



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE UM PERFIL
ESTRATIGRÁFICO DO CARVÃO DA
MINA SÃO VICENTE NORTE,
JAZIDA LEÃO-BUTIÁ, FORMAÇÃO RIO BONITO,
BACIA DO PARANÁ, RS.

RICARDO GERMANO ZIMMER

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre em Química

Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba
Orientadora

Porto Alegre, agosto/2016.

Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei sobre os ombros de gigantes!

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Ao Deus Triuno, Criador, Salvador e Santificador: por sua graça e misericórdia.

À família, pela compreensão e apoio, sempre presentes e fundamentais em minhas conquistas.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Instituto de Química pela oportunidade e condições disponibilizadas.

À Profa. Dr^a. Maria do Carmo Ruaro Peralba pelo conhecimento, orientação, suporte e disponibilidade, imprescindíveis para vencer este desafio.

Às colegas e amigas do Laboratório de Química Analítica Ambiental (D-110), em especial à Márjure pela ajuda e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Wolfgang Dieter Kalkreuth e a Caroline do Instituto de Geociências, pela disponibilização das amostras e apoio.

Às colegas e amigas do Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, Simone e Marleny pela inestimável ajuda e companheirismo.

Ao Leandro Soccoloski Putti, pelo início do trabalho, através de seu TCC.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	iii
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVO GERAL.....	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 CARVÃO	4
2.2 GEOQUÍMICA ORGÂNICA	7
2.2.1 <i>n</i> -Alcanos	7
2.2.2 Isoprenóides	8
2.2.3 Hidrocarbonetos Policíclicos	10
2.2.3.1 Terpanos Tricíclicos.....	10
2.2.3.2. Terpanos Tetracíclicos.....	10
2.2.3.3. Terpanos Pentacíclicos (hopanos).....	11
2.2.3.4. Esteranos	13
2.2.3.4.1 Correlação entre os esteranos regulares C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉	15
2.2.3.4.2 Razão Hopanos/Esteranos.....	16
2.2.3.4.3 Razão de isomerização dos homohopanos 22S/(22S+22R);	17
2.2.3.4.4 Razão de isomerização dos esteranos 20S/(20S+20R).....	17
2.2.3.4.5 Relação C ₂₉ esteranos ββ/(ββ+αα).....	17
2.2.3.4.6 Razão βα-Moretanos/αβ-Hopanos e ββ-Hopanos	18
2.2.3.4.7 Relações C ₂₇ Ts/Tm	18
2.2.4 Hidrocarbonetos Aromáticos.....	18
2.2.4.1 Relações dos Metil-Naftalenos	19
2.2.4.2 Relações dos Metil-Fenantrenos	21
2.3 MINA SÃO VICENTE NORTE, JAZIDA LEÃO-BUTIÁ.....	212

3.0 PARTE EXPERIMENTAL	228
3.1 AMOSTRAS ESTUDADAS	22
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	29
3.2.1 Extração em Soxtec TM e fracionamento das amostras	29
3.2.2 Remoção do enxofre elementar	30
3.2.3 Cromatografia Líquida Preparativa à pressão atmosférica	32
3.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS FRAÇÕES F1 E F2	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 HIDROCARBONETOS N-ALCANOS E ISOPRENÓIDES.....	36
4.1.1 Grau de Carbonificação	36
4.1.2 Paleoambiente deposicional.....	38
4.1.3 Origem da matéria orgânica	38
4.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS	39
4.2.1 Hidrocarbonetos Hopanóides.....	39
4.2.1.1 Grau de Carbonificação	40
4.2.2 Hidrocarbonetos Esteranos	42
4.2.2.1 Paleoambiente deposicional.....	43
4.2.2.2 Grau de Carbonificação.....	44
4.2.2.3 Origem da matéria orgânica.....	45
4.3 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS.....	45
4.3.1 Grau de Carbonificação.....	46
4.3.2 Origem da matéria orgânica.....	50
4.4 PRINCIPAL CLASSE DE PLANTAS QUE FORMARAM O CARVÃO DA MINA SÃO VICENTE NORTE, JAZIDA LEÃO-BUTIÁ, RS	50
5 CONCLUSÕES	53
6. TRABALHOS FUTUROS	55
7. REFERÊNCIAS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo de carbonificação da matéria orgânica ¹⁰	4
Figura 2: Estruturas da Clorofila, Fitol, Pristano e Fitano – modificado de da Costa ¹⁹ e Streit ²⁷	9
Figura 3: Estrutura do terpanos tricíclicos ⁶	10
Figura 4: Estrutura do terpano tetracíclico ⁶	11
Figura 5: Provável origem dos terpanos pentacíclicos hopanóides (modificado de Killops ⁶)......	11
Figura 6: Estrutura dos hopanos com (a) identificação dos anéis e carbonos e (b) dois exemplos de compostos (Killops ⁶ modificado).....	12
Figura 7: Exemplos das estruturas tridimensionais com configurações estereoquímicas 17(H), 21(H) dos hopanos (Killops ⁶ modificado).....	12
Figura 8: Origem de esteranos a partir da redução de esteróis ⁶	14
Figura 9: Exemplo de estrutura de (a) esteranos regulares e (b) esteranos rearranjados (diasteranos) ⁶	14
Figura 10: Configurações estereoquímicas 5 α (H),14 β (H),17 β (H), C-20 para os esteranos (modificado de Killops ⁶).....	15
Figura 11: Diagrama ternário da concentração relativa dos esteranos C ₂₇ , C ₂₈ e C ₂₉ para estimar o paleoambiente deposicional e tipos de organismos geradores do carvão ³⁴ (modificado de Sarmiento ³⁶).....	16
Figura 12: Naftaleno e identificação das posições α e β ⁴⁵	20
Figura 13: Estruturas do 2-metil-fenantreno (a), 3-metil-fenantreno (b), 1-metil-fenantreno (c) e 9-metil-fenantreno (d) ¹⁷	22
Figura 14: Localização da Jazida do Leão-Butiá (modificado de Kalkreuth ⁵²).....	23
Figura 15: Carta estratigráfica da Bacia do Paraná, com destaque a formação Rio Bonito (em amarelo), portadora das camadas de carvão (modificado de Milani ⁵⁵).....	24

Figura 16: Imagem de satélite da Mina São Vicente do Norte – Lat.: -30°8'10.42", Long.: -52°1'19.64" (modificado de Google Maps ⁵⁸).....	25
Figura 17: Perfil Típico da Mina São Vicente Norte, mostrando a Formação Palermo e Rio Bonito, com a identificação das camadas em estudo ⁵	26
Figura 18: Fluxo do processo analítico	29
Figura 19: Sistema de extração Soxtec TM 2050 FOSS (manual do fabricante).....	30
Figura 20: Coluna de cobre para remoção de enxofre (o escurecimento decorre da reação do enxofre presente com o cobre metálico)	31
Figura 21: Coluna de cromatografia líquida, camadas (de baixo para cima): SiO ₂ (incolor), Al ₂ O ₃ (branca) e Na ₂ SO ₄ (branca). Camada marrom corresponde a amostra recém depositada (ainda não iniciado o processo de separação)	32
Figura 22: Cromatograma típico da fração F1, no caso da amostra CI, apresentando UCM (mistura complexa não resolvida, do inglês <i>Unresolved Complex Mixture</i>).....	35
Figura 23: Fragmentograma (m/z=57) da fração F1 da amostra CI sinal (abundância relativa) X tempo (min) submetidos às condições cromatográficas conforme item 3.4.	36
Figura 24: Distribuição das camadas da Mina São Vicente do Norte das relações calculadas: Índice Preferencial de Carbonos (IPC), Razão entre o material Terrígeno e Aquático (RTA), Razão Pristano/Fitano (Pr/Fi), Razão Fitano/ <i>n</i> -C ₁₈ (Fi/C ₁₈), Razão Pristano/ <i>n</i> -C ₁₇ (Pr/C ₁₇)...	37
Figura 25: Relação Pr/C ₁₇ x Fi/C ₁₈ com indicação de condição oxidante, matéria orgânica terrestre	38
Figura 26: Fragmentograma íon m/z=191 da fração F1 da amostra CI.....	39
Figura 27: Razões 22S/(22S + 22R) para o 17 α (H),21 β (H)-homohopano (C ₃₁) e para o 17 α (H),21 β (H)-bishomohopano (C ₃₂).....	41
Figura 28: Fragmentograma do íon de razão m/z 217 da amostra CI com os principais compostos identificados.	42
Figura 29: Diagrama ternário relacionando os constituintes 27S $\beta\alpha$ 13 β (H),17 α (H)-diacolestano (20S), 28S $\alpha\beta$ 13 β (H),17 α (H)-24-metil diacolestano (20S) e 29S $\beta\alpha$ 13 β (H),17 α (H)-24-etil diacolestano (20S)	44

Figura 30: Razão ($C_{29} S/(S+R)$) para $17\alpha(H)$ -24-etil-colestano e razão $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ para o C_{29} etil colestano (20R).....	45
Figura 31: Cromatograma dos metil-naftalenos (mN) identificados através do fragmento íon com razão $m/z=142$ relativos à amostra I2-3.....	46
Figura 32: Cromatograma dos dimetil-naftalenos (dmN) identificados através do fragmento íon com razão $m/z=156$ para amostra S1-B	47
Figura 33: Cromatograma dos trimetil-naftalenos (tmN) identificados através do fragmento íon com razão $m/z=170$ para amostra I3-A.....	47
Figura 34: Razões dos alquil-naftalenos referente às camadas da Mina São Vicente do Norte.....	48
Figura 35: Fragmentograma dos metil-fenantrenos (mF) com íon de razão $m/z=192$ para amostra S2/S3.	49
Figura 36: Razões $RmF = 2mF/1mF$, $ImF(1) = (1,5 \times (2mF + 3mF))/(F + 1mF + 9mF)$ e $ImF(2) = (3 \times (2mF))/(F + 1mF + 9mF)$ das frações F2.....	49
Figura 37: Reteno e prováveis intermediários da diagênese (modificado de Killops ⁶).....	50
Figura 38: Parte do fragmentograma da fração F2 da amostra I3-B, onde foram extraídos os íons com relação carga/massa (m/z) 219 e 234. O pico do componente com íon de m/z 216 coeluiu com o analito de interesse, mas sua interferência pôde ser eliminada pela subtração de seu espectro.....	51
Figura 39: Cadaleno e o seu possível precursor diagenético (modificado de Killops ⁶).....	51
Figura 40: Parte do fragmentograma da fração F2 da amostra S1-A, onde foram extraídos os íons com relação carga/massa (m/z) 183 e 198. Também indicado o espectro de massas obtido pelo detector de massas, confirmando a identificação do cadaleno.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela I: <i>Rank</i> dos carvões, características físico-químicas e petrográficas do carvão segundo ASTM ⁶	6
Tabela II: Análises Imediata e Petrográfica e do Poder Calorífico das amostras da mina São Vicente do Norte ⁵	27
Tabela III -Identificação das camadas e subdivisões, número da amostra da camada adotado no laboratório (código Laboratório), profundidade do topo e da base, espessura e coordenadas UTM (Universal Transversa de Mercator).....	28
Tabela IV – Compostos hopanóides identificados nos fragmentogramas razão carga/massa (m/z) = 191	40
Tabela V – Esteranos identificados nos fragmentogramas de massa com a razão m/z=217.....	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C – Graus Celsius.

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

CI – Camada Inferior.

CRM – Companhia Riograndense de Mineração.

d.a.f. – *Dry Ash Free*, Seco e Livre de Cinzas.

dmN - dimetil-naftaleno.

Ø – diâmetro interno

F1 - fração de hidrocarbonetos alifáticos.

F2 - fração de hidrocarbonetos aromáticos.

F3 - fração de compostos polares.

Fi - fitano.

GC-MS - cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas.

HPA - Hidrocarbonetos Poliaromáticos.

I2-3, I2-2 e I2-1 – Camada inferior 2, com suas subdivisões (3, 2 e 1).

I3-A e I3-B – Camada inferior 3, com suas subdivisões (A e B).

ImF(1) - Índice de metil-fenantrenos 1.

ImF(2) - Índice de metil-fenantrenos 2.

IPC - Índice Preferencial de Carbono.

km – quilômetro.

mF – metil-fenantreno.

mg – miligrama.

µL - microlitro

mL– mililitro.

µm - micrometro

mN - metil-naftaleno.

NIST - *National Institute of Standards and Technology*

Ph – fitano (*phytane*)

Pr - pristano.

R₀(%) - refletância da vitrinita.

RdmN - Razão de dimetil-naftalenos.

RmF - Razão de metil-fenantrenos.

RmN - Razão de metil-naftalenos.

RTA - Razão entre o material de origem Terrígena e Aquática.

RtmN(1) - Razão de trimetil-naftalenos 1.

RtmN(2) - Razão de trimetil-naftalenos 2.

S1-A, S1-B e S1-C – Camada superior 1, com suas subdivisões (A, B e C).

S2/S3 – Camada superior 2 e 3.

Scan - modo de monitoramento total de íons.

SIM - *Selected Ion Monitoring*.

TEP - Toneladas Equivalentes de Petróleo.

Tm - 17α(H)-22,29,30-trisnorneohopano.

tmN - trimetil-naftalenos.

Ts - 18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano.

UCM - do inglês *Unresolved Complex Mixture* - mistura complexa não resolvida.

UTM –Universal Transversa de Mercator.

CCT - *Clean Coal Technologies* - Tecnologias limpas de carvão.

HELE - *High Efficiency, Low Emisison* - Alta eficiência, baixo nível de emissões.

IGCC - *Integrated coal Gasification Combined-Cycle* – Ciclo de Gaseificação Carvão Integrado e Combinado.

CCUS - *Carbon Capture, Usage and Storage* - captura, uso e armazenamento de carbono.

MPa – megapascal, medida de pressão 10^6 N/m²

ROM - *run-of-mine* - carvão bruto, obtido diretamente da mina.

RESUMO

Amostras de carvão de um perfil estratigráfico da Mina São Vicente Norte, jazida de Leão-Butiá, formação Rio Bonito, Bacia do Paraná, Rio Grande do Sul, foram submetidas a estudo geoquímico orgânico de biomarcadores com o intuito de identificar o grau de carbonificação, ambiente deposicional e origem de matéria orgânica constituinte do sedimento. Foram estudadas amostras de seis camadas de carvão e suas subdivisões: camada superior S1 (S1-A, S1-B e S1-C), camada superior S2/S3, camada inferior CI, camada I2 (I2-3, I2-2 e I2-1) e camada inferior I3 (I3-A e I3-B), as quais foram submetidas à extração com mistura azeotrópica de diclorometano/metanol em equipamento SoxtecTM. Os extratos livres de S elementar foram submetidos à cromatografia líquida preparativa, e as frações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, analisadas por cromatografia a gás com detector de massas (GC-MS). As análises mostraram baixo grau de carbonificação, devido à predominância dos *n*-alcanos ímpares sobre os pares e presença marcante dos hopanos $\beta\beta$ com predominância do epímero R sobre o S, somado às baixas razões dos índices de naftalenos e fenantrenos. Os valores superiores a um para a razão pristano/fitano, em todas as amostras, indicaram um ambiente deposicional sub-oxidante, e as correlação das razões $Pr/n-C_{17} \times Fi/n-C_{18}$ assinalam contribuição de matéria orgânica majoritariamente terrestre e classificação de querogênio predominantemente do tipo III. A contribuição majoritária da matéria orgânica terrestre para a formação do carvão também foi evidenciada pelo perfil de distribuição dos esteranos, com o predomínio dos esteranos C_{29} sobre os esteranos C_{27} e C_{28} , bem como a identificação dos compostos reteno e cadaleno, compostos típicos de vegetais superiores (coníferas), em concordância com os dados da análise petrográfica. Os dados observados para as amostras de carvão da Mina São Vicente Norte foram similares às amostras de outras jazidas da mesma formação (Rio Bonito) no Rio Grande do Sul, como por exemplo, da Jazida de Candiota.

ABSTRACT

Coal samples from a stratigraphic profile of São Vicente Norte Mine, Leão-Butiá Coal Field, Rio Bonito Formation, Paraná Basin, Rio Grande do Sul, were submitted to a biomarker geochemical study aiming to identify the degree of carbonification, the depositional environment and the origin of the organic matter of the sediment. Samples of six coal layers and their subdivisions have been studied: superior layer S1 (S1-A, S1-B and S1-C), superior layer S2/S3, inferior layer I1, inferior layer I2 (I2-3, I2-2 and I2-1) and inferior layer I3 (I3-A and I3-B), which were submitted to Soxhlet™ extraction with dichloromethane/methanol azeotropic mixture. The elemental sulphur free extracts were submitted to liquid preparative chromatography and the aliphatic and aromatic hydrocarbons were analyzed by gas chromatography with mass detector (GC-MS). The analyses showed low degree of carbonification due to the predominance of odd over even n-alkanes and the striking presence of $\beta\beta$ -hopanes with predominance of R over S epimers added to the low rates of naphthalene and phenanthrene indexes. The values higher than one for the rate pristane/phytane, in all of the samples, indicate a sub-oxidant depositional environment and the correlation of the rates $Pr/n-C_{17} \times Ph/n-C_{18}$ indicate organic matter contribution, mainly terrestrial, and predominance of type III kerogen. The predominant contribution of the terrestrial organic matter for the coal formation was also enhanced by the steranes distribution profile with the predominance of C_{29} steranes over C_{27} and C_{28} steranes, as well as the identification of the retene and cadalene, typical compounds of higher plants (conifers) according to the petrographic data. The data from the São Vicente Norte Mine samples were similar to that of other coal fields from the same formation (Rio Bonito) located in Rio Grande do Sul like, for instance, Candiota Coal Field.

1 INTRODUÇÃO

O consumo de energia pela humanidade tem se apresentado de forma crescente nos últimos anos, passando de cerca de oito bilhões de Toneladas Equivalentes de Petróleo (TEP) em 1990 para pouco mais de treze bilhões TEP em 2015, correspondendo a um crescimento médio de 200 milhões TEP/ano (ou seja, 2% ao ano)¹.

A matriz energética mundial está fortemente baseada em combustíveis fósseis, isto é: petróleo, gás natural e carvão mineral (86,0% base TEP, em 2015), dos quais o carvão representa 29,2%¹. No Brasil os combustíveis fósseis representam 65,4%, sendo que o carvão corresponde a somente a 5,9%². Das reservas brasileiras, o Rio Grande do Sul responde por 89,25%; Santa Catarina, 10,41%; Paraná, 0,32% e São Paulo, 0,02%².

Considerando que o petróleo é uma riqueza não renovável, com relação de produção versus consumo em nível mundial para mais 50,7 anos aproximadamente, mantidas as condições do final de 2015, (no final de 2014 a estimativa era de 52,5 anos) e que, além de seu uso para fins energéticos, ele também apresenta um uso mais nobre como fonte de matérias-primas, seria interessante priorizar esse uso mais nobre na indústria petroquímica¹.

Para o carvão, a expectativa é que as reservas mundiais comprovadas durem aproximadamente mais 114 anos, se não houver modificações significativas em relação ao comportamento observado no final de 2015¹.

No Brasil, as reservas são constituídas de carvão sub-betuminoso e lignita (não existem reservas de antracito e betuminoso) e têm uma expectativa de mais de 500 anos, considerando o mesmo critério (reservas comprovadas versus consumo)². O consumo por carvão mineral nacional se distribui em distintos setores, tais como: elétrico (81,1%), papel e celulose (4,9%), petroquímicos (3,3%), alimentos (2,9%), cerâmico (2,6%), metalurgia e cimento (1,3%) e outros (2,7%)³. Considerando essas informações, seria interessante considerar o incremento do uso do carvão na matriz energética brasileira, buscando preservar o petróleo para fins mais nobres e onde o carvão mineral não apresente condições técnicas de ser empregado.

O carvão se apresenta como uma das formas de produção de energia mais agressivas ao meio ambiente, da extração até a geração, provocando significativos impactos

socioambientais. A ocupação do solo exigida pela exploração das jazidas, por exemplo, interfere na vida da população, nos recursos hídricos, na flora e fauna local. O efeito mais severo é o volume de emissão de gases, onde estimativas apontam que o carvão é responsável por aproximadamente 30% a 35% do total de emissões de CO₂, principal agente do efeito estufa², bem como do SO₂, em função do alto teor de enxofre e, por fim, pela emissão de particulados e da grande geração de cinzas, decorrente do alto teor de inorgânicos presentes no carvão brasileiro.

O futuro da utilização do carvão está diretamente atrelado a investimentos em obras de mitigação e desenvolvimento de tecnologias limpas (*Clean Coal Technologies*, ou CCT). Para tanto, se torna necessário o estudo e a caracterização do carvão, buscando identificar a melhor forma de seu beneficiamento e os recursos técnicos que viabilizem seu uso de forma mais intensiva, empregando as CCT. Atualmente, segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), as rotas mais importantes de tecnologias limpas são a combustão pulverizada supercrítica, a combustão em leito fluidizado, a gaseificação e a combustão em ciclo combinado (*Integrated coal Gasification Combined-Cycle – IGCC*)².

Na combustão pulverizada supercrítica, o carvão é queimado como partículas pulverizadas, o que aumenta substancialmente a eficiência da combustão e conversão. O processo de combustão em leito fluidizado permite a redução de enxofre (até 90%) e de nitrogênio (70%-80%), pelo emprego de partículas calcárias e de temperaturas inferiores ao processo convencional de pulverização. Já a gaseificação integrada a ciclo combinado consiste na reação do carvão com vapor de alta temperatura e um oxidante (processo de gaseificação), o que dá origem a um gás combustível (gás de síntese) de médio poder calorífico. Esse gás pode ser queimado em turbinas a gás e recuperado por meio de uma turbina a vapor (ciclo combinado), o que possibilita a remoção de cerca de 95% do enxofre e a captura de 90% do nitrogênio².

Usinas energéticas de alta eficiência e baixa emissão (HELE em inglês) movidas a carvão constituem um primeiro passo fundamental de um longo caminho para emissões quase nulas de poluentes, com tecnologias de captura de carbono, uso e armazenamento (CCUS)⁴. As tecnologias HELE já estão comercialmente disponíveis, podendo reduzir em cerca de 20% as emissões de gases de efeito estufa, de todo o setor de energia. Aumentando-se a taxa de eficiência média global das usinas de energia movidas a carvão de 33% para 40%, poder-se-ia

reduzir em duas giga toneladas as emissões de CO₂. Além da redução de emissões de CO₂, estas plantas de alta eficiência podem reduzir significativamente as emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO₂) e particulados⁴.

A gaseificação também pode ser uma forma de produzir hidrogênio tanto para consumo automotivo como para células combustíveis de geração de energia. O hidrogênio e outros gases de carvão podem ser utilizados para alimentar turbinas de geração de energia⁴.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral é a caracterização geoquímica orgânica de um perfil estratigráfico de carvão da mina São Vicente do Norte, jazida Leão-Butiá (Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná)⁵, RS, através da identificação de biomarcadores geoquímicos⁶ (fósseis moleculares, que guardam semelhança com sua molécula precursora, sintetizada por organismos vivos) presentes no carvão.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

a) Correlacionar os dados geoquímicos obtidos relativos a grau de maturação, ambiente deposicional, fonte da matéria orgânica precursora do carvão com os dados de análises petrográficas;

b) Relacionar as informações desta jazida com de outras jazidas pertencentes a mesma formação Rio Bonito, já avaliadas em outros trabalhos, buscando evidenciar semelhanças e correlações.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARVÃO

O carvão é uma rocha sedimentar, formado a partir da deposição e compactação principalmente de detritos de vegetais superiores terrestres em bacias sedimentares, geralmente em áreas alagadas (pântanos)⁷. A maioria dos carvões são formados sob condições não marinhas^{8,9}. Com o passar do tempo ocorre a evolução através de transformações nesta matéria orgânica, tendo lugar o processo chamado de carbonificação, que é o enriquecimento do teor de carbono decorrente do soterramento da matéria orgânica, o qual proporciona o aumento da pressão e da temperatura na ausência de oxigênio⁷.

A carbonificação é uma transformação físico-química da matéria orgânica não sendo um processo isolado, mas sim um processo gradual, onde matéria orgânica acumulada e soterrada passa por transformações, inicialmente bioquímicas e posteriormente geoquímicas (Figura 1), onde os processos termodinâmicos associados, ou seja, o aumento da pressão e da temperatura, durante o tempo geológico, vão transformando a matéria orgânica original, passando pelos estágios de turfa, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso até antracito e grafite⁷.

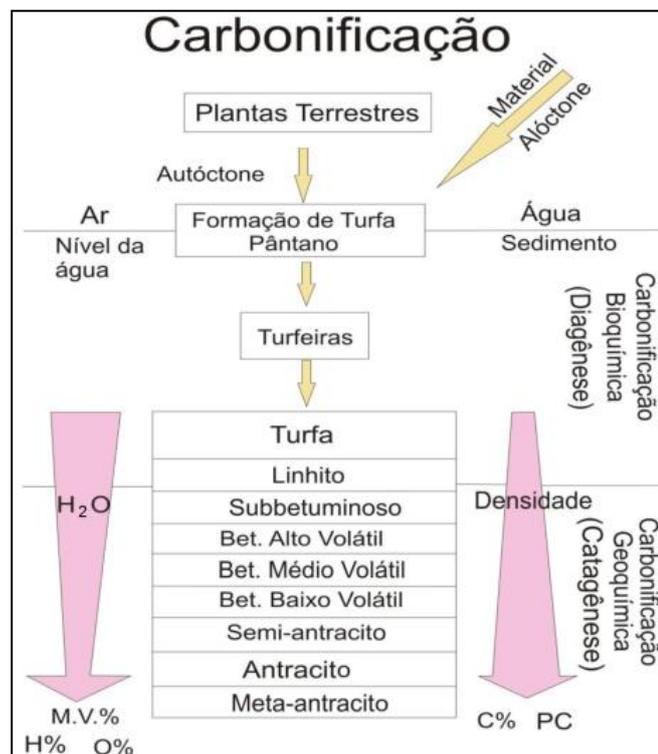


Figura 1: Processo de carbonificação da matéria orgânica¹⁰

A carbonificação ocorre em três estágios. O primeiro estágio, denominado de diagênese, decorre principalmente da ação de microrganismos. Consiste na decomposição microbiana da matéria orgânica ainda sob a coluna d'água e na interface sedimento-água, sob condições brandas de temperatura e pressão, ocorrendo a degradação de grande parte da matéria orgânica original em moléculas simples tal como CO_2 , N_2 e H_2O (condições aeróbias), depois amoníaco (NH_3), sulfeto de hidrogénio (H_2S) e metano (CH_4) (condições anaeróbias). Como consequência desta decomposição ocorre a formação de produtos desfuncionalizados que podem revelar informações sobre as condições químicas predominantes na sedimentação, como por exemplo, pH e condições oxidantes ou redutoras, entre outras. O conteúdo de água diminui com a profundidade, ocorrendo a compactação do sedimento, levando a uma policondensação e insolubilização. Os biopolímeros (lignina, carboidratos, proteínas e lipídios) são convertidos em geopolímeros, materiais macromoleculares chamados ácidos fúlvicos, ácidos húmicos ou humina dependendo de sua solubilidade em ácidos e bases⁹.

O segundo estágio, a catagênese, é a continuação do processo de carbonificação e segue à medida que o material soterrado sofre um aumento da pressão e temperatura. Conforme a temperatura sobe, a atividade biológica é decrescida e a energia térmica torna-se suficiente para quebrar ligações químicas, passando as alterações a ocorrer em função da pressão e energia térmica crescente, influenciadas pela ação catalítica da matriz inorgânica presente, ocorrendo a formação do querogênio, fração insolúvel da matéria orgânica presente nas rochas sedimentares. Além do querogênio, também há formação de uma fração dita solúvel, composta por hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos derivados de biopolímeros pouco alterados, e denominada de betume. Alteração térmica da matéria orgânica ainda ocorre sob condições brandas, com temperaturas da ordem de 50 a 150°C⁶.

O estágio final da carbonificação, a metagênese, acontece quando ocorrem mudanças mais profundas em virtude das condições envolvidas, ou seja, aumento da pressão em função do contínuo soterramento da matéria orgânica sedimentar (incrementos da ordem de 10 MPa/km) e do aumento da temperatura, com gradientes da ordem de 30°C/km, atingindo valores entre 150 e 200°C, podendo em alguns casos atingir valores próximos a 300°C⁶. Nesta etapa ocorre um rearranjo residual do querogênio onde os componentes orgânicos irão transformar-se em metano, dióxido de carbono e a matéria orgânica pode evoluir até grafite¹¹.

O grau de carbonificação do carvão, também chamado de *rank*, é determinado pelas propriedades físico-químicas do mesmo e determina quais as condições para a sua mineração, conseqüentemente o seu uso. A Tabela I apresenta a classificação dos carvões segundo a American Society for Testing and Materials (ASTM)⁶.

Tabela I: *Rank* dos carvões, características físico-químicas e petrográficas do carvão segundo ASTM⁶

<i>rank</i> do carvão (ASTM)	Voláteis (% base seca)	C fixo (% base seca)	Refletância da vitrinita (R ₀ (%))	Umidade (%)	Poder calorífico (kcal/kg)
Turfa	~63	~37	~0,25	~75	3500
lignito	~53	~47	~0,4	~30	4600
carvão sub-betuminoso	42–47	53–58	0,5–0,65	~10	6500
carvão betuminoso de alta volatilidade	31	69	1,1		8600
carvão betuminoso de média volatilidade	22	78	1,5		
carvão betuminoso de baixa volatilidade	14	86	1,9		
semi-antracito	8	92	2,5		
antracito	2	98			
meta-antracito					

Além da sistemática de classificação definida pela ASTM, foi desenvolvida outra metodologia pela Comissão Econômica para a Europa das Nações Unidas (CEE-NU)¹² para a classificação, contribuindo para a caracterização de depósitos de carvão, tendo como base o uso simultâneo das três principais características dos carvões:

- *rank* (grau de carbonificação) – leva em consideração o teor de umidade, o teor de hidrogênio e o poder refletor aleatório da vitrinita (R₀%),
- composição petrográfica – análises do grupo maceral (teores de vitrinita, liptinita e inertinita), suplementadas, se possível, pelo litotipo.
- *grade* (teor de impurezas) – corresponde ao teor de cinzas

Para os carvões brasileiros, conhecidamente caracterizados por seus elevados conteúdos de minerais (cinzas), a consideração do *grade* (impurezas) fornece maiores informações para a aplicação dos mesmos.

2.2 GEOQUÍMICA ORGÂNICA

A Geoquímica Orgânica é o estudo da matéria orgânica de sedimentos, com o intuito de decifrar a química dos compostos de carbono na geosfera, buscando identificar a origem da matéria orgânica, sua migração, acumulação, estabilidade e mecanismos de transformação envolvidos no ambiente deposicional¹³, procurando estabelecer uma relação com os componentes dos seres vivos originais^{7,14,15,16}.

Visando a esse objetivo, são utilizados os "biomarcadores" ou "marcadores biológicos": moléculas complexas contendo carbono, hidrogênio e outros elementos originados de organismos vivos. Os biomarcadores são encontrados em sedimentos, rochas e óleos, apresentando pouca ou nenhuma alteração em sua estrutura quando comparado com as moléculas de origem presentes nos organismos vivos. Eles podem ocorrer livres no betume ou quimicamente ligados ao querogênio. Sua complexidade pode revelar importantes informações a respeito de sua origem (Freitas¹⁷ apud Peters & Moldowan).

A maturação (carbonificação) é um parâmetro importante para compreender a evolução da matéria orgânica na bacia sedimentar. Consiste no avanço das transformações sofridas pelo querogênio sob condições crescentes de soterramento e temperatura, resultando na formação de hidrocarbonetos mais leves. A maturação pode ser monitorada por indicadores geoquímicos, conhecidos como parâmetros de maturação térmica⁹.

Os parâmetros de maturação térmica são fornecidos pela análise de vários biomarcadores, tais como os hidrocarbonetos *n*-alcanos, isoprenóides, terpanos tri, tetra e pentacíclicos, esteranos e hidrocarbonetos aromáticos.

2.2.1 *n*-Alcanos

Os *n*-alcanos, são os marcadores biológicos mais comuns devido a sua baixa sensibilidade relativa a mudanças estruturais durante os processos geológicos⁶. Apresentam a série homóloga com fórmula geral C_nH_{2n+2} . Podem ser empregados para investigar aspectos referentes à matéria orgânica, como origem e o grau de evolução térmica.

Os *n*-alcanos são os compostos mais abundantes entre os hidrocarbonetos biogênicos. Sua síntese, seja como componentes essenciais ou subprodutos decorrentes de biossíntese, ocorre em um número limitado de compostos, dentro de uma estreita faixa de pontos de

ebulição, com predominância de cadeias com números ímpares de carbono, característica da biossíntese de ácidos graxos⁶.

O grau de carbonificação pode ser estimado pelo Índice Preferencial de Carbono (IPC), que é uma medida do somatório de hidrocarbonetos *n*-alcanos com número ímpar de átomos de carbono em relação aos de número par (Equação 1), na faixa de C₂₄ até C₃₄ (derivados das ceras vegetais de plantas superiores e oriundos de material orgânico terrestre). Este índice fornece o grau de transformação da matéria orgânica e pode ser utilizado como indicativo do grau de maturação, pois a matéria orgânica nos estágios iniciais de maturação apresenta altas concentrações de *n*-alcanos com número ímpar de átomos de carbono (logo IPC>1). À medida que o processo de maturação evolui, ocorrem processos reversíveis de interconversão, reduzindo o teor de *n*-alcanos com número ímpar de carbonos, fazendo o IPC tender a unidade com o aumento grau de maturação^{19,6}.

$$\text{Equação 1 – Índice Preferencial de Carbono}^6 \quad IPC = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=12}^{16} \frac{C_{2i+1}}{C_{2i}} + \sum_{i=12}^{16} \frac{C_{2i+1}}{C_{2i+2}} \right]$$

Os *n*-alcanos podem ainda contribuir na pesquisa da origem da matéria orgânica. Estudos²⁰ indicam que as cadeias carbônicas oriundas de fitoplâncton apresentam cadeias predominantemente entre *n*-C₁₅ a *n*-C₂₁. Já os *n*-alcanos associados ao metabolismo de plantas superiores terrestres apresentam uma primazia de compostos com alta massa molecular, com cadeias que vão de *n*-C₂₃ a *n*-C₃₃, referentes às ceras cuticulares do tecido de revestimento²¹. Assim a Razão entre o material Terrígeno e Aquático (RTA)²², Equação 2, pode ser um indicativo da origem da matéria orgânica sedimentar.

Equação 2 - Razão entre o material de origem Terrígena e Aquática (RTA)²²

$$RTA = \frac{C_{27}+C_{29}+C_{31}}{C_{15}+C_{17}+C_{19}}$$

Desta forma, se as fontes aquáticas são dominantes a razão terrestre/aquático (RTA) calculada é menor que um.

2.2.2 Isoprenóides

Os isoprenóides são moléculas formadas pela união de unidades isopreno C₅ (com um grupo metil ligado a cada quatro átomos de carbono da cadeia principal). Dentre os biomarcadores isoprenóides, o Pristano (C₁₉) e o Fitano (C₂₀) são os mais comumente estudados⁶. A diagênese de diversos organismos autotróficos que contenham fitol em sua

composição como o fitoplâncton, o zooplâncton e as bactérias, podem gerar estes isoprenóides²³. O fitol (Figura 2), oriundo da cadeia lateral da clorofila, pode passar por reações de oxidação e descarboxilação gerando o pristano (C_{19} - 2,6,10,14-tetrametil-pentadecano), enquanto que, se passar por reações de hidrogenação e desidratação, originará o fitano (C_{20} - 2,6,10,14-tetrametilhexadecano)^{24,25,26}.

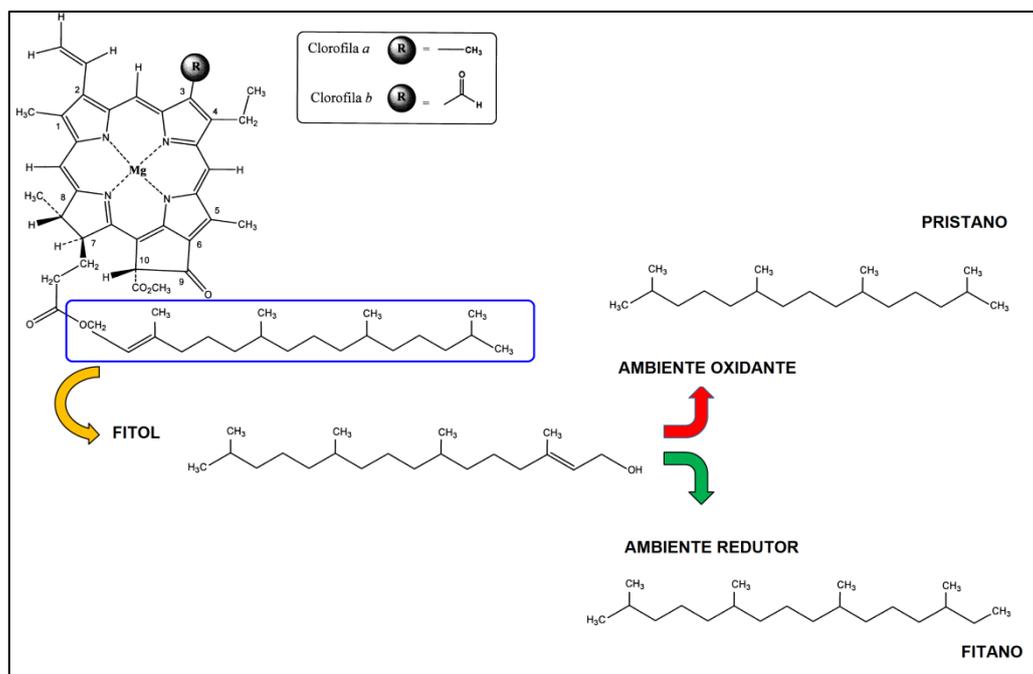


Figura 2: Estruturas da Clorofila, Fitol, Pristano e Fitano – modificado de da Costa¹⁹ e Streit²⁷

Dessa forma, a condição redutora/oxidante do ambiente deposicional pode ser inferida através da razão pristano/fitano. Essa razão é considerada como sendo o melhor indicador do tipo de paleoambiente deposicional, uma vez que variações na concentração destes isoprenóides poderiam indicar flutuações do potencial redox dos ambientes, durante os estágios iniciais de decomposição da clorofila, sendo utilizada para diferenciar ambientes sub-óxidos de anóxicos (redutores). As altas razões pristano/fitano indicariam um ambiente sub-oxidante, derivado de matéria orgânica de fontes terrestre, e as baixas, um ambiente mais redutor com matéria orgânica derivada predominantemente de fontes marinhas^{6,28}. Assim uma razão $Pr/Fi < 1$ indicaria condição anóxica.

Outra informação que os isoprenóides podem proporcionar está relacionada ao grau de maturação da matéria orgânica, através da relação destes com determinados n -alcanos. Altas razões pristano/ n - C_{17} e fitano/ n - C_{18} podem indicar matéria orgânica em um estágio imaturo,

considerando que os processos geoquímicos sobre a matéria orgânica proporcionariam um aumento na abundância dos *n*-alcanos com a carbonificação da matéria orgânica²⁹.

2.2.3 Hidrocarbonetos Policíclicos

2.2.3.1 Terpanos Tricíclicos

A origem dos terpanos tricíclicos de cadeias curtas (C₁₉ a C₃₀) está associada a reações anaeróbias de algas e bactérias aquáticas, considerados importantes constituintes da membrana de células de organismos procariontes, evidenciados em rochas sedimentares marinhas e lacustres, Coimbra²⁵ apud Aquino Neto, 1983.

Os terpanos tricíclicos são hidrocarbonetos saturados, que exibem três anéis e uma cadeia lateral isoprenóide na posição C-14. Apresentam dois centros quirais no terceiro anel, nas posições C-13 e C-14, e vários na cadeia lateral isoprenóide, como nas posições C-17 e C-27 (Figura 3), da Costa¹⁹ apud Heissler et al.. Possuem séries homólogas que podem variar entre C₁₉ até C₄₅ e desempenham um importante papel nos estudos geoquímicos de petróleo²⁴. Estes compostos têm como característica gerar como fragmento principal o íon m/z 191 no espectro de massas, referente à abertura do terceiro anel, nas ligações C9-C11 e C8-C14²⁴.

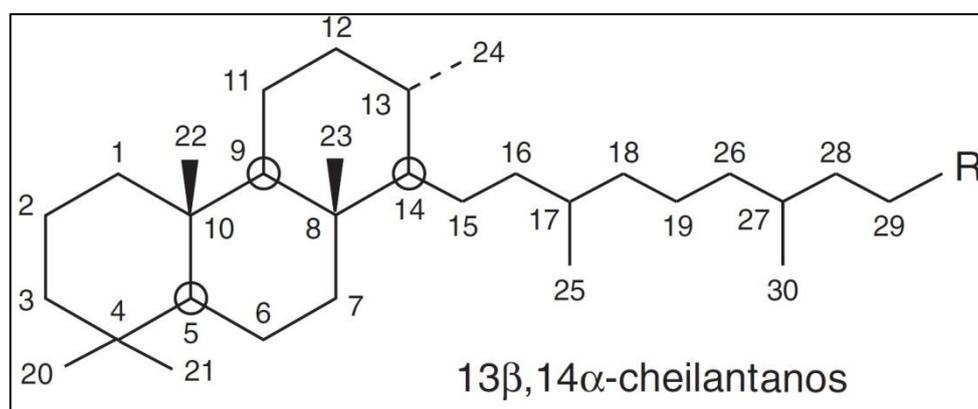


Figura 3: Estrutura do terpanos tricíclicos⁶

A razão dos terpanos tricíclicos/pentacíclicos foi proposta como um parâmetro de correlação, a qual apresenta valores crescentes em função do aumento da maturação térmica, Coimbra²⁵ apud Aquino Neto, 1983.

2.2.3.2. Terpanos Tetracíclicos

Os terpanos tetracíclicos (Figura 4) tem sua origem associada à degradação dos terpanos pentacíclicos. Apresentam séries homólogas menores que as dos tricíclicos, sendo

observadas somente variações entre C_{24} - C_{27} . Também podem gerar como fragmento principal o íon m/z 191 na espectrometria de massas. Podem ser empregados como indicadores da origem da matéria orgânica sedimentar²⁴, sendo associados à matéria orgânica de origem terrestre.

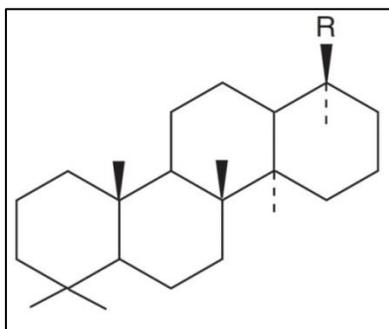


Figura 4: Estrutura do terpano tetracíclico⁶

2.2.3.3. Terpanos Pentacíclicos (hopanos)

Os terpanos pentacíclicos, também conhecidos como hopanos, podem ser derivados de análogos oxigenados como o C_{35} - bacteriohopanotetrol (Figura 5), precursor encontrado em diversos microrganismos como bactérias e cianobactérias²³.

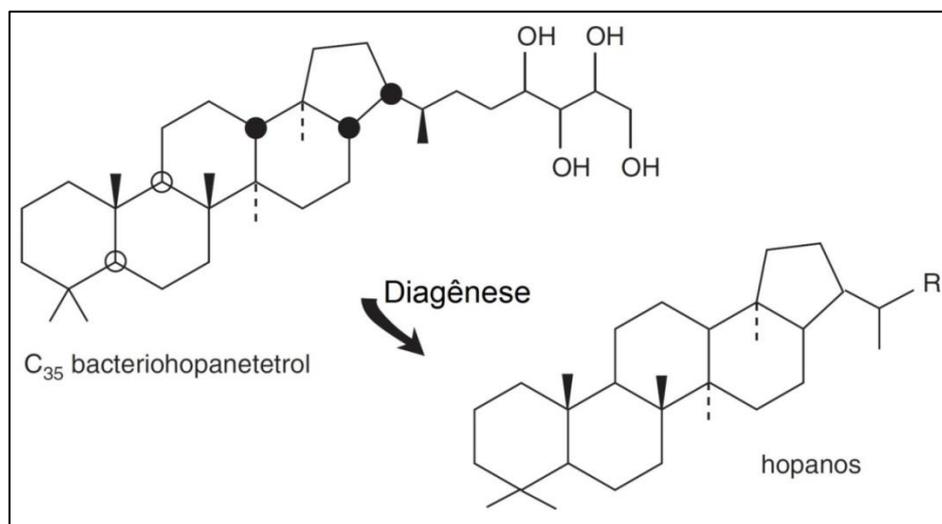


Figura 5: Provável origem dos terpanos pentacíclicos hopanóides (modificado de Killips⁶).

Uma série de homólogos de hopanos de C_{31} a C_{35} , os homohopanos (hopanos com mais de 30 átomos de carbono são chamados de homohopanos, o prefixo homo se refere à adição de grupos CH_2 à cadeia lateral ligada ao C-21 da molécula do hopano). Os homohopanos são encontrados em amostras naturais, sintetizados por organismos vivos, e também em amostras de sedimento recentes (Figura 6). A partir de análises das estruturas

tridimensionais da série de homohopanos podem ser obtidas informações sobre a origem específica e também do grau de maturação da matéria orgânica presente no sedimento^{31,24,23}.

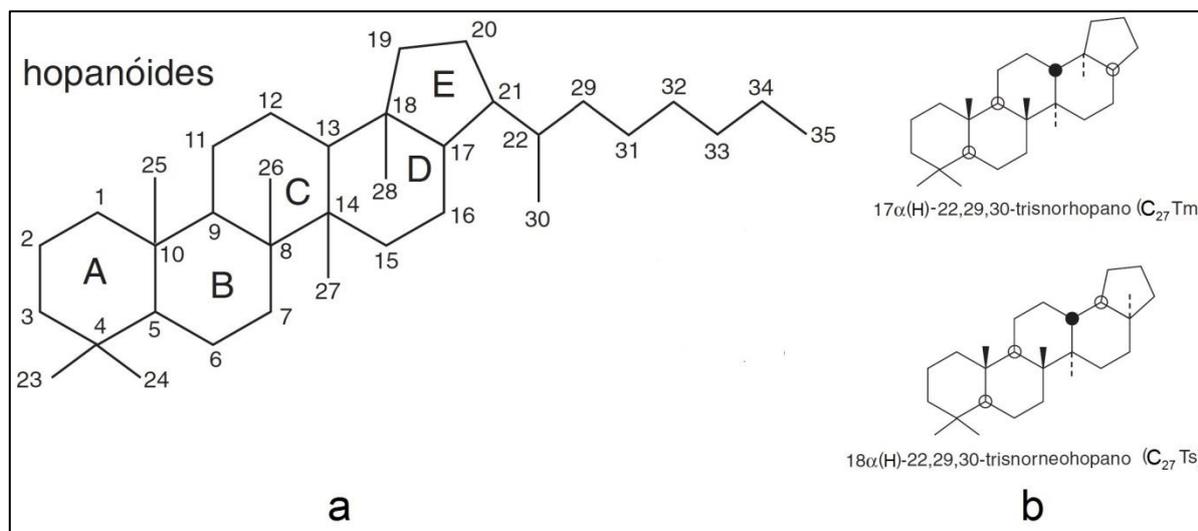


Figura 6: Estrutura dos hopanos com (a) identificação dos anéis e carbonos e (b) dois exemplos de compostos (Killops⁶ modificado)

Os homohopanos sintetizados por organismos vivos geralmente são estereoisômeros do tipo 17 β (H),21 β (H) e com configuração R no C-22 (configuração 22R). Naturalmente ocorrem, ao longo do tempo, conversões buscando gerar estruturas termodinamicamente mais estáveis, com configuração 17 α (H), 21 β (H) e epímeros 22R e 22S proporcionais, sendo observados em amostras de sedimentos antigos³². A Figura 7 ilustra as configurações dos hopanos^{6,24}.

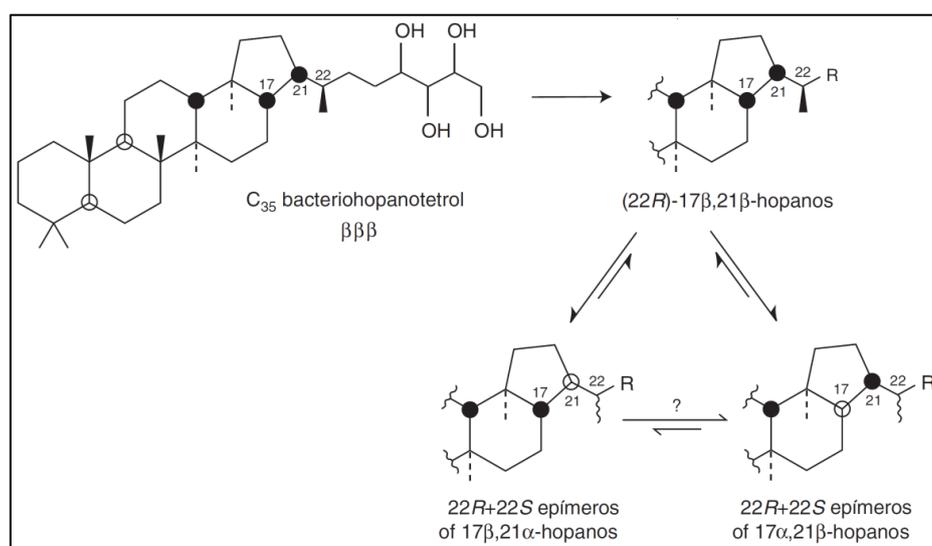


Figura 7: Exemplos das estruturas tridimensionais com configurações estereoquímicas 17(H), 21(H) dos hopanos (Killops⁶ modificado)

Desta forma, a partir da proporção entre os epímeros 22R e 22S da série dos hopanos é possível estimar a transformação da matéria orgânica. Em sedimentos maduros o índice hopano, $\alpha\beta S/(S+R)$, encontrar-se próximo a 0,50, devido a proporcionalidade gerada entre estes epímeros $17\alpha(H),\beta(H)$ 22S e 22R^{32,33,34}, em função do aumento na concentração da configuração α,β com a maturação do sedimento.

A configuração $17\beta(H),21\alpha(H)$ também é chamada de moretano.

Configurações $17\alpha(H),21\beta(H)$ e $17\beta(H),21\alpha(H)$ de norhopano C_{29} e hopano C_{30} geralmente são dominantes em amostras contendo matéria orgânica terrestre, em relação aos C_{28} e C_{29} , respectivamente³².

A razão Terpanos Tricíclicos/ $17\alpha(H)$ -hopanos aumenta com o aumento da maturação térmica. Isto ocorre porque mais tricíclicos são liberados do querogênio em altos níveis de maturação. A origem dos terpanos tricíclicos pode ser o resultado da diagênese de vários precursores biológicos; logo esta razão pode variar consideravelmente entre óleos de diferentes rochas geradoras ou diferentes fácies orgânicas da mesma rocha geradora²⁹.

A identificação dos hopanos e moretanos ocorre via espectrometria de massas, através do íon com a relação carga/massa (m/z) 191, referente a ruptura do anel A e B (ligações entre os carbonos 9 e 11 e entre os carbonos 8 e 14, no anel C) e do íon com a relação carga/massa (m/z) $148+R$, relativo aos anéis D e E acrescidos da cadeia lateral (R)²⁴ (Figura 6).

Desta forma hopanos com conformação $17\alpha(H),21\beta(H)$ apresentam abundância do m/z 191 maior que a abundância do m/z $148+R$. Já a conformação $17\beta(H),21\beta(H)$ exibe abundância do m/z 191 menor que a abundância do m/z $148+R$. Por fim os $17\beta(H),21\alpha(H)$ moretanos mostram abundâncias equivalentes para os íons de m/z 191 e m/z $148+R$ ²⁴.

2.2.3.4. Esteranos

Os esteranos são provenientes da conversão de esterenos, derivados diageneticamente⁶ da redução de esteróis de organismos eucariontes, principalmente plâncton e vegetais superiores (Figura 8). Os esteranos de C_{27} a C_{29} são os biomarcadores de matéria orgânica sedimentar com maior complexidade estereoquímica, possuindo assim grande utilidade para a geoquímica²⁴. Durante a diagênese e maturação, os esteranos são convertidos a estruturas com

configurações mais estáveis. As variações de configurações mais significativas ocorrem junto aos carbonos C-5, C-14, C-17 e C-20.

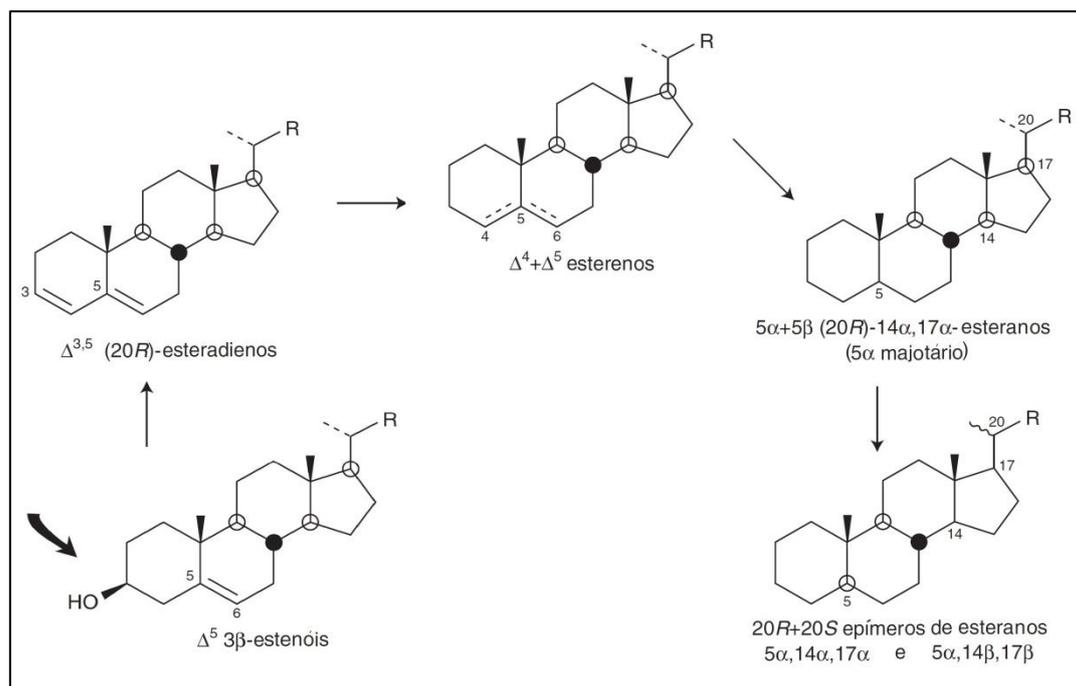


Figura 8: Origem de esteranos a partir da redução de esteróis⁶

A família dos esteranos rearranjados, ou diasteranos, também é comumente encontrada e é aceita a transformação de esteranos regulares para diasteranos, por isomerização ou rearranjo catalítico. A transformação ocorre com a migração das metilas dos carbonos das posições C-10 e C-13 para as posições C-5 e C-14 (da Costa¹⁹ apud Waples & Machihara, 1991). Os esteranos estão presentes em menores concentrações que os terpanos²⁴ (Figura 9).

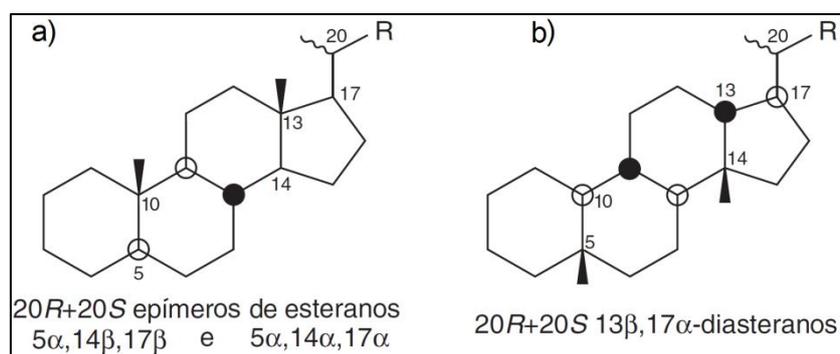


Figura 9: Exemplo de estrutura de (a) esteranos regulares e (b) esteranos rearranjados (diasteranos)⁶

Os diasteranos possuem menos variações estruturais que os esteranos, tendo como principais isômeros os compostos 13β(H),17α(H) e menores quantidades de 13α(H),17β(H), ambos com quantidades proporcionais de 20R e 20S. A presença de diasteranos é característica

de amostras de matéria orgânica maturada, devido a maior estabilidade destes esteranos rearranjados²⁴.

Os esteranos (Figura 10) inicialmente apresentam misturas de isômeros $5\alpha(H)$ (predominante)⁶ e $5\beta(H)$. O aumento da concentração relativa do isômero $5\alpha(H)$ e a diminuição do $5\beta(H)$ indica maior maturação. Com o aumento da maturidade, ocorrem interconversões estereoquímicas entre os esteranos, como de $20R$ para $20S$ e de $14\alpha(H),17\alpha(H)$ para $14\beta(H),17\beta(H)$ até que um equilíbrio entre as abundâncias destes estereoisômeros seja estabelecido³².

Os esteranos geram como fragmento principal o íon m/z 217, referente ao fragmento contendo os anéis A, B e C, decorrente da ruptura do anel D na ligação entre os carbonos 13 e 17 e na ligação entre os carbonos 14 e 15 (Figura 10)²⁹. Já para a conformação $14\beta(H)$ o fragmento principal o íon m/z 218.

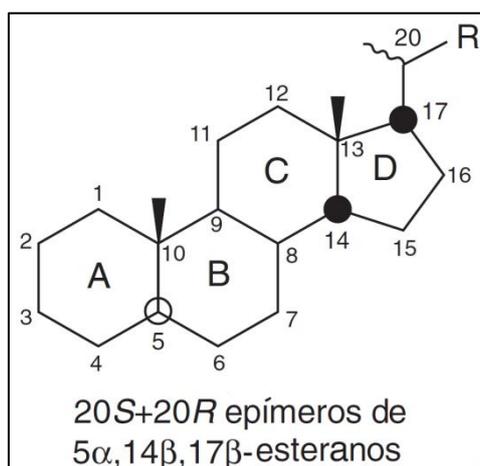


Figura 10: Configurações estereoquímicas $5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H)$, C-20 para os esteranos (modificado de Killips⁶)

2.2.3.4.1 Correlação entre os esteranos regulares C_{27} - C_{28} - C_{29}

A identificação da origem da matéria orgânica pode ser feita com a quantificação relativa dos homólogos esteranos mais comuns em rochas e óleos, os esteranos regulares C_{27} , C_{28} e C_{29} e a comparação das distribuições destes esteranos. Apesar da grande combinação de isômeros teoricamente possíveis, menos de dez estruturas de esteróis de C_{27} a C_{29} correspondem a mais de 90% em massa dos esteróis encontrados na natureza³⁴. A predominância de esteranos C_{27} caracteriza matéria orgânica de origem principalmente marinha e esteranos C_{29} é característica de contribuição predominantemente de vegetais

superiores. Os esteranos C_{28} indicam uma contribuição de algas lacustres. A representação das concentrações relativas dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} em um diagrama ternário pode indicar a origem da matéria orgânica sedimentar (Figura 11)^{34,35}.

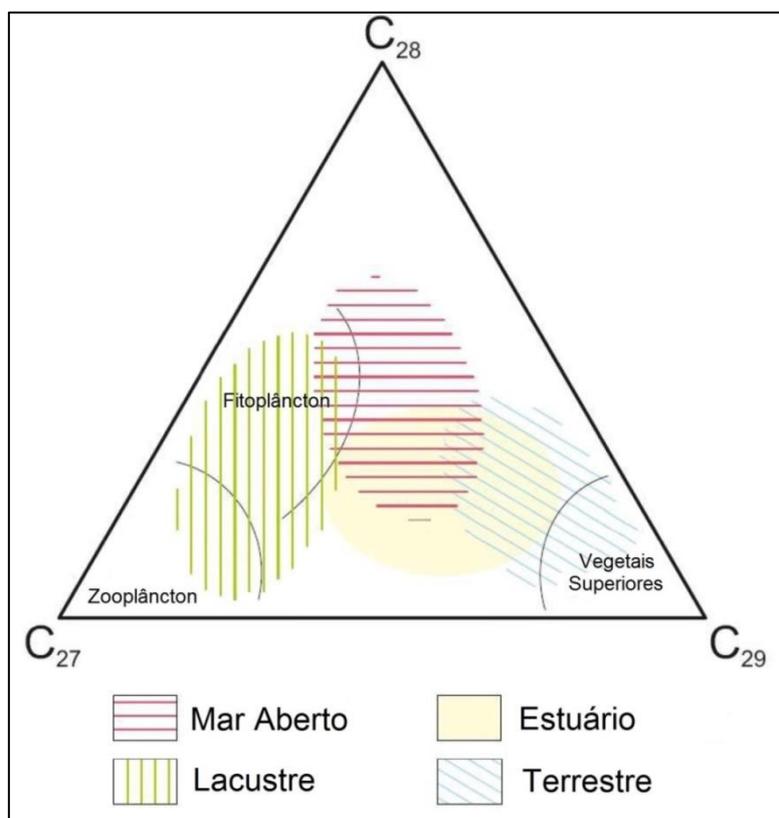


Figura 11: Diagrama ternário da concentração relativa dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} para estimar o paleoambiente deposicional e tipos de organismos geradores do carvão³⁴ (modificado de Sarmiento³⁶).

2.2.3.4.2 Razão Hopanos/Esteranos

A razão Hopanos/Esteranos pode indicar a contribuição predominante de organismos procarióticos (bactérias) ou organismos eucarióticos (algas e plantas superiores), da Costa¹⁹ apud Peters et al., 1993. Nessa razão, os esteranos regulares compreendem os compostos C_{27} $5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$ -colestano ($20S+20R$) e o hopano C_{30} $17\alpha,21\beta(H)$. Porém essa razão deve ser utilizada com cautela, pois pode ser afetada pela maturação térmica, da Costa¹⁹ apud Peters & Moldowan, 1993. Em geral, valores baixos (menores ou iguais a quatro) podem significar deposição de matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas, enquanto altos valores da razão (maior que 7) sugerem deposição de matéria orgânica terrestre³⁷.

2.2.3.4.3 Razão de isomerização dos homohopanos 22S/(22S+22R);

Isomerização no C-22 dos 17 α (H)-hopanos C₃₁ a C₃₅ pode ser útil para estimar a maturação térmica de sedimentos. O precursor biológico possui a configuração 22R que é gradualmente convertida em uma mistura de diastereoisômeros 22R e 22S. As proporções de 22R e 22S podem ser calculadas para todos ou apenas um homohopano. Porém, os homólogos C₃₃, C₃₄ e C₃₅ podem apresentar problemas de coeluição³⁹, de modo que os mais utilizados para calcular essa razão são os homólogos C₃₁ e C₃₂.

A razão 22S/(22S+22R) varia de 0 a 0,6 (valor de equilíbrio 0,57 a 0,62) durante o processo de maturação térmica³².

Alguns estudos mostram que essa razão pode sofrer interferência de alguns fatores, como por exemplo, a constituição da bacia sedimentar. Portanto, essa razão deve ser utilizada com cautela³⁹.

2.2.3.4.4 Razão de isomerização dos esteranos 20S/(20S+20R)

Nos organismos vivos, os precursores esteroidais apresentam somente a configuração R no C-20. À medida que aumenta a maturação térmica, ocorre a conversão para uma mistura de configurações R e S. A isomerização no C-20 do C₂₉ 5 α (H),14 α (H),17 α (H) aumenta a razão de zero para aproximadamente 0,5 no equilíbrio³².

Devido à facilidade na análise usando os cromatogramas de massa do íon m/z 217, as razões de isomerização dos esteranos são calculadas nos compostos C₂₉ (24-etilcolestanos), visto que os compostos C₂₇ e C₂₈ frequentemente apresentam interferência de coeluição de picos³⁹.

2.2.3.4.5 Relação C₂₉ esteranos $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$

A isomerização nos C-14 e C-17 nos C₂₉ esteranos regulares 20S e 20R gera um aumento na razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, que varia de valores próximos de zero até 0,7 no equilíbrio, uma vez que biologicamente é sintetizado somente a forma $\alpha\alpha$ ³².

Os gráficos $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ versus 20S/(20S+20R) para os esteranos C₂₉ são eficazes na caracterização da maturação térmica das rochas geradoras e óleos, sendo muito utilizado no estudo de sistemas petrolíferos (da Costa¹⁹ apud Waples & Machihara, 1991).

2.2.3.4.6 Razão $\beta\alpha$ -Moretanos/ $\alpha\beta$ -Hopanos e $\beta\beta$ -Hopanos

A configuração biológica $17\beta(H),21\beta(H)$ ($\beta\beta$) dos hopanóides em organismos é muito instável e não é encontrada em carvões, a menos que esteja contaminada por matéria orgânica imatura⁴⁰.

A razão entre $17\beta(H),21\alpha(H)$ -moretanos e seus correspondentes $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopanos decresce com o aumento da maturação de aproximadamente 0,8 em betumes imaturos a valores da ordem de 0,05 em sedimentos maduros³².

Para esta razão, os compostos C_{30} são mais utilizados, apesar de essa razão poder ser calculada utilizando os compostos de C_{29} .

Considerando que a matéria orgânica e o meio deposicional contribuem para este fenômeno, esta relação deve ser utilizada com cautela, a fim de evitar interpretações equivocadas⁴⁰.

2.2.3.4.7 Relações C_{27} Ts/Tm

Essa razão é muito suscetível à maturidade e à origem, podendo ser um bom indicador de maturação quando utilizada para avaliar matérias orgânicas de mesma origem³⁹, pois durante a catagênese, C_{27} (Tm ou $17\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorhopano) apresenta menor estabilidade do que o C_{27} (Ts ou $18\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorneohopano)⁶, Figura 6. Porém essa razão pode ser alterada em função do ambiente deposicional.

Há pesquisas que sugerem que valores da razão Ts/Tm são menores em ambientes hipersalinos e maiores em carbonáticos⁴¹, bem como existem evidências de que em matérias orgânicas de origem terrestre os valores de Tm são maiores e nos óleos de origem lacustre são baixos. Tais observações vêm se opor a afirmativa de outros autores (da Costa¹⁹ apud Seifert & Moldowan, 1980), que dizem que esta razão só era afetada pela maturação térmica.

2.2.4 Hidrocarbonetos Aromáticos

Os compostos aromáticos são o benzeno e os compostos que se assemelham ao benzeno em comportamento químico, apresentando nuvens cíclicas de elétrons π deslocalizados, acima e abaixo do plano da molécula, atendendo a regra de Hückel. Essa configuração desenvolve um fenômeno chamado de ressonância, proporcionando um aumento da estabilidade dessas moléculas⁴².

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos mono, di e tri-metilados apresentam importância expressiva na geoquímica orgânica, principalmente na avaliação de sedimentos de avançada maturação térmica⁴³.

A origem dos hidrocarbonetos aromáticos está associada à transformação, chamada de aromatização, de diversos hidrocarbonetos policíclicos presentes na matéria orgânica sedimentar que se inicia na diagênese⁶. Com o aumento da temperatura e pressão devido ao soterramento contínuo, a aromatização prossegue pelos anéis presentes na molécula, convertendo inicialmente um anel e se estendendo aos demais durante a catagênese, de forma que a aromatização dos cicloalcanos é praticamente completa nos carvões húmicos⁶. Os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), apresentam mais de um anel aromático em sua molécula, podem ser derivados dos esteróis, resultando em esteranos substituídos, e os alquilnaftalenos⁴⁴ podendo ser derivados dos terpenóis.

A distribuição de hidrocarbonetos aromáticos em extratos orgânicos é geralmente dominada por algumas famílias de hidrocarbonetos, tais como as séries de mono e dimetil-naftalenos e de mono e dimetil-fenantrenos. As informações que podem ser obtidas a partir do estudo dos compostos aromáticos apresenta o grande diferencial de poderem ser utilizadas para matérias orgânicas em estágios avançados de maturação, como o final da catagênese e início da metagênese, quando outros parâmetros de maturação baseados nos terpanos e esteranos podem ter suas interpretações comprometidas⁴³.

2.2.4.1 Relações dos Metil-Naftalenos

A distribuição relativa dos derivados do naftaleno, mono, di e trimetilnaftalenos pode ser utilizada para análise da maturidade de rochas, carvões e petróleo. Há indícios que eles tenham sido parcialmente derivados de precursores naturais não aromáticos como os sesqui e triterpenóides⁴⁵.

A evolução térmica dos metil-naftalenos (mN), dimetil-naftalenos (dmN) e trimetil-naftalenos (tmN)⁴⁶ pode ser relacionada às reações de transferência dos grupos metila a posições termodinamicamente mais estáveis^{47,48}. A identificação destes compostos é feita por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS) através da análise dos fragmentogramas m/z 142 (mN), 156 (dmN) e 170 (tmN). A abundância relativa do naftaleno e seus alquil-naftalenos variam com o ambiente deposicional⁴⁵. À medida que ocorre a evolução

térmica, acontece o enriquecimento no isômero termodinamicamente mais estável que corresponde à posição β (Figura 12).

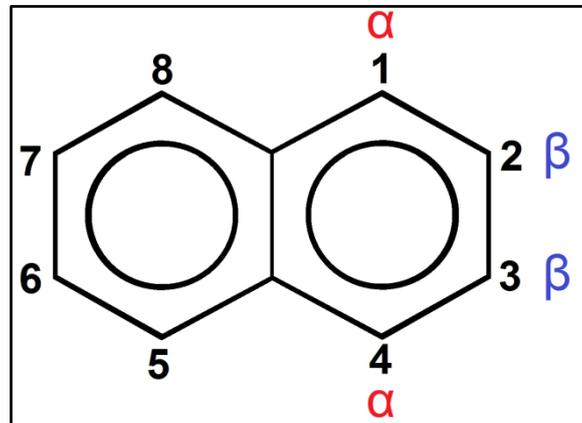


Figura 12: Naftaleno e identificação das posições α e β ⁴⁵

Tem sido desenvolvida uma série de razões que envolvem compostos isômeros de naftalenos (os mais estáveis no numerador e os menos estáveis no denominador), apresentadas abaixo.

Equação 3 - Razão de metil-naftalenos^{49,50} $\frac{\beta}{\alpha}$:

$$RmN = \frac{2mN}{1mN}$$

Equação 4 - Razão de dimetil-naftalenos^{49,50} $\frac{\beta\beta+\beta\beta}{\alpha\alpha}$:

$$RdmN = \frac{2,6dmN + 2,7dmN}{1,5dmN}$$

Equação 5 - Razão de trimetil-naftalenos 1, onde os naftalenos com metilas nas posições α estão presentes nas matérias orgânicas sedimentares menos maduras^{45, 46,48}. Assim se avalia a

relação $\frac{\beta\beta\beta}{\alpha\beta\alpha+\alpha\alpha\beta}$:

$$RtmN(1) = \frac{2,3,6tmN}{1,3,5tmN + 1,4,6tmN}$$

Equação 6 - Razão de trimetil-aftalenos 2⁴⁵. Aqui a relação é entre padrões $\frac{\beta\beta\beta+\alpha\beta\beta}{\alpha\beta\alpha+\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\beta}$, onde o isômero 1,2,5 está na matéria orgânica que sofreu menos estresse térmico^{48,50}.

$$RtmN(2) = \frac{2,3,6tmN + 1,3,7tmN}{1,3,5tmN + 1,3,6tmN + 1,4,6tmN}$$

2.2.4.2 Relações dos Metil-Fenantrenos

O fenantreno (F), detectado a partir do fragmento m/z 178, e seus quatro derivados mono-alquilados mF: 3-metil, 2-metil, 9-metil e 1-metil, (m/z = 192), podem ser encontrados em carvões e óleos, originados principalmente a partir de esteroides e terpenóides⁴³.

As abundâncias relativas do fenantreno e seus isômeros mono-metilados permitem calcular algumas razões/índices, que podem ser úteis na avaliação do nível de carbonificação da matéria orgânica sedimentar.

As equações 7, 8 e 9, são índices de razões entre metil-fenantrenos (RmF) e metil-fenantrenos e fenantreno (ImF(1) e ImF(2)), que auxiliam na determinação do grau de maturação da matéria orgânica, bem como fornecem informações da origem da mesma.

Esses índices, são influenciados pela origem da matéria orgânica, marinha, lacustre ou terrestre, visto que a distribuição dos metil-fenantrenos (mF) é dependente da matéria orgânica de origem. As matérias orgânicas de origem terrestre exibem abundância destacada de 1-mF (isômero α) e 2-mF (isômero β), ao passo que as de origem marinha apresentam maior abundância do 9-mF (isômero α) e baixa concentração de 3- e 2-mF (isômero β)^{43,51}.

$$\text{Equação 7} \quad RmF = \frac{2mF}{1mF}$$

$$\text{Equação 8} \quad ImF(1) = \frac{1,5 \times (2mF + 3mF)}{(F + 1mF + 9mF)}$$

$$\text{Equação 9} \quad ImF(2) = \frac{3 \times 2mF}{(F + 1mF + 9mF)}$$

Índice de metil-fenantrenos – ImF(1) também pode auxiliar na avaliação do estágio de carbonificação do sedimento. Foi verificado que ocorre um aumento na quantidade relativa de 2- e 3-metil-fenantrenos, em relação aos metil-fenantrenos 1- e 9-, com o aumento da profundidade e da temperatura, implicando em aumento da maturação. Tal comportamento

pode ser devido a maior estabilidade termodinâmica dos 2- e 3-metil-fenantrenos em altas temperaturas e pelas reações de metilação sofridas pelo fenantreno de predomínio na posição 2, isto é formação do 2-mF. Dessa forma, em amostras termicamente imaturas os isômeros 1-mF e 9-mF são os mais abundantes^{43,47}. Os compostos substituídos nas posições 2 e 3 são mais estáveis em função dos ângulos de 60° formados entre suas metilas substituintes e os hidrogênios vizinhos, que minimizam as repulsões estéricas que instabilizam estruturas moleculares (Figura 13)⁶.

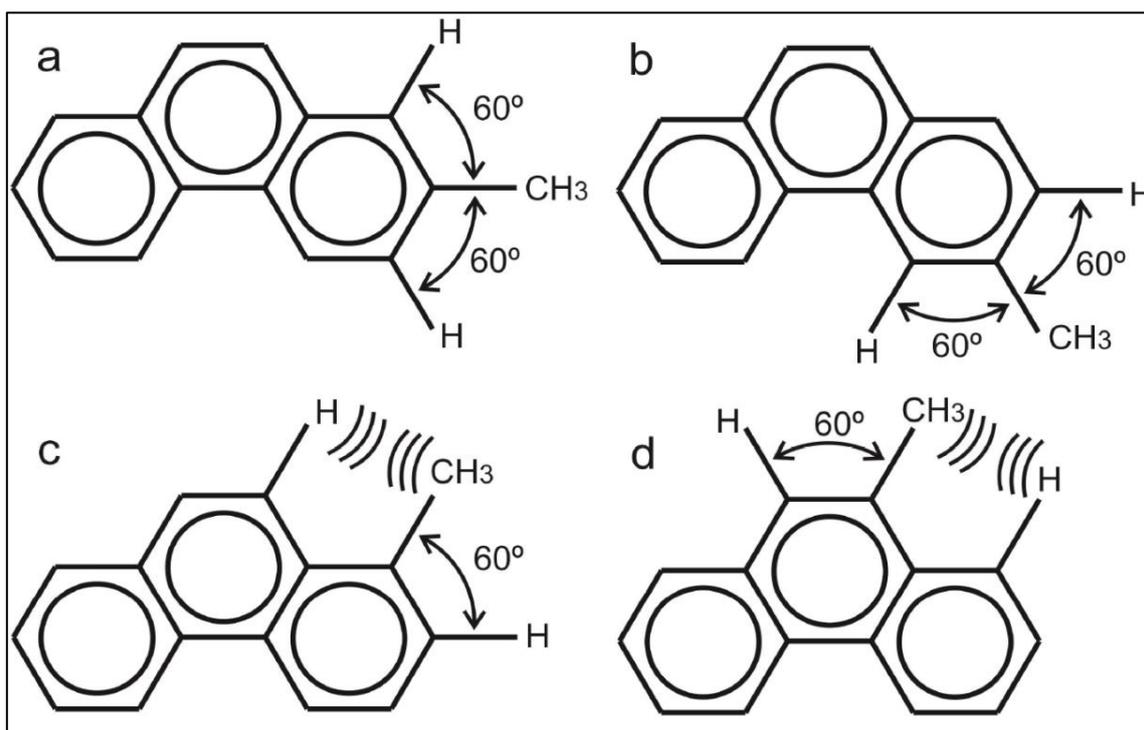


Figura 13: Estruturas do 2-metil-fenantreno (a), 3-metil-fenantreno (b), 1-metil-fenantreno (c) e 9-metil-fenantreno (d)¹⁷.

2.3 MINA SÃO VICENTE NORTE, JAZIDA LEÃO-BUTIÁ

A Figura 14 mostra a distribuição das jazidas de carvão no Rio Grande do Sul e Santa Catarina⁵², localizadas na borda sudeste da Bacia do Paraná, com destaque para a área de estudo, jazida Leão-Butiá.

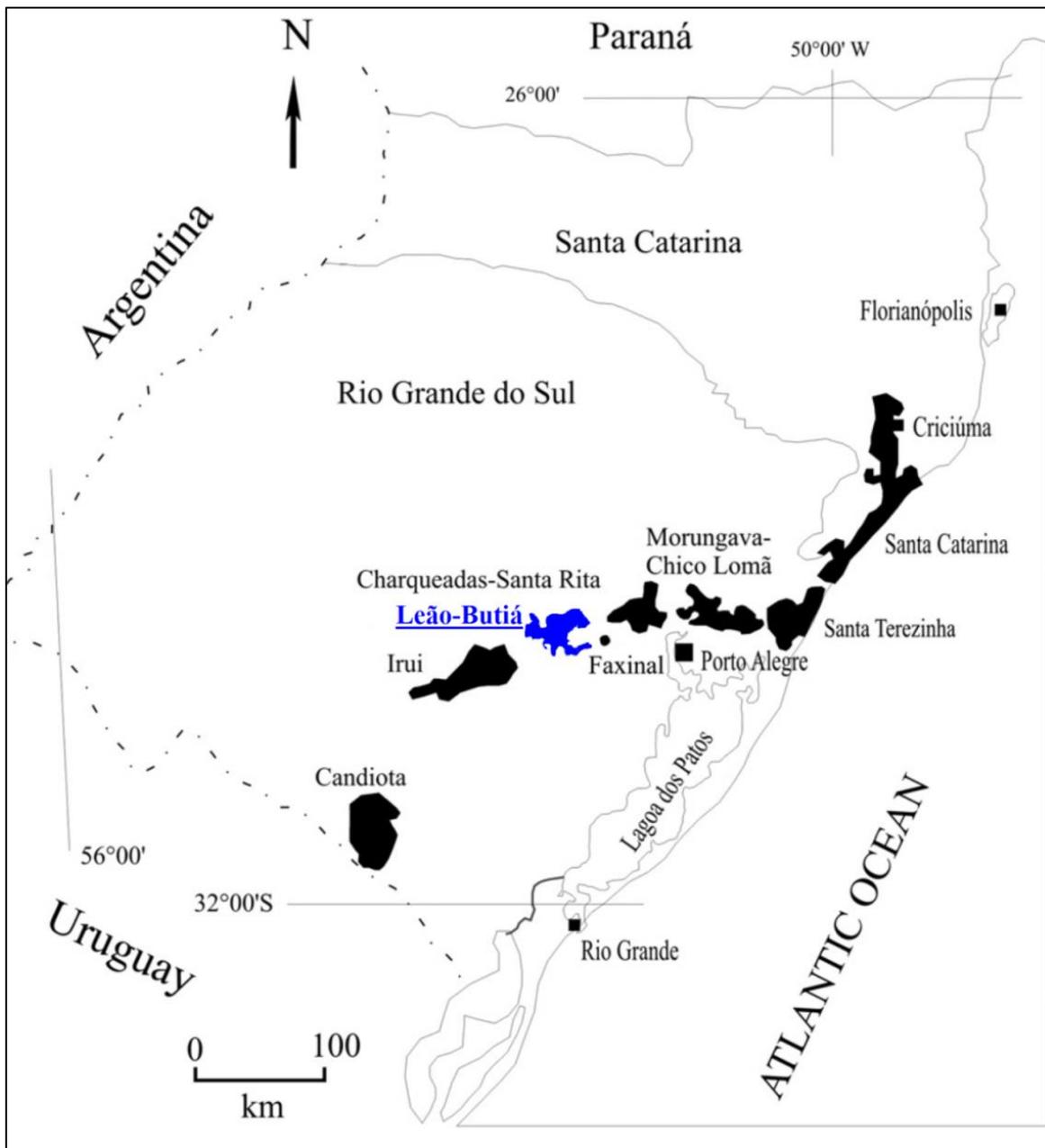


Figura 14: Localização da Jazida do Leão-Butiá (modificado de Kalkreuth⁵²).

As jazidas do Rio Grande do Sul pertencem à Formação Rio Bonito (Figura 15), que teve sua gênese durante o Permiano na Bacia do Paraná. Essas jazidas de carvões apresentam *rank* variando desde sub-betuminoso (Candiota), até betuminoso alto volátil A e antracito (Santa Terezinha)^{53,54}.

Carta Estratigráfica - BACIA DO PARANÁ																	
Ma	GEOCRONOLOGIA			NATUREZA DA SEDIMENTAÇÃO	AMBIENTE DEPOSICIONAL	LITOESTRATIGRAFIA			ESPESSURA MÁXIMA (m)	SEQÜÊNCIAS							
	ERA PERÍODO	ÉPOCA	IDADE			GRUPO	FORMAÇÃO	MEMBRO									
150	MESOZOICO	JURÁSSICO	NEO	TITHONIANO	CONT.	FLÚVIO-LACUSTRE	PASSA DOIS	SANTA MARIA	300	GONDWANA II							
			MESO	KIMMERIDGIANO OXFORDIANO													
			EO	CALOVIANO BATHONIANO BAJOCIANO ALENIANO TOARCIANO													
200		TRIÁSSICO	NEO	PLIENSCHACHIANO SINEMURIANO HETTANGIANO RHAETIANO													
			MESO	NORIANO CARNIANO													
			EO	LADINIANO ANISIANO OLENEKIANO TITULIANO													
250		PERMIANO	GUADALUPIANO	LOPINGIANO							CHANGSINGIANO WUCHIAPINGIANO	CONTINENT.	EÓLICO FLUVIAL LAGOS RASOS	PASSA DOIS	RIO DO RASTO TERESINA SERRA ALTA IPATHI	650 850 100	GONDWANA I
				ARTINSKIANO							SAKMARIANO						
			CISURALIANO	PERI-GLACIAL							PERI-GLACIAL						
				PERI-GLACIAL							PERI-GLACIAL						
	PERI-GLACIAL			PERI-GLACIAL													
300	IFERO	PENNSYLVANIANO	ASSELARIANO GZHELIANO KASIMOVIANO BASHKIRIANO SERPUKHOVIANO	MARINHA	PERI-GLACIAL	IIARARE	CAMPO MOURAO L. AZUL AQUIDAUANA	1500									

Figura 15: Carta estratigráfica da Bacia do Paraná, com destaque a formação Rio Bonito (em amarelo), portadora das camadas de carvão (modificado de Milani⁵⁵).

O presente estudo foi realizado na Mina São Vicente Norte (Jazida Leão-Butiá, também chamada de Mina do Leão I,) localizada no Km 18 da BR-290 (Figura 16) no município de Minas do Leão, RS, a 90 quilômetros de Porto Alegre. Teve sua operação iniciada em 1963, através do poço P1, com 125 metros de profundidade. A área possui reservas estimadas em seis milhões de toneladas, passíveis de mineração a céu aberto, conforme a Companhia Riograndense de Mineração (CRM), que atua desde 2008 no local. Calcula-se uma capacidade de produção mensal de 30 a 40 mil toneladas de carvão beneficiado, atendendo os mercados no Rio Grande do Sul, como a Termelétrica São Jerônimo, e Santa Catarina, a Usina Termelétrica Lacerda. A CRM produz mensalmente cerca de 15 mil toneladas de carvão bruto, obtido diretamente da mina (ROM), empregando equipamentos tradicionais de terraplanagem em seus trabalhos. O carvão extraído é transportado até o lavador Eng. Eurico Rômulo Machado, onde sofre um processo de beneficiamento. Esta planta tem capacidade de beneficiar até 120 t/h de carvão bruto^{5,56,57}.



Figura 16: Imagem de satélite da Mina São Vicente do Norte – Lat.: -30°8'10.42", Long.: -52°1'19.64" (modificado de Google Maps⁵⁸)

A bacia carbonífera Leão-Butiá, apresenta uma área de 1070 km², com forma alongada segundo a direção SW-NE. O perfil típico da coluna estratigráfica da Mina São Vicente Norte está representado na Figura 17.

O carvão da Mina São Vicente do Norte é do tipo betuminoso alto volátil C (Putti⁵ apud Muller et al., 1987), com teores de enxofre entre 1 e 5% e de cinzas 56 % em massa, com alguns setores da jazida apresentando propriedades coqueificantes. A sequência sedimentar que engloba as camadas de carvão é composta, na base por arenito predominante grosseiro originado em ambiente meandrante. Em direção ao topo intercalam-se um espesso pacote pelítico (lacustre), contendo as camadas de carvão de origem palustre. No final do ciclo, passou a dominar a transgressão marinha (Formação Palermo), que está evidenciada pelo pacote arenoso sobreposto a toda a sequência (Putti⁵ apud Piccoli et al., 1986).

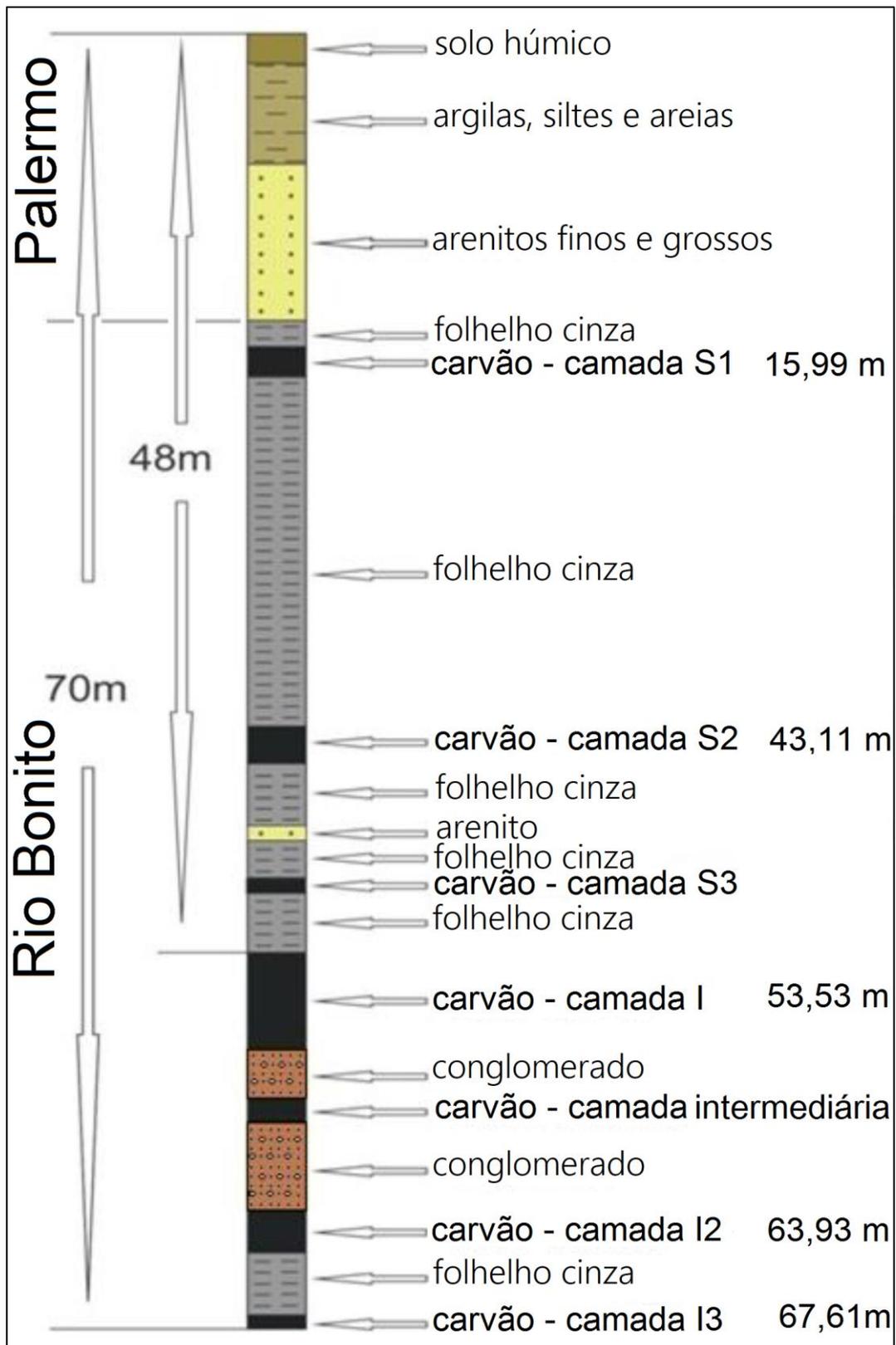


Figura 17: Perfil Típico da Mina São Vicente Norte, mostrando a Formação Palermo e Rio Bonito, com a identificação das camadas em estudo⁵.

Tabela II - Análises Imediata e Petrográfica e do Poder Calorífico das amostras da mina São Vicente do Norte⁵.

Camada	Umidade (%massa)	Cinza (%massa)	Matéria Volátil (%massa)	Carbono Fixo (%massa)	R ₀ (%)	Poder Calorífico (cal/g)
S1-A	10	43,2	21,2	25,6	0,44	3231
S1-B	9,6	50,4	17,7	22,3	0,4	2664
S1-C	8	52,9	18,3	20,8	0,34	2537
S2/S3	10,7	38,7	20,7	29,9	0,45	3515
CI	8,4	45,3	20,7	25,6	0,45	3182
I2-3	7	45,7	19,7	27,6	0,51	3186
I2-2	6,2	58,6	16,8	18,4	0,49	2201
I2-1	9,7	54,2	18,5	17,6	0,44	2448
I3-A	5,7	56,7	18,8	18,8	0,47	2556
I3-B	7,6	45,3	19,7	27,4	0,47	3345

Tabela II apresenta os dados referentes à Análise Imediata (teor de umidade, teor de cinzas, teor de matéria volátil e teor de carbono fixo), à análise Petrográfica (Refletância da Vitrinita – R₀(%)) e do Poder Calorífico.

O poder calorífico e a Refletância da Vitrinita podem ser empregados para a estimativa do *rank* do carvão⁵.

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 AMOSTRAS ESTUDADAS

As amostras foram coletadas conforme o método de amostragem de canal, da base para o topo, objetivando uma melhor representatividade das camadas, em uma área próximo à frente de lavra para evitar um carvão muito oxidado⁵. A Tabela III apresenta as amostras em estudo (S1-A, S1-B, S1-C, S2/S3, CI, I2-3, I2-2, I2-1, I3-A e I3-B), com as devidas informações em relação às suas coordenadas, profundidades e espessuras.

Tabela III: Identificação das camadas e subdivisões, número da amostra da camada adotado no laboratório (código Laboratório), profundidade do topo e da base, espessura e coordenadas UTM (Universal Transversa de Mercator)⁵.

Camada		código Laboratório	Topo (m)	Base (m)	Espessura (m)	Coordenadas UTM
Superior 1 (S1)	S1-A	12-064	15,99	16,49	0,50	401943 m E 6666263 m N
	S1-B	12-065	16,69	17,07	0,38	
	S1-C	12-066	17,87	18,44	0,57	
Superior 2 (S2)	S2/S3	12-056	43,11	46,44	3,33	401279 m E 6665295 m N
Inferior (I)	CI	12-052	53,53	54,97	1,44	401872 m E 6666175 m N
Inferior 2 (I2)	I2-3	12-063	63,93	64,03	0,10	401791 m E 6666136 m N
	I2-2	12-062	64,23	64,42	0,19	
	I2-1	12-061	65,44	65,9	0,46	
Inferior 3 (I3)	I3-A	12-184	67,61	68,56	0,95	401771 mE 6666049 m N
	I3-B	12-182	68,66	70,00	1,34	

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras uma vez recebidas no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, do Instituto de Geociências da UFRGS foram britadas, quarteadas, reduzidas em moinho a uma granulometria inferior a 0,25 mm e armazenadas em potes plásticos para evitar oxidação.

A sequência analítica está indicada na Figura 18.

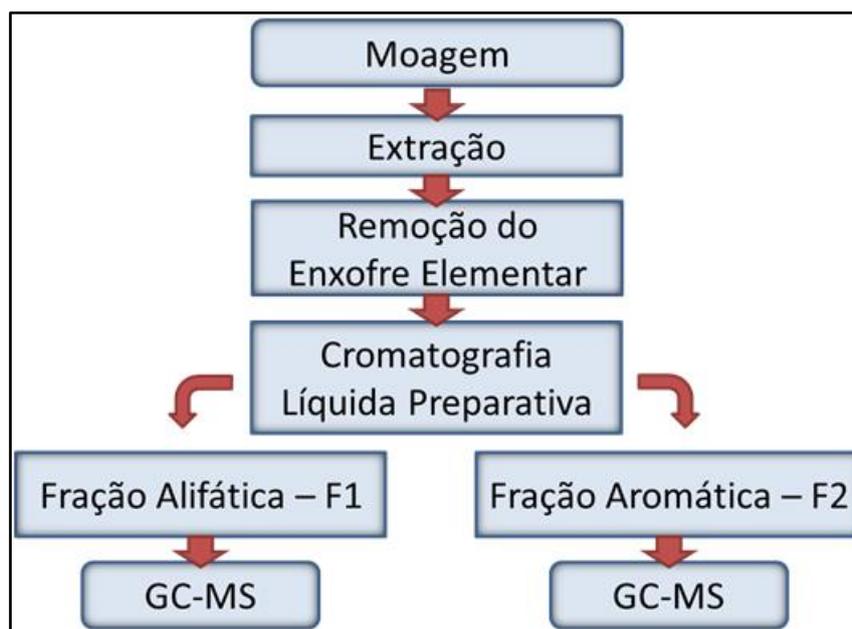


Figura 18: Fluxo do processo analítico

3.2.1 Extração em Soxtec™ e fracionamento das amostras

As amostras foram secas em estufa a 50°C por cerca de 12h (*overnight*). Após foram tomados aproximadamente 25g (balança analítica Shimadzu AUY220) de cada amostra de carvão e acondicionados em cartuchos (previamente limpos com uma pré-extração com diclorometano) e colocados no sistema automático de extração Soxtec™ 2050 FOSS (Figura 19), no qual foi empregada uma mistura azeotrópica de 92 mL de diclorometano (DCM - CH₂Cl₂ – Vetec 99,9% - para análise de resíduo de pesticida) e 8 mL de metanol (MeOH – CH₃OH – PA Vetec 99,9%). A programação para extração consistiu em um aquecimento inicial de 60 minutos com o cartucho imerso no solvente a 125°C, seguido de aquecimento em refluxo por 5 h, concluindo com 3 minutos para escoamento do solvente do cartucho. Vários artigos recentes em diversos países têm empregado esta mesma proporção de solventes, alguns empregando extração via Soxhlet tradicional^{59,60}, outros empregando equipamento para acelerar o processo de extração^{61,62}, para a separação do betume da rocha original ou residual no estudo de rochas

potencialmente geradoras. O extrato (betume) de cada amostra foi transferido para um frasco âmbar, deixando evaporar o solvente em capela.



Figura 19: Sistema automático de extração Soxtec™ 2050 FOSS (manual do fabricante)

3.2.2 Remoção do enxofre elementar

Primeiramente, realizou-se a remoção de possíveis traços de enxofre elementar presentes no extrato. Os extratos foram submetidos à cromatografia em coluna, utilizando-se cobre metálico granulado previamente ativado.

O processo de ativação do cobre consiste em submeter aproximadamente 15 g de cobre metálico granulado (marca Leco) a ácido clorídrico concentrado (suficiente para cobrir o metal) sob agitação por 3 minutos em ultrassom. Após descarta-se o ácido e repete-se o procedimento por mais duas vezes. A seguir, o metal é lavado, sequencialmente, com duas porções de metanol, duas porções de acetona e diclorometano (DCM), em quantidade suficiente para cobrir todo o cobre, sempre sob agitação de 3 min em ultrassom. O cobre devidamente ativado, é adicionado a uma coluna de vidro (1 cm X 20 cm) (Figura 20) e lavado com 10 mL de DCM. Após, a amostra é dissolvida em diclorometano, é cuidadosamente adicionada no topo da coluna, com a torneira fechada. Em seguida a amostra é eluída através da coluna com aproximadamente 20 mL de DCM, o qual é recolhido em um balão. O extrato livre de enxofre elementar, é então concentrado em rota evaporador e posteriormente transferido para um *vial* e seco sob leve fluxo de N₂.

Todas as amostras apresentaram enxofre elementar, evidenciado pelo escurecimento do metal, sendo que para algumas amostras foi necessário repetir o processo de remoção do enxofre para garantir a condição adequada.



Figura 20: Coluna de cobre para remoção de enxofre (o escurecimento decorre da reação do enxofre presente com o cobre metálico)

3.2.3 Cromatografia Líquida Preparativa à pressão atmosférica



Figura 21: Coluna de cromatografia líquida, camadas (de baixo para cima): SiO_2 (incolor), Al_2O_3 (branca) e Na_2SO_4 (branca). Camada marrom corresponde a amostra recém depositada (ainda não iniciado o processo de separação)

Aproximadamente 100 mg do extrato livre de enxofre elementar foram agregados com cerca de 1 mL de DCM e 1 g de sílica gel (SiO_2) em um béquer, misturados até que todo o extrato fosse adsorvido pela sílica e todo o solvente evaporado, formando uma mistura seca homogênea de coloração castanha escura e totalmente livre do solvente. Observação: não podem ficar resquícios do solvente DCM na amostra, uma vez que esse interferirá na separação da amostra na cromatografia líquida preparativa.

A confecção da coluna de cromatografia líquida preparativa (Figura 21) empregada para separar as frações de hidrocarbonetos alifáticos (F1), hidrocarbonetos aromáticos (F2) e compostos polares (F3) foi realizado de acordo com o método empregado no Laboratório de Química Analítica e Ambiental do Instituto de Química, (baseado em método desenvolvido pelo Centro de Excelência em Geoquímica - CEGEQ - da PETROBRAS⁷) descrito na sequência:

A fase estacionária da coluna é preparada como segue:

1 - Introdução de *n*-hexano até aproximadamente 75% da altura da coluna de vidro (30 cm, $\varnothing = 1,0$ cm), com pequena porção de lã de vidro na base da coluna e com a torneira fechada;

2 - Adição cuidadosa de $\approx 1,5$ g de sílica gel (SiO_2 – 60/200mesh, previamente ativada por 3 horas a 200°C), para formação da suspensão solvente e sílica, sobre lã de vidro. Para melhor empacotamento da sílica na coluna, golpear levemente a parede da coluna, com batedor (cilindro de papelão);

3 - Incorporação lenta de $\approx 3,0$ g de alumina (Al_2O_3 - 70/230 mesh, previamente ativada por 3 horas a 400°C). Empacotar de maneira análoga à adição da sílica;

4 - Adição de $\approx 0,5$ g de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 previamente seco por 12 horas a 400°C) na coluna (para remoção de qualquer umidade presente na amostra), também empacotando a coluna.

Obs.: manter solvente acima do nível da fase estacionária durante o processo de preparação da coluna.

A mistura do extrato foi transferida para a coluna de vidro e o processo de separação das frações da amostra se baseia na mudança de polaridade do eluente, deslocando os componentes adsorvidos na fase estacionária, conforme segue:

- F1: eluição com 20 mL de *n*-hexano, para separação de hidrocarbonetos saturados;
- F2: eluição com 20 mL de uma mistura de *n*-hexano (60%) e tolueno (40%), para separação de hidrocarbonetos aromáticos;
- F3 : eluir uma terceira fração, F3, empregando uma mistura de 20 mL de tolueno (60%) e metanol (40%), para separação de compostos polares com grupos funcionais contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio.

Obs.: esta etapa não foi desenvolvida no presente estudo.

Após a coleta de cada fração em balão de fundo redondo, as mesmas foram pré-concentradas em rota-evaporador à temperatura ambiente, a um volume aproximado de 1 mL, sendo então transferida para um frasco (*vial*) com tampa, para as análises cromatográficas.

Todo o material utilizado nas manipulações das amostras foi previamente submetido a processos de limpeza e descontaminação com diclorometano grau pesticida.

3.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS FRAÇÕES F1 E F2

As análises das frações F1 e F2 foram realizadas em um cromatógrafo Agilent, modelo 6890 equipado com injetor automático 7683 e detector espectrométrico de massas modelo MSD 5973N. Foi empregada uma coluna capilar HP5-MS, fase de muito baixa polaridade (5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano) com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e 25

μm de espessura de filme, gás de arraste Hélio (99,999%), com fluxo constante de 1 mL/min controlados pelo *software* MSD Chem Station (versão E.02.02.1431).

A análise da composição dos extratos foi realizada através do seguinte método: foi injetado um volume de amostra de 1 μL , com injetor operando a 290°C no modo Splitless. A programação do forno inicia a 45°C por um minuto, na sequência aquecimento a uma taxa de 6°C/min até 290°C, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. A temperatura empregada na interface do detector foi de 290°C. O Detector operando com ionização Impacto Eletrônico (EI) com 70eV de energia, programado para modo de aquisição *Scan*, na faixa de 45 a 550 de razão massa/carga (m/z). Para identificação dos componentes foi empregado o programa NIST Mass Spectral Search Program 2.0.

A identificação dos compostos foi realizada pela comparação dos espectros de massas obtidos com o banco de dados da biblioteca do *National Institute of Standards and Technology* (NIST), com os dados descritos na literatura, e no caso dos *n*-alcanos, comparação com mistura padrão $n\text{C}_8 - n\text{C}_{32}$ (Supelco).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise das amostras foi semi-quantitativa, empregando as áreas obtidas nos fragmentogramas para as avaliações e cálculos, sem o empregar padrões externos. Não foram estabelecidas as quantidades absolutas nem a proporção entre frações extraídas (F1 e F2), pois algumas amostras apresentaram um nível de enxofre elevado, sendo necessário para algumas amostras repetir o procedimento de remoção deste componente, resultando em tratamento diferenciado e perdas maiores para algumas amostras.

Os cromatogramas do Total de Íons (*Total Ion*) - representação gráfica do sinal (abundância) X tempo de retenção (minutos) - apresentam perfil geral para a Fração F1 de todas as amostras, indicada na Figura 22, onde se observa a assim chamada mistura complexa não resolvida (em inglês *Unresolved Complex Mixture* - UCM) da Fração F1 da amostra CI.

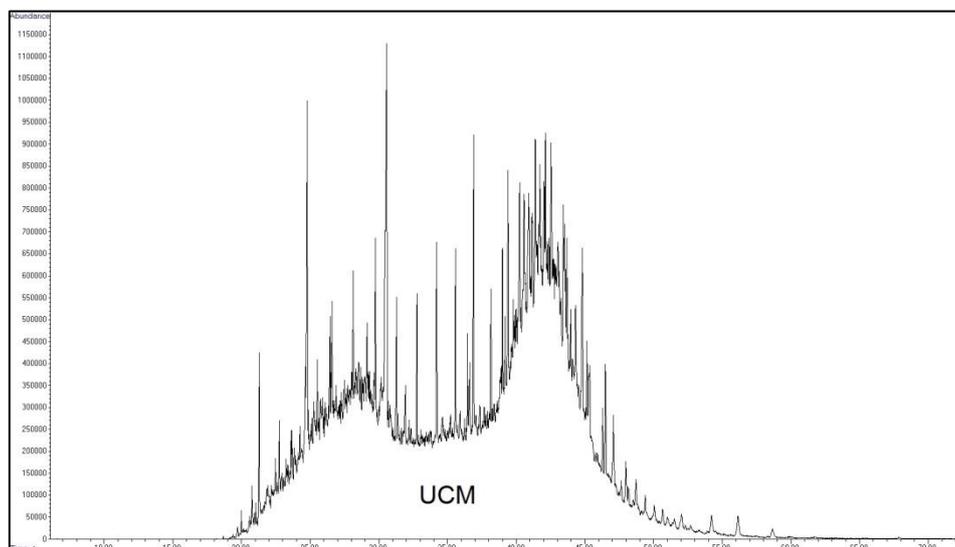


Figura 22: Cromatograma típico da fração F1, no caso da amostra CI, apresentando UCM (mistura complexa não resolvida, do inglês *Unresolved Complex Mixture*).

Em função da complexidade apresentada nos cromatogramas dos extratos foi necessário filtrar o sinal, extraíndo os íons (fragmentos) específicos para os compostos de interesse. Cada classe de biomarcadores possui pelo menos um fragmento com uma relação massa/carga adequada, que permite distinguir das demais substâncias que apresentam resposta no sistema cromatográfico^{7,24}.

4.1 HIDROCARBONETOS N-ALCANOS E ISOPRENÓIDES

4.1.1 Grau de Carbonificação

A identificação do *n*-alcanos e isoprenóides foi realizada através do íon com $m/z=57$, íon caraterístico dos mesmos e que apresentou melhor resposta (relação sinal ruído), obtendo-se o cromatograma (fragmentograma), conforme Figura 23, correspondente à fração F1 da amostra da Camada Inferior (CI), representativo de todas as amostras.

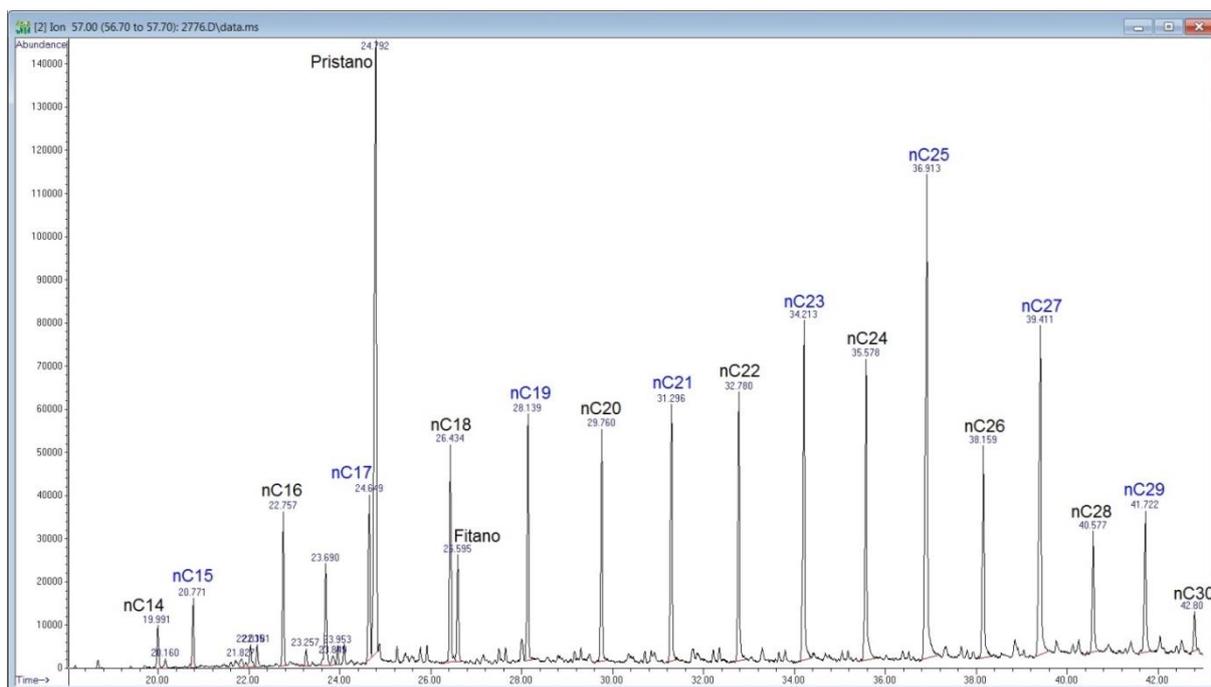


Figura 23: Fragmentograma ($m/z=57$) da fração F1 da amostra CI sinal (abundância relativa) X tempo (min), submetidos às condições cromatográficas conforme item 3.4.

O fragmentograma se mostra unimodal, com predominância dos *n*-alcanos ímpares sobre os pares, comportamento este apresentado na fração F1 de todas as amostras analisadas. As amostras apresentaram *n*-alcanos na faixa de *n*-C₁₄ a *n*-C₃₀, com *n*-alcano C₂₅ em maior proporção. Dessa forma, o IPC (Equação 1) foi ajustado empregando somente esta faixa, conforme equação abaixo.

$$\text{Equação 1 (ajustada)} \quad IPC = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=7}^{14} \frac{C_{2i+1}}{C_{2i}} + \sum_{i=7}^{14} \frac{C_{2i+1}}{C_{2i+2}} \right]$$

A Figura 24 apresenta a distribuição dos valores do Índice Preferencial de Carbonos (IPC), a Razão entre o material Terrígeno e Aquático (RTA – Equação 2), a Razão Pristano/Fitano

(Pr/Fi), Razão Fitano/ n -C₁₈ (Fi/C₁₈), Razão Pristano/ n -C₁₇ (Pr/C₁₇) para as amostras em estudo, conforme distribuição das camadas informadas na literatura⁵. Tanto o perfil cromatográfico como os valores de IPC obtidos (maiores que um para todas as amostras), indicam baixo grau de transformação da matéria orgânica desse carvão.

Não fica caracterizada uma significativa variação do grau de maturação com a profundidade das amostras, como seria de se esperar. Ainda a relação Pristano/ n -C₁₇ (Pr/C₁₇) maior que um para todas as amostras corrobora com o entendimento de baixo grau de maturação. Já, a relação Fitano/ n -C₁₈ (Fi/C₁₈), apresenta comportamento oposto. Este fato ocorre devido provavelmente ao favorecimento de formação de pristano, uma vez que condição sub-oxidante do paleoambiente (item 4.1.2) possa ter interferido neste índice, diminuindo o teor de fitano presente no carvão, comprometendo sua interpretação. A razão Fi/C₁₈ menor que um já foi observado em outros estudos¹⁷ de carvão.

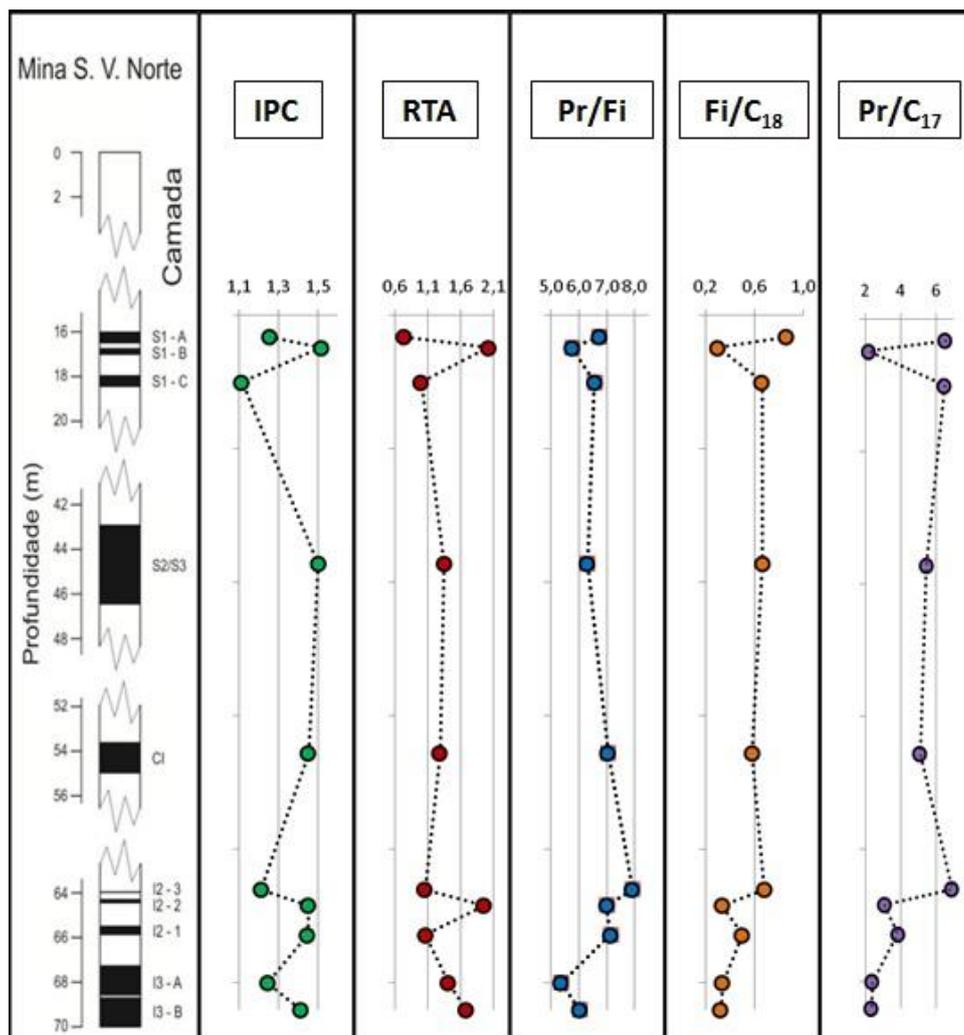


Figura 24: Distribuição das camadas e profundidade das amostras estudadas, da Mina São Vicente do Norte, e as relações calculadas: Índice Preferencial de Carbonos (IPC), Razão entre o material Terrígeno e Aquático (RTA), Razão Pristano/Fitano (Pr/Fi), Razão Fitano/ n -C₁₈ (Fi/C₁₈), Razão Pristano/ n -C₁₇ (Pr/C₁₇).

4.1.2 Paleoambiente deposicional

A razão Pristano/Fitano (Pr/Fi) apresenta valores acima de 5 para todas as amostras, como pode ser observado na Figura 24, o que caracteriza uma condição do ambiente sub-oxidante na qual estava inserida a matéria orgânica sedimentar.

4.1.3 Origem da matéria orgânica

Da relação entre os *n*-alcanos C₁₅, C₁₇ e C₁₉ com os *n*-alcanos C₂₇, C₂₉ e C₃₁, pode-se inferir que a origem da matéria orgânica seja predominantemente de origem terrestre, proveniente de plantas superiores, baseando-se na Razão Terrígeno/Aquático (RTA - Equação 2) maior que um para a maioria das amostras, com exceção de S1-A e S1-C, fato não explicável até o momento, necessitando de outros estudos para uma explicação plausível.

O diagrama binário da razão Pristano/*n*-C₁₇ e Fitano/*n*-C₁₈ (Figura 25) pode apontar características do meio sedimentar e tipo do querogênio do carvão³¹. Para as amostras estudadas, podemos perceber com nitidez a identificação do querogênio do tipo III, normalmente relacionado à origem terrestre e a condição sub-oxidante paleoambiente deposicional, em concordância com os índices já analisados.

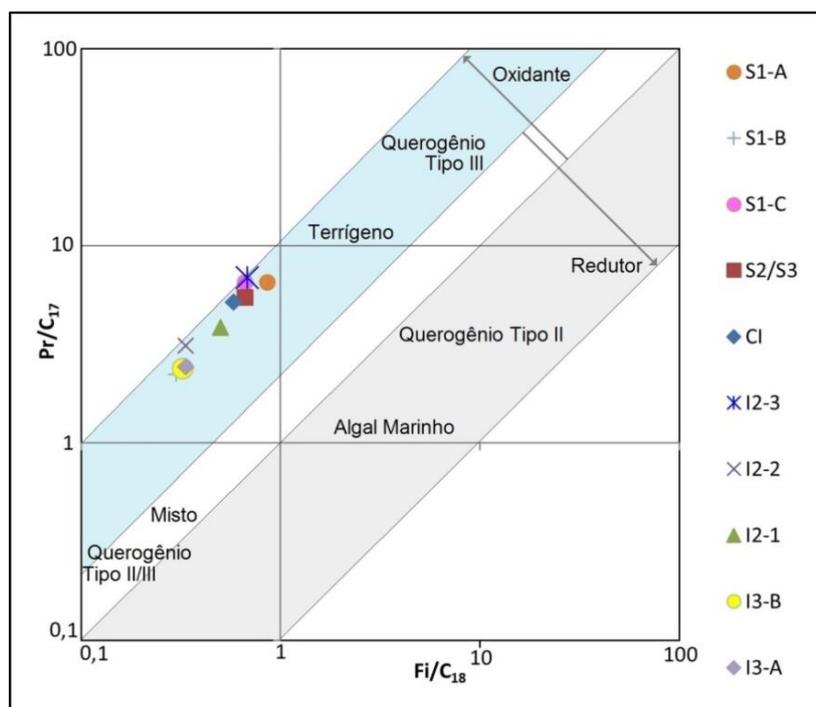


Figura 25: Relação Pr/C₁₇ x Fi/C₁₈ com indicação de condição oxidante, matéria orgânica terrestre (modificado de Peter³¹)

4.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS

4.2.1 Hidrocarbonetos Hopanóides

A identificação dos hidrocarbonetos hopanóides foi realizada através do íon de quebra característico desses compostos $m/z=191$, obtendo-se o cromatograma (fragmentograma) conforme Figura 26, correspondente a fração F1 da amostra CI, sendo o perfil da fração F1 das demais amostras semelhante.

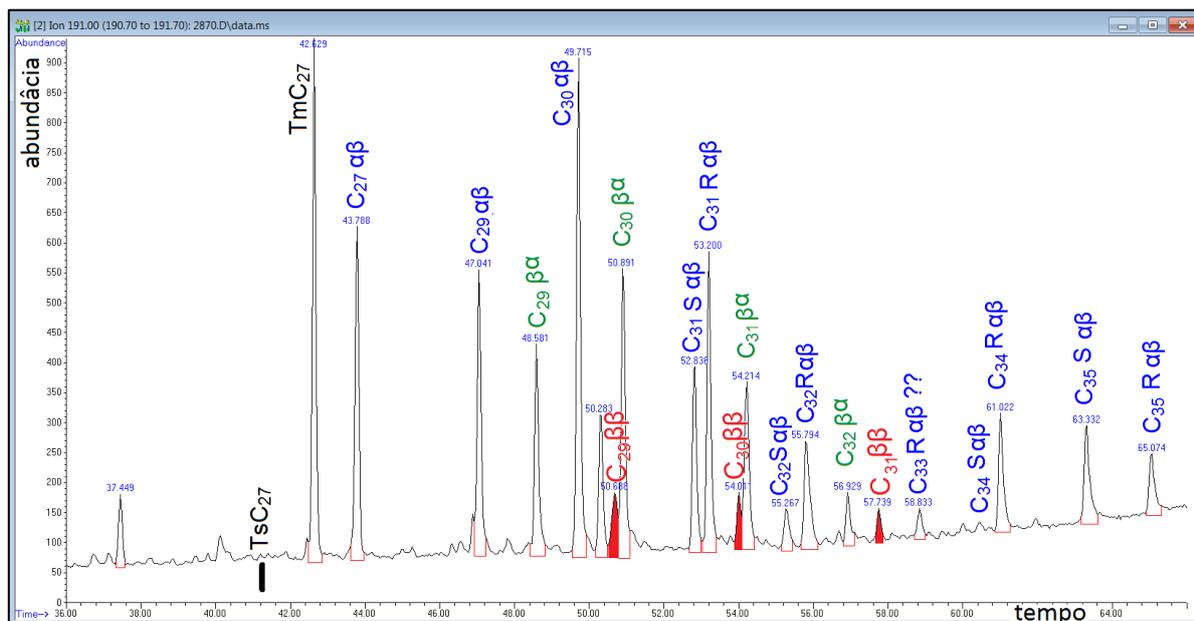


Figura 26: Fragmentograma íon $m/z=191$ da fração F1 da amostra CI

A Tabela IV apresenta a identificação dos compostos e seus respectivos íons moleculares, os quais são empregados para a análise da maturidade da matéria orgânica sedimentar.

Pode-se verificar (Figura 26) a presença marcante dos hopanóides $17\beta(H), 21\beta(H)$, que são os de menor estabilidade e portanto, indicativos de baixo grau de transformação da matéria orgânica. Também observa-se a predominância do hopanóide $C_{30} 17\beta(H), 21\alpha(H)$, comum em matéria orgânica de origem terrestre. Cabe destacar ainda que não foi possível identificar a presença do hopano Ts que indicaria um estado de evolução térmica mais adiantado para o carvão. A posição do composto $C_{27} Ts$ está indicada, mas o mesmo não foi identificado nas amostras.

Tabela IV – Compostos hopanóides identificados nos fragmentogramas razão carga/massa (m/z) = 191.

Identificação	Composto	Íon Molecular
Tm 27 $\alpha\beta$	17 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano	370
27 $\beta\alpha$	17 β (H),21 α (H)-22,29,30-trisnormoretano	370
29 $\alpha\beta$	17 α (H),21 β (H)-30-norhopano	398
29 Ts	18 α (H)-30-norneohopano	398
29 $\beta\alpha$	17 β (H),21 α (H)-30-normoretano	398
30 $\alpha\beta$	17 α (H),21 β (H)-hopano	412
29 $\beta\beta$	17 β (H),21 β (H)-30-norhopano	398
30 $\beta\alpha$	17 β (H),21 α (H)-moretano	412
31S $\alpha\beta$	17 α (H),21 β (H)-homohopano 22S	426
31R $\alpha\beta$	17 α (H),21 β (H)-homohopano 22R	426
30 $\beta\beta$	17 β (H),21 β (H)-hopano	412
32S $\alpha\beta$	17 α (H),21 β (H)-bishomohopano 22S	440
32R $\alpha\beta$	17 α (H),21 β (H)-bishomohopano 22R	440
32 $\beta\alpha$	17 β (H),21 α (H)-bishomomoretano	440
31 $\beta\beta$	17 β (H),21 β (H)-homohopano	426
32 $\beta\beta$	17 β (H),21 β (H)-bishomohopano	440
33 $\beta\beta$	17 β (H),21 β (H)-trishomohopano	454

4.2.1.1 Grau de Carbonificação

Os hopanos decorrentes da síntese nos organismos possuem configuração 17 β (H),21 β (H) 22R, sendo convertidos em uma mistura 17 β (H),21 α (H) e 17 α (H),21 β (H) esta última com as configurações dos epímeros 22R e 22S. À medida que a matéria orgânica sedimentar vai avançando a níveis de maturação mais evoluídos, é atingido um equilíbrio termodinâmico da razão dos hopanos entre os valores 0,57 e 0,62 referente às das configurações 17 α (H),21 β (H)

22R e 17 α (H),21 β (H) 22S. Os valores encontrados para C₃₁ 22S/(22S + 22R) ficaram entre 0,36 e 0,40, enquanto que para C₃₂ 22S/(22S + 22R) ficaram entre 0,19 e 0,25 (Figura 27), indicando que as amostras analisadas representam um carvão com baixo grau de maturação (carbonificação), reforçando os dados da presença dos $\beta\beta$ nas amostras. Não foi possível fazer uma correlação entre a tendência dos valores estimados e a profundidade das amostras.

As relações C₂₇ Ts/Tm (item 2.2.3.4.7) não foram calculadas, pois não foi possível identificar a presença do hopano Ts nos extratos das amostras analisadas.

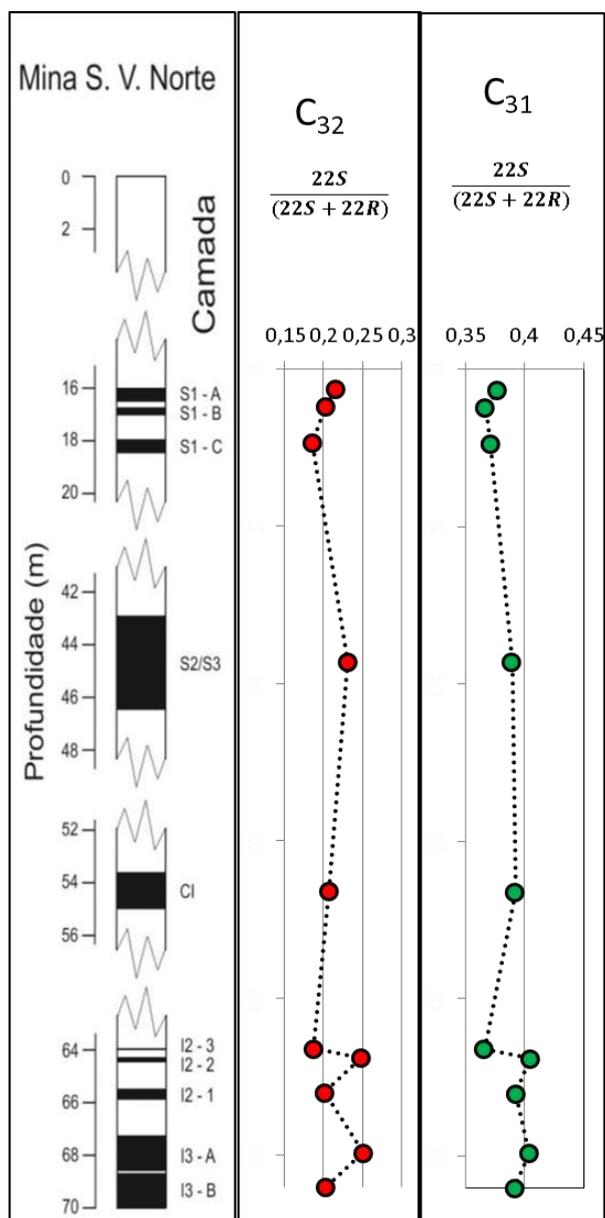


Figura 27: Razões 22S/(22S + 22R) para o 17 α (H),21 β (H)-homohopano (C₃₁) e para o 17 α (H),21 β (H)-bishomohopano (C₃₂).

4.2.2 Hidrocarbonetos Esteranos

A análise dos esteranos foi realizada através do monitoramento do íon $m/z=217$, íon de quebra característico de tais compostos. A Figura 28 apresenta o perfil do fragmentograma obtido para amostra CI, sendo o mesmo similar para as demais amostras em estudo, cuja identificação dos compostos se encontra na Tabela V. Foram identificados esteranos na faixa de C_{27} a C_{29} e, segundo a Figura 28, verifica-se a predominância dos esteranos C_{29} sobre os C_{28} e C_{27} , indicando a contribuição predominante de vegetais superiores em comparação com outras fontes. O cromatograma indica também que os teores das configurações $\beta\alpha$ e $\alpha\alpha$ (referentes ao C-13 e C-17) são predominantes, característico para carvões com baixo estágio de carbonificação. Apesar disto não foi possível identificar esteranos 5(β), característicos de estágios iniciais de carbonificação, possivelmente devido a coeluições com outros componentes.

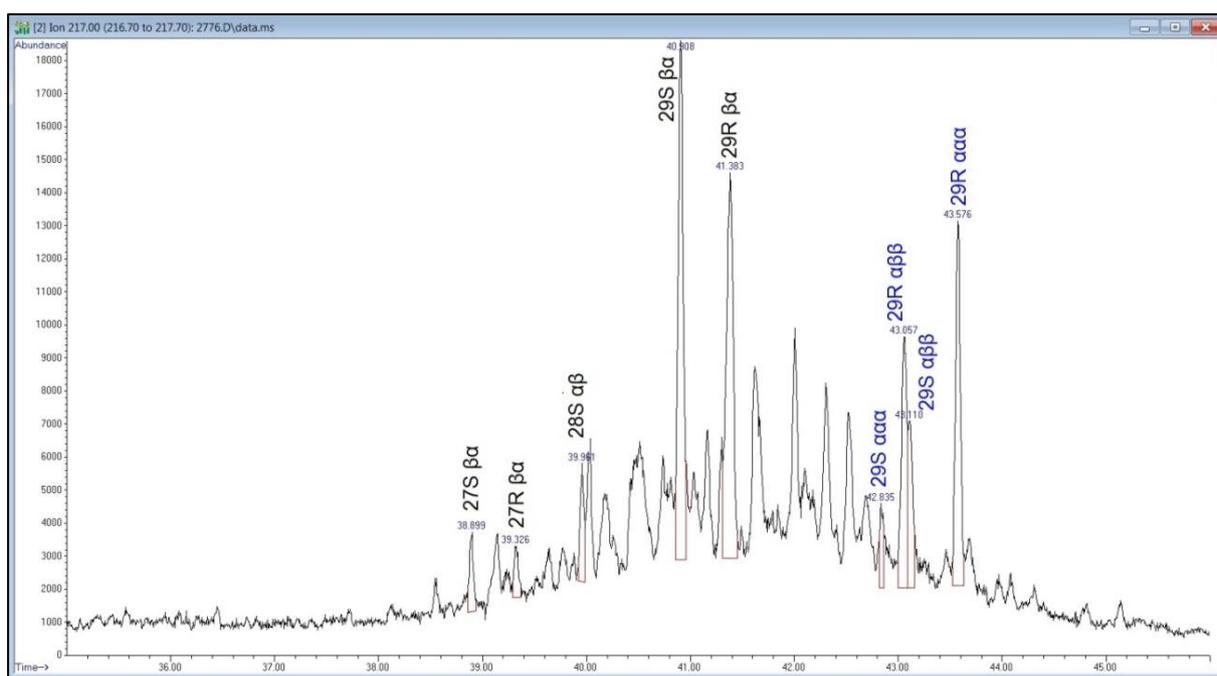


Figura 28: Fragmentograma do íon de razão m/z 217 da amostra CI com os principais compostos identificados.

Os esteranos identificados nas amostras de carvão da Mina São Vicente do Norte, suas massas moleculares e íons de fragmentação característicos estão indicados na Tabela V.

Tabela V – Esteranos identificados nos fragmentogramas de massa com a razão m/z=217.

Identificação	Composto	Íon Molecular
27S $\beta\alpha$	13 β (H),17 α (H)- Diacolestano (20S)	372
27R $\beta\alpha$	13 β (H),17 α (H)- Diacolestano (20R)	372
28S $\alpha\beta$	13 β (H),17 α (H)-24-metil diacolestano (20S)	386
29S $\beta\alpha$	13 β (H),17 α (H)-24-etil diacolestano (20S)	400
29R $\beta\alpha$	13 β (H),17 α (H)-24-etil diacolestano (20R)	400
29S $\alpha\alpha\alpha$	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- 24-etil colestano (20S)	400
29R $\alpha\beta\beta$	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)- 24-etil colestano (20R)	400
29S $\alpha\beta\beta$	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)- 24-etil colestano (20S)	400
29R $\alpha\alpha\alpha$	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- 24-etil colestano (20R)	400

4.2.2.1 Paleoambiente deposicional

Na Figura 29 está indicado o diagrama ternário dos esteranos C₂₇ $\beta\alpha$ 13 β (H),17 α (H)-diacolestano (20S), C₂₈ $\alpha\beta$ 13 β (H),17 α (H)-24-metil diacolestano (20S) e C₂₉ $\beta\alpha$ 13 β (H),17 α (H)-24-etil diacolestano (20S). Para a construção do diagrama foram consideradas as áreas dos picos de cada um dos três componentes no fragmentograma de cada amostra e ajustadas proporcionalmente de forma a somarem 100 (processo de normalização), sendo então indicado, para cada amostra, o ponto correspondente no diagrama (Figura 29).

A partir do diagrama é possível inferir a origem predominante da matéria orgânica sedimentar.

A disposição de todas as amostras no diagrama sugere que a matéria orgânica predominante corresponde a vegetais superiores de um ambiente deposicional terrestre, coerente com as outras informações identificadas nos demais biomarcadores.

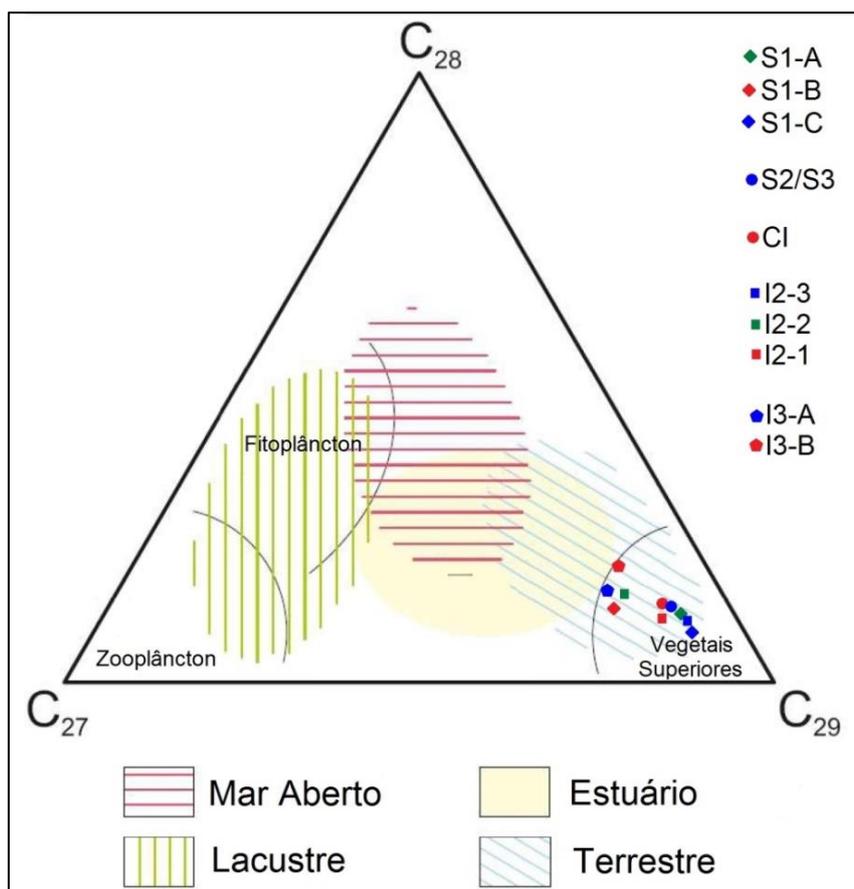


Figura 29: Diagrama ternário relacionando os constituintes 27S $\beta\alpha$ 13 β (H),17 α (H)- diacolestano (20S), 28S $\alpha\beta$ 13 β (H),17 α (H)-24-metil diacolestano (20S) e 29S $\beta\alpha$ 13 β (H),17 α (H)-24-etil diacolestano (20S)

4.4.2.2 Grau de Carbonificação

A avaliação do grau de maturação da matéria orgânica sedimentar a partir de hidrocarbonetos esteranos (Tabela V) se baseia no mesmo processo da relação dos isômeros R e S empregado com os hopanos.

Após a identificação dos compostos de interesse foram calculadas as razões, que estão representados na Figura 30.

A razão $C_{29} \frac{\alpha\beta\beta}{\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta}$ se apresentou abaixo de 0,35 para todas as amostras, muito menor que o valor de equilíbrio de 0,75 indicado na literatura, sinalizando carvão com baixo grau de carbonificação.

De forma análoga a relação $C_{29} \frac{20S}{20S+20R}$ também ficou bem abaixo do valor de equilíbrio referenciado (0,52-0,55) reforçando a indicação de matéria orgânica com baixo grau de maturação.

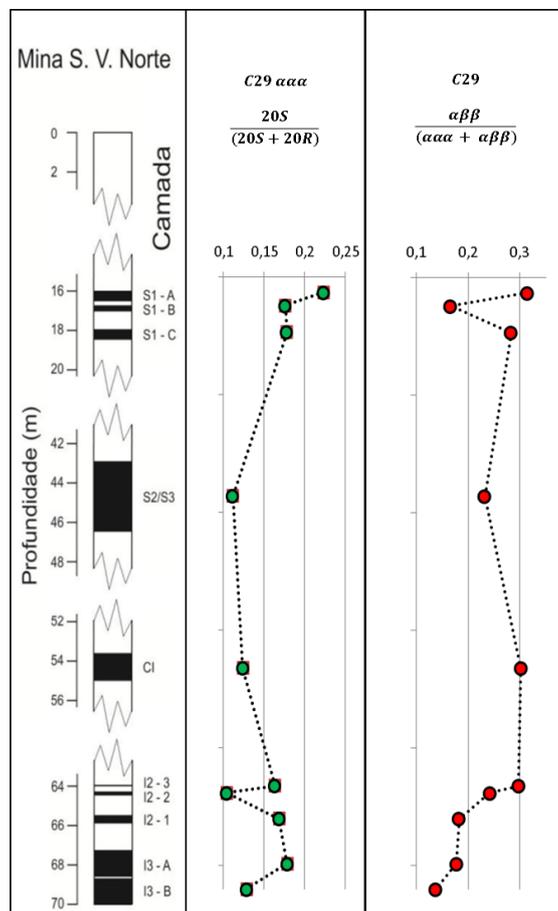


Figura 30: Razão ($C_{29} S/(S+R)$) para $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ - 24-etil colestano e razão $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ para o C_{29} etil colestano (20R)

4.2.2.3 Origem da matéria orgânica

Considerando a Figura 29 (diagrama ternário) é possível inferir a origem como sendo essencialmente terrestre, com contribuição de vegetais superiores, pois todas as amostras analisadas ficaram posicionadas próximas ao vértice direito inferior.

4.3 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

Os hidrocarbonetos aromáticos se concentram na fração F2, pois são deslocados ao se empregar uma mistura mais polar na cromatografia líquida.

A resposta destes compostos nos cromatogramas é significativamente mais alta que a dos hidrocarbonetos alifáticos. Enquanto que a abundância máxima obtida para o íon $m/z=57$ (alcanos Figura 23) foi da ordem de 140 mil, para o íon $m/z=178$ a abundância máxima chegou à faixa de um milhão, sugerindo uma maior concentração de biomarcadores aromáticos nos extratos de carvão.

As informações reveladas pelos derivados alquilados do naftaleno dizem respeito essencialmente ao grau de maturação (carbonificação) da matéria orgânica sedimentar.

Já o fenantreno e seus derivados alquilados podem também elucidar dados sobre a origem da matéria orgânica.

4.3.1 Grau de Carbonificação

À medida que a matéria orgânica evolui em sua carbonificação seus componentes passam por transformações, buscando estruturas termodinamicamente mais estáveis. Assim para os compostos aromáticos os isômeros com metilas nas posições β são mais evoluídos que os com metilas nas posições α . A partir destas considerações que são calculadas as razões entre esses isômeros para estimar o estágio de carbonificação da matéria orgânica.

Para a diferenciação e quantificação dos metil-naftalenos foi empregado o íon com razão $m/z=142$ para os metil-naftalenos, característico para estes compostos. A Figura 31 apresenta o fragmentograma típico das amostras em estudo.

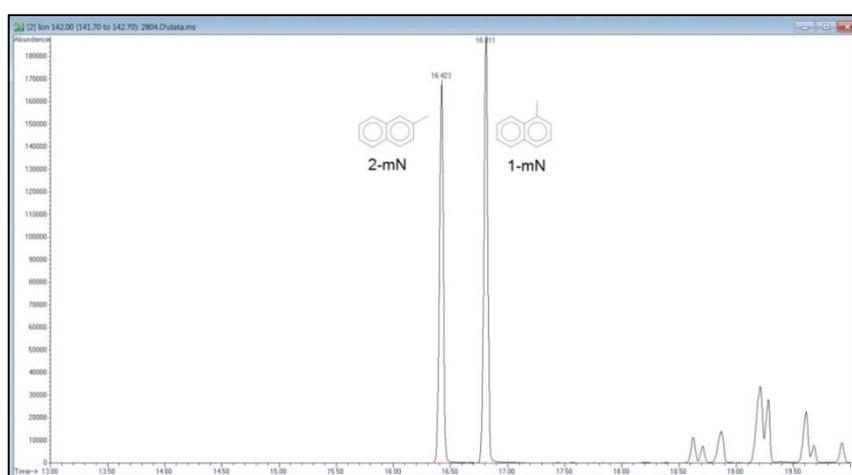


Figura 31: Cromatograma dos metil-naftalenos (mN) identificados através do fragmento íon com razão $m/z=142$ relativos à amostra I2-3. Este perfil se apresentou na maioria das amostras, mas não para todas as amostras analisadas

Para o monitoramento dos dimetil-naftalenos foi empregado o íon com razão $m/z=156$, representativo destes compostos. A Figura 32 apresenta o fragmentograma análogo aos obtidos com as amostras estudadas.

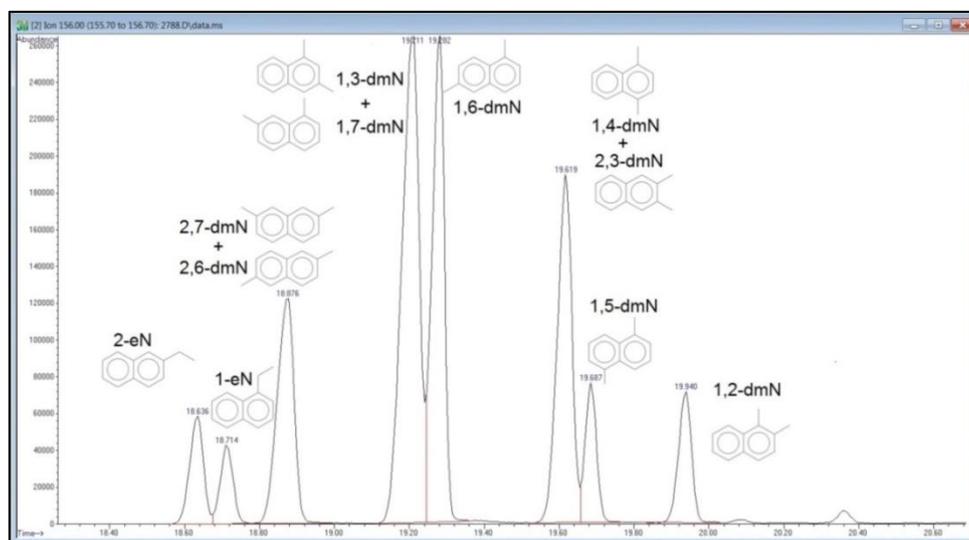


Figura 32: Cromatograma dos dimetil-naftalenos (dmN) identificados através do fragmento íon com razão $m/z=156$ para amostra S1-B

Para a identificação dos trimetil-naftalenos foi empregado o íon com razão $m/z=170$ que caracteriza esta classe de compostos, cujo cromatograma da amostra I3-A está representado na Figura 33 e é similar aos encontrados para as demais amostras.

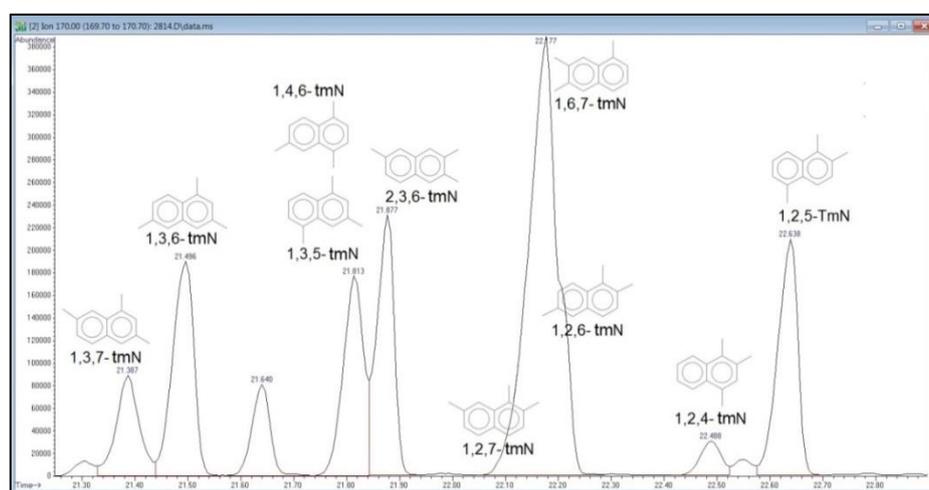


Figura 33: Cromatograma dos trimetil-naftalenos (tmN) identificados através do fragmento íon com razão $m/z=170$ para amostra I3-A

Considerando as relações entre os constituintes aromáticos naftalênicos, como a razão entre os metil-naftalenos, entre os dimetil-naftalenos e entre os trimetil-naftalenos é possível inferir o estágio de maturação da matéria orgânica, verificando a conversão dos isômeros para

as conformações termodinamicamente mais estáveis. Assim o aumento da maturação da matéria orgânica nos sedimentos conduz a um enriquecimento dos isômeros com a metila na posição 2 (β) que é mais estável.

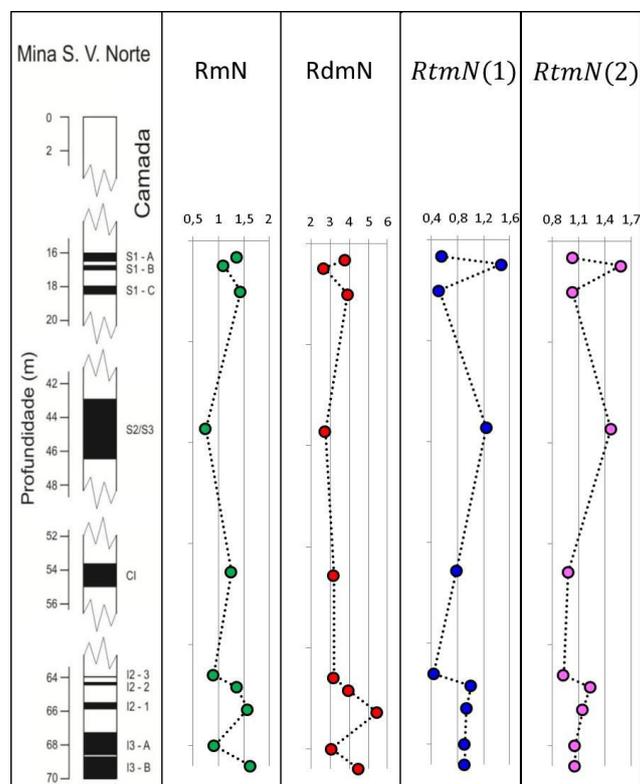


Figura 34: Razões dos alquil-naftalenos referente às camadas da Mina São Vicente do Norte

Ao avaliar os resultados das estimativas das razões dos alquil-naftalenos nas amostras (Figura 34) verifica-se que os baixos valores sugerem um baixo grau de carbonificação da matéria orgânica e que não é possível perceber que esta condição varie significativamente com a profundidade dos sedimentos. Também não é possível perceber nenhum padrão entre a variação da proporção dos isômeros entre as amostras em função da profundidade.

Para algumas amostras as razões dos alquil-naftalenos não se apresentaram coerentes com as outras indicações do grau de maturidade da matéria orgânica. Esta discrepância pode ser atribuída ao fato destes marcadores serem mais apropriados à avaliação de matéria orgânica em estágios mais avançados de maturação. Estes biomarcadores tem sido empregados de forma mais intensa para a análise da maturação em amostras de petróleo.

Outra ferramenta para examinar o nível de maturação térmica da matéria orgânica presente nos sedimentos é a relação entre o fenantreno e seus derivados metilados, cujo perfil está exemplificado na Figura 35.

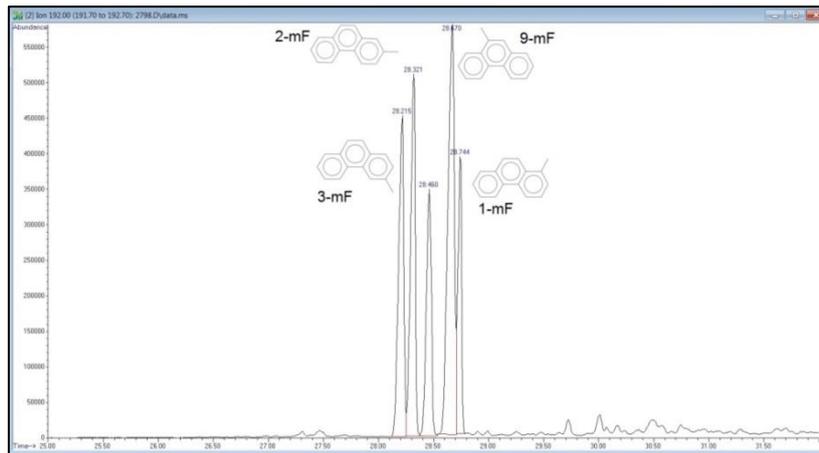


Figura 35: Fragmentograma dos metil-fenantrenos (mF) com íon de razão $m/z=192$ para amostra S2/S3.

O Índice de Metil Fenantrenos 1 - $ImF(1)$ - obtido da equação 7 e o Índice de Metil Fenantrenos 2 - $ImF(2)$ obtido da equação 8 para as amostras das camadas estão apresentados na Figura 36, correspondendo a valores típicos de sedimentos imaturos, ou seja baixo grau de carbonificação.

A relação entre o 2-metil-fenantreno (2-mF) e o 1-metil-fenantreno (1-mF) identificada por RmF , indicada na Figura 36 reforça a percepção do baixo grau de carbonificação das amostras do carvão em estudo.

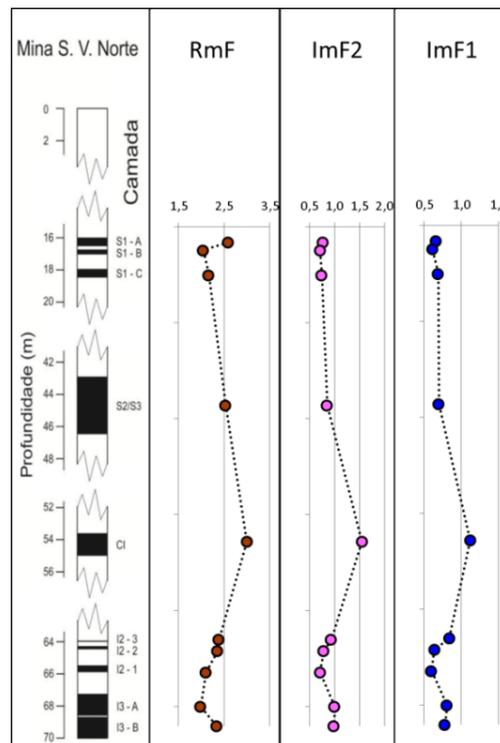


Figura 36: Razões $RmF = \frac{2mF}{1mF}$, $ImF(1) = \frac{1,5 \times (2mF + 3mF)}{F + 1mF + 9mF}$ e $ImF(2) = \frac{3 \times (2mF)}{F + 1mF + 9mF}$ das frações F2.

4.3.2 Origem da matéria orgânica

Os compostos aromáticos metil-fenantrenos permitem ainda avaliar a origem da matéria orgânica presente nas rochas sedimentares. A maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas (deposições de origem marinha) proporciona predominância do isômero 9-mF e baixa concentração dos isômeros 3-mF e 2-mF. Já a origem terrestre pode estar associada a uma superioridade dos isômeros 1-mF e 2-mF⁴³.

Avaliando os dados da integração cromatográfica, considerando as áreas dos picos, as proporções das somas dos isômeros 1-mF e 2-mF representam aproximadamente o dobro da contribuição do 9-mF, sugerindo a origem terrestre, o que reforça o parecer obtido com os esteranos.

4.4 PRINCIPAL CLASSE DE PLANTAS QUE FORMARAM O CARVÃO DA MINA SÃO VICENTE NORTE, JAZIDA LEÃO-BUTIÁ, RS

Alguns compostos específicos podem ser muito úteis no auxílio da indicação da origem da matéria orgânica sedimentar. Assim, alguns biomarcadores, cujas transformações diagenéticas, como desfuncionalização, como por exemplo, descarboxilação, desidrogenação e aromatização³⁹, podem subsidiar o estudo e apoiar suas conclusões.

O reteno (Figura 37), como outros diterpenóides, é um biomarcador associado a resinas e tecidos de vegetais superiores²⁴. Assim, sua identificação na fração F2 (hidrocarbonetos aromáticos) de todas as amostras analisadas apoia o entendimento de significativa contribuição de vegetais superiores, mais especificamente das coníferas, na formação da matéria orgânica sedimentar³⁹, dos carvões da Mina São Vicente do Norte.

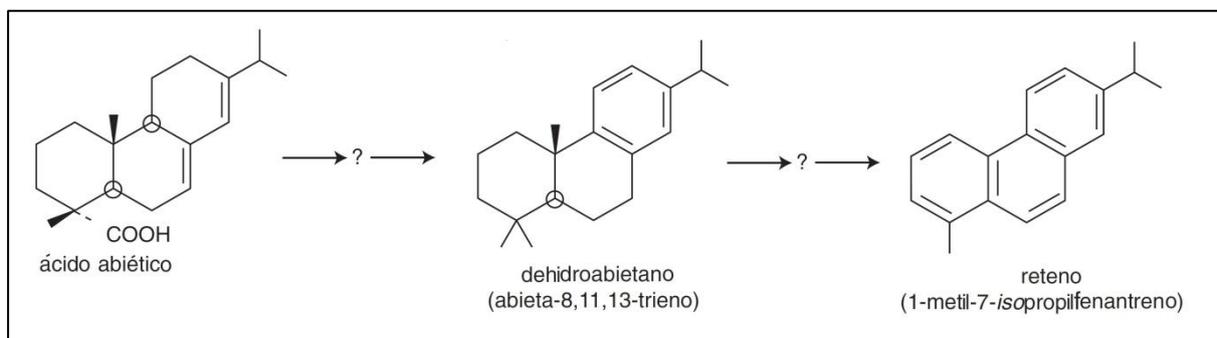


Figura 37: Reteno e prováveis intermediários da diagênese (modificado de Killops⁶)

Sua identificação foi possível a partir dos fragmentos massa/carga (m/z) 219 e 234, confirmado com o espectro do banco de dados do sistema cromatográfico. É possível perceber na Figura 38 a coeluição com outro constituinte da amostra extraído nesta fração (F2) que dificulta identificação deste biomarcador no extrato das amostras, comportamento análogo ao observado em todas as amostras ensaiadas.

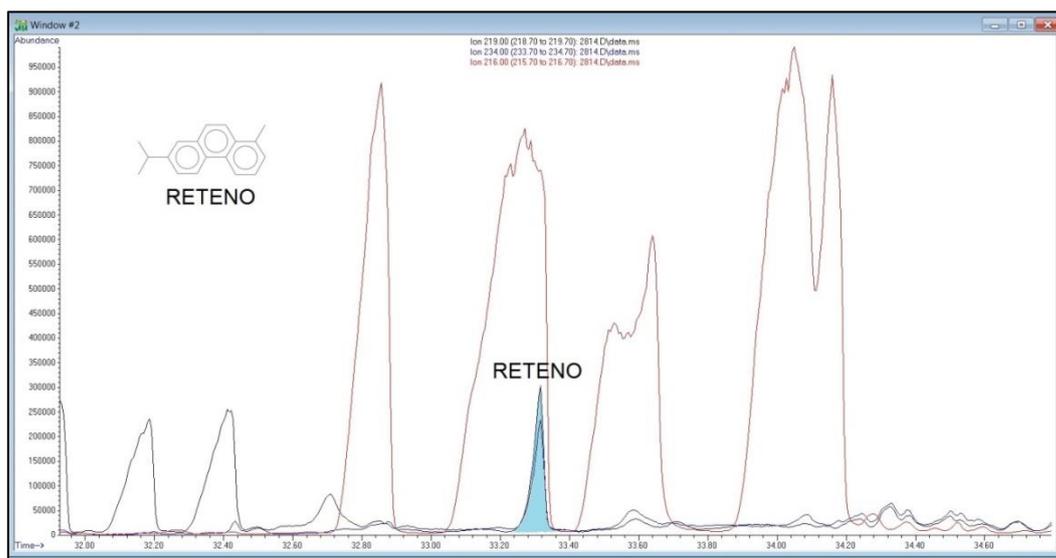


Figura 38: Parte do fragmentograma da fração F2 da amostra I3-B, onde foram extraídos os íons com relação carga/massa (m/z) 219 e 234. O pico do componente com íon de m/z 216 coeluiu com o analito de interesse, mas sua interferência pôde ser eliminada pela subtração de seu espectro.

Outro biomarcador que também é um indicador da presença de vegetais superiores na matéria orgânica sedimentar, é o cadaleno (Figura 39), cuja origem é atribuída ao cadieno²⁴, composto também identificado em todas as amostras, na fração de aromáticos.

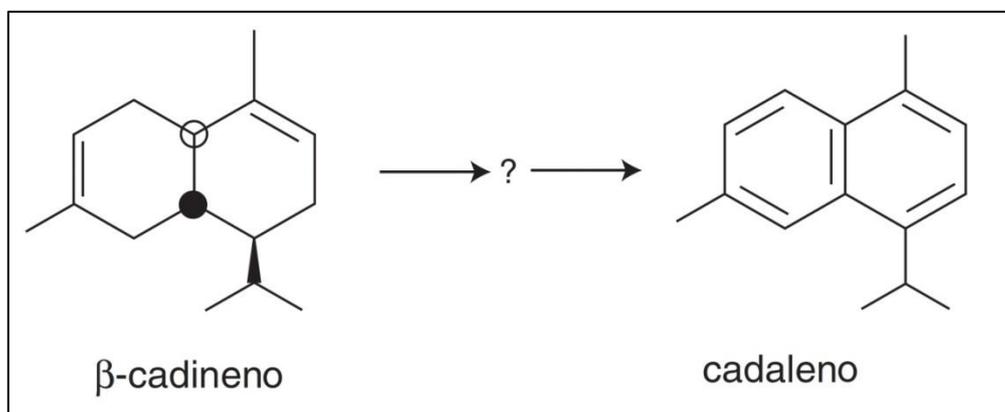


Figura 39: Cadaleno e o seu possível precursor diagenético (modificado de Killops⁶)

Sua identificação foi possível a partir dos fragmentos massa/carga (m/z) 198 e 183, confirmado com o banco de dados do sistema cromatográfico e com dados de literatura²⁴, sendo apresentado o cromatograma e espectro pela Figura 40, similar ao obtido em todas as amostras.

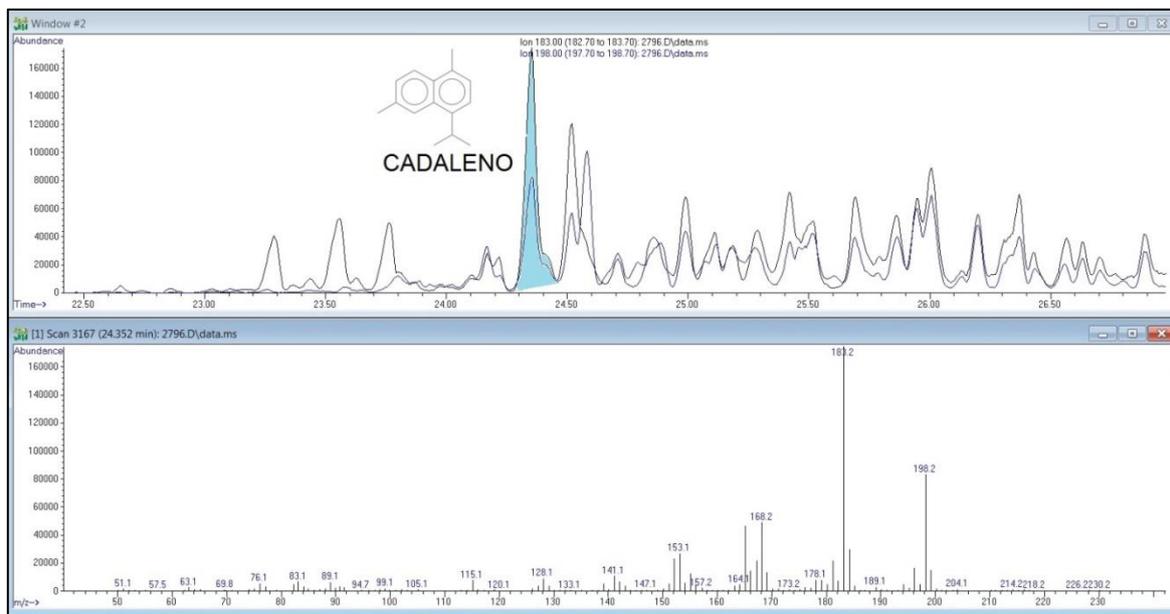


Figura 40: Parte do fragmentograma da fração F2 da amostra S1-A, onde foram extraídos os íons com relação carga/massa (m/z) 183 e 198. Também indicado o espectro de massas obtido pelo detector de massas, confirmando a identificação do cadaleno.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os dados geoquímicos, o baixo grau de carbonificação do carvão da Mina São Vicente Norte ficou caracterizado pela predominância dos *n*-alcanos de cadeias ímpares sobre os pares; pela presença marcante dos hopanóides C₂₉, C₃₀ e C₃₁ de configuração bb, 22R, menos estáveis, oriundos da biossíntese; pela significativa presença dos esteranos C₂₉ ααα e pelos baixos valores das razões dos trimetil-naftalenos e dos índices dos metil-fenantrenos. Cabe ressaltar que as razões dos metil e dimetil-naftalenos não apresentaram a mesma concordância, e portanto, cuidados devem ser tomados em relação às mesmas. Tais dados experimentais permitiram a confirmação dos resultados de ensaios químicos e petrográficos publicados na literatura⁵, que qualificou o presente carvão, como sub-betuminoso C e B, pelos baixos valores da refletância da vitrinita (R₀(%)) de 0,34 a 0,51 - indicativo de baixo grau de carbonificação). Segundo Silva⁶³, esse carvão se tipifica como um carvão parabetuminoso (ou de grau médio D) de categoria inferior. Quanto ao ambiente deposicional, a razão pristano/fitano mostrou característica de um ambiente sub-óxido.

No presente estudo, a contribuição predominantemente terrestre foi evidenciada através da contribuição majoritária do *n*-alcano C₂₅ seguido pelo C₂₇, bem como pelo diagrama ternário de esteranos, com predominância do esterano C₂₉, compostos provindos de contribuição tipicamente terrestre. Somado a estes compostos, a presença de retono e cadaleno em todas as amostras corroboraram para tal afirmação, visto que tais compostos são marcadores de vegetais superiores (coníferas). Outro fator que evidenciou a contribuição terrestre foi o diagrama binário fitano/*n*-C₁₈ versus pristano/*n*-C₁₇ que mostrou as amostras estudadas como querogênio predominante tipo III, o qual é majoritariamente formado a partir de plantas vasculares⁶. Tais resultados reforçam o indicativo que o estudo geoquímico realizado para petróleo pode ser aplicado ao carvão, visto que há concordância dos mesmos em relação aos dados petrográficos e da análise Rock Eval, todos apontando para as características da matriz carvão.

Foi verificado, que a partir dos dados determinados pela análise dos biomarcadores, não foi possível evidenciar alguma correlação entre o aumento de profundidade das camadas

de carvão e o grau de transformação térmica da matéria orgânica, tal como observado em trabalhos da literatura^{47,48}. Tal comportamento pode estar associado ao fato de que, as diferenças entre as profundidades das camadas da mina estudada, não terem sido suficientes para provocar mudanças perceptíveis quanto ao grau de carbonificação nas amostras analisadas. A mina São Vicente do Norte apresenta somente 54 m de diferença entre a camada superior (S1-A) da camada inferior (I3-B), enquanto que a correlação do aumento do grau de carbonificação com a profundidade foi observada, de forma muito clara, em trabalhos cujas diferenças de profundidades das amostras foram da ordem de dois a quatro mil metros^{47,48}.

6. TRABALHOS FUTUROS

Como possibilidade para trabalhos futuros há espaço para avaliar as Jazidas de Iruí e Capané no estado do Rio Grande do Sul, para as quais não consta na literatura qualquer dado geoquímico orgânico. Outra oportunidade a ser avaliada é a análise de compostos sulfurados, tais como os dibenzotiofenos e seus compostos metilados.

7. REFERÊNCIAS

01. BP Statistical Review of World Energy junho 2015 - disponível em <bp.com/statisticalreview>; BP: London, 2015 acessado em julho/2016.
02. Atlas de energia elétrica do Brasil / Agência Nacional de Energia Elétrica. 3a Ed.; Brasília : Aneel, 2008 Agência Nacional de Energia Elétrica <http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf> acessado em julho/2016.
03. Sumário Mineral 2014 DNPM/MME; disponível em <www.dnpm.gov.br> Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral / Coordenadores Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves Brasília: DNPM, 2014 acessado em julho/2016.
04. World Coal Institute (WCI) – disponível em <<http://www.worldcoal.org/reducing-co2-emissions/high-efficiency-low-emission-coal>> acessado em abril de 2016.
05. Putti, L.S.; 2012; Trabalho de Conclusão de Curso - Porto Alegre: IGEO/UFRGS,.
06. Killops, S.D.; Killops, V.J.; *An Introduction to Organic Geochemistry*, 2ª Ed. Blackwell Science Ltd. Oxford, 2005.
07. Peralba, M.C.R.; 1990; Tese DsC – Universidade de São Paulo, Instituto de Física e Química de São Carlos; São Carlos.
08. Gomes, A.P. et al; Estudos Avançados; 1998, 12 (33), 89-106.
09. Tissot, B.P., Welte, D.H.; *Petroleum Formation and Occurrence*, 2a Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1984
10. Lourenzi, P.S.; 2014; Dissertação MsC – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre
11. Mussa, A.; Dissertação MsC; Universidade do Porto 2014.
12. Low-Rank Coal Utilization - International Codification System, Economic Commission for Europe, United Nations, NY 2002.

13. Toniolo J. C., Carneiro C. D. R. 2010; *Terræ Didactica*, 6(1):31-56 disponível em <<http://www.ige.unicamp.br/terraedidactica/>> acessado em julho/2016.
14. Silva, T.F.; Tese de D.Sc; Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2008.
15. Silva, C.G.A.; Dissertação de M.Sc. – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química; Porto Alegre, 2007.
16. Moustafa, Y.M.; Morsi, R.E.; 2012; Dr. Sasikumar Dhanarasu (Ed.), ISBN: 978-953-51-0357-8, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/chromatography-and-its-applications/biomarkers> acessado em julho/2016
17. Freitas, D.V.; 2012; Dissertação de M.Sc.; Instituto de Química; Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
18. Bray, E.E.; Evans E.D.; *Geochim. Cosmochim. Acta* 1961, 22: 2-15.
19. da Costa, J.B.; 2014; Tese de D.Sc; Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil.
20. Blumer, M., Guillard, R. R. L., Chase, T.; *Marine Biology*, 1971, v.8, pp. 183 – 189,.
21. Eglinton, G.; Gonzalez, J.; Hamilton, R.J.; Raphael, R. A.; *Phytochemistry*, 1962, vol 1, 89-102.
22. Bourbonniere, R.A.; Meyers, P.A.; *Limnology and Oceanography*, 1996, 41(2): 352-359.
23. Volkman, J.K.; Holdsworth, G.D.; Neill, G.P.; Bavor, H.J.; *Sci. Total Environment*, 1992, 112: 203-219.
24. Philp, R.P.; *Fossil fuel biomarkers, Applications and Spectra*. Elsevier: Amsterdam, 1985.
25. Coimbra, M.A.C.; 2006; Dissertação de M.Sc.; Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, SP, Brasil
26. Steinhauer, M. S.; Boehm, P.D.; *Mar. Environ. Res.* 1992, 33, 223- 253.
27. Streit, N.M.; Canterle, L.P.; Canto, M.W.; Hecktheuer, L. H. H.; *Ciência Rural* 2005, v.35, n.3, p.748-755.

28. Didyk, B.M.; Simoneit, B.R.T.; Brassel, S. C.; Eglinton, G.; *Nature* 1978, v.272, pp. 216-222.
29. Peters, K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J. M.; *The Biomarkers Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, vol. 1; Cambridge University Press: Cambridge, 2005.
30. Springer, M. V.; 2007; Tese de D.Sc; Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
31. Seifert, W.K.; Moldowan, J.M.; *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, 42: 77-95.
32. Hauser, A.; Dashti, H.; Khan, Z.H.; *Fuel*, 1999, 78:1483-1488.
33. Bouloubassi, I.; Saliot, A.; *Oceanologica Acta*, 1993, 16(2): 145-161.
34. Huang, W.-Y.; Meinschein, W.G.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43, 739-745.
35. Curiale, J.; *Org. Geochem.* 1986, Vol. 10, pp. 559-580.
36. Sarmiento, M.F.R.; 2010; Tese de D.Sc; Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq, França.
37. Mello, M.R.; Gaglianone, P.C.; Brassell, S.C.; Maxwell, J.R.; *Marine and Petroleum Geology*, 1988, 5, 205-223.
38. Zumberge, J.E.; *Org. Geochem.* 1987 Vol. 11. No. 6. pp. 479-496.
39. Peters, K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J.M.; *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. 2ª Ed. Vol.2, Cambridge University Press, 2005.
40. Mackenzie, A.S.; Quirke, J.M.E.; Maxwell, J.R.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44, 1709-1721.
41. Rullkötter, J.; Spiro, B.; Nissenbaum, A.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49, 1357-1370.
42. Morrison, R.; Boyd, B.; *Química Orgânica*; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2011.
43. Radke, M.; *Marine and Petroleum Geology*, 1987, Vol 5, 224-236

44. Heckmann, J.R.; Landau, L.; Gonçalves, F.T.T.; Pereira, R; Azevedo, D.A.; Quim. Nova, 2011, 34, 8, 1328-1333.
45. van Aarssen, B.G.K; Bastow, T.P.; Alexander R.; Kagi, R.I.; Organic Geochemistry 1999, 30, 1213-1227.
46. Strachan, M.G.; Alexander, R.; Kagi, R.I.; Geochimica et Cosmochimica Acta 1988, 52, 1255-1264.
47. Alexander R.; Kagi, R.I.; Sheppard, P.N.; Journal of Chromatography, 1983, 261, 361-372.
48. Alexander R.; Kagi, R.I.; Rowland, S.J.; Sheppard, P.N.; Chirila, T.V.; Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985, 49, 385-395.
49. Radke, M.; Welte, D. H.; Willsch, H.; Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46, 1-10.
50. Püttmann, W.;Vilar, H.; Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51,3023-3029.
51. Nabbefeld, B.; Grice, K.; Summons, R.E.; Hays, L.E.; Cao, C.; Applied Geochemistry, 2010, 25, 1374-1382.
52. Kalkreuth, W.; Holz, M.; Kern, M.; Machado, G.; Mexias, A.; Silva, M.B.; Willett, J.; Finkelman, R.; Burger, H.; International Journal of Coal Geology, 2006, 68: 79-116.
53. Silva, M.B.; Kalkreuth, W.; Holz, M.; International Journal of Coal Geology, 2008, 73, 331-358
54. Kalkreuth, W.; Holz, M.; Mexias, A.; Balbinot, M.; Levandowski, J.; Willett, J.; Finkelman, R.; Burger, H; International Journal Coal Geology, 2010, 84, 213-216.
55. Milani, E.J.; Melo, J.H.G.; Souza, P.A.; Fernandes, L.A.; França, A.B.; B. Geoci. Petrobras, Rio de Janeiro, 2007, 15, 2, 265-287.
56. CRM começa exploração da mina São Vicente Norte 16/05/2008 às 16:50 <http://www.rs.gov.br/conteudo/142463/crm-comeca-exploracao-da-mina-sao-vicente-norte/termosbusca=*> Acesso em 04 de julho 2016
57. CRM. Companhia Riograndense de Mineração. 2016. Disponível em: <<http://www.crm.rs.gov.br/>>. Acesso em: 04 de julho 2016.

58. <https://www.google.com.br/maps/@-30.1365981,-52.0323865,3063m/data=!3m1!1e3?hl=pt-BR> acessado em maio 2016.
59. Gao, L.; Brassell, S.C.; Mastalerz, M.; Schimmelmann, A.; *International Journal of Coal Geology*, 2013, 107 152–164.
60. Jiang, L.; Zhang, M.; *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, 131, 138–149.
61. Chattopadhyay, A.; Dutta, S.; *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 57 51-67.
62. Garel, S.; Quesnel, F.; Jacob, J.; Roche, E.; Le Milbeau, C.; Dupuis, C.; Boussafir M.; Baudin, F.; Schnyder, J.; *Organic Geochemistry*, 2014, 77, 43–58
63. Silva, M. B.; REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 2012, 65(1), 29-33.