USO DE BIOMARCADORES NA AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DE FOLHELHOS BETUMINOSOS BRASILEIROS

JARI NÓBREGA CARDOSO*, IRENE T. GABARDO**,
FRANCISCO RADLER DE AQUINO NETO** e LÚCIA MENEZES PINTO DAMASCENO**

ABSTRACT The distributions of biomarkers (triterpanes, steranes) in the hydrocarbon fractions of the Tremembé (São Paulo), Maraú (Bahia), and Irati (Paraná) oil-shales were examined by gas chromatography-mass spectrometry. The stereochemistry of these biomarkers allowed inferences about the relative levels of maturity of the shales, with the carbon number distributions of the steranes yielding information as to the principal types of organic input to the sediments. The distributions of biomarkers in extracts were confirmed by examination of pyrolyzates, an approach which proved effective in ruling out the possibility of low level impregnation of one of the shales (Maraú) by petroleum from the sub-surface.

INTRODUÇÃO O estudo detalhado da composição orgânica de seqüências sedimentares brasileiras é ainda incipiente. Com exceção de alguns trabalhos preliminares sobre os folhelhos betuminosos da Formação Irati (Gilbert *et al.* 1975, Costa Neto *et al.* 1978a, b; Costa Neto *et al.* 1980), só recentemente o estudo da distribuição de estruturas orgânicas vem se estendendo a outras ocorrências sedimentares (Cardoso & Chicarelli 1983; Chicarelli *et al.* 1984). Isto se deve sem dúvida a dificuldades analíticas e ao amadurecimento relativamente recente da geoquímica orgânica como técnica confiável na avaliação da origem, estágio de evolução e grau de correlação de reservas orgânicas fósseis (Tissot & Welte 1978, Hunt 1979, Cardoso & Gabardo 1981). A generalizada aplicação atual de biomarcadores (compostos orgânicos de origem biológica, que possuem estrutura e estereoquímica características) a problemas de exploração de petróleo, por exemplo, atesta o estágio de desenvolvimento alcançado, seu reconhecimento como técnica aplicada, além da acadêmica, e a familiarização da comunidade de geólogos do país com essa importante técnica auxiliar para avaliação de pacotes sedimentares ricos em matéria orgânica. A presente comunicação tem por objetivo ilustrar a aplicação de alguns tipos mais comuns de biomarcadores (esteranos, triterpanos) ao estudo da origem e estágio de maturação dos folhelhos betuminosos de Tremembé (SP), Maraú (BA) e Irati (PR).

PARTE EXPERIMENTAL As amostras de folhelhos betuminosos de Tremembé, Maraú e Irati utilizadas neste trabalho são de superfície e foram coletadas nas localidades de Tremembé [SP, (Fazenda Santa Fé), João Branco (BA) e

São Mateus do Sul (PR)], respectivamente. A amostra de Maraú (marauíto) corresponde à descrição de Tesch *et al.* (1976) para os folhelhos do tipo Maraú preto. No caso de Tremembé, o exame litológico permitiu classificá-lo como folhelho do tipo semipapiráceo (Suguio 1969). Para o Irati, contudo, não é conhecida a situação estratigráfica da amostra, se da primeira ou da segunda camada de folhelhos do Irati na região de São Mateus do Sul.

As amostras foram britadas até 1-3 cm, aproximadamente, pré-lavadas com CHCl_3 , secas em estufas (24 horas a 80°C) e, posteriormente, moídas em moinhos de rolos, aproveitando-se o material com granulação final entre 14 e 28 malhas. A extração das amostras foi efetuada em aparelhagem Soxhlet, por 48 horas, sob fluxo de nitrogênio, usando-se clorofórmio como solvente.

O isolamento das frações de hidrocarbonetos dos extratos e óleos de pirólise foi efetuado por cromatografia e líquido em coluna (sílica), usando-se hexano UV como solvente. As frações hidrocarbônicas assim obtidas foram subdivididas, pela formação de adutos com uréia (Murphy 1969), em subfrações contendo os componentes lineares e componentes cíclicos e ramificados (Fig. 1). As frações cíclicas ramificadas das três amostras apresentaram, na análise cromatográfica, grande complexidade (óleos de pirólise, por exemplo), o que tornou necessário um maior fracionamento, de modo a permitir a caracterização inequívoca de componentes individuais. Isso foi efetuado por cromatografia em camada fina (sílica) impregnada com AgNO_3 (10% em peso), em que a formação de complexos entre Ag^+ e as ligações π dos componentes insaturados permite sua separação dos hidrocarbonetos saturados.

Efetuaram-se as pirólises dos *querogênios* (amostras pré-extraídas de folhelhos) em aparelhagem de vidro, a 400°C , sob vácuo, com recolhimento dos vapores dos óleos de pirólise em tampa resfriada com nitrogênio líquido.

* Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco A, 6.º andar, salas 603 a 607, CEP 21910, Ilha do Fundão, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

** Fundação Instituto Oswaldo Cruz (Fio Cruz), Av. Brasil, 4365, CEP 21040, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Figura 1 – Esquema de isolamento dos hidrocarbonetos de betumes e querogênios de folhelhos betuminosos.

A análise das frações hidrocarbônicas por cromatografia a gás foi em instrumento Perkin-Elmer (EUA) modelo 900, adaptado para operação com colunas capilares (Furtado & Cardoso 1984). Utilizou-se coluna capilar de sílica (25 m x 0,2 mm d.i.), recoberta com OV-101, programação de temperatura de 80°C a 280°C (6°C/min) e vazão de carreador (H_2) de Ca 1 ml/min.

A caracterização estrutural dos componentes das frações cíclicas – ramificadas foi feita por espectrometria de massas acoplada em um sistema cromatógrafo a gás-espectrômetro de massas (CG-EM) modelo 5987 (HP, EUA), com processamento de dados por computador. Os perfis de distribuição dos esteranos e triterpanos nas diversas frações foram extraídos de fragmentogramas de massa (m/z) 217 e 191, respectivamente, das análises efetuadas em cada caso (Kimble *et al.* 1974, Brassel *et al.* 1980).

As condições de cromatografia durante os acoplamentos foram: coluna capilar de sílica (12 m x 0,2 mm d.i.) reco-

berta com OV-101 e programada de 80°C a 280°C (6°C/min), com hélio (1 ml/min) como carreador. Os espectros foram obtidos pela varredura contínua (50 - 500 unidade de massa) e os fragmentogramas, por monitoramento seletivo de íons (massas 191 e 217). A energia do feixe de elétrons foi 70 eV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por espectrometria de massas dos extratos e óleos de pirólise revelou que os triterpanos eram da família dos hopanos (Fig. 2). As distribuições encontradas aparecem na Fig. 3, onde se nota, em geral, a presença de vários isômeros para cada membro

R = H	C ₂₇
R = C ₂ H ₅	C ₂₉
R = <i>iso</i> -C ₃ H ₇	C ₃₀
R = <i>sec</i> -C ₄ H ₉	C ₃₁
R = <i>sec</i> -C ₅ H ₁₁	C ₃₂
R = <i>sec</i> -C ₆ H ₁₃	C ₃₃

Figura 2 – Estrutura genérica dos hopanos. Os números 17 e 21 indicam as posições que sofrem isomerização durante a diagênese. O símbolo R indica as possibilidades para a cadeia lateral em hopanos de 27-33 átomos de carbono.

da série [os símbolos α e β indicam que os átomos de hidrogênio nas posições 17 e 21 (ver Fig. 2) encontram-se abaixo ou acima do plano do papel, respectivamente; Rodrigues *et al.* 1984]. Dos três isômeros presentes, o que apresenta a estereoquímica $\beta\beta$ é o mais estável termodinamicamente, seguido dos isômeros $\beta\alpha$ e $\alpha\beta$. configuração biológica, menos estável (Ensminger *et al.* 1977, Seifert & Moldowan, 1980). Durante a diagênese, ocorre a conversão gradual das estereoquímicas $\beta\beta$ e $\beta\alpha$ para a forma $\alpha\beta$ (inexistente inicialmente), constituindo-se a relação entre as quantidades desses isômeros num parâmetro importante de avaliação do estágio de maturação de sedimentos (Seifert 1977, Van Dorsselaer *et al.* 1977, Mackenzie *et al.* 1980). No caso dos C₂₇ hopanos, a conversão se dá do isômero 17 β (H) para o 17 α (H), motivo pelo qual as abundâncias desses dois isôme-

* Recristalização em presença da fração total de hidrocarbonetos com inclusão dos componentes orgânicos não-ramificados (lineares) nos cristais da uréia.

Figura 3 - Distribuição de hopanos em betumes e óleos de pirólise.

ros foram incorporadas às das estereoquímicas $\beta\beta$ e $\alpha\beta$ respectivamente, nas Tabs. 1 e 2. A aplicação do método torna-se mais clara pelo exame da Tab. 1, onde parecem totalizados os percentuais de cada estereoquímica nos betumes das três amostras analisadas. Fica evidente a queda nos teores da forma $\beta\beta$ (e 17β (H) C_{27} ; menos estáveis), acompanhada de um aumento da forma $\alpha\beta$ (e 17α (H) C_{27} , mais estáveis), quando se vai do Folhelho de Tremembé para o de Irati, ficando o de Maraú numa situação intermediária. Isso possibilitou propor idêntica ordenação para os estágios de maturação, das três seqüências, apesar da menor idade dos folhelhos de Maraú (Mioceno; Tesch *et al.* 1976) em

relação ao de Tremembé (Oligoceno Inferior; Paula Couto & Mezzalana 1971). Posteriormente, o conhecimento de ocorrências localizadas de asfaltos na região de Maraú (área de Taipu-Mirim), atribuídas à atuação de processos metamórficos sobre níveis ricos em matéria orgânica da Formação Algodões (Cretáceo, subjacente aos depósitos de Maraú; Tesch *et al.* 1976), levou ao questionamento da seqüência da maturação proposta (Tab. 1) em vista da possibilidade de impregnação da mostra analisada de Maraú por pequenas quantidades de óleo migrado da subsuperfície. O problema ficou resolvido pela análise dos querogênios dos três folhelhos betuminosos, já que qualquer contamina-

Tabela 1 – Estereoquímica dos triterpanos nos extratos dos folhelhos.

Polímeros.

ISOMERIZAÇÃO

M
A
T
U
R
A
Ç
Ã
O

↓

Folhelho	Estereoquímica (%)		
	$\beta\beta$	$\beta\alpha$	$\alpha\beta$
Tremembé (40x10 ⁶ anos)	77,89	14,74	7,37
Maraú (30x10 ⁶ anos)	41,83	18,95	39,22
Irati (250x10 ⁶ anos)	—	9,28	90,72

ção das amostras por petróleo é removida durante a preparação dos querogênicos (*i.e.*, extração com clorofórmio). Os resultados encontrados para os óleos de pirólise dos querogênicos encontram-se na Tab. 2, onde se observa um estreito paralelismo com os valores da Tab. 1. Ficou assim validada a sequência de maturação proposta inicialmente.

Figura 4 – Estrutura genérica dos esteranos. As posições potencialmente isomerizáveis em sedimentos (5, 8, 14, 17, 20) estão assinaladas e são discutidas no texto. R representa as estruturas mais comuns da cadeia lateral em esteranos.

Outra classe de compostos examinada foi a dos esteranos (Fig. 4), produtos geológicos de transformação dos esteróis biológicos. As distribuições desta família de compostos nos folhelhos aparecem representadas na Fig. 5. A estereoquímica biológica é a 5(α), 14(α), 17(α) e 20(R) nos folhelhos, abreviadamente $\alpha\alpha\alpha R^*$, ocorrendo sua gradual conversão para as configurações geológicas (*i.e.*, mais estáveis) $\alpha\alpha\alpha S$ e, posteriormente, $\alpha\beta\beta$ (R ou S) com a diagênese (Mackenzie

Tabela 2 – Estereoquímica dos triterpanos nos óleos de pirólise dos folhelhos.

ISOMERIZAÇÃO →				
M A T U R A Ç Ã O ↓	Folhelho	Estereoquímica (%)		
		$\beta\beta$	$\beta\alpha$	$\alpha\beta$
	Tremembé	51,5	29,7	18,8
	Maraú	28,0	24,8	47,2
Irati	9,2	18,3	72,5

Figura 5 – Distribuições (fragmentogramas de massa 217) de esteranos nos extratos dos folhelhos Irati, Tremembé e Maraú.

* Esquema de notação de configuração já definido anteriormente; as letras R ou S indicam as duas estereoquímicas possíveis do carbono n.º 20, na cadeia lateral, segundo critérios de prioridade (Ver, por exemplo, Eliel 1962).

Tabela 3 – Relações geoquímicas entre os esteranos nos extratos dos folhelhos betuminosos de Tremembé, Maraú e Irati

Folhelho	Relação Geoquímica
	$\frac{20S}{20R + 20Sa, b}$
Tremembé	0,12
Maraú	0,17
Irati	0,20

a. Valores (%) calculados para os esteranos C_{29} .

b. 20S e 20R representam as duas estereoquímicas possíveis para o carbono 20 na cadeia lateral dos esteranos

et al. 1980). Considerando o incipiente estágio de evolução dos folhelhos examinados, só a primeira conversão ($\alpha\alpha\alpha\beta \rightarrow \alpha\alpha\alpha S$) pôde ser caracterizada (Fig. 5). Os teores percentuais destes dois isômeros para os esteranos com 29 átomos de carbono (C_{29}) aparecem na Tab. 3. Os resultados confirmam claramente, por método independente, as conclusões sobre os estágios relativos de evolução das três seqüências, já apresentadas anteriormente (Tab. 2). Notar contudo, que as faixas de aplicabilidade dos dois tipos de biomarcadores (triterpanos e esteranos) na avaliação do estágio de evolução não são superponíveis: enquanto a isomerização dos hopanos (Fig. 2) se encontra bastante avançada (ver, por exem-

plo, o completo desaparecimento da forma $\beta\beta$ no folhelho do Irati; Fig. 3, no caso dos esteranos (Fig. 4), os valores da relação $20S/(20R + 20S)$ são baixos e bastante distanciados do valor do equilíbrio (ca. 60%; Mackenzie *et al.* 1980).

É interessante notar as proporções relativas dos hopanos com 27 átomos de carbono (C_{27}) entre betumes e óleos de pirólise (Fig. 3). Observa-se com a única exceção da amostra de Tremembé, uma maior participação da configuração 17 (β) em relação a 17 (α) nos óleos de pirólise, comparativamente aos extratos, para cada folhelho examinado. Esta melhor preservação da configuração 17 (β), menos estável, nos óleos de pirólise confirma observações anteriores de Seifert (1978), que notou, pelo estudo de biomarcadores, o menor estágio de evolução de querogênicos, em geral, relativamente aos extratos correspondentes. O fato resulta provavelmente do contato menos íntimo dos querogênicos com a matriz mineral dos sedimentos (e conseqüentemente menor exposição a processos catalíticos).

Os resultados acima ilustram a utilidade de estruturas orgânicas como indicadores moleculares da evolução de seqüências sedimentares, demonstrando a aplicabilidade dos conceitos de reatividade e estabilidade da química tradicional à interpretação dos processos geológicos de alteração da matéria orgânica, da deposição a um estágio além da fase principal de geração de óleo (Mackenzie *et al.* 1980).

Agradecimentos Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Financiadora de Estudos e Projetos (Finep) pelo apoio financeiro recebido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRASSELL, S.C., GOWAR, A.P. & EGLINTON, G. - 1980 - Computerised gas chromatography-mass spectrometry in analysis of sediments from the Deep Sea Drilling Project. In: INTERNATIONAL MEETING ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 9, Newcastle-upon-Tyne, 1979. *Advances in organic geochemistry*. Oxford, Pergamon, p. 421-426.
- CARDOSO, J.N. & CHICARELLI, M.I. - 1983 - The organic geochemistry of the Paraíba Valley, and Maraú oil-shales. In: INTERNATIONAL MEETING ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 10, Bergen, 1981. *Advances in organic geochemistry*. Chichester, J. Wiley p. 828-833.
- CHICARELLI, M.I.; DAMASCENO, L.P. & CARDOSO, J.N. - 1984 - Diagenetic chemistry of the Paraíba Valley oil shale. In: INTERNATIONAL MEETING ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 11, The Hague, 1983. *Advances in organic geochemistry*. Oxford, Pergamon, p. 153-155.
- CARDOSO, J.N. & GABARDO, I.T. - 1981 - Geoquímica Orgânica Aplicada. *Química Nova* 4(3): 72-86.
- COSTA NETO, C., FURTADO, E.G., CONCHA, F.J.M., CARDOSO, J.N. & QUADROS, L.P. - 1978a - Anomalies in stratigraphic distribution of hydrocarbons in the Irati oil-shale. *Chem. Geol.*, 23: 181-192.
- COSTA NETO, C.; PINTO, R.C.P. & MAÇAIRA, A.M.P. - 1978b - Separation and identification of aldehydes and ketones from an Irati oil shale bitumen; use of the solid phase extraction technique. In: SYMPOSIUM ON OIL AND OIL SHALE CHEMISTRY, Montreal, 1977, *Oil sand and oil shale chemistry*. New York, Verlag Chemie, p. 345-358.
- COSTA NETTO, C.; MAÇAIRA, A.M.P.; PINTO R.C.P.; NAKAYAMA, H.T. & CARDOSO, J.N. - 1980 - New Analytical approaches to organic geochemistry; solid phase functional group extraction for bitumens and functional group markers for kerogens. In: INTERNATIONAL MEETING ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 9, Newcastle-upon-Tyne, 1979. *Advances in organic geochemistry*. Oxford, Pergamon, p. 249-263.
- ELIEL, E.L. - 1962 - *Stereochemistry of carbon compounds*. Tokyo McGraw Hill/Kogakusha Int. Ed. p. 92-95.
- ENSMINGER, A., ALBRECHT, P., OURISSON, G. & TISSOT, B. - 1977 - Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial. In: INTERNATIONAL MEETING ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 7, Madrid, 1973. *Advances in organic geochemistry*. Madrid, Enadisma, p. 45-52.
- FURTADO, E. & CARDOSO, J.N. - 1984 - Simple conversion of a Perkin-Elmer mod. 900 gas chromatograph for capillary work. *J. Chromatogr. Sci.* 22: 87-88.
- GILBERT, J.M., ANDRADE BRÜNING, I.M.R., NOONER, D.W. & ORÓ, J. - 1975 - Predominance of isoprenoids among the alkanes in the Irati oil shale, Permian of Brazil. *Chem. Geol.*, 15: 209-215.
- HUNT, J.M. - 1979 - *Petroleum Geochemistry and Geology*. San Francisco, Freeman.
- KIMBLE, B.J., MAXWELL, J.R., PHILIP, R.P. & EGLINTON, G. - 1974 - Identification of steranes and triterpanes in geolipid extracts by high-resolution gas chromatography-mass spectrometry. *Chem. Geol.*, 14: 173-198.
- MACKENZIE, A.S.; PATIENCE, R.L.; MAXWELL, J.R.; VANDEN-

- CROUCKE, M. & DURAND, B. - 1980 - Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin; I. Changes in the in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Chem. Geol.*, **44**: 1709-1721.
- MURPHY, M.T.J. - 1969 - Analytical Methods. In: EGLINTON, G. & MURPHY, M.T.J. *Organic Geochemistry; Methods and Results*. Berlin, Springer Verlag. p. 74-86.
- PAULA COUTO, C. & MEZZALTRA, S. - 1971 - Nova conceituação geocronológica de Tremembé, Estado de São Paulo, Brasil. *An. Acad. bras. Cienc.* **43** (supl.): 473 - 488.
- RODRIGUES, R.; AQUINO NETO, F.R. & CARDOSO, J.N. - 1984 - Indicadores geoquímicos moleculares (Biomarcadores) aplicados à exploração de petróleo. In: *Geoquímica de Petróleo*. Rio de Janeiro, Divex-Cenpes-Petrobrás. p. 157-190.
- SEIFERT, W.K. - 1977 - Source rock/oil correlations by C₂₇ - C₃₀ biological marker hydrocarbons. In: INTERNATIONAL MEETING ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 7, Madrid, 1975. *Advances in organic geochemistry*, Madrid, Enadisma, p. 21 - 44.
- SEIFERT, W.K. - 1978 - Steranes and terpanes in kerogen pyrolysis for correlation of oils and source rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **42**: 473-484.
- SEIFERT, W.K. & MOLDOWAN, J.M. - 1980 - The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. In: INTERNATIONAL MEETING ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 9, Newcastle-upon-Tyne, 1979. *Advances in organic geochemistry*. Oxford, Pergamon, p. 229-237.
- SUGUIO, K. - 1969 - Contribuição à geologia da bacia de Taubaté, Vale do Paraíba, Estado de São Paulo. São Paulo, USP, Fac. Fil. Ciências e Letras. p. 106 (Boletim Especial).
- TESCH, N.A., MORAES FILHO, O., BARRETO, L.A., SILVA, P.E.L. & BRITO L.C. - 1976 - *Projeto Marauíto: Prospecção de rochas e barita*. Salvador, CPRM. v. 1.
- TISSOT, B.P. & WELTE, D.H. - 1978 - *Petroleum Formation and occurrence*. Berlin, Springer-Verlag.
- VAN DORSSELAER, A., ALBRECHT, P., & CONNAN, J. - 1977 - Changes in composition of polycyclic alkanes by thermal maturation. In: INTERNATIONAL MEETING ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 7, Madrid, 1975. *Advances in organic geochemistry*. Madrid, Enadisma, p. 53-59.

MANUSCRITO

Recebido em 24 de setembro de 1984
Revisão aceita em 09 de outubro de 1985

...Não há segredo em que apenas um pequeno número de modelos definem satisfatoriamente um amplo espectro de fenômenos geológicos; há também uma abundância de conhecimentos hipotéticos que muitas vezes não fornecem uma base adequada para atividades de previsão.

Gruza, V.V. & Romanovsky, A. - 1975 - *Int. Geol. Rev.*, **17**(2): p. 167.