

MÉTODOS COMPARADOS NA DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DE QUEROGÊNIOS

Elizabeth Roditi Lachter, Regina Teixeira de Mattos e Adelina Costa Neto

*Projeto Xistoquímica, Instituto de Química,
Universidade Federal do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro (RJ)*

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO

MÉTODOS DE TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA

MÉTODOS DE DEGRADAÇÃO

OXIDAÇÃO

- COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO
- COM ÁCIDO CRÔMICO
- COM OXIGÊNIO ATMOSFÉRICO
- COM ÁCIDO NÍTRICO E OXIGÊNIO ATMOSFÉRICO
- COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO
- OZONÓLISE

HIDRÓLISE

REDUÇÃO

PIRÓLISE

TRATAMENTO COM BROMO

TRATAMENTO COM SAIS DE DIAZÔNIO

OUTRAS REAÇÕES

MÉTODOS FÍSICOS

ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO

INFRAVERMELHO

ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

ANÁLISE ELEMENTAR QUANTITATIVA

OUTROS MÉTODOS

CONCLUSÕES

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

INTRODUÇÃO

O querogênio é definido atualmente como matéria orgânica sedimentar obtida após extração exaustiva da parte solúvel em solventes orgânicos e posterior tratamento químico para remoção de minerais, e representa 90-95% da matéria orgânica total do xisto.

A palavra querogênio foi primeiramente proposta por Crum Brown em 1912,¹. Foi usada para descrever o conteúdo orgânico do xisto de Lothians (Escócia) que produz, por destilação, óleos com consistência de cêra (a palavra grega keros significa cêra).

O estudo do querogênio é interessante não só do ponto de vista científico, de conhecimento da natureza desse material – querogênios de diferentes ambientes geológicos diferem em suas estruturas e natureza – mas também do ponto de vista industrial. Numerosos trabalhos cuja finalidade era a obtenção de ácidos policarboxílicos para uso industrial (como plastificantes, monômeros, estimulantes de crescimento de plantas etc.) contribuíram enormemente, ao mesmo tempo, para o estudo dos sedimentos^{2,3}. A importância geoquímica e econômica do querogênio tem gerado muitos esforços no sentido de se deslindar a sua natureza química, sua formação, seus precursores.

O maior problema no estudo da estrutura do querogênio é a complexidade do material; é impossível a extração e obtenção direta de produtos puros para a aplicação das técnicas conhecidas de análise. É necessário a quebra da estrutura para a obtenção de fragmentos menores e posterior análise para se determinar que tipos de compostos e ligações existem no material original.

Na investigação da estrutura do querogênio os métodos de degradação tem sido geralmente os de escolha, uma vez que produzem substâncias de peso molecular mais baixo, de estrutura facilmente determinável; a partir dos dados obtidos, pode-se compor, por partes, a macromolécula inicial. Neste sentido os métodos de degradação de alta temperatura, como a pirólise, são menos específicos; os de degradação a baixa temperatura (oxidação, redução etc.) oferecem maiores possibilidades na tentativa de recomposição da estrutura inicial.

Neste trabalho pretende-se analisar, principalmente, a contribuição dos métodos de transformação química na elucidação da estrutura de querogênios, além de alguns métodos físicos comumente usados.

MÉTODOS DE TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA

O tratamento com reagentes químicos pode ser mais, ou menos, específicos, mas considerando-se que não são conhecidas, em função da complexidade do querogênio, as verdadeiras condições de reação, as conclusões têm que ser vistas com algumas ressalvas.

MÉTODOS DE DEGRADAÇÃO

– OXIDAÇÃO COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO:

O método de oxidação forneceu, até o momento, os me-

lhores dados para a determinação da estrutura de querogênicos, e através dele Vitorovic^{4,60}, Simoneit⁵ e Yen⁶ puderam sugerir estruturas para o querogênio do xisto de Green River nas quais predominam estruturas essencialmente alifáticas em que longas pontes metilênicas entrecruzadas ligam grupos funcionais.

O primeiro a usar a oxidação com permanganato de potássio na investigação de estruturas de materiais sedimentares foi Bone⁷ que aplicou o método no estudo da constituição de carvões e ligninas. Kogerman⁸, Down e Himus⁹ foram os primeiros a usar no estudo de xistos o método introduzido por Bone⁷. Faziam a oxidação exaustiva e determinavam a distribuição do carbono original nos produtos de oxidação (CO₂, ácidos voláteis, ácidos não voláteis e carbono residual). Introduziram a oxidação em etapa com a finalidade de evitar que ácidos carboxílicos sofressem degradação posterior quando submetidos a condições drásticas de oxidação, e esta técnica permitiu que se obtivessem maiores rendimentos em ácidos carboxílicos.

A comparação dos produtos de oxidação de querogênicos com a oxidação de compostos padrões foi usada por Randal et alii¹⁰ na investigação sobre a estrutura dos primeiros.

Os querogênicos de xisto de Green River dos Estados Unidos da América, tarbonita de Austrália, do Kimmeridge de Dorset (Reino Unido) e de Aleksinac na Jugoslávia foram estudados por Djuricic¹¹, através do tratamento com permanganato de potássio em meio alcalino.

A reação foi feita em etapas, com solução de KMnO₄ aquoso à temperatura máxima de 80°C. A mistura de ácidos carboxílicos resultantes foi analisada e identificada por cromatografia com fase gasosa e espectrometria de massas.

O rendimento em ácidos carboxílicos dos querogênicos do Green River, Aleksinac, Kimmeridge e Austrália foi de, aproximadamente 70%, 60%, 40% e 20% respectivamente, do material orgânico.

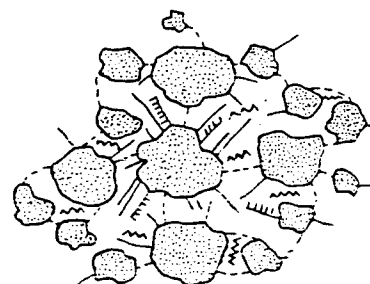
Os produtos encontrados na oxidação do querogênio da Austrália são principalmente isômeros dos ácidos benzeno-di, -tri e -tetra-carboxílicos, tendo sido também encontrados ácidos dicarboxílicos e monocarboxílicos lineares (C₈-C₂₄ especialmente) assim como traços de ácido benzóico. A partir destes resultados, Djuricic¹¹ propôs que o núcleo do querogênio desse xisto consista, provavelmente, de sistemas aromáticos condensados (que produzem ácidos benzeno-policarboxílicos) interconectados por longas pontes metilênicas (que são oxidadas a ácidos dicarboxílicos). A alta resistência desse querogênio à oxidação indica que o núcleo apresenta um sistema altamente condensado.

Ácidos aromáticos também foram os principais produtos do querogênio de Kimmeridge: isômeros dos ácidos ftálicos, benzeno-tricarboxílicos e naftóicos metil-substituídos. Segundo Djuricic¹¹ o núcleo desse querogênio é composto de estruturas aromáticas. O baixo peso molecular dos ácidos indica a presença de pontes metilênicas curtas interconectadas por anéis aromáticos. No mesmo trabalho, o querogênio de Aleksinac foi degradado principalmente a ácidos dicarboxílicos saturados não ramificados. Ácidos monocarboxílicos e aromáticos, como o benzóico, isômeros do ácido ftálico e ácidos benzeno-tri e -tetra-carboxílicos, também foram identificados, mas estão presentes em pequena quantidade. Ácidos isoprenóides não foram

detectados. Como estes resultados, Djuricic propôs que o querogênio de Aleksinac compõe-se de estruturas aromáticas ligadas por pontes metilênicas. Os produtos da oxidação do querogênio do xisto do Green River (Djuricic¹¹) foram essencialmente alifáticos: ácidos dicarboxílicos (os mais abundantes), ácidos monocarboxílicos e isoprenóides (pequena quantidade) indicando estruturas essencialmente alifáticas, provavelmente longas pontes metilênicas interligadas por grupos funcionais.

Young¹² submeteu o querogênio do xisto de Green River à oxidação, em etapas, com permanganato de potássio em meio alcalino tendo analisado os produtos de cada etapa por acoplamento de cromatografia com fase gasosa (CFG) com espectrometria de massa (EM). Observou que em todas as etapas eram produzidos ácidos dicarboxílicos (C₄-C₁₇) nas mesmas quantidades, enquanto que os ácidos monocarboxílicos (C₁₀-C₃₅, com máximo em C₂₂) foram produzidos em maiores proporções nas últimas etapas. Com esses resultados e mais resultados de espectrometria de ressonância magnética nuclear do hidrogênio concluiu que o querogênio do Green River contém uma porção substancial de estruturas alifáticas de cadeias maiores que C₄, que a matriz do querogênio forma uma rede tridimensional de aglomerados de cadeia não linear interconectados por longas cadeias polimetilênicas com ligações cruzadas, que o núcleo contém uma proporção maior (em relação à periferia da matriz querogênio) de estruturas alifáticas tanto lineares quanto ramificadas ligadas à matriz por apenas uma das extremidades, e que algumas das estruturas lineares podem existir como compostos fisicamente envolvidos pela matriz querogênio.

Estrutura proposta por Young¹²:

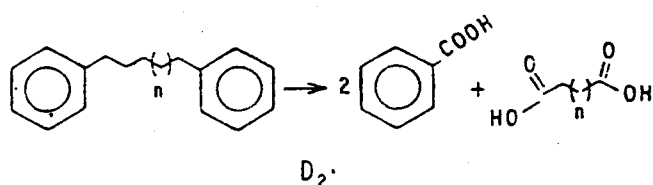
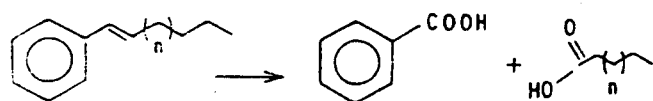
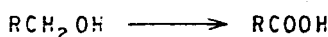
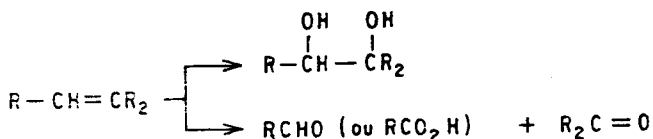
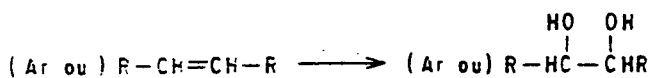
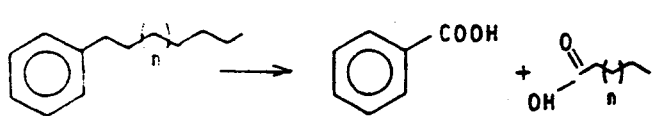


- Estrutura Alifática Linear
- Estrutura Alifática Ramificada
- Pontes Polimetilênicas
- Estrutura Cíclica (Principalmente Anéis Alifáticos)
- ⋈ Espécies Aprisionadas

D₁

Vitorovic¹³ fez a reação do querogênio de Aleksinac com KMnO₄ alcalino a várias temperaturas (20-100°C) e analisou o rendimento de cada oxidação. Obteve a 75°C um rendimento de 92,25% enquanto que entre 20°C e 40°C o rendimento foi apenas de 35% em produtos de oxidação (não apenas ácidos carboxílicos).

Segundo Vitorovic¹⁴ a ação do KMnO₄ como agente oxidante deve-se fazer ou no átomo de carbono que contém o grupo funcional ou no átomo vizinho, coerente com proposição de Stewart¹⁵.



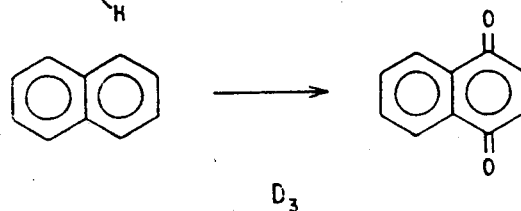
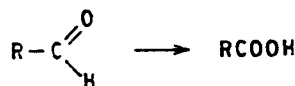
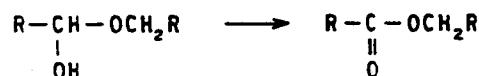
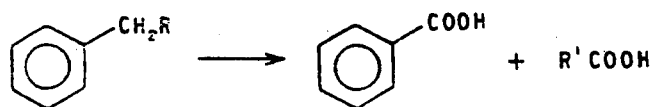
De um modo geral acredita-se que o átomo de carbono que contém a ramificação seja suscetível à oxidação permangânica¹⁴. Entretanto trabalhos realizados com padrões¹⁶, conduziram à conclusão de que hidrocarbonetos arenos com ramificação no carbono alfa não dão bom rendimento em ácidos carboxílicos aromáticos.

Costa Neto et alii^{17,18,19} verificaram através do estudo com padrões que a oxidação permangânica alcalina de hidrocarbonetos arenos era mais eficiente após bromação com N-bromossuccinimida (NBS). Observaram que perfis cromatográficos (CFG) dos produtos da oxidação do querogênio tratado com NBS eram diferentes dos perfis dos produtos da oxidação direta do mesmo, e tem procurado tirar informações sobre a estrutura do material por meio de correlações com compostos padrões.

OXIDAÇÃO COM ÁCIDO CRÔMICO

A determinação de grupos alquila ligados ao núcleo aromático, pode ser feita através da oxidação com ácido crômico, com formação de ácidos carboxílicos e aldeídos aromáticos²⁰.

O ácido crômico é um agente oxidante menos vigoroso do que o permanganato de potássio; hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são oxidados a ácidos carboxílicos por KMnO_4 , enquanto que com ácido crômico apenas são obtidas quinonas. Assim, por exemplo:



Os primeiros a investigarem a estrutura de querogênios por meio de oxidação com ácido crômico foram Hoering e Abelson²¹ que obtiveram para o querogênio de Green River resultados semelhantes aos obtidos por oxidação com permanganato de potássio em meio básico, isto é, ácidos monocarboxílicos lineares da série $\text{C}_{14}\text{---C}_{30}$.

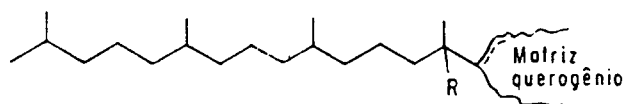
Burlingame e Simoneit²² estudaram a reação (em etapas) do querogênio do xisto de Green River com ácido crômico.

As séries homólogas encontradas nas quatro etapas foram essencialmente as mesmas, ácidos normais ($\text{C}_{10}\text{---C}_{32}$) e dicarboxílicos ($\text{C}_9\text{---C}_{25}$) sendo os principais constituintes, e os cetoácidos ($\text{C}_4\text{---C}_{20}$) em pequena quantidade.

Observaram que o rendimento total em ácidos aumentava com o aumento do tempo de oxidação, mas que a percentagem de ácidos isoprenóides diminuía drasticamente a par com o aumento relativo dos ácidos normais, dicarboxílicos e cetoácidos. Sugeriram que os ácidos podem originar-se por vários processos:

1. Clivagem oxidativa da ligação carbono-carbono;
2. Hidrólise de ligações éster gerando álcoois que são oxidados a ácidos;
3. Perda da matriz querogênio liberando compostos inclusos.

Propuseram ainda que a maior porção de ácidos deve ser proveniente de clivagem da ligação carbono-carbono de cadeias laterais da matriz do polímero orgânico, e concluíram que a clivagem é preferencial em cadeias laterais ramificadas tipo:



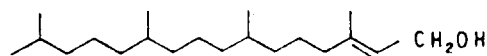
Fitol, configuração 7 (R), 11 (R)

D_4

O aumento de ácidos alifáticos com o tempo de oxidação indica a natureza alifática do querogênio da formação Green River. Os ácidos aromáticos estão em pequena quantidade mas confirmam a presença de núcleos aromáticos

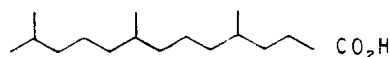
no polímero orgânico (querogênio). Além das séries de ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos e isoprenóides obtidas nas oxidações com KMnO_4 do querogênio do Green River, identificaram na oxidação com ácido crômico a série de metil-cetoácidos de C_4 a C_{20} .

Em trabalho posterior, Simoneit et alii⁵ verificaram que a estereoquímica da cadeia hidrocarbônica dos ácidos isoprenóides obtidos na oxidação do querogênio do Green River era igual à da cadeia do fitol, diterpenóide que forma a cadeia lateral da clorofila e é o principal precursor dos ácidos da série C_{14} - C_{20} .



D_5

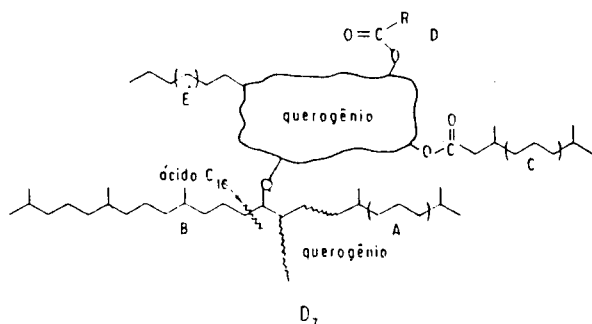
Da série dos ácidos isoprenóides obtidos na oxidação, o mais abundante foi:



D_6

Burlingame e Simoneit²² concluíram que estes compostos derivam de um esqueleto fitila, primeiro porque os ácidos mostram retenção da configuração R, R nas ramificações correspondentes às posições 7 e 11 do fitol, e segundo porque existe um paralelismo entre os estereo-isômeros dos ácidos derivados do querogênio e dos ácidos extratáveis cujas estereoquímicas são compatíveis com a do fitol.

Burlingame²³ propôs a seguinte estrutura para o querogênio do Green River:



- A — isoprenóide
- B — fitol; a linha em ziguezague representa o sítio sugerido para a clivagem pelo ácido crômico
- C — éster isoprenóide
- D — outros substituintes éster; R pode ser aromático, alcano normal ou grupo metoxialcano
- E — n-alcano.

— OXIDAÇÃO COM OXIGÊNIO ATMOSFÉRICO:

Proskuryakov^{24,25,26,27} submeteu o querogênio de Gdov da Rússia à oxidação com oxigênio atmosférico em meio

aquoso. Observou que o rendimento em ácidos dicarboxílicos era inferior ao obtido por oxidação com ácido nítrico ou permanganato de potássio, e também que a oxidação do querogênio pelo oxigênio atmosférico em meio alcalino tem vantagens em relação à oxidação em meio aquoso devido à maior velocidade de reação e maior “utilização do carbono”, dando melhor rendimento em ácidos dicarboxílicos (ácidos com mais de seis átomos de carbono predominam na mistura).

Comparação dos resultados da oxidação em iguais concentrações de carbonato de sódio e hidróxido de sódio mostrou que o grau de oxidação é o mesmo em ambos os casos, enquanto que o rendimento em ácidos de alto peso molecular aumenta em presença de carbonato de sódio.

Os espectros de infravermelho dos ácidos de alto peso molecular mostraram que o teor de grupos metila e metileno diminui e o teor de grupos hidroxila aumenta com o andamento da reação. Proskuryakov^{24,25,26,27} conclui que a formação de ácidos dicarboxílicos de baixo peso molecular se deve à degradação de ácidos de cadeias longas e que a formação de ácidos monocarboxílicos se deve à quebra de ligações carbono-carbono, enfraquecidas pela presença de grupos que contêm oxigênio em determinadas posições tais como ligações éter e éster.

Dentre os produtos de oxidação do querogênio de Gdov pelo oxigênio atmosférico em meio alcalino, Proskuryakov^{24,25,26,27} identificou ácidos dicarboxílicos de C_4 - C_{10} e, dentre os ácidos solúveis em água, o orto-ftálico.

— OXIDAÇÃO COM MISTURA DE ÁCIDO NÍTRICO E OXIGÊNIO ATMOSFÉRICO:

Fomina³ estudou a produção de ácidos saturados dicarboxílicos pela oxidação do querogênio da Estônia (*Kukersite*) com permanganato de potássio em meio alcalino, oxigênio em meio alcalino e mistura de ácido nítrico e ar.

Com permanganato de potássio em meio alcalino obteve, dependendo das condições, de conversão total do carbono a CO_2 até 50% de ácido oxálico ou mesmo 70% de ácidos carboxílicos mais complexos. A oxidação com ácido nítrico forneceu, dependendo das condições, até 55% de ácidos carboxílicos da série C_4 - C_{10} . Com isto Fomina³ verificou que o querogênio de Kukersite, sem decomposição térmica, pode ser usado na indústria química para a fabricação de diversos materiais poliméricos. A análise dos resultados provou que a mistura de ácido nítrico e ar é o agente oxidante mais aconselhável. Os resultados da oxidação em laboratório foram confirmados em usina piloto e industrial.

— OXIDAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

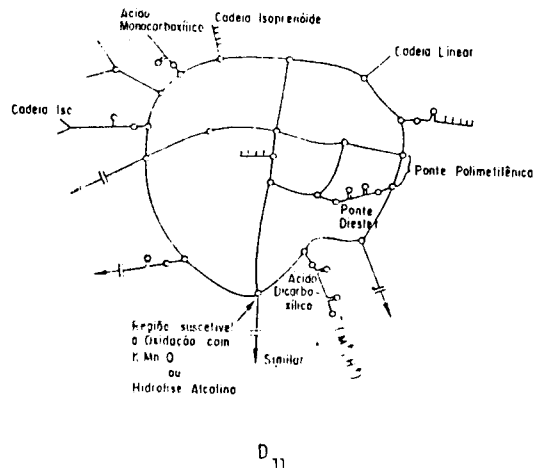
Dancey e Giedroyc²⁸ estudaram o xisto de Kimmeridge e compararam os resultados da oxidação com permanganato de potássio em meio alcalino com os da oxidação com peróxido de hidrogênio; obtiveram pelos dois métodos além de dióxido de carbono os ácidos: acético, oxálico, succínico, benzóico e ftálicos; na oxidação com permanganato de potássio obtiveram ácido melítico que não ocorreu na oxi-

estruturas com ligação dupla W^9 estão presentes no querogênio (e.g. ácido oleico e linoleico), e propõe que derivados dos ácidos graxos W^9 tenham sido incorporados ao querogênio por outras funções, isto é, ligados aos constituintes celulares originais das membranas celulares como fosfolipídeos ou ligados a outros substratos após hidrólise de biolipídeos originais, via ligação éster.

No processo que usa diclorometano como solvente, Van den Berg encontrou diésteres e ésteres-acetais com máximos em C_8, C_9 e C_{10} , que indicam a presença de ácidos graxos Δ^9 . Estes compostos não foram encontrados no processo que usa metanol/sulfeto de dimetila como solvente. Van den Berg considerou a ozonização em CH_2Cl_2 menos específica do que a realizada em metanol, e concluiu que há uma espécie de ataque específico do ozônio em sítios vulneráveis do querogênio (como átomos de carbono terciário). Sugeriu ainda que os ácidos originais Δ^9 foram incorporados ao querogênio ou por meio de suas ligações duplas ou pela incorporação de ácidos cutínicos que possuem grupos hidroxila terminal ou do meio da cadeia, explicaria os produtos de degradação bifuncionais do mesmo, que a maior proporção dos ácidos de C_{18} a C_{22} deve-se à contribuição original de ácidos suberínicos (que são semelhantes aos cutínicos); e que o fato de não terem sido encontrados, no produto de ozonólise do querogênio de Messel, ácidos triterpânicos indica que as ligações químicas destes compostos ligados ao querogênio não são suscetíveis à ozonólise nas condições usadas.

HIDRÓLISE ALCALINA

Com a finalidade de obter maiores informações sobre os pontos de ramificação ou interconexões no querogênio do xisto de Green River, Murphy³¹, submeteu-o à hidrólise em meio de hidróxido de potássio em solução de metanol. Identificou pelos métodos usuais, ácidos alifáticos lineares C_9-C_{25} com máximo em C_{16} , ácidos dicarboxílicos lineares C_6-C_{15} com máximo em C_{10} e C_{11} , ácidos isoprenóides de $C_{14}-C_{19}$ e ácidos iso-ramificados $C_{11}-C_{16}$ (monometil-ramificados no penúltimo carbono) e dois ácidos mono-insaturados C_{16} e C_{18} (a posição da ligação dupla não foi determinada). Com este trabalho, verificou a presença de funções éster e/ou outros grupos funcionais lábeis obtendo com isso uma informação adicional importante para a elucidação da estrutura desse querogênio. Os produtos ácidos obtidos na hidrólise alcalina foram essencialmente os mesmos da oxidação com permanganato de potássio em meio alcalino (Djuricic et alii¹⁰), embora os rendimentos tenham sido diferentes (5,4% e 70% respectivamente). Em função da identificação dos dois ácidos insaturados C_{16} e C_{18} em concentração alta assim como dos ácidos iso-ramificados na hidrólise alcalina, os autores sugerem que estas estruturas estejam na periferia da matriz querogênio assim como alguns ácidos isoprenóides e ácidos dicarboxílicos lineares saturados. Com a combinação desses resultados e os da oxidação permanganática alcalina, Murphy³¹ sugeriu características novas para o querogênio, as quais incluem ácidos lineares isoprenóides, ácidos iso-ramificados, dicarboxílicos e insaturados envolvidos em ligações éster.



Mais tarde Philip³² também estudou os produtos obtidos por hidrólise alcalina em metanol do querogênio de Green River. Os principais produtos obtidos foram ácidos α, ω -dicarboxílicos (C_6-C_{24} , máximo em C_{11}) e em menor quantidade foram identificados ácidos de cadeia normal e isoprenóides. A comparação destes resultados com os obtidos pela oxidação com permanganato de potássio em condições alcalinas ou ácidas, sugere, segundo o autor, que a maior parte dos produtos obtidos pela oxidação devam ser derivados da hidrólise de ligações éster na matriz do querogênio.

— REDUÇÃO:

Hoering³³ submeteu querogênios de várias origens à redução, com fósforo vermelho e ácido iodídrico anidro, tendo tido o cuidado de submeter alguns compostos orgânicos com estrutura conhecida às mesmas condições, para comparação dos resultados. Verificou que hidrocarbonetos não são atacados e a redução só ocorre quando a molécula apresenta um grupo funcional. Anel aromático é hidrogenado a ciclo-hexano se há grupo funcional ao anel. Caso o grupo funcional seja diretamente ligado ao anel este é aberto, hidrogenado, e reciclizado a ciclo-pentano. Em esqueletos carbônicos ligados a grupos funcionais ocorrem rearranjos e isomerizações; assim, por exemplo, ácido heptanóico (cadeia linear) produz heptanos de cadeia ramificada. Na hidrogenação de querogênios de várias idades e origens identificou hidrocarbonetos da série C_5-C_8 , além do metano, etano, propano, n-butano e isobutano (o mais abundante).

Obteve na hidrogenação de carvão betuminoso (que contém estruturas aromáticas) um alto rendimento em cicloparafinas e propôs que o rendimento em cicloparafinas seja uma indicação das estruturas aromáticas no material original. Não tendo obtido ciclo-parafinas pela hidrogenação do querogênio do Green River mas sim grande concentração de isoctano e isobutano propôs que esse querogênio seja de natureza alifática.

A redução com fósforo e ácido iodídrico além de ser pouco específica, modifica as estruturas originais presentes no querogênio; não fornece, portanto, informações precisas sobre os elementos estruturais do mesmo.

Brown³⁴ desenvolveu uma técnica de degradação química

mica específica para liberar elementos estruturais do querogênio da formação Green River e de um protoquerogênio derivado de um material recente de algas de Baffin Bay (Texas). A técnica de degradação inclui saponificação, redução por hidreto de bis-(2-metoxi-etoxi) alumínio (SMEAH) e tratamento com iodeto de trimetilsilila (TMSI). O tratamento do querogênio do Green River com SMEAH produziu α , w -dióis como principais produtos. Trióis saturados (C_{10} - C_{15} , com máximo em C_{12}) foram também identificados. Os produtos obtidos pela saponificação do querogênio do Green River foram comparados com os produtos de redução obtidos pelo tratamento com SMEAH do querogênio não saponificado e após ter sido previamente saponificado. A análise por acoplamento CFG/FM indicou que as mesmas ligações éster clivadas pela saponificação foram reduzidas pelo reagente SMEAH, não se obtendo os α , w -dióis quando a redução foi feita após saponificação. Brown³⁴ não detectou fenóis nos produtos de redução e concluiu que ou não há ligações éster-arila ou benzila-arila no querogênio ou que a química do SMEAH em reação de duas fases não efetua uma clivagem destas ligações e propõe que esse ponto pode ser esclarecido através da reação da lignina ou de um polímero artificial, rico em ligações éster, com SMEAH.

Albrecht et alii³⁵ estudaram o querogênio de Messel por tratamento com tribrometo de boro seguido de redução dos brometos resultantes com hidreto de lítio e alumínio e obtiveram alcanos lineares (C_{28} a C_{34}) com predominância das cadeias de número par de átomos de carbono. Estes hidrocarbonetos provêm da ruptura de pontes diéters ou diésteres que se originaram da incorporação de dióis de cadeia longa (originados de plantas superiores) no querogênio. Obtiveram alcanos ramificados, inclusive isoprenóides, e cíclicos com cadeias de 15 a 40 átomos de carbono. Através de redução com $LiAlD_4$ dos derivados bromados concluiu que os compostos com 15 e 30 átomos de carbono estavam ligados ao querogênio sob forma de ligações éster ou éter provenientes de álcoois ou dióis. O mesmo método aplicado a Archaeobacteria forneceu compostos de C_{20} a C_{40} idênticos aos obtidos para o querogênio, indicando a possibilidade de que membranas celulares dessas bactérias constituam parte integrante do querogênio.

– PIRÓLISE:

Simoneit³⁶ submeteu querogênios de várias origens e idades (xistos de Green River e Messel do Eoceno, origem lacustre; Mar Negro, recente e do Pleistoceno; Lignito do Mioceno etc.) à pirólise (610°C) e obteve de um modo geral 5-10% de produtos voláteis 40-50% de produtos não voláteis e 40-50% de resíduo. Na maioria dos casos os produtos mais abundantes foram alcanos e alquenos (lineares e ramificados, inclusive isoprenóides) e alquil-benzenos (talvez provenientes de derivados de carotenóides). E menor quantidade foram obtidos aldeídos e cetonas alifáticas. Na pirólise do lignito foram obtidos metoxifenóis. Em todos os querogênios houve formação de CO_2 , H_2S e SO_2 ; em quase todos o produto de pirólise mais abundante foi o priste-

no; levando-se em conta que na pirólise de clorofila produz-se fitadieno e não especificamente o 1-pristeno, pode-se concluir que este deve originar-se de produtos de bio-transformação de clorofila.

Os cromatogramas dos produtos de pirólise dos querogênios de Messel e Green River apresentam uma série homóloga de dubletes (n-alquenos/n-alcanos) que se estende até C_{30} . Hidrocarbonetos isoprenóides são relativamente importantes nestes pirogramas, mas os produtos de pirólise como alquil-benzenos, fenóis, naftalenos e heteroaromáticos, são pouco importantes em relação à série homóloga de dubletes. A presença de n-alcanos de cadeia longa com predominância ímpar/par, caracteriza a contribuição de plantas superiores na formação desse material.

A pirólise, acoplada à cromatografia com fase gasosa e espectrometria de massas, é uma técnica rápida de análise de amostras. Não permite, entretanto, um controle fácil de reação de modo a gerar informações insofismáveis sobre a constituição do material que deu formação aos produtos identificados; rearranjos e isomerizações podem e devem ocorrer durante a reação pirolítica. Entretanto Simoneit, em trabalho metucioso, faz uma série de comparações e deduções e formula hipóteses interessantes sobre a origem (marinha ou terrestre) e o estado de diagênese dos vários materiais estudados.

– TRATAMENTO COM BROMO:

Com o intuito de avaliar a contribuição das ligações duplas possivelmente presentes no querogênio de Aleksinac, Vitorovic^{37,38}, experimentou três reagentes de bromação na determinação do índice de insaturação desse material: solução de bromo em CCl_4 , solução de bromo em $CHCl_3$ e bromo em solução saturada de brometo de sódio. Os resultados indicam que a quantidade de brometo que entra na reação aumenta com o aumento da temperatura. Com base na dependência da bromação com a temperatura concluiu que o querogênio de Aleksinac contém estruturas como olefinas ramificadas, sistemas conjugados e particularmente estruturas que podem ser substituídas pelo bromo.

– TRATAMENTO COM SAIS DE DIAZÔNIO:

Aarna³⁹ tentou analisar a presença de anéis aromáticos no querogênio da Estônia através de reações com sais de diazônio, com acetato mercúrico e de clorometilação. Pelos resultados das reações de diazotação concluiu pela ausência de grupos hidroxila de enóis e pela presença de estruturas aromáticas no querogênio. Esses resultados foram comprovados com acetato mercúrico e clorometilação.

OUTRAS REAÇÕES:

Aarna⁴⁰ investigou a natureza de ligações éter no querogênio da Estônia através de reações com sódio metálico, cloreto de alumínio, brometo de boro, cloreto estânico e brometo de alumínio. Só obteve resultados positivos com

AlBr₃, chegando à conclusão de que a maior concentração (40%) de oxigênio no querogênio da Estônia provinha de éteres fenólicos.

Vitorovic¹³ estudou a ação do cloreto férrico no querogênio de Aleksinac. Considerou que as mudanças químicas que ocorreriam no querogênio seriam provenientes de reações de desidrogenação, aromatização, formação de carbonila e descarboxilação e acompanhou a reação pela observação das regiões 1800-1700cm⁻¹ (vibração axial de carbonila), 1690-1640cm⁻¹ (estruturas do tipo quinona) e 1600-1500cm⁻¹ (vibrações do anel aromático) no espectro de infravermelho. Observou que houve aumento das absorções correspondentes a ligações C=O e de estruturas do tipo quinona. Observou que a razão H/C diminui e a razão O/C aumenta em concordância com o aumento das estruturas alifáticas e uma diminuição das aromáticas.

Propôs que, em vista da especificidade do íon Fe (III) como oxidante e das mudanças ocorridas no querogênio de Aleksinac, a superfície das partículas no querogênio contém estruturas como átomos de carbono terciário, cetonas cíclicas, estruturas alicíclicas, estruturas do tipo éter fenólico, grupos hidroxila secundários e grupos carboxílicos. Segundo Vitorovic¹³ a quantidade de íon férrico presente no xisto deve ser suficiente para causar pequenas mudanças da matéria orgânica durante a preparação de vários concentrações de querogênio.

Costa Neto et alii^{41,42,59} desenvolveram técnica interessante para a análise quantitativa de grupos funcionais presentes em querogênios de xistos, através do que denominaram "marcadores funcionais". O método consiste em fazer reagir o querogênio com reagentes específicos para a classe funcional que se deseja analisar e proceder à análise quantitativa dos "marcadores" que foram, no caso, cloro e bromo. Através deste método determinaram quantitativamente nos querogênios de xistos brasileiros da formação Irati, de Tremembé e de Maraú o conteúdo de amins primárias e secundárias, fenóis, álcoois, aldeídos, cetonas, hidrogênios alílicos e benzílicos, grau de insaturação e presença de anel aromático.

– MÉTODOS FÍSICOS:

– ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectrometria no infravermelho de querogênios há apenas informações gerais sobre os grupos funcionais presentes no material. Um espectro típico de querogênio (Espitalié⁴³) apresenta bandas a 3400cm⁻¹ (hidroxilas), 3030cm⁻¹ (CH alifático) 1700cm⁻¹ (C=O, que pode ser de cetonas, ésteres, ácidos e aldeídos), 1575-1625cm⁻¹ (C=C aromático), 1400-1000cm⁻¹ (C-O e vibrações de deformação de grupo OH) e bandas atribuídas a CH aromático. O uso da análise por infravermelho (IV) possibilita a comparação de amostras de querogênio de diferentes origens e graus de evolução.

Robin e Rouxhet⁴⁴ determinaram a contribuição de carbonilas de aldeídos ou cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres para a banda de 1710cm⁻¹ no espectro de IV através

da transformação em, respectivamente, oxima, amida, saponificação do éster e redução da carbonila a álcool. A validade dos métodos foi verificada por comparação dos resultados destes tratamentos com os de redução química da função C=O por hidreto de lítio e alumínio. A variação dos coeficientes de absorção para oximação, saponificação, oximação seguida de saponificação e redução foram respectivamente 6,2; 3,8; 9,4; 9,8. Concluíram que os tratamentos aplicados foram relativamente eficazes e agiram de maneira bastante específica sobre as funções visadas indicando que as funções que não reagiram à redução e foram insensíveis à oximação e à saponificação eram provavelmente grupos ésteres pouco acessíveis. A contribuição de quinonas e insaturações olefínicas foi dada pela diminuição do coeficiente de absorção a 1630cm⁻¹ após, respectivamente, redução por LiAlH₄ e bromação. Restou uma banda residual que foi atribuída às vibrações do esqueleto carbônico no núcleo aromático.

– ANÁLISE TÉRMICA:

Os resultados da análise termogravimétrica e térmica diferencial oferecem problemas para o estudo do querogênio em função da heterogeneidade desse material. Problemas como tamanho de partícula, atmosfera de operação e velocidade de aquecimento influenciam não apenas a cinética de decomposição do querogênio mas também a velocidade final de decomposição. Como ressalta Durand-Souron⁴⁵ embora a técnica tenha limitação, as curvas de perda de material e formação de produtos de decomposição por aquecimento fornecem as energias das ligações dos diferentes componentes da macromolécula e informações sobre a sua evolução diagenética, e acoplada a outros métodos de análise constitui uma fonte importante de dados para o conhecimento da estrutura do querogênio.

Souron, Boulet e Espitalié⁴⁶ através de resultados de análise termogravimétrica de amostras de querogênios toarcianos da bacia de Paris, concluíram que ocorre uma evolução diagenética com a profundidade de soterramento dessas amostras. Mais tarde Tissot e Espitalié⁴⁷ construíram por meio de um tratamento estatístico, um modelo matemático que simula a geração de hidrocarbonetos na catagênese (temperaturas de 50 a 100°C e pressão da ordem de 1500 bars sobre as rochas sedimentares).

– TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO:

As informações fornecidas pela espectrometria de raio-X são extremamente específicas para dar informações sobre material tão extremamente heterogêneo como é o querogênio, de modo que torna-se praticamente impossível, mesmo através de tratamentos estatísticos, formar uma idéia de estrutura macromolecular a partir dos dados fornecidos por esse método, que dá apenas informações sobre amostras definidas e de dimensões muito limitadas de querogênios de xistos⁴⁸.

Entretanto, Yen⁶ estudou o querogênio do xisto do

Green River por difração de raios-X chegando às seguintes conclusões:

- a) A aromaticidade do querogênio é quase nula; há possibilidade da presença de ligações duplas isoladas;
- b) A parte principal da estrutura carbônica é naftênica com 3-4 anéis, possivelmente agrupados e ligados por heterocíclicos e pontes de cadeias pequenas;
- c) Não existem cadeias lineares polimetilênicas livres ou flexíveis na estrutura deste querogênio;
- d) A razão atômica C/O do querogênio é 18. A distribuição do grupo funcional oxigenado neste querogênio é predominantemente do tipo éter (53%) e do tipo éster (25%). Os sítios entrecruzados da estrutura (b) é de oxigênio;
- e) A estrutura do betume reflete a estrutura do querogênio;
- f) O querogênio é um multi-polímero constituído de monômeros. Estes monômeros no betume são esteranos, triperpanos e isoprenóides como esqualenos, licopenos e carotenóides cíclicos C₄₀.
- g) As pontes de hidrogênio inter e intramoleculares desempenham papel importante. A natureza do querogênio é comparável a peneiras moleculares e pode reter pequenas moléculas presentes no betume.

O uso da difração de elétrons no estudo da estrutura dos querogênios pode fornecer informações principalmente sobre a morfologia, aspectos de superfície do material, agindo como um microscópio de alta resolução sobre uma área extremamente restrita do mesmo⁴⁸.

- RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA:

A ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foi primeiramente aplicada ao estudo de querogênios de xisto por Marchand et. alii⁴⁹ que demonstrou a existência de radicais livres nesse material, os quais podem originar-se seja por pirólise a alta temperatura, em tempo curto, seja pela ação de temperaturas baixas e longo tempo, como ocorre em processos geológicos, de modo que mesmo querogênios relativamente recentes ou pouco evoluídos apresentam sinal na RPE.

A formação e estabilidade dos radicais livres pode ser correlacionada com o grau de aromatização da estrutura de um querogênio, e presume-se que a história da catagênese desse xisto se reflete na intensidade do sinal de RPE. Entretanto, minerais paramagnéticos presentes no material bruto causam uma superposição de sinais, o que dificulta a interpretação dos resultados fazendo com que a purificação do querogênio seja um aspecto fundamental para que se obtenham informações confiáveis através desta técnica.

Um dos aspectos mais importantes desta técnica segundo Marchand⁴⁹ é que o seu desenvolvimento faz prever que se tornará, no futuro, um método por si só suficiente na determinação do potencial de óleo de um sedimento, já permitindo, no momento, uma caracterização — embora geral — da natureza de materiais complexos como é o caso dos querogênios.

- ANÁLISE ELEMENTAR QUANTITATIVA

A análise elementar quantitativa de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (C, H, N, S) de querogênios envolve as técnicas microanalíticas normalmente usadas para substâncias orgânicas puras e requer uma preparação preliminar deste material devido às suas características próprias e heterogeneidade⁵⁰.

O teor de oxigênio é calculado por diferença após medida de C, H, N e S sendo portanto duvidoso, especialmente para querogênios com alto teor de cinzas. O teor de enxofre orgânico é obtido pela medida de diferença entre o enxofre total e o enxofre de pirita, geralmente presente em grande quantidade.

Com base nos valores da razão atômica H/C e O/C é possível ter-se idéia da estrutura química de querogênios. Maiores valores da razão H/C são observados para querogênios derivados da matéria orgânica marinha, nos quais encontra-se grande contribuição de estruturas alifáticas enquanto que maiores valores da razão O/C são observados para matéria orgânica de origem terrestre, na qual encontra-se grande contribuição de estruturas poliaromáticas com funções oxigenadas derivadas da lignina.

Classificações de querogênios são feitas principalmente com base em diagramas, sendo o de Van Krevelen⁵¹ (H/C versus O/C) o mais usado; através deste diagrama pode-se ter uma idéia da estrutura do esqueleto carbônico. A razão H/C pode dar uma idéia de aromaticidade do sedimento.

Análises de várias amostras de querogênios de diferentes profundidades indicaram que ocorre deslocamento para menores valores de O/C na primeira fase de maturação (na qual há um rápido desaparecimento de funções oxigenadas) e para menores valores de H/C, na segunda fase de maturação, correspondendo ao desaparecimento de funções saturadas e um grande aumento de perda de peso.

A tendência ao decréscimo nos valores das razões N/C e S/C em função do processo natural de maturação não está ainda totalmente clara, o que em parte é devido à pouca sensibilidade dos métodos analíticos empregados⁵⁰.

OUTROS MÉTODOS

Outros métodos que têm dado contribuição para o conhecimento da estrutura dos querogênios são: os chamados métodos petrográficos, que envolvem a caracterização de grupos que têm a mesma propriedade ótica (cor, reflectância, fluorescência) podendo-se distinguir a matéria orgânica amorfa de fragmentos de origem biológica⁵²; métodos que envolvem o estudo da relação entre os isótopos do carbono-13 e do carbono-12 (¹³C/¹²C) que dependem da composição isotópica dos precursores biológicos do querogênio⁵³; métodos que envolvem a técnica de microespectrofluorescência, estudadas por Grayson⁵⁴, que fornecem dados da relação entre o querogênio e a geração de hidrocarbonetos.

O teor de carbono orgânico determinado por combustão⁵⁵ e o teor de hidrocarbonetos produzidos por pirólise^{56,57,58} dão informações sobre o potencial orgânico do

sedimento, isto é, permitem inferir se um determinado sedimento tem a possibilidade de gerar petróleo ou não.

A par da importância tecnológica do xisto, o conhecimento da sua composição pode fornecer informações valiosas sobre a evolução da vida sobre a terra.

A distribuição de n-alcanos caracterizada por cromatografia com fase gasosa pode contribuir para a determinação da origem da matéria orgânica sedimentar; alcanos lineares com menos de vinte átomos de carbono são provenientes de algas e micro-organismos e indicam que o sedimento é de origem microbiana; alcanos com cadeias de mais de vinte átomos de carbono são provenientes de vegetais superiores.

– CONCLUSÕES:

Difícilmente um só método poderia dar informações definitivas sobre a estrutura do querogênio.

O método da oxidação forneceu até o momento, os melhores dados para a determinação da estrutura de querogênios e através dele Vitorovic, Simoneit e Young puderam sugerir estruturas para o querogênio do xisto de Green River nas quais predominam estruturas essencialmente alifáticas em que longas pontes metilênicas entrecruzadas ligam grupos funcionais. A oxidação precedida de bromação com NBS (Costa Neto et al^{17,18,19}) poderá fornecer informações adicionais sobre a estrutura de querogênios.

Os resultados da hidrólise alcalina não só permitiriam a confirmação de certos aspectos da estrutura proposta com os resultados da oxidação como ainda a sugestão de características novas para as quais incluem ácidos lineares, ácidos isoprenóides, ácidos isoramificados, dicarboxílicos e insaturados envolvidos em ligações éster.

A ozonólise dá informações sobre os sítios de insaturações (assim como tratamento com bromo) e dos fragmentos daí decorrentes.

Métodos (pirólise e redução) que dão origem à isomerização e rearranjos devem ser vistos com certas reservas.

No ponto de vista da determinação da estrutura de querogênios os métodos de oxidação com ácido nítrico e oxidação com oxigênio atmosférico em meio alcalino não são satisfatórios porque podem degradar ácidos mais complexos a ácidos de baixo peso molecular.

Os métodos de clivagem da ligação carbono-oxigênio desenvolvidos por Aarna não fornecem resultados mais amplos do que a indicação de que existem no querogênio ligações éter (de álcool e fenol).

Dos demais métodos analisados neste trabalho o mais promissor parecer ser o de marcadores funcionais embora esteja em fase insipiente.

Os métodos físicos têm dado uma contribuição pequena: indicam apenas a natureza do material, se predominantemente aromático ou alifático, grupos funcionais presentes, além de permitirem caracterização do material como um todo.

REFERÊNCIAS

- 1 B. Durand. Sedimentary organic matter and kerogen definition and quantitative importance of kerogen. In: *Kerogen; insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Paris, Ed. Technip, 1980. cap. 1, p. 13-33.
- 2 E.A. Bratsykhim & V.U. Barsova. Plasticizers based on dicarboxylic acids made by oxidation of shale kerogen. *J. APPL. CHEM. USSR*, p. 1318-20, 1968.
- 3 A.S. Fomina. Production of saturated dicarboxylic acids and plants growth stimulate by oxidation of kukersite – kerogen with nitric acid and atmospheric oxygen. *Symp. Develop. Util. Oil Shale Resourc. Sect. 3*: 1-13, 1968.
- 4 D. Vitorovic. Structure elucidation of kerogen by chemical methods. In: B. Durand, ed. *Kerogen; insoluble organic matter from sedimentary rocks*: Paris, Technip, 1980. cap. 10, p. 301-31.
- 5 B.R.T. Simoneit; L.A. Clews; C.D. Matts; J.R. Maxwell. Stereochemical studies of acyclic isoprenoid compounds; V. Oxidation of Green River Formation oil shale kerogen. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**: 1143-5, 1975.
- 6 T.F. Yen. A new structural model of oil shale kerogen. *Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* **19**(2): 109-14, 1974.
- 7 W.A. Bone; L. Horton; S.G. Ward. *Proc. Roy. Soc. London*, **127A**: 480, 1930.
- 8 P.N. Kogerman. Esthonian shale oils. In: A.E. Dustan, et alii. *The science of petroleum*. London, Oxford University Press, 1938. v. 4, pt. 5, sect. 44, p. 3107-12.
- 9 A.L. Down & G.W. Himus. A preliminary study of the chemical constitution of kerogen. *J. Inst. Petrol., London* **27**(216): 426-45, 1941.
- 10 R.B. Randall; R.B. Bengier; O.M. Crocock. *Proc. Roy. Soc. London*, 1965A: 432, 1938.
- 11 M.V. Djuricic; D. Vitorovic; B.D. Andersen; H.S. Hertz; R.C. Murphy; K. Biermann. Acids obtained by oxidation of kerogen of ancient sediments of different geographic origin. *Advan. Org. Geochem., Proc. Int. Meet. 5th*, 1971 p. 305-21, 1972.
- 12 D.K. Young & T.F. Yen. The nature of straight chain aliphatic structures in Green River kerogen. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**(10): 1411-7, 1977.
- 13 D. Vitorovic; J.D. Krsmanovic; P.A. Pfendt. Kerogen structural studies; oxidations with alkaline permanganate and with ferric chloride. *Advan. Org. Geochem., Proc. Int. Meet., 9th*, 1979 p. 585-9, 1980.
- 14 D. Vitorovic; M.V. Djuricic; B. Ilic. New structural investigations obtained by stepwise oxidation from the Aleksinac (Yugoslavia) shale. *Advan. Org. Geochem., Proc. Int. Meet., 6th*, 1973 p. 179-89, 1974.
- 15 R. Stewart. Oxidation by permanganate. In: K.B. Wiberg, ed. *Oxidation in Organic Chemistry*. New York, Academic Press, 1965.
- 16 H.E.S.T. Faria; G. Veprinsky; A. Costa Neto. Oxidação de hidrocarbonetos aromáticos: comparação de métodos degradativos. *Reun. Anu. Soc. Brasil. Progr. Ciênc.*, **32**, Resumos, p. 407, 1980.
- 17 E.R. Lachter; R.T. Mattos; J.N. Cardoso; A. Costa Neto. Oxidação do querogênio do xisto do Irati com perman-

- ganato de potássio em meio alcalino por via direta e após tratamento com N-bromossuccinimida. *Reun. Anu. Soc. Brasil. Progr. Ciênc.*, 32, Resumos, p. 405, 1980.
- 18 R.T. Mattos; M.I. Bruno, A. Costa Neto. Identificação dos produtos ácidos obtidos da degradação oxidativa com permanganato em meio alcalino do querogênio do xisto da Formação Marau (Bahia). *Reun. Anu. Soc. Brasil. Progr. Ciênc.*, 34, Resumos, p. 445, 1982.
 - 19 E.R. Lachter; J.N. Cardoso; A. Costa Neto. Oxidação do querogênio do xisto da Formação Irati (Paraná). *Reun. Anu. Soc. Brasil. Progr. Ciênc.*, 34, Resumos, p. 447, 1982.
 - 20 R.B. Wiberg. Oxidation in organic chemistry. New York. Academic Press, 1965.
 - 21 T.C. Hoering & P.H. Abelson. Fatty acids from the oxidation of kerogen. *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 64: 218-23, 1965.
 - 22 A.L. Burlingame & B.R.T. Simoneit. High resolutions mass spectrometry of Green River Formation kerogen oxidation. *Nature, London* 222(5624): 741-7, 1969.
 - 23 A.L. Burlingame & B.R.T. Simoneit. Isoprenoid fatty acids isolated from the kerogen matrix of the Green River Formation (Eocene). *Science* 160(3827): 531-3, 1968.
 - 24 V.A. Proskuryakov & Z.V. Soloveichik. The oxidation of Gdov combustible shales in an Aqueous medium. *Zh. Prikl. Khim.* 38(2): 389-93, 1965.
 - 25 V.A. Proskuryakov & G.V. Bloi-Karré. Study of the oxidation kinetics kerogen in aqueous alkali. *Zh. Prikl. Khim.* 38(12): 2779-86, 1965.
 - 26 V.A. Proskuryakov & Z.V. Soloveichik. Oxidation of Gdov shale in an aqueous alkaline medijm. *Zh. Prikl. Khim.* 38(3): 632-8, 1965.
 - 27 V.A. Proskuryakov; Z.V. Soloveichik; V.V. Gromova. Investigation of dibasic acids formed during oxidation of Gdov shales. *Zh. Prikl. Khim.* 39(1): 144-51, 1966.
 - 28 T.E. Dancy & V. Giedroyc. Futher investigation of the chemical constitution of the kerogen of oil shales. *J. Inst. Petrol., London* 36(322): 607-23.
 - 29 M.L.J. Van Den Berg; J.W. De Leeuw; P.A. Schenck. Constitutional analysis of kerogens and lignite by ozonization. *Advan. Org. Geochem., Proc. Int. Meet.*, 6 th, 1973 p. 163-78, 1974.
 - 30 M.L.J. Van Den Berg; G.J. Mulder; J.W. De Leeuw; P.A. Schenck. Investigations into the structure of kerogen; I. Low temperature ozonolysis of Messel shale kerogen. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41: 903-8, 1977.
 - 31 R.C. Murphy; K. Biemann; M.V. Djuricic; D.C. Vitorovic. Acids obtained by alkaline hydrolysis of kerogen from Green River (Colorado) shale. *Glas. Hem. Drus., Beograd* 36(7/8): 281-7, 1971.
 - 32 R.P. Philp; S. Brown; M. Calvin. Saponification of the insoluble organic residues from oil shales, algal oozes and algal. *Energy Sources* 4(2): 113-23, 1978.
 - 33 T.C. Hoering. The hydrogenation of kerogen from sedimentary rocks with phosphorus and anhydrous hydrogen iodide. *Carnegie Inst. Washington, Yearb.* 63(163): 258-62, 1964.
 - 34 S. Brown; T.A. Baillie; A.L. Burlingame. Analytical approaches to the investigations of kerogen structure by mass spectrometric techniques. *Advan. Org. Geochem., Proc. Int. Meet.*, 9th, 1979 p. 475-84, 1980.
 - 35 P. Albrecht; B. Chappe; W. Michaelis. Molecular fossils of Archaeobacteria as selective degradation products of kerogen. *Advan. Org. Geochem. Proc. Int. Meet.*, 9th, 1979 p. 265-74, 1980.
 - 36 B.R.T. Simoneit; D. Van de Meent; C. Browns; P. Philp. P. Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography; mass spectrometry of kerogen and kerogen precursors. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44(7): 999-1013, 1980.
 - 37 D.K. Vitorovic & P.A. Pfenndt. Determination of unsaturation of Aleksinac oil shale kerogen by modified iodine number method. I. Influence of time and temperature. *Glas. Hem. Drus., Beograd.* 33(8110): 557-68.
 - 38 D.K. Vitorovic & P.A. Pfenndt. Effect of bromine on Aleksinac shale kerogen; source of data for better understanding of its chemical nature. *An. Acad. Brasil. Ciênc.* 46(1): 49-55, 1974.
 - 39 A.Y. Aarna & E.T. Lippmaa. Structure of the hydrocarbon portion of kerogen from stonian shale. *Tr. Tallin. Politekh. Inst., Ser. A.* (63): 443-9, 1957.
 - 40 A.Y. Aarna & E.T. Lippma. Cleavage of ether bonds in kerogen from estonian oil shale. *J. Appl. Chem. USSR* 30: 323-57, 1957.
 - 41 C. Costa Neto; A.M.P. Maçaira; R.C.P. Pinto; H.T. Nakayama; J.N. Cardoso (1979). New analytical approaches to organic geochemistry solid phase functional group extraction for betumes and functional group markers for kerogen. *Advan. Org. Geochem., Proc. Int. Meet, 9th, 1979* p. 249-63, 1980.
 - 42 H.T. Nakayama. *Análise funcional orgânica de xistos oleígenos brasileiros.* Tese de Doutorado, Univ. Fed. Rio de Janeiro, Inst. Quím. Dep. Quím. Org., 1980. 256p.
 - 43 J. Espitalié; B. Durand; C. Souron. Analysis of the insoluble organic matter (kerogen) in the Toarcian clays in the Paris Basin. II. Infrared spectroscopy, differential thermal analysis and thermogravimetric analysis. *Rev. Inst. Fr. Petrole Ann. Combust. Liquides* 28(1): 37-66, 1973.
 - 44 P.L. Robin & P.G. Rouxhet. Contribution des differents fonctions chimiques dans le bandes d'absorption enfraouge de kérogens situées à 1710, 1630 et 3430cm⁻¹. *Rev. Inst. Fr. Petrole.* 31(6): 955-77, 1976.
 - 45 B. Durand & C. Souron. Thermogravimetric analysis and associated techniques applied to kerogen. In: Durand, B. *ed kerogen; insoluble organic matter from sedimentary rocks.* Paris, Ed. Technip, 1980. cap. 5, p. 143-61.
 - 46 C. Souron; R. Boulet; J. Espitalie. Étude de la matière organique insoluble (kerogène) des argiles du Toarcian du Basin de Paris. *Rev. Inst. Fr. Petrol.* 28(1), 1973.
 - 47 B. Tissot & J. Espitalie. Thermal evolution of organic matter in sediments, a mathematical simulation model; petroleum potential from sedimentary basins and reconstruction of the thermal sediment history. *Rev. Inst. Fr. Petrol.* 30(5): 743-77, 1975.
 - 48 A. Oberlin; J.L. Boulmier; M. Villey. Electron microscopic study of kerogen microtexture selected criteria for

- determining the evolution path and evolution stage of kerogen. In: B. Durand, ed., *Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Paris Ed. Technip, 1980, cap. 7, p. 191-240.
- ⁴⁹ A. Marchand. La résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) samise em ouvre pour l'étude de kerogen. *Bull. Centre Rech. Pau*. **10**: 253-66, 1976.
- ⁵⁰ B. Durand & J.C. Monin. Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe). In: B. Durand, ed., *Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Paris, Ed. Technip. 1980, cap. 4, p. 113-41.
- ⁵¹ D.W. Van Krevelen. *Coal*. Amsterdam, Elsevier, 1981.
- ⁵² B. Alpern. Pétrographie du kérogen. In: B. Durand, ed., *Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks*; Paris, Ed. Technip, 1980, cap. 11, p. 339-70.
- ⁵³ E.M. Galimov. C^{13}/C^{12} in kerogen. In: B. Durand, ed., *Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Paris, Ed. Technip, 1980, cap. 9, p. 271-98.
- ⁵⁴ J.F. Grayson. Microspectrofluorescence and kerogen liquefaction. In: J. Brooks, ed., *Organic maturation studies and fossil fuel exploration*. London, Academic Press, 1981. p. 343-9.
- ⁵⁵ J.A. Gransch & E. Eisma. Characterization of the insoluble organic matter of sediments by pyrolysis. *Advan. Org. Geochem., Proc. Int. Congr. 2nd, 1966* p. 407-26, 1967.
- ⁵⁶ C. Barker. Pyrolysis techniques for source rock evolution. *Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull.* **58**(11,I): 2349-61, 1974.
- ⁵⁷ G.E. Claypool & I.R. Kerr. Thermal analysis technique for source rock evaluation; quantitative estimation of organic richness and effects of lithologic variation. *Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull.* **60**: 608-12, 1976.
- ⁵⁸ B.P. Tissot & D.H. Welte. *Petroleum formation and occurrence*. Berlin, Springer Verlag, 1978.
- ⁵⁹ C. Costa Neto. Geochemistry of Brazilian Oil Shales. *ACS Symp. Ser.* (230): 13-35, 1983.
- ⁶⁰ A. Ambles; M.V. Djuricic; D. Vitorovic. Nature of kerogen from the Green River (USA) shale based on the character of the products of a forty-step alkaline permanganate oxidation. Evidence from soluble acids. *Glas. Hem. Drus. Beograd.*, 1981, 46(6).

REVISÃO

ENTALPIAS DE LIGAÇÃO METAL DE TRANSIÇÃO-LIGANDO EM COMPLEXOS DO TIPO $M(\eta^5-C_5H_5)_2L_2$ *

J.A. Martinho Simões

Centro de Química Estrutural, Complexo I – Instituto Superior Técnico;
1096 Lisboa Codex (Portugal)

ABSTRACT

A method for evaluating transition metal-ligand bond enthalpies in complexes of the type $M(\eta^5-C_5H_5)_2L_2$ is described. This method, which relies on the standard enthalpies of formation of the complexes in the gas phase and on theoretical calculations of reorganization energies, can be used to estimate enthalpies of formation of other organometallic substances and to predict the energetics of reactions involving the formation and the fission of M-L bonds.

RESUMO

Descreve-se um método de cálculo de entalpias de ligação metal de transição-ligando em complexos do tipo $M(\eta^5-C_5H_5)_2L_2$, com base nas suas entalpias de formação na fase gasosa e em energias de reorganização de frag-

mentos, obtidas teoricamente. Discute-se a utilização desse método com vista à estimativa de entalpias de formação de compostos organometálicos e à previsão da energética de reações envolvendo a quebra e a formação de ligações M-L.

1. INTRODUÇÃO

A constante de equilíbrio de uma reação química, em determinadas condições de pressão e de temperatura, pode ser prevista se as energias de Gibbs dos produtos e dos reagentes forem conhecidas. No entanto, são vulgares os casos em que o "peso" da variação do termo entrópico ($T\Delta S$) no valor de ΔG é desprezável face à variação de entalpia (ΔH), em particular se a temperatura não for muito elevada. Nestas condições, as entalpias de formação dos produtos e dos reagentes bastam para definir a termodinâmica do proces-

*Versão modificada de conferências proferidas na Universidade Estadual de Campinas, na Universidade Estadual Paulista (Araraquara), na Universidade de S. Paulo (S. Paulo) e na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, em Novembro de 1985.