



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E MINERALÓGICA DE FOLHELHOS APLICADA À EXPLORAÇÃO DE GÁS E ÓLEO EM RESERVATÓRIOS NÃO CONVENCIONAIS: FORMAÇÕES IRATI E PALERMO (BACIA DO PARANÁ) NO RIO GRANDE DO SUL

ALESSANDRO DA SILVA RAMOS

QUÍMICO INDUSTRIAL

DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Porto Alegre

Agosto, 2014



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E MINERALÓGICA DE FOLHELHOS APLICADA À EXPLORAÇÃO DE GÁS E ÓLEO EM RESERVATÓRIOS NÃO CONVENCIONAIS: FORMAÇÕES IRATI E PALERMO (BACIA DO PARANÁ) NO RIO GRANDE DO SUL

ALESSANDRO DA SILVA RAMOS

QUÍMICO INDUSTRIAL

ORIENTADOR: PROF. Dr. ROGERIO V. LOUREGA

CO-ORIENTADOR: PROF. Dr. JOÃO MARCELO M. KETZER

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Agosto, 2014



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E MINERALÓGICA DE FOLHELHOS APLICADA A EXPLORAÇÃO DE GÁS E ÓLEO EM RESERVATÓRIOS NÃO CONVENCIONAIS: FORMAÇÕES IRATI E PALERMO (BACIA DO PARANÁ) NO RIO GRANDE DO SUL

CANDIDATO: ALESSANDRO DA SILVA RAMOS

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.



DR. ROGÉRIO VESCIA LOUREGA - ORIENTADOR



DR. JOÃO MARCELO DE MEDINA KETZER - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA



DR. ANDERSON JOSÉ MARASCHIN - DO CEPAC - PUCRS



DR. ROBERTO HEEMANN - DO FFCH - PUCRS



DRA. JEANE ESTELA DE LIMA DULLIUS - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/feng

“A força não vem de vencer. Suas lutas desenvolvem suas forças. Quando você atravessa dificuldades e decide não se render, isso é força”.

Arnold Schwarzenegger

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, que sempre me motivaram, confiaram no meu potencial, por todo carinho e suporte financeiro dedicado a mim durante toda a vida.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Rogério Vescia Lourega e João Marcelo Medina Ketzer, pelo nobre exercício da orientação, aprendizado, confiança depositada e, principalmente, pelo exemplo de profissionalismo, luta e trabalho incansável.

À Petrobras, por intermédio do Projeto Shale pelo suporte financeiro à esta pesquisa na forma de concessão de bolsa de estudos.

A todos os amigos e pesquisadores, que contribuíram (e contribuem) não somente com a confecção deste trabalho, mas, principalmente, no desenvolvimento do conhecimento científico.

Ao Professor Dr. Roberto Heemann, pela dedicação, disponibilidade e paciência que foram imprescindíveis para a execução deste trabalho e para meu desenvolvimento profissional.

Ao Dr. Anderson Maraschin, por sua enorme contribuição científica e paciência. Além de sua vasta contribuição no exame de qualificação

Ao Me. Adolpho Herbert Augustin, por suas orientações, esclarecimento de dúvidas e paciência.

À Dr^a Caroline Thais Martinho Pozocco, pelo acompanhamento e generosidade ao longo deste trabalho, assim como pelas críticas, correções, sugestões relevantes no exame de qualificação e ajuda nas interpretações dos difratogramas de raios-X.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS.....	6
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE SÍMBOLOS.....	10
LISTA DE ABREVIATURAS	11
RESUMO.....	12
ABSTRACT.....	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. Folhelhos Gasógenos (<i>Gas shales</i>).....	20
3.2. Folhelhos Oleígenos (<i>Oil shales</i>).....	20
3.3. Origem do Gás e Óleo no Folhelho (<i>Shale gas/oil</i>)	21
3.4. Unidades Geológicas Estudadas	25
3.4.1. Bacia do Paraná.....	25
3.4.2. Formação Irati.....	26
3.4.3. Formação Palermo.....	26
3.5. Caracterização das Propriedades Geoquímicas e Mineralógicas do <i>Gas/Oil Shale</i>	27
3.5.1. Determinação da matéria mineral	27
3.5.2. Carbono orgânico total.....	28
3.5.3. Análise elementar (C, H).....	28
3.5.4. Análise do teor total de enxofre	29
3.5.5. Difractometria de raios-X (DRX)	29
3.5.6. Espectroscopia de infravermelho (I.V)	29
3.5.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
3.5.8. Análise termogravimétrica de alta pressão (PTGA)	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	31

4.1. Amostragem	31
4.2. Caracterização das Amostras Seleccionadas	33
4.2.1. Determinação da matéria mineral	33
4.2.2. Análise elementar (determinação de carbono orgânico total, carbono total, hidrogênio e enxofre total).....	34
4.2.3. Difractometria de raios-X (DRX)	36
4.2.4. Espectroscopia de infravermelho (I.V)	37
4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
4.2.6. Análise termogravimétrica de alta pressão (PTGA)	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
6. CONCLUSÕES	48
7. REFERÊNCIAS.....	50
8. ANEXOS	57
8.1. Anexo A.....	57
8.2. Anexo B.....	58

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 Mapa de localização das bacias sedimentares terrestres brasileiras com interesse para hidrocarboneto não-convencional (modif. de Milani et al., 2007). 17
- Figura 3.1 Transformação termoquímica da matéria orgânica e a geração de hidrocarbonetos de acordo com a profundidade e estágios de maturação da matéria orgânica ou querogênio (modif. de Tissot & Welte, 1984 e Taioli, 2009). 23
- Figura 3.2 Representação esquemática da relação entre permanência da rocha-fonte após soterramento vs. temperatura para a geração de hidrocarbonetos (modif. de Tucker, 1992). 23
- Figura 3.3 Mapa de localização esquemática da Bacia do Paraná e Bacia do Chaco-Paraná (Lima, 2004). 25
- Figura 3.4 Carta estratigráfica da Bacia do Paraná destacando o posicionamento do folhelho betuminoso da Formação Irati e Formação Palermo (Milani et al., 2007). 27
- Figura 4.1 Amostras acondicionadas na litoteca do Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono (CEPAC). Amostra A- Folhelho da Formação Irati 95,30m de profundidade, amostra B- Folhelho da Formação Irati 107,50m de profundidade, amostra C- Folhelho da Formação Irati 218,45m de profundidade. 32
- Figura 4.2 Amostras acondicionadas na litoteca da Copelmi Mineração LTDA. Amostra D- Folhelho da Formação Palermo 238,50m de profundidade. 33
- Figura 8.1 Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) representativas das amostras ((A) Formação Palermo na profundidade de 238,50 m, (B) Formação Irati na profundidade de 218,45 m, (C) Formação Irati na profundidade de 95,30 m e (D) Formação Irati na profundidade de 107,50 m 58
- Figura 8.2 Análise de infravermelho da amostra da Formação Palermo na profundidade de 238,50 m. 59
- Figura 8.3 Análise de infravermelho da amostra da Formação Irati na profundidade de 107,50 m. 60

LISTA DE SÍMBOLOS

Área	m^2
Grama por centímetro cúbico	g/cm^3
Milímetro	mm
Trillion cubic feet	tcf

LISTA DE ABREVIATURAS

Carbono orgânico total	COT
Carbono total	CT
Enxofre total	ST
Difratometria de raios-X	DRX
Espectroscopia no infravermelho	IV
Microscopia eletrônica de varredura	MEV

RESUMO

RAMOS, Alessandro da Silva. **Caracterização geoquímica e mineralógica de folhelhos aplicada à exploração de gás e óleo em reservatórios não-convencionais: formações Irati e Palermo (Bacia do Paraná) no Rio Grande do Sul.** Porto Alegre. 2014. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A pesquisa para a exploração e produção de gás em reservatórios não-convencionais, como o gás de folhelho (*shale gas*), significa uma possibilidade de maior aproveitamento dos recursos energéticos do Brasil. Ao passo que a dinâmica energética mundial, através dos recursos naturais, avanços tecnológicos, mercados e instituições que se configuram hoje, determinam a energia de amanhã. Contudo, a produção de *shale gas* apresenta um ciclo de vida mais curto, por isso pode-se afirmar que apresenta um retorno rápido do investimento, diferentemente da produção dos reservatórios convencionais com retorno de médio à longo prazo.

Nessa perspectiva, será realizada uma análise de parâmetros geoquímicos e mineralógicos dos folhelhos das formações Irati e Palermo para a investigação de hidrocarbonetos (óleo e gás) nas áreas estudadas, estimando o potencial geoquímico e mineralógico destes alvos para reservatórios de óleo e gás não-convencional. Os parâmetros geoquímicos e mineralógicos a serem analisados e estudados para a avaliação serão: matéria mineral através da análise gravimétrica mensurando o conteúdo mineral remanescente após a sua combustão, composição elementar (através da análise de carbono orgânico total (COT), carbono total (CT), hidrogênio (H) e enxofre total (ST)) e argilominerais (através da espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios-X (DRX), além disto, será avaliada a capacidade de adsorção de metano dos folhelhos).

Através das análises elementares dos folhelhos estudados nas formações Irati e Palermo, constatou-se que o potencial de geração de hidrocarbonetos encontrado é médio e médio à alto, respectivamente. Além disso, os principais argilominerais presentes nos reservatórios nas Formações Irati e Palermo são: illita, caulinita, esmectita e clorita, mas observa-se também a presença de minerais como quartzo e pirita para Formação Palermo, bem como, quartzo e analcima para

Formação Irati. Assim sendo, os resultados obtidos de adsorção para a amostra da Formação Palermo (profundidade 238,50 m) foi 13,72 cm³/g e para as amostras das Formações Irati (profundidades de 95,30 m, 107,50 m e 218,45 m) foram 6,17 cm³/g e 4,61 cm³/g e 11,73 cm³/g.

Palavras-Chave: *Shale gas*, caracterização, exploração.

ABSTRACT

RAMOS, Alessandro da Silva. **Geochemistry and mineralogy of shales applied to oil and gas exploration in unconventional reservoirs: Irati and Palermo Formations (Paraná Basin) in Rio Grande do Sul.** Porto Alegre. 2014. Dissertation. Graduate Program in Engineering and Technology of Materials, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The search for the exploration and production of gas in unconventional reservoirs such as shale gas (shale gas) means a possibility of better use of energy resources in Brazil. While the global energy dynamics, through natural resources, technological advances, markets and institutions that shape today, determine the energy of tomorrow. However, shale gas production has a shorter life cycle, so it can be stated that provides a rapid return on investment, unlike the production of conventional reservoirs with return medium to long term.

From this perspective, an analysis of geochemical and mineralogical parameters of shales of the Irati and Palermo formations for hydrocarbons research (oil and gas) will be held in the areas studied, estimating the geochemical and mineralogical potential of these targets for oil reservoirs and unconventional gas. The geochemical and mineralogical parameters to be analyzed and studied for the evaluation are: mineral matter by gravimetric analysis measuring the remaining mineral content after combustion, elemental composition (by total organic carbon analysis (TOC), total carbon (TC), hydrogen (H) and total sulfur (TS)) and clay (by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), moreover, the methane adsorption capacity of will be assessed in shales).

Through the study of the elemental analysis in Irati shale formations and Palermo, it was found that the potential for hydrocarbon generation is found medium and medium to high, respectively. In addition, the main clay minerals present in the reservoirs in Irati formations and Palermo are: illite, kaolinite, smectite and chlorite, but also observed the presence of minerals such as quartz and pyrite Formation for Palermo, as well as quartz and analcime to Irati Formation. Thus, the results obtained for sample adsorption formation Palermo (238.50 m depth) was 13.72 cm³/g, for the samples of Irati (m depths of 95.30, 107.50 and 218.45) were 6.17 cm³/g, 4.61 cm³/g and 11.73 cm³/g.

Key-word: *Shale gas*, characterization, exploration.

1. INTRODUÇÃO

O *shale gas*, que é o gás encontrado naturalmente na rocha (folhelho), somado às *tight gas sands* e o metano em camada de carvão, constituem os maiores recursos de gás nos EUA. Considerando a necessidade de energia ser cada vez maior na sociedade moderna, a busca por fontes de energia não-convencionais e com menor impacto ambiental tem levado países a novas fronteiras de pesquisa e exploração com tecnologias revolucionárias para o melhor aproveitamento do metano (gás de alto poder calorífico e menos poluente). Desde o início da exploração petrolífera que os recursos não-convencionais têm sido algo descurado, quer ao nível da produção, quer ao nível do seu estudo. Porém, a crescente possibilidade comercial de extração do gás natural de folhelhos oleígenos/gasógenos fez com que investissem no estudo e no desenvolvimento de novas técnicas relacionadas à sondagem horizontal, fraturamento hidráulico, caracterização geoquímica e petrofísica. Desta forma, torna-se possível e economicamente viável selecionar alvos para a prospecção e produção comercial do gás de folhelho (*shale gas*) e do óleo do folhelho (*shale oil*) (Speight, 2008; Thakur et al., 2011).

Em termos de recursos, os países detentores dos maiores volumes de *shale gas* são: a China (1.115 trilhões de pés cúbicos - tcf), a Argentina (802 tcf), os Estados Unidos (665 tcf), o Canadá (573 tcf), o México (545 tcf), a Austrália (437 tcf), enquanto o Brasil aparece na 10ª posição com recursos estimados em 245 tcf. Para os países detentores dos maiores recursos estimados de *shale oil* são: a Rússia (75 bilhões de barris), os Estados Unidos (58 bilhões de barris), a China (32 bilhões de barris), a Argentina (27 bilhões de barris), enquanto o Brasil apresenta (5,3 bilhões de barris). Vale ressaltar ainda que os Estados Unidos estão respondendo por 29% da produção americana de óleo bruto, em 2014, e 40% da produção de gás. (EIA/ARI, 2014).

O folhelho (*shale*) é uma rocha sedimentar clástica com granulometria muito fina à fina (< 0,0039 a 0,0625 mm), correspondendo ao intervalo granulométrico argila à silte grosso. Entretanto, o que a diferencia das demais rochas sedimentares de granulação muito fina a fina (siltito carbonoso) não é sua mineralogia, mas, uma característica física denominada fissilidade, sendo que o termo fissilidade, significa uma foliação na rocha que a parte em lâminas finas, geralmente paralelas ao seu acamamento (Tucker, 1992).

Folhelhos orgânicos são rochas de granulação muito fina a fina que possuem alta concentração de matéria orgânica, contendo em média 3-10% de carbono orgânico em contraposição aos outros tipos de folhelhos que contêm em torno de 1% (Tucker, 1992), e podem se tornar rochas geradoras de hidrocarbonetos (óleo e gás). Em reservatórios “convencionais” os hidrocarbonetos são gerados nos folhelhos orgânicos e migram para uma rocha reservatório, com alta porosidade e permeabilidade. Contudo, em alguns sistemas petrolíferos os folhelhos podem ser ao mesmo tempo a rocha geradora, a rocha reservatório e a rocha selo, sendo estes considerados “não-convencionais”. O termo “reservatório não-convencional” também é utilizado para reservatórios que geralmente não produzem taxas econômicas de hidrocarbonetos sem estimulação e inclui: *tight gas sands*, *tar sandstones*, hidratos de gás, folhelhos oleígenos (*oil shales*) e folhelhos gasógenos (*gas shales*) (Passey et al., 2010).

Os *gas/oil shales*, denominados folhelhos gasógenos/oleígenos, são folhelhos orgânicos capazes de gerar quantidades importantes de hidrocarbonetos (gás e/ou óleo) a partir do fraturamento hidráulico artificial (Slatt, 2011). Em contra partida, o *shale gas* e *shale oil* são o gás e o óleo gerados diretamente do reservatório (folhelho), sendo que nestes tipos de reservatórios, os folhelhos que geraram o gás e óleo possuem na sua matriz uma baixíssima permeabilidade e também uma baixa porosidade (Talukdar, 2009).

Devido ao pouco conhecimento científico sobre o potencial exploratório de *shale gas/oil* no Brasil, estudos precisam ser realizados com o intuito de contribuir para uma possível utilização desta matriz energética. Dentro deste contexto exploratório, as bacias terrestres de interesse econômico para a prospecção de hidrocarbonetos, de acordo com a classificação proposta por diversos pesquisadores (Milani et al., 2007; Pentado & Behar, 2000; Raja Gabaglia & Milani, 1991; Souza-Lima et al., 2003), são: a bacia proterozóica do São Francisco, as sinéclises

paleozóicas do Solimões, Amazonas, Parnaíba, Paraná e Parecis e os riftes mesozóicos abortados do Recôncavo, Tucano Sul/Central e Norte-Jatobá, Tacutu, Marajó e São Luís/Bragança-Viseu/Ilha Nova (Figura 1.1).

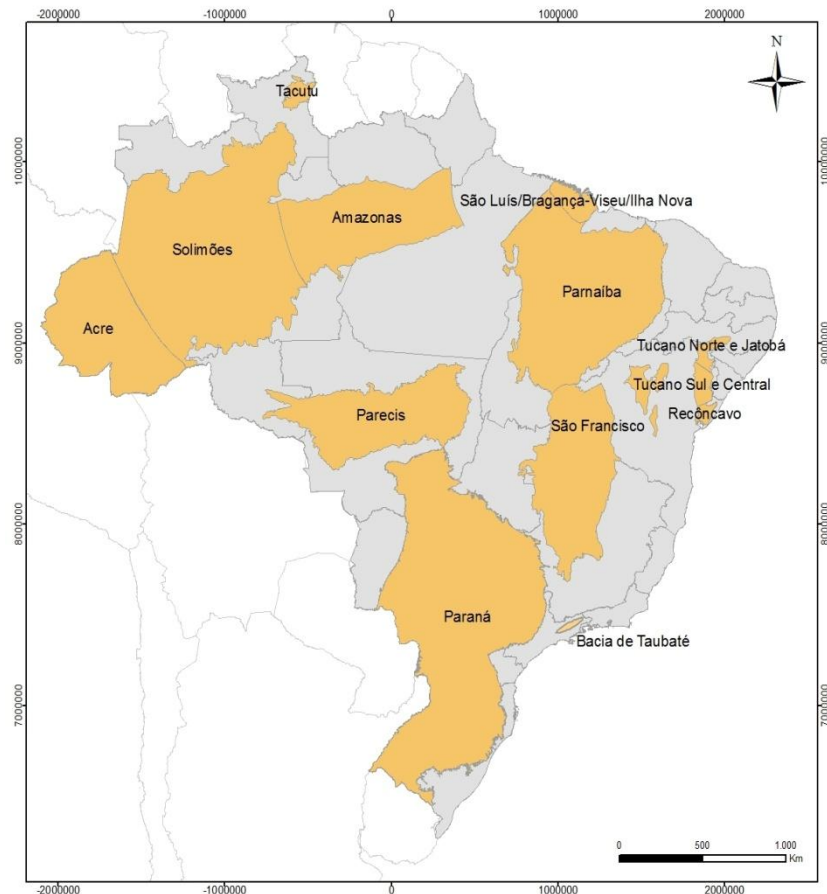


Figura 1.1 Mapa de localização das bacias sedimentares terrestres brasileiras com interesse para hidrocarboneto não-convencional (modif. de Milani *et al.*, 2007).

Entretanto, apenas duas destas formações têm recebido maior interesse: a Formação Tremembé na Bacia de Taubaté (Estado de São Paulo) e a Formação Irati, Bacia do Paraná na Região Sul, sendo esta última com as características mais adequadas à produção (Milani & Araújo, 2003). A Bacia do Paraná apresenta diversos indícios de petróleo em superfície e subsuperfície com produções subcomerciais de hidrocarbonetos líquidos e gasosos em diversos horizontes estratigráficos (Milani *et al.*, 1990). A Formação Irati se destaca das demais formações da Bacia do Paraná por apresentar níveis muito ricos em matéria orgânica amorfa (irreconhecível), sendo a melhor geradora em potencial da bacia (Quadros, 1982). Estudos de Santos Neto *et al.* (1992) feitos por diferentes métodos

de geoquímica orgânica (pirólise Rock-Eval, por exemplo) indicam que esta matéria orgânica é do Tipo I sendo de origem algálica. Entretanto, os valores de índice de reflectância da vitrinita em torno de 0,4% apontam que a matéria é imatura (pouco evoluída termicamente). Já nas áreas da bacia onde já foram encontradas ocorrências subcomerciais de óleo, relaciona-se a geração de óleo a um modelo de geração não-convencional, onde as intrusões de diabásio forneceram o calor suficiente para a maturação da matéria orgânica (Souza et al., 2008).

A importância deste estudo dos folhelhos orgânicos consiste no fato de que a composição mineralógica (quartzo, micas, argilominerais e eventualmente carbonatos), a caracterização química (análise elementar (incluindo carbono orgânico total (COT), carbono total (CT), hidrogênio (H) e enxofre (S))) e a capacidade de adsorção de metano dos folhelhos, constituem um conjunto de fatores complementares para a seleção de alvos potenciais para prospecção de *shale gas/oil*.

Neste projeto, amostras de folhelhos provenientes da Bacia do Paraná, no Estado do Rio Grande do Sul, foram caracterizadas por técnicas geoquímicas e mineralógicas, e através destes estudos se estimou previamente o potencial destes reservatórios. Assim sendo, estes dados de caracterização dos folhelhos nas formações Irati e Palermo são de extrema importância, pois contribuirão para identificar intervalos potenciais para ocorrência de óleo e gás na Bacia do Paraná.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a investigação do provável potencial exploratório dos folhelhos das formações Irati e Palermo como reservatório de óleo e gás da Bacia do Paraná.

2.1. Objetivos Específicos

- 1º. Selecionar as áreas de amostragem.
- 2º. Selecionar as amostras de acordo com a descrição geológica.
- 3º. Caracterizar através da geoquímica e mineralogia os folhelhos das Formações Irati e Palermo, incluindo análises de matéria mineral e elementares (COT, CT, ST), espectroscopia de infravermelho (I.V), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios-X (DRX).
- 4º. Estudar a capacidade de adsorção de CH₄ (análise termogravimétrica).
- 5º. A partir das análises geoquímicas e mineralógicas das formações Irati e Palermo fornecer subsídios para estimativas de potencial para a ocorrência de *shale gas/oil*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo dedica-se a definir os termos folhelho, *gas/oil shale*, mostrar a origem do gás/óleo de folhelho (*shale gas/oil*), as estruturas presentes no folhelho, a ocorrência, bem como, a área de estudo e caracterização das propriedades geoquímicas e mineralógicas do *gas/oil shale*.

3.1. Folhelhos Gasógenos (*Gas shales*)

Como já foi referido, os *gas/oil shale*, denominados folhelhos gasógenos e folhelhos oleígenos, são rochas sedimentares e geradoras de óleo e gás. Conforme indisposição de material na literatura, no caso especial dos folhelhos reservatórios de gás, sabe-se que, na verdade foi a rocha geradora durante o processo de maturação da matéria orgânica, porém, o gás está associado, ou seja, ocorre junto com o óleo. O gás pode estar presente em *shales* tanto como gás adsorvido (na matéria orgânica e argilominerais), como gás livre (em fraturas e poros) e, assim sendo, estes *gas shales* são os próprios reservatórios.

3.2. Folhelhos Oleígenos (*Oil shales*)

São assim denominados por apresentarem altas concentrações de matéria orgânica na sua composição, contendo em média 3-10% de carbono orgânico (em contraposição aos outros tipos de folhelhos que contêm em torno de 1%), geralmente na forma de querogênio ou betumem (óleo). Conseqüentemente, são potenciais rochas-fonte de hidrocarbonetos, sendo comercialmente conhecido como folhelho betuminoso ou folhelho pirobetuminoso. Além da matéria orgânica, os folhelhos oleígenos contêm material inorgânico, principalmente quartzo detrítico, argilominerais, micas, sulfetos (pirita na forma de nódulos, grãos disseminados ou

substituindo microfósseis) e concentrações anômalas de U, V, Ni e Cu. Ressalta-se que também podem ocorrer carbonatos associados em sua estrutura (folhelho betuminoso carbonático) (Tucker, 1992).

3.3. Origem do Gás e Óleo no Folhelho (*Shale gas/oil*)

O gás encontrado nos folhelhos refere-se ao gás natural retido nos microporos ou microfraturas da rocha. Desta maneira, cada reservatório de *shale* requer um tratamento único e abordagens sistemáticas. Sendo assim, pode-se destacar alguns parâmetros importantes, tais como: o tipo de querogênio (propenso a óleo e/ou gás), abundância e preservação da matéria orgânica, extensão lateral e vertical do folhelho, profundidade de soterramento (afetando a temperatura do reservatório, pressão e maturação térmica) e porosidade (incluindo distribuição do tamanho de poro). Entre outras características, a composição mineralógica dos folhelhos é extremamente importante para a facilidade ou dificuldade de produção gás/óleo nesse tipo de reservatório não-convencional, pois através desta variável pode-se verificar a influência no fraturamento (Slatt, 2012). Quando submetido ao processo de estimulação por fraturamento a fim de aumentar a sua produtividade, a composição mineralógica quartzosa confere ao mesmo uma maior facilidade devido ao caráter frágil do mineral, fornecendo uma melhor resposta (Gale *et al.*, 2007 e Jarvie *et al.*, 2007). Em contrapartida, a presença de argilominerais contribui ainda mais para redução da porosidade e da permeabilidade dificultando a produção nesses reservatórios.

Em relação a ocorrência de gás, os hidrocarbonetos (por exemplo: metano, etano) devem ser ressaltados, em virtude de serem os gases em maior quantidade e, também, possuem alto potencial de geração de energia. Nota-se que a formação de hidrocarbonetos ocorre devido ao aumento de pressão e temperatura produzindo uma transformação da matéria orgânica. Os tipos de matéria orgânica no folhelho gasógeno são diferentes, pois grande parte da matéria orgânica do folhelho é algálica, podendo também incluir restos de plantas terrestres vasculares. Porém, para que ocorra a transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos, o ambiente onde se deposita a rocha geradora tem que conter baixas concentrações de oxigênio, uma vez que, juntamente com esses processos bioquímicos (condições subóxicas ou anóxicas), é necessário que ocorra um soterramento efetivo da rocha,

com conseqüente aumento de pressão e temperatura, e, assim, causando a diminuição de componentes voláteis, concentração de carbono e maturação térmica da matéria orgânica (Tissot & Welte, 1984; Selley, 1998).

Além disto, o tipo de hidrocarboneto (óleo ou gás) gerado, durante a transformação da matéria orgânica, é determinado pela constituição da matéria orgânica original e pela intensidade do processo térmico, temperatura e tempo de residência atuante sobre ela. A matéria orgânica proveniente do fitoplâncton, quando submetida a condições térmicas adequadas, gera hidrocarbonetos líquidos (óleo). Enquanto que o processo atuante sobre a matéria orgânica vegetal lenhosa terá como conseqüência a geração de hidrocarbonetos gasosos.

Admitindo-se um ambiente apropriado, após a incorporação da matéria orgânica no sedimento, dá-se o aumento de carga sedimentar e de temperatura, começando assim, a se delinear o processo que passa pelos seguintes estágios evolutivos: na faixa de temperaturas mais baixas (até 65°C), ocorre a reorganização molecular e transformação da matéria orgânica em querogênio. Posteriormente, com o aumento da temperatura (até cerca de 165°C) ocorre a quebra das moléculas de querogênio, resultando na geração de hidrocarbonetos líquidos e gás (“gás úmido”) composto por propano (C₃H₈) e butano (C₄H₁₀).

A continuação do processo (avançando entre 150 e 200°C) (Craig et al., 1996) propicia a quebra das moléculas dos hidrocarbonetos líquidos e sua transformação em gás leve (“gás seco”), composto por metano (CH₄) e etano (C₂H₆), no estágio denominado de Metagênese (Figura 3.1).

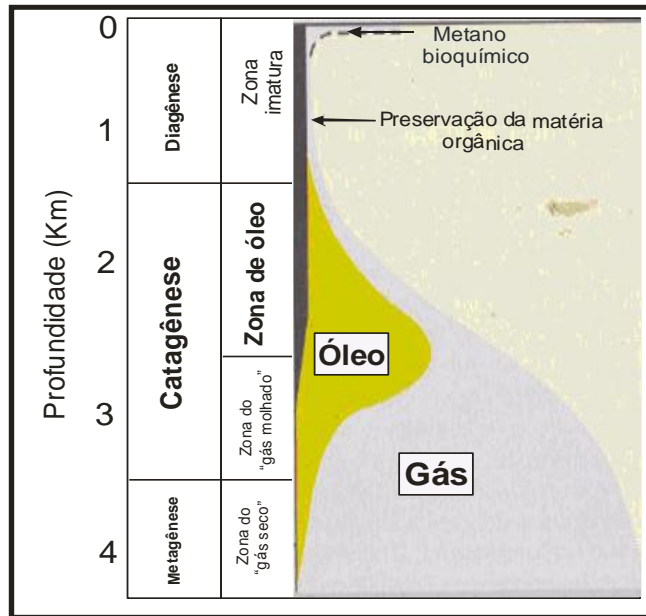


Figura 3.1 Transformação termoquímica da matéria orgânica e a geração de hidrocarbonetos de acordo com a profundidade e estágios de maturação da matéria orgânica ou querogênio (modif. de Tissot & Welte, 1984 e Taioli, 2009).

A continuação do aumento de temperatura, isto é, maiores que 200°C leva à degradação do hidrocarboneto gerado, deixando como remanescente o dióxido de carbono e resíduo de gás metano (Figura 3.2).

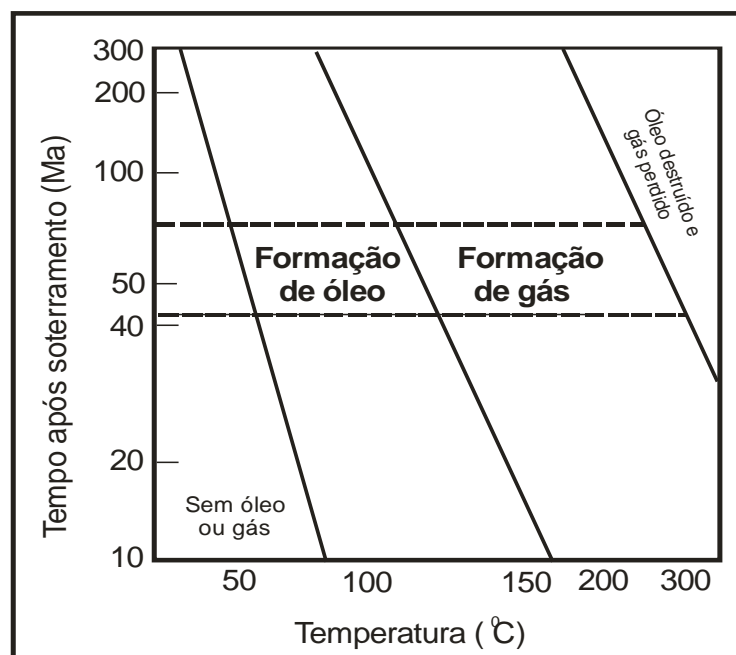


Figura 3.2 Representação esquemática da relação entre permanência da rocha-fonte após soterramento vs. temperatura para a geração de hidrocarbonetos (modif. de Tucker, 1992).

A proporção entre os três elementos mais abundantes no querogênio (C, H e O) varia consideravelmente em função da origem e evolução da matéria orgânica. Com base nas razões elementares H/C e O/C e em dados químicos é possível classificar os querogênio como dos tipos I, II e III:

(a) o querogênio do tipo I é constituído predominantemente por cadeias alifáticas, com poucos núcleos aromáticos. Rico em hidrogênio (alta razão H/C), é derivado principalmente de lipídios de origem algálica. Normalmente encontrado em rochas geradoras depositadas em ambiente lacustre.

(b) o querogênio do tipo II contém uma maior proporção de núcleos aromáticos, anéis naftênicos e grupos funcionais oxigenados. Consequentemente, é mais pobre em hidrogênio e mais rico em oxigênio do que o querogênio do tipo I, sendo geralmente derivado de matéria orgânica de origem marinha.

(c) o querogênio do tipo III é constituído predominantemente por núcleos aromáticos e funções oxigenadas, como poucas cadeias alifáticas. Apresenta baixos valores para a razão H/C e altos valores de O/C. Derivado de matéria orgânica de origem terrestre, este tipo é frequentemente encontrado em rochas geradoras depositadas em ambiente marinho deltaico (Tissot & Welte, 1984; Selley, 1998).

A composição do petróleo gerado a partir de cada querogênio reflete sua composição. Assim, um óleo derivado de um querogênio do tipo I, apresenta uma elevada abundância relativa de compostos alifáticos, enquanto, um óleo proveniente de um querogênio do tipo II, possui em geral um maior conteúdo de enxofre.

O querogênio do tipo I possui o maior potencial para geração de óleo, seguido pelo tipo II, com um potencial moderado para a geração de óleo e gás, e pelo tipo III, que possui um baixo potencial para a geração de óleo, mas com potencial para gás. Nas rochas sedimentares, além dos querogênios mencionados acima, também pode ocorrer um tipo denominado de querogênio residual. O querogênio residual (também denominado de inerte) é derivado de matéria orgânica intensamente retrabalhada e oxidada por atividade microbiana, possuindo baixíssimo conteúdo de hidrogênio e abundância de oxigênio e, consequentemente, não apresentando potencial para a geração de hidrocarbonetos.

O querogênio tipo II, típico dos *gas shales* (Passeey, 2010), tem razões iniciais H/C e O/C relativamente baixas. Principalmente, a partir da degradação de plantas vasculares superiores, este tipo de querogênio não produz muito óleo,

porém, gera gás se a profundidade de soterramento e a temperatura forem suficientes, conforme anteriormente explicado (Tissot & Welte, 1984; Selley, 1998).

3.4. Unidades Geológicas Estudadas

3.4.1. Bacia do Paraná

A Bacia possui uma área equivalente a 1.500.000km², abrangendo os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Goiás, Mato Grosso e Tocantins e ainda, estendendo-se pelos territórios da Argentina, Paraguai e Uruguai onde recebe o nome de Bacia do Chaco-Paraná (Figura 3.3) (Milani et al., 2007).



Figura 3.3 Mapa de localização esquemática da Bacia do Paraná e Bacia do Chaco-Paraná (Lima, 2004).

A Bacia do Paraná é uma bacia do tipo intracratônica paleozoica, cujo preenchimento sedimentar iniciou no Ordoviciano e continuou até o Neocretáceo (450 a 65 milhões de anos).

3.4.2. Formação Irati

A Formação Irati foi depositada durante o Permiano da Bacia do Paraná, sendo composta por folhelhos muito finos e laminados, podendo ser de cores cinza escuro, marrom e preto. Os argilominerais compõem cerca de 70% da rocha, com contribuições menores de quartzo detrítico, feldspato e pirita. A Formação Irati também é composta por calcários. Contudo, o paleoambiente de sedimentação da formação ainda é motivo de controvérsias entre os pesquisadores, sendo considerado marinho e/ou misto nas partes central e oriental da Bacia do Paraná e predominantemente continental no oeste e noroeste. Ainda vale destacar que o folhelho da Formação Irati ocorre nos estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e Goiás (Lisboa, 2006).

Devido ao potencial desta área, a Petrobrás explora a Formação Irati para a retirada de óleo da rocha através de um processo chamado Petrosix. A rocha é britado e, então, levado a uma retorta, onde é submetido a um processo de pirólise a 500°C, convertendo a matéria orgânica (querogênio) em óleo e gás. As operações concentraram-se na jazida de São Mateus do Sul (PR), em uma área de aproximadamente 82km², onde o minério é encontrado em duas camadas: a superior, com 6,4m de espessura e teor de óleo de 6,4%, e a inferior, com 3,2m e teor de óleo de 9,1%.

No Estado do Rio Grande do Sul, a Formação Irati é constituída predominantemente de folhelhos cinzas, folhelhos negros e siltitos, com limitadas intercalações de rochas carbonáticas (Amaral, 1971). As camadas mais espessas estão nas proximidades dos municípios de São Gabriel e Dom Pedrito (Milani & Araújo, 2003).

3.4.3. Formação Palermo

A Formação Palermo é constituída de siltitos e siltitos arenosos cinza-amarelados, sendo uma característica presente em sua ocorrência pela bacia. Além disto, arenitos finos em corpos de geometria lenticular e estratificação do tipo *hummocky* ocorrem localmente. No entanto, os folhelhos cinza-escuros também aparecem, compondo um horizonte de correlação regional relacionado à máxima inundação da Bacia no Permiano Inferior (Milani et al., 2007). Tal horizonte configura

igualmente um notável marco bioestratigráfico no zoneamento palinológico de Daemon e Quadros (1970), posicionando-se temporalmente no Permiano Inferior (Souza, 2006).

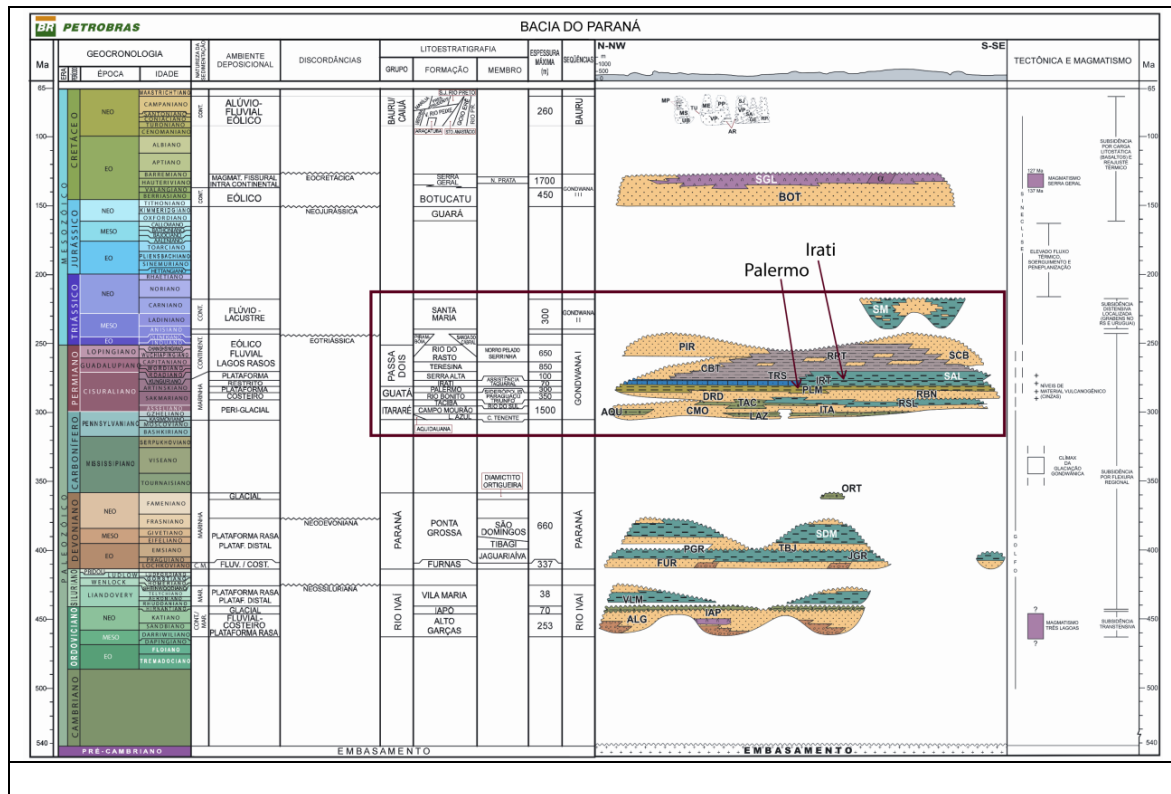


Figura 3.4 Carta estratigráfica da Bacia do Paraná destacando o posicionamento do folhelho betuminoso da Formação Irati e Formação Palermo (Milani et al., 2007).

3.5. Caracterização das Propriedades Geoquímicas e Mineralógicas do Gas/Oil Shale

3.5.1. Determinação da matéria mineral

A determinação do teor de matéria mineral é uma análise gravimétrica que mensura o conteúdo mineral remanescente de um material, após a calcinação ou combustão (Hawley, 1971). As análises de teores de matéria mineral serão realizadas por análise de perda de massa ao fogo em forno mufla, com condições de ensaio baseadas nas orientações da norma D-3174 (ASTM, 2004).

3.5.2. Carbono orgânico total

Em função das características geoquímicas necessárias para avaliar uma rocha como sendo geradora de hidrocarbonetos, a quantificação da matéria orgânica se apresenta como o primeiro parâmetro analisado. A quantidade de matéria orgânica é medida através do teor de carbono orgânico (COT), expresso na forma de percentual em relação ao extrato seco, que reflete as condições de produção e preservação no ambiente deposicional (Epistalié, 1977). O procedimento experimental consiste inicialmente em tratar a amostra pulverizada com ácido clorídrico – 3,24M, a fim de liberar o carbono inorgânico (CO₂ gerado da decomposição de carbonato) e, após, medir a quantidade de CO₂ gerada quando a amostra é submetida ao processo de combustão.

Os valores médios de COT para folhelhos geradores de hidrocarbonetos são de 3-10% (em massa), em contraposição aos outros tipos de folhelhos que contêm em torno de 1% (Tucker, 1992). De modo geral, é aceito que os folhelhos devam apresentar valores de COT maiores que 1% para serem consideradas como rochas com potencial para geração de petróleo (Peters e Cassa, 1994).

3.5.3. Análise elementar (C, H)

A análise elementar dos elementos C, H (carbono e hidrogênio, respectivamente) é utilizada para determinação das proporções entre os átomos de Carbono e Hidrogênio presentes em uma molécula. O processo baseia-se no clássico método de Pregl-Dumas, um método calorimétrico que é totalmente automatizado (Thompson, 2008). O objetivo é fixar o modo pelo qual deve ser feita a análise elementar das amostras, seja para orientar sua extração em bases técnicas, seja para obter melhor conhecimento do material analisado. O equipamento utilizado para realizar as análises de C, H, foi o analisador elementar da LECO modelo TRUSPEC, sendo este, projetado para medir o teor de carbono e hidrogênio em uma variedade de material orgânico como folhelhos, carvão, hidrocarbonetos e também em alguns materiais inorgânicos como solo, cimento e calcário pelo método da alta temperatura em forno de combustão.

3.5.4. Análise do teor total de enxofre

A análise de enxofre total (ST) foi realizada em um analisador elementar, modelo LECO-SC 632, sendo um instrumento projetado para rápida determinação de enxofre em amostras orgânicas. A análise tem por objetivo determinar o enxofre total contido nas amostras, visando a classificação das mesmas (Bittencourt & Nahuys, 1970). A metodologia possibilita que maior número de amostras sejam analisadas em menor tempo quando comparado aos métodos analíticos, com mínimo de variabilidade entre elas (Gatto *et al.*, 2009).

3.5.5. Difractometria de raios-X (DRX)

A difração de raios-X permiti a caracterização das estruturas cristalinas e, a partir delas, a identificação ampla e detalhada dos minerais. Quando os raios-X monocromático chegam a um plano cristalino, os raios são refletidos por átomos do cristal para regiões distintas, conforme os vários planos de átomos presentes (Moore & Reynolds, 1989). A metodologia de preparo de amostra utilizada será o método do pó, que consiste na preparação de amostras para análise total e, por seguinte, na preparação de amostras para análise da fração de argila (Alves, 1987). Após a preparação, as análises das amostras serão realizadas em difratômetro Bruker D8 Advance, com tubo de cobre e operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura de 2Theta de 3° a 70°, passo de 0,015° e tempo de contagem de 0,2 s.

3.5.6. Espectroscopia de infravermelho (I.V)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica rápida, de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, a qual utiliza uma quantidade mínima de amostra, além de ser muito utilizada em mineralogia e em ciência do solo (Russell e Fraser, 1994). Esta técnica, aplicada para estudos de análises químicas estruturais, é baseada na absorção de radiação infravermelha pelos modos de vibração das ligações entre os átomos (estiramento e deformação de ligações) (Guimarães, 2006). Nos estudos mineralógicos essa técnica identifica alguns minerais, os quais possuem modos internos de vibração, em sua maioria. Podem ser observadas

bandas de vibrações envolvendo átomos mais pesados, transições rotacionais sem estiramento e sem modificação significativa dos ângulos de ligação, característicos da geometria do cristal (Pansu e Gautheyrou, 2006). Além disto, a técnica de infravermelho complementa a difratometria de raios-X e colaborar em casos onde esta última seja inadequada (matéria amorfa).

3.5.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura fornece rápidas informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos, observando e analisando as características microestruturais de objetos sólidos (Nagatani et al., 1987). As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por raios-X (EDS). O equipamento empregado nestas análises foi o microscópio eletrônico de varredura, da marca Philips, modelo XL 30, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kv, localizado no Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS (CEMM).

3.5.8. Análise termogravimétrica de alta pressão (PTGA)

A balança de suspensão magnética analisa a adsorção de gás em diferentes tipos de amostras para verificar a capacidade de retenção e produção de gases. A balança magnética está baseado num processo de interação magnética entre um eletroímã e um ímã de suspensão, ao qual a amostra é conectada. A massa, neste último, é medida por uma diferença na força eletromagnética necessária para erguer este conjunto. Isto pode vir a trazer um grande diferencial para o método, pois torna possível acoplar um sistema no qual o ímã e a amostra se encontram em ambientes separados, portanto, a medição não ocorre nas condições de pressão e temperatura nas quais se encontram a amostra. Este sistema como um todo, conhecido como Balança de Suspensão Magnética, é muito valorizado quando se encontra necessário medir a capacidade de adsorção para aplicações como adsorção de hidrocarbonetos de combustão incompleta em exaustores ou adsorção de gases em estruturas subterrâneas, onde as condições de trabalho são extremas, envolvendo altas pressões e temperaturas (Dreisbach e Losch, 2000).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Capítulo dedicado à descrição dos materiais, equipamentos, procedimentos e análises a serem realizadas no desenvolvimento do trabalho. O objetivo desse capítulo é fornecer todas as informações necessárias para que o leitor possa reproduzir o trabalho.

4.1. Amostragem

Os 2 poços amostrados foram perfurados na jazida carbonífera de Charqueadas-Santa Rita (Triunfo-RS) nas localidades de Porto Batista e Passo Raso, situada a aproximadamente 70km à Noroeste de Porto Alegre. Após a descrição geológica dos testemunhos de sondagem (poços CEPAC-01 e RD10) em amostras representativas dos folhelhos das Formações Irati (Figura 4.1) e Palermo (Figura 4.2), as amostras foram coletadas. A seleção das áreas foi realizado devido a ocorrência contínua das Formações Irati e Palermo, bem como, das espessuras consideráveis de folhelhos, geologia estrutural com poucos falhamentos nas áreas alvos, áreas de fácil acesso, e ocorrência de um robusto banco de dados de barra/poços de sondagem pela Copelmi/CPRM para o controle geológico e estrutural das formações estudadas.

As amostras obtidas de testemunhos de sondagem foram coletadas a profundidades de 238,50m na Formação Palermo e profundidades de 95,30m e 107,50m e 218,45m na Formação Irati.



Figura 4.1 Amostras acondicionadas na litoteca do Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono (CEPAC). Amostra A- Folhelho da Formação Irati 95,30m de profundidade, amostra B- Folhelho da Formação Irati 107,50m de profundidade, amostra C- Folhelho da Formação Irati 218,45m de profundidade.



Figura 4.2 Amostras acondicionadas na litoteca da Copelmi Mineração LTDA. Amostra D- Folhelho da Formação Palermo 238,50m de profundidade.

4.2. Caracterização das Amostras Seleccionadas

Neste trabalho, apresenta-se um resumo dos fundamentos da caracterização de rochas geradoras de hidrocarbonetos, com ênfase nas técnicas analíticas instrumentais. Esse resumo servirá de base para a discussão dos resultados em forma de artigo.

4.2.1. Determinação da matéria mineral

Para análise da matéria mineral, utilizou-se cápsula de forma baixa de platina, porcelana ou de sílica, de cerca de 20cm² de superfície e de 1cm de altura, de modo

a permitir que 1g de amostra seja espalhada uniformemente em camada de altura inferior a 3mm. Calcinou-se a cápsula de porcelana a 800°C em forno mufla por 15 minutos e após, deixou-se esfriar no dessecador. Colocou-se na cápsula 1g retirada da amostra a analisar, pesando com exatidão de quatro casas decimais. Foi introduzida a cápsula de porcelana no forno o qual deve ser aquecido progressivamente até 800°C ± 10°C para evitar projeções da amostra. Foi controlada a temperatura do forno para que se mantenha a 800°C ± 10°C até a calcinação completa da amostra, o que se verifica retirando a cápsula de porcelana do forno e revolvendo cuidadosamente a matéria mineral com fio de platina, a procura de pontos negros que indicam amostra não queimada. Se esses existirem, continuar a incineração controlando-a periodicamente, até seu desaparecimento completo. Foi aquecida a cápsula por mais de ¼ de hora à temperatura prescrita, retirou-se do forno, deixando esfriar no dessecador e pesá-la assim que atingirem à temperatura ambiente. Estas análises devem ser realizadas em duplicata. Para os cálculos de teores de matéria mineral serão utilizados os seguintes cálculos:

A – massa da amostra em ensaio

A' – massa da cápsula com a matéria mineral

A" – massa da cápsula vazia

Teor de matéria mineral base úmida (%) = $A' - A'' / A \times 100$

Teor de matéria mineral base seca = % de matéria mineral em base úmida / 100 – umidade x 100.

Os testes de determinação do teor de matéria mineral das amostras de folhelhos foram realizados de acordo com a norma ASTM D-3174.

4.2.2. Análise elementar (determinação de carbono orgânico total, carbono total, hidrogênio e enxofre total)

Para a determinação do conteúdo de %COT (porcentagem de carbono orgânico total), %CT (porcentagem de carbono total) e %H, as amostras foram queimadas no analisador elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio modelo TRUSPEC não dispersivo, marca Leco, equipado com um detector infravermelho. A metodologia consiste na combustão completa à temperatura de 950 a 1350°C da amostra de massa conhecida do material orgânico na presença de excesso de

oxigênio produzindo CO_2 , H_2O , NO_x e SO_x . Esses gases formados são rapidamente homogeneizados em uma câmara de mistura. Após essa mistura, os gases são então despressurizados e carregados por um gás inerte e de alta pureza (Hélio ou Argônio são os mais comuns) através de uma coluna de separação onde são separados e em seguida analisados através de um detector de condutividade térmica (Thompson, 2008; Ma e Gutterson, 1974).

Posteriormente, a amostra foi deixada na estufa por um período de 24 horas a 60°C ou até obter-se peso constante, (esta temperatura é utilizada nesta metodologia para evitar a degradação da matéria orgânica). Em seguida, macerou-se a amostra com pistilo em um gral de porcelana até obter-se granulometria bem fina, (60mesh), porém, se for muito bem macerada não será necessária a peneiração, pois testes verificaram que a amostra bem macerada possui o mesmo resultado analítico do que a amostra peneirada em malha de 60mesh. Logo após, este sedimento macerado é dividido em dois frascos:

Em um frasco de plástico transparente, colocou-se a metade da parte da amostra macerada, como este tipo de amostra possui alta concentração de halogênios (flúor e cloro), é necessária a lavagem desta fração de amostra. O processo de lavagem consistiu em transferir a amostra para um tubo falcon de 50 mL e elevando o volume com água de Milli-Q até 45 mL, agitando o tubo para que ocorra uma homogeneização completa da amostra e depois colocou-se o tubo na centrífuga à 3000 rpm por 5 minutos, após este processo retirou-se a água do tubo e repetiu o processo de lavagem em um total de três vezes. Ao final do processo de lavagem, colocou-se os tubos falcon abertos em uma estante posicionando dentro da estufa a 60°C por 24 horas e logo após macerou-se novamente sendo encaminhado para análise de CT e H no analisador elementar modelo Truspec marca Leco e ST, no analisador elementar modelo Leco SC-632. Colocou-se o restante da amostra macerada anteriormente em um tubo falcon de 50 mL e transferiu-se o tubo para o banho maria a 60°C , adicionando $\text{HCl} - 3,24\text{M}$ até a metade do tubo e deixando o ácido evaporar por completo, cuidando para a água do banho maria não secar. Após a evaporação do ácido, efetuou-se a lavagem da amostra que consiste em adicionar água de Milli-Q até 45 mL no tubo falcon e centrifugar à 3000 rpm por 15 minutos, logo em seguida foi recolhida a água em um frasco de descarte e procedendo novamente a lavagem por um total de cinco vezes. A partir da segunda lavagem a água já pode ser descartada na pia. Ao final do

processo de lavagem, colocar os tubos falcon abertos em uma estante e posicioná-los dentro da estufa a 60°C por 24 horas e logo após macerar novamente e encaminhar para análise de COT.

Após este procedimento de preparação das amostras, haverá dois tipos de amostra: uma com teor de carbono total e outra com teor de carbono orgânico. As amostras foram analisadas em um analisador elementar onde obteve-se os percentuais de carbono orgânico e inorgânico. Posteriormente, realizou-se a diferença entre os dois percentuais, obtendo-se o percentual de carbono inorgânico da amostra (anteriormente retirado com HCl na forma de CO₂).

4.2.3. Difractometria de raios-X (DRX)

Para análise da fração argila pesou-se 10 g da amostra em pó peneirada e adicionou-se 200 mL de água destilada. Adiciona-se o defloculante ou submete-se a amostra ao ultrassom, caso ela floccule com a água. Colocou-se a amostra na centrífuga a 750 rpm por 7 minutos. Passou-se o material que ficou sobrenadante para outro tubo de ensaio e centrifugou por 30 minutos a 3000 rpm. Com o material precipitado dessa centrifugação, esfregou-se em uma lâmina de vidro com o auxílio de outra lâmina ou espátula e deixou secar ao ar. O intuito de orientar a amostra através do esfregamento é ressaltar os picos de reflexão dos principais planos cristalográficos dos argilominerais.

Para testar se a amostra possui argilominerais expansivos foi realizada a solvatação da amostra por etilenoglicol. A lâmina com amostra orientada de argila foi colocada em um dessecador contendo etilenoglicol, foi feito o vácuo e a amostra ficou nessa atmosfera saturada por 12 horas. É comum também o procedimento de aquecimento da amostra, para que após ser aquecida, as moléculas de água sejam expulsas da estrutura cristalina de alguns argilominerais permitindo o seu reconhecimento. A lâmina com argila orientada foi então aquecida em mufla a 490°C por um período de 3:30hs antes de rodar a amostra no difratômetro (Alves, 1987). Após a preparação das amostras pelo método do pó, o equipamento utilizado para as análises foi um difratômetro Bruker D8 Advance, com tubo de cobre e operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura de 2θ de 3° a 70°, passo de 0,015° e tempo de contagem de 0,2 s.

4.2.4. Espectroscopia de infravermelho (I.V)

A análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para coletar informações sobre a estrutura do composto em estudo. Para a análise no equipamento de infravermelho foram pesados 2 mg da amostra e 1,8 g de brometo de potássio (KBr). Em seguida misturou-se as duas massas em gral de ágata com posterior homogeneização com o auxílio do pistilo. A mistura foi colocada em um cilindro oco de aço, com inserção de outro cilindro maciço para a compactação da amostra em prensa hidráulica até atingir a pressão de 50 kN por, aproximadamente, 70 s. Após a preparação da pastilha, colocou-se a mesma no módulo de varredura do equipamento que produziu o gráfico da amostra por infravermelho (Madejová 2003). O equipamento utilizado foi um Spectrum 100 FT-IR Spectrometer Perkim Elmer, através de análise de transmitância com varredura de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas instrumentais de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por raios-X (EDS), onde foram fornecidas informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos. O equipamento empregado nestas análises foi o microscópio eletrônico de varredura, da marca Philips, modelo XL 30, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV, localizado no Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS (CEMM).

4.2.6. Análise termogravimétrica de alta pressão (PTGA)

Para a determinação da capacidade teórica de adsorção de uma amostra, foi utilizado a teoria das isotermas de Langmuir, sendo que esta teoria considera uma relação de forte interação entre o gás e o sólido (Cavalcante Jr. et al., 1998), sendo adequada para o caso analisado na adsorção de CH_4 sobre o folhelho. A amostra foi moída e passada por uma peneira onde se retirou o material de granulometria menor do que 60mesh. Todas as amostras preparadas seguiram a mesma metodologia de análise e foram executadas no mesmo equipamento, *magnetic suspension balance*

da Robotherm – PTGA (MSB Standard Version HP11). Primeiramente, deixou-se a amostra em processo de vácuo realizando a medida de massa adsorvida até peso constante. O primeiro experimento foi realizado com um gás inerte, no caso Hélio, que será inserido no ambiente onde a amostra se encontra variando a pressão de 0 até 140bar (Dreisbach, 2002). Entre os intervalos de pressões, espera-se a estabilização da amostra até peso constante. Ao final deste procedimento com gás inerte, colocou-se o equipamento no vácuo até apresentar estabilidade.

A segunda parte do ensaio consistiu em inserir CH_4 com pureza de 99,995%, variando a pressão da mesma forma que executado no ensaio com gás inerte. Iniciou-se com pressão de 0bar e atingindo o máximo em 140 bar. O tempo de espera entre a alteração das pressões segue a mesma regra que o experimento com gás inerte, ou seja, estabilização da amostra até peso constante. A temperatura em ambos os experimentos deve ser mantida constante por um controlador a $25,5^\circ\text{C}$ (Dreisbach, 2002; Levandowski, 2013).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo em forma de artigo, são apresentados os procedimentos experimentais, resultados e discussões, o qual foram submetido a revista Energy Technology, além de dados utilizados para caracterização das amostras, conforme Anexo.

DOI: 10.1002/ente.201402107

Geochemical Characterization of Irati And Palermo Formations (Paraná Basin–Southern Brazil) for Shale Oil/ Gas Exploration

Alessandro da S. Ramos, Luiz F. Rodrigues, Gabriel E. de Araujo, Caroline T. M. Pozocco, João M. M. Ketzer, Roberto Heemann, and Rogério V. Lourega*^[a]

Shale gas/oil currently are two of the most important unconventional energy resources. Their exploitation has caused an energy revolution in USA, and many countries are investing in it. Brazil has large areas covered with sedimentary basins, but little attention has been devoted to the study of shale containing oil and gas. The parameters analyzed and studied for geochemical data evaluation are: clay mineral identifica-

tion, mineral matter analysis, elemental analysis (including total organic carbon, total carbon, H, N, and S), and the methane adsorption capacity of shale. Adsorption in Palermo Formation samples (depth 238.5 m) was $13.72 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and for samples from Irati Formation (depth 218.45, 95.3, and 107.5 m) 11.73, 6.17, and $4.61 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Introduction

The unconventional gas obtained from shale was an emergent resource ten years ago whereas twenty years ago it was completely neglected; however, today it is the main focus of big companies, representing more than 40% of the United States of America's market.^[1]

With a global estimate of 6.6 trillion cubic feet (tcf) of recoverable resources, shale gas has the potential to make many countries energy independent. In terms of reserve estimates, countries with the largest volumes of shale gas are: People's Republic of China (1115 tcf), Argentina (802 tcf), the United States (665 tcf), Canada (573 tcf), Mexico (545 tcf), Australia (437 tcf), with Brazil being in 10th place with estimated 245 tcf. Nations with the largest estimated shale oil reserves are: Russia (75 billion barrels), the United States (58 billion barrels), People's Republic of China (32 billion barrels), and Argentina (27 billion barrels), whereas Brazil has a reported 5.3 billion. It is worth mentioning that in the United States shale oil accounts for 29% of the American crude oil production in 2014, and shale gas 40% of its gas production.^[2]

Until recently—that is, before the shale gas and oil revolution—these atypical resources were neglected, both production and study wise. However, this growing commercial opportunity caused many countries to invest in research regarding these unconventional reservoirs and at the same time the development of new techniques related to horizontal drilling and hydraulic fracturing, which made the extraction and commercial production of shale gas possible and economically viable.^[3,4] The term “unconventional reservoir” is applied to those that normally are not profitable without reservoir stimulation, such as tight-gas sandstones, heavy oil sandstones, gas hydrates, oil shale, and gas shale.^[5]

Shale is a clastic sedimentary rock with very small particle sizes (<3.9 to 62.5 nm, corresponding to grain sizes of clay grain and coarse silt. What makes it different from other similarly grained sedimentary rocks is not its mineralogy but its physical characteristic, that is, its rock foliation dividing it in thin sheets, usually parallel to its bedding.^[6] Shales containing gas and oil are sedimentary rocks rich in organic matter, having around 3–15% of organic carbon (other types of shale have around 1%)^[7] in addition to usually low permeability and porosity.^[8] Due to this trait, they have a huge potential for generating significant quantities of hydrocarbons (gas or oil), which can be produced using hydraulic fracturing.^[6]

The gas found in shale refers to gas trapped in the micropores or microcracks in the rock and adsorbed in organic matter and minerals. Therefore, each reservoir shale requires a single treatment and systematic approaches. We highlight some important parameters, such as: type of kerogen, abundance and preservation of organic material, lateral and vertical extension of the shale, burial depth (affecting the temperature of the reservoir pressure and thermal maturity), and porosity (including pore size distribution). Among other aspects, the mineralogical composition of shales is extremely

[a] A. da S. Ramos, Dr. L. F. Rodrigues, G. E. de Araujo, Dr. C. T. M. Pozocco, Dr. J. M. M. Ketzer, Dr. R. Heemann, Dr. R. V. Lourega
Center of Excellence in Research and Innovation in Petroleum
Mineral Resources and Carbon Storage–CEPAC
Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul–PUCRS
Av. Ipiranga, 6681–Building 96J
Porto Alegre, RS, 90619-900 (Brazil)
Fax: (+55)-51-33538350
E-mail: rogerio.lourega@pucrs.br

important for producing this type of unconventional reservoir because mineralogy plays an important role on fracturing.^[9]

Despite the fact that there are very few studies in Brazil related to the exploratory potential of shale gas/oil, literature suggests that the main formations in the Brazilian Basins with potential shale gas/oil are: Candeias (Recôncavo Basin, BA), Codó (São Louis/Bragança-Viscu and Ilha Grande Basin, MA), Pimenteiras (Parnaíba Basin), Quiricó (Sanfranciscana Basin), Jandiutuba and Uerê (Solimões Basin), Barreirinha (Amazon Basin), Irati and Ponta Grossa (Paraná Basin).^[10–12] The main focus of this study is to make an estimate of the potential for shale gas/oil in the Irati and Palermo Formations (Paraná Basin, Southern Brazil) through the characterization of geochemical parameters and methane adsorption capacity of source rocks.

Study area

The Paraná Basin is an intracratonic Paleozoic basin with a sedimentary fill deposited from the Ordovician to Cretaceous (450 to 65 million years), corresponding to an area equivalent to 1 500 000 km² in Brazil, Argentina, Paraguay, and Uruguay, as shown in Figure 1.^[13]

In southern Brazil, the Irati Formation is composed predominantly of gray shales, siltstones, and black shales with alternating carbonate rock layers.^[15] Thicker seams are located near São Gabriel and Dom Pedrito.^[12] The Palermo Formation consists predominantly of siltstones, with few occurrences of gray-yellowish fine sandstones.^[13]

The Permian–Carboniferous sequence in the Paraná Basin was deposited during maximum flooding of the basin. The bituminous shales, siltstones, sandstones, and carbonates of the Permian Irati Formation occur basin wide from Rio Grande do Sul (south) to Mato Grosso (center west). The bituminous shales of the Irati Formation are the principal petroleum source rocks of the basin with total organic carbon (TOC) contents between 8 and 13 wt %, and TOC peaks in excess of 20 wt %, suggesting a probable storage of oil and gas in the shale seams.^[16]

Samples

Samples selected for this study are from two fine-grained Permian units of the Paraná Basin: the Palermo and Irati Formations. The latter is a unit well-known for its high TOC and its hydrocarbon generation potential^[17,18] whereas the first typically has a lower TOC; it was sampled and used in this study for comparison. In both cases, samples used in this study are from cores in the southeastern limit of the Paraná Basin,



Figure 1. Modified location map of the Paraná Basin.^[14]

Rio Grande do Sul state, with typically lower TOC content than their equivalents closer to the Paraná Basin's depocenter, for example, in the state of Paraná (Figures 1 and 2).

The samples are from two wells called CEPAC-01 and RD-10 (Figure 2) separated by a distance of 7 km. The CEPAC-01 well is 357 m deep and cuts the Palermo and Irati Formations in approximately 205–235 and 235–312 m depth, respectively. There are two samples: from 218.45 (Irati Formation) and 238.50 m (top of Palermo Formation; Figure 3). A diabase sill can be found in this location between 180–205 m depth. The RD-10 well is 239 m deep; only the Irati Formation was available for sampling at 95.3 and 107.5 m (Figure 3).

Results and Discussion

Mineral matter and elemental analysis

The results from mineral matter and elemental analysis (C, H, N, S), as well as TOC of the shales from Irati and Palermo Formations, Paraná Basin, are shown in Table 1. The remainder of elemental analysis in each sample corresponded to the amount of oxygen and traces of halogens.

Table 1. Compositional analysis of Irati and Palermo shale (mass percentage).

Characteristics	Samples			
	Cepac 01	Cepac 02	Cepac 03	Cepac 04
depth [m]	238.50	218.45	107.50	95.30
formation	Palermo	Irati	Irati	Irati
mineral matter b.d. ^[a] [%]	77.73 ± 0.33	88.35 ± 0.41	89.77 ± 0.38	89.8 ± 0.29
carbon [%]	2.54 ± 0.09	1.66 ± 0.14	1.02 ± 0.19	0.98 ± 0.20
hydrogen [%]	1.84 ± 0.22	2.21 ± 0.26	0.96 ± 0.29	0.89 ± 0.21
nitrogen [%]	0.13 ± 0.13	0.09 ± 0.11	0.02 ± 0.17	0.03 ± 0.24
sulfur [%]	7.23 ± 0.11	0.30 ± 0.25	0.25 ± 0.28	0.19 ± 0.31
TOC [%]	1.92 ± 0.30	1.47 ± 0.43	0.95 ± 0.48	0.90 ± 0.52

[a] Dry basis.

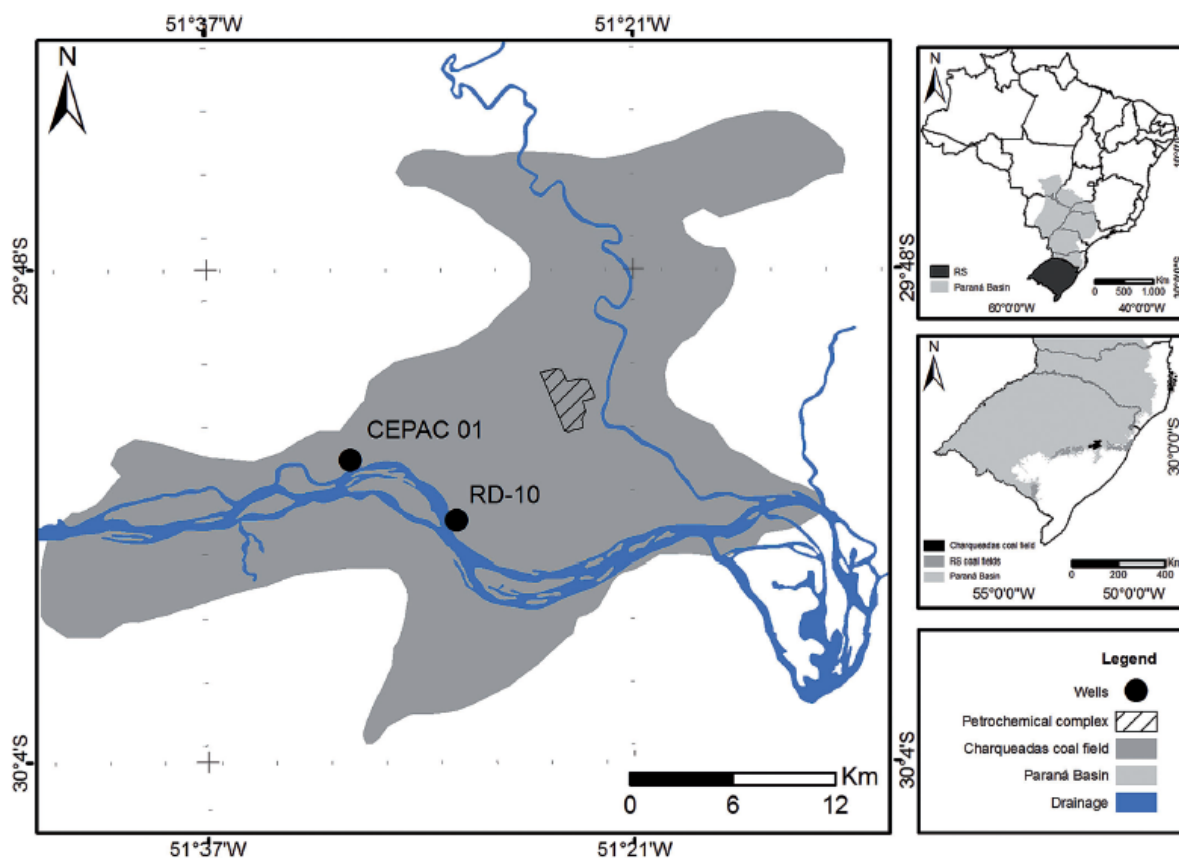


Figure 2. Location map of wells CEPAC-01 and RD-10.

One of the main factors influencing the Langmuir volume is the mineral matter content; thus, it can be concluded that the higher this value, the smaller the adsorption capacity of the sample.^[19]

The total S content found in shales of the Irati Formation in the state of Rio Grande do Sul is smaller than that in the Palermo Formation, possibly due to the stronger reducing conditions during deposition. When a kerogen is rich in S (>6%), the hydrocarbon generation is facilitated because there is a reduction in the thermal energy required.^[20,21] However, the low contents found in the samples suggest that S did not contribute to a reduction in the thermal energy necessary for the hydrocarbon generation from the shales of Irati Formation.

Shales of the Irati Formation are known for TOC values ranging from 0.21 to 13.6%;^[22] however, the results of this study show values of 0.90%, 0.95%, and 1.47%, indicating the presence of shales poor in organic matter. Regarding the Palermo Formation, the values found in literature for TOC are between 0.45 and 2.44%;^[23] thus, it appears that the shale studied is in agreement with that range (measured: 1.92%).

TOC corresponds to the organic matter found in sedimentary rocks and is related to organic facies (depositional environment), thermal evolution level, and presence of hydrocarbons. Nevertheless, the TOC is not different for the oil or gas generation potential because rocks with a high TOC but containing organic material derived from plants have a high potential for gas generation but a low potential for oil generation. According to Peters and Cassa,^[24] the TOC of a rock is a parameter that allows rating the potential of hydrocarbon generation of a rock from the studied region (Table 2).

Table 2. Hydrocarbon generation potential classification according to the total organic carbon content (mass percentage).^[24]

Generation potential	TOC [%]
low	0–0.5
medium	0.5–1.0
high	1.0–2.0
very high	2.0–4.0
excellent	>4.0

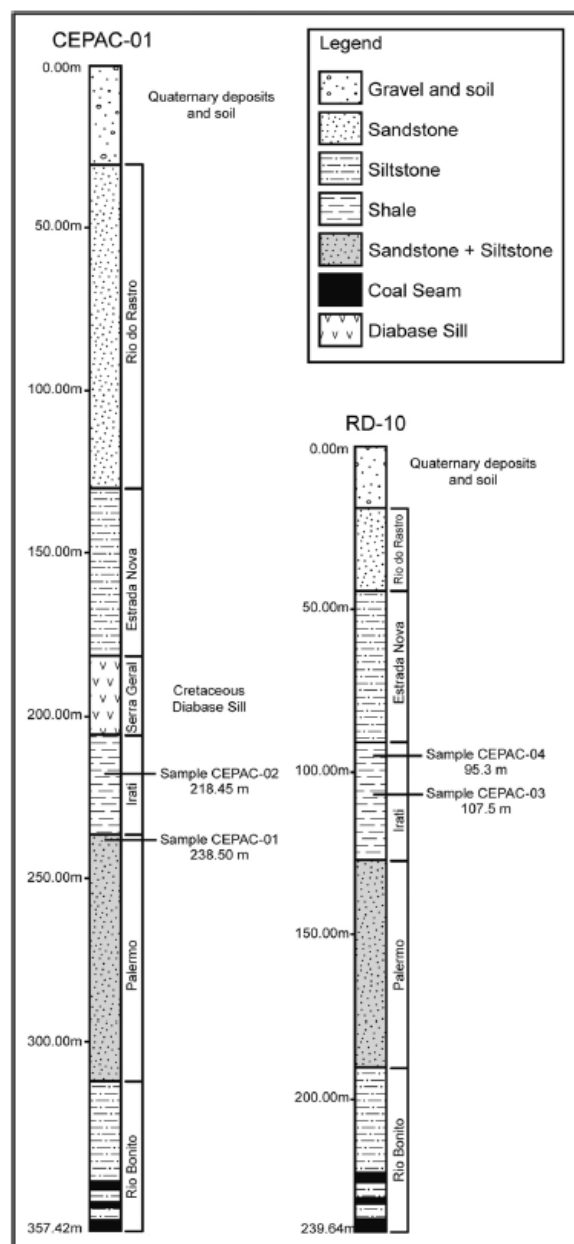


Figure 3. Stratigraphic logs of wells CEPAC-01 and RD-10.

According to the classification proposed by Peters and Cassa,^[24] analysis has shown medium generation potential for shales from the Irati Formation and high potential for samples from the Palermo Formation.

Based on elemental analysis (H) and TOC, the organic facies were classified by Jones.^[25] The combination of these techniques is based on the principle that the type of kerogen reflects the potential of hydrocarbon generation, and the distribution of the kerogen is controlled by biological and geo-

logical factors that control the production, preservation, and accumulation of organic matter.^[26, 27] The seven organic facies were named using letters (A, AB, B, BC, C, CD, and D), and the basic difference between them is the capacity of generating petroleum from the TOC in immature rocks (Table 3). However, according to Ref. [28], the parameter that has to be analyzed to distinguish the different facies is the term H/TOC of the kerogen from the elementary analysis (Table 1).

Organic facies	H/TOC	Dominant organic matter
A	≥ 1.45	algalic; AOM ^[a]
AB	1.35–1.45	AOM ^[a] + land minority
B	1.15–1.35	AOM ^[a] + land
BC	0.95–1.15	mixture + OM ^[b] oxidized
C	0.75–0.95	land + OM ^[b] oxidized
CD	0.60–0.70	OM ^[b] oxidized; reworked
D	≤ 0.6	OM ^[b] oxidized + reworked

[a] Amorphous organic matter. [b] Organic matter.

According to the results found in Table 1 and the classification in Table 3, the organic facies in the shales from the Irati Formation (95.3 and 107.5 m depth) and Palermo Formation at a depth of 238.5 m can be rated as BC, in other words, it consists of a mixture of dominant organic matter + oxidized organic matter. This results from a mixture of land and marine organic matter in different proportions, which have a tendency for oil and gas generation. Shales from the Irati Formation at a 218.45 m depth have an organic facies A, consisting mostly of algalic and amorphous organic matter resulting marine organisms and unidentifiable organic matter that have a tendency of generating oil or oil and gas depending on conditions (depth, time, temperature).^[29]

X-Ray diffraction

For identifying mineral constituents of the sample from the studied formation, a qualitative mineralogical study was performed using X-ray diffraction (XRD). In Figure 4, the XRD

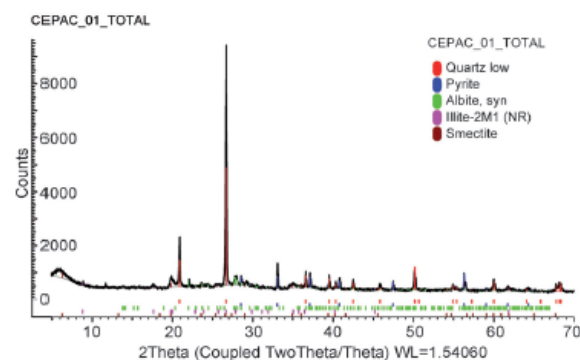


Figure 4. XRD analysis of Palermo Formation sample at a depth of 238.5 m.

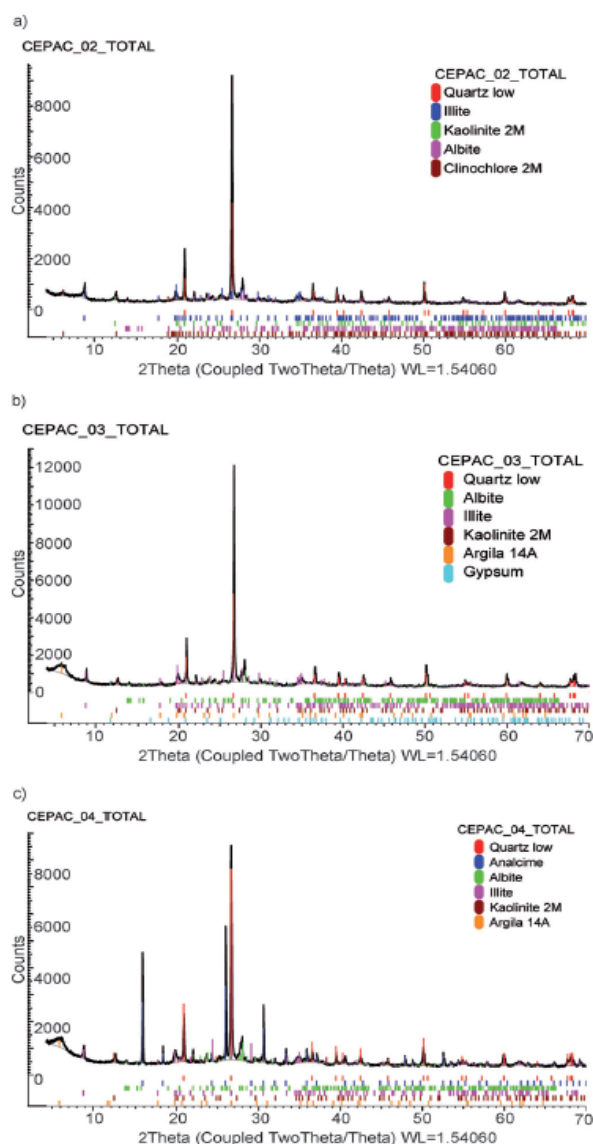


Figure 5. XRD analyses of Irati Formation samples at a depth of a) 218.45, b) 107.5, and c) 95.3 m.

pattern of the Palermo Formation sample is shown whereas Figure 5 shows the of XRD patterns for Irati Formation samples.

The mineralogical study has the aim of analyzing the clay minerals present in the samples to explain a greater or lesser adsorption of methane. Thus, the total XRD analysis of the Palermo Formation showed the respective clay minerals: at 238.5 m (Figure 4), quartz, illite, kaolinite, and clinoclhorite were found. In the Irati Formation, the following phases

were found: quartz, pyrite, illite (low quantity), albite, and smectite at 218.45 m (Figure 5a) and quartz, illite, kaolinite, albite, chlorite, analcine, and smectite at 95.7 m (Figure 5b). At 107.5 m (Figure 5c), quartz, illite, kaolinite, albite, chlorite, gypsum, and smectite were found.

According to Rezende,^[30] the main clay minerals present in oil reservoirs are illite, kaolinite, smectite, and chlorites, which corresponds to the results obtained for our samples.

Methane adsorption isotherm analysis

After geochemical characterization, adsorption isotherms were performed for each samples (Figure 6), at pressures ranging from 1 to 14 MPa and at a constant temperature of 25.5°C.

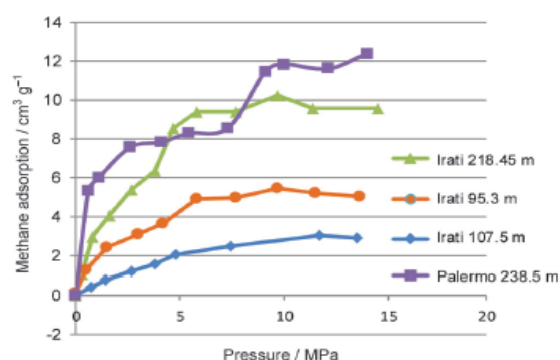


Figure 6. Methane adsorption isotherms of the Palermo and Irati Formation units collected of various depths.

Using the isotherms (Figure 6) and the Langmuir theory, the Langmuir volume was calculated for all samples and the theoretical methane adsorption capacity for each sample representing the formation at the sampling area was estimated. The obtained results were 13.72, 11.73, 6.17, and 4.61 cm³ g⁻¹ for the Palermo Formation sample (depth 238.5 m) and for the samples from the Irati Formation (depths 218.45, 95.3, and 107.5 m), respectively.

Analyzing the Langmuir volumes found for the Palermo Formation and comparing it to previous studies,^[31,32] it is possible to verify a large methane adsorption capacity of 10.12 cm³ g⁻¹ for the sample taken at a depth of 238.5 m and analyzed at 7 MPa; in literature, the value for this pressure was 2.14 cm³ g⁻¹.^[31]

The Langmuir volumes obtained for the Irati Formation represent medium methane adsorption capacities (9.31 cm³ g⁻¹ at a depth of 218.45 m, 2.45 cm³ g⁻¹ at a depth of 107.5 m, and 4.95 cm³ g⁻¹ at a depth of 95.5 m at the same pressure) for the analyzed samples compared with literature values^[31] (where it is possible to find an adsorption of 2.14 cm³ g⁻¹ for a pressure of 7 MPa).

Because of the depth at which the samples were found in natural environments (up to 3000 m),^[33,34] it would be inter-

esting to execute adsorption experiments until pressures of around 30 MPa. Yet, it is important to notice that the adsorption isotherm studies were only conducted up to a pressure of 14 MPa because, according to the literature,^[31] at this pressure the adsorption of the shales tends to stabilize. However, according to Ref. [35] and Ref. [36], it is suggested that the adsorption capacities mostly tend to stabilize between 7 and 9 MPa, which can also be seen in the isotherms shown in Figure 6.

It also is possible to observe a reduction in the theoretical adsorption capacity when comparing the Palermo Formation and Irati Formation at lower depths, in part because of the higher mineral matter content. Comparing the literature results^[32] and Table 1, the samples from Irati and Palermo Formations have very similar mineral matter content. As already known, one of the main factors influencing the Langmuir volume is the mineral matter content; therefore, it can be concluded that the higher this factor is, the smaller will be the adsorption capacity of a sample.^[19] Another characteristic that explains the low adsorption capacity for shales in general is low porosity and permeability, resulting in an impediment of gas diffusion.

Conclusions

1. The methodologies used in this work contributed to the evaluation of the shale gas/oil potential of the Irati and Palermo Formations of the Paraná Basin in Brazil. To our knowledge, very few studies have been conducted so far in these units.
2. The elemental analyses from the Irati and Palermo Formations indicated their medium and medium-to-high hydrocarbon generation potential, respectively.
3. Shales from the Irati (depth 107.5 and 95.3 m) and Palermo (depth 238.5 m) Formations presented organic matter of both marine and terrestrial origin. In one sample from the Irati Formation (depth 218.45 m), it showed marine organic matter and an unidentifiable organic matter that has a tendency of oil or oil and gas generation, depending on the adequate conditions (depth, time, and temperature).
4. The anomalously low total organic carbon (TOC) values found in the samples of the Irati Formation are attributed to the location of the study well close to the limits of the Paraná Basin, relative to common values reported in literature (mostly for samples collected in the depocenter of the basin).^[37]
5. The methane adsorption capacity of both the Irati and Palermo Formations can be directly correlated to the TOC values encountered for the analyzed samples. The role of clay minerals (e.g., smectite) in adsorbing methane in the analyzed shale samples is still poorly understood, but it can be used to explain the high adsorption values found in some low-TOC samples compared with other literature.

Experimental Section

The sampled wells were drilled in a Southern Brazil coal field. Based on the geological description of drill cores (CEPAC-01 and RD-10 wells), samples of shales from the Irati and Palermo Formation were collected.

The samples obtained from drill cores were collected at a depth of 238.50 m in the Palermo Formation, which was denominated Cepac 01. The Irati Formation samples taken from depths of 218.45, 107.50, and 95.30 m were called Cepac 02, Cepac 03, and Cepac 04, respectively (Figure 3).

Mineral matter analysis

To determine the mineral matter composition, a gravimetric analysis was used that measures the reminiscent mineral composition of a material after its calcination or combustion.^[38] The experiments were performed by analyzing the mass lost in a muffle furnace at test conditions based on the standard ASTM D-3174.^[39]

Elementary analysis

To determine the total carbon percentage (TC%), hydrogen percentage (H%), total nitrogen percentage (TN%), and total organic carbon percentage (TOC%), the samples were analyzed using an elementary analyzer from LECO, TRUSPEC non-dispersive model equipped with an infrared detector using an oxygen atmosphere at a temperature of 950 °C. The total sulfur percentage (TS%) was determined using an elementary analyzer from LECO, SC-632 model equipped with an infrared detector using an oxygen atmosphere at a temperature of 1350 °C.^[40,41] Subsequently, the sample was left in the oven for a period of 24 h at 60 °C or until stabilization at constant weight (this temperature was used in this method to avoid degradation of organic matter). Then, the sample was macerated until obtaining a particle size of 60 mesh. After the maceration, the pellet was divided into two vials. In a transparent plastic bottle, half of the macerated sample was used for elemental analysis (total C, H, N, and S). For TOC analysis, the inorganic carbon in the form of carbonate was removed. The rest of the macerated sample was put on a 50 mL falcon tube and transferred to a water bath at 60 °C, adding approximately 25 mL of 3.24 M HCl, allowing the acid to evaporate completely. After evaporation of the acid, the samples were washed three times with water, approximately 35 mL MilliQ water was added into the falcon tubes, which were centrifuged at 3000 rpm for 15 min. At the end of the washing process, the falcon tubes were left open and placed in an oven at 60 °C for 48 h before sending to TOC analysis. After this procedure, two types of sample were obtained, one for measuring the total carbon content and another for TOC. Samples were analyzed using an elemental analyzer and the amount of inorganic carbon was calculated based on the difference between TC and TOC.

X-ray diffraction

The sample preparation methodology was the powder method, which consisted of sample preparation for total analysis, followed by sample preparation for clay fraction analysis.^[42] After preparation, analyses were performed on a Bruker D8 Advance diffractometer using a copper tube, an operating voltage of 40 kV and current of 30 mA, 2θ scan between 3° to 70° at a step width of 0.015° and a count time of 0.2 s.

Adsorption isotherms

The analyses were executed in a magnetic suspension balance from Rubotherm-PTGA (MSB Standard Version HP11). The Langmuir isotherm theory was used for calculating the theoretical adsorption capacity, mainly because this is appropriate for cases with high interaction between gas and solid,^[43] which is the case for the methane adsorption experiments for shales.

The experiment consisted of using methane with 99.995% purity at an initial pressure of 0 MPa. The pressure was raised to 14 MPa with intervals of 1 MPa while the temperature was kept constant on 25.5 °C.^[44,45] It should be noticed that for obtaining the adsorption isotherms, changes in system pressures were only performed after the sample reached constant weight.

Keywords: geochemical characterization · methane adsorption · Paraná basin · shale gas · shale oil

- [1] G. Wylie, M. Eberhard, M. Mullen, *Oil Gas J.* **2007**, *20*, 1–6.
- [2] U.S. Energy Information Administration-EIA, *EIA/ARI World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment 2014*, accessed on 15, August 2014.
- [3] J. G. Speight, *Synthetic Fuels Handbook—Properties, Process, and Performance*, McGraw-Hill, New York **2008**.
- [4] N. K. Thakur, R. Sanjeev, *Exploration of Gas Hydrates—Geophysical Techniques*, Springer, Berlin **2010**.
- [5] Q. R. Passey, K. M. Bohacs, W. L. Esch, R. Klimentidis, S. Sinha, *Soc. Pet. Eng.-Int. Oil Gas Conf. Exhib.*, Beijing, China **2010**, pp. 1707–1735.
- [6] R. M. Slatt, Y. Abolesleiman, *The Leading Edge*, **2011**, *30*, 274–282 10.11190/1.3567258.
- [7] M. E. Tucker, *Sedimentary Petrology: An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks* 2nd ed., Blackwell, Oxford, **1991**.
- [8] J. P. M. M. S. Baptista, *M.Sc. Thesis*, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, **2009**.
- [9] R. M. Slatt, N. D. Rodriguez, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2012**, *8*, 68–84.
- [10] G. N. C. Sgarbi, H. A. Horn, J. H. G. Sad, *An. Acad. Bras. Cienc.* **1993**, *65*, 265.
- [11] H. L. B. Penteado, F. Behar, in *Petroleum Systems of South Atlantic Margins* (Eds.: M. R. Mello, B. J. Katz), Association of Petroleum Geologists, Rio de Janeiro, **2000**, pp. 179.
- [12] E. J. Milani, L. M. Araújo, *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil* (Eds.: L. A. Bizzi, C. Schobbenhaus, R. M. Vidotti, J. H. Gonçalves), CPRM, Brasília, **2003**, pp. 541.
- [13] E. J. Milani, H. D. Rangel, G. V. Bueno, J. M. Sica, W. R. Winter, J. M. Caixeta, O. d. C. Pessoa Neto, *Bol. Geocienc. PETROBRAS* **2007**, *15*, 183–205.
- [14] M. Guerra-Sommer, M. Cazzulo-Klepzig, M. L. L. Formoso, R. Menegat, J. G. M. Fo, *Gondwana Rex* **2008**, *14*, 474–482.
- [15] S. E. Amaral, *Bol.- Univ. São Paulo, Inst. Geocienc. Astron.* **1971**, *2*, 8–81.
- [16] P. Weniger, W. Kalkreuth, A. Busch, B. M. Krooss, *Int. J. Coal Geol.* **2010**, *84*, 190–205.
- [17] E. J. Milani, U. F. Faccini, C. M. Scherer, L. M. Araújo, J. A. Cupertino, *Boletim IG-USP, Ser. Cient.* **1998**, *29*, 125–173.
- [18] R. L. Schneider, H. Mühlmann, E. Tommasi, R. A. Medeiros, R. F. Daemon, A. A. Nogueira, *Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná (Congresso Brasileiro de Geologia)*, Porto Alegre, **1974**.
- [19] A. Busch, Y. Gensterblum, *Int. J. Coal Geol.* **2011**, *87*, 49–71.
- [20] W. L. Orr, *Adv. Org. Geochem.* **1986**, *10*, 499–516.
- [21] B. Horsfield, D. J. Curry, K. Bohacs, R. Litke, J. Rullkotter, H. J. Schenk, M. Radke, R. G. Schaefer, A. R. Carrol, G. Isaksen, E. G. Witte, *Org. Geochem.* **1994**, *22*, 415–440.
- [22] M. S. B. Guimarães, J. A. Soares, J. G. M. Filho, *3. Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Salvador, BA, outubro **2004**, pp. 1–6.
- [23] J. A. Triguís, *Bol. Geocienc. PETROBRAS* **1988**, *2*, 121–131.
- [24] K. E. Peters, M. R. Cassa, *Petroleum System from Source to Trap* (Eds. L. B. Magoon, W. G. Dow), American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, **1994**, pp. 25.
- [25] R. W. Jones, *Adv. Pet. Geochem.* **1987**, *2*, 1–90.
- [26] R. W. Jones, G. J. Demaison, *Proceedings of the Second ASCOPE Conference and Exhibition*, Manila, October, **1981**.
- [27] S. R. Jacobson, *Source and Migration Processes and Evaluation Techniques* (Ed.: R. K. Merrill), American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, **1991**, pp. 3–11.
- [28] B. Durand, *Kerogen—Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks* (Ed.: B. Durand), Editions Technip, Paris, **1980**.
- [29] C. Pomerol, Y. Lagabrielle, M. Renard, S. Guillot, *Princípios de Geologia, 14th ed.*, Bookman/Artmed, Porto Alegre, RS, **2013**.
- [30] V. M. Rezende, *Ph.D. Thesis*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2005**.
- [31] A. Rogala, K. Ksiezniak, J. Krzysiek, J. Hupka, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **2014**, *50*, 681–692.
- [32] P. Chareonsuppanimit, S. A. Mohammed, R. L. Robinson, Jr., K. A. M. Gasem, *Int. J. Coal Geol.* **2012**, *95*, 34–46.
- [33] E. J. Milani, *Ph.D. Thesis*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre, RS), **1997**.
- [34] E. J. Milani, E. M. Kinoshita, L. M. Araújo, P. R. C. Cunha, *Bol. Geocienc. PETROBRAS* **1990**, *4*, 21–34.
- [35] T. Zhang, G. S. Ellis, S. C. Ruppel, K. Milliken, R. Yang, *Org. Geochem.* **2012**, *47*, 120–131.
- [36] C. Volzone, *Appl. Clay Sci.* **2007**, *36*, 191–196.
- [37] L. F. F. Horta, Jr., *Graduation dissertation*, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, **2014**.
- [38] G. G. Hawley, *The Condensed Chemical Dictionary, 8th ed.*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1971**.
- [39] *ASTM D-3174: Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal*, ASTM, West Conshohocken, PA, **2004**.
- [40] CHNS Elemental Analysers (Ed.: M. Thompson), *AMC Technical Briefs*, The Royal Society of Chemistry, **2008**.
- [41] T. S. Ma, M. Guttererson, *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 437–451.
- [42] D. B. Alves, *Bol. Geocienc. PETROBRAS* **1987**, *2*, 183–189.
- [43] C. L. Cavalcante, Jr., D. C. S. Azevedo, *Ph.D. Thesis*, Universidade Federal do Ceará (Fortaleza), **1998**.
- [44] F. Dreisbach, H. W. Losch, *Adsorption* **2002**, *8*, 95–109.
- [45] W. Kalkreuth, M. Holz, J. Levandowski, M. Kern, J. Casagrande, P. Weniger, B. Krooss, *Energy Explor. Exploit.* **2013**, *31*, 485–528.

Received: August 28, 2014

Revised: January 22, 2015

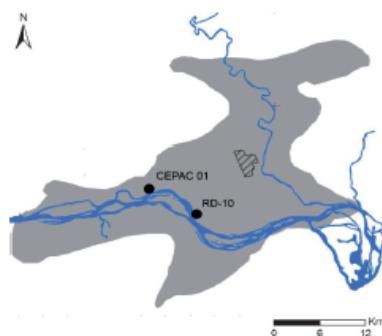
Published online on ■■■■, 0000

FULL PAPERS

*A. da S. Ramos, L. F. Rodrigues,
G. E. de Araujo, C. T. M. Pozocco,
J. M. M. Ketzer, R. Heemann,
R. V. Lourega**



**Geochemical Characterization of Irati
And Palermo Formations (Paraná
Basin–Southern Brazil) for Shale Oil/
Gas Exploration**



Brazilian shale: Shale gas and oil represent important unconventional energy resources. As this new technology is an important subject in chemical engineering, experiments using Brazilian shale have been performed. The parameters analyzed and studied for geochemical data evaluation are: clay mineral identification, mineral matter analysis, elemental analysis (including total organic carbon, total carbon, H, N, S), and the methane adsorption capacity of shale.

6. CONCLUSÕES

Os folhelhos da Formação Irati são conhecidos por terem valores de COT que variam entre 0,21 – 13,6% (Guimarães et al., 2004). No entanto, as amostras selecionadas com relação a esta formação possuem valores de COT de 0,90 e 0,95% e 1,47%, constatando-se uma baixa presença de matéria orgânica, indicando que as amostras não possuem representatividade significativa para ocorrência de hidrocarbonetos. De acordo com os dados do COT, a Formação Palermo é conhecida por ter valor entre 0,45 a 2,44% (Trigüis, 1988) e, de acordo com a amostra selecionada neste estudo foi verificado o valor de 1,92%, indicando uma conformidade na presença de matéria orgânica para a Formação constituindo um provável alvo potencial para prospecção de *shale gas/oil*.

Através das análises elementares dos folhelhos estudados nas Formações Irati e Palermo, no estado do Rio Grande do Sul, constata-se que o provável potencial de geração de hidrocarbonetos encontrado nas amostras é médio para Formação Irati e alto para Formação Palermo. Além disto, um dos principais fatores de influência no volume de Langmuir é o percentual de matéria mineral, e assim, ressalta-se a importância dos estudos mineralógicos e geoquímicos, onde conclui-se que a redução na capacidade teórica de adsorção da Formação Irati é menor do que a adsorção da Formação Palermo (Cepac 01), devido ao aumento do teor de matéria mineral na Formação Irati.

Nota-se também que a Formação Palermo possui uma maior capacidade teórica de adsorção de CH₄, quando comparada com a Formação Irati, isto devido ao maior teor de matéria orgânica, concluindo-se que a capacidade de adsorção de metano das Formações Irati e Palermo pode ser diretamente relacionada com os valores de COT encontradas nas amostras analisadas. O papel dos argilominerais (por exemplo, esmectita) na adsorção de metano nas amostras analisadas de folhelhos ainda é pouco compreendida, mas pode ser levantada para explicar os

altos valores de adsorção encontrados em algumas amostras de baixa COT quando comparado com outros tipos de literatura.

Os folhelhos da Formação Irati (95,3 m e 107,5 m) e Palermo (238,50 m), apresentaram matéria orgânica terrestre e marinha em diferentes proporções, possuindo tendência para geração de gás e óleo. Quanto ao folhelho da Formação Irati, na profundidade de 218,45 m, o mesmo apresentou matéria orgânica marinha e matéria orgânica não identificável (irreconhecível) que possui tendência a geração de óleo ou óleo + gás, de acordo com as condições adequadas (profundidade, tempo, temperatura).

A partir das metodologias empregadas neste trabalho, os ensaios realizados nos forneceram importantes subsídios para estimar a importância do estudo dos folhelhos das Formações Irati e Palermo na investigação da ocorrência de hidrocarbonetos estimando o potencial geoquímico e mineralógico destes alvos para reservatórios não-convencionais, uma vez que, as caracterizações das rochas através de análises de matéria mineral e elementares somadas as caracterizações mineralógicas (DRX, MEV, I.V), contribuíram para o conhecimento de informações relevantes, tais como: estimativas de potencial para a ocorrência de *shale gas/oil* na rocha, teor de matéria orgânica (COT), e também corroboraram na interpretação da capacidade de adsorção de metano (CH₄), nas rochas geradoras das Formações Irati e Palermo.

7. REFERÊNCIAS

ASTM D-3174: **Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal**, ASTM, West Conshohocken, PA, 2004.

ALVES, D. B. 1987. **Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no Centro de Pesquisas da Petrobras**. Boletim de Geociências da Petrobras, 1 (2): 183-189.

AMARAL, S. E. 1971. **Geologia e petrologia da Formação Irati (Permiano) no Estado de São Paulo**. Boletim do Instituto de Geociência e Astronomia, v. 2, p. 8-81.

ARAÚJO L. M., Trigüis J. A., Cerqueira J. R., Freitas C. S. 2000. **The atypical permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil**. In: Mello M. R. e Kats B. J. (eds.), Petroleum system of South Atlantic margins. AAPG Memoir, **73**:377-402.

BITTENCOURT, B. C.; Nahuys, J. **Metodologia para estudo e análise de carvão brasileiro**, Porto Alegre: boletim 52, instituto tecnológico do Rio Grande do Sul, 1970. 100p.

CAVALCANTE JR., C. L.; Azevedo, D. C. S. **“Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Procedimento em Escala Comercial”**, Tese submetida a Concurso Público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1998.

CRAIG, J. R., Vaughan, D. J. & Skinner, B. J. 1996. **Resources of the Earth. Origin, use, and Environmental Impact**. Prentice Hall, New Jersey, EUA. p. 126.

DAEMON, R. F.; Quadros, L. P. **Bioestratigrafia do Neopaleozóico da Bacia do Paraná**. In: congresso brasileiro de geologia, Anais XXIV, 1970, Brasília. Sociedade brasileira de geologia, p. 359-412.

DREISBACH, F. and Losch, H. W. **"Magnetic Suspension Balance"**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 62, p. 515-521, 2000.

DREISBACH, F. and Losch, H. W. **Highest Pressure Adsorption Equilibria Data: Measurement with Magnetic Suspension Balance and Analysis with a New Adsorbent/Adsorbate-Volume**, Germany, Adsorption v. 8, p.95-109, 2002.

EIA/ARI 2014 - **EIA – Energy International Agency/ARI – Advanced Resources International. World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment**. June, 2014. U. S. Energy Information Administration, Washington, EUA. 19p.

EPISTALIÉ, J.; Madec, M.; Tissot, B. In: **Offshore Technology Conference 9**; Houston, Texas, 1977.

FARMER, V. C. **Infrared spectra of minerals**. Mineralogical Society, London, 1974.

GALE, J. F. W., R. M. Reed, and J. Holder, **Natural fractures in the Barnett Shale and their importance for hydraulic fracture treatments**: AAPG Bulletin. v. 91, n. 4, p. 603-622, 2007.

GATTO, A.; Barros, N. F. de; Novais, R. F.; Silva, I. R.; Mendonça, E. de S.; Villani, E. M. de A. **Comparação de métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 33, n. 3, p. 735-740, 2009.

GUIMARÃES, E. **Caracterização de solos basálticos através de análises química espectroscópica em laboratório e por satélite**. Tese de Doutorado. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2006.

GUIMARÃES, M. S. B., Soares, J. A. Filho, J. G. M. **Influência da matéria orgânica sob diferentes estágios de maturação térmica sobre as velocidades sísmicas dos folhelhos da Formação Irati**. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Copyright, Salvador, BA, 2004.

HAWLEY, G. G. **The condensed chemical dictionary**, 8. ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1971. 971p.

LEVANDOWSKI, J. H. **“Características Petrográficas e Geoquímicas das Camadas de Carvão do Poço CBM 001-CL-RS, Jazida Chico Lomã, e sua Relação com Coalbed Methane Associado”**. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2013.

JARVIE, D. M., R. J. Hill, T.E. Ruble, and R. M. Pollastro, **Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment**: AAPG Bulletin. v. 91, 2007. p. 475-499.

LIMA, R. A. 2004. **Caracterização geoquímica e avaliação do potencial petrolífero do permo-carbonífero da Bacia do Chaco-Paraná**. Dissertação de mestrado. Departamento de Estratigrafia e Paleontologia, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. p. 9.

LISBOA, A. C. **Caracterização geoquímica orgânica dos folhelhos neo-permianos da formação irati-borda leste da Bacia do Paraná, São Paulo**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MA, T. S.; Gutterson, M. **Organic elemental analysis**. *Analytical Chemistry* (S.I.), v. 46, n. 5, p. 437-451, 1974.

MADEJOVA, J. **FTIR techniques in clay mineral studies**. *Vibrational spectroscopy*, V. 31, n. 1, p. 1-10, Slovak Republic, 2003.

MAGOON, L. B. and Dow, W. G. (Ed.). The Petroleum System: From Source to Trap. **American Association of Petroleum Geologists**, p. 93-120, 1994.

MANGRICH, A. S. **Caracterização de complexos de substâncias húmicas com VO²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺**. Tese de Doutorado em Química Inorgânica. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 1983.

MELO, V. F.; Toledo, F. H.; Moura, R.; Lima, V. C. & Ghidin, A. A. **Caracterização química e mineralógica de agregados de diferentes classes de tamanho de Latossolos Bruno e Vermelho localizados no estado do Paraná**. Revista Brasileira de Ciência do Solo. v. 32, p. 67-83, 2008.

MILANI, E. J.; Kinoshita E. M.; Araújo L. M.; Cunha P. R. C. **Bacia do Paraná: possibilidades petrolíferas da calha central**. Boletim de Geociências da Petrobrás, Rio de Janeiro, v. 4, p. 21-34, 1990.

MILANI, E. J.; Araújo, L. M. Recursos Minerais Energéticos: Petróleo. In L. A. Bizzi, C. Schobbenhaus, R. M. Vidotti and J. H. Gonçalves (Eds.). **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil**. CPRM, Brasília, p. 541-576, 2003.

MILANI, E. J. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental**. 1997. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre.

MILANI, E. J.; Rangel, H. D.; Bueno, G. V.; Stica, J. M.; Winter, W. R.; Caixeta, J. M. e Neto, O. C. P. **Bacias Sedimentares Brasileiras – Cartas Estratigráficas – introdução**. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, n. 2, p. 183-205. 2007.

MOORE, D. M; Reynolds, R. C. **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. Oxford: Oxford university press, 1989.

NAGATANI, T.; Saito S.; Sato, M.; Yamada, M. **Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens srsram**. Scanning Microscopy. v. 1, n. 3, p. 901-909, 1987.

NAYAK, P. S., Singh, B. K. **Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR**. Bulletin of Materials Science, v. 30 n. 3, p. 235-238, 2007.

PADULA, V. T. Estudos geológicos da Formação Irati, sul do Brasil. **Boletim Técnico da Petrobras**, v. 11, n. 3, p. 407-430, 1968.

PANSU, M.; Gautheyrou, J. 2006. **Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods**. Ed. Springer- Verlag, Heidelberg, Berlin.

PASSEY, Q. R.; Bohacs, K. M.; Esch, W. L.; Klimentidis R.; Sinha, S. **From oil-prone source rock to gas-producing shale reservoir—geologic and petrophysical characterization of unconventional shale-gas reservoirs**. Beijing, China, v. 8, 2010

PENTEADO, H. L. B. e Behar, F. **Geochemical characterization and compositional evolution of the Gomo Member source rocks in the Recôncavo Basin, Brazil**. Memoirs-American Association of Petroleum Geologists, p. 179-194, 2000.

PETERS, K. E. e Cassa, M. R. **Applied source rock geochemistry**. In: Magoon, L. B. & Dow, W. G. (eds.). The Petroleum System – from Source to Trap. Memoirs-American Association of Petroleum Geologists, p. 93-120, 1994.

PGT (Petroleum Geoscience Technology). 2013. **Geologia do Petróleo**. p. 14. Disponível em: www.pgt.com.br. Acesso em: Março de 2013.

QUADROS, L. P. **Avaliação geoquímica da Bacia do Paraná**. 1982. In: Anais do XXXII Congresso Brasileiro de Geologia. Salvador, Bahia. v. 5, p. 2349-2356.

RAJA, G. P. e Milani, E. J. (eds.). 1991. **Origem e Evolução de Bacias**

Sedimentares. Rio de Janeiro, Petrobras. 415p.

RUSSEL, J. D.; Fraser, A. R. Infrared methods. Pp. 11-67 in: **Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods.** (Wilson, M. J. editor) 1994.

SANTOS NETO, E. V; Cerqueira, J. R; Melo, M. R. **A geoquímica orgânica e sua implicação na potencialidade petrolífera da Bacia do Paraná, Brasil.** 1992. In: 37º Congresso Brasileiro de Geologia, São Paulo. 536 p.

SELLEY, R., 1998, **Elements of petroleum geology** (2^a edition); Academic Press, London, 470p.

SLATT, R. M. e Abousleiman, Y. **Merging sequence stratigraphy and geomechanics for unconventional gas shales.** The Leading Edge, v. 30, p. 274-282, 2011.

SLATT, R. M. and Rodriguez, N. D., **Comparative sequence stratigraphy and organic geochemistry of gas shales: commonality or coincidence.** Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 8, p. 68-84, 2012.

SOUZA, I. V. A. F., Mendonça Filho, J. G., Menezes, T. R. **Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas em um horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati.** Revista Brasileira de Geociências, v. 38, n. 2, p. 138-148, 2008.

SOUZA-LIMA, W.; Lima, R. S.; Andrade, E. J.; Carvalho, I. S. e Santos, P. R. S. 2003. **Bacias Sedimentares Brasileiras.** Fundação Paleontológica Phoenix. Aracajú, Sergipe. 240p.

SOUZA, P. A. **Late Carboniferous palynostratigraphy of the Itararé Subgroup, northeastern Paraná Basin, Brazil.** Review of Palaeobotany and Palynology, Amsterdam, v. 138, n. 1, p. 9-29, 2006.

SPEIGHT, James G. **Synthetic Fuels Handbook - Properties, Process, and Performance**. EUA: McGraw-Hill, 2008.

TAIOLI, F. 2009. **Recursos energéticos e meio ambiente**. Cap. XVIII. In: Teixeira, W.; Fairchild, T. R.; Toledo, M. C. M. & Taioli, F. (Eds.). Decifrando a Terra. Companhia Editora Nacional. 20ª edição, p. 495.

TALUKDAR, Suhas. **Applications of geochemistry for shale gas assessment**. Texas: Weatherford Laboratories, Weatherford Presentation, Bossier-Haynesville Shale, 2009.

THAKUR, Naresh K.; Rajput, Sanjeev. **Exploration of Gas Hydrates: Geophysical Techniques**. Springer Science & Business Media, 2011.

TISSOT, B. P. & Welte, D. H. 1984. **Petroleum formation and occurrence**. Springer-Verlag, Berlim, 699p.

THOMPSON, M. (Ed.) **CHNS Elemental Analysers**. AMC technical Briefs. The Royal Society of Chemistry, 2008.

TRIGUIS J. A. 1988. **Caracterização geoquímica da Formação Palermo, Bacia do Paraná**. Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, p.121-131.

TUCKER, M. E. 1992. **Sedimentary petrology**. Blackwell Scientific Publications, UK. p. 91-105.

VAN DER MAREL, Herman, W. et al. 1976. **Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures**. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1976.

XU, Y.; Axe, L. 2005. **Synthesis and characterization of iron oxide-coated silica and its effect on metal adsorption**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 282, p. 11-19.

8. ANEXOS

8.1. Anexo A

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) representativas das amostras estão localizadas conforme a Figura 8.1 ((A) Formação Palermo na profundidade de 238,50 m, (B) Formação Irati na profundidade de 218,45 m, (C) Formação Irati na profundidade de 95,30 m e (D) Formação Irati na profundidade de 107,50 m).

A amostra (A) apresentou os espectros químicos semiquantitativos, através de uma análise química por energia dispersiva acoplada (EDS), indicando a presença de Alumínio, Silício, Potássio e Ferro nos grãos, a amostra (B) apresentou Magnésio, Alumínio, Silício, Potássio e Ferro nos grãos, enquanto a amostra (C) apresentou Magnésio, Alumínio, Silício, Potássio, Cálcio, Ferro e Titânio nos grãos e, por fim, a amostra (D) apresentou Alumínio, Silício, Cálcio e Ferro nos grãos.

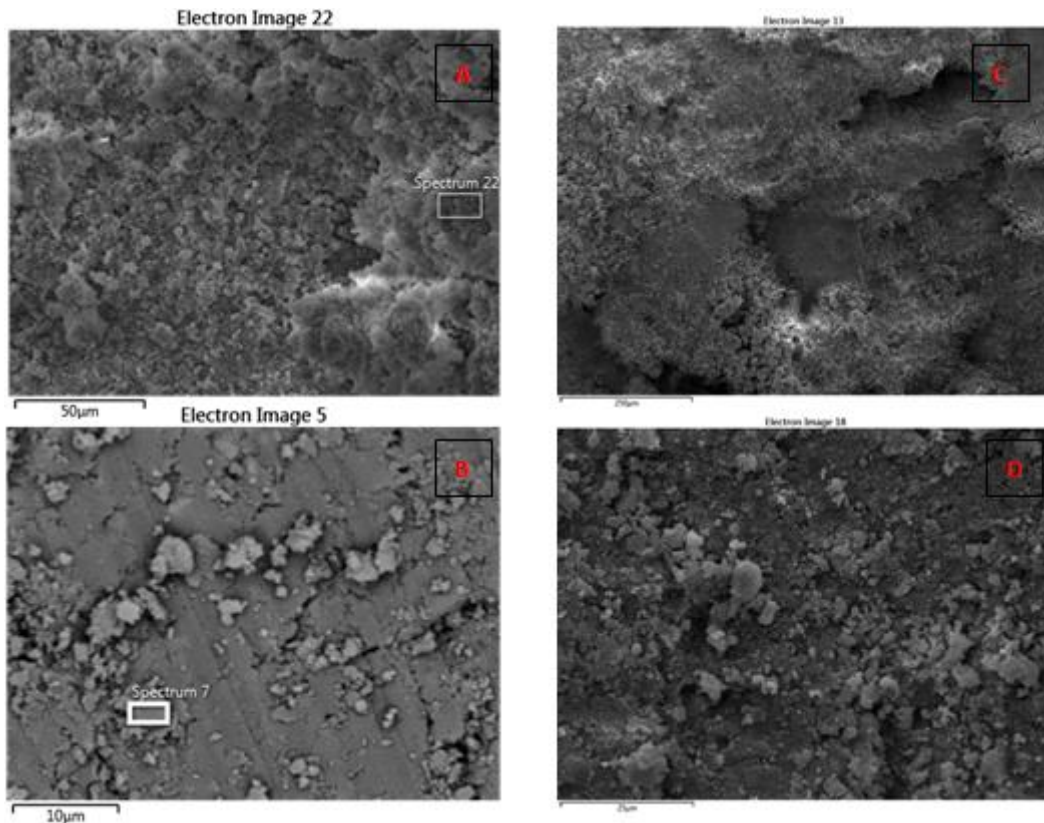


Figura 8.1 Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) representativas das amostras ((A) Formação Palermo na profundidade de 238,50 m, (B) Formação Irati na profundidade de 218,45 m, (C) Formação Irati na profundidade de 95,30 m e (D) Formação Irati na profundidade de 107,50 m

8.2. Anexo B

Neste anexo estão as análises de infravermelho, bem como a discussão dos resultados. As bandas de estiramento e deformação dos minerais foram caracterizadas nas profundidades de 218,45 m, 107,50 m e 95,30 m para Formação Irati e 238,50 m para Formação Palermo e, devido as similaridades nos espectros de infravermelho entre as respectivas profundidades citadas dentro de cada Formação, foi selecionado o espectro de 238,50m na Formação Palermo conforme Figura 8.2 e o espectro 107,50 m na Formação Irati conforme Figura 8.3 para apresentação e discussão dos dados.

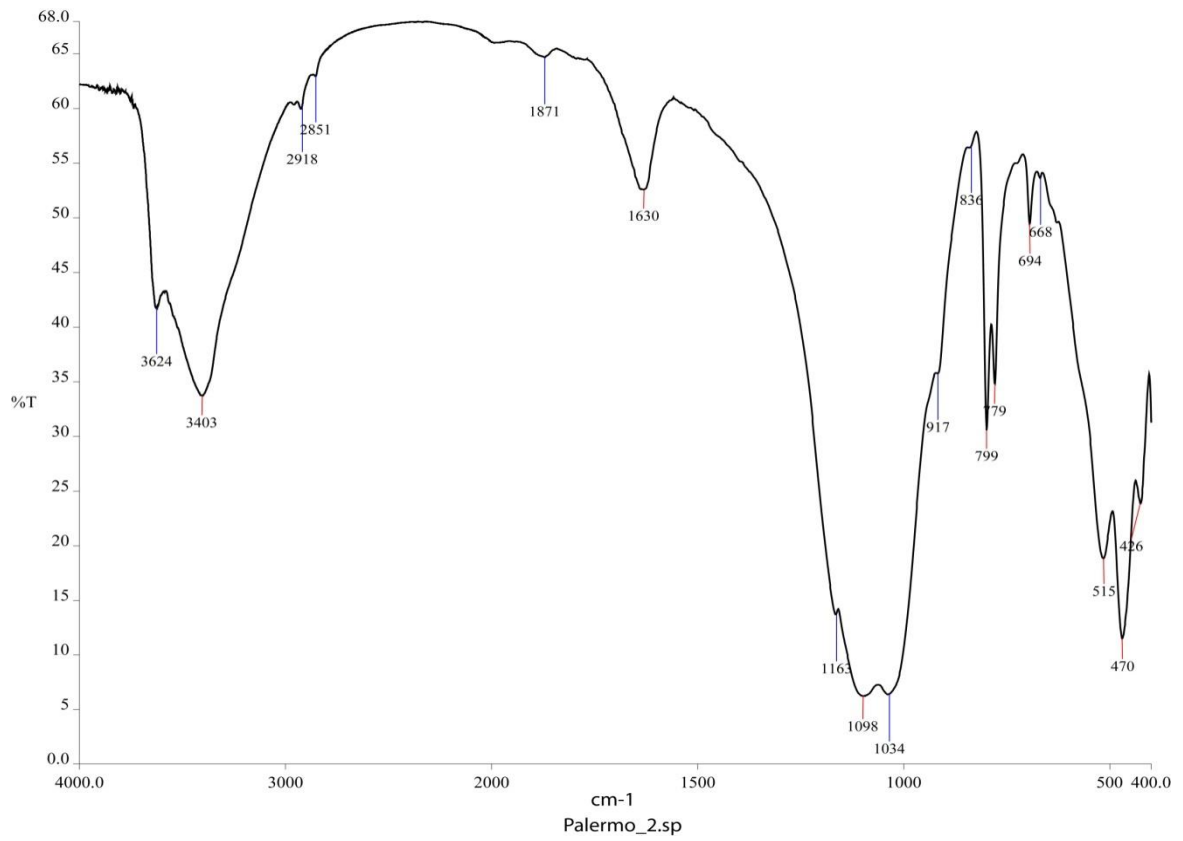


Figura 8.2 Análise de infravermelho da amostra da Formação Palermo na profundidade de 238,50 m.

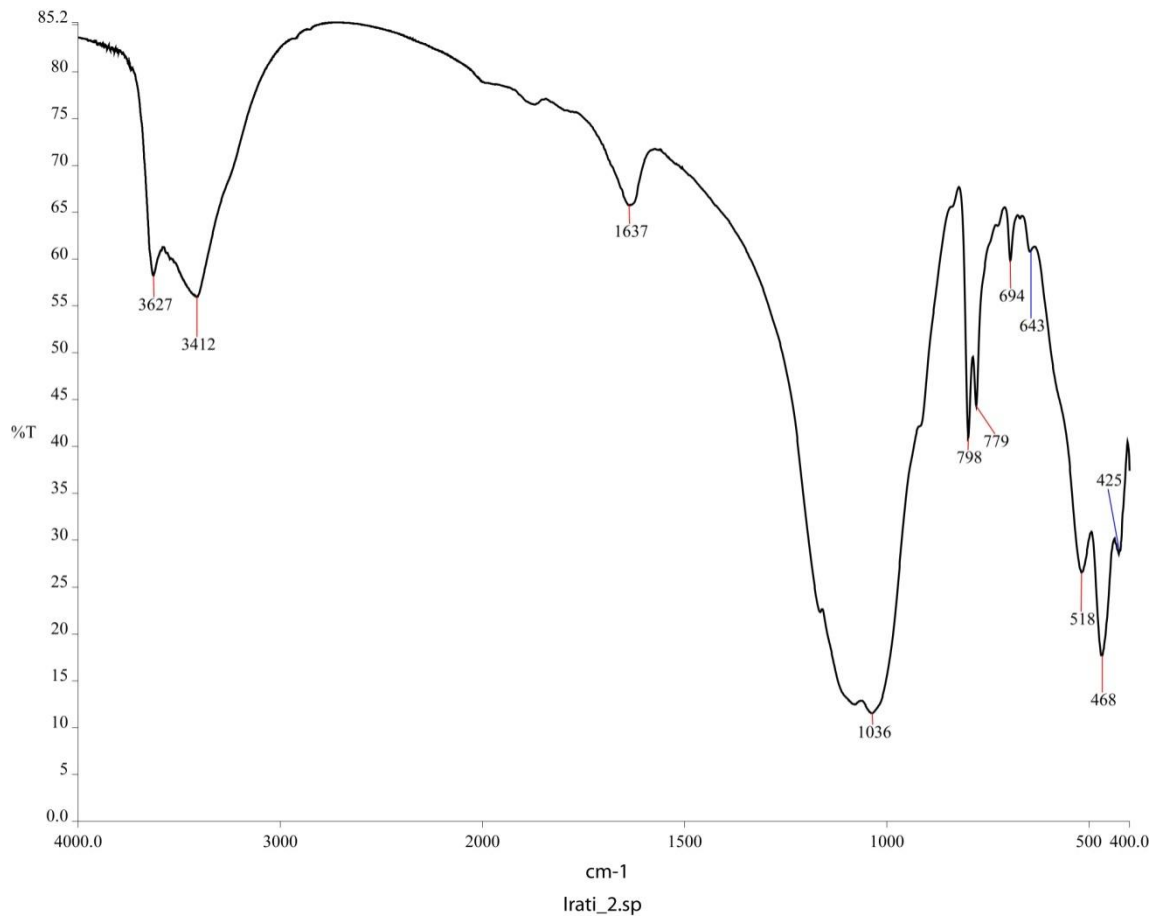


Figura 8.3 Análise de infravermelho da amostra da Formação Irati na profundidade de 107,50 m.

Conforme Madejová (2003), as bandas localizadas em 3624 cm^{-1} na Formação Palermo e 3627 cm^{-1} na Formação Irati, são correspondentes ao estiramento OH, ou seja, a presença de água nas argilas. A banda correspondente a H_2O livre é confirmada em 1630 cm^{-1} na Formação Palermo e 1637 cm^{-1} na Formação Irati. Os resultados que serão discutidos abaixo corresponderão, respectivamente, as Formações Palermo e Irati e pode-se observar no 1º momento que as bandas de estiramento vibracional do grupo O-Al-OH em 694 cm^{-1} , estando estas relacionadas com a cristalinidade da caulinita. Posteriormente, as bandas correspondentes ao quartzo situam-se entre 779 e 799 cm^{-1} e entre 1100 - 1000 cm^{-1} . Além disto, nas regiões mais energéticas (1034 cm^{-1} - 1098 cm^{-1}) observa-se o domínio de tectossilicato (como o quartzo, por exemplo) sobre o filossilicato (a caulinita), assunto este muito difundido em textos interpretativos de espectros de infravermelho de minerais de silicato (Marel & Beutelspacher, 1976; Farmer, 1974). A presença dominante de caulinita é confirmada pelos registros de bandas próximos

a 1036 e 917 cm^{-1} . Ainda são observadas bandas largas centradas na região de 3445 e 3400 cm^{-1} , devido à vibração axial de grupos O-H com ligações de hidrogênio (Russell e Fraser, 1994). Também foram constatadas as bandas na região entre 800 e 700 cm^{-1} , atribuídas à presença de albita, bem como, as bandas 468 e 470 cm^{-1} , sendo atribuídas a ligações Si-O [quartzo (Si-O), argilominerais (Si-O-Al e Si-O-Fe)] (Russell e Fraser, 1994; Naiak e Singh, 2007). Cabe ressaltar que as bandas entre 515 e 518 cm^{-1} são referentes a deformação Al-OH-Al e Al-O-Si, respectivamente. Enquanto que a banda em 668 cm^{-1} sugere-se a presença da hematita (Russell e Fraser, 1994; Nayak e Singh, 2007) e por fim, bandas nas regiões entre 535 e 468 cm^{-1} também sugerem os picos característicos do Fe_2O_3 (Xu e Axe, 2005). Agora serão relatados os dados exclusivamente da Formação Palermo, onde são observadas bandas nas regiões de 2918 e 2851 cm^{-1} , características de deformação axial de ligação C-H e, também, na região de 1630 cm^{-1} , característica de deformação angular do grupo hidroxila de água, ou ainda, ligação C=C de constituintes aromáticos, ou de ligação C=O de grupos carboxilatos (Mangrich, 1983). As bandas em 917 (Al-OH) e 836 cm^{-1} (Mg-OH) podem confirmar a presença de montmorilonita e ainda, encontra-se uma banda em 1871 cm^{-1} , característica do mineral quartzo, acompanhado da banda em 1163 cm^{-1} , atribuída à ligação CO-H (polissacarídeos) e substâncias poliméricas ou ao grupo SiO-C, o que pode indicar ligação de macromoléculas orgânicas ao grupo SiO de aluminossilicatos (Russell e Fraser, 1994; Nayak e Singh, 2007).