Gestão:

Reunião de Acompanhamento e Avaliação - RAA 2026

APRIMORAMENTO DA ANÁLISE DE ROCHA GERADORA: UMA OTIMIZAÇÃO SISTEMÁTICA DE MÉTODO POR DSI-Pi-CG-EM POR MEIO DA ABORDAGEM *STEPWISE*

Poly, Polyana[1]; Costa, Gislaine[2] ;Kartnaller, Vinícius[3]

[1]Bolsista do PRH 20.1/UFRJ, curso de Química, Rio de Janeiro – RJ E-mail: polyyanapoly@outlook.com

[3]Pesquisadora, LAGEQUIM - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ. E-mail: gislainensc@hotmail.com.

[2]Docente do curso de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ. E-mail: kartnaller@iq.ufrj.br

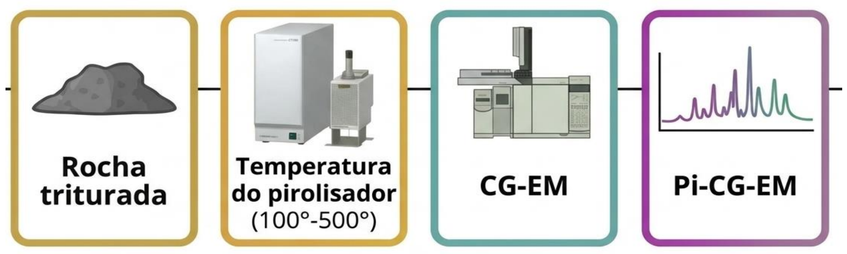
INTRODUÇÃO

Objetivo: Desenvolver e otimizar uma metodologia por DSI-Pi-CG-EM para análise de rochas potencialmente geradoras. Para isto, avalia-se o efeito do regime térmico por meio da abordagem *stepwise.*

Porque a Introdução Direta de Amostras (DSI) com Pirólise + CG-EM?

- Sem preparo prévio: Permite a análise direta da amostras sólidas (rocha).
- Análise rápida e elimina o uso de solventes tóxicos (alinhando-se aos ODS 2030/Química verde.
- Pi-CG-EM: Permite simular a maturação térmica da rocha e estimar o seu potencial de geração de hidrocarbonetos, além da análise fracionada e da composição a nível molecular.

Figura 1. Proposta de trabalho.



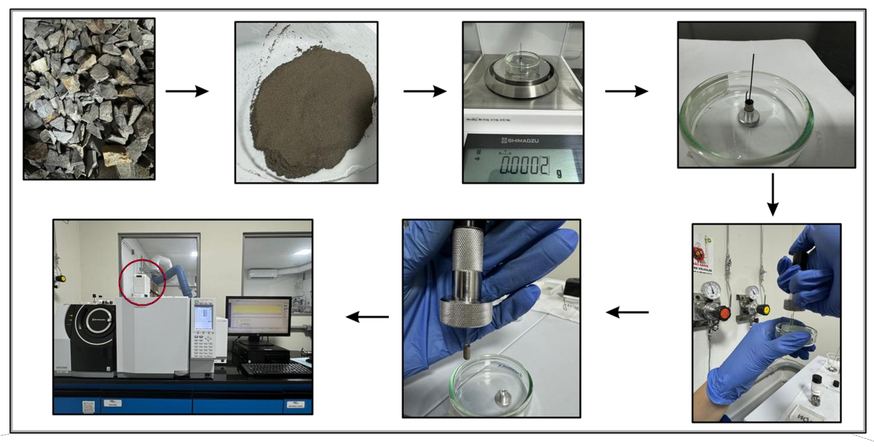
Como o regime térmico afeta a geração de hidrocarbonetos/potêncial de geração do ponto de vista da abordagem *stepwise* Pi-CG-EM ?

METODOLOGIA

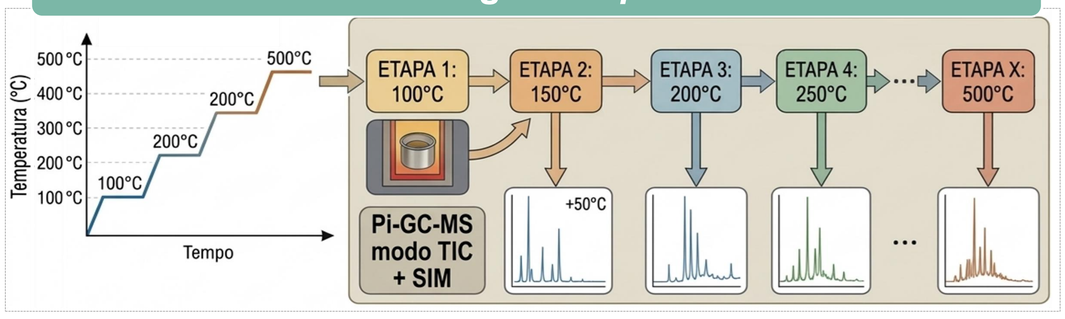
ROCHA POTENCIALMENTE GERADORA

Formação Barbalha (Bacia do Araripe - CE) - Querogênio (Tipo I)

ESQUEMA REPRESENTATIVO DE SISTEMA PARA O FLUXO DE ANÁLISE



Abordagem *Stepwise*



PARÂMETROS Pi-CG-EM

Pirolisador	EGA/PY-3030S *Single-Shot*,Frontier Lab®
Abordagem	Simulação *stepwise 100 – 500 °C*
Temperatura da interface Pi-GC	300 °C
CG–EM	**CG-2010Plus / EM-QP2020,Shimadzu®**
Coluna	HP-PONA 50 m × 200 µm × 0,5 µm
Forno	30 °C (5 min); 15 °C min^{-1}até 320 °C (40 min)
Gás de arraste	He 1.05 mL min^{-1}
Temperatura do injetor/Modo de injeção	300 °C/*Split* 1:25
Linha transferência CG-EM	310 °C
Ionização	Fonte 250 °C; 70 eV
AQUISIÇÃO *Scan m/z* 35 - 500 Da · Íons selecionados (análise qualitativa): m/z 57, 191, 217	

RESULTADOS

A Figura 3 representa os perfis cromatográficos obtidos por DSI-Pi-CG-EM sob diferentes regimes de temperatura (100 - 500 °C). A figura 4 mostra o cromatograma do íon total (TIC), modo SIM para m/z 57 (n-alcanos), m/z 217 (esteranos) e m/z 191 (hopanos).

.

- **100 °C a 250 °C (Termodessorção de Voláteis / Betume):**

Predomínio da dessorção térmica com liberação de hidrocarbonetos leves (alta volatilidade e baixa adsorção). Forneceu informações essenciais sobre os compostos presentes nos estágios iniciais de maturação.

- **300 °C (Pirólise Primária / Querogênio):**

Principal intervalo de pirólise da amostra. Caracterizado pela clivagem de ligações covalentes e pela ampla distribuição dos dubletes n-alcanos/n-alcenos, evidenciando o potencial gerador da rocha.

- **≥400 °C (Craqueamento Avançado / Decomposição Térmica):**

Ocorrência do craqueamento de cadeias carbônicas mais longas e frações mais resistentes, gerando fragmentos menores e cromatogramas de menor resolução.

- **Comportamento dos Isoprenoides (Pristano e Fitano):**

Os marcadores Pristano (Pri) e Fitano (Fit) demonstraram maior estabilidade térmica em relação aos n-alcanos ao longo do aquecimento.

Figura 3. Perfis cromatográficos, obtidos por DSI-Pi-CG-EM, sob diferentes temperaturas sobrepostos.

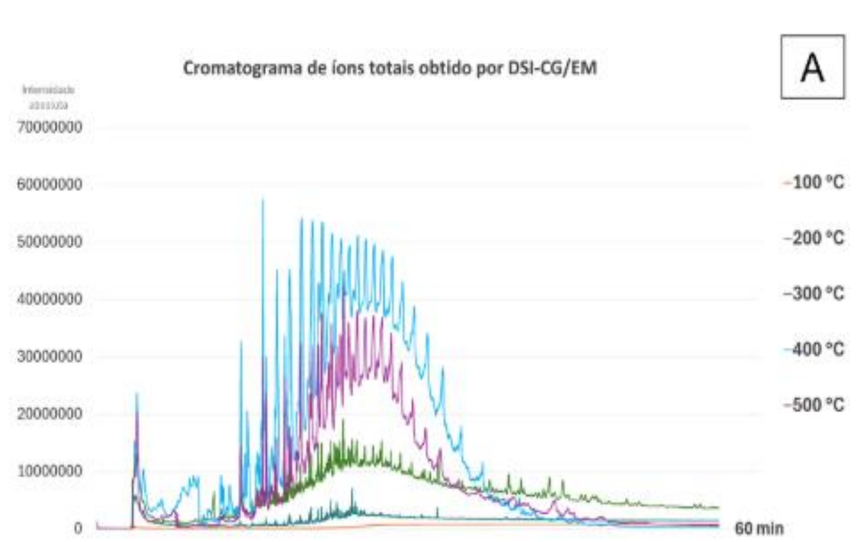
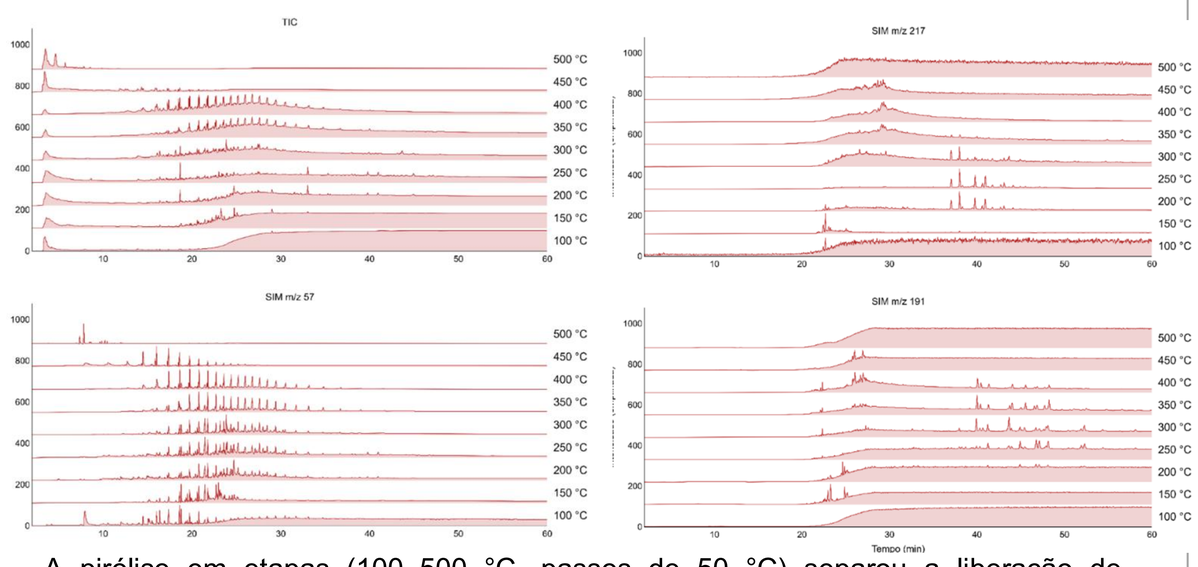


Figura 4. Perfis cromatográficos, obtidos por DSI-Pi-CG-EM, sob diferentes regimes de temperatura (100 - 500 °C).Cromatogramas do íon total (TIC), modo SIM para m/z 57 (n-alcanos), m/z 217 (esteranos) e m/z 191 (hopanos).



A pirólise em etapas (100–500 °C, passos de 50 °C) separou a liberação de hidrocarbonetos da rocha por faixa de temperatura. Nos quatro modos de aquisição (TIC e m/z 57, 191 e 217), a maior liberação ocorreu em 400 °C, com queda em 450–500 °C, devido ao craqueamento dos compostos em frações mais leves .Alcanos (m/z 57) e esteranos (m/z 217) foram liberados quase só acima de 250 °C, o que indica pouco betume livre e geração a partir da pirólise do querogênio. Isso é coerente com a imaturidade térmica descrita para os folhelhos do Araripe (Tmax de 361–433 °C e Ro de 0,29–0,6%). Os terpanos (m/z 191) começaram a ser liberados mais cedo, o que sugere uma fração dessorvida a baixas temperaturas.O método em etapas distingue dessorção térmica de pirólise, de forma análoga ao S1/S2 do Rock-Eval.

CONCLUSÕES

- O método provou ser eficiente na separação analítica entre a fração solúvel (betume por termodessorção) e a fração insolúvel (querogênio por pirólise) na mesma amostra.
- Como os testes foram realizados em pirolisador *Single-Shot*, propõe-se como trabalho futuro a simulação no sistema *Multi-Shot*, além da aplicação em rochas com diferentes tipos e teores de matéria orgânica para avaliar a resposta geoquímica em variados regimes de tempo e temperatura.

Agradecimentos:

Este estudo contou com o apoio financeiro do Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP.

@PRH20.1