

**GRAU DE MATURAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS DOS FOLHELHOS
PIROBETUMINOSOS DA FORMAÇÃO IPUBI, BACIA DO ARARIPE:
UM ESTUDO INTEGRADO DE TERMOGRAVIMETRIA, CROMATOGRAFIA
E ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO**

Thales Lúcio¹

Camila Maria Teixeira de Almeida²

José Geraldo de Andrade Pacheco Filho²

João Carlos Morais Araújo³

João Adauto de Souza Neto^{1,4}

Ricardo Pereira^{1,4}

DOI: 10.18190/1980-8208/estudosgeologicos.v26n1p81-97

¹Programa de Pós-Graduação em Geociências – UFPE, thales.lucio@ufpe.br

²Departamento de Engenharia Química – UFPE, camila-mta@hotmail.com;
geraldo.ufpe@gmail.com

³Graduação em Geologia – UFPE, jcmorais.araujo@gmail.com

⁴Departamento de Geologia – UFPE, adauto@ufpe.br; ricardo.geologia@yahoo.com.br

RESUMO

A Formação Ipubi, Grupo Santana, Bacia do Araripe, vem sendo alvo de estudos geoquímicos por conter folhelhos pirobetuminosos ricos em matéria orgânica, o que permite seu tratamento como um análogo para rochas geradoras de hidrocarbonetos. Nesse contexto, este trabalho apresenta resultados provenientes de diversas técnicas analíticas (cromatografia líquida, análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho) para duas amostras de betume (MC-01 e VG-01) extraído de depósitos da Formação Ipubi, selecionadas com base na concentração de matéria orgânica. As amostras foram coletadas nas Minas Campeví e Vale do Gesso, localizadas no município de Gergelim - PE. As razões entre S+A/P obtidas através de cromatografia líquida permitiram inferir um baixo grau de maturação para as amostras, uma vez que o percentual da fração de compostos polares é superior aos percentuais das frações de compostos saturados e aromáticos. As curvas termogravimétricas (TG/DTG) indicaram a presença de três eventos principais ao longo da decomposição térmica do betume: eliminação de água adsorvida (<150°C), decomposição de hidrocarbonetos de baixo peso molecular (150-400°C) e decomposição de hidrocarbonetos de alto peso molecular (400-900°C). Os espectros obtidos por infravermelho detectaram ligações duplas nas moléculas que compõem os betumes analisados, também indicando baixos graus de maturação, apontando para uma matéria orgânica ainda em estágio diagenético.

Palavras Chave: Bacia do Araripe, Formação Ipubi, Folhelho Pirobetuminoso, Betume, Cromatografia, Termogravimetria, Espectrometria na Região do Infravermelho

ABSTRACT

The Ipubi Formation, Santana Group on Araripe Sedimentary Basin, has been object of geochemistry studies due to its organic-rich shales, allowing its treatment as an analog source rock for hydrocarbons. In this context, the present paper shows results by several analytical techniques (liquid chromatography, thermogravimetry and infrared spectrometry) for two samples of bitumen (MC-01 e VG-01) extracted from deposits

from Ipubi Formation, selected based on the concentration of organic matter. The samples were collected on Minas Campeví e Vale do Gesso, located on Gergelim – PE. The ratio between S+A/P from liquid chromatography allows inferring a low degree of maturation for the samples once the percentage of polar compounds ratio is higher than the percentage of saturated and aromatic compounds ratio. The thermogravimetric curves (TG/DTG) indicated the presence of three main events along the thermal decomposition of the bitumen: elimination of adsorbed water (<150°C), hydrocarbons of low molecular weight decomposition (150-400°C) and hydrocarbons of high molecular weight decomposition (400-900°C). The spectrums obtained by infrared detected double bonds in the molecules that compose the analyzed bitumens, also indicating low degrees of maturation, indicating an organic matter still in diagenetic stage.

Keywords: Araripe Basin, Ipubi Formation, Pirobituminous Shale, Bitumen, Chromatography, Thermogravimetry, Infrared Spectrometry

INTRODUÇÃO

A Bacia do Araripe é a maior bacia do interior do Nordeste e está situada entre os estados de Pernambuco, Ceará e Piauí (Fig. 1). Sua formação está associada ao rifteamento de Gondwana e a abertura do Atlântico Sul, apresentando sedimentação paleozoica, pré-rifte, rifte e pós-rifte (Assine 2007). Na sequência sedimentar pós-rifte, a Formação Ipubi é caracterizada pela ocorrência de um intervalo evaporítico caracterizado por camadas de gipsita associadas com folhelhos pirobetuminosos ricos em matéria orgânica. Estes folhelhos pirobetuminosos

caracterizam-se por possuírem uma coloração entre o cinza escuro a preto, apresentando uma laminação bem desenvolvida, odor característico devido à presença de betume, conteúdo fossilífero (raízes, folhas) preservado em fosfato, fitoclastos opacos, matéria orgânica amorfa e presença de pólenes bem preservados. Localmente os folhelhos podem apresentar fraturas preenchidas por gipsita neoformada e pequenos nódulos de pirita (Lúcio 2015). São capeados por uma espessa camada (15-35 m) de evaporitos, que são explorados através de lavras a céu aberto na região denominada de Pólo Gesseiro do Araripe.



Figura 1: Mapa Geológico simplificado da Bacia do Araripe. Círculos em vermelho indicam localização em que as amostras foram coletadas (modificado de Miranda et al. 2012).

Os folhelhos pirobetuminosos são rochas oleígenas definidas como uma rocha sedimentar formada pela litificação de sedimentos de granulometria fina, caracterizados por serem físseis ao longo do plano de estratificação, por possuírem 25-50 % de carbonato e $\geq 0,1$ % de carbono orgânico total (COT; Peters *et al.* 2005). A maior parte de sua matéria orgânica é insolúvel em solventes orgânicos comuns, sendo denominada de querogênio. Quando submetida a processos de pirólise, a matéria orgânica presente nos folhelhos é craqueada e produz um óleo semelhante ao petróleo e outros subprodutos derivados (Yen & Chilingarian 1976), no que se denomina folhelho betuminoso ou pirobetuminoso.

Os folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi têm sido objeto de alguns estudos geoquímicos recentes. Delgado (2012) determinou um baixo grau de maturação da matéria orgânica a partir do índice de coloração de esporos. Souza Neto *et al.* (2013a, 2013b) apresentaram valores de COT entre 22,2-25,7 %. Essa alta concentração de matéria orgânica também foi vista por meio de análise termogravimétrica que mostrou uma significativa queda no percentual de massa entre 300-500°C. Baixo teor de fósforo orgânico também foi observado, indicando que sua presença é típica em ambientes anóxicos lacustres. Esses autores também obtiveram percentual de BaO (>2%), como sendo um indicador de paleoprodutividade. Delgado (2012), Silva *et al.* (2014), Lúcio (2015) e Castro (2015) obtiveram resultados geoquímicos a partir da análise de biomarcadores (terpanos, esteranos e aromáticos) e outras moléculas de interesse geoquímico, como *n*-alcanos. Esses autores propuseram que a matéria orgânica nos folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi é imatura, foi depositada em condições redutoras em

um sistema deposicional lacustre hipersalino, tendo como precursores algas e vegetais superiores. Castro (2015) caracterizou a matéria orgânica por meio de análises de e pirólise Rock-Eval. As amostras analisadas apresentaram valores elevados de COT, entre 17,20-28,60%, e a caracterização dos folhelhos por pirólise Rock-Eval permitiu a associação da matéria orgânica com querogênio tipo I, sendo a rocha imatura e, no entanto, dotada de grande potencial gerador de hidrocarbonetos.

O presente trabalho se baseia na investigação de amostras de folhelhos coletadas em minas diferentes (Campeví e Vale do Gesso) na região Sudoeste da Bacia do Araripe, a partir de camadas de folhelhos expostas nessas minas. As amostras MC-01 e VG-01 foram selecionadas por apresentarem os maiores teores de matéria orgânica total, 25,4% e 25,69%, respectivamente. Este trabalho tem como objetivo agregar mais informações ao estado atual de conhecimento referente à maturação térmica dos folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi, através de caracterizações via termogravimetria (TG/DTG), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e cromatografia líquida em coluna de sílica (CL). A partir dessas técnicas foi possível a obtenção de novas informações sobre a maturação e potencial gerador dos depósitos.

CONTEXTO GEOLÓGICO

Bacia do Araripe

A Bacia do Araripe está localizada nas subprovíncias Transversal e Ceará Central (Santos *et al.* 2000, Brito Neves *et al.* 2000), que fazem parte da Província da Borborema (Fig. 2). Esta bacia possui uma área de aproximadamente 9.000 km² e recobre partes dos estados de Pernambuco,

Ceará e Piauí. Destaca-se dentre as demais bacias interiores do Nordeste por sua extensão em área e amplitude cronoestratigráfica. Também o seu registro sedimentar é o mais completo dentre estas bacias interiores,

compreendendo as sequências Pré-rifte, Rifte e Pós-rifte da evolução do Oceano Atlântico Sul (Ponte & Ponte-Filho 1996, Matos 1999, Neumann 1999, Assine 2007).

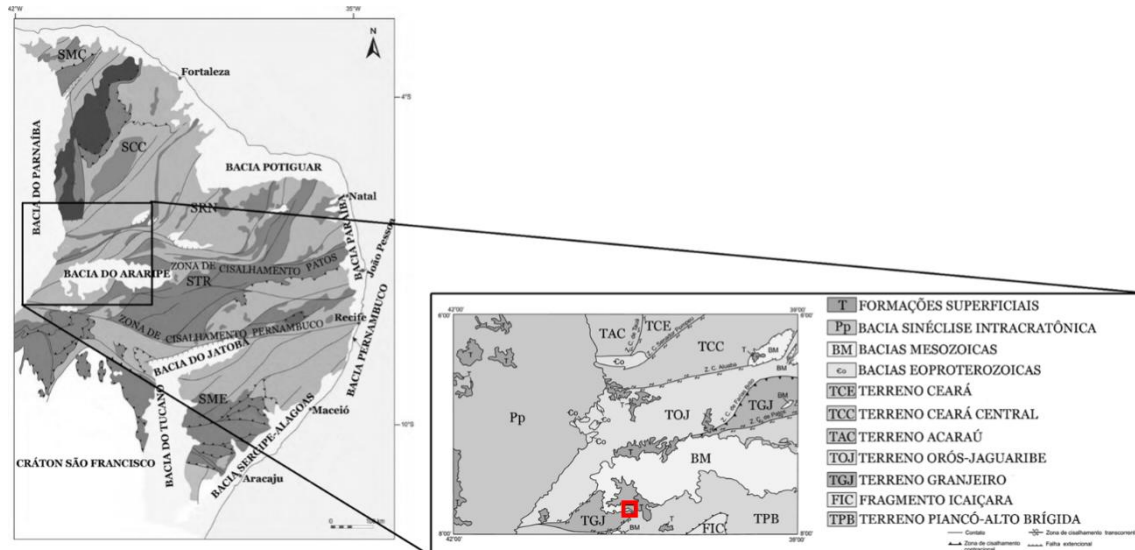


Figura 2: Subdivisão geotectônica da Província Borborema. Em destaque a área de amostragem. Siglas dos domínios geotectônicos: SMC: subprovíncia Médio Coreáú; SCC: Subprovíncia Ceará Central; SRN: Subprovíncia Rio Grande do Norte; STR: Subprovíncia Transversal; SME: Subprovíncia Meridional (modificado de Santos et al. 2015, Gomes & Vasconcelos 2000).

A geometria e a evolução dessa bacia foram fortemente impulsionadas por estruturas do embasamento, as quais se instalaram durante a Orogênese Ediacarana/Cambriana (Brasiliano - Pan-Africano). Essas estruturas estariam relacionadas com as tensões acumuladas devido às faixas de dobramentos da Província da Borborema que acarretaram em esforços de estiramentos de direção WNW-ESE. Tais esforços foram suficientes para implantar as bacias interiores do Nordeste (Assine 1992, Ponte & Ponte Filho 1996, Matos 1992, Matos 1999).

Baseando-se na análise do poço AP-1-CE foram propostas cinco fases tectono-sedimentares para a Bacia do Araripe (Ponte Filho 1992, Ponte & Ponte Filho 1996, Neumann 1999, Neumann & Cabrera 1999), conforme descrito abaixo e apresentado na Figura 3:

- Sequência beta (Siluro-Devoniana): formada pela Formação Cariri (arenitos médios a grossos granodercrescentes, resultado de um sistema fluvial entrelaçado);

- Sequência pré-rifte (Oxfordiano-Titoniano): composta pelas formações Brejo Santo (predominantemente pelitos, resultado de um sistema lacustre) e Missão Velha (arenitos grossos a finos e arenitos conglomeráticos, produto de um sistema fluvial);

- Sequência sin-rifte (Berriasiano-Valanginiano): constituída pela Formação Abaiara (sucessão lacustrede arenitos descontínuos lateralmente intercalados em folhelhos calcíferos de coloração variada);

- Sequência pós-rifte (Aptiano-Albiano): composta pela Formação Barbalha (arenitos finos a médios, argilosos, por vezes com seixos

dispersos e intercalados com folhelhos avermelhados e betuminosos, resultado de um sistema flúvio-lacustre) e o Grupo Santana (resultado de um sistema lacustre caracterizado por calcários laminados e margas na Formação Crato; folhelhos pirobetuminosos e evaporitos na Formação Ipubi; arenitos, siltitos e pelitos verdes e avermelhados

calcíferos na Formação Romualdo, que também inclui sequências marinhas);

• Sequência zeta (Cenozoica): composta pelas formações Araripina (ritmito, envolvendo siltito alaranjado e argilito arroxado, depositados em um sistema lagunar), e Exu (arenito fluvial médio a conglomerático).

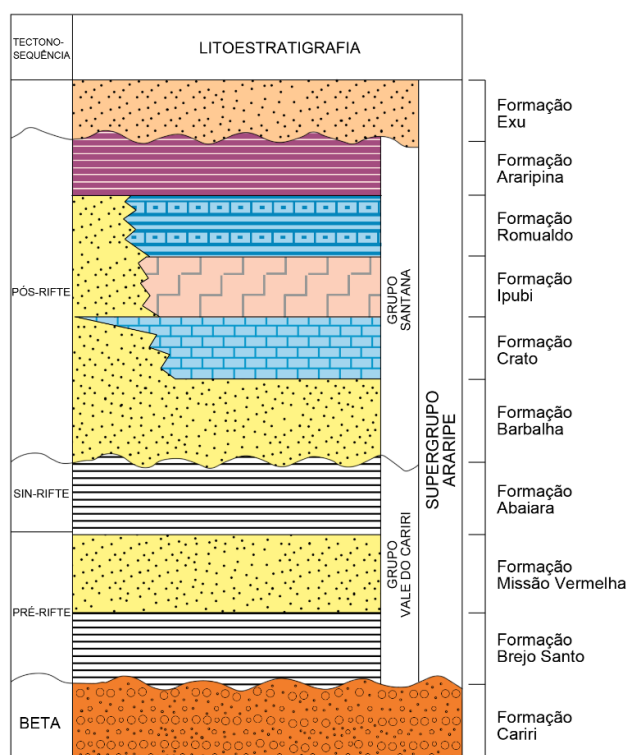


Figura 3: Estratigrafia da Bacia do Araripe e sua tectono-sequência. Modificado de Ponte & Ponte Filho (1996), Neumann (1999).

A Formação Ipubi

Essa unidade é composta por folhelhos pirobetuminosos com altos teores de matéria orgânica. Sua espessura pode atingir entre 5 e 10 m e seus depósitos são capeados por camadas de evaporitos formadas principalmente por gipsita e em menor quantidade anidrita. A camada de evaporitos apresenta-se descontínua e pode alcançar uma espessura que varia entre 15 e 35 m. Na região entre as cidades de Araripina e Gergelim, Pernambuco, estes depósitos de gipsita são explorados comercialmente no Polo Gesseiro do Araripe.

Os folhelhos que compõem a Formação Ipubi são caracterizados em sua parte basal por apresentar uma estrutura laminar incipiente, com pouca fissilidade. Na porção intermediária da sucessão ocorrem camadas milimétricas à centimétricas de margas intercaladas aos folhelhos que apresentam aspecto deritmito. A porção superior da sucessão de folhelhos apresenta aspecto mais físsil e mais escuro, com fósseis preservados em matriz fosfática, nódulos de pirita (< 5 mm), por vezes com lentes degipsita fibrosa neoformada (< 1 cm), além de possuir fraturas preenchidas também por esse sulfato (Lúcio 2015; Fig. 4).

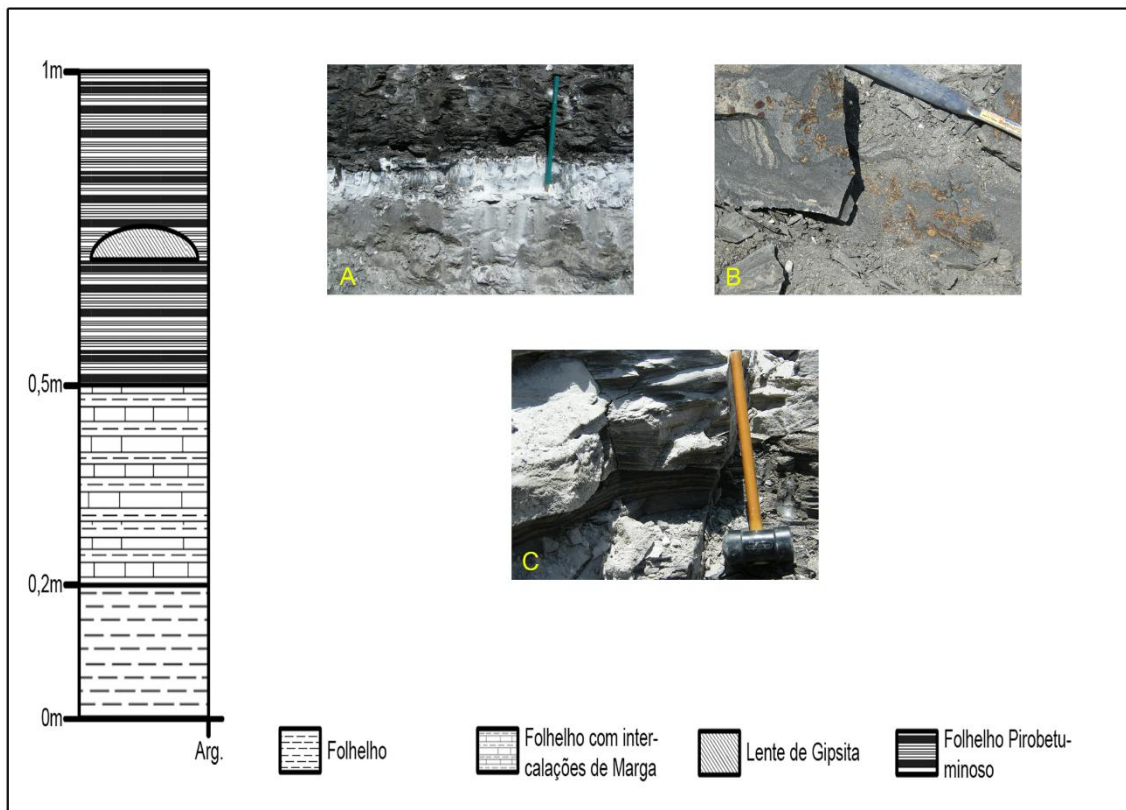


Figura 4: Perfil estratigráfico dos folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi, Bacia do Araripe, levantado na Mina Campeví em Gergelim-PE. A: sucessão de camadas de folhelhos com lente de gipsita fibrosa neoformada posicionada na porção superior do perfil; B: fósseis preservados em matriz fosfática que estão dispostos entre as lâminas do folhelho pirobetuminoso na porção superior do perfil estratigráfico; C: porção intermediária da sucessão de folhelhos composta por um ritmo de marga e folhelho negro.

Lúcio (2015) e Silva *et al.* (2015) propuseram a divisão dessa sequência nos seguintes tratos de sistemas: (1) Trato de Sistema Transgressivo (TST), marcado por um rápido pulso transgressivo que afogou a drenagem e gerou condições de anoxia, representado pelos folhelhos negros betuminosos, que formaram uma seção condensada (no topo desse pacote); (2) Trato de Sistema de Lago Alto (TSLA), com uma regressão normal do lago, com ligação intermitente com o Lago Araripe, que resultou na precipitação de evaporitos. O topo desse segundo conjunto de depósitos é marcado por uma discordância erosiva causada pela regressão subsequente, caracterizada por dissolução do evaporito e por

deposição de uma camada (20-60 cm de espessura) de argilito esverdeado, margas, folhelhos negros, todos fossilíferos; (3) Trato de Sistema de Lago Baixo (TSLB), que resultou em um último pulso de deposição dos evaporitos, mas caracterizado pelo recuo do lago para os depocentros da bacia sobre o embasamento, dessa forma, com o máximo de regressão do nível do lago, o topo dessa sequência seria marcado por uma segunda discordância, mais expressiva, que marcaria o efetivo rebaixamento do lago (caracterizada pelo retrabalhamento, dissolução e formação de gipcretas), com exposição regional e erosão por um longo período (Fig. 5).

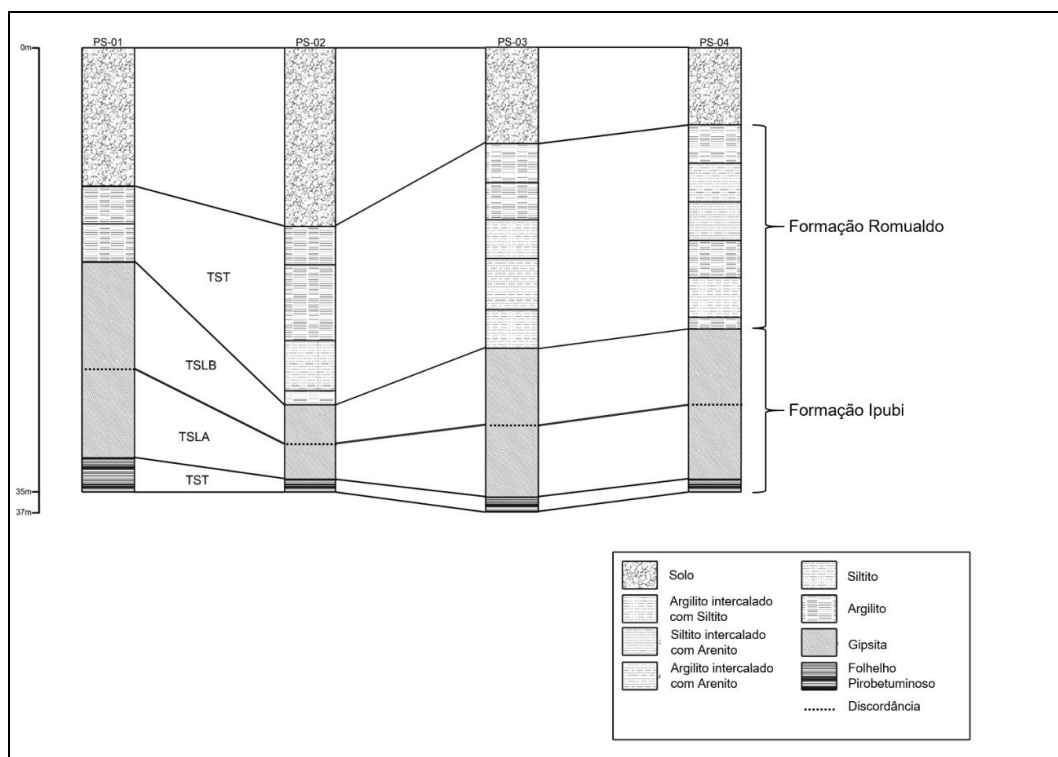


Figura 5: Representação esquemática dos tratos de sistemas para a sequência deposicional da porção inferior da tectono-sequência Pós-Rifte (modificado de Lúcio 2015). PS-01-04: poços cedidos pelo Grupo Ponta da Serra (Mina Vale do Gesso).

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem

O processo de amostragem foi realizado em frentes de lavra existentes em minas de gipsita em quatro locais diferentes, na região SW da Bacia do Araripe (Fig. 1). Tomou-se o cuidado de coletar amostras conservando suas características originais, de forma que os folhelhos estivessem selados e protegidos pelas camadas sobrejacentes tanto das intempéries quanto de ação antrópica, conservando com isso seu percentual original de matéria orgânica,

bem como a sua composição química original. A coleta das amostras se deu de forma manual, visando porções resguardadas das exposições onde os folhelhos se mostraram mais enegrecidos, indicando visualmente maior quantidade de matéria orgânica. Para o manuseio e acondicionamento das amostras foram utilizadas folhas de alumínio, de modo a prevenir possível contaminação até o tratamento posterior em laboratório. As coordenadas de coleta das amostras são apresentadas na Tabela 1, com as siglas utilizadas para identificação de cada amostra.

Tabela 1. Nome das minas e coordenadas geográficas dos pontos de coleta das amostras de folhelho analisadas

Minas	Informações		
	Longitude	Latitude	Amostra
Campeví	338386	9143494	MC-01
Vale do Gesso	338967	9143630	VG-01

As amostras apresentaram características bastante semelhantes. Nos dois casos os depósitos representam folhelhos negros, pirobetuminosos, associados com camadas portadoras de fraturas com abertura centimétrica preenchidas por gipsita. Estas fraturas são menos comuns na parte basal dos afloramentos e se tornam mais frequentes em direção a parte superior da seção. A origem desta gipsita que preenche o fraturamento está associada à camada de evaporitos que se encontra sobreposta aos folhelhos negros.

Pulverização

As amostras selecionadas foram trituradas em um moinho de bolas de ágata modelo Pulverisette 7® (Fritsch®) por 15 minutos a 500 rpm. Tanto os cilindros quanto as bolas de ágata foram previamente rinsadas com diclorometano para que não houvesse nenhum tipo de contaminação orgânica durante o processamento das amostras. Essa etapa foi realizada no Laboratório de Preparação de Amostras (LPA) – Departamento de Geologia – CTG – UFPE.

Extração dos Betumes

A extração do betume das amostras de folhelho foi obtida com base na solubilização do material triturado mediante uso de diclorometano. Foram extraídos aproximadamente 100 g da amostra pulverizada em extrator do tipo Soxhlet utilizando 100 mL de diclorometano durante 24 horas. Os extratos obtidos foram concentrados em evaporador rotatório sob pressão reduzida, eliminando o excesso de solvente e obtendo-se assim o betume. Todo o processo de extração foi realizado no OrganoMar – Departamento de Oceanografia – CTG – UFPE.

Fracionamento por Cromatografia Líquida

A separação das frações de hidrocarbonetos alifáticos, compostos aromáticos e compostos polares (NSO) das amostras de betume foi realizada por Cromatografia Líquida em Coluna de Vidro, recheada com sílica-gel (0,063-0,200 mm, Merck®) ativada por 24 h a 115°C (Lanças 1993, Vogel 2002). O procedimento foi realizado no Laboratório de Geoquímica Sedimentar – Área II – UFPE.

Para a eluição de hidrocarbonetos saturados foram utilizados 12 mL de *n*-hexano puro. Para a obtenção dos hidrocarbonetos aromáticos, foram utilizados 10 mL de uma solução de *n*-hexano:diclorometano (8:2, v:v). Para a eluição dos compostos polares foi utilizado uma solução de 10 mL de diclorometano:metanol (9:1, v:v), seguido de 5 mL de metanol puro.

Cada fração foi recolhida em balões de fundo redondo e os solventes passaram por processo de secagem em evaporador rotatório sob pressão reduzida. Posteriormente, cada fração foi transferida para frascos menores previamente pesados em balança analítica. Após evaporação do solvente, em temperatura ambiente, foram feitas as pesagens dos frascos para se obter a massa de cada fração. As concentrações em percentagem foram tratadas através do software *Grapher*, versão 9.

Termogravimetria

As amostras foram submetidas a ensaios termogravimétricos (TG/DTG) para obtenção dos intervalos e percentuais de perdas de massa no Laboratório de Tecnologias Limpas – Departamento de Engenharia Química – UFPE. Os experimentos foram realizados em uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000, com taxa de aquecimento de 15°C.min⁻¹, sob fluxo

de 20 mL.min⁻¹ de nitrogênio (N₂). A massa de amostra utilizada nos cadinhos de platina foi fixada em aproximadamente 3 mg e as mesmas foram aquecidas de 30 a 900°C. Os resultados obtidos foram tratados com o auxílio do software *Pyris Data Analysis*®, versão 11.

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas em um espectrômetro de marca Bruker Tensor 27, no Laboratório de Tecnologias Limpas – Departamento de Engenharia Química – UFPE. Os espectros de absorção das amostras foram obtidos na região do infravermelho médio de (4.000 a 600 cm⁻¹) com resolução de 4 cm⁻¹, utilizando Reflexão Total Atenuada (ATR-FTIR). Os resultados foram tratados através do software *OPUS*, versão 7.2.

RESULTADOS

Cromatografia Líquida

Os percentuais relativos obtidos de hidrocarbonetos saturados das amostras MC-01 e VG-01 foram de 6,12% e 3,68%, respectivamente. Para os compostos aromáticos foram obtidos valores de 4,32% e 4,44%, respectivamente, e para os compostos polares foram obtidos 89,56% e 91,88%, respectivamente (Fig. 6).

Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas relacionadas à perda de massa (TG) e suas respectivas derivadas (DTG), obtidas para as amostras MC-01 e VG-01 são ilustradas nas Figuras 7 e 8, respectivamente.

Análise Espectrométrica na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras analisadas estão mostrados na Figura 9.

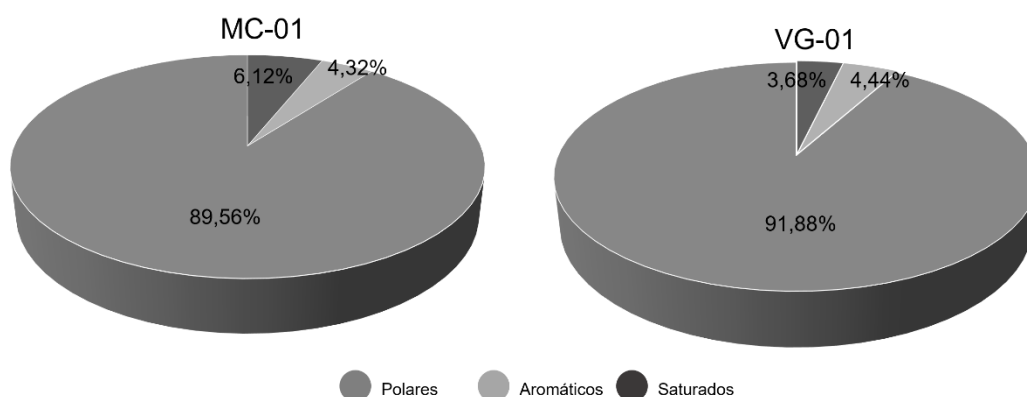


Figura 6: Porcentagens relativas das frações de compostos saturados, aromáticos e polares obtidas para os betumes extraídos das amostras MC-01 e VG-01.

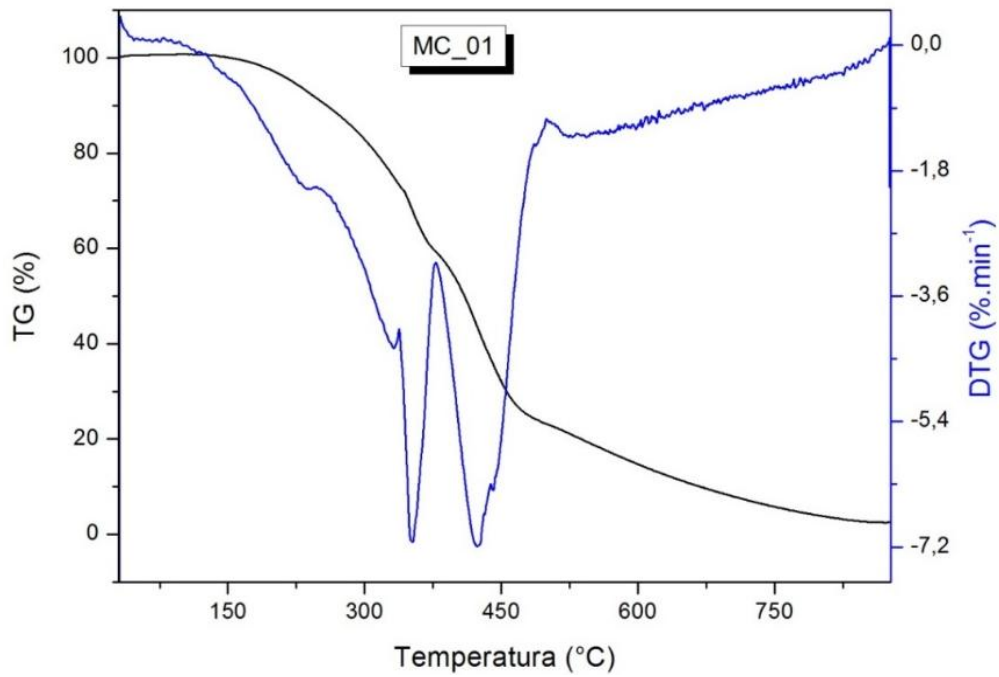


Figura 7: Curvas de TG e DTG obtidas para a decomposição térmica do betume extraído da amostra MC-01.

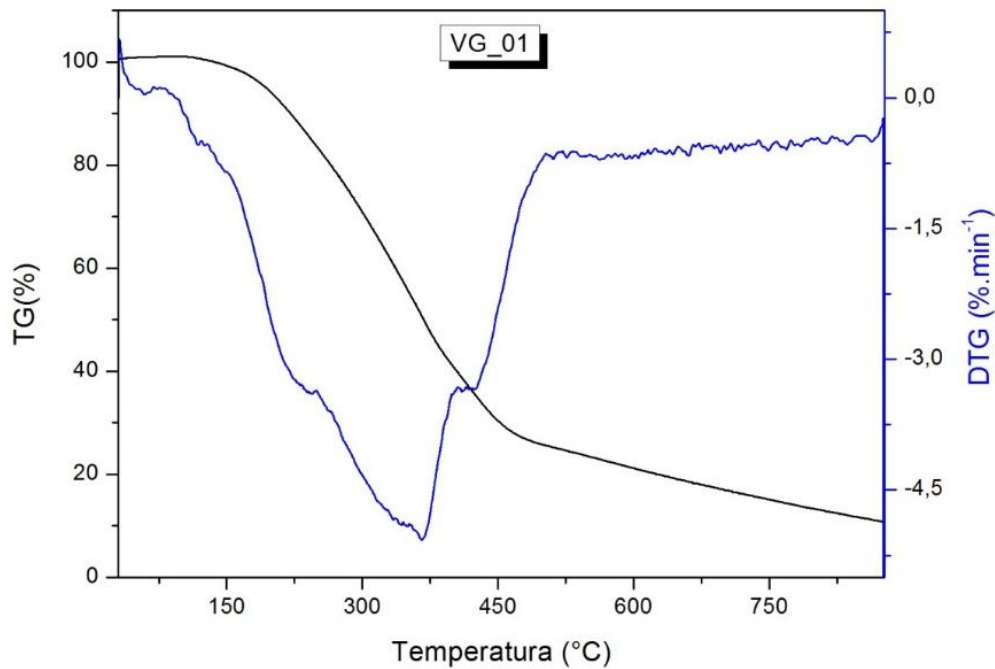


Figura 8: Curvas de TG e DTG obtidas para a decomposição térmica do betume extraído da amostra VG-01.

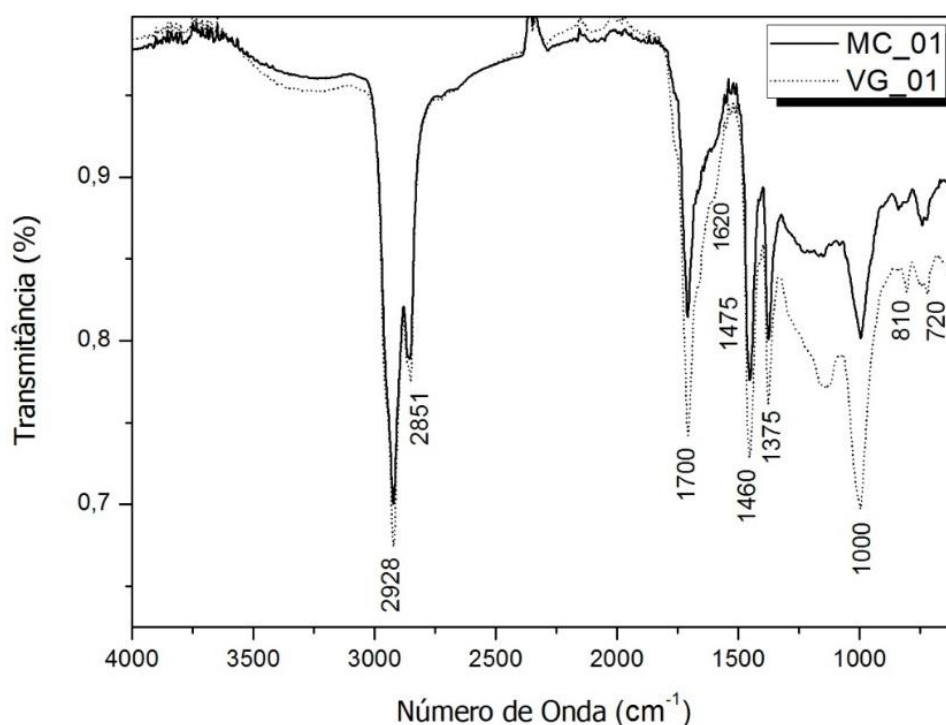


Figura 9: Espectros de infravermelho obtidos para os betumes extraídos das amostras MC-01 e VG-01, através da técnica ATR.

DISCUSSÕES

Grau de Maturação

A composição bruta de petróleos e betumes pode ser definida com base no conteúdo de hidrocarbonetos saturados, compostos aromáticos e polares (Tissot & Welte1984, Peters *et al.* 2005), sendo as proporções relativas de cada fração representadas em diagramas ternários. Quando são comparados petróleos e betumes, observa-se que é evidente o enriquecimento de hidrocarbonetos saturados no petróleo, enquanto betumes são mais ricos quanto aos compostos polares, como pode ser observado na Figura 10.

Os resultados obtidos apontam para uma matéria orgânica pouco

evoluída termicamente. O valor da percentagem relativa de compostos polares se apresenta muito mais elevado que os percentuais obtidos para saturados e aromáticos. Em rochas geradoras maduras o craqueamento do querogênio teria gerado mais compostos saturados (Tissot & Welte1984), aumentando a contribuição destes nas amostras.

A análise da razão de hidrocarbonetos Saturados + Aromáticos/Polares e de Saturados/Aromáticos permite obter informações quanto à maturação do extrato analisado. Os valores das razões obtidas foram baixos, como descritos na Tabela 3. Estes valores, como mostrados na Figura 11, apontam para uma rocha geradora pouco evoluída termicamente (Peters & Moldowan 1993).

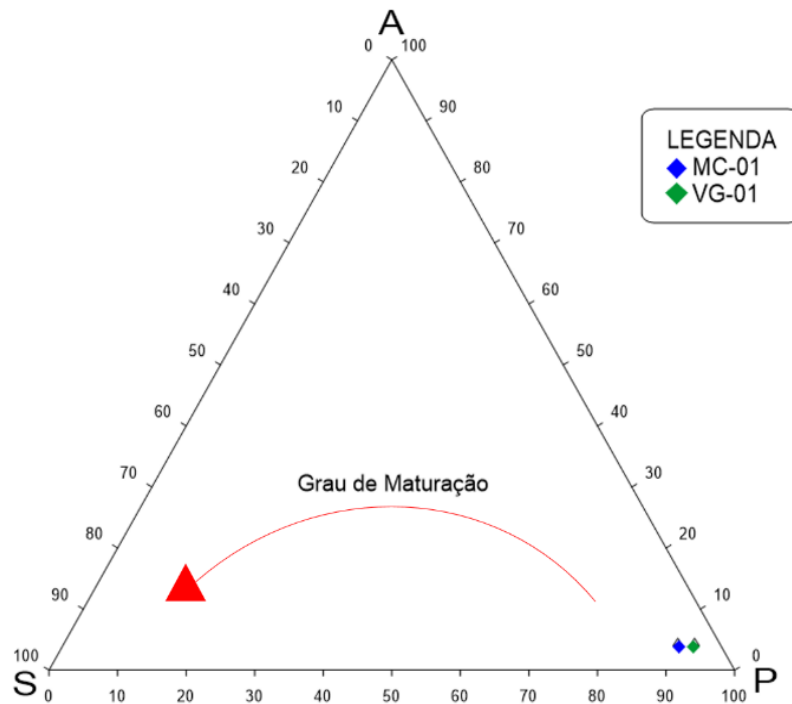


Figura 10: Diagrama ternário apresentando as porcentagens relativas dos hidrocarbonetos saturados, compostos aromáticos e polares presentes nos betumes analisados.

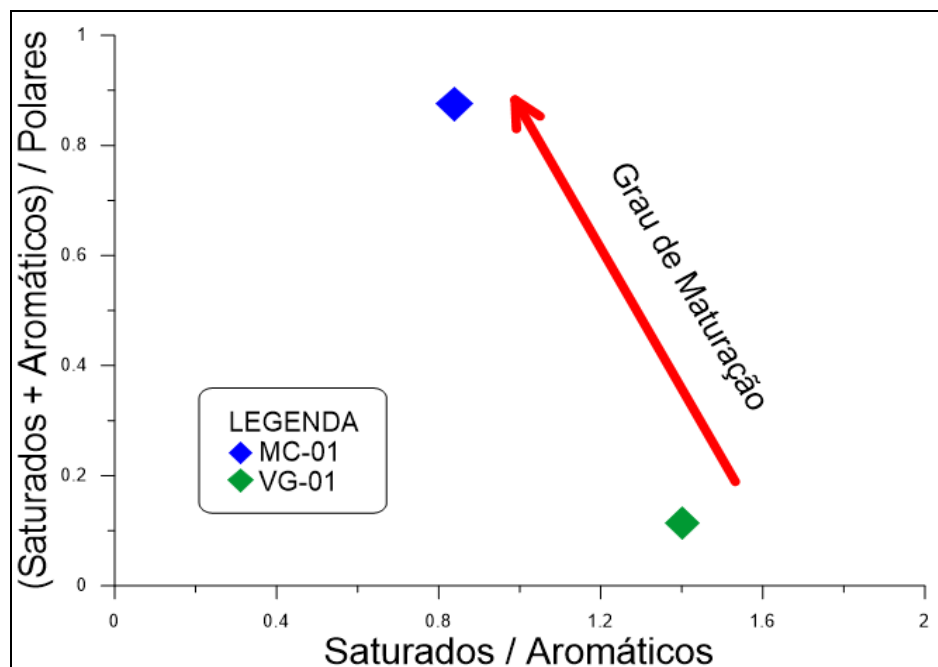


Figura 11: Gráfico indicativo de grau de maturação (Peters & Moldowan 1993) a partir das razões das frações de saturados e aromáticos dos betumes analisados.

Tabela 3: Razões entre as frações de saturados, aromáticos e polares dos betumes extraídos dos folhelhos da Formação Ipubi, Bacia do Araripe.

Amostras	Razões entre Frações	
	<i>Saturados + Aromáticos</i>	<i>Saturados + Aromáticos</i>
	<i>Polares</i>	
Campeví	0,12	1,41
Vale do Gesso	0,88	0,83

Decomposição Química via Termogravimetria

As amostras MC-01 e VG-01 apresentam percentuais de perda de massa de 97,7 e 89,4%, respectivamente, além de diferentes padrões de decomposição com o aumento da temperatura. Esta variação pode estar associada a diferentes composições químicas e propriedades físicas das amostras (Kaljuvee *et al.* 2011).

Três eventos principais de perda de massa encontram-se presentes ao longo da decomposição térmica do betume extraído do folhelho

pirobetuminoso. O primeiro ocorre em temperaturas abaixo de 150°C, onde se observa pequenas perdas de massas relativas à eliminação de água e outros componentes voláteis. O segundo evento de perda, marcado por temperaturas entre 150 e 400°C, está associado a decomposição da fração de hidrocarbonetos leves, enquanto que o terceiro, em temperaturas entre 400 e 900°C, está relacionado à decomposição da fração de hidrocarbonetos mais pesados. Os percentuais detalhados de perda de massa por faixa de temperatura encontram-se sumarizados na Tabela 3.

Tabela 4: Detalhamento dos percentuais de perda de massa por faixa de temperatura para os betumes analisados por TG/DTG.

Amostras	Características		
	Descrição	ΔT (°C)	Δm (%)
MC-01	1º evento	30 – 150	0,17
	2º evento	150 – 400	46,46
	3º evento	400 – 900	51,13
VG-01	1º evento	30 – 150	0,75
	2º evento	150 – 400	58,31
	3º evento	400 – 900	30,30

Interpretação dos Espectros de Infravermelho Obtidos

As bandas de absorção de dobramento 1.460 e 1.375 cm^{-1} são características para os grupos metileno (CH_2) e metil (CH_3), respectivamente, que se encontram presentes em hidrocarbonetos alifáticos. A faixa de 720 cm^{-1} está associada à absorção em uma banda de cadeia linear longa,

formada por quatro ou mais grupos do radical CH_2 (Pavia *et al.* 2010).

A frequência de estiramento ($\text{C}=\text{C}$) ocorre em 1.620 cm^{-1} em alcenos acíclicos e em 1.000 cm^{-1} ocorre absorção da ligação ($\text{C}-\text{H}$) do alceno na região fora do plano (Pavia *et al.* 2010). Castro (2015), utilizando análises por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, identificou para betumes extraídos de folhelhos provenientes das mesmas minas

compostos insaturados como *n*-alcenos com 19 e 20 átomos de carbono, cada um apresentando quatro homólogos. Ligações duplas entre átomos de carbono não possuem um estabilidade térmica elevada, existindo em moléculas orgânicas em seres vivos ou em condições brandas de temperatura. Porém, em condições diagenéticas se tornam bastante instáveis e tendem a ser convertidas em ligações simples através de reações de hidrogenação mediadas por micro-organismos (Peters & Moldowan 1993). Em condições catagenéticas tais compostos são encontrados em concentrações extremamente baixas. A presença de *n*-alcenos nas amostras, segundo Castro (2015), é indicativa de uma matéria orgânica imatura nos folhelhos da Formação Ipubi. O mesmo raciocínio pode ser considerado para as amostras analisadas neste trabalho. A identificação da presença de ligações duplas nas moléculas que compõem os betumes analisados também indica baixos graus de maturação, possivelmente apontando para uma matéria orgânica ainda em estágio diagenético.

Uma pequena banda de absorção associada ao dobramento ($=C-H$) fora do plano pode ser visualizada na região entre 800 e 850 cm^{-1} , característica de anéis aromáticos substituídos na posição *para*. Absorções de estiramento de anel ($C=C$) também são vistas em 1.475 cm^{-1} (Pavia et al. 2010).

As absorções presentes em 2.928 e 2.851 cm^{-1} são referentes aos estiramentos ($C-H$) assimétricos e simétricos presentes nas cadeias de hidrocarbonetos acíclicos (Silverstein et al. 2007). Por fim, absorções em bandas em torno de 1.700 cm^{-1} podem ser associadas a grupos carbonilados (Pavia et al. 2010), indicando assim a presença de compostos oxigenados nos betumes analisados.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos através das caracterizações realizadas no betume extraído das amostras de folhelhos da Formação Ipubi, constata-se:

- (a) As porcentagens relativas obtidas para as frações de saturados, aromáticos e polares dos betumes indicam que a rocha geradora apresenta baixo grau de maturação térmica;
- (b) As análises de termogravimetria realizadas nos betumes mostraram três diferentes eventos de decomposição térmica: (1) desidratação, (2) decomposição de hidrocarbonetos leves, e (3) decomposição de hidrocarbonetos pesados. Essa perda de massa é corroborada pelos percentuais de compostos saturados, aromáticos e polares obtidos;
- (c) A presença de compostos insaturados indica baixo grau de maturação nos betumes analisados, uma vez que na catagênese (etapa em que ocorre a janela de geração de óleo e gás maturados) esses compostos são encontrados em concentrações extremamente baixas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à PETROBRAS pelo financiamento da pesquisa (Projeto *Estudo da Origem e da Natureza dos Depósitos Siliciclásticos (Folhelhos e Argilitos) Associados ao Intervalo Evaporítico Composto pela Formação Ipubi da Bacia do Araripe*, Rede de Estudos em Sedimentologia e Estratigrafia, Convênio Específico N° 25 ao Termo de Cooperação 0050.0023165.06.4), ao PFRH-PETROBRAS pela concessão de bolsa de Iniciação Científica e taxa de bancada (Convênio PRH-26 / FADE / UFPE N° 6000.0067836.11.4) ao

primeiro autor, ao Laboratório OrganoMar (Departamento de Oceanografia – UFPE) e ao Laboratório de Tecnologias Limpas (Departamento de Engenharia Química – UFPE) pela disponibilidade de espaço físico e análises realizadas.

REFERÊNCIAS

- Assine, M. L. 1992. Análise estratigráfica da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 22:289-300.
- Assine, M. L. 2007. Bacia do Araripe. *Boletim de Geociências Petrobrás*, 5:371-389.
- Brito Neves, B.B., Santos, E.J., Van Schmus, W.R. 2000. Tectonic History of the Borborema Province, Northeastern Brazil, P. 151-182. In: Cordani, U.G., Milani, E.J., Thomaz Filho, A., Campos D.A. 2000. Tectonic Evolution of South America. 31st *International Geological Congress*, August 6-17, 2000. Rio de Janeiro, Brazil.855p
- Castro, R. G. 2015. *Caracterização Geoquímica De Folhelhos Da Formação Ipubi (Bacia Do Araripe) Com Base Em Biomarcadores Saturados E Compostos Aromáticos*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Pernambuco. 100p.
- Delgado, T. V. O. 2012. *Maturação Artificial de Rochas Geradoras de Petróleo Caracterização Geoquímica e Petrografia de Folhelhos da Formação Ipubi do Grupo Santana, Bacia do Araripe, PE/CE*. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 65p.
- Gomes, J. R. C., Vasconcelos, A. M. 2000. Jaguaribe SW, Folha SB.24-Y: estados do Ceará, Pernambuco e do Piauí. Rio de Janeiro: CPRM, 2000. In CD-ROM. Escala 1:500.000. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil – PLGB.
- Kaljuvee, T., Keelmann, M., Trikkell, A., Kuusik, R. 2011. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 105:395-403.
- Lanças, F. M.1993. Cromatografia em Fase Gasosa.São Carlos, 254p.
- Lúcio, T. 2015. *Mapeamento Geológico da Sequência Pós-Rifte, suas Rochas do Embasamento e Geoquímica Orgânica dos Folhelhos Pirobetuminosos da Formação Ipubi, Bacia do Araripe, Gergelim-PE*. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Pernambuco. 153p.
- Matos, R. M. D. 1999. History of the Northeast Brazilian rift system: Kinematic implications for the break-up between Brazil and West Africa. In N.R. Cameron, R.H. Bate, V.S. Clure (eds.) *The Oil and Gas Habitats of the South Atlantic*. Geol. Soc., London, Spec. Publ., 153:55-73.
- Miranda, T. S., Barbosa, J. A., Gomes, I. F., Neumann, V. H., Santos, R., Matos, G. C., Queiroz, R., Guimaraes, L., Alencar, M. L.2012. Aplicação da técnica de scanline à modelagem geológica/geomecânica de sistemas de fraturamento nos depósitos carbonáticos e evaporíticos da Bacia do Araripe, NE do Brasil. *Boletim de Geociências da PETROBRAS (Impresso)*, 20:305-326.
- Mattavelli, L., Novelli, L. 1987. Organic Geochemistry in Petroleum Exploration. In: *Proceedings of the 13th International Meeting on Organic Geochemistry, Venice, Italy*. p. 21–25.
- Neumann, V. H. M. L. 1999. *Estratigrafia, Sedimentologia, Geoquímica y Diagénesis de los*

- Sistemas Lacustres Aptienses-Albienses de lá Cuenca de Araripe (Noreste de Brasil)*. Tese de Doutorado – Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona, Barcelona, 233p.
- Neumann, V. H. M. L., Cabrera, L. 1999. Una Nueva Propuesta Estratigráfica para latectonosecuencia post-rifte de la Cuenca de Araripe, Noreste de Brasil. In: *5º Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil e 1 Simpósio sobre elCretácico de América delSur, Serra Negra*, v. único.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R. 2010. Introdução à espectroscopia. 4ª ed., CENCAGE Learning, São Paulo, 716p.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M, 1993. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice-Hall Inc., New Jersey, 363p.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. 2005. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Vol.1, Cambridge University Press, Cambridge. 471p.
- Ponte, F. C. & Ponte Filho, F. C. 1996. Estrutura geológica e evolução tectônica da Bacia do Araripe, Recife: DNPM, p.68.
- Santos, E. J., Souza Neto, J. A., Silva, M. R. R., Beurlen, H., Cavalcanti, J.A.D., Silva, M.G., Dias, V.M., Costa, A.F., Santos, L. C. M. L., Santos, R.B. 2014. Metalogênesedas Porções Norte e Central da Província Borborema. In: Maria da Glória Da Silva; Manoel Barretto da Rocha Neto; HardyJost; Raul Minas Kuyumjian. (Org.). Metalogênesedas Províncias Tectônicas Brasileiras. 1ed.Brasília: CPRM. V. 1. P.343-388.
- Silva, T. L. S., Mendes, P. R. C., Castro, R. G., Pereira, R., Souza Neto, J. A., Fambrini, G. L. 2014. Caracterização Geoquímica de Folhelhos Pirobetuminosos da Formação Ipubi, Bacia do Araripe por meio de *n*-Alcanos e Isoprenoides. In: *Anais do 47º Congresso Brasileiro de Geologia*.
- Silva, T. L. S., Souza Neto, J. A., Pereira, R., Barbosa, J. A. 2015. Estratigrafia de Sequências do Intervalo Aptiano-Albiano da Bacia do Araripe, entre os Municípios de Rancharia e Gergelim, Pernambuco, Brasil. In: *Anais do XXVI Simpósio de Geologia do Nordeste*.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J. 2007. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7. ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., RJ, Brasil.
- Souza Neto, J. A., Mort, H.P., Pereira, R., Barbosa, J.A., Neumann, V. H. M. L., Vortisch, W.B., Correia Filho, O. J., Brandao, P. A. L. S., Pacheco, J. G. A. 2013a. Carbonaceous Shales in the Araripe Basin, NE Brazil: A Potential Shale Gas Reservoir. In: *Abstracts CD of the American Association of Petroleum Geologists (AAPG) 2013 Annual Convention & Exhibition*.
- Souza Neto, J. A., Vortisch, W. B., Mort, H.P., Valença, L. M. M., Barbosa, J. A., Neumann, V. H. M. L., Miranda, T. S., Correia Filho, O. J., Brandao, P. A. L. S., Moriel, I. S. 2013b. Mineralogical and Chemical Characterization of Clay Minerals Filling Gypsum-Rich Veins Crosscutting the Evaporite Sequence of the Ipubi Formation, Araripe Basin, Northeastern Brazil. In: *Proceedings of the XV International Clay Conference*.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag, Berlin, 699 P.

Vogel, Arthur. 2002. *Análise Química Quantitativa*. 6^a ed. LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, Rio de Janeiro, 462p

Yen, T. F., Chilingarian, G. V. 1976. *Oil Shale*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Oxford - New York, 305p.