

Fins da Geologia

Ingrid Aparecida Gomes
(Organizadora)

 **Atena**
Editora

Ano 2018

Ingrid Aparecida Gomes
(Organizadora)

Fins da Geologia

Atena Editora
2018

2018 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Geraldo Alves e Natália Sandrini

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

G633f Gomes, Ingrid Aparecida.
Fins da geologia [recurso eletrônico] / Ingrid Aparecida Gomes. –
Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2018.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-85-7247-020-9
DOI 10.22533/at.ed.209182112

1. Geologia. 2. Geologia química. I. Título.

CDD 550

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2018

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

A obra *“Estudos Geológicos Contemporâneos”* aborda uma série de livros de publicação da Atena Editora, em seu I volume, apresenta, em seus 11 capítulos, discussões de diferentes vertentes da Geologia, com ênfase na Geologia Química.

A Geologia engloba, atualmente, alguns dos campos mais promissores em termos de pesquisas atuais. Esta ciência estuda as diversas relações existentes entre natureza e o homem, principalmente os fatores de composição da crosta terrestre.

A percepção geológica possibilita a aquisição de conhecimentos e habilidades capazes de induzir mudanças de atitudes, resultando na construção de uma nova visão das relações do ser humano com o meio, e, portanto, gerando uma crescente demanda por profissionais atuantes nessas áreas.

A ideia moderna da Geologia refere-se a um processo de mudança física geral, formulada no sentido positivo e natural, temporalmente progressivo e acumulativo, segue certas regras, etapas específicas e contínuas, de suposto caráter universal. Como se tem visto, a ideia não é só o termo descritivo de um processo e sim um artefato mensurador e normalizador do meio físico, tais discussões não são apenas mais fundadas em critérios antropológicos, mas também são incluídos fatores caracterização, avaliação, investigação de anomalias, mais centrado nos aspectos litológicos.

Neste sentido, este volume dedicado a Geologia, apresenta artigos alinhados com estudos da natureza. A importância dos estudos geológicos dessas vertentes, é notada no cerne da ciência, tendo em vista o volume de artigos publicados. Nota-se também uma preocupação dos Geólogos e profissionais de áreas afins, em desvendar a realidade dos meios natural e antrópico.

Os organizadores da Atena Editora, agradecem especialmente os autores dos diversos capítulos apresentados, parabenizam a dedicação e esforço de cada um, os quais viabilizaram a construção dessa obra no viés da temática apresentada.

Por fim, desejamos que esta obra, fruto do esforço de muitos, seja seminal para todos que vierem a utilizá-la.

Ingrid Aparecida Gomes

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	8
CARACTERIZAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS DOS ARENITOS DA FORMAÇÃO FURNAS, REGIÃO DE CAMPO NOVO-PR	
Ricardo Maahs Norberto Dani Ericks Henrique Testa Elisa Oliveira da Costa	
DOI 10.22533/at.ed.2091821121	
CAPÍTULO 2	13
CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DA FORMAÇÃO IÇÁ	
Luciana F. Pereira Guilherme T. Bueno Thierry Allard	
DOI 10.22533/at.ed.2091821122	
CAPÍTULO 3	20
CONTRIBUIÇÃO À AVALIAÇÃO DO POTENCIAL GERADOR DE HIDROCARBONETOS DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS (DEVONIANO), NO ESTADO DO TOCANTINS, BACIA DO PARNAÍBA, BRASIL	
Iasmine Maciel Silva Souza Olívia Maria Cordeiro de Oliveira Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro Eliane Soares de Souza Jose Roberto Cerqueira Ilene Matanó Abreu Rafael Regueira Santos	
DOI 10.22533/at.ed.2091821123	
CAPÍTULO 4	30
AVALIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS EM EXTRATOS DE ROCHAS GERADORAS DA BACIA DO AMAZONAS, FORMAÇÃO BARREIRINHA	
Artur Leal de Carvalho Barros Sidney Gonçalo de Lima Andrenilton Ferreira Silva Edymilaís da Silva Sousa Moisés Pereira de Araújo Sebastian Molina Calderón Afonso Cesar Rodrigues Nogueira	
DOI 10.22533/at.ed.2091821124	
CAPÍTULO 5	43
FATORES QUE AFETAM A BIODISPONIBILIDADE DE CONTAMINANTES METÁLICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BAÍA DE SEPETIBA, RIO DE JANEIRO, BRASIL	
Christiane do Nascimento Monte Ana Paula de Castro Rodrigues Alexandre Rafael de Freitas Renato Campello Cordeiro Ricardo Erthal Santelli Wilson Machado	
DOI 10.22533/at.ed.2091821125	

CAPÍTULO 6	58
ANOMALIAS GEOQUÍMICAS DE ESTRÔNCIO NO ESTADO DE ALAGOAS E PERSPECTIVAS DE MINERALIZAÇÕES	
Enjorras de Albuquerque Medeiros Lima	
Melissa Franzen	
Fernanda Soares de Miranda Torres	
DOI 10.22533/at.ed.2091821126	
CAPÍTULO 7	63
TEORES ANÔMALOS DE CROMO EM ASSOCIAÇÃO COM COBRE, FERRO E NÍQUEL NA REGIÃO DE JOAQUIM GOMES, NORDESTE DO ESTADO DE ALAGOAS	
Melissa Franzen	
Enjorras de Albuquerque Medeiros Lima	
Fernanda Soares de Miranda Torres	
DOI 10.22533/at.ed.2091821127	
CAPÍTULO 8	69
CONCENTRAÇÕES DE NITRATO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS EM ÁREA DE ATIVIDADE MINEIRA NO MUNICÍPIO DE CAÇAPAVA DO SUL, RS, BRASIL	
Cristiane Heredia Gomes	
Karine Persea Junges	
Diogo Gabriel Sperandio	
Rafael Lima Dessart	
Pedro Daniel da Cunha Kemerich	
DOI 10.22533/at.ed.2091821128	
CAPÍTULO 9	85
GEOQUÍMICA MOLECULAR DE ROCHAS GERADORAS DA FORMAÇÃO BARREIRINHA, MUNICÍPIO RURÓPOLIS – PARÁ, BACIA DO AMAZONAS	
Andrenilton Ferreira Silva	
Sidney Gonçalo de Lima	
Artur Leal Carvalho Barros	
Sebastian Molina Calderón	
Afonso Cesar Rodrigues Nogueira	
DOI 10.22533/at.ed.2091821129	
CAPÍTULO 10	98
SEPARAÇÃO DE ASFALTENOS POR CROMATOGRAFIA EM PLACA PREPARATIVA E ANÁLISE POR CG-EM DE BIOMARCADORES OCLUÍDOS	
Sidney Gonçalo de Lima	
Iara Samara de Alcantara Silva	
José Arimateia Dantas Lopes	
Igor Viegas Alves Fernandes de Souza	
Ramsés Capilla	
Georgiana Feitosa da Cruz	
DOI 10.22533/at.ed.20918211210	
CAPÍTULO 11	106
STUDY OF LITHOLOGIC INFLUENCE ON KARSTIC GEOMORPHOLOGY DEVELOPED ON PEDRO LEOPOLDO AND LAGOA SANTA MEMBER'S – SETE LAGOAS FORMATION/ MG, BRAZIL	
Amanda Rodrigues Lima da Silva	
Gizelle Guedes Cunha de Moura	
Letícia Amaral Cardoso	
Maria Luiza Menezes Cordeiro	

Rafael Queiroga Viana Machado
Ana Kátiuscia Pastana de Souza Weber
Marcia Rodrigues Marques
Ulisses Cyrino Penha

DOI 10.22533/at.ed.20918211211

SOBRE A ORGANIZADORA..... 117

AVALIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS EM EXTRATOS DE ROCHAS GERADORAS DA BACIA DO AMAZONAS, FORMAÇÃO BARREIRINHA

Artur Leal de Carvalho Barros

Laboratório de Geoquímica Orgânica,
Universidade Federal do Piauí - UFPI,
Departamento de Química, Teresina – PI

Sidney Gonçalo de Lima

Laboratório de Geoquímica Orgânica - UFPI,
Programa de Pós-Graduação em Química,
Teresina – PI

Andrenilton Ferreira Silva

Laboratório de Geoquímica Orgânica - UFPI,
Programa de Pós-Graduação em Química,
Teresina – PI

Edymilaís da Silva Sousa

Laboratório de Geoquímica Orgânica - UFPI,
Programa de Pós-Graduação em Química,
Teresina – PI

Moisés Pereira de Araújo

Laboratório de Geoquímica Orgânica - UFPI,
Departamento de Química, Teresina – PI

Sebastian Molina Calderón

Universidade Federal do Pará – UFPA, Instituto
de Geociências
Belém - PA

Afonso Cesar Rodrigues Nogueira

Universidade Federal do Pará – UFPA, Instituto
de Geociências
Belém - PA

compreende parte da porção inferior do Grupo Curuá, identificando-se como uma das rochas geradoras mais expressivas da Bacia do Amazonas. Este trabalho teve como objetivo avaliar o grau de evolução térmica da matéria orgânica extraída de amostras de afloramento da formação Barreirinha, por meio de parâmetros moleculares e Tmax. Baseando-se em parâmetros moleculares e na distribuição de hidrocarbonetos aromáticos (naftaleno, fenantreno e respectivos alquil homólogos) foi possível sugerir que as amostras apresentam baixa evolução térmica, sendo confirmado pelos dados de Tmax, que foram inferiores à 440 °C.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrocarbonetos aromáticos, maturação, Formação Barreirinha, Devoniano.

Abstract: Barreirinha Formation - Upper Devonian Formation (Frasnian / Famennian) comprises part of the lower portion of the Curuá Group, and identify itself as one of the most expressive generating rocks of the Amazon Basin. The objective of this work is to evaluate the measure of the organic matter thermal evolution, extracted from outcrooping samples, by using molecular parameters and Tmax. Based on molecular parameters and the distribution of aromatic hydrocarbons (naphthalene, phenanthrene and respective

RESUMO: A Formação Barreirinha - Devoniano Superior (Frasniana/Fameniana),

alkyl homologues), it was possible to suggest that the samples presented a low thermal evolution, being confirmed by the Tmax data, which were lower than 440 °C.

KEYWORDS: Aromatic hydrocarbons, maturation, Barreirinha Formation, Devonian.

1 | INTRODUÇÃO

Constituindo uma fração significativa do petróleo bruto e de betumes de rochas geradoras, os hidrocarbonetos aromáticos podem ser derivados a partir de biomarcadores saturados, como resultado de alterações térmicas e biológicas sem preservar informações a respeito do seu precursor, como exemplo os fenantrenos, naftalenos e seus derivados alquilados (PETERS et al., 2005; HECKMANN et al. 2011)

Devido à maior estabilidade térmica dos hidrocarbonetos aromáticos, foi estabelecida uma grande quantidade de parâmetros de maturação, que tem como base os processos de isomerização e/ou alquilação-desalquilação de alguns destes compostos (HECKMANN et al. 2011; STONOVÍÉ et al. 2007; WANG et al. 2016).

A Bacia do Amazonas está localizada ao sul do Escudo das Guianas e ao norte do Escudo Brasileiro e possui uma área de aproximadamente 500.000 km² que engloba partes dos estados do Pará e do Amazonas (CUNHA et al., 2007). A Formação Barreirinha, objeto de estudo deste trabalho, é a principal geradora de hidrocarbonetos da Bacia do Amazonas, composta por folhelhos datados do Devoniano com coloração de cinza-escuros a negros, fazendo parte da porção inferior do Grupo Curuá e dividindo-se em três membros, Abacaxis, Urubu e Urariá, onde sua sedimentação deu-se em ambiente marinho distal e euxínico (CUNHA et al., 2007).

O objetivo deste trabalho é avaliar o grau de evolução térmica de rochas geradoras da Formação Barreirinha, a partir de parâmetros geoquímicos moleculares baseados em hidrocarbonetos poliaromáticos (naftaleno, fenantreno e alquil homólogos) e dados de Tmax.

2 | PARTE EXPERIMENTAL

As amostras foram coletadas em um afloramento localizado no Km-215 da rodovia BR-163 (Santarém - Cuiabá), no município de Rurópolis, aproximadamente a 1.170Km de Belém, Pará. Após lavagem, secagem e pulverização, cerca de 150 g de rocha pulverizada foi submetida à extração da MO por 24h em um sistema tipo Soxhlet, utilizando 220 mL de solvente extrator, (DCM/MeOH 12%) e cobre metálico (Cu) para a remoção de enxofre elementar (S), em seguida o extrato foi concentrado em um evaporador rotativo.

O extrato concentrado foi submetido ao fracionamento em cromatografia em coluna, utilizando Sílica : Alumina (SiO₂:Al₂O₃) como fase estacionária em um proporção 1/1,2 (2,5 g: 3 g), sendo eluída com Hexano para a fração saturada (F1), Hexano : Diclorometano (8:2) para a fração aromática (F2) e Diclorometano/Metanol

(3:1) para a fração polar (F3), em seguida as frações foram concentradas em evaporador rotativo e as frações F1 e F2 foram analisadas por CG-EM do modelo GCMS-QP2010 SE, AOC-500 utilizando uma coluna Rtx-5MS, 30 m x 0,25 mm, espessura do filme interno de 0,25 μm , hélio como gás de arraste e energia de ionização de 70 eV.

Para obtenção dos resultados teóricos, as moléculas de naftaleno, fenantreno e derivados alquilados foram geradas na ferramenta de desenho ChemDraw e após isso, o modelo foi otimizado com os ajustes de comprimento, ângulos e energias de repulsão. Os cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian 09W através da metodologia de Parametrical Model 3 (PM3). Para obter os valores de entalpia de formação, o output foi extraído e analisado através dos programas Gaussian View e ChemDraw e as energias foram convertidas para kcal/mol.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a distribuição típica da fração aromática das amostras estudadas neste trabalho. A identificação dos compostos de interesse deu-se pela comparação do tempo de retenção, bem como os espectros de massas já apresentados na literatura (STRACHAN et al., 1988; AARSSSEN et al. 1999; BASTOW et al., 2000; STOJANOVIC, et al., 2007; ASIF et al., 2011; SONG et al., 2017). A Tabela 1 mostra os valores dos parâmetros calculados para as amostras, baseados nas áreas dos sinais obtidos pela análise em CG-EM.

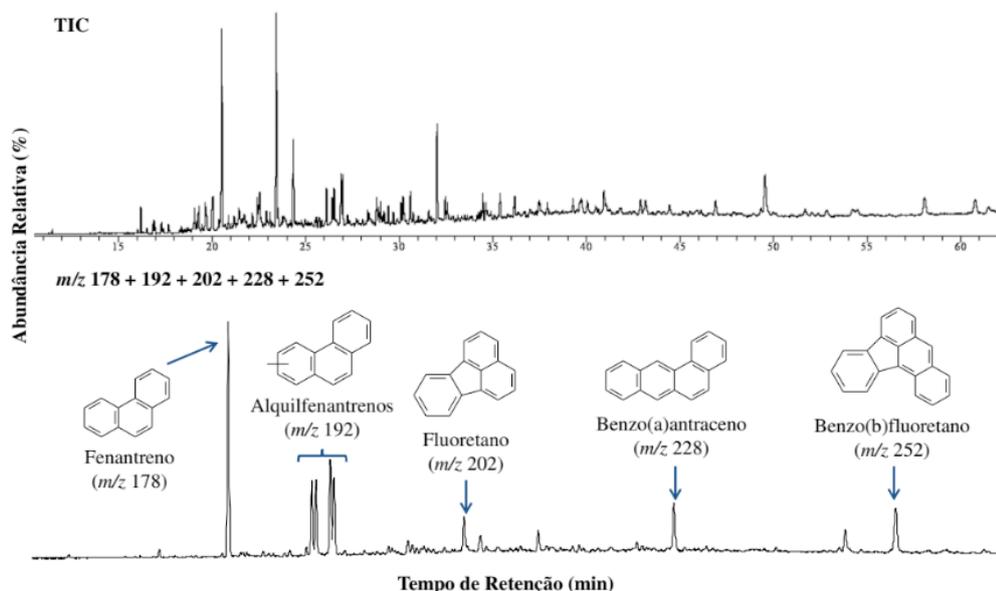


Figura 1- Cromatograma de Íons Totais (TIC) e Cromatograma de Íons Mistos (MIC, m/z 198 + 178 + 202 + 228 + 252) típicos para a fração hidrocarbonetos aromáticos, amostra BA01.

A fim de se avaliar a origem dos compostos analisados (petrogênica ou pirolítica) foram calculados alguns parâmetros geoquímicos moleculares. A maturação lenta

da matéria orgânica à baixas temperaturas promove a formação de HPA alquilados. Altas razões entre HPA alquilados e seus homólogos não alquilados sugerem origem petrogênica (MEIRE, AZEREDO, TORRES, 2007). Dentre as amostras analisadas, os valores encontrados para a amostra **BA05** sugerem que esta sofreu maior contaminação (origem pirolítica) com exposição, intemperismos e lixiviação, uma vez que estas amostras são de afloramento.

Os alquilnaftalenos e alquilfenantrenos são componentes encontrados na fração aromática e podem estar em alta concentração em óleos e sedimentos. Sua distribuição pode variar com a maturação, ação da biodegradação e fonte da matéria orgânica (PETERS et al., 2005b; KILLOPS e KILLOPS 2005). Alguns parâmetros baseados na estabilidade e abundância relativa destes compostos foram usados para a avaliação da maturação.

Foi possível observar a presença de naftaleno (Figura 2), bem como fenantreno (Figura 3) e seus respectivos derivados alquilados. Com relação aos alquilnaftalenos, observa-se um decréscimo nas abundâncias relativas de metilnaftalenos para trimetilnaftalenos e, ainda, dos alquilfenantrenos e de metilfenantrenos para os trimetilfenantrenos (Figura 2 e Figura 3).

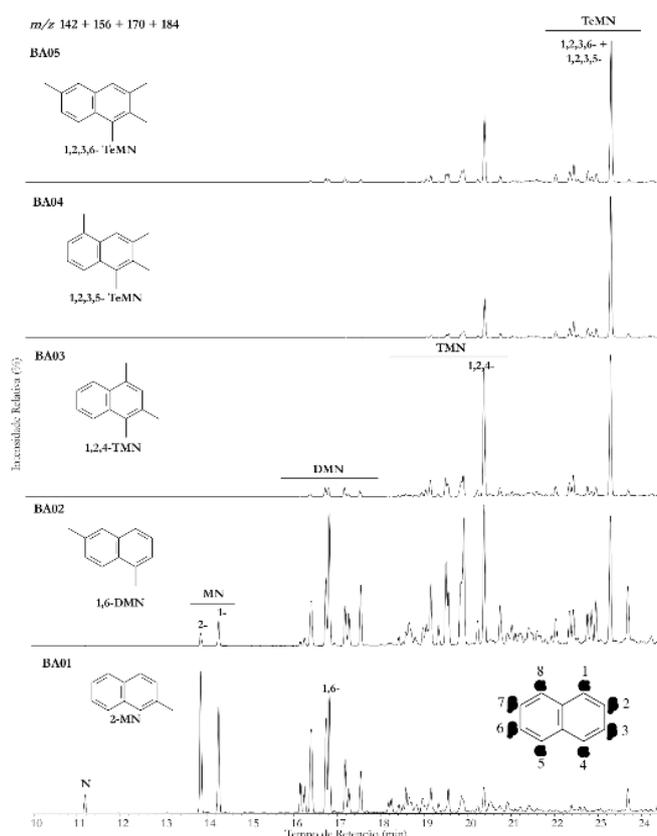


Figura 2 – Perfil das amostras para o RIC m/z 128+ 142+ 156+170 mostrando a distribuição de naftaleno (N) e alquilnaftalenos. EM- metilnaftalenos, MN- metilnaftalenos, DMN- dimetilnaftalenos, TMN- trimetilnaftalenos.

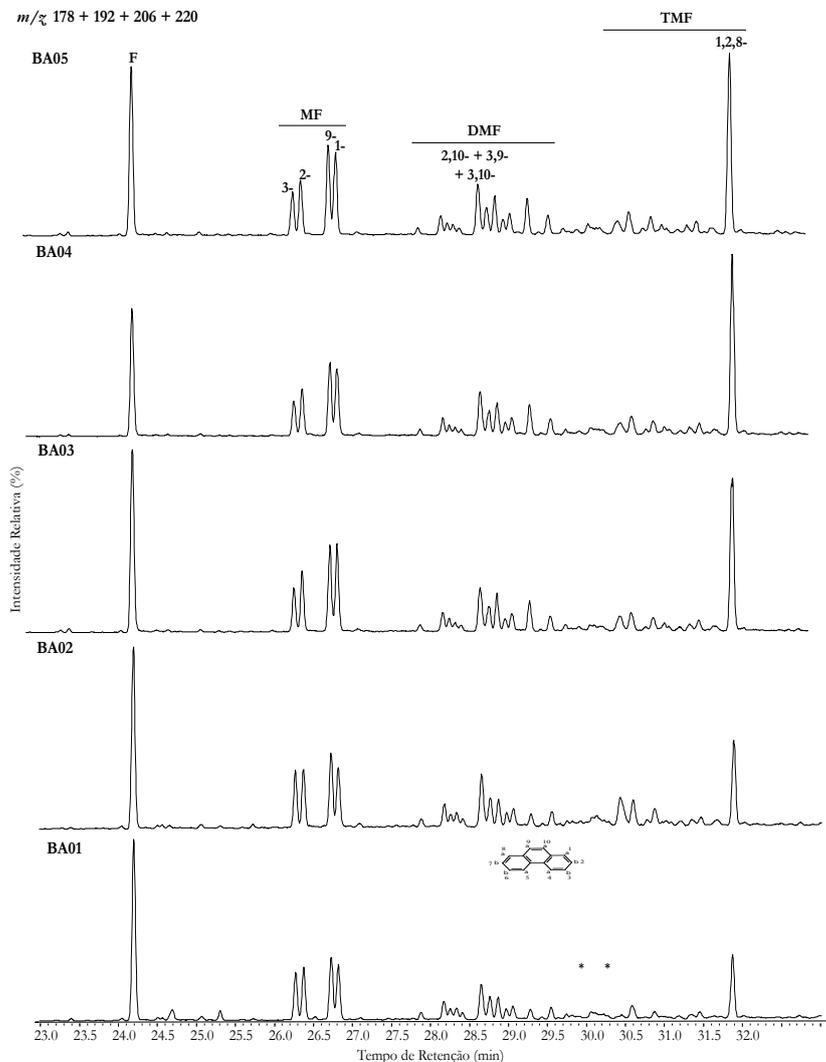


Figura 3 – Perfil das amostras para o RIC m/z 178 + 192 + 206 + 220 mostrando a distribuição de fenantreno (F) e alquilfenantrenos. MF-metilfenantrenos, DMF-dimetilfenantrenos, TMF-trimetilfenantrenos.

a) Estabilidade relativa entre naftaleno, fenantreno e seus respectivos alquilados

Variações nas distribuições de naftaleno, metil- (MN), dimetil- (DMN), trimetil- (TMN) e tetrametilnaftalenos (TeMN), bem como de fenantreno, metil- (MF), dimetil- (DMF) e trimetilfenantrenos (TMF) são estudadas em amostras diversas de óleo, de extrato de rochas sedimentares, sendo muitas vezes usadas para inferir quanto à maturação e origem da matéria orgânica. Estas variações são governadas, como já exposto, pelo tipo de matéria orgânica depositada e grau de maturação. Matrizes minerais ricas em rochas siliciclásticas podem catalisar reações de isomerização e deslocamento 1,2-metil, de modo a enriquecer os isômeros mais estáveis, consequentemente alterando a abundância destes compostos.

Uma vez que a maturação tende a formar os isômeros mais estáveis, experimentos de alquilação/desalquilação e transalquilação foram reportados na literatura (STRACHAN et al., 1988; AARSSSEN et al. 1999; BASTOW et al., 2000; STOJANOVIC, et a., 2007; ASIF et al., 2011; SONG et al., 2017) e destes, alguns sugerem que estas reações ocorrem via substituição eletrofílica aromática. A Figura 4 apresenta as

posições de maior impedimento estérico e consequentemente substituição de menor estabilidade termodinâmica.

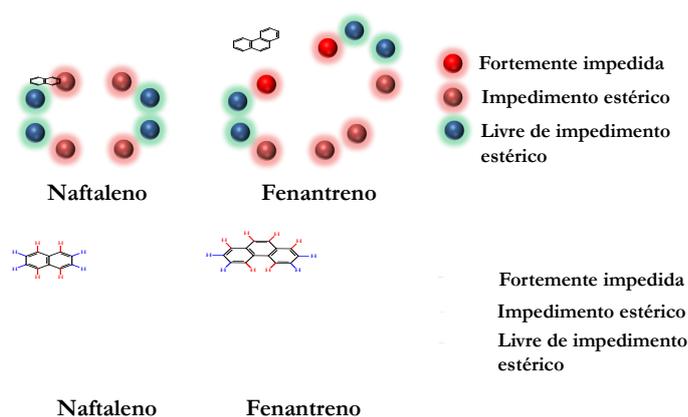


Figura 4 – Posições de maior e menor impedimento estérico nas estruturas de naftaleno e fenantreno.

Como é possível observar, as posições a-substituídas (1, 4, 5 e 8) no naftaleno são mais impedidas e como consequência, seus derivados alquilados (neste tipo de posição) são menos estáveis, enquanto que as b-substituídas (2, 3, 6 e 7), possuem maior estabilidade (Figura 4). Já para o fenantreno, há também maior impedimento estérico nas posições a (1, 8, 9, 10) em relação às b (2, 3, 6 e 7) e duas possíveis posições *a (4 e 5) de maior impedimento estérico (ver numeração/identificação das posições nas Figuras 2 e 3).

Muitos dos parâmetros usados para avaliar o grau de evolução térmica das amostras são baseados na presença/abundância destes compostos, uma vez que como mencionado, a maturidade influencia nas reações de isomerização. Em especial, alguns compostos são usados para o cálculo destes parâmetros. As estruturas usadas neste estudo são apresentadas nas Figuras 5 e 6 com suas respectivas energias dos Calores de Formação (DH_f).

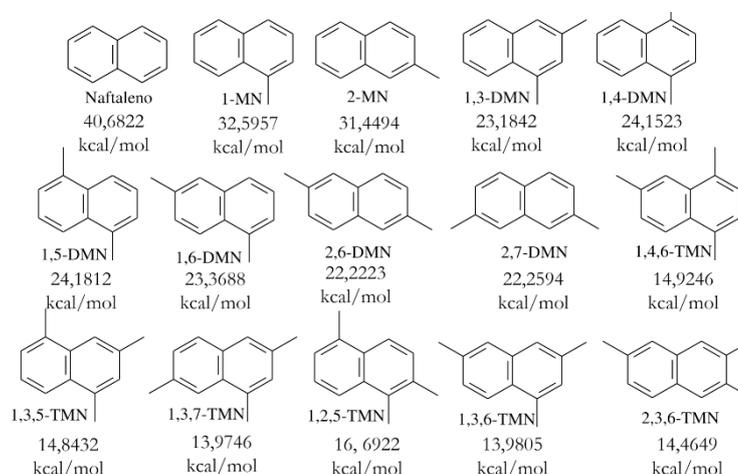


Figura 5 – Calores de Formação (DH_f) dos alquilnaftalenos usadas nos parâmetros estudados.

De forma mais ilustrativa, a Figura 6 mostra as energias dos Calores de

Formação (DHf) do fenantreno e seus metil-homólogos. Como consequência das diferentes substituições, é evidente em termos de energia, que aqueles que possuem substituições em posição a, possuem maior energia, já aqueles de substituição em posição b, possuem menor energia (Figura 6).

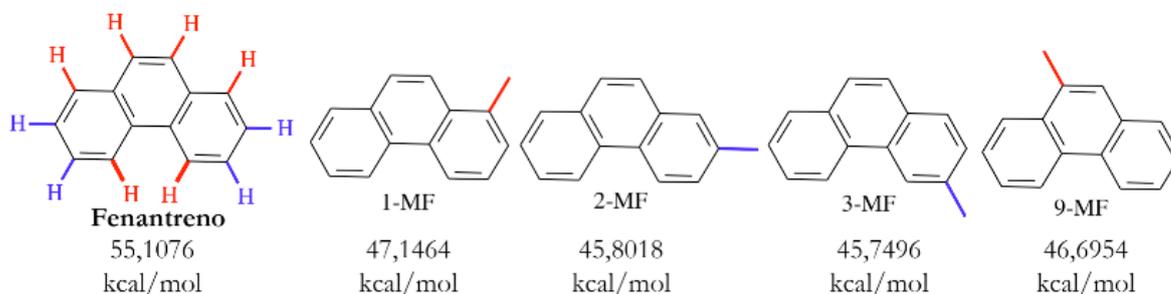


Figura 6 – Energias de Calores de Formação (DHf) para o fenantreno e seus derivados monoalquilados. A coloração indica as posições de maior e menor impedimento estérico.

Após experimentos de metilação na presença de um catalizador mineral tipo argiloso (“aluminum montmorillonite”), aquecimento (120 °C) e tendo como doador de grupos metila, o hexametilbenzeno, Bastow et al., (2000) confirmaram as posições de substituição preferencial para alquilnaftalenos, que podem ser observados na Figura 7. Aarssen et al. (1999), em experimentos semelhantes, prepararam de forma isolada e em mistura, padrões metilados de fenantreno (1,2,5-TMN, 1,2,5,6-TeMN e 1,2,3,5,6-PMN), aqueceram a 200 °C, também na presença de um catalizador mineral tipo argiloso (“montmorillonite”) por um período de por 20 dias. A Figura 8 apresenta os resultados encontrados neste trabalho.

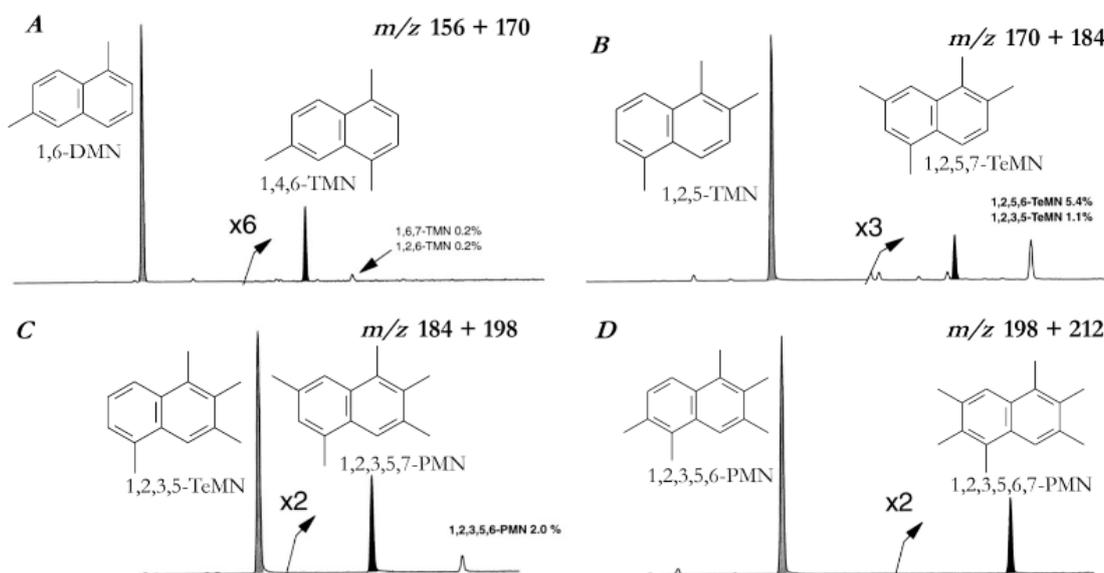


Figura 7 – Distribuição de alquilnaftalenos após experimentos de aquecimento catalítico. Metilação do 1,6-DMN a 120 °C/8h (A); Metilação do 1,2,5-TMN a 120 °C/8h (B); Metilação do 1,2,3,5,6-PMN a 120 °C/1h (D). Adaptado de BASTOW et al., 2000).

Ao analisarem amostras de baixa, média e alta maturidade, Aarssen et al. (1999) verificaram algo semelhante aos resultados encontrados nos experimentos de aquecimento catalítico das misturas de alquilnaftalenos (Figura 8). Verificaram que em amostras de baixa maturidade, os compostos 1,3,7-TMN, 1,3,6,7-TeMN e 1,2,4,6,7-PMN (que são menos estáveis) estavam em menor abundância que seus isômeros 1,2,5-TMN, 1,2,5,6- + 1,2,3,5-TeMN e 1,2,3,5,6-PMN (mais estáveis) respectivamente, já em amostras de alta maturidade, houve uma total inversão na intensidade destes isômeros (1,3,7- > 1,2,5-TMN; 1,3,6,7- > 1,2,5,6-TeMN e 1,2,4,6,7- > 1,2,3,5-PMN) (AARSSSEN et al., 1999).

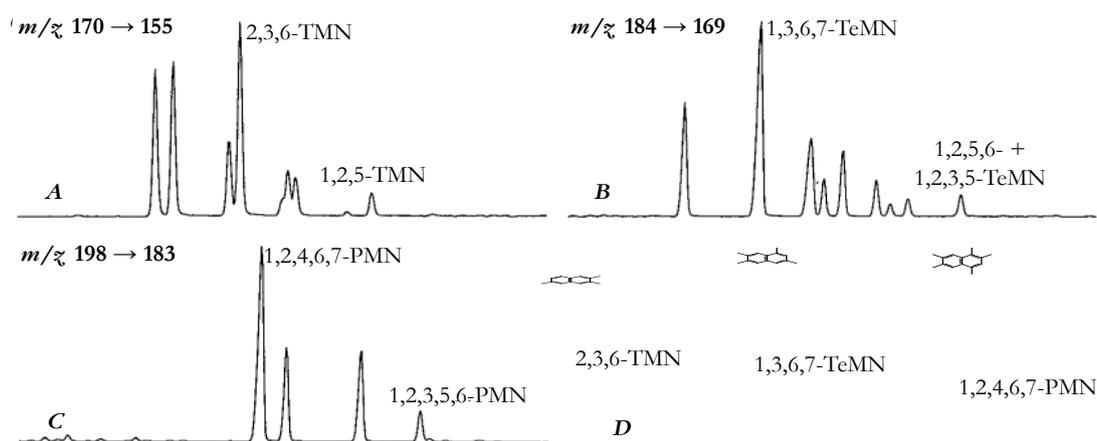


Figura 8 – Distribuição do equilíbrio entre os naftalenos alquilados: TMN (A), TeMN (B), PMN (C) obtidos dos experimentos de aquecimento na presença de catalisador argiloso e respectivas estruturas dos compostos em maior abundância relativa. Adaptado de AARSSSEN et al., 1999.

Usando frações enriquecidas de hidrocarbonetos aromáticos ricos em 1,2,5-TMN isolados a partir de amostras de óleos, Strachan et al. (1988), aqueceu a mistura destas frações com 1% m/m de catalisador (“aluminum montmorillonite”) à 200 °C por 15 min e 1 h, obtendo a distribuição/intensidade relativa destes isômeros, como mostra a Figura 9. Como é possível perceber, os isômeros de menor estabilidade convertem-se com diferentes tempos de aquecimento, sugerindo que com o aumento da evolução térmica, estes compostos tendem a se formar.

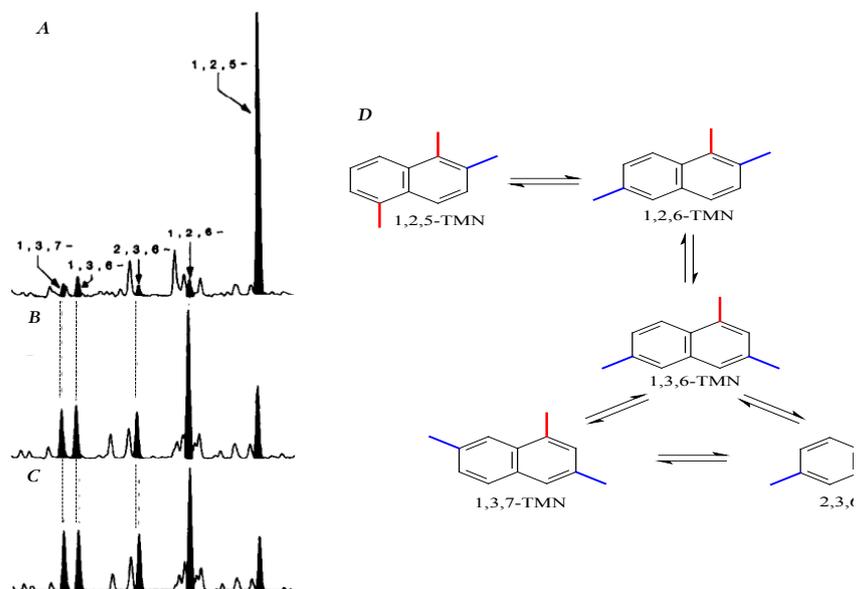


Figura 9 – Distribuição inicial da fração rica em 1,2,5-TMN (A) e distribuição após 15 min de reação (aquecimento na presença de “aluminum montmorillonite”) (B) e 1 h (C) e proposta de interconversão entre os isômeros (D). Adaptado de STRACHAN et al., 1988.

Ao se comparar os resultados encontrados por Strachan et al. (1988) e os Calores de Formação (DHf) aqui calculados (Figura 5), é possível entender a interconversão dos isômeros. Dentre estes, o de maior DHf é o isômero 1,2,5-TMN (DHf = 16,6922 kcal/mol) e como consequência do tempo de reação (aqui comparável com a maturação da amostra) este isômero se converte nos mais estáveis 1,2,6-TMN (DHf = 15,0943 kcal/mol), 1,3,6-TMN (DHf = 13,9805 kcal/mol), 1,3,7-TMN (DHf = 13,9746 kcal/mol) e 2,3,6-TMN (DHf = 14,4649 kcal/mol).

A Tabela 1 apresenta os diferentes tipos de substituição (tipo de interação) analisados em cada parâmetro calculado.

Parâmetros	Fórmula	Tipo de Interação
NAFTALENOS		
MNR	2-MN/1-MN	$\alpha/\beta\alpha \rightarrow$
DNR-1	(2,6-DMN+2,7-DMN)/1,5-DMN	$(\beta\beta+\beta\beta)/\alpha\alpha$
DNRx	(2,6-DMN+2,7-DMN)/1,6-DMN	$(\beta\beta+\beta\beta)/\alpha\beta$
TNR-1	2,3,6-TMN/(1,4,6-TMN+1,3,5-TMN)	$\beta\beta\beta/(\alpha\alpha\beta+\alpha\beta\alpha)$
TNR-2	(1,3,7-TMN+2,3,6-TMN)/ (1,2,5-TMN+1,3,6-TMN+1,4,6-TMN)	$(\alpha\beta\beta+\beta\beta\beta)/$ $(\alpha\beta\alpha+\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\beta)$
TNR-3	(1,3-DMN + 1,6-DMN)/(1,4-DMN + 1,5-DMN)	$(\alpha\beta+\alpha\beta)/(\alpha\alpha+\alpha\alpha)$
DNx	(1,3,6-TMN + 1,3,7-TMN)/(1,3,5-TMN + 1,4,6-TMN)	$(\alpha\beta\beta+\alpha\beta\beta)/$ $(\alpha\beta\alpha+\alpha\alpha\beta)$
TNy	1,3,6-TMN/1,2,5-TMN	$\alpha\beta\beta/\alpha\beta\alpha$
$\Sigma MN / \Sigma DMN$	$\Sigma MN / \Sigma DMN$	-
$\Sigma MN / \Sigma TMN$	$\Sigma MN / \Sigma TMN$	-
$\Sigma MN / \Sigma TeMN$	$\Sigma MN / \Sigma TeMN$	-
FENATRENOS		

MFI-1	$[1,5 \times (2-MF + 3-MF)]/(F + 1-MF + 9-MF)$	$(\beta+\beta)/(F+\alpha+\alpha)$
MFI-2	$[1,89 \times (2-MF + 3-MF)]/[F + 1,26(1-MF + 9-MF)]$	$(\beta+\beta)/(F+\alpha+\alpha)$
MFI-3	$(3-MF + 2-MF)/(9-MF + 1-MF)$	$(\beta+\beta)/(\alpha+\alpha)$
MFR-1	$2-MF/1-MF$	β/α
MFR-2	$3-MF/1-MF$	β/α
PAI	$(3-MF + 2-MF + 9-MF + 1-MF)/F$	$(\beta+\beta+\alpha+\alpha)/F$

Tabela 1 – Diferentes tipos de interação (padrão de substituição) dos compostos usados para cálculo de parâmetros.

b) Análise por CG-EM das amostras estudadas

Após análise das frações aromáticas, foi possível calcular os parâmetros com base na distribuição e abundância relativa dos compostos aromáticos e os valores são apresentados na Tabela 3.

PARÂMETROS	AMOSTRAS				
	BA01	BA02	BA03	BA04	BA05
T_{máx}	436	433	436	438	437
NAFTALENO					
MNR^a	1,30	0,54	0,90	n.d.	0,83
DNR-1^b	4,65	1,81	1,25	n.d.	1,63
DNRx^c	0,89	0,44	0,46	n.d.	0,53
TNR-1^d	1,37	0,62	0,59	0,94	1,00
TNR-2^e	0,86	0,423	0,44	0,46	0,55
TNR 3^f	0,46	1,74	2,37	0,69	1,31
DNx^g	2,73	2,68	1,44	n.d.	1,23
TNy^h	3,94	1,01	1,22	0,93	1,22
ΣMN/ΣDMNⁱ	0,64	0,11	0,015	n.d.	0,013
ΣMN/ΣTMN^j	2,21	0,07	0,003	n.d.	0,002
ΣMN/ΣTeMN^k	4,82	0,13	0,003	n.d.	0,001
FENANTRENO					
MFI-1^l	0,48	0,51	0,42	0,44	0,42
MFI-2^m	0,5	0,5	0,49	0,38	0,46
MFI-3ⁿ	0,8	0,8	0,59	0,55	0,56
MFR-1^o	0,92	0,87	0,69	0,64	0,64
MFR-2^p	0,84	0,88	0,51	0,48	0,53
PAI^q	1,2	1,33	1,44	1,78	1,58

Tabela 3 – Parâmetros calculados com base na distribuição de naftalenos, fenantrenos e seus metilhomólogos para as amostras estudadas.

n.d.- Não determinado; ^aMNR: 2-MN/1-MN no RIC m/z 142; ^bDNR-1: (2,6-DMN+2,7-DMN)/1,5-DMN no RIC m/z 156; ^cDNRx: (2,6-DMN+2,7-DMN)/1,6-DMN no RIC m/z 156; ^dTNR-1: 2,3,6-TMN/(1,4,6-TMN+1,3,5-TMN) no RIC m/z 170; ^eTNR-2: 1,3,7-TMN+2,3,6-TMN/ 1,2,5-TMN+1,3,6-TMN+1,4,6-TMN; ^fTNR-3: (1,3-DMN + 1,6-DMN)/1,4-DMN + 1,5-DMN; ^gDNx: 1,3,6-TMN + 1,3,7-TMN)/1,3,5-TMN + 1,4,6-TMN (STOVANOVIC et al., 2007); ^hTNy: 1,3,6-TMN/1,2,5-TMN (STOVANOVIC et al., 2007); ⁱ(Razão entre metilnaftalenos/dimetilnaftalenos): ΣMN/ ΣDMN no RIC m/z 142 e RIC m/z 156; ^j(Razão entre metilnaftalenos/trimetilnaftalenos): ΣMN/ ΣTMN no RIC m/z 142 e RIC m/z 170; ^k(Razão entre metilnaftalenos/tetrametilnaftalenos): ΣMN/ ΣTeMN no RIC m/z 142 e RIC m/z 184; ^l(Índice MF-1): $[1,5 \times (2-MF + 3-MF)]/(F + 1-MF + 9-MF)$ no RIC m/z 192; ^m(Índice MF-2): $[1,89 \times (2-MF + 3-MF)]/[F + 1,26(1-MF + 9-MF)]$ com F no RIC m/z 178 e MF no RIC m/z 192; ⁿ(Índice MF-3) $(3-MF + 2-MF)/(9-MF +$

1-MF); °(Razão metilfenantreno-1): 2-MF/1-MF no RIC m/z 192; °(Razão metilfenantreno-2): 3-MF/1-MF no RIC m/z 192; °(3-MF + 2-MF + 9-MF + 1-MF)/F. MN = metilnaftaleno; DMN = dimetilnaftaleno; TMN = trimetilnaftaleno; F = fenantreno; MF = metilfenantreno.

Isomerização é uma reação que ocorre normalmente obedecendo a um equilíbrio, onde um isômero é convertido no outro, que em geral é catalisada por uma base ou ácido (que varia de acordo com o tipo de sedimento) ou em consequência térmica. Ao se analisar o somatório de íons, Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) (e.g. Figura 2) foi possível analisar os compostos de interesse em uma mesma escala, ou seja, as intensidades são normalizadas em relação ao mais abundante. Com isso, do ponto de vista de abundância relativa, na Figura 2, não é possível observar a presença de MN nas amostras BA03, BA04 e BA05, bem como a presença de DMN na amostra BA04 e/ou baixa abundância de DMN e TMN nas amostras BA03, BA04 e BA05.

Com isso, foi possível observar a predominância do isômero 2-MN em relação ao 1-MN, indicando maior maturidade para a amostra BA01, uma vez que o isômero 2-MN tem maior estabilidade termodinâmica devido ao seu menor impedimento estérico e isso se reflete no parâmetro MNR (Tabela 1). Já para a amostras BA02, esta relação muda (1-MN > 2-MN).

Para as demais amostras, ou estão em baixa intensidade ou ausentes (Tabela 3). Estas características podem estar associadas ao tipo de matéria orgânica depositada ou baixa maturidade das amostras, uma vez que estes compostos podem ser gerados pela degradação de macromoléculas.

Devido aos processos de alquilação e desalquilação ocasionados pelo aumento de pressão e temperatura, pode-se calcular parâmetros de maturação associando os derivados alquilados do naftaleno (Tabela 3). Estas razões sugerem que as amostras são imaturas, visto que o aumento da concentração do metilnaftaleno não depende apenas do tipo de matéria orgânica depositada, mas também da perda de metilas dos outros alquilhomólogos.

Os parâmetros MNR, DNRx, TNR-1, TNR-2 e TNR-3 variam entre 0,54-1,30; 0,44-0,89; 0,59-1,37; 0,42-0,86 e 0,46-2,37, respectivamente, sugerindo que as amostras possuem entre baixa à média maturação. Dentre as amostras estudadas, a que apresentou maiores valores foi a amostra **BA02** (Tabela 3).

Os valores encontrados para a razão DNR-1, que variaram de 1,25 a 4,65 (Tabela 3) sugerem que as amostras são maduras, onde a amostra **BA02** apresentou maior valor (4,65; Tabela 3), sugerindo que esta amostra é a que tem maior maturidade.

Os parâmetros DNx e TNy são baseados nas reações de isomerização do dimetilnaftaleno e trimetilnaftaleno (STOJANOVIC et al., 2007). Os valores de DNx variaram de 1,23 a 2,37 (Tabela 3) sugerindo média maturação para as amostras **BA01** e **BA02**, enquanto que para as amostras **BA03** e **BA05** sugere baixa evolução térmica, contudo para a amostra **BA04** não foi possível calcular este parâmetro. Os valores TNy de 0,93 a 3,94 (Tabela 3) sugerem que a amostra **BA02** possui maior grau de maturação em relação as demais amostras.

Os parâmetros MFI 1, MFI 2, MFI 3, PAI 1, MFR-1, MFR-2, baseados na isomerização dos metilfenantrenos, sugerem que as amostras possuem baixo grau de maturação. Os valores de Tmax inferiores à 440 °C (Tabela 3) sugerem que as amostras são termicamente imaturas, indicando também que estas amostras sofreram pouca ou nenhuma influência térmica do diabásio.

Apesar de mesma origem, a discrepância entre os valores encontrados (parâmetros geoquímicos moleculares), pode ser explicada pela contaminação pirolítica, tais como queima de pneus, combustão incompleta de combustíveis fosseis, fuligem de automóveis, queima de resíduos domésticos.

4 | CONCLUSÕES

Maior parte dos dados geoquímicos (parâmetros para os naftalenos, fenantrenos e seus alquil homólogos), sugere baixa evolução térmica das amostras, enquanto que alguns destes parâmetros sugerem de média à alta maturidade. Esta discordância pode ser justificada pelo fato destas amostras terem sido coletadas em afloramento e terem sofrido com exposição, intemperismos e lixiviação. Os dados de Tmax indicam que estas são termicamente imaturas.

5 | AGRADECIMENTOS

À CNPq pela bolsa concedida, à Universidade Federal do Piauí (UFPI) e ao Laboratório de Geoquímica Orgânica (LAGO-UFPI).

REFERÊNCIAS

- AARSEN, B. G. K.; BASTOW, T. P.; ALEXANDER, R.; KAGI, R. I.. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry*. v. 30. p. 1213 – 1227. 1999.
- ASIF, M.; FAZEELAT, T.; GRICE, K. **Petroleum geochemistry of the Potwar Basin, Pakistan: 1. Oil-oil correlation using biomarkers, $\delta^{13}\text{C}$ and δD** . *Organic Geochemistry*, v. 42. p. 1226–1240. 2011.
- BASTOW, T. P.; ALEXANDER, R.; FICHER, S. J.; SINGH, R. K.; AARSEN, B. G. K.; KAGI, R. I.. Geosynthesis of organic compounds. Part V – methylation of alkylnaphthalenes. *Organic Geochemistry*. v. 10. p. 523 – 534. 2000.
- CUNHA, P. R.C.; MELO, J. H. G.; SILVA, O. B. **Bacia do Amazonas**. B. Geociências Petrobras, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 227-251, 2007.
- HEEKMANN; ROMEI, J.; LANDAU, L.; GONÇALVES, F.T.T.; PEREIRA, R.; AZEVEDO, R.A. **Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos**. *Química Nova*. v. 34. n. 8. p. 1328-1333. 2011.
- KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to Organic Geochemistry**. 2 ed. Oxford: Blackwell

Publishing, 2005.

MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M.,. **Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. Oecol. v. 11. n. 2. p. 188-201. 2007.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, E J. M. 2005. **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History**.v2, 2 ed. Cambridge University Pres, 2005.

SONG, J.; LITTKE, R.; WENIGER, P. Organic geochemistry of the Lower Toarcian Posidonia Shale in NW Europe Jinli. Organic Geochemistry. v. 106. p. 76-92. 2017.

STRACHAN, M. G.; ALEXANDER, R.; KAGI, R. I. Trimethylnaphtalenes in crude oils and sediments: Effects of source and maturity. Geochimica el Cosmochimica Acta. v. 52. p. 1255 – 1264. 1988.

STOJANOVIC, K.; JOVANCIECEVIC ,B.; VITOROVIC, D.;PEVNEVA, G.S,. GOLOVKO. J. A.; GOLOVKO, A. K. **New maturation parameters based on naphthalene and phenanthrene isomerization and dealkylation processes aimed at improved classification of crude oils (Southeastern Pannonian Basin, Serbia)**. Geochemistry International. v. 45. n. 8. p. 781-189. 2007.

WANG, Z.; WANG, Y.; WU, B.; WANG, G.; SUN, Z.; XU, L.; ZHU, S.; SUN, L.; WEI, ZHIFU. **Novel Maturity Parameters for Mature To Over-mature Source Rocks and Oils Based on the Distribution of Phenanthrene Series Compounds**. Elsevier. v. 2. n. 3. p. 1-19. 2016.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-020-9

