frequentemente usada para estimar o nível de maturação da matéria orgânica, pois o Ts apresenta uma configuração mais estável, sendo mais abundante na matéria orgânica mais madura. Logo a razão Ts/(Ts+Tm) tende a apresentar maiores valores quanto maior a maturação, pois o Tm converte-se para Ts durante o processo de diagênese (Peters *et al.*, 2004). Essa tendência não foi observada nos betumes e óleos resultantes dos experimentos de hidropirólise, como mostrado na tabela 4, onde a razão apresenta uma queda na temperatura 300°C e depois se mantém constante. O que

sugere que a transformação da matéria orgânica continua gerando Tm e não há a transformação para o composto Ts.

Tabela 4 Parâmetros geoquímicos, íon  $m/z$  191, obtidos pela análise dos biomarcadores livres no betume original, nos betumes gerados e nos óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise por 72 horas na amostra da Formação Irati.

PARÂMETROS	ORIGINAL	280°C	300°C	310°C	320°C	330°C	340°C	350°C
<b>BETUME</b>								
Ts/(Ts+Tm)	0,22	0,21	0,14	0,11	0,12	0,11	0,12	0,11
Tric/H30	0,69	1,46	0,43	0,29	0,39	0,53	0,59	0,79
H31 22S/(22S+22R)	0,51	0,51	0,48	0,47	0,49	0,55	0,54	0,59
H29/H30	0,47	0,69	0,63	0,64	0,65	0,72	0,81	1,00
<b>ÓLEO EXPULSO</b>								
Ts/(Ts+Tm)	-	0,20	0,15	0,17	0,12	0,13	0,12	0,14
Tric/H30	-	0,62	0,66	0,64	0,67	0,97	0,91	1,16
H31 22S/(22S+22R)	-	0,51	0,48	0,49	0,50	0,54	0,55	0,57
H29/H30	-	0,56	0,60	0,66	0,65	0,68	0,77	0,96

As razões Tric/H30 e H31 22S/(22S+22R) em hopanos, são muito utilizadas como indicadores de maturação térmica. Os compostos tricíclicos se mostram mais estáveis durante o aumento da maturação, e o carbono quiral na posição 22 (C22) nos homohopanos permite a isomerização da configuração R (configuração biológica), para a configuração S (configuração geológica) (Peters *et al.*, 2004). Nos produtos dos experimentos a razão H31 22S/(22S+22R) atinge o equilíbrio na temperatura mais elevada usada nas simulações (350°C). Segundo Peters *et al.* (2004) a razão H31 22S/(22S+22R) tende a alcançar o equilíbrio com valores em torno de 0,60 e já no início da janela de geração de petróleo, e na simulação a temperatura que resultou em valores mais próximos do esperado foi a de 350°C, como visto na tabela 4, chegando a 0,59 no betume e 0,57 no óleo expulso ficando evidente a tendência ao aumento da razão.

Ao observar-se os cromatogramas de massa  $m/z$  191 na figura 8, e comparar as amostras de betume e óleo em diferentes temperaturas, é evidente, principalmente nos

óleos expulsos, que acompanhado do aumento da temperatura ocorre a diminuição dos hopanos, por exemplo o hopano C30, quando comparado com o norhopano C29, nota-se a sua redução. E um aumento relativo nos tricíclicos.

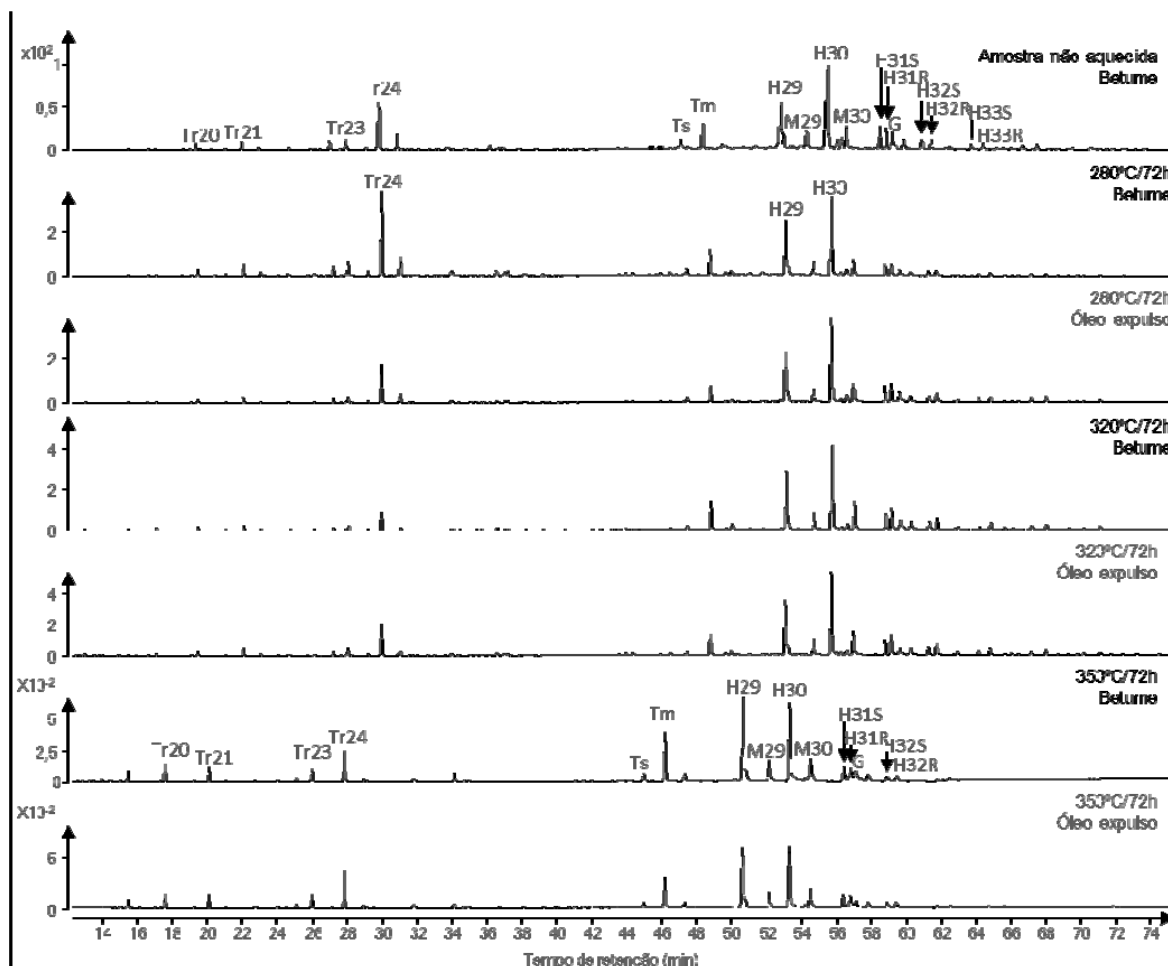


Figura 6 Cromatogramas de massas  $m/z$  191, do betume da amostra não aquecida e dos betumes gerados e óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados a 280°C, 320°C e 350°C por 72 horas. Tr21-Tr24: terpanos tricíclicos  $C_{21}$ - $C_{24}$ ; Ts: 18 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorneohopano; Tm: 17 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano; H29: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30-Norhopano; M29: 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)-30-Normoretano; H30: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-Hopano; M30: 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)-Moretano; H31S e H31R: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-Homohopano, S e R; G: gammacerano; H32S e H32R: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-Bishomohopano, S e R; H33S e H33R: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-Trishomohopano, S e R.

Através do cromatograma nota-se também que o terpano tricíclico C24 apresenta picos muito altos em alguns casos, o que justifica a razão apresentar valores sem uma tendência coerente, especialmente no betume a 280°C, onde a razão Tric/H30 (tabela 4) apresenta valores altos como 1,46.

Na tabela 5 podemos ver os resultados obtidos pelas análises dos íons de massa  $m/z$

217.

Tabela 5 Parâmetros geoquímicos obtidos pela análise dos biomarcadores livres no betume original e nos betumes gerados e nos óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise por 72 horas na amostra da Formação Irati.

PARÂMETROS	ORIGINAL	280°C	300°C	310°C	320°C	330°C	340°C	350°C
<b>BETUME</b>								
Hop/Est	4,57	2,41	8,42	11,1	9,68	13,4	14,4	26,20
C29 $\beta\beta$ / ( $\alpha\alpha$ + $\beta\beta$ )	0,17	0,20	0,18	0,18	0,19	0,23	0,23	-
C29 20S / (20R + 20S)	0,16	0,17	0,15	0,15	0,17	0,25	0,24	-
<b>ÓLEO EXPULSO</b>								
Hop/Est	-	6,04	5,77	5,72	9,68	7,11	9,53	8,93
C29 $\beta\beta$ / ( $\alpha\alpha$ + $\beta\beta$ )	-	0,18	0,20	0,20	0,20	0,22	0,26	0,41
C29 20S / (20R + 20S)	-	0,14	0,16	0,16	0,17	0,21	0,28	0,30

Os esteranos, assim como os hopanos, possuem um carbono quiral que permite a isomerização da configuração R (origem biológica) para a configuração S (origem geológica), durante o processo de diagênese. Porém, diferente dos hopanos esse carbono se encontra na posição 20 (C<sub>20</sub>).

Além dos enantiômeros R e S, os hidrogênios localizados nas posições 14 e 17 nos esteranos C<sub>29</sub>, isomerizam da configuração  $\alpha\alpha$ , menos estável, para a configuração  $\beta\beta$  (14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)  $\rightarrow$  14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)) mais estável durante o processo de diagênese (Hunt, 1995; Waples & Machihara, 1991).

Devido a essas isomerizações, as razões C<sub>29</sub> (20S / (20R + 20S) e C<sub>29</sub>  $\beta\beta$  / ( $\alpha\alpha$  +  $\beta\beta$ ) são frequentemente usadas na avaliação do processo de maturação térmica da matéria orgânica. Observando-se uma tendência a aumentarem até alcançarem valores entre 0,52 – 0,55 e 0,70 respectivamente, onde atingem um equilíbrio durante esse processo (Peters *et al.*, 2004; Hunt, 1995).

De acordo com os valores da tabela 5, as razões utilizadas aumentam durante o avanço da maturação, mas não chegam a atingir valores significativos na zona de

equilíbrio, tendo seus maiores valores para o betume atingidos na temperatura de 330°C, 0,25 para a razão  $C_{29}$  (20S / (20R + 20S)) e 0,23 para a razão  $C_{29} \beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$ , e para o óleo na temperatura de 350°C, 0,30 para a razão  $C_{29}$  (20S / (20R + 20S)) e 0,41 para a razão  $C_{29} \beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$ .

De acordo com Ruble *et al.* (2001), fatores como o tipo de matéria orgânica e a facies deposicional, podem influenciar no resultado dos Biomarcadores, o que poderia explicar o fato das razões apresentadas não se comportarem da maneira esperada, todavia seria preciso mais estudos para confirmar se houve essa influencia.

Ao observar a figura 9 temos evidenciado a degradação que ocorre nos esteranos, com o avanço da temperatura durante o experimento.

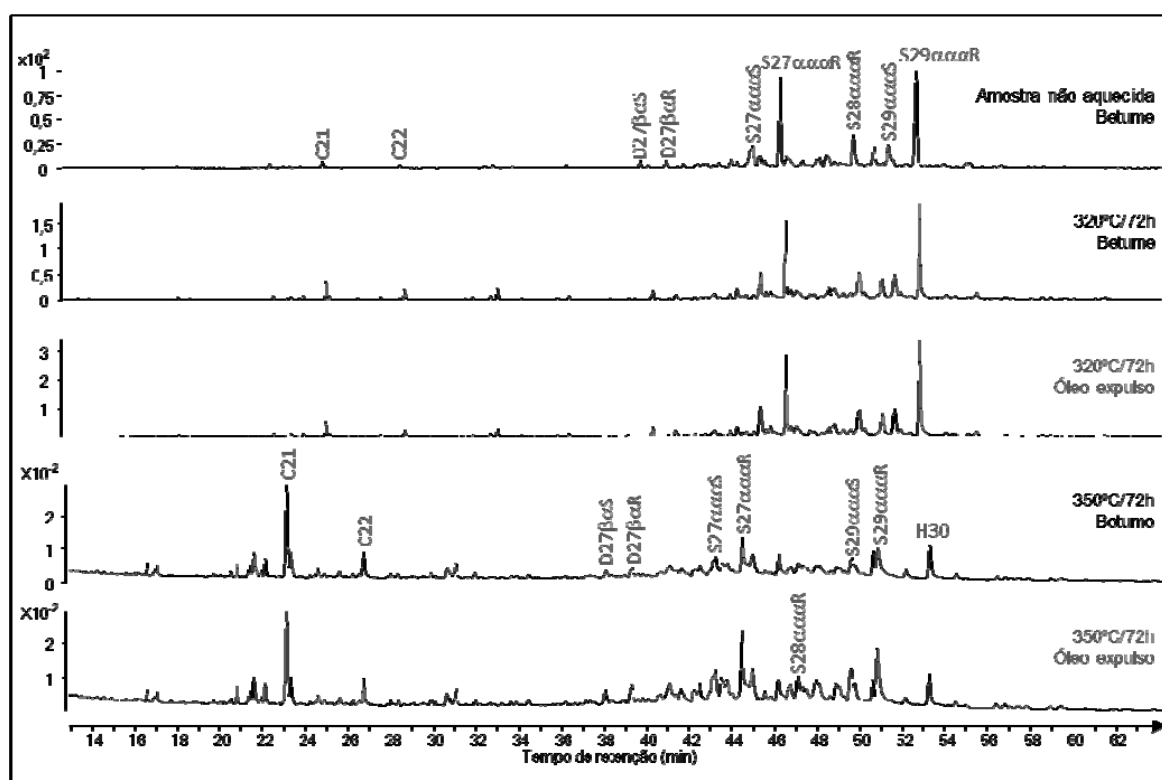


Figura 7 Cromatogramas de massas  $m/z$  217 do betume da amostra não aquecida e dos betumes gerados e óleos expulsos nos experimentos de hidropirólise realizados a 320°C e 350°C por 72 horas. C21: pregnano  $C_{21}$ ; C22: pregnano  $C_{22}$ ; D27 $\beta\alpha$ S e D27 $\beta\alpha$ R:13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H)-diacolestano 20S e 20R; S27 $\alpha\alpha\alpha$ S e S27 $\alpha\alpha\alpha$ R:5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-colestano 20S e 20R; S28 $\alpha\alpha\alpha$ R:5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-ergostano 20R; S29 $\alpha\alpha\alpha$ S e S29 $\alpha\alpha\alpha$ R:5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-estigmastano 20S e 20R; H30: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-Hopano.

Essa degradação dos esteranos notada na figura 9 também pode ser confirmada através dos valores da razão Hop/Est da tabela 5, que apresenta um aumento conforme a temperatura se eleva.

Na tabela 6 temos os valores obtidos para esteranos através do íon de massa  $m/z$  218, nas amostras em análise.

Tabela 6 Parâmetros geoquímicos obtidos pela análise dos biomarcadores livres no betume original e nos betumes gerados e nos óleos expulsos durante os experimentos de hidropirólise por 72 horas na amostra da Formação Irati.

PARÂMETROS	ORIGINAL	280°C	300°C	310°C	320°C	330°C	340°C	350°C
<b>BETUME</b>								
%C27 $\alpha\beta\beta$	34,2	41,7	31,4	29,6	32,4	34,0	37,5	55,4
%C28 $\alpha\beta\beta$	20,1	15,2	14,3	13,5	13,9	13,1	10,5	4,9
%C29 $\alpha\beta\beta$	45,8	43,1	54,3	56,9	53,6	52,9	52,1	39,7
<b>ÓLEO EXPULSO</b>								
%C27 $\alpha\beta\beta$		31,3	32,9	33,3	32,8	35,1	39,2	50,1
%C28 $\alpha\beta\beta$		13,9	14,8	14,5	13,9	13,9	11,9	3,8
%C29 $\alpha\beta\beta$		54,7	52,3	52,2	53,3	51,0	48,9	46,2

Ao correlacionar os esteranos regulares C<sub>27</sub> - C<sub>28</sub> - C<sub>29</sub>, observa-se que com a elevação da temperatura há uma tendência no aumento do C<sub>27</sub> em relação à diminuição dos esteranos C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub>. Isso ocorre devido as moléculas mais complexas C<sub>29</sub> e C<sub>28</sub>, que possuem radicais mais complexos, sofrerem uma quebra mais facilmente.

## 6- CONCLUSÕES

---

Os resultados dos rendimentos obtidos através da simulação da hidropirólise nas amostras do folhelho betuminoso da Formação Irati, confirmaram o betume como o produto intermediário na geração de óleo.

Os resultados das análises geoquímicas na rocha após os experimentos foram conclusivos e se comportaram da maneira esperada. As condições experimentais empregadas elevaram o nível de maturação da matéria orgânica na amostra. Contudo, nos biomarcadores, algumas razões utilizadas para estimar o nível de maturação não variaram com o aumento da temperatura (ex.  $T_s/(T_s+T_m)$ ) ou não atingiram os valores de equilíbrio (ex.  $20S/(20R+20S)$  e  $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ ) antes dos compostos serem degradados termicamente. Somente a razão  $H31S/(S+R)$  atingiu o equilíbrio na temperatura mais elevada (350°C).

O efeito da temperatura foi mais evidente nos perfis dos cromatogramas de massa (CIT,  $m/z$  85, 191, 217) do que nas próprias razões.

## 7- REFERÊNCIAS

---

- Espistalié, J.; Deroo, G. & Marquis F. 1985. Parties 1 e 2 Revue de L'Institut Français du Pétrole, 40, 5-6.
- Hunt, J.M. 1995. Petroleum Geochemistry and Geology. W.H. Freeman and Company, New York, 743p.
- Lewan M. D. 1993. Laboratory simulation of petroleum formation. Hydrous Pyrolysis. In: Engel M. H.; Macko S. A. (Eds). Organic Geochemistry. Plenum Press, New York, 419-442.
- Lewan, M. D. 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 61 (17), 3691-3723.
- Lewan, M.D.; Winters, J.C. & McDonald, J.H. 1979 Generation of oil-like pyrolysates from organic-rich shales. **Science** 203, 896-899.
- Lewan, M.D.; Kotarba, M.J.; Curtis, J.B.; Wieclaw, D. & Kosakowski, P. 2006. Oil-generation kinetics for organic facies with Type-II and -IIS kerogen in the Menilite Shales of the Polish Carpathians. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 70, 3351-3368.
- Lewan, M.D. & Roy, S. 2011. Role of water in hydrocarbon generation from Type-I kerogen in Mahogany oil shale of the Green River Formation. **Organic Geochemistry** 42, 31-41.
- Milani, E.J.; França, A.B. & Schneider, R.L. 1994. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da PETROBRÁS**, Rio de Janeiro, 8 (1), 69-82.
- Peters, K.E. 1986 Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. **AAPG Bulletin** 70 (3), 318-329



- Peters, K.E.; Moldowan J.M. & Sundararaman, P. 1990. Effects of Hydrous Pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members. **Organic Geochemistry** 15 (3), 249-265
- Peters, K.E. & Cassa, M.R. 1994. In: Maggon, L.B. & Doe, W.G. (Eds). **AAPG Memoir** 60, 93-120.
- Peters, K.E.; Walters C.C. & Moldowan J.M. 2004. The Biomarker Guide. volume 2, Cambridge. United Kingdom, 1155p.
- Ruble T.E.; Lewan M.D. & Philip R.P. 2001. New insights on the Green River petroleum system in the Uinta basin from hydrous pyrolysis experiments. **AAPG Bulletin**, 85 (8), 1333–1371.
- Souza, I. V. A. F.; Filho, J. G. M. & Menezes, T. R. 2008. Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas em um horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. **Revista Brasileira de Geociências**, 38, 138-148.
- Tissot, B. & Welte, D.H. 1984. Petroleum Formation and Occurrence. Heidelberg: Springer Verlang, 2ed. 699p.
- Waples, D.W. & Machihara T. 1991. Biomarkers for Geologists – A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. AAPG Methods in Exploration, N°9, Tulsa, Oklahoma. 91p.