



Estudo Analítico Aplicado ao Procedimento de Isolamento do Querogênio em Amostras de Rochas com Potencial Gerador de Hidrocarbonetos
Analytical Study Applied to the Procedure of
Isolation of Kerogen in Rocks Samples with Hydrocarbon Potential

Carolina de Almeida Poggio¹; Gabriela Carvalho de Jesus¹; Antônio Fernando de Souza Queiroz¹;
Cíntia Mayra Santos Martins¹ & Jucelino Balbino da Silva Junior¹

¹Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências.

Rua Barão de Jeremoabo, s/n, Campus Universitário de Ondina, 40170-020, Salvador, BA, Brasil

Recebido em: 06/09/2018 Aprovado em: 20/02/2019

DOI: http://dx.doi.org/10.11137/2019_1_346_354

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo contribuir com a otimização da técnica para o isolamento do querogênio em rochas sedimentares com altos teores de matéria orgânica solúvel, por meio de testes experimentais visando a limpeza das amostras. As amostras de rocha utilizadas foram folhelhos negros da Formação Irati, ricos em matéria orgânica e com potencial para geração de hidrocarbonetos. Um planejamento experimental do tipo fatorial foi proposto, para a lavagem das amostras de rocha com a utilização de um solvente orgânico (diclorometano) em sistema Soxhlet. Foram estabelecidas relações quimiométricas com dois níveis de interação entre as variáveis (2²): massa da amostra da rocha (variando de 20 a 40 g) e tempo de lavagem no diclorometano (variando de 0 a 56 h). O planejamento experimental adotado gerou resultados qualitativos, obtidos por meio de uma avaliação visual, relacionada à formação de um anel de querogênio e à fluorescência observada nas lâminas palinofaciológicas. Os resultados dos testes confirmaram a eficiência da eliminação de hidrocarbonetos livres utilizando o sistema Soxhlet, quando amostras com teores altos de hidrocarbonetos livres (até 4 mg HC/g rocha, aproximadamente) foram submetidas ao valor mínimo de massa (20 g) e ao tempo máximo de lavagem (56 h), nos quais o anel de querogênio foi formado em todas as amostras. Com essa mesma configuração de massa e tempo, as lâminas palinofaciológicas não apresentaram interferência dos hidrocarbonetos na fluorescência dos componentes orgânicos. Portanto, concluiu-se que quanto maior o tempo de lavagem e menor a massa utilizada das amostras, melhores foram os resultados obtidos.

Palavras-chave: folhelho; querogênio; otimização

Abstract

The present work had as objective to contribute with the optimization of the technique for the isolation of the kerogen in sedimentary rocks with high levels of soluble organic matter, by means of experimental tests aiming the cleaning of the samples. The rock samples used were Irati Formation black shales, rich in organic matter and with potential for hydrocarbon generation. An experimental design of the factorial type was proposed for the washing of the rock samples with the use of an organic solvent (dichloromethane) in *Soxhlet* system. Chemometric relationships were established with two levels of interaction between the variables (2²): mass of the rock sample (20 to 40 g) and washing time in dichloromethane (0 to 56 h). The experimental design adopted yielded qualitative results, obtained through a visual evaluation, related to the flotation of kerogen and the fluorescence observed in the palynological slides. The results of the tests confirmed the efficiency of the elimination of free hydrocarbons using the *Soxhlet* system, when samples with high levels of free hydrocarbons (up to 4 mg HC / g rock) were submitted to the minimum mass value (20 g) and to the time (56 h), in which the kerogen flotation occurred in all samples. With this same configuration of mass and time, the palynological slides did not show interference of the hydrocarbons in the fluorescence of the organic components. Therefore, it was concluded that the higher the washing time and the lower the sample mass, the better the results obtained.

Keywords: black shales; kerogen; optimization

1 Introdução

Rochas que apresentam potencial gerador de hidrocarbonetos são constituídas por uma fração mineral e uma fração orgânica. Esta última, por sua vez, é composta por uma fração solúvel e uma fração insolúvel em solventes orgânicos (Tissot & Welte, 1984). A fração orgânica solúvel representa os hidrocarbonetos livres presentes na rocha, enquanto a fração orgânica insolúvel representa o querogênio (Tissot & Welte, 1984).

O querogênio é a matéria orgânica fóssil presente em rochas sedimentares preservada após os processos de acumulação, sedimentação e diagênese (Mendonça Filho *et al.*, 2012). Ele é classificado com base em suas características químicas e na morfologia dos componentes orgânicos que lhes dão origem (Tyson, 1995).

O estudo dos componentes orgânicos constituintes do querogênio é possível após a realização do procedimento de isolamento do querogênio, uma técnica empregada para separar a fração mineral da fração orgânica da rocha, utilizando métodos não oxidativos, descritos por Tyson (1995), Oliveira *et al.* (2006) e Mendonça Filho *et al.* (2012). Após esse procedimento são montadas as lâminas palinofaciológicas que são analisadas em microscópio óptico, utilizando luz branca transmitida e luz azul incidente (fluorescência). Nas lâminas, os componentes orgânicos são identificados, podendo ser separados em três grandes grupos: *i*) matéria orgânica amorfa (MOA), constituída essencialmente por restos de bactérias, pelotas fecais, resinas e restos orgânicos amorfizados; *ii*) palinomorfos, constituídos por miósporos, algas, acritarcas, dinoflagelados e outros componentes planctônicos; *iii*) fitoclastos, constituídos por restos de vegetais e hifas de fungos (Tyson, 1995). A partir dessa análise é possível avaliar as proporções absolutas e relativas de cada componente individualmente, o tamanho das partículas e seus estados de preservação (Mendonça Filho *et al.*, 2012). A especificidade dos componentes irá auxiliar em estudos paleoambientais, quando a predominância de um ou mais grupos pode sugerir determinadas condições de ambientes deposicionais antigos, bem como auxiliar na classificação do tipo de querogênio (tipo I, II ou III), que caracteriza o potencial gerador da rocha (Tyson, 1995). Além disso, a análise dos componentes orgânicos em luz azul incidente permite detectar a intensidade da fluorescência destes e,

assim, identificar o estado de preservação da matéria orgânica e inferir quanto à maturação e ao potencial gerador de hidrocarbonetos da rocha (Tyson, 1993, 1995; Suárez-Ruiz *et al.*, 2012; Coelho *et al.*, 2014).

O Laboratório de Estudos do Petróleo (LE-PETRO), localizado no Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, tem utilizado o referido procedimento para a análise do potencial gerador de hidrocarbonetos de rochas oriundas de diversas bacias sedimentares brasileiras. Na prática, algumas dificuldades foram encontradas em determinadas etapas deste processo. Essas dificuldades estariam relacionadas às amostras de rocha contendo altos teores de Carbono Orgânico Total (COT) associados à grande quantidade de Matéria Orgânica Solúvel (MOS) presente na rocha. Durante a realização do procedimento foi relatado pelos analistas do laboratório a formação de uma emulsão oleosa, escura e homogênea, onde os componentes orgânicos ficavam retidos, impedindo a conclusão do mesmo. Ademais, foi observado que a presença remanescente da MOS nas amostras de querogênio destinadas a montagem de lâminas palinofaciológicas estava gerando uma fluorescência na lâmina como um todo e nas bordas dos componentes orgânicos, ao serem analisados no microscópio em luz ultravioleta incidente. Alguns trabalhos comentam a respeito da necessidade da limpeza das amostras com água, solventes orgânicos, utilizando diferentes equipamentos, antes de iniciar o procedimento, (Saxby, 1969; Uesugui, 1979; Goklen *et al.*, 1984; Tabara, 2010), entretanto não disponibilizam a descrição do método de como executa-la.

Assim sendo, o presente trabalho teve como objetivo contribuir com a otimização da técnica para o isolamento do querogênio em rochas sedimentares com altos teores de MOS, por meio de testes experimentais visando, principalmente, a limpeza das amostras utilizando o sistema *Soxhlet*.

2 Material e Métodos

2.1 Origem das Amostras

A Bacia do Paraná é uma ampla bacia sedimentar do tipo intracratônica, com preenchimento sedimentar-magmático ocorrido do Neo-Ordoviciano até o Neocretáceo (Milani *et al.*, 2007). Compreende os Estados brasileiros de Mato Grosso, Paraná, São Paulo, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e parte

dos Estados de Minas Gerais e Goiás (Figura 1). A referida Bacia apresenta dois sistemas petrolíferos comprovados, o Ponta Grossa – Itararé (PG-It) e o Irati – Rio Bonito/Pirambóia (I-RB/P). O sistema petrolífero I-RB/P combina geração nos folhelhos permianos da Formação Irati com acumulação nos arenitos da Formação Rio Bonito e/ou Pirambóia (Artur & Soares, 2002). As amostras de rocha utilizadas no presente estudo são folhelhos negros da Formação Irati, ricos em matéria orgânica e com potencial para geração de hidrocarbonetos. A amostragem foi realizada em afloramento da pedreira Amaral Machado (Figura 1), localizada no município de Saltinho/ SP. Nesse afloramento os folhelhos ocorrem intercalados a carbonatos e apresenta diversos indícios de petróleo em superfície (Martins, 2018).

2.2 Análises Descritivas

Os principais descritores geoquímicos aqui considerados foram o teor de Carbono Orgânico Total (% COT) e a quantidade de Matéria Orgânica Solúvel (MOS) presente nas amostras. O COT foi determinado em analisador elementar (*Leco Corporation*, modelo CHN 628), com tratamento prévio das amostras com ácido clorídrico (HCl) 1 M, para eliminação dos carbonatos, segundo metodologia adaptada descrita em ASTM D 5373-93 (1996). Após esta preparação, uma alíquota, aproximadamente 100 mg, de cada amostra foi analisada no equipamento e expresso em percentual.

A matéria orgânica solúvel (MOS), também referida como hidrocarbonetos livres, foi obtida por meio de um pirolisador Rock-Eval 6. A pirólise con-

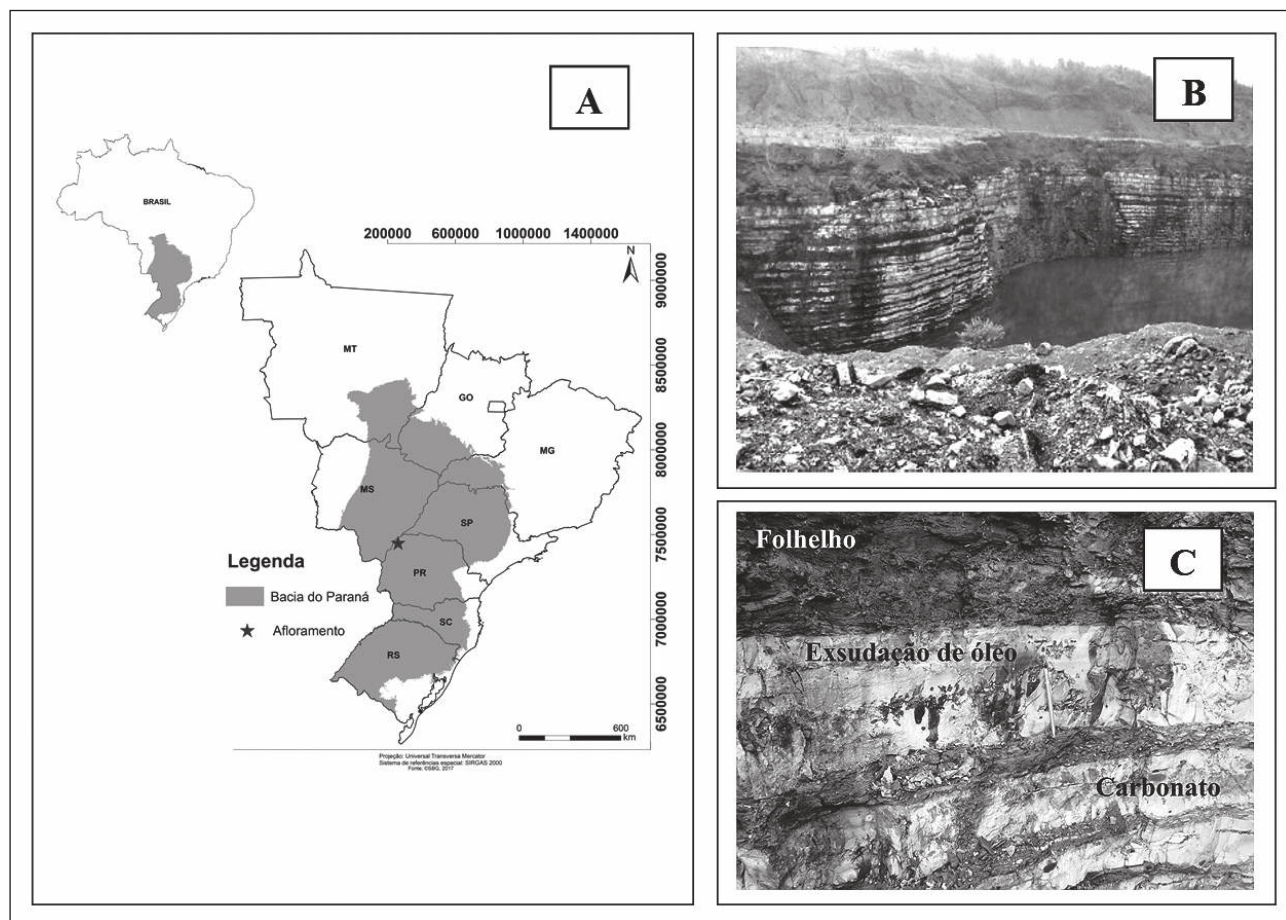


Figura 1 Mapa de localização da Bacia do Paraná (A). Visão geral da pedreira Amaral Machado (B). Detalhe do afloramento onde os folhelhos ocorrem intercalados a carbonatos e há exsudação de óleo (C). Base de dados cartográficos do Serviço Geológico do Brasil (SGB) (geosgb.cprm.gov.br).

siste na simulação em laboratório do processo natural de craqueamento do querogênio envolvendo temperaturas experimentais (Behar *et al.*, 2001). Cerca de 50 a 80 mg de amostra foram utilizadas para a determinação de matéria orgânica solúvel. No decorrer da análise são gerados três picos, dos quais o pico S1 indica a concentração de matéria orgânica solúvel (MOS) ou hidrocarbonetos livres presente nas amostras, o pico S2 indica a quantidade de hidrocarbonetos gerados durante a pirólise, ou seja, refere-se ao potencial gerador de hidrocarbonetos, e o pico S3 representa o teor de gás carbônico (CO₂) gerado pelo aquecimento da matéria orgânica presente na amostra. Os resultados de MOS são expressos em mg HC/g amostra. Esses descritores foram essenciais para a tomada de decisão quanto ao desenho experimental realizado no presente trabalho.

2.3 Experimental

A metodologia associada ao isolamento do querogênio consiste em três etapas fundamentais: *i*) tratamento físico, para a desagregação mecânica da rocha e redução da fração granulométrica; *ii*) tratamento químico, para a dissociação da matriz mineral da rocha utilizando os ácidos clorídrico e fluorídrico; *iii*) tratamento com líquido denso (solução de cloreto de zinco), para a formação do anel de querogênio por flotação e separação da fração mineral da rocha (Tyson, 1995; Mendonça Filho *et al.*, 2010). Vale ressaltar, que a maior dificuldade encontrada, pelos analistas do LEPETRO, para concluir o procedimento, ocorreu principalmente na última etapa, quando era realizado o tratamento com a solução de cloreto de zinco preparada em laboratório (1000 g dissolvidas em 326 mL de água destilada), utilizada para provocar a flotação do querogênio e consequente isolamento do mesmo.

Buscando otimizar o procedimento para o isolamento do querogênio frente à presença de hidrocarbonetos livres integrados à rocha foi proposto um planejamento experimental do tipo fatorial, para a lavagem das amostras de rocha com a utilização de um solvente orgânico (diclorometano) em sistema *Soxhlet*.

Foram estabelecidas relações quimiométricas com dois níveis de interação entre as variáveis (2²):

massa da amostra da rocha (variando de 20 a 40 g) e tempo de lavagem no diclorometano (variando de 0 a 56 h).

A matriz de planejamento do experimento (Tabela 1) foi elaborada a partir de sete ensaios, sendo quatro associados à correlação dos fatores máximos e mínimos das variáveis, e triplicatas do ponto central, buscando a obtenção das melhores condições para a realização do procedimento. O planejamento experimental completo foi aplicado a uma amostra (amostra 1) e o teste final foi realizado com mais três amostras (amostras 2, 3 e 4), todas originárias da Formação Irati, coletadas na pedreira Amaral Machado.

A - Matriz Codificada			B - Matriz Decodificada		
Experimento	Tempo de Lavagem (h)	Massa da Amostra (g)	Experimento	Tempo de Lavagem (h)	Massa da amostra (g)
1	-	-	1	0	20
2	+	-	2	56	20
3	-	+	3	0	40
4	+	+	4	56	40
PC1	0	0	PC1	28	30
PC2	0	0	PC2	28	30
PC3	0	0	PC3	28	30

PC = ponto central.

Tabela 1 Matriz de planejamento do experimento, codificada (A) e decodificada (B).

3.0 Resultados e Discussão

3.1 Análises Descritivas

As amostras utilizadas no presente estudo apresentam teor de COT entre 5,11 a 9,30 % e quantidade de MOS (S1) entre 2,08 a 3,73 mg HC/g rocha. Os hidrocarbonetos gerados durante a pirólise (S2) apresentam valores entre 20,40 e 48,07 mg HC/g rocha e o CO₂ gerado varia entre 0,16 e 0,19 mg CO₂ /g rocha (Tabela 2). As análises geoquímicas confirmam o potencial gerador das amostras da Formação Irati e a presença de níveis altos de hidrocarbonetos livres inerentes a elas, conforme classificação proposta em Peters & Cassa (1994). Os hidrocarbonetos livres, referidos nesse trabalho, correspondem à matéria orgânica solúvel contida nas amostras, por vezes chamado de betume. São aqueles hidrocarbonetos que já foram gerados pela rocha,

que podem ser extraídos dela com solventes orgânicos e que, geralmente, apresentam fluorescência quando analisados no microscópio óptico em luz ultravioleta incidente (Alpern *et al.*, 1993; Peters & Cassa, 1994; Peters *et al.*, 2005; Steffens *et al.*, 2011). Esses hidrocarbonetos livres interferem no procedimento do isolamento do querogênio e precisam ser eliminados sempre que presentes nas amostras, antes de iniciar o referido procedimento.

Amostra	COT (%)	S1 (mg HC/g rocha)	S2 (mg HC/g rocha)	CO ₂ (mg CO ₂ /g rocha)
1	6,01	3,24	23,88	0,16
2	5,11	3,73	20,40	0,16
3	6,74	2,08	33,34	0,16
4	9,30	3,14	48,07	0,19

Tabela 2 Descritores Geoquímicos das amostras de rocha da Formação Irati.

3.2 Experimental

O planejamento experimental adotado gerou resultados qualitativos, obtidos por meio de uma avaliação visual. Inicialmente uma avaliação foi feita com base nas respostas alcançadas em cada experimento realizado, fundamentada no comportamento da amostra na última etapa do procedimento de isolamento (tratamento com líquido denso), relacionada à formação do anel de querogênio. Em seguida, foi realizada uma avaliação qualitativa da fluorescência observada nas lâminas montadas com o querogênio isolado resultante de cada experimentação.

3.2.1 Formação do Anel de Querogênio

Nessa etapa da avaliação foi proposta uma classificação considerando-se a formação completa ou não de um anel constituído de matéria orgânica fóssil, que caracterizou o isolamento do querogênio. Foram três os possíveis resultados obtidos: anel completamente formado, anel parcialmente formado ou ausência de anel de querogênio (Figura 2).

Os resultados obtidos no Experimento 2, no qual foi utilizado o valor mínimo de massa (20 g) e o tempo máximo de lavagem (56 h), mostraram ser os mais satisfatórios quanto à formação do anel de querogênio (Tabela 3).

Experimento	Tempo de Lavagem (h)	Massa da Amostra (g)	Resultados
1	0	20	Anel parcialmente formado
2	56	20	Anel formado
3	0	40	Anel não formado
4	56	40	Anel parcialmente formado
PC1	28	30	Anel parcialmente formado
PC2	28	30	Anel parcialmente formado
PC3	28	30	Anel parcialmente formado
T1 (amostra 2)	56	20	Anel formado
T2 (amostra 3)	56	20	Anel formado
T3 (amostra 4)	56	20	Anel formado

Tabela 3 Resultados qualitativos referentes à formação ou não do anel de querogênio obtidos no planejamento experimental realizado com a amostra 1 e nos testes finais (T1, T2, T3).

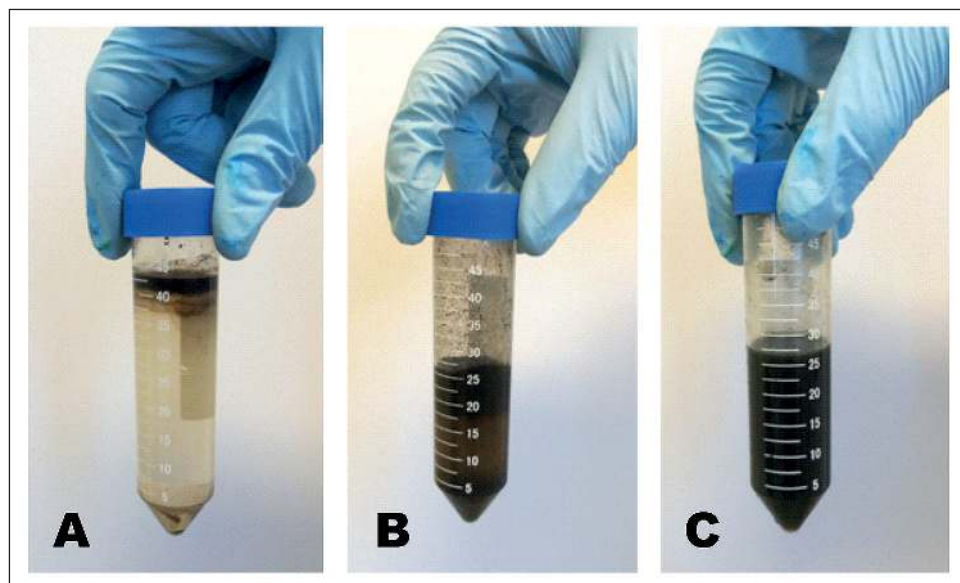


Figura 2 Classificação proposta conforme resultado obtido após procedimento padrão de centrifugação da amostra com cloreto de zinco para a obtenção do anel de querogênio. A. Anel completamente formado; B. Anel parcialmente formado; C. Ausência de anel de querogênio.

Nos Experimentos 1 e 3, nos quais a amostra não foi submetida à lavagem, o anel de querogênio não foi formado, tanto para a massa de valor mínimo (20 g) quanto para a de valor máximo (40 g). Já no Experimento 4, no qual a amostra foi submetida aos valores máximos de massa (40 g) e de tempo de lavagem (56 h), houve a formação parcial do anel de querogênio. Resultado semelhante foi verificado para as alíquotas de amostra relacionadas ao ponto central do planejamento experimental (PC 1, 2 e 3), que representaram os valores médios de massa (30 g) e de tempo de lavagem (28 h) (Tabela 3).

Testes experimentais finais foram realizados com mais três amostras (2, 3 e 4) com o objetivo de verificar a eficiência do resultado obtido no planejamento experimental. Os resultados desses testes confirmaram a eficiência da eliminação de hidrocarbonetos livres utilizando o sistema *Soxhlet* quando amostras com teores altos de hidrocarbonetos livres (até 4 mg HC/g rocha, aproximadamente) foram submetidas ao valor mínimo de massa (20 g) e ao tempo máximo de lavagem (56 h), nos quais o anel de querogênio foi formado em todas as amostras (Tabela 3).

Os valores mínimo e máximo utilizados para o tempo de extração (limpeza) da matéria orgânica solúvel (MOS) bem como os valores mínimo e máximo utilizados para a massa das amostras testados no presente estudo foram propostos com base em metodologias publicadas em periódicos científicos e livros (Eglinton & Murphy, 1969; Muller & Philp, 1998; Quadros & Mello, 1987; Uesugui, 1979). A ideia era tentar estabelecer valores que pudessem atender o objetivo de eliminação eficiente da MOS das amostras de rocha para que esta não interferisse no isolamento do querogênio. Sendo assim, foi proposta uma metodologia adaptada tendo como base trabalhos anteriores publicados na área de geoquímica orgânica.

As metodologias descritas relacionadas à extração de matéria orgânica solúvel de amostras de rochas têm como objetivo separar a fração solúvel (betume) da insolúvel (querogênio) e têm importância reconhecida, pois possibilita análises químicas do betume por métodos cromatográficos (Eglinton

& Murphy, 1969; Philp, 1993; Peters *et al.*, 2005). Várias técnicas e equipamentos têm sido utilizados com esse objetivo (Eglinton & Murphy, 1969). No sistema *Soxhlet*, o tempo de duração da extração pode variar de acordo com o solvente utilizado, e essa escolha, por sua vez, está relacionada a polaridade do solvente de extração que irá determinar, em grande parte, os compostos removidos da amostra (Eglinton & Murphy, 1969). Por exemplo, quando o solvente é o benzeno tem-se recomendado deixar a extração ocorrer por 24 horas (Eglinton & Murphy, 1969), quando o solvente é o xileno recomenda-se deixar reagir com a amostra por 48 horas (Muller & Philp, 1998). No LEPETRO, onde o presente trabalho foi desenvolvido, o solvente utilizado é o diclorometano, o qual circula pelo sistema durante 32 horas, segundo metodologia adaptada de USEPA 3540C (1996). Foi realizado no mesmo laboratório uma primeira tentativa para a eliminação da MOS, utilizando diclorometano por 32 horas, em uma amostra da Formação Irati, com características geoquímicas semelhantes as amostras do presente trabalho. No entanto, o resultado não foi satisfatório, pois o anel de querogênio não foi formado. Dessa forma, foi proposto no planejamento experimental acrescentar 24 horas, somando um tempo máximo de circulação de 56 horas. Reyes & Triguís (2012) propuseram que a extração em *Soxhlet* é considerada completa quando o solvente orgânico utilizado mostra-se com aspecto límpido, sem resquícios visíveis de MOS, no final do procedimento. Essa seria uma possibilidade para realizar com sucesso a limpeza da MOS das amostras de rocha, apesar de não apresentar um critério definido de tempo para a permanência das amostras no sistema. A proposta aqui apresentada foi justamente definir o tempo de permanência da amostra no sistema *Soxhlet* para obter uma limpeza eficiente de amostras de rocha contendo grande quantidade de MOS. Uma alternativa para alcançar esse objetivo é a utilização de um ultrassom, equipamento que têm sido também amplamente utilizado em métodos de extração da MOS contida em amostras de sedimentos consolidados e inconsolidados (McIver, 1962; Blanco *et al.*, 1992; Snow & Slack, 2004). A principal vantagem relatada sobre o uso do ultrassom em relação ao uso do *Soxhlet* é que no primeiro equipamento o procedimento é muito mais rá-

vido. Blanco *et al.* (1992) sugere que a aplicação do ultrassom durante uma hora, utilizando um solvente orgânico, seria suficiente para extração de MOS da amostra. Ghazwani *et al.* (2018) tratou suas amostras com diclorometano, em ultrassom, por apenas 15 minutos. De acordo com Blanco *et al.* (1992), a eficácia de ambas as técnicas é semelhante. Sendo assim, na falta de um ultrassom o sistema *S Soxhlet* atenderia plenamente a finalidade de extração e, portanto, alcançaria o objetivo de eliminação de MOS nas amostras de rocha destinadas ao isolamento do querogênio.

As metodologias descritas em trabalhos anteriores que tratam do preparo das amostras de rocha destinadas ao isolamento do querogênio geralmente não relatam a massa utilizada para a realização do procedimento. No entanto, essa informação é importante uma vez que as amostras de rochas podem ter diferenças composicionais significativas, que podem interferir de alguma forma no sucesso do procedimento. Por exemplo, amostras com baixo teor de carbono orgânico total, que infere pouca quantidade de matéria orgânica, provavelmente necessitarão de uma maior massa; igualmente aquelas amostras com alto teor de carbonato de cálcio, uma vez que a preservação da matéria orgânica está relacionada com a mineralogia dos sedimentos (Eglinton & Murphy, 1969; Vandenbroucke & Largeau, 2007). Quadros & Mello (1987) recomendam utilizar 20 g quando a amostra é de folhelhos e até 60 g de rocha carbonática no preparo de amostras para análise palinofaciológica. Uesugui (1979) recomenda utilizar de 10 a 30 g quando a amostra é de folhelhos e de 30 a 40 g de rocha carbonática. Com base nisso foi adotada a mas-

sa mínima de 20 g e máxima de 40 g no desenvolvimento do desenho experimental do presente estudo.

3.2.2 Fluorescência das Lâminas Palinofaciológicas

Uma avaliação visual das lâminas, destinadas a análise de palinofácies, montadas com o querogênio obtido após a execução de cada experimentação foi realizada para verificar o nível de interferência dos hidrocarbonetos livres remanescentes nas amostras. A interferência foi avaliada por meio da análise em microscópio das lâminas utilizando luz azul incidente, que permite verificar a intensidade da fluorescência dos componentes orgânicos.

Muitos desses componentes orgânicos possuem autofluorescência que indica o seu grau de preservação. Essa condição tem sido utilizada para analisar o estado de maturação da matéria orgânica contida em amostras de rochas geradoras (Tyson, 1995). Entretanto, os hidrocarbonetos livres (betume) também podem apresentar fluorescência. De acordo com Goklen *et al.* (1984), a extração incompleta dos hidrocarbonetos utilizando solventes deixa resquícios de material betuminoso que podem se manifestar nas propriedades visuais do querogênio. Sendo assim, a avaliação da interferência dos hidrocarbonetos na fluorescência dos componentes orgânicos deve ser considerada, uma vez que poderá interferir na análise de palinofácies. Com relação a essa avaliação, foram verificados no presente estudo dois possíveis resultados qualitativos: com ou sem interferência dos hidrocarbonetos (Figura 3).

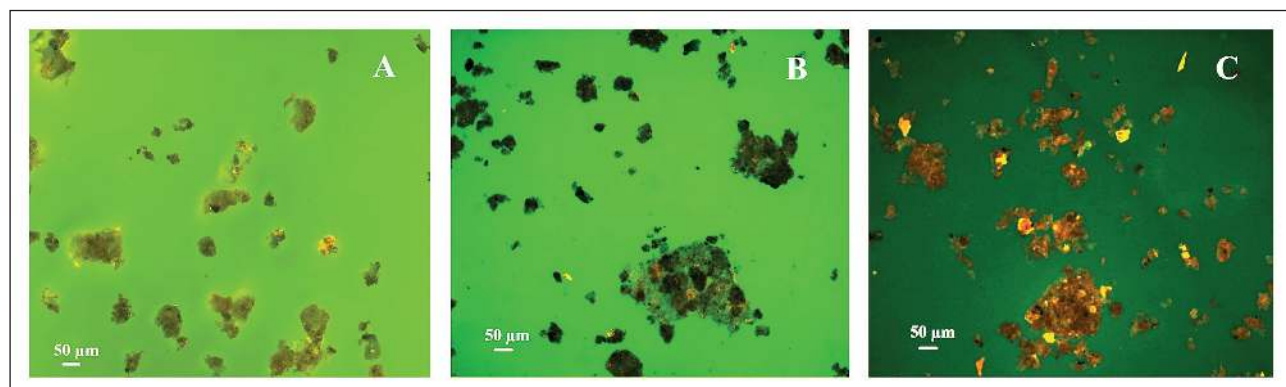


Figura 3 Resultados qualitativos da avaliação visual da interferência dos hidrocarbonetos na fluorescência dos componentes orgânicos obtidos por meio da observação das lâminas palinofaciológicas analisadas no microscópio em luz ultravioleta incidente. A e B - lâmina com interferência dos hidrocarbonetos: em A observa-se lâmina com tom vibrante ao fundo e componentes orgânicos com auréola fluorescente, e em B a lâmina apresenta tom vibrante. C - lâmina sem interferência dos hidrocarbonetos.

O resultado obtido no Experimento 2, no qual foi utilizado o valor mínimo de massa (20 g) e o tempo máximo de lavagem (56 h) da amostra 1, foi o único que não apresentou interferência dos hidrocarbonetos na fluorescência dos componentes orgânicos. Esse resultado foi confirmado nos testes finais realizados com a mesma configuração de massa e tempo de lavagem utilizando as amostras 2, 3 e 4 (Tabela 4).

Experimento	Tempo de Lavagem (h)	Massa da amostra (g)	Resultados
1	0	20	Com interferência
2	56	20	Sem interferência
3	0	40	Com interferência
4	56	40	Com interferência
PC1	28	30	Com interferência
PC2	28	30	Com interferência
PC3	28	30	Com interferência
T1 (amostra 2)	56	20	Sem interferência
T2 (amostra 3)	56	20	Sem interferência
T3 (amostra 4)	56	20	Sem interferência

Tabela 4 Resultados qualitativos da avaliação visual da interferência dos hidrocarbonetos na fluorescência dos componentes orgânicos obtidos no planejamento experimental realizado com a amostra 1 e nos testes finais (1, 2, 3).

Os demais experimentos apresentaram algum grau de interferência dos hidrocarbonetos livres na fluorescência dos componentes orgânicos (Tabela 4). Vale salientar que essa interferência apresentou características diferenciadas entre os experimentos. Nos experimentos 1 e 3, por exemplo, nos quais as amostras não foram lavadas, as lâminas apresentaram fundo com tom vibrante e os componentes orgânicos apresentaram auréola fluorescente. No experimento 4 e nos experimentos relacionados ao ponto central, as lâminas apresentaram fundo com tom vibrante e geralmente os componentes orgânicos não apresentaram auréola fluorescente. Com relação ao experimento 4, o tempo máximo de lavagem (56 h) adotado no planejamento experimental não foi suficiente para eliminar os hidrocarbonetos contidos em uma massa grande de amostra (40 g). Dessa forma, para amostras com grande quantidade de hidrocarbonetos livres, recomenda-se que seja utilizada uma massa menor para realizar o procedimento do isolamento do querogênio, para que o preparo da amostra

relacionado a limpeza dos hidrocarbonetos seja eficiente e, assim, não ocorram interferências na leitura das lâminas palinofaciológicas. Com relação aos resultados obtidos nos experimentos do ponto central, eles remetem um problema semelhante aquele ocorrido no experimento 4, ou seja, o tempo de limpeza adotado não foi suficiente para a massa da amostra, que possibilitasse uma limpeza eficiente dos hidrocarbonetos livres.

4 Conclusão

Os experimentos foram indispensáveis no que diz respeito a otimização do procedimento de isolamento do querogênio. A partir deles foi possível verificar a importância da elaboração de um cronograma efetivo que abrangesse não só as etapas do procedimento em si, mas também o preparo das amostras, quando estas apresentam MOS em quantidades significativas a ponto de interferir no sucesso do procedimento.

Amostras com grande quantidade de MOS e que estejam destinadas ao isolamento do querogênio devem apresentar massa relativamente pequena (20 g) quando passarem por extração e limpeza em sistema *Soxhlet*, e devem permanecer por tempo suficiente para a eliminação dos hidrocarbonetos, aqui proposto 56 horas circulando no sistema com o solvente diclorometano. Portanto, conclui-se que quanto maior o tempo de lavagem e menor a massa utilizada de amostras que apresentam essa característica, melhores serão os resultados da limpeza.

A limpeza das amostras utilizando o sistema *Soxhlet* e o solvente diclorometano pode ser aplicada em amostras de rochas com potencial gerador de hidrocarbonetos, antes de realizar o procedimento de isolamento do querogênio, para a remoção de hidrocarbonetos livres de forma eficiente.

Os resultados dos testes contribuíram para a otimização do procedimento, no que diz respeito ao uso de reagentes, evitando gastos desnecessários destes, além de contribuir com a melhoria da qualidade das lâminas palinofaciológicas destinadas à análise de palinofácies.

De maneira geral, os experimentos realizados mostraram resultados satisfatórios para a tomada de

decisão quanto à massa de amostra e ao tempo necessário para a lavagem das amostras contendo hidrocarbonetos livres, de forma que houvesse menor gasto de consumíveis e de tempo, mas garantindo a eficiência do procedimento.

5 Agradecimentos

Agradecemos a Shell/BG Brasil pelo apoio financeiro através do “Compromisso com Investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento” com a ANP, através da aplicação dos recursos provenientes da cláusula de P&D dos contratos de Exploração e Produção de Petróleo no Brasil, no âmbito do Programa GEOQPETROL; a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pela concessão da bolsa, através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) e ao LEPETRO / Universidade Federal da Bahia (UFBA) pela infraestrutura laboratorial concedida. O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

6 Referências

- Alpern, B.; Lemos de Souza, M.J.; Pinheiro, H.J. & Zhu, X. 1993. Detection and evaluation of hydrocarbons in source rocks by fluorescence microscopy. *Organic Geochemistry*, 20(6): 789-795.
- Artur, P.C. & Soares, P.C. 2002. Paleoestruturas e Petróleo na Bacia do Paraná, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 32(4): 433-448.
- ASTM - American Society for Testing and Materials. 1996. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke. ASTM D 5373-93. West Conshohocken. 4 p.
- Behar, F.; Beaumont, V. & Pentead, H.L.B. 2001. “Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments”. *Oil & Gas Science and Technology*, 56(2): 111-134.
- Blanco, C.G.; Prado, J.G.; Guillén, M.D. & Borrego, A.G. 1992. Preliminary results of extraction experiments in an oil shale. *Organic Geochemistry*, 18(3): 313-316.
- Coelho, A.C. M. Q; Antonioli, L.; Dino, R.; Portela, H. A. 2014. Avaliação do potencial gerador de petróleo da seção Aptiana-Albiana da Bacia de Sergipe, integrando análises palinofaciológicas e dados de geoquímica orgânica. *Brazilian Journal of Geology*, 44(4): 579-595.
- Ghazwani, A.; Littke, R.; Sachse, V.; Fink, R.; Mahlstedt, N. & Hartkopf-Fröder, C. 2018. Organic geochemistry, petrology and palynofacies of Middle Devonian lacustrine flagstones in the Orcadian Basin, Scotland: Depositional environment, thermal history and petroleum generation potential. *Geological Magazine*, 155(4): 773-796.
- Goklen, K.E.; Stoecker, T.J. & Baddour, R.F. 1984. A method for the isolation of kerogen from Green River oil shale. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 23(2): 308-311.
- Martins, C.M.S. 2018. *Avaliação do efeito térmico de intrusões de diabásio sobre o querogênio presente em amostras de folhelhos negros coletadas em afloramentos da Formação Irati (Permiano), Bacia do Paraná-Brasil*. Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Dissertação de Mestrado, 100 p.
- McIver, R.D. 1962. Ultrasonics - A rapid method for removing soluble organic matter from sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 26(2): 343-345.
- Mendonça Filho, J.G.; Menezes, T.R.; Mendonça, J.O.; Oliveira, A.D.; Carvalho, M.A.; Sant’anna, A.J.; Souza, J.T. 2010. Palinofácies. In: Carvalho, I.S. (ed.). *Paleontologia*, 3ª ed. v. 1, cap. 16, p. 283-317.
- Mendonça Filho, J.G.; Menezes, T.R.; Mendonça, J.O.; Oliveira, A.D.; Silva, T.F.; Rondon N.F. & Silva, F.S. 2012. Organic Facies: Palynofacies and Organic Geochemistry Approaches. In: PANAGIOTARAS, D. (ed.). *Geochemistry: Earth’s system processes*. IntechOpen, p. 211-248.
- Milani, E.; França, A.B. & Medeiros, R.A. 2007. Rochas Geradoras e Rochas-Reservatório da Bacia do Paraná, Faixa Oriental de Afloramentos, Estado do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(1): 135-62.
- Muller, E. & Philp, R.P. 1998. Extraction of high molecular weight hydrocarbons from source rocks: an example from the Green River Formation, Uinta Basin, Utah. *Organic Geochemistry*, 28(9-10): 625-631.
- Eglinton, G. & Murphy, M.T.J. 1969. *Organic Geochemistry – Methods and Results*. Berlin Heidelberg, Springer Verlag. 828 p.
- Oliveira, A.D.; Mendonça Filho, J.G.; Sant’anna, A.J.; Souza, J.T.; Freitas, A.G. & Menezes, T.R. 2006. Inovação no processamento químico para isolamento da Matéria Orgânica Sedimentar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 43, Aracaju, 2006. *Boletim de Resumos*, Aracaju, Sociedade Brasileira de Geologia, 1, p. 324.
- Peters, K.E.; Walters, C.C. & Moldowan, J.M. 2005. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge, Cambridge University Press. 684 p.
- Peters, K. & Cassa, M.R. 1994. Applied Source Rock Geochemistry. In: MAGOON, L.B. & DOW, W. (ed.). *The petroleum system from source to trap*. The American Association of Petroleum Geologists, p. 93-120.
- Philp, R.P. 1993. Oil-Oil and Oil-Source Rock Correlations: Techniques. In: ENGEL, M.H. & MACKO, S.A. (ed.). *Organic Geochemistry - Principles and Applications. Topics in Geobiology*. Springer Science, p. 445-460.
- Quadros, L.P. & Mello, J.H.G. 1987. Método prático de preparação palinológica em sedimentos do Pré-Mesozoico. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 1(2): 205-214.
- Reyes, C.Y. & Triguís, J.A. 2012. Geoquímica do petróleo: obtenção de asfaltenos a partir de matéria orgânica solúvel – MOS. *CADERNOS DE GEOCIÊNCIAS*, 9(1): 57-64.
- Saxby, J.D. 1969. Isolation of kerogen in sediments by chemical methods. *Chemical Geology*, 6: 176-184.
- Snow, N.H. & Slack, G. 2004. Sample Preparation Techniques for Gas Chromatography. In: GROB, R.L. & BARRY, E.F. (ed.). *Modern practice of gas chromatography*. Wiley-Interscience, p. 547-604.
- Steffens, J.; Landulfo, E.; Courrol, L.C. & Uardani, R. 2011. Application of Fluorescence to the Study of Crude Petroleum. *Journal of Fluorescence*, 21(3): 859-864.
- Suárez-Ruiz, I.; Flores, D.; Mendonça Filho, J.G.; Hackley, P.C. 2012. Review and update of the applications of organic petrology: Part 1, geological applications. *International Journal of Coal Geology*, 99(1): 54-112.
- Tabara, D. 2010. Palynology, palynofacies and thermal maturation of the kerogen from the Moldavidian Domain (Gura Humorului area). *Analele Stiintifice de Universitatii AI Cuza din Iasi - Geologie*, 56(2): 53-73.
- Tissot, B.P. & Welte, D.H. 1984. *Petroleum formation and occurrence*. Munich, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 702 p.
- Tyson R.V. 1993. Palynofacies Analysis. In: JENKINS, D.J. (ed.). *Applied Micropaleontology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. p. 153-191.
- Tyson R.V. 1995. *Sedimentary organic matter: organic facies and palynofacies*. London, Springer Netherlands. 615 p.
- Uesugui, N. 1979. Palinologia: Técnicas de Tratamento de Amostras. *Boletim Técnico da Petrobras*, 22(4): 229-240.
- US EPA - United States Environmental Protection Agency. 1996. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Method: Soxhlet Extraction. USEPA 3540C. Washington DC. 8p.
- Vandenbroucke, M. & Largeau, C. 2007. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, 38(5): 719-833.