

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO GEOQUÍMICO E PETROGRÁFICO EM CARVÕES
SULBRASILEIROS LOCALIZADOS NA BACIA DO PARANÁ NA
FORMAÇÃO RIO BONITO/PERMIANO**

JANAINA BERNE DA COSTA

Porto Alegre, Agosto/2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JANAINA BERNE DA COSTA

**ESTUDO GEOQUÍMICO E PETROGRÁFICO EM CARVÕES
SULBRASILEIROS LOCALIZADOS NA BACIA DO PARANÁ NA
FORMAÇÃO RIO BONITO/PERMIANO**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção
do grau de doutor em química

Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba

Porto Alegre, Agosto/ 2014.

"Antes de julgar a minha vida ou o meu caráter... calce os meus sapatos e percorra o caminho que eu percorri, viva as minhas tristezas, as minhas dúvidas e minhas alegrias. Percorra os anos que eu percorri, tropece onde eu tropecei e levante-se assim como eu fiz. E então, só aí poderás julgar. Cada um tem a sua própria história. Não compare a sua vida com a dos outros. Você não sabe como foi o caminho que eles tiveram que trilhar na vida."

Clarice Lispector

AGRADECIMENTOS

Uma tese de doutorado é o resultado de um conjunto de etapas que não se realizam isoladamente. Muitas coisas aprendi, muitos valores guardei e muitas vitórias conquistei. Tudo isto não seria possível sem a ajuda de pessoas e Instituições que foram determinantes para essa evolução pessoal. Por isso agradeço:

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

A profa. Dra. Maria do Carmo Rubro Peralba, pela orientação, questionamento e incentivo durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Sou grata por todo o amadurecimento profissional que sua orientação me proporcionou ao longo deste período.

Ao prof. Wolfgang Kalkreuth pelo fornecimento das amostras de carvão utilizados no trabalho, pelas análises imediata, elementar, reflectância da vitrinita e macerais, bem como a disponibilidade de uso de alguns equipamentos de seu laboratório e a colaboração prestada no desenvolvimento do presente trabalho.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa Científica (CNPq) pelo apoio financeiro. PROJETO: 551152/2010-9 - Caracterização da fração orgânica dos carvões da bacia do Paraná - formação Rio Bonito e implicações ambientais nos diversos processos de sua utilização.

À CAPES pelo suporte financeiro durante a etapa de estudo no exterior através do Programa Nacional de Pós Doutorado (PNPD), Processo: 3851/13-3.

Ao meu orientador durante o período no exterior, Jorgen Bojesen-Koefoed e o Dr. Hans Peter Nytoft pela generosidade em me receber no GEUS e por todo auxílio prestado.

Aos colegas e amigos do Laboratório D-110, Adriana, Júnior, Kauana e Aline pelo apoio e colaboração em todos os momentos.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho, meus sinceros agradecimentos.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA TESE

Trabalhos publicados em anais de eventos:

Costa, J.B., Missio, V.F.J, Peralba, M-C. R., Kalkreuth, W. **Análise de biomarcadores (hopanos e esteranos) de um perfil estratigráfico de carvão de Candiota, RS Brasil. 53° Congresso Brasileiro de Química, 2013 Rio de Janeiro Brasil.**

Costa, J.B., Missio, V.F.J, Peralba, M-C. R., Kalkreuth, W., Barinuevo, S. **Avaliação geoquímica dos hidrocarbonetos aromáticos em perfil estratigráfico de carvão da formação Rio Bonito-Maracajá- SC/Brasil. 53° Congresso Brasileiro de Química, 2013 Rio de Janeiro Brasil.**

Artigo aceito para publicação na revista internacional Coal Geology:

Janaina B. da Costa, Priscila dos S. Lourenzi, Marleny B. González, Maria do C. R. Peralba, Wolfgang Kalkreuth. **A petrological and organic geochemical study of Permian coal seams east of Maracajá, South Santa Catarina, Paraná Basin, Brazil.** DOI: 10.1016/j.coal.2014.08.001

Trabalho submetido a Congresso Internacional:

Janaina B. da Costa, Maria do Carmo R. Peralba, Tânia M. Pizzolato. **Biological marker analysis of coal samples from Chico Lomã, Brazil.** Alago, Latin American Congress on Organic Geochemistry, Buzios, Rio de Janeiro, Novembro de 2014.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xix
RESUMO.....	xxi
ABSTRACT.....	xxiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 O CARVÃO	3
2.2 CARBONIFICAÇÃO: RANK DO CARVÃO	3
2.3 FORMAÇÃO DO CARVÃO E AS ETAPAS DE CARBONIFICAÇÃO	6
2.4 JANELA DE ÓLEO.....	7
2.5 COMPOSIÇÃO DO CARVÃO	8
2.5.1 Constituintes Orgânicos do carvão.....	8
2.5.2 Constituintes microscópicos do Carvão – Macerais	9
2.5.3 Constituintes Inorgânicos do carvão.....	10
2.6 RESERVAS DE CARVÃO NO BRASIL	10
2.7 FORMAÇÃO RIO BONITO	12
2.8 GEOQUÍMICA ORGÂNICA	13
2.9 BIOMARCADORES	15
2.10 BIOMARCADORES DA FRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS SATURADOS.....	16
2.10.1 Terpanos	16
2.10.1.1 Terpanos tricíclicos	16
2.10.1.2 Terpanos Tetracíclicos	17
2.10.1.3 Terpanos pentacíclicos (hopanos)	18

2.10.2 Esteranos	20
2.11 PRINCIPAIS RAZÕES E INFORMAÇÕES FORNECIDAS PELOS BIOMARCADORES	22
2.11.1 Paleoambiente deposicional	22
2.11.1.1 Razão Pristano/Fitano (Pr/Fit) para <i>n</i> -alcanos	23
2.11.2 Origem da matéria orgânica	24
2.11.2.1 <i>n</i> -alcanos.....	24
2.11.2.2 Razão Hopanos/Esteranos (Hop/Est)	25
2.11.2.3 Correlação entre os esteranos regulares C27-C28-C29.....	25
2.11.3 Grau de evolução térmica.....	26
2.11.3.1 Razão Pr/ <i>n</i> -C17 e Fit/ <i>n</i> -C18 para <i>n</i> -alcanos.....	27
2.11.3.2 Índice preferencial de carbono (IPC) para <i>n</i> -alcanos	28
2.11.3.3 Razão 22S/(22S+22R) para hopanos.....	28
2.11.3.4 Razão Ts/Tm e Ts/(Tm+Ts) para hopanos.....	29
2.11.3.5 Razão Moretanos/Hopanos (M/H)	29
2.11.3.6 Razão 20S/(20S +20R) C29 $\alpha\alpha\alpha$ para esteranos	30
2.11.3.7 Razão dos C29 $\beta\beta$ /($\beta\beta +\alpha\alpha$) para os esteranos	30
2.12 BIOMARCADORES DA FRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS	31
2.12.1 Fenantreno e seus homólogos	32
2.12.1.1 Razão IMF.....	33
2.12.1.2 RMF	34

2.13	TÉCNICAS EMPREGADAS PARA CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE CARVÕES.....	39
2.13.1	Análises de biomarcadores: técnicas cromatográficas	39
2.13.2	Carbono orgânico total (COT)	40
2.13.3	Pirólise Rock-Eval.....	41
2.14	TÉCNICAS EMPREGADAS PARA CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICAS.....	44
2.14.1	Reflectância da Vitrinita.....	44
3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	45
3.1	ÁREA DE ESTUDO	45
3.1.1	Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá.....	46
3.1.2	Jazida de Chico Lomã	48
3.1.3	Jazida de Santa Terezinha	51
3.1.4	Jazida de Candiota.....	53
3.2	CARACTERIZAÇÕES QUÍMICA E PETROGRÁFICA DAS AMOSTRAS.....	56
3.2.1.	Análise Imediata.....	56
3.2.1.1	Porcentagem de Umidade Higroscópica	57
3.2.1.2	Porcentagem de Cinzas	57
3.2.1.3	Porcentagem de Matérias Voláteis	58
3.2.1.4	Carbono Fixo.....	59
3.2.2	Análise Elementar	59
3.2.3	Reflectância de Vitrinita.....	60
3.2.4	Análise de Macerais	60
3.3	CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DAS AMOSTRAS.....	61
3.3.1	Determinação do Carbono Orgânico Total	61

3.3.2 Pirólise Rock-Eval.....	61
3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE BIOMARCADORES	62
3.4.1 Amostras dos Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá e Candiota	63
3.4.1.1 Moagem, liofilização e extração em Soxhlet	63
3.4.1.2 Remoção do enxofre elementar	63
3.4.1.3 Cromatografia líquida preparativa à pressão atmosférica	66
3.4.1.4 Análise cromatográfica das frações.....	68
3.4.2 Amostras das Jazida Chico Lomã e Santa Terezinha.....	69
3.4.2.1 Análise cromatográfica das frações.....	71
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	74
4.1 ANÁLISE IMEDIATA E ELEMENTAR	74
4.2 REFLECTÂNCIA DA VITRINITA	82
4.3 MACERAIS	83
4.4 GEOQUÍMICA ORGÂNICA	86
4.4.1 COT e Pirólise Rock-Eval.....	86
4.5 BIOMARCADORES	91
4.5.1 Betumes	91
4.5.2 <i>n</i> -Alcanos e isoprenóides	95
4.5.3 Análise de terpanos	106
4.5.3.1 Principais Razões de Hopanos	112
4.5.4 Esteranos	115
4.5.5 Hidrocarbonetos aromáticos.....	124
4.5.5.1 Alquilnaftalenos e alquilfenantrenos.....	126
4.5.5.2 Esteróides aromáticos.....	135

5. CONCLUSÕES	139
6. REFERÊNCIAS	143

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema ilustrando a formação de carvão, com mudanças nos parâmetros principais usados na determinação do rank: matérias voláteis (M.V.%), refletância da vitrinita (Rrandom %) e poder calorífico (PC). (Modificado de Levandowski, 2009) ¹⁴	4
Figura 2. Estrutura química hipotética do carvão. ³⁰	9
Figura 3. Localização das principais jazidas de carvão na Bacia do Paraná. (Modificado de GOMES, 2002) ³⁷	12
Figura 4. Carta estratigráfica simplificada da Bacia do Paraná. (Modificada de Milani et al., 2007). ³⁹	13
Figura 5. Estrutura química de terpanos tricíclicos. ⁴⁹	17
Figura 6. Estrutura de terpanos tetracíclicos (modificado de Peters et al., 2005) ⁵⁰ ...	18
Figura 7. Estrutura do 17 α (H), 21 β (H)-hopano com 30 átomos de C (H30).	19
Figura 8. Origem proposta dos homohopanos a partir do precursor bacteriohopanotetrol em organismos procariontes (modificado de Seifert e Moldowan, 1980). ⁵⁶	20
Figura 9. Esquema de origem dos esteranos a partir dos esteróis encontrados na membrana celular de organismos eucarióticos (modificado de Peters e Moldowan, 1993). ¹⁹ .	22
Figura 10. Origem diagenética do pristano e fitano derivado do fitol (modificado de Peters e Moldowan, 1993). ¹⁹	24
Figura 11. Diagrama ternário mostrando a interpretação dos ambientes a partir da distribuição dos esteranos. (Modificado de Waples e Machihara, 1991). ⁴²	26
Figura 12. Fragmentograma, exemplificando a distribuição do fenantreno (<i>m/z</i> 178) e seus isômeros metilados (<i>m/z</i> 192), presentes em uma amostra de carvão	33

Figura 13. Exemplo de um pirograma obtido como resultado da Pirólise Rock-Eval, (S1): Pico correspondente aos hidrocarbonetos livres; (S2): Hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento do querogênio; (S3): CO₂ liberado pelo craqueamento térmico do querogênio⁴²

Figura 14. Localização da Bacia do Paraná ressaltando a distribuição das quatro jazidas de carvão estudadas neste trabalho, localizadas no estado do Rio Grande do Sul e no sul do estado de Santa Catarina. No quadro interno destaca-se a litoestratigrafia da Formação Rio Bonito.⁹² 46

Figura 15. Perfil da disposição das camadas de carvão da Sul-Catarinense/Leste de Maracajá correspondente a sondagem MML-09 com a identificação das amostras estudadas por camada. (Modificado de Lourenzi, 2011) 47

Figura 16. Perfil esquemático do poço CBM 001- CL- RS, Jazida de Chico Lomã. (Modificado de Levandowski, 2013) 49

Figura 17. Perfil detalhado da Formação Rio Bonito do furo CBM 001-CL-RS com as camadas e leitos de carvão onde C: carvão; Ag: argilito; St: siltito; Af: arenito fino; Am: arenito médio; Ag: arenito grosso; Cg: conglomerado. (Modificado de Levandowski, 2013)..... 50

Figura 18. Perfil da disposição das camadas de carvão da Jazida de Santa Terezinha correspondente ao furo de sondagem CBM-001-ST-RS e identificação de amostras estudadas. (Modificado de Levandowski, 2009) 52

Figura 19. Perfil da disposição das camadas de carvão da Jazida de Candiota correspondente ao furo de sondagem F-364-MVII com a identificação de amostras estudadas. (Modificado de Oliveira, 2011)..... 54

Figura 20. Fluxograma apresentando as análises realizadas nas amostras de carvão deste estudo. 55

Figura 21. Fotos das etapas de preparo das amostras de carvão das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá e Candiota para análise dos biomarcadores. 65

Figura 22. Cromatografia líquida preparativa das frações de hidrocarbonetos saturados (F1), aromáticos (F2) e compostos polares (F3) com a composição dos eluentes utilizados para o fracionamento dos extratos.....	67
Figura 23. Fotos das etapas de preparo das amostras de carvão das Jazidas Chico Lomã e Santa Terezinha para análise dos biomarcadores	70
Figura 24. Diagrama do tipo Van Krevelen utilizado como parâmetro de maturação através dos valores do Índice de Hidrogênio e Tmax para as amostras de carvão das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã, Santa Terezinha e Candiota.	90
Figura 25. Fragmentogramas (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)), representativos das amostras 11-004, 11-016 e 11-017 da distribuição dos <i>n</i> -alcanos das amostras da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá.....	97
Figura 26. Fragmentogramas (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) representativos das amostras 12-023, 12-025, 12-026, 12-042, 12-044 e 12-045 mostrando a distribuição dos <i>n</i> -alcanos para a Jazida de Chico Lomã.	99
Figura 27. Fragmentogramas (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) representativos das amostras 07-153, 07-162, 07-173, 07-174, 07-178 e 07-187 mostrando a distribuição dos <i>n</i> -alcanos para a Jazida de Santa Terezinha.	100
Figura 28. Fragmentogramas (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) representativos das amostras 09-002; 09-005 e 09-015 mostrando a distribuição dos <i>n</i> -alcanos para a Jazida de Candiota.	101
Figura 29. Diagrama binário relacionando as razões Pr/ <i>n</i> C17 e Fit/ <i>n</i> C18 para as amostras das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá e Chico Lomã.	104
Figura 30. Diagrama binário relacionando as razões Pr/ <i>n</i> C17 e Fit/ <i>n</i> C18 para as amostras das Jazida Santa Terezinha.	105

Figura 31. Diagrama binário relacionando as razões Pr/nC17 e Fit/nC18 para as amostras de carvão da Jazida Candiota.	106
Figura 32. Fragmentograma de massas m/z 191 para a amostra 11-007 pertencente a Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) mostrando a distribuição dos terpanos tricíclicos, tetracíclicos e hopanos. A legenda de identificação dos compostos está listada na Tabela XIX.....	107
Figura 33. Fragmentograma de massas m/z 191 (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) para as amostras 12-023 e 12-025 (localizadas acima da intrusão ígnea), 12-043 e 12-044 (localizadas abaixo da intrusão ígnea) pertencentes à Jazida de Chico Lomã mostrando a distribuição de hopanos. A legenda de identificação dos compostos está listada na Tabela XIX.	108
Figura 34. Fragmentograma de massas m/z 191 (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) para as amostras 07-153, 07-173 e 07-178 pertencentes a Jazida de Santa Terezinha mostrando a distribuição hopanos. A legenda de identificação dos compostos está listada na Tabela XIX.	110
Figura 35. Fragmentograma de massas m/z 191 (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) para as amostras 09-002, 09-005 e 09-015 pertencentes a Jazida de Candiota mostrando a distribuição dos hopanos. A legenda de identificação dos compostos está listada na Tabela XIX.	111
Figura 36. Fragmentogramas dos esteranos (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) para as amostras 11-007 pertencente a Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá e 12-025 da Jazida de Chico Lomã. C27: transição 372 > 217; C28: transição 386 > 217 e C29: transição 400 > 217. (Identificação dos compostos na Tabela XXI)	116

Figura 37. Fragmentogramas dos esteranos (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) para as amostras 07-155 pertencente a Jazida de Santa Terezinha e 09-008 da Jazida de Candiota. C27: transição 372 > 217; C28: transição 386 > 217 e C29: transição 400 > 217. (Identificação dos compostos na Tabela XXI)	117
Figura 38. Correlação dos parâmetros de maturação térmica C29 $\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$ e C29 $\alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S+20R), (400 > 217), baseados na isomerização de centros assimétricos do C29 esterano para as amostras analisadas.....	120
Figura 39. Diagrama ternário relacionando os percentuais (%) dos esteranos regulares C27-C28-C29 com a origem da matéria orgânica para as amostras de carvão da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá.....	122
Figura 40. Diagrama ternário relacionando os percentuais (%) dos esteranos regulares C27-C28-C29 com a origem da matéria orgânica para as amostras de carvão da Jazida Chico Lomã.....	123
Figura 41. Diagrama ternário relacionando os percentuais (%) dos esteranos regulares C27-C28-C29 com a origem da matéria orgânica para as amostras de carvão da Jazida Santa Terezinha.....	123
Figura 42. Diagrama ternário relacionando os percentuais (%) dos esteranos regulares C27-C28-C29 com a origem da matéria orgânica para as amostras de carvão da Jazida Candiota.	124
Figura 43. Fragmentogramas (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) das frações de hidrocarbonetos aromáticos para 3 amostras selecionadas: 12-026 (Jazida de Chico Lomã), 07-123 (Jazida de Santa Terezinha) e 09-013 (Candiota); Abreviações: MN = metil-naftalenos; DMN = dimetil-naftalenos; TMN = trimetil-naftalenos; MF = metil-fenantrenos; DMF = dimetil-fenantrenos	125

Figura 44. Fragmentograma (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) dos íons: m/z 142, característico dos metil-naftalenos; m/z 156, característico dos dimetil-naftalenos; m/z 170, característico dos trimetil-naftalenos: para amostra 11-004 da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá. Número dos picos referem-se aos isômeros dos naftalenos 127

Figura 45. Fragmentograma (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) dos íons: m/z 142, característico dos metil-naftalenos; m/z 156, característico dos dimetil-naftalenos; m/z 170, característico dos trimetil-naftalenos; m/z 184, característico dos tetrametil-naftalenos para amostra 07-162 da Jazida Santa Terezinha. Número dos picos referem-se aos isômeros dos naftalenos. 128

Figura 46. Fragmentograma (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) dos íons: m/z 142, característico dos metil-naftalenos; m/z 156, característico dos dimetil-naftalenos; m/z 170, característico dos trimetil-naftalenos; m/z 184, característico dos tetrametil-naftalenos para amostra 12-025 da Jazida Chico Lomã. Número dos picos referem-se aos isômeros dos naftalenos. 129

Figura 47. Fragmentograma (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) dos íons: m/z 142, característico dos metil-naftalenos; m/z 156, característico dos dimetil-naftalenos; m/z 170, característico dos trimetil-naftalenos; m/z 184, característico dos tetrametil-naftalenos para amostra 12-025 da Jazida Chico Lomã..... 130

Figura 48. Fragmentograma (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) dos íons: m/z 178, característico dos fenantrenos; m/z 192, característico dos metil-fenantrenos; m/z 206, característico dos dimetil-fenantrenos para amostra 11-013 da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá. 131

Figura 49. Fragmentograma (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) dos íons: m/z 178, característico dos fenantrenos; m/z 192, característico dos

metil-fenantrenos; m/z 206, característico dos dimetil-fenantrenos para amostra 12-023 da Jazida de Chico Lomã. 132

Figura 50. Fragmentograma (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) dos íons: m/z 178, característico dos fenantrenos; m/z 192, característico dos metil-fenantrenos; m/z 206, característico dos dimetil-fenantrenos para amostra 07-153 da Jazida de Santa Terezinha. 133

Figura 51. Fragmentograma (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) dos íons: m/z 178, característico dos fenantrenos; m/z 192, característico dos metil-fenantrenos; m/z 206, característico dos dimetil-fenantrenos para amostra 09-007 da Jazida de Candiota. 134

Figura 52. Fragmentogramas (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) m/z 231 e 253 correspondentes à distribuição dos esteranos monoaromáticos e triaromáticos usados como indicativo de evolução térmica para a amostra 12-026 da Jazida de Chico Lomã (Identificação dos compostos na Tabela XXIII). 136

Figura 53. Fragmentogramas (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) m/z 231 e 253 correspondentes a distribuição dos esteranos monoaromáticos e triaromáticos usados como indicativo de evolução térmica para a amostra 12-044 da Jazida de Chico Lomã (Identificação dos compostos na Tabela XXIII). 137

Figura 54. Aromatização de esteranos em óleos e sedimentos, mostrando a fragmentação característica de esteranos, esteróides monoaromáticos e triaromáticos. 137

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Variação nas características do carvão de acordo com o grau de carbonificação. (Modificado de Muller et al., 1987) ¹⁶	5
Tabela II. Parâmetros geoquímicos analisados para hidrocarbonetos aromáticos.....	32
Tabela III. Guia para interpretação das principais razões de biomarcadores (saturados e aromáticos) e suas informações.....	36
Tabela IV. Critérios geoquímicos que descrevem os níveis de maturação térmica segundo Tissot e Welte (1984). ¹⁸	43
Tabela V. Resultados da Análise Imediata e Elementar dos carvões da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá.....	76
Tabela VI. Resultados da Análise Imediata e Elementar dos carvões da Jazida de Chico Lomã.....	77
Tabela VII. Resultados das análises imediata para os carvões da Jazida de Santa Terezinha.....	78
Tabela VIII. Resultados da Análise Imediata e Elementar dos carvões da Jazida de Candiota.	80
Tabela IX. Classificação das quatro Jazidas de carvão através dos valores de reflectância de vitrinite (Rrandom (%))	84
Tabela X. Composição maceral e matéria mineral dos carvões das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã e Santa Terezinha e Candiota.....	85
Tabela XI. Resultados obtidos para análise de COT, pirólise Rock-Eval e parâmetros petrográficos das amostras de carvão da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá.....	87
Tabela XII. Resultados obtidos para análise de COT, pirólise Rock-Eval e parâmetros petrográficos das amostras de carvão da Jazida Chico Lomã.....	87

Tabela XIII. Resultados obtidos para análise de COT, pirólise Rock-Eval e parâmetros petrográficos das amostras de carvão da Jazida Santa Terezinha.	88
Tabela XIV. Resultados obtidos para análise de COT, pirólise Rock-Eval e parâmetros petrográficos das amostras de carvão da Jazida Candiota.....	88
Tabela XV. Percentuais de hidrocarbonetos saturados (SAT), aromáticos (ARO), compostos polares (NSO) e % de recuperação (REC) obtidos por cromatografia a líquido preparativa em coluna em pressão atmosférica, para as amostras de carvão da Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá (MML-09) e Candiota (F-364-MVII)	92
Tabela XVI. Percentuais de hidrocarbonetos saturados (SAT), aromáticos (ARO), compostos polares (NSO) e % de recuperação (REC) obtidos por cromatografia líquida de média pressão para as amostras de carvão da Jazidas de Chico Lomã (CBM 001-CL-RS) e Santa Terezinha (CBM 001-ST-RS).	94
Tabela XVII. <i>n</i> -Alcanos e isoprenóides identificados no fragmentograma de massas do íon <i>m/z</i> 71 da fração de hidrocarbonetos saturados de extratos das amostras analisadas.	95
Tabela XVIII. Principais razões de biomarcadores da família dos hidrocarbonetos saturados para as 4 Jazidas estudadas.	103
Tabela XIX. Identificação dos terpanos tricíclicos, tetracíclicos e hopanos para as amostras analisadas.	112
Tabela XX. Principais razões de biomarcadores da família dos hopanos	113
Tabela XXI. Identificação dos esteranos presentes nas amostras de carvão das Jazidas deste estudo.	118
Tabela XXII. Principais razões de biomarcadores da família dos esteranos.	121
Tabela XXIII. Identificação dos esteranos monoaromáticos e triaromáticos para os fragmentogramas das Figuras 52 e 53, pertencente as amostras 12-026 e 12-044	138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABREVIÇÃO/SIGLA	NOME POR EXTENSO
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	“American Society for Testing and Materials”
DCM	Diclorometano
COT	Carbono orgânico total
DMN	Razão dimetil-naftalenos
F	Fenantrenos
F1	Fração de Hidrocarbonetos Alifáticos.
F2	Fração de Hidrocarbonetos Aromáticos.
F3	Fração de Compostos Polares.
Fit	Fitano
GC	Cromatografia Gasosa
GC-FID	Cromatografia Gasosa acoplada a detector por Ionização em chama.
GC-MS	cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas.
GC-MS/MS	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas Tandem
HC	Hidrocarbonetos
HPA	Hidrocarbonetos Aromáticos
ICCP	“International Committee for Coal and Organic Petrology”

IFP	“French Institute of Petroleum”
IH	Índice de hidrogênio
IMF	Índice de metil-fenantrenos
IO	Índice de oxigênio
IP	Índice de produção
IPC	Índice preferencial de carbono.
JSCLM	Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá
MA	Esteróides monoaromáticos
MF	Metil-fenantrenos
MN	Razão de metil-naftalenos.
MPLC	Cromatografia a Líquido a Média Pressão
m/z	Razão massa carga
NBR	Norma Brasileira
Pr/Prist	Pristano
Rrandom (%)	Refletância da vitrinita
S	Enxofre
S1	Pico correspondente aos hidrocarbonetos livres
S2	Hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento do querogênio
S3	CO ₂ liberado pelo craqueamento térmico do querogênio
SIM	<i>Selected Ion Monitoring.</i>
TA	Esteróides Triaromáticos
TMN	Razão trimetil-naftalenos

RESUMO

Dentro do espectro de recursos energéticos do país as principais reservas de carvão brasileiro encontram-se na região sul, na Bacia do Paraná. São oito as jazidas de maior importância dessa bacia: Sul-Catarinense, Santa Terezinha, Morungava-Chico Lomã, Charqueadas, Leão, Iruí, Capané e Candiota. O presente trabalho teve como objetivo a caracterização geoquímica e petrográfica de quatro Jazidas sulbrasileiras do Permiano: Sul-Catarinense/Leste de Maracajá (JSCLM), Chico Lomã, Santa Terezinha e Candiota. Amostras de perfil estratigráfico dessas jazidas foram submetidas a análises de teor de carbono orgânico (COT), pirólise Rock-Eval, biomarcadores (*n*-alcanos, isoprenóides, hopanos, esteranos e hidrocarbonetos aromáticos) e petrográficas (reflectância da vitrinite e macerais). Estas investigações permitiram a determinação do grau de carbonificação, do paleoambiente deposicional e o tipo de matéria orgânica presente nos carvões destas quatro jazidas.

A análise de macerais mostrou que todos os carvões estudados apresentam o predomínio da vitrinite, seguido de liptinite e em menor quantidade inertinite.

Com base no poder refletor da vitrinite, os carvões apresentam a seguinte classificação: Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá - betuminoso alto volátil A; carvões de Chico Lomã - sub-betuminoso A até antracito; carvões da Jazida de Santa Terezinha - betuminoso alto volátil A e carvões de Candiota - sub-betuminoso tipo B e sub-betuminoso tipo C.

As medidas de reflectância da vitrinite e os dados de T_{max} obtidos da Pirólise Rock-Eval indicam que as Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã e Santa Terezinha que são termicamente maduras encontrando-se no início da janela de óleo, enquanto que a Jazida de Candiota é termicamente imatura. A maioria dos carvões apresenta índice de hidrogênio (IH) entre 50-200 mg HC/g COT, o que implica em potencial para geração de gás.

A razão Pristano/Fitano, que é controlada principalmente pelo tipo de matéria orgânica, apresentou valores superiores a 1 para todas as amostras, o que indica condições subóxicas de ambiente deposicional. O perfil dos esteranos C27, C28, C29 mostrou predominância do C29 para todas as amostras, indicando a contribuição de matéria orgânica terrestre para a formação dos mesmos.

Através da distribuição dos hopanos, observou-se a predominância do epímero S sobre o R para os hopanos da faixa de C31-C35, bem como a ausência dos hopanos de configuração

menos estáveis, os $\beta\beta$, nos carvões das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã e Santa Terezinha indicando que estes carvões tem um grau de carbonificação mais elevado. Comportamento oposto foi observado para os carvões da Jazida de Candiota onde ocorreu a presença dos hopanos $\beta\beta$, bem como a predominância do epímero R sobre o S, características de matéria termicamente imatura ou pouco evoluída. A razão dos compostos aromáticos, metil-naftalenos e metil-fenantrenos não apresentam resultados confiáveis como os dos demais biomarcadores da fração dos hidrocarbonetos alifáticos.

A análise de biomarcadores, utilizando GC-MS e GC-MS/MS permitiu a interpretação do paleoambiente deposicional, da origem e da maturação dos carvões, proporcionando uma outra maneira de determinação do grau de carbonificação além da reflectância da vitrinite ($R_{\text{random}}\%$) e T_{max} (temperatura máxima de liberação de hidrocarbonetos) obtido da análise de Pirólise Rock-Eval.

ABSTRACT

Within the energy resources spectrum of the country, the main coal reserves are in the south of Brazil, in the Paraná Basin. There are eight sources of utmost importance that basin: South of Santa Catarina, Santa Terezinha, Morungava-Chico Lomã, Charqueadas, Leão, Iruí, Capané and Candiota. The present study aimed to characterize by geochemical and petrographic methods four Permian deposits of coals from south of Brazil: Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã, Santa Terezinha and Candiota. Samples of stratigraphic profile of these deposits were analyzed for organic content (TOC), Rock-Eval pyrolysis, biomarkers (*n*-alkanes, isoprenoids, hopanes, steranes and aromatic hydrocarbons) and petrographic (maceral and vitrinite reflectance). These studies allowed determination of the degree of carbonification, of depositional paleoenvironment and type of organic matter present in these four coals deposits. The maceral analysis showed that all the samples studied show the predominance of vitrinite, followed by liptinite and inertinite lower amount. Based on reflectance of vitrinite, the coals have the following classification: coal from Sul-Catarinense/Leste de Maracajá - high volatile A bituminous; coal of Chico Lomã - subbituminous A to anthracite; coal of Santa Terezinha - high volatile A bituminous and coal of Candiota - sub-bituminous type B and sub-bituminous type C. Reflectance measurements of vitrinite and T_{max} data obtained from Rock-Eval pyrolysis indicate that the deposits at Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã and Santa Terezinha are thermally mature and in the beginning of the oil window, whereas the deposit of Candiota is thermally immature. Most of coal has hydrogen index (HI) between 50-200 mg HC/g TOC, which implies potential for gas generation. The ratio Pr/Flt, which is controlled mainly by the type of organic matter, showed values greater than 1 for all samples, which indicates suboxic conditions of depositional environment. The profile of steranes C27, C28, C29 showed the predominance of C29 for all samples, indicating the contribution of input of higher plants for the formation of organic matter. Through the distribution of hopanes, there was a predominance of S over the R epimer for hopanes the range C31-C35, and the absence of hopanes less stable configuration, $\beta\beta$, in the coals from Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã and Santa Terezinha indicating that they have a higher degree of carbonification. Opposite behavior was observed for the coals of the Candiota where the presence of $\beta\beta$ hopanes occurred, as well as the dominance of R over the S epimer, features thermally immature or little thermal evolution. The ratio of aromatic compounds methyl-naphthalene and methyl-

phenanthrenes not have reliable results as those of other biomarkers fraction of aliphatic hydrocarbons. The biomarker analysis using GC-MS and GC-MS/MS allowed the interpretation of depositional paleoenvironment, the origin and maturation of coals, providing another way of determining the degree of carbonification beyond vitrinite reflectance ($R_{\text{random}}\%$) and T_{max} (maximum temperature of release of hydrocarbons) obtained from the analysis of Rock-Eval pyrolysis.

1. INTRODUÇÃO

O carvão fóssil é uma das matérias primas mais utilizada como fonte alternativa de energia, o que torna sua caracterização e a estimativa de seus constituintes de extrema utilidade para o seu melhor e total aproveitamento.

Apesar do aumento de geração energética renováveis como a solar e a eólica, em 2050, individualmente, a fonte predominante de produção de energia primária no planeta deverá ser o carvão. A perspectiva é de que o carvão fóssil entre 2000 e 2050 dobre sua produção e supere o petróleo dentro da matriz energética mundial.¹ O sul do Brasil, estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, são conhecidos desde o início do século passado como a região de camadas carboníferas economicamente mais importante do nosso país, visto a abundância das jazidas de carvão existentes, principalmente no estado do Rio Grande do Sul.² Esta ocorrência de carvão, historicamente denominada de formação Rio Bonito, é constituída por carvões Gonduânicos. Quanto à idade, a Formação Rio Bonito situa-se no Permiano nos estágios Artinskiano/Kunguriano.³⁻⁵

Os biomarcadores geoquímicos, ou marcadores moleculares, são moléculas orgânicas presentes em carvões, petróleo, sedimentos e rochas, que guardam semelhança com sua molécula precursora, sintetizada por organismos vivos. Seu estudo na geoquímica orgânica tem sido amplamente utilizado, por serem capazes de gerar informações que auxiliam e complementam os dados petrográficos no estudo da origem e da maturação da matéria orgânica. Sua presença pode ser determinada por meio de cromatografia à gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). Ainda são poucos os trabalhos científicos com objetivo de caracterizar os carvões da Bacia do Paraná utilizando parâmetros geoquímicos, como os biomarcadores. Existem vários trabalhos utilizando parâmetros petrográficos.⁶⁻⁸ No entanto, apesar de vários

trabalhos petrográficos na Bacia do Paraná as Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã e Santa Terezinha não tinham sido caracterizadas por meio de análise de biomarcadores. Assim, a caracterização geoquímica orgânica destas jazidas apresenta um papel importante, pois permitirá a formação de um banco de dados sobre a geoquímica orgânica dos carvões sulbrasileiros, contribuindo para o aprimoramento e conhecimentos dos dados petrográficos. O presente trabalho tem por objetivo principal a determinação do grau de evolução térmica, o paleoambiente deposicional, a origem, e o potencial de geração de gás e óleo por meio da caracterização geoquímica através da análise de biomarcadores, Pirólise Rock-Eval e carbono orgânico total (COT) de carvões de quatro perfis estratigráficos de poços exploratórios da Formação Rio Bonito do Permiano (Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã, Santa Terezinha e Candiota) e correlacionar estes resultados com dados petrográficos e químicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O CARVÃO

O carvão é uma rocha sedimentar combustível formada a partir da matéria vegetal soterrada e compactada ao longo de milhões de anos. É encontrado em grandes profundidades ou perto da superfície. Possui aparência preta ou marrom, lisa, macia e quebradiça. Fatores como pressão, temperatura e tempos de atuação, determinam a carbonificação gradativa da matéria vegetal.⁹

Entre os recursos energéticos não renováveis, o carvão ocupa a primeira colocação em abundância e perspectiva de vida útil, sendo, a longo prazo, a mais importante reserva energética mundial. No que se refere à composição da matriz energética global, o carvão fica abaixo apenas do petróleo.¹⁰⁻¹¹

Fundamental para a economia mundial, o carvão é empregado principalmente na geração de energia (64%), na produção de aço (33%) e, em menor proporção (3%), em outros segmentos, como por exemplo, na indústria cimenteira.¹²

2.2 CARBONIFICAÇÃO: RANK DO CARVÃO

O grau de alteração que o carvão foi submetido pelo soterramento e efeitos tectônicos determinam o grau de carbonificação (*rank*). Após o soterramento as alterações ocorridas pelos processos geoquímicos levam para os estágios de turfa, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso até antracito (Figura 1). O processo de carbonificação pode ser descrito como um enriquecimento relativo de carbono fixo a custo da perda de outros elementos, como hidrogênio

e oxigênio, que são expulsos sob a forma de: água, dióxido de carbono e metano. Essa transformação gradual da matéria vegetal em carvão, denominada de *rank* do carvão, é de grande importância na análise e classificação dos carvões para a posterior definição de sua forma de utilização.¹³

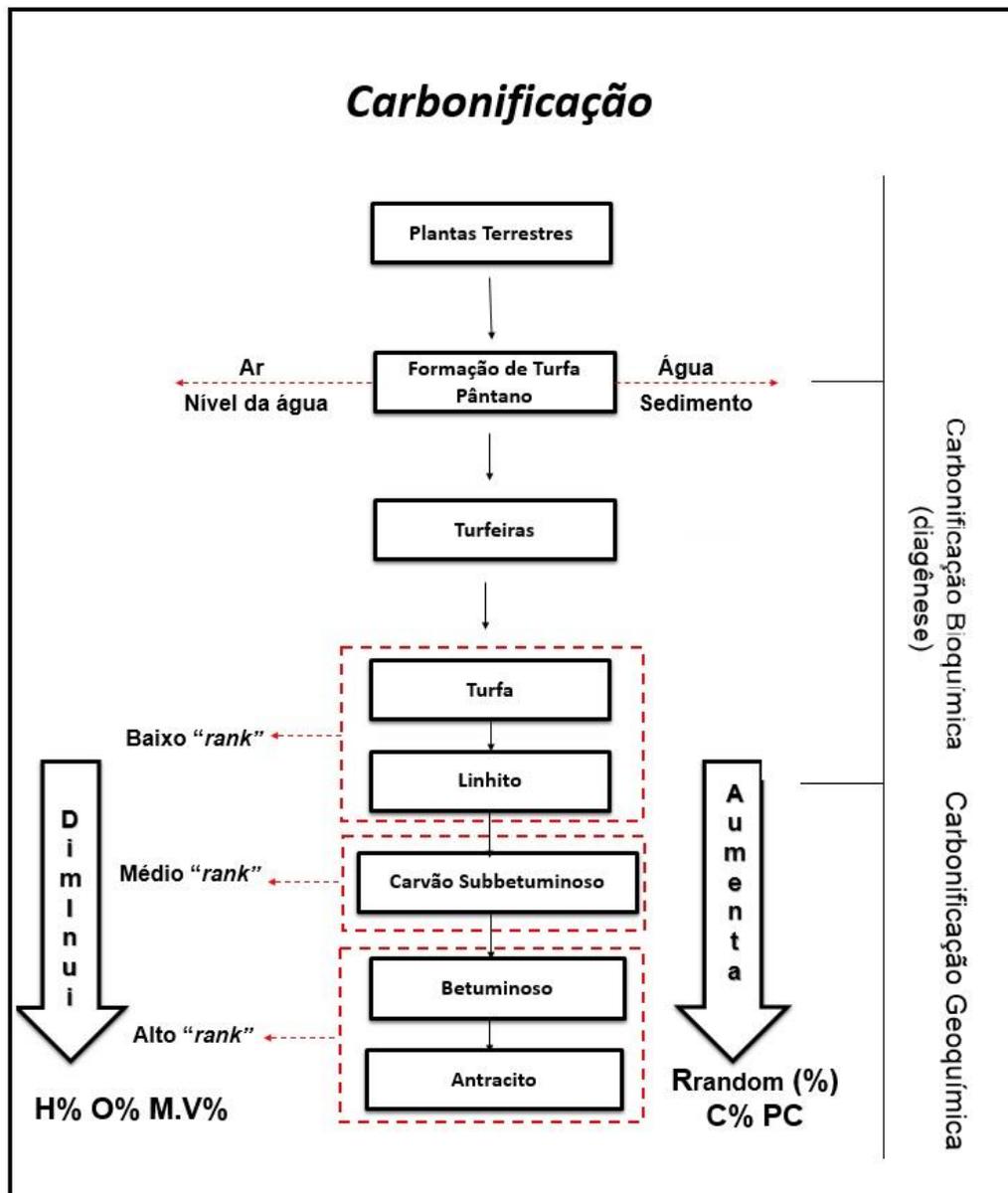


Figura 1. Esquema ilustrando a formação de carvão, com mudanças nos parâmetros principais usados na determinação do rank: matérias voláteis (M.V.%), refletância da vitrinita (Rrandom %) e poder calorífico (PC). (Modificado de Levandowski, 2009)¹⁴

A classificação do carvão nunca foi uma tarefa simples, devido à complexidade das propriedades químicas e físicas e seus usos variados.¹⁵ Existem atualmente inúmeras classificações, em nível mundial, para o carvão. As classificações mais importantes são: Americana, Alemã, Russa, Inglesa, Francesa e Polonesa, entre outras. Cada uma das classificações enfoca parâmetros específicos para o uso do carvão no respectivo país.¹⁶ Para as características dos carvões brasileiros, a classificação mais adequada é da Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM D 388).¹⁷

Os principais parâmetros para a medida do *rank* de um carvão envolvem: teor de umidade, poder calorífico, matéria volátil, carbono fixo total, teor de hidrogênio e reflectância da vitrinita. Os diferentes tipos de carvões existentes na natureza, são resultados do grau de carbonificação ou *rank* e as mudanças ocorridas em suas características físico-químicas que se apresentam resumidas na Tabela I.

Tabela I. Variação nas características do carvão de acordo com o grau de carbonificação.¹⁶

Parâmetro	Turfa	Linhito	Carvão	Antracito
Umidade higroscópica (%)	65 a 90	15 a 45	1 a 3	-
Carbono* (%)	± 55	65 a 75	75 a 90	90 a 96
Hidrogênio* (%)	± 6	5	4,5 a 5,5	2 a 5
Oxigênio* (%)	± 33	25	3 a 11	4 a 11
Matérias Voláteis*(%)	± 60	± 40	10 a 45	3 a 10
Carbono Fixo (%)	± 25	± 35	25 a 80	± 90
Cinzas (%)	± 10	± 9	0,5 a 40	3 a 30
Poder Calorífico (cal/g)	4,000 a 5,700	Até 5,700	5,700 a 9,600	8,200 a 9,200
Reflectância da Vitrinita	-	0,5	0,5 a 1,5	± 2,2

(*) Medidas sobre o carvão isento de umidade e cinzas

2.3 FORMAÇÃO DO CARVÃO E AS ETAPAS DE CARBONIFICAÇÃO

O carvão tem origem a partir da matéria orgânica depositada nas bacias sedimentares. Com o progressivo soterramento, a matéria orgânica passa por uma série de transformações físico-químicas que podem ser agrupadas de acordo com os seguintes estágios evolutivos: diagênese, catagênese, metagênese.^{18,19}

A diagênese engloba as alterações físicas, químicas e microbiológicas que ocorrem durante a deposição ou com pouco soterramento, sob condições brandas de temperatura e pressão no início do processo de compactação dos sedimentos. Esta etapa compreende uma faixa de temperatura da ordem de 60°C a 80°C. No início da diagênese, predominam as alterações químicas relacionadas à atividade bacteriana.¹⁸ Estas alterações levam à transformação dos biopolímeros (proteínas, lipídios, carboidratos e ligninas) em geopolímeros. Com o progressivo soterramento da matéria orgânica, ligações heteroatômicas são rompidas e grupos funcionais são eliminados, tais como dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e outros compostos heteroatômicos contendo N e/ou S na molécula. Ao final desse processo, em que o principal hidrocarboneto formado é o metano biogênico, a biomassa original é transformada em querogênio, porção da matéria orgânica sedimentar insolúvel em solventes orgânicos.

A catagênese, estágio evolutivo que segue a diagênese é a fase inicial da carbonificação. Ela ocorre devido ao contínuo incremento na temperatura, subsidência da bacia e aumento da pressão propiciando reações de isomerização, aromatização e craqueamento que resultam na conversão do querogênio em óleo e, posteriormente, gás.¹³

Sob condições de soterramento ainda maiores, sob temperaturas na faixa de 150°C a 200°C, é alcançado o estágio da metagênese. Neste último estágio, os biomarcadores são drasticamente reduzidos em concentração ou completamente destruídos. Sob condições de soterramento ainda mais drásticas, o contínuo incremento da temperatura leva à degradação da

matéria orgânica e dos hidrocarbonetos gerados, deixando como remanescente grafite, gás carbônico e algum resíduo de gás metano.¹⁹

2.4 JANELA DE ÓLEO

O termo maturação se refere ao estágio de evolução térmica alcançado pelos carvões. Um carvão é chamado de imaturo quando o querogênio encontra-se ainda na fase de diagênese.

Ao passar pela catagênese, o carvão é considerado maturo. No início da catagênese, o querogênio passa inicialmente pela “janela de óleo” (zona de geração de óleo ou *oil window*), estágio em que predomina largamente a geração de hidrocarbonetos líquidos de média massa molecular. No entanto, ainda na catagênese sob temperaturas elevadas, os óleos gerados são fortemente adsorvidos nos carvões devido sua estrutura altamente porosa e são craqueados a hidrocarbonetos mais leves e gases antes de expulsão.^{13, 20}

Diversos parâmetros químicos, óticos, Pirólise Rock-Eval e biomarcadores combinados são utilizados como indicadores do grau de maturação de carvões. Um dos mais empregados para determinar a janela de óleo e gás é a medida da reflectância da vitrinita Rrandom (%).

Teichmüller, (1973)²¹ e Vassoevich et al. (1974)²² propuseram uma faixa de 0,5 a 1,3 Rrandom (%) para a janela de óleo. Geralmente na geologia do petróleo a janela de óleo abrange uma faixa de 0,5-0,6 à 1,3-1,35 Rrandom (%).^{13,23}

A utilização de uma única faixa para definir a janela de óleo para carvões ou rochas geradoras é insuficiente para descrever a história de geração, pois estes apresentam muitas vezes, tipo de querogênio e origem distintas. Em outras palavras, a faixa de maturação, onde a geração de óleo se inicia para rochas geradoras de fontes marinhas e lacustres geralmente não corresponde ao grau de maturação em que se inicia a expulsão de óleo para carvões húmicos

que são de fonte terrestre.^{24,25} Para carvões húmicos do Permiano uma efetiva janela de óleo ocorre de 0,85 a 1,7 Rrandom (%) e Tmax de 440 a 490°C.²⁶

2.5 COMPOSIÇÃO DO CARVÃO

O carvão é uma mistura heterogênea, complexa de constituintes orgânicos e inorgânicos contendo fases sólida, líquida e gasosa intimamente misturadas.²⁷

2.5.1 Constituintes Orgânicos do carvão

A constituição elementar da matéria orgânica é basicamente carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. O arranjo estrutural destes elementos pode ser idealizado como uma macromolécula constituída basicamente de ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio. Os demais elementos estão distribuídos nas ramificações. Esta estrutura é constituída basicamente de núcleos aromáticos e alifáticos ligados a grupos periféricos variados. Presa aos espaços vazios da macromolécula encontra-se a fase móvel, constituída de moléculas de baixa massa molecular. A fase móvel não está ligada a macromolécula e sua origem é atribuída a certos tecidos vegetais contidos nas plantas que originaram o carvão.²⁸ A estrutura exata do carvão é desconhecida, devido à sua natureza extremamente complexa.²⁹ A Figura 2 apresenta uma possível estrutura para o carvão.

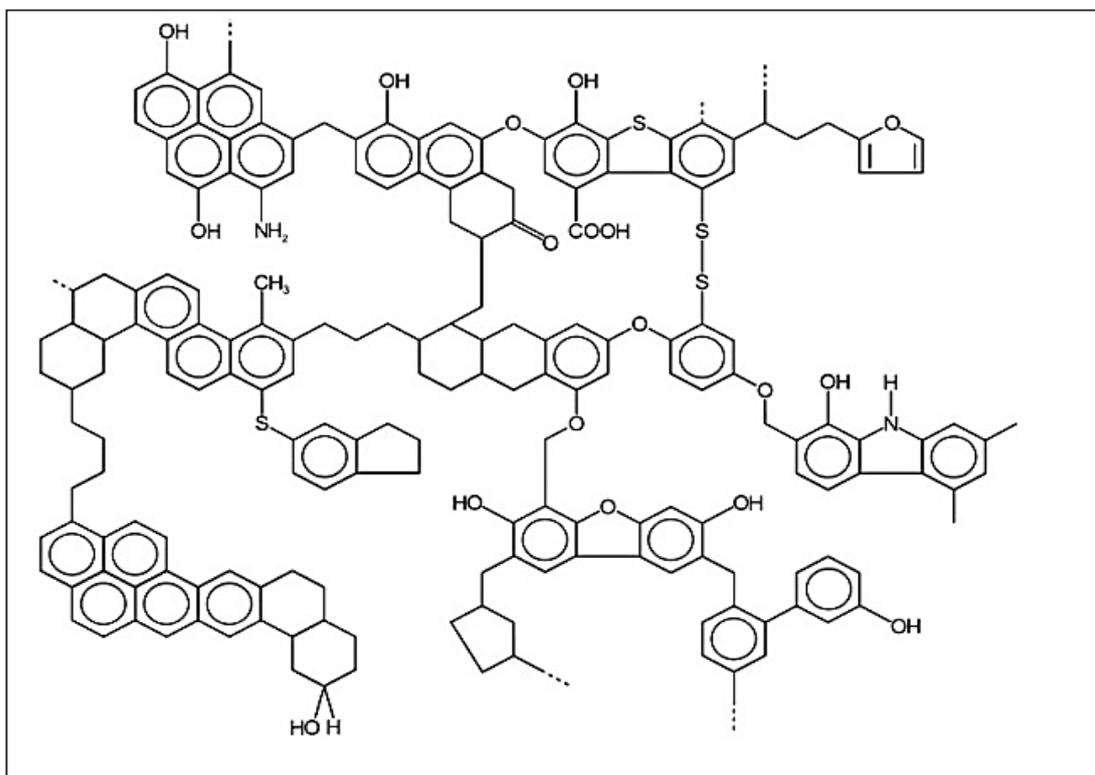


Figura 2. Estrutura química hipotética do carvão.³⁰

2.5.2 Constituintes microscópicos do Carvão – Macerais

Os carvões são constituídos de uma mistura complexa de componentes microscópicos orgânicos chamados macerais. Macerais, segundo *International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP)* são remanescentes de plantas carbonificadas as quais representam forma e/ou estrutura ainda preservada no estágio de carvão betuminoso (grau de evolução térmica) ou ainda produtos de degradação para os quais a origem vegetal não pode mais ser reconhecida. A determinação das ocorrências e das proporções dos macerais nos carvões é importante para o conhecimento das suas propriedades e características.³¹

Há três grupos básicos de macerais, que são: vitrinita derivada da carbonificação do tecido da madeira; a liptinita é originada de remanescentes compostos de plantas relativamente ricas em hidrogênio tais como resinas, esporos, cutículas e partes enceradas de vegetais e a inertinita (maceral relativamente inerte a queima) que é derivada das mesmas substâncias originais que formam a vitrinita, mas submetidas a um processo de oxidação antes da deposição.³¹

2.5.3 Constituintes Inorgânicos do carvão

A matéria inorgânica compreende sólidos (cristalinos e não cristalinos) e fluídos inorgânicos constituintes do carvão. Também fazem parte da matéria inorgânica os elementos tais como Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, Si, Ti e elementos traço ligados covalentemente e ionicamente à matéria orgânica (compostos organometálicos, sais de ácidos carboxílicos entre outros).³²

A matéria mineral representa, geralmente, uma proporção significativa na composição do carvão, e sua quantidade varia de jazida para jazida e mesmo ao longo de uma jazida. Os constituintes inorgânicos são constituídos principalmente por silicatos, argilo-minerais, carbonatos e sulfetos.³³

2.6 RESERVAS DE CARVÃO NO BRASIL

A Bacia do Paraná localiza-se ao sudoeste do Escudo Atlântico é uma das bacias sedimentares da Plataforma Sul Americana. Ela abrange principalmente o centro-sul do Brasil, desde o estado do Mato Grosso até o estado do Rio Grande do Sul. Além do Brasil, ela também

distribuiu-se no nordeste da Argentina, na porção leste do Paraguai e no norte do Uruguai. É uma depressão ovalada, com o eixo maior quase norte-sul, e possui uma área de cerca de 1,5 milhões de quilômetros quadrados. Esta Bacia desenvolveu-se durante parte das eras Paleozóica e Mesozóica e seu registro sedimentar compreende rochas depositadas do Período Ordoviciano ao Cretáceo a 460 milhões de anos atrás.³⁴

As principais reservas de carvão brasileiro encontram-se na região sul, na Bacia do Paraná somando 32 bilhões de toneladas, dos quais 89% estão no Rio Grande do Sul, 10% em Santa Catarina, 0,3% no Paraná e o restante em São Paulo. São oito jazidas de maior importância: Sul-Catarinense, Santa Terezinha, Morungava-Chico Lomã, Charqueadas, Leão, Iruí, Capané e Candiota (Figura 3).³⁵

A ocorrência de carvão é atribuída historicamente pela Formação do Rio Bonito, da era Permiana depositado a aproximadamente 280 milhões de anos. A profundidade das camadas de carvão varia de nula (aflorante) a aproximadamente 1.200 m no litoral, na área de Torres. Sob o ponto de vista dos sistemas deposicionais, as camadas de carvão foram depositadas em ambiente de lagunas, atrás de barreiras, numa costa dominada por ondas com influência das marés. Os altos teores de enxofre em muitas camadas foram propiciados pela ingressão de águas marinhas (rica em sulfatos, com disponibilidade de Fe, propiciando a formação de pirita nas turfeiras).³⁶

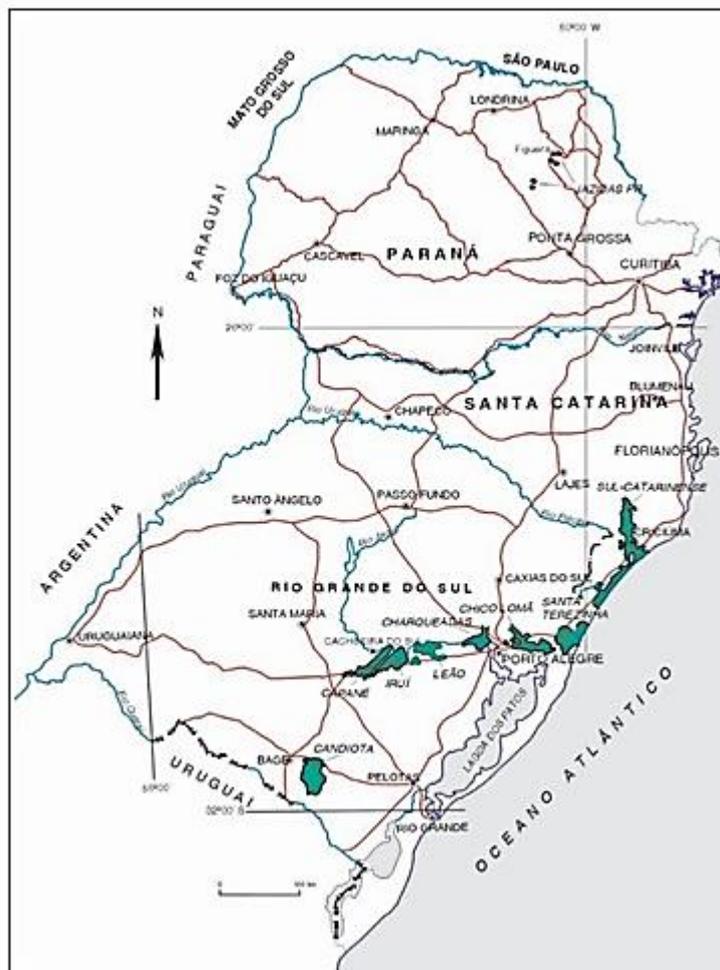


Figura 3. Localização das principais jazidas de carvão na Bacia do Paraná. (Modificado de GOMES, 2002) ³⁷

2.7 FORMAÇÃO RIO BONITO

A Formação Rio Bonito é representada por uma sucessão sedimentar cíclica de pacotes de arenitos, siltitos e folhelhos.³⁸ Ela foi depositada num ambiente costeiro, formado por rios, deltas, baías e estuários com planícies de marés, ilha de barreira e plataforma marinha rasa. A faixa de afloramento da Formação Rio Bonito ocorre principalmente em uma estreita faixa nos estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e no Uruguai.³⁹ A Formação Rio Bonito pertence à supersequência estratigráfica de segunda ordem denominada

Supersequência Gondwana I. (Figura 4).⁴⁰ Quanto à idade, a Formação Rio Bonito, com base em informações palinológicas e paleobotânicas situa-se no período Permiano nos estágios Artinskiano/Kunguriano.³

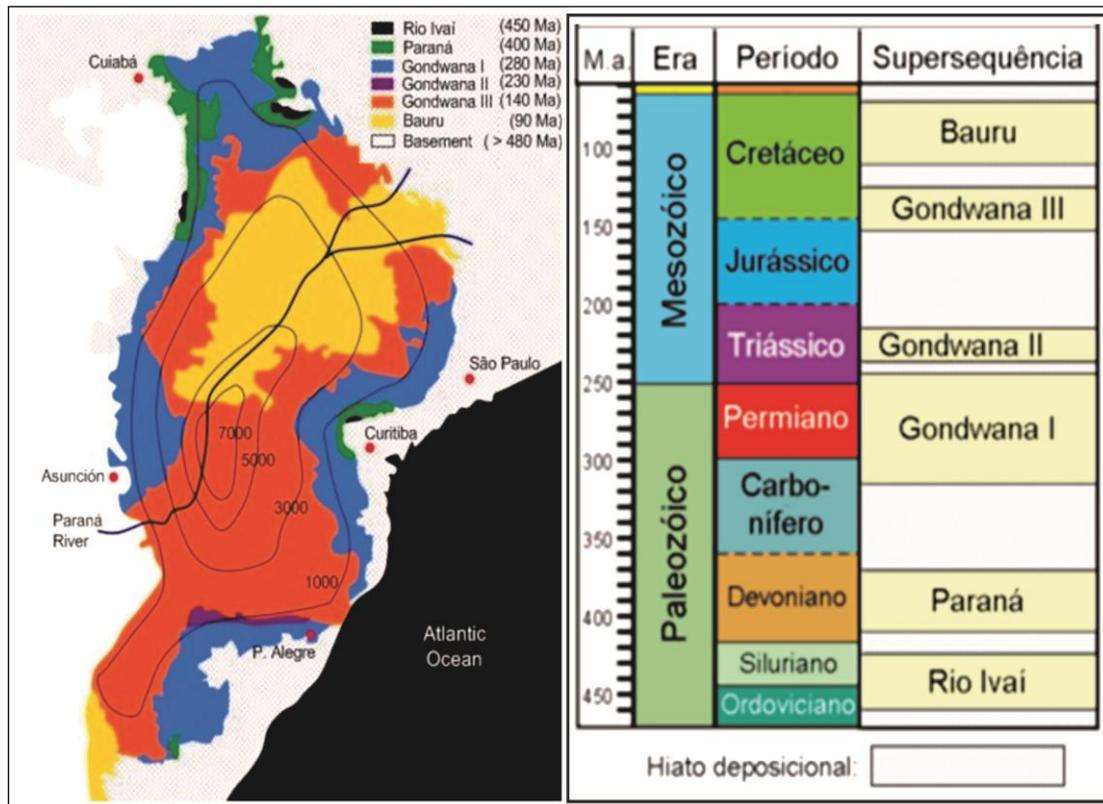


Figura 4. Carta estratigráfica simplificada da Bacia do Paraná. (Modificada de Milani et al., 2007).³⁹

2.8 GEOQUÍMICA ORGÂNICA

A geoquímica orgânica desenvolvida na década de 1970 utiliza ferramentas da química para o estudo da origem, grau de evolução térmica e condições deposicionais de carvões, rochas e petróleo através da análise de biomarcadores.^{41,42}

O marco da fundação da geoquímica orgânica foi no ano de 1936, com o trabalho pioneiro do químico orgânico alemão Alfred Treibs (1899-1983). Treibs identificou a presença de

porfirinas (moléculas orgânicas heterocíclicas constituídas de unidades básicas contendo carbono, hidrogênio e nitrogênio) em folhelhos (uma rocha sedimentar de granulometria bastante fina, frequentemente associada a teores expressivos de matéria orgânica acumulada ao longo do tempo geológico), em petróleo e em carvão, demonstrando serem estes pigmentos (as porfirinas) o produto da degradação de substâncias de origem biológica (clorofila e hemina) e, dessa maneira, revelando a ligação destes materiais geológicos com substâncias de origem bioquímica presentes na matéria viva.

A geologia desenvolveu-se efetivamente a partir de 1775. A química orgânica, em particular, desenvolveu-se a partir do mesmo período, em decorrência da constatação da diferença básica entre compostos químicos de origem orgânica e inorgânica – de que compostos orgânicos sempre contêm carbono. A geologia e a química orgânica continuaram a se desenvolver independentemente até a parte inicial do século XX, quando geólogos perceberam a importância científica e prática da matéria orgânica presente nas rochas, e quando químicos orgânicos descobriram que as rochas contêm uma abundância de compostos orgânicos de interesse fundamental e aplicado.⁴³

2.9 BIOMARCADORES

Os biomarcadores são compostos orgânicos complexos, encontrados em betumes, petróleos e sedimentos, cujas estruturas moleculares apresentam uma estrutura inequívoca com compostos naturais presentes em organismos vivos, como bactérias, fitoplâncton, zooplâncton e vegetais superiores. A principal característica de um biomarcador é que a sua estrutura deve ser quimicamente estável quando submetido aos processos de sedimentação e soterramento da matéria orgânica.¹⁸ O termo fósseis químico foi usado primeiramente por Eglinton & Calvin, (1967)⁴⁴ para descrever compostos orgânicos na geosfera cujo esqueleto carbônico sugeriria uma ligação direta com um produto natural conhecido. Antigamente estes compostos eram chamados de marcadores biológicos e posteriormente de fósseis moleculares. O termo biomarcadores proposto por Seifert & Moldowan (1986) é, atualmente, o mais usado.⁴⁵

O exame destas moléculas fósseis tem se revelado uma das ferramentas mais úteis na obtenção de informações sobre a origem e natureza orgânica presente na biosfera e na geosfera. A distribuição dos biomarcadores tem sido também de grande utilidade para avaliar o grau de maturação geoquímica de uma amostra geológica, isto é, a intensidade com que a mesma foi submetida aos efeitos de soterramento, e, conseqüentemente da temperatura.

Os biomarcadores podem ser hidrocarbonetos (saturados, insaturados e aromáticos) ou compostos funcionais (álcoois, ácido, cetona, ésteres, etc.) ou podem conter outros heteroátomos (N e S). Durante o aumento da profundidade de soterramento, reações diagenéticas tendem a converter os biomarcadores com grupos funcionais e insaturados para hidrocarbonetos saturados e aromáticos. Embora eles representem apenas uma pequena fração do carvão, são altamente resistentes ao processo de biodegradação.⁴⁶

Dessa forma a distribuição relativa dos biomarcadores pode ser usada para inferir a operação de processos no passado, fornecendo base para interpretações detalhadas sobre o

processo de formação de carvões desempenhando então um papel fundamental na geoquímica orgânica.¹³

2.10 BIOMARCADORES DA FRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS SATURADOS

Os hidrocarbonetos saturados são uma classe de compostos orgânicos que apresentam em sua estrutura carbono e hidrogênio cujas ligações C-C são simples. Eles apresentam uma boa estabilidade química em águas e sedimentos e têm sido muito usados como biomarcadores. Os biomarcadores mais empregados presentes na fração de hidrocarbonetos saturados de extratos de carvão, são: lineares (*n*-alcanos), ramificados (isoprenóides pristano e fitano), terpanos (tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos) e esteranos. Existem várias fontes desses compostos e sua distribuição varia muito de uma região para outra.⁴⁷

2.10.1 Terpanos

2.10.1.1 Terpanos tricíclicos

Os terpanos tricíclicos são hidrocarbonetos saturados, que apresentam 3 anéis e uma cadeia lateral isoprenóide na posição C-14. Possuem dois centros quirais no terceiro anel, nas posições C-13 e C-14, e vários na cadeia lateral isoprenóide, nas posições C-22, 27, 32, 37 e 42 (Figura 5).^{48,49} Existem evidências de que estes compostos são biogeneticamente derivados de poliprenóis de precursores bacterianos, considerados importantes constituintes da membrana de células de organismos procariontes.⁵⁰ Os terpanos tricíclicos são mais resistentes à degradação térmica e à biodegradação do que as demais famílias de terpanos^{19,45,51}. A razão dos terpanos tricíclicos/pentacíclicos (hopanos) foi proposta

como um parâmetro de correlação, a qual apresenta maiores valores em função do aumento da maturação térmica.

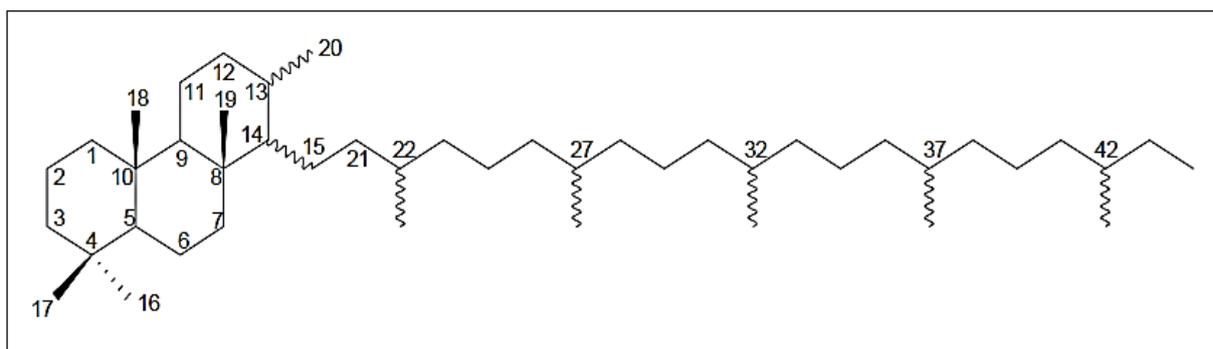


Figura 5. Estrutura química de terpanos tricíclicos.⁴⁵

2.10.1.2 Terpanos Tetracíclicos

Terpanos tetracíclicos variam numa faixa de C₂₄ a C₂₇ (Figura 6) e se originam da ruptura do anel E dos terpanos pentacíclicos. A concentração do terpanos tetracíclicos aumenta com o incremento da maturação igual aos terpanos tricíclicos.⁵² Sua ocorrência em ambientes deposicionais lacustre/não-marinhos, sugere que eles possam talvez surgir de precursores de organismos terrestres, embora uma origem bacteriana não possa ser descartada.⁵³ Por outro lado, altas abundâncias relativas do terpano tetracíclico C₂₄ também são encontradas em ambientes deposicionais marinhos carbonáticos e evaporíticos.⁵⁴⁻⁵⁶

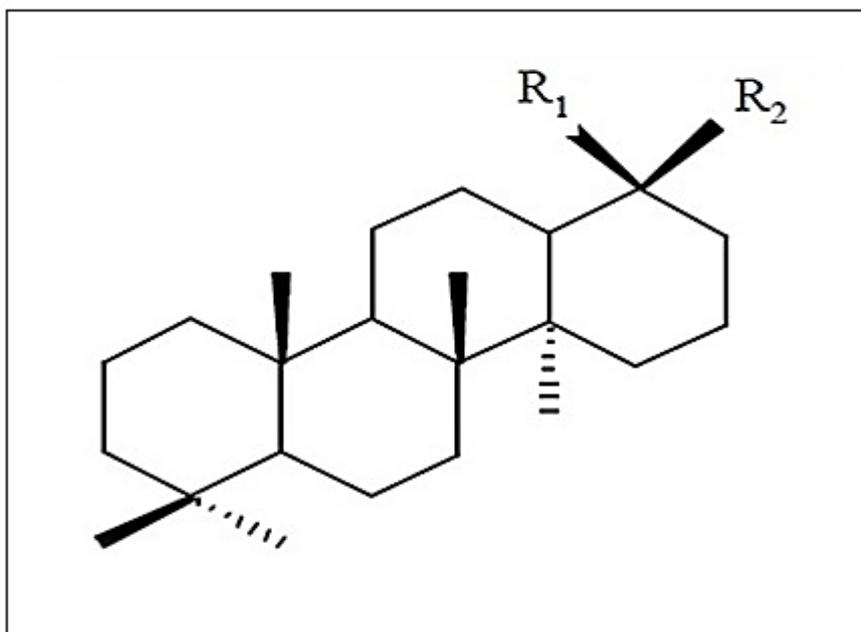


Figura 6. Estrutura de terpanos tetracíclicos (modificado de Peters et al., 2005)⁵²

2.10.1.3 Terpanos pentacíclicos (hopanos)

Os hopanos são os mais comuns e mais estudados terpenóides pentacíclicos presentes em petróleo e carvão. São derivados de reações de redução e desidratação (durante a diagênese) do bacteriohopanotetrol, presente nas membranas celulares dos organismos procarióticos (como por exemplo, bactéria e cianobactérias).⁴²

Os hopanos contêm, normalmente, de 27 a 35 átomos de carbono em uma estrutura composta de 4 anéis de 6 carbonos e 1 anel de 5 carbonos. Seus compostos apresentam um centro quiral na posição C-22.^{52,57} A fragmentação dos hopanóides pode ocorrer por dois íons distintos: o m/z 191 e o m/z 148. O primeiro íon é formado pela clivagem do anel C incluindo os anéis A e B da molécula. O segundo fragmento, o íon m/z 148 + R, baseado nos anéis D e E

(Figura 7), onde o R se refere à massa da cadeia lateral R. Assim, a relação m/z do íon dependerá do número de átomos de carbono do radical R.

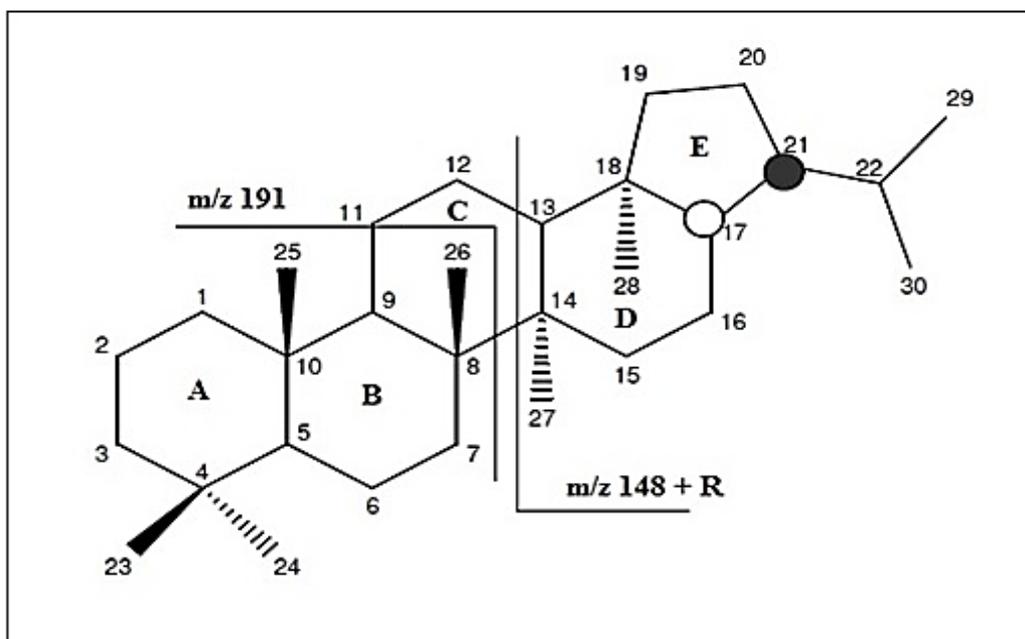


Figura 7. Estrutura do $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -hopano com 30 átomos de C (H_{30}).

Os hopanóides apresentam-se sob a forma de três estereoquímicas diferentes que são: $17\beta(H), 21\beta(H)$ -, $17\alpha(H), 21\beta(H)$ - e $17\beta(H), 21\alpha(H)$ -hopanos. A configuração biológica $17\beta(H), 21\beta(H)-22R$ é termicamente mais instável quando comparada aos outros epímeros. Durante a diagênese, os hopanóides $\beta\beta$ são convertidos em hopanos $\beta\alpha$ e $\alpha\beta$ através do esquema de reação proposto por Seifert e Moldowan (1980) descrito na Figura 8. A configuração $17\beta(H), 21\alpha(H)$ -hopano é denominada moretano. Em estudos anteriores foi mostrado que a série homóloga de moretanos contendo de 29 a 35 átomos de carbono também existe assim como a série dos 17α -hopanos. ^{19,42, 58,59}

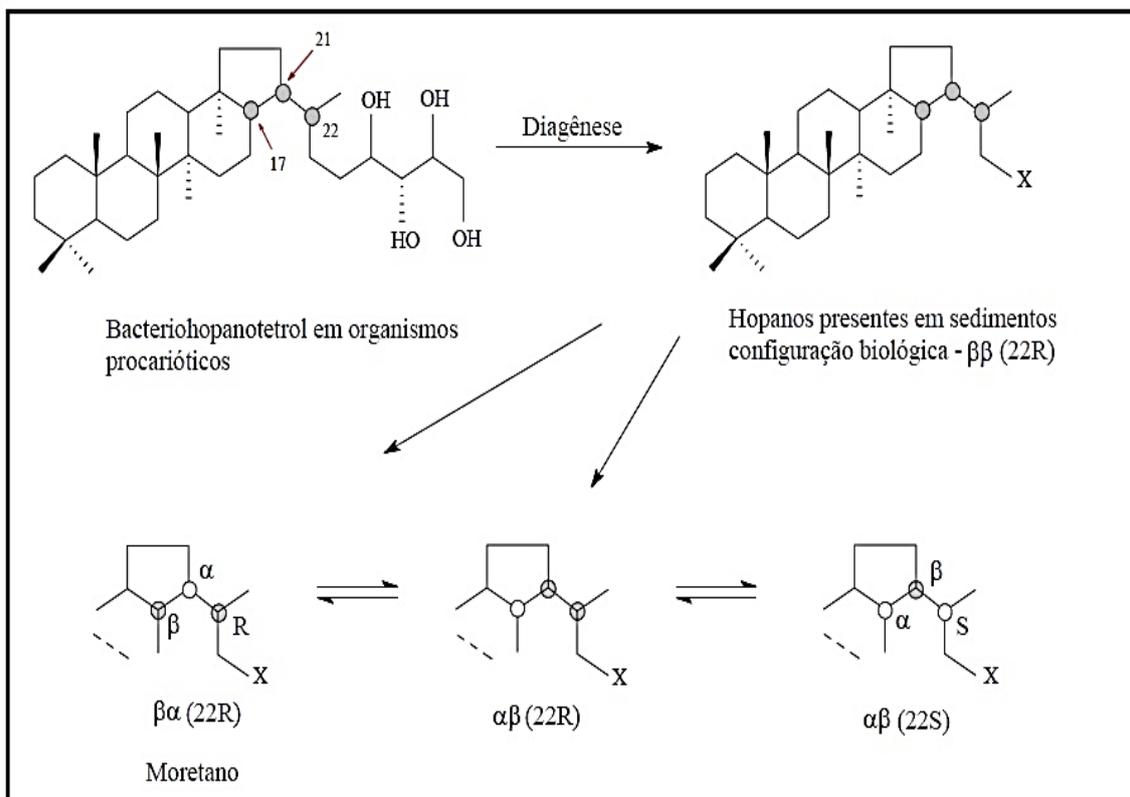


Figura 8. Origem proposta dos homohopanos a partir do precursor bacteriohopanotetrol em organismos procariontes (modificado de Seifert e Moldowan, 1980).⁵⁸

2.10.2 Esteranos

Os esteranos são derivados do processo diagenético e apresentam como precursores os esteroides presentes em organismos eucariontes e estão presentes nos carvões e no petróleo.¹⁹ Os quatro principais precursores dos esteróis contendo 27, 28, 29 e 30 átomos de carbono tem sido identificado em inúmeros organismos fotossintéticos. Esses esteróis dão origem a quatro diferentes esteranos regulares durante a diagênese, que podem ser chamados de homólogos ou membros da série homóloga pois só diferem pela adição de unidades de metileno (CH_2) na molécula. Estes compostos, de C_{27} a C_{29} , podem ser chamados de colestano, ergostano, e

sitostano, respectivamente. Em outros casos, são chamados de homólogos do colestano, 24-metil colestano e 24-etil colestano, respectivamente.⁴²

Os precursores apresentam os mesmos detalhes estruturais das novas estruturas dos esteranos, cuja estereoquímica se encontra somente como epímero 20R, pois somente esta estrutura é formada biologicamente.^{42,52} Estudos sugerem que durante a diagênese mudanças estereoquímicas podem ocorrer no carbono 14 e no carbono 17. As moléculas dos esteróis apresentam átomos de hidrogênio na configuração alfa (α) em ambas as posições. Esta forma é designada como $5\alpha(\text{H}),14\alpha(\text{H}),17\alpha(\text{H})$ ou $14\alpha(\text{H}),17\alpha(\text{H})$ ou simplesmente $\alpha\alpha\alpha$ ou $\alpha\alpha$. Apesar da forma diageneticamente produzida ser a forma dominante, tem sido sugerido que a forma $5\alpha(\text{H}),14\beta(\text{H}),17\beta(\text{H})$ ($\alpha\beta\beta$ ou $\beta\beta$) também pode ser produzida durante a diagênese (Figura 9).

A família dos esteranos rearranjados ou diasteranos também é comumente encontrada e acredita-se que a transformação de esteranos regulares para diasteranos ocorra durante a diagênese sob certas condições e durante a catagênese em outros casos. A diferença destes compostos para os esteranos regulares se encontra nos carbonos das posições 5, 10, 13 e 14, onde nas posições C-5 e C-14 ao invés de átomos de hidrogênio, estão ligados grupos metil e nas posições C-10 e C-13, ao invés de grupos metil, estão ligados átomos de hidrogênio.⁴²

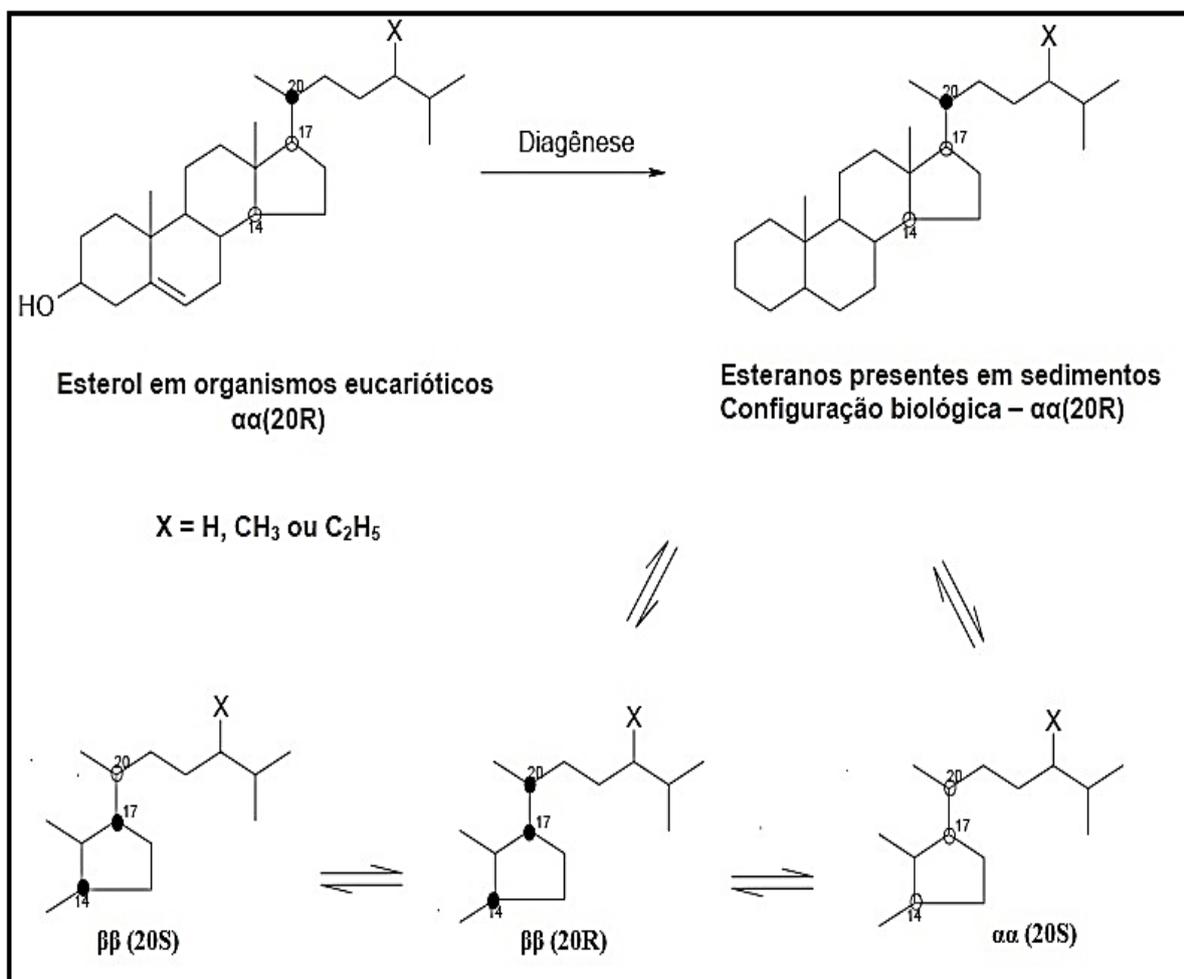


Figura 9. Esquema de origem dos esteranos a partir dos esteróis encontrados na membrana celular de organismos eucarióticos (modificado de Peters e Moldowan,1993).¹⁹

2.11 PRINCIPAIS RAZÕES E INFORMAÇÕES FORNECIDAS PELOS BIOMARCADORES

2.11.1 Paleoambiente deposicional

O fato dos biomarcadores manterem uma relação direta com os organismos dos quais se originaram, faz com que estes possam ser utilizados como indicadores do ambiente

deposicional da matéria orgânica. Através das abundâncias relativas de alguns grupos de biomarcadores, é possível estabelecer a origem deposicional dos sedimentos em que eles estão contidos, assim, grupos específicos de biomarcadores só estariam presentes em condições ambientais específicas.¹⁹

Um dos parâmetros moleculares mais utilizados na caracterização de paleoambiente deposicional da matéria orgânica é a razão pristano/fitano, como descrito abaixo:

2.11.1.1 Razão Pristano/Fitano (Pr/Fit) para *n*-alcanos

Os isoprenóides compreendem os alcanos ramificados formados de várias combinações decorrentes da ligação de unidades de isopreno C-5. Os isoprenóides pristano (Pr) e fitano (Fit) são comumente utilizados para determinar as condições de deposição da matéria orgânica. Estes hidrocarbonetos se originam da cadeia lateral da clorofila de organismos autotróficos. Com isso a relação Pristano/Fitano pode indicar variações no potencial redox durante os estágios iniciais da decomposição da clorofila. A sua ocorrência está baseada nas diferentes condições: anóxicas ou subóxicas, isto é, com pouco oxigênio disponível é reduzido à diidrofitol e então em fitano, mas em condições oxidantes é oxidado à ácido fitênico, descarboxilado a pristeno e então reduzido a pristano. Figura 10.^{52,60,61} Valores para Pr/Fit < 1 indicam sedimentação em condições anóxicas; Pr/Fit > 1 subóxicas; Pr/Fit > 3 matéria orgânica sedimentada em condições óxicas.⁴¹

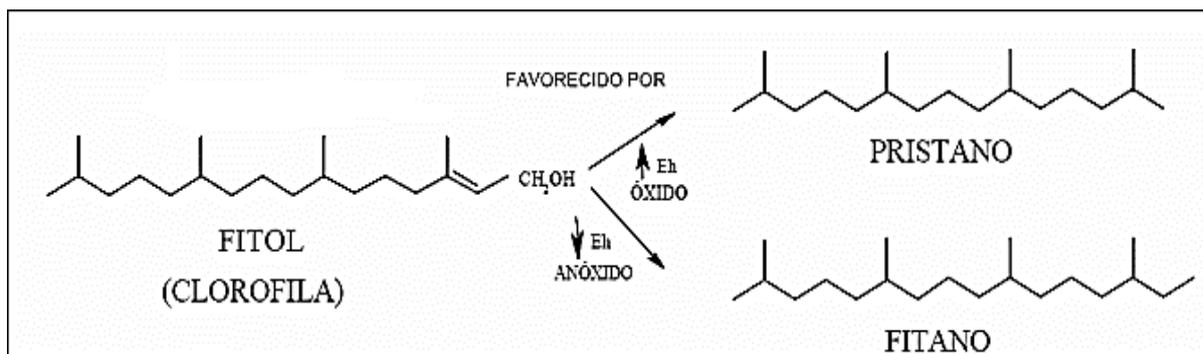


Figura 10. Origem diagenética do pristano e fitano derivado do fitol (modificado de Peters e Moldowan, 1993).¹⁹

2.11.2 Origem da matéria orgânica

Carvões de origem diferentes apresentam composição geoquímica de biomarcadores distintas, ou seja, carvões de origem marinha ou terrestre produzem carvões de características diferenciadas. Em carvões de origem marinha, a matéria orgânica é proveniente basicamente de plantas aquáticas (fitoplâncton) que conferem uma composição química totalmente diferente de carvões de origem terrestre, onde é expressiva a contribuição de matéria orgânica proveniente de vegetais superiores.⁶² Os parâmetros moleculares mais usados na caracterização de origem da matéria orgânica são:

2.11.2.1 *n*-alcanos

A distribuição dos hidrocarbonetos saturados lineares (*n*-alcanos) fornece informações sobre a origem dos carvões. Aqueles de origem continental (derivados de plantas terrestres) apresentam predominância de *n*-alcanos de mais alta massa molecular (C₂₅ até C₃₃). Já para matéria orgânica de origem marinha, há predominância dos *n*-alcanos de massa molecular mais

baixa (C₁₅ até C₁₇). Os extratos transicionais apresentam características bimodal, com abundância de *n*-alcanos nas duas faixas de concentração. Os *n*-alcanos de número de carbono ímpar de baixa massa molecular, normalmente o C₁₅ e o C₁₇, e em alguns casos o C₁₉, geralmente representam hidrocarbonetos derivados de material algálico.^{19,20}

2.11.2.2 Razão Hopanos/Esteranos (Hop/Est)

Nesta razão, os esteranos regulares compreendem os compostos C₂₇ 5 α (H),14 α (H),17 α (H) colestano (20S+20R) e o hopano compreende o C₃₀ 17 α ,21 β (H)-hopano.^{63,64} A razão Hop/Est reflete a maior contribuição de organismos procarióticos (bactérias) ou organismos eucarióticos (algas e plantas superiores) mas deve ser usada com cautela já que pode ser afetada pela maturação térmica. Baixos valores de razão Hop/Est (menor ou igual a 4) indicam deposição da matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas e altos valores de razão Hop/Est (maior que 7) indicam deposição de matéria orgânica terrestre.^{19,63}

2.11.2.3 Correlação entre os esteranos regulares C₂₇-C₂₈-C₂₉

Os esteranos mais comuns em rochas, óleos e carvões são os C₂₇, C₂₈ e C₂₉ 5 α (H),14 α (H),17 α (H)20R. As distribuições relativas dos esteranos C₂₇, C₂₈ e C₂₉ estão relacionadas a ambientes específicos. A predominância dos C₂₉ esteranos indica contribuição terrestre, enquanto a predominância dos C₂₇ esteranos indica maior contribuição de fitoplâncton marinho. Os C₂₈ esteranos, quando em maior proporção, indicam maior contribuição de algas

lacustres. Assim, foi sugerido o uso de um diagrama ternário para representar as proporções relativas destes três esteranos, como mostra a Figura 11.⁶⁵

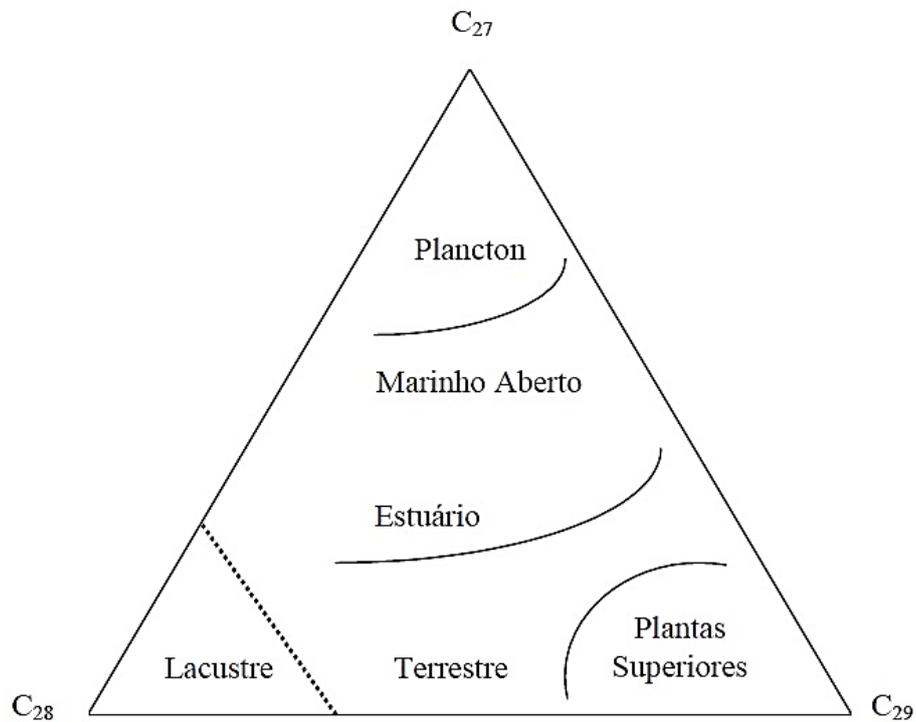


Figura 11. Diagrama ternário mostrando a interpretação dos ambientes a partir da distribuição dos esteranos. (Modificado de Waples e Machihara, 1991).⁴²

2.11.3 Grau de evolução térmica

Em termos gerais, a matéria orgânica pode ser descrita como imatura, matura e sobrematura ou senil, dependendo da sua posição em relação à janela de geração de óleo e gás. A matéria orgânica imatura ocorre durante a diagênese e antes da janela de geração de óleo. A matura ocorre durante a catagênese e é equivalente a janela de geração de óleo. A matéria orgânica sobrematura ou senil ocorre durante a metagênese e após a janela de geração de óleo.¹⁸

Reconhecendo a necessidade de descrever com acurácia o grau de evolução térmica de matéria orgânica sedimentar, geoquímicos desenvolveram vários parâmetros de maturação, como a reflectância de vitrinita R_{random} (%) e a pirólise Rock-Eval. No entanto, com o surgimento de estudos envolvendo razões e distribuições de biomarcadores foi possível promover uma outra forma de determinar o grau de carbonificação em carvões, além da reflectância vitrinita e pirólise Rock-Eval.

A maioria dos parâmetros de maturação é baseada nas abundâncias relativas de dois estereoisômeros e envolvem um aumento relativo do isômero mais estável termicamente (o não biológico) comparado com o isômero que apresenta a estereoquímica original.⁶⁶ Inicialmente, acreditava-se que este processo compreendia na direta isomerização ou epimerização dos biomarcadores livres no betume.^{58,66} Entretanto, estudos forneceram dados quantitativos mostrando que os mecanismos que controlam os parâmetros de maturação são bem mais complicados, indicando que outros fatores como suas estabilidades térmicas (craqueamento) são também importantes.^{67,68}

Os parâmetros moleculares mais usados na avaliação do grau de maturação térmica a partir dos biomarcadores são descritos abaixo.

2.11.3.1 Razão $Pr/n-C_{17}$ e $Fit/n-C_{18}$ para n -alcanos

As razões $Pr/n-C_{17}$ e $Fit/n-C_{18}$ são utilizadas para determinar o grau de evolução térmica de carvões, sendo que quando estas razões são altas (>1), considera-se baixo grau de evolução térmica (imatura), pelo contrário se existe predomínio das n -alcanos correspondentes, estamos em presença de um carvão evoluído termicamente (maturo).⁶⁹

2.11.3.2 Índice preferencial de carbono (IPC) para *n*-alcanos

O IPC é uma medida da quantidade de hidrocarbonetos *n*-alcanos com número ímpar de átomos de carbono em relação aos de número par. Foi sugerido pela primeira vez, por Bray e Evans (1961),⁷⁰ para a faixa de C₂₄ até C₃₄. (Equação 1). Este índice fornece o grau de transformação da matéria orgânica e pode ser utilizado como indicativo do grau de maturação.

$$IPC = \frac{1}{2} \frac{[C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}]}{[C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}]} + \frac{[C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}]}{[C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}]} \quad (\text{Equação 1})$$

Com o aumento da maturação a concentração de *n*-alcanos pares tende a aumentar, em detrimento das ímpares. Portanto, razões de IPC maiores que 1 acusam MO imatura, e tendem a unidade, conforme se aumenta a maturidade.^{20,70}

2.11.3.3 Razão 22S/(22S+22R) para hopanos

O hopano precursor contém a configuração 22R que é convertida gradualmente para uma mistura de diastereoisômeros 22R e 22S. As proporções dos isômeros 22R e 22S podem ser calculadas para todos os homohopanos de C₃₁ a C₃₅. No entanto, os homohopanos C₃₁ e C₃₂ são mais usados. Isto ocorre porque os homólogos C₃₃, C₃₄ e C₃₅ apresentam pequenas diferenças nas razões, causadas por coeluição de picos.⁷¹ A razão 22S/(22S+22R) aumenta de 0 a aproximadamente 0,6 (valor de equilíbrio na faixa de 0,57-0,62) durante a maturação térmica.⁵²

2.11.3.4 Razão Ts/Tm e Ts/(Tm+Ts) para hopanos

Os isômeros hopanóides 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts) e 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) menos estável que o primeiro, são empregados para avaliar a maturação, pela razão Ts/Tm, que aumenta com o aumento do *rank*, e para diferenciar ambientes sedimentares subóxicos de anóxicos, visto que a razão Ts/(Tm+Ts) é maior para o segundo caso. Este parâmetro é dependente tanto da origem quanto da maturação. Esta razão é mais confiável como indicador de maturação quando avalia óleos de mesma origem com fácies orgânicas compatíveis. ^{20,52}

2.11.3.5 Razão Moretanos/Hopanos (M/H)

Os 17 β (H),21 α (H)-hopanos, também denominados moretanos, são termicamente menos estáveis que os 17 α (H),21 β (H) hopanos e as abundâncias dos moretanos C₂₉ e C₃₀ decrescem relativamente aos seus hopanos correspondentes com o aumento da maturação térmica (WAPLES e MACHIHARA, 1991). A configuração biológica dos hopanóides 17 β (H),21 β (H) é instável.⁵² A razão entre os 17 β (H),21 α (H)-hopanos (moretanos) e seus correspondentes 17 α (H),21 β (H)- hopanos decresce com a maturação térmica de aproximadamente 0,8 em betumes imaturos para menos que 0,15 em rochas maduras e óleos, até um mínimo de 0,05. Os compostos C₃₀ são usados mais comumente para esta razão, apesar da mesma também poder ser quantificada usando os compostos C₂₉. ^{52,58,72}

2.11.3.6 Razão 20S/(20S +20R) C29 $\alpha\alpha\alpha$ para esteranos

A razão 20S/(20S+20R) é um dos parâmetros moleculares de maturação mais aplicados em geoquímica orgânica.⁶⁶ Somente a configuração R no C-20 ocorre nos precursores esteroidais presentes nos organismos vivos. Esta configuração é gradualmente convertida durante a maturação para uma mistura de esteranos de configurações R e S. As razões de isomerização de esteranos normalmente são calculadas nos compostos C29 (24-etil colestanos, estigmastanos ou sitostanos) devido à facilidade na análise usando os cromatogramas de massas do íon m/z 217. As razões de isomerização baseadas nos esteranos C27 e C28 normalmente não são empregadas, pois apresentam interferência por coeluição de picos. Com o aumento da maturação térmica, a isomerização no C-20 do C29 esterano 5 α (H),14 α (H),17 α (H) produz um aumento da razão de zero para aproximadamente 0,5 com valor de equilíbrio entre 0,52 e 0,55.⁵²

2.11.3.7 Razão dos C29 $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$) para os esteranos

Na natureza, a forma dos esteranos produzida biologicamente é a $\alpha\alpha$. Com o avanço da diagênese, esta forma progressivamente converte-se em uma mistura das formas $\alpha\alpha$ e $\beta\beta$. Esta transformação ainda não é bem conhecida, mas aparentemente dois átomos de hidrogênio próximos mudam simultaneamente da posição alfa (α) para a posição beta (β). Já que existem os diastereoisômeros 20S e 20R para cada forma, $\alpha\alpha$ e $\beta\beta$ respectivamente, existirão quatro espécies distintas na família dos C29 esteranos. Este mesmo fato ocorre para os C27 e C28 esteranos, mas a identificação dos isômeros é comumente dificultada por coeluições com outros compostos.⁴²

A isomerização no C-14 e C-17 nos C₂₉ esteranos regulares 20S e 20R geram um aumento na razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, que com o progressivo aumento da maturação, varia de valores próximos a zero até valores próximos a 0,7 (valores de equilíbrio entre 0,67 e 0,71).^{45,52}

2.12 BIOMARCADORES DA FRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

Os hidrocarbonetos aromáticos (HPA) são compostos orgânicos que contém seis átomos de carbono dispostos numa cadeia cíclica cujas duplas ligações estão alternadas às ligações simples formando um fenômeno chamado de ressonância que faz com que essas ligações sejam mais difíceis de serem quebradas.⁷³ Eles ocorrem no petróleo, carvão e produtos derivados do petróleo. Os HPA se formam também durante a combustão incompleta de combustíveis fósseis.⁵² A distribuição de hidrocarbonetos aromáticos em extratos orgânicos é geralmente dominada por algumas famílias de hidrocarbonetos, tais como séries de pseudo-homólogos de mono e dimetil-naftalenos e de mono e dimetil-fenantrenos.⁷⁴ As distribuições dessas séries são fortemente controladas por variações da reflectância de vitrinita.⁷⁵ Esses HPA são isolados e identificados através de cromatografia gasosa (CG) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS).⁷⁶

Os hidrocarbonetos aromáticos são os maiores constituintes da matéria orgânica sedimentar, eles são utilizados como biomarcadores, assim como os hidrocarbonetos saturados, esteranos e hopanos. Dentre este grupo de compostos destacam-se os alquilbenzenos, alquilnaftalenos e alquifenantrenos, que podem ser utilizados como indicadores de maturidade térmica, ambiente de deposição e evolução térmica.⁷⁷⁻⁷⁹

A Tabela II apresenta os principais parâmetros geoquímicos baseados nos valores de diversas razões entre as áreas de picos correspondentes aos naftalenos, fenantrenos, benzotiofenos e seus alquilderivados presentes na fração de hidrocarbonetos aromáticos.

Tabela II. Parâmetros geoquímicos analisados para hidrocarbonetos aromáticos.

Siglas (*)	Parâmetros
RMN	2MN/1MN
REN	2EN/1EN
RDMN	(2,6-DMN + 2,7-DMN) / 1,5-DMN
RTMN	2,3,6-TMN / (1,4,6-TMN + 1,3,5-TMN)
RMF	2-MF/1-MF
IMF	1,5(2-MF + 3-MF) / (F + 1-MF + 9-MF)
RMDBT2,4/1,4	2,4-DMDBT/1,4-DMDBT
RMDBT4,6/1,4	4,6-DMBT/1,4-DMBT

(*) RMN = razão 2-metil-naftaleno/1-metil-naftaleno; REN = razão 2-etil-naftaleno/1-etil-naftaleno; RDMN = razão (2,6-dimetil-naftaleno+2,7-dimetil-naftaleno)/1,5-dimetil-naftaleno; RTMN = razão 2,3,6-trimetil-naftaleno/(1,4,6-trimetil-naftaleno+1,3,5-trimetil-naftaleno); RMF = razão 2-metil-fenantreno/1-metil-fenantreno; IMF = índice de metil-fenantrenos = $1,5(2\text{-metil-fenantreno}+3\text{-metil-fenantreno})/(\text{fenantreno}+1\text{-metil-fenantreno}+9\text{-metil-fenantreno})$; RMDBT2,4/1,4 = razão 2,4-dimetil-dibenzotiofeno/1,4-dimetil-dibenzotiofeno.

2.12.1 Fenantreno e seus homólogos

O fenantreno (F), e seus quatro alquilderivados (3-metil, 2-metil, 9-metil e 1-metil), podem ser encontrados em carvões e óleos, sendo derivados de esteroides e terpenóides.⁷⁵ Devido à grande ocorrência de hidrocarbonetos aromáticos com esqueleto não isoprenoidal em sedimentos, acredita-se que estes possam ser produtos de reações sedimentares.

A distribuição dos metil-fenantrenos (MF) depende da origem da matéria orgânica, marinha, lacustre ou terrestre. As amostras de origem marinha apresentam maior abundância do 9-MF (isômero α) e baixa concentração de 3- e 2-MF (isômero β), enquanto que a abundância de 1-MF (isômero α) e 2-MF (isômero β) pode estar associada ao aporte de matéria orgânica de origem terrestre.⁶²

O fenantreno é detectado a partir do fragmentograma m/z 178 e seus homólogos metilados no fragmentograma m/z 192. A Figura 12 exemplifica um perfil de distribuição destes compostos determinados por GC-MS.

Em amostras imaturas os isômeros 1-MF e 9-MF são os mais abundantes, com predomínio do 9-MF. Com o incremento da maturação aumenta a concentração dos isômeros 2-MF e 3-MF, os quais são termicamente mais estáveis, com predomínio do 2-MF.⁶²

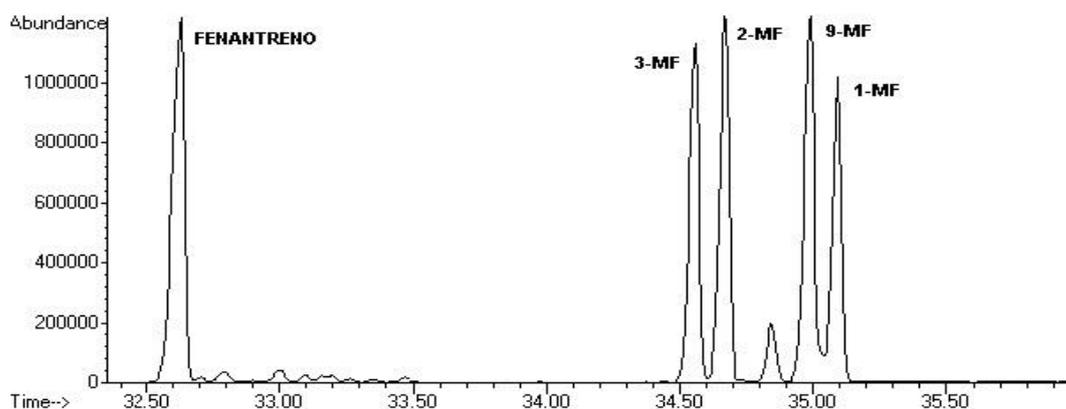


Figura 12. Fragmentograma, exemplificando a distribuição do fenantreno (m/z 178) e seus isômeros metilados (m/z 192), presentes em uma amostra de carvão

Os isômeros 2,6- e 2,7-dimetil-fenantrenos, por outro lado apresentam maior estabilidade e podem ser encontrados em maiores proporções em amostras com aporte de matéria orgânica de origem terrestre. Em estudos com óleos de origem marinha verificou-se baixa concentração destes compostos quando comparados com óleos de origem terrestre.⁷⁹

2.12.1.1 Razão IMF

A partir das abundâncias relativas do fenantreno e seus isômeros metilados pode-se calcular o índice dos metilfenantrenos (IMF).⁸⁰ Foi observado um aumento na quantidade

relativa de 2- e 3-metil-fenantrenos, em relação aos 1- e 9- metil-fenantrenos, com o aumento da profundidade e da temperatura. Tal fato pode ser explicado pela maior estabilidade termodinâmica dos 2- e 3-metil-fenantrenos em altas temperaturas e pelas reações de metilação sofridas pelo fenantreno.⁸¹ O índice de metil-fenantrenos se correlaciona muito bem com a reflectância de vitrinita.⁸² Este índice está relacionado à maturação térmica de óleos, podendo ser comparado com índices de reflectância de vitrinita em um gráfico proposto por Radke e Welte (1983),⁸³ que leva em consideração a correlação linear da janela de geração de óleo do IMF e da vitrinita (0,6-1,35%)

2.12.1.2 RMF

A razão 2-MF/1-MF segue o mesmo mecanismo da razão anterior, considerando que os isômeros β -substituídos são menos estericamente impedidos (mais estáveis) que os isômeros α -substituídos, portanto aumentando com a maturação.⁸¹

2.12.2 Naftalenos e alquilnaftalenos

Muitas pesquisas têm sido relatadas baseadas nos naftalenos e seus alquil homólogos. A distribuição relativa dos isômeros de alquil-naftalenos tem sido utilizada para obter informações sobre a maturidade térmica de rochas, carvões e petróleo. Acredita-se que eles tenham sido parcialmente derivados de precursores naturais não aromáticos como os terpenóides.^{84,85} Como no caso dos metil-fenantrenos, a evolução térmica dos metil-naftalenos (MN), dimetil-naftalenos (DMN) e trimetil-naftalenos (TMN) se baseia nas reações de transferência dos grupos metila a posições termodinamicamente mais estáveis.⁷⁷ A identificação

destes compostos é feita por CG/MS através da análise dos fragmentogramas m/z 142, 156 e 170 para os MN, DMN e TMN respectivamente. A abundância relativa do naftaleno e seus 6alquil-naftalenos varia com o ambiente deposicional.⁸⁶

Os naftalenos e seus derivados alquilados estão ausentes ou em muito baixa concentração em sedimentos pouco evoluídos. O incremento da evolução térmica leva ao enriquecimento no isômero termodinamicamente mais estável que corresponde à posição β . 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 na Tabela II.⁸⁷

A vantagem destas razões é que elas podem ser utilizadas em elevados níveis de maturação da matéria orgânica correspondente aos níveis finais da catagênese e início da metagênese, onde os parâmetros de maturação baseados nos terpanos e esteranos já não podem mais ser utilizados, pois nesta etapa, eles já alcançaram os níveis de equilíbrio térmico.^{41,77}

A Tabela III apresenta um guia de forma resumida das principais razões que podem ser obtidas a partir dos biomarcadores saturados e aromáticos. Este guia serve como uma ferramenta para auxiliar nas interpretações de origem, ambiente deposicional e grau de maturação em amostras de carvão.

Tabela III. Guia para interpretação das principais razões de biomarcadores (saturados e aromáticos) e suas informações.

Razão	Informação	Interpretação
22S/(22S+22R)	Grau de maturação	O hopano produzido biologicamente possui a configuração 22R, é convertido gradualmente a mistura 22R e 22S. Valores de equilíbrio entre 0,57-0,62. (<i>m/z</i> 191)
Moretanos/Hopanos	Grau de maturação	Decresce com a maturação térmica de aproximadamente 0,8 em betumes imaturos para menos de 0,15 em amostras maduras até um mínimo de 0,05. (<i>m/z</i> 191)
Ts/Tm	Grau de maturação	Aumenta a relação proporcionalmente ao aumento da maturidade. (<i>m/z</i> 191)
C₂₉ ββ/(ββ +αα)	Grau de maturação	A razão aumenta com o progressivo aumento da maturação. Valores de equilíbrio entre 0,67 e 0,71. (<i>m/z</i> 217)
20S/(20S+20R) C₂₉ααα	Grau de maturação	O esterano de configuração 20R, com o aumento da maturação é convertido na mistura 20S e 20R. Valores de equilíbrio entre 0,52-0,55. (<i>m/z</i> 217)
IPC- índice preferencial de carbono	Grau de maturação	Apresenta índices maiores quanto menor o grau de maturação (IPC > 1), apresentam elevadas concentrações de <i>n</i> -alcanos com número ímpar de átomos de carbono, assim razões inferiores a um IPC < 1 indicam matéria orgânica madura (<i>m/z</i> 71)
Prist/<i>n</i>-C₁₇ e Fit/<i>n</i>-C₁₈	Grau de maturação e origem	Prist/ <i>n</i> -C ₁₇ e Fit/ <i>n</i> -C ₁₈ > 1 indicam MO imatura; Prist/ <i>n</i> -C ₁₇ e Fit/ <i>n</i> -C ₁₈ < 1 indicam MO madura; ainda altos valores para Prist/ <i>n</i> -C ₁₇ indicam MO de origem terrestre, enquanto que altos valores para Fit/ <i>n</i> -C ₁₈ acusam MO de origem marinha. (<i>m/z</i> 71).

Razão	Informação	Interpretação
$\text{RMN} = \frac{2-MN}{1-MN}$	Grau de maturação	Com o aumento da maturação há uma mudança da metila da posição α para a posição β dos naftalenos que é termicamente mais estável. Assim esta relação será maior quanto mais matura a MO. (<i>m/z</i> 142)
$\text{RDMN} = \frac{2,6-DMN+2,7-DMN}{1,5-DMN}$	Grau de maturação	O incremento da evolução térmica leva ao enriquecimento no isômero termodinamicamente mais estável que corresponde à posição β . (<i>m/z</i> 156)
Pristano/Fitano	Paleoambiente deposicional	Prist/Fit > 3 acusam um ambiente deposicional óxico; Prist/Fit > 1 condições subóxicas; Prist/Fit < 1 para ambientes anóxicos. (<i>m/z</i> 71)
Ts/(Tm+Ts)	Paleoambiente deposicional	Baixos valores indicam ambiente subóxido, provavelmente oriundo de rochas carbonáticas, enquanto que valores mais altos estão relacionados a ambientes anóxidos onde a deposição ocorreu em condições hipersalinas. (<i>m/z</i> 191)
Relação esteranos regulares C₂₉-C₂₈-C₂₇	Origem	A predominância dos esteranos C ₂₉ indica contribuição terrestre, enquanto que a predominância do esteranos C ₂₇ indica contribuição de plâncton marinho, o esterano C ₂₈ quando em maior proporção indicam maior contribuição de algas lacustres. (<i>m/z</i> 217)
<i>n</i>-alcanos (C₁₅, C₁₇, C₁₉)	Origem	De acordo com o padrão de distribuição dos <i>n</i> -alcanos pode-se sugerir a origem da MO. Quando predominarem os <i>n</i> -alcanos C ₁₅ , C ₁₇ , C ₁₉ é indicativo que a MO seja de origem algal proveniente de ambientes lacustres e marinhos. (<i>m/z</i> 71)
<i>n</i>-alcanos (C₂₇, C₂₉, C₃₁)	Origem	Quando predominarem os <i>n</i> -alcanos C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁ é indicativo que a MO seja de origem terrestre proveniente de plantas superiores.

Razão	Informação	Interpretação
Hopanos/Esteranos	Origem	Altas concentrações de esteranos e baixos valores da razão hop/est (menor ou igual a 4) indicam deposição de MO marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas. Baixas concentrações de esteranos e altos valores para a razão hop/est (maior que 7) indicam deposição de MO terrestre.
Distribuição dos metil-fenantrenos (MF)	Origem	A distribuição dos metil-fenantrenos (MF) depende da origem da matéria orgânica, marinha, lacustre ou terrestre. As amostras de origem marinha apresentam maior abundância do 9-MF (isômero α) e baixa concentração de 3- e 2-MF (isômero β), enquanto que a abundância de 1-MF (isômero α) e 2-MF (isômero β) pode estar associada ao aporte de matéria orgânica de origem terrestre. (<i>m/z</i> 192)

2.13 TÉCNICAS EMPREGADAS PARA CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE CARVÕES

2.13.1 Análises de biomarcadores: técnicas cromatográficas

As frações separadas pela cromatografia a líquido devem ser investigadas separadamente através da cromatografia em fase gasosa.

A cromatografia a gás permite a separação, identificação e em alguns casos à quantificação dos compostos mais abundantes presentes em carvões, tais como os *n*-alcanos, isoprenóides, hopanos, esteranos e os compostos aromáticos. De acordo com a distribuição destas classes de hidrocarbonetos, podem-se obter informações importantes a respeito da origem e do estágio de evolução térmica dos carvões.

A cromatografia por si só, somente separa os componentes e uma amostra, não sendo capaz de revelar detalhes sobre a estrutura ou a massa de uma determinada molécula. Para isso, é necessário utilizar outra técnica que permita a identificação de uma substância. O detector de massas associado à técnica cromatográfica (CG-MS) permite a identificação das substâncias e assim obter a identificação de compostos específicos de interesse, como os biomarcadores.

Os compostos separados na coluna do cromatógrafo a gás são analisados no espectrômetro de massas, por suas várias razões massa/carga (m/z) formadas, os quais fornecerão o espectro de massas dos compostos. O uso da espectrometria de massas para a identificação dos biomarcadores é possível porque estes, assim como a maioria dos compostos orgânicos fragmenta-se no espectrômetro de massas de forma sistemática e previsível originando íons de razão m/z característicos para cada classe de compostos.⁸⁸

A análise de biomarcadores presentes nos extratos de carvões utilizando GC-MS muitas vezes, pode induzir a erros de identificação, devido a sua presença em baixa concentração e a

coeluições dos picos pertencentes a outros compostos. Um exemplo é o caso da análise dos compostos esteranos C27, C28 e C29. Estes interferentes podem ser precisamente resolvidos com a utilização da cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas operando no modo *tandem* (GC-MS/MS), que elimina todos os problemas de coeluições entre os picos de interesse.

A técnica de GC-MS/MS está baseada em fragmentações sucessivas aplicadas aos íons. Após a primeira ionização, um íon é isolado (íon precursor) e submetido a uma nova etapa de excitação energética, denominada de fragmentação induzida por colisão, tendo como consequência um espectro de íons “produtos” originários do íon precursor em questão, em um processo que pode ser repetido posteriormente. Como as rotas de fragmentação dependem, principalmente, da estrutura do composto e com este processo está-se especificando uma rota, a seletividade será muito maior, aspecto de alta relevância em amostras complexas, onde a máxima seletividade é exigida do sistema analítico. ⁸⁹

2.13.2 Carbono orgânico total (COT)

O carbono orgânico total corresponde à quantidade de carbono orgânico que foi preservado e incorporado nas rochas, petróleo ou carvão, considerando tanto a matéria orgânica solúvel (betume) quanto a insolúvel (querogênio). A quantidade de matéria orgânica é medida através do teor de carbono orgânico total (COT), expresso na forma percentual em relação ao extrato seco, que reflete as condições de produção e preservação do ambiente em que os sedimentos originais foram depositados. Além disso, o valor de COT é afetado pelas transformações que a matéria orgânica sofre com o avanço do soterramento e da maturação,

diminuindo progressivamente ao longo da evolução dos processos de catagênese e metagênese.¹⁸

2.13.3 Pirólise Rock-Eval

A técnica de pirólise Rock-Eval consiste na simulação, em laboratório, do processo natural de maturação da matéria orgânica. Esse processo envolve temperaturas experimentais consideravelmente superiores às aquelas normalmente registradas na superfície ou subsuperfície, possibilitando que as reações termoquímicas ocorram em curto espaço de tempo. Atualmente a pirólise Rock-Eval é a técnica mais empregada para determinar simultaneamente o tipo e a maturação da matéria orgânica. O equipamento geralmente utilizado é o Rock-Eval, nele são inseridas pequenas quantidades de amostra (carvão) em ambiente inerte, a temperaturas de até 600 °C, durante 25 minutos. A temperatura aumenta gradualmente durante a análise, neste processo são liberados sucessivamente três porções de gases, registrados por uma unidade analógico digital sob a forma de um pirograma, no qual podem ser observados 3 picos (Figura 13). O primeiro pico chamado de S1, reflete a quantidade de hidrocarbonetos livres presentes na amostra, o segundo pico, S2, que se refere à quantidade de hidrocarbonetos gerados pelo querogênio durante o processo de pirólise, e por fim, o pico S3 que está relacionado a quantidade de gás carbônico formado do querogênio.⁹⁰

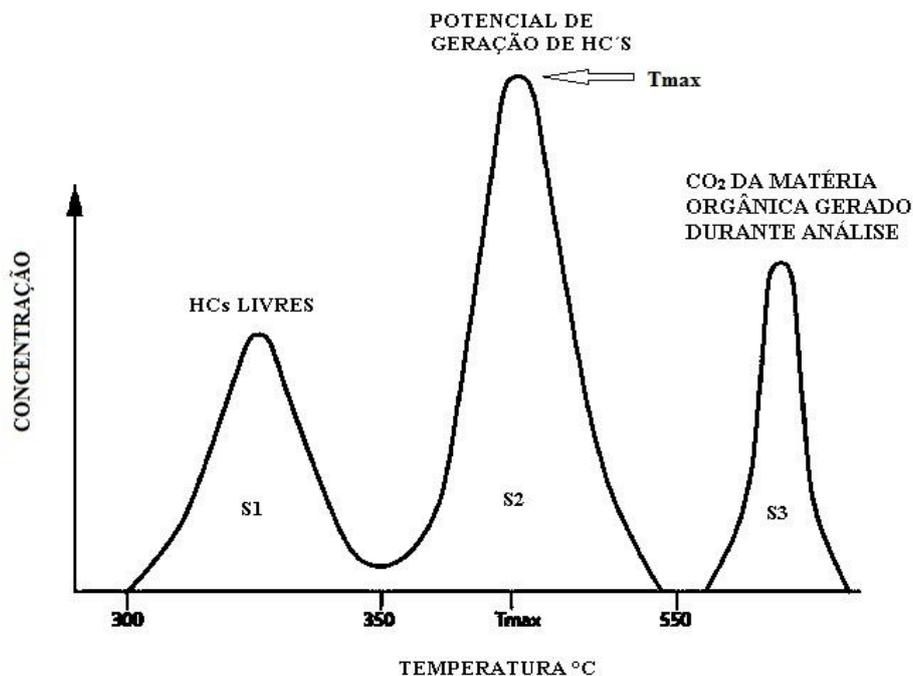


Figura 13. Exemplo de um pirograma obtido como resultado da Pirólise Rock-Eval, (S1): Pico correspondente aos hidrocarbonetos livres; (S2): Hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento do querogênio; (S3): CO₂ liberado pelo craqueamento térmico do querogênio

Através do parâmetro Tmax, a pirólise fornece o grau de evolução térmica da matéria orgânica, geralmente utilizado como parâmetro de maturação. O Tmax corresponde à temperatura máxima de liberação de hidrocarbonetos durante o craqueamento do querogênio expresso pelo pico S2. Emprega-se a relação $S1/(S1+S2)$, denominada de índice de produção (IP), como um indicador do processo de maturação. Os parâmetros geoquímicos que descrevem o nível de maturação térmica encontram-se na Tabela IV.¹⁸

Tabela IV. Critérios geoquímicos que descrevem os níveis de maturação térmica segundo Tissot e Welte (1984).¹⁸

Tmax	Índice de Produção (IP)	Estágio de maturação térmica
< 435°C	< 0,1	Imaturo
435 - 449°C	0,1 - 0,4	Maturo
> 440°C	> 0,4	Supermaturo

Os picos S2 e S3 refletem, respectivamente, a quantidade de hidrogênio e oxigênio presentes na matéria orgânica, utilizando-se os índices de hidrogênio (IH, obtido a partir da razão S2/COT e expresso em mgHC/gCOT) e de oxigênio (IO, calculado pela razão S3/COT e expresso em mgCO₂/gCOT) em relação às razões H/C e O/C obtidas através da análise elementar, tem-se a interação entre a natureza orgânica e seu grau de preservação. De um modo geral, a matéria orgânica de origem terrestre é pobre em hidrogênio e rica em oxigênio, enquanto que a matéria de origem algáica é rica em hidrogênio. Quando submetidas a condições oxidantes durante ou logo após a deposição, a biomassa pode ser alterada, empobrecendo a matéria orgânica em hidrogênio.¹⁸

Os três tipos básicos de querogênio podem ser identificados com a integração de dados de IH e IO em diagramas do tipo Van Krevelen.⁹⁰ Os querogênios do tipo III, de origem essencialmente terrestre, caracterizam-se geralmente por baixos valores de IH (< 300 mgHC/gCOT) e altos de IO (> 100-200 mgCO₂/gCOT). Os querogênios do tipo II, derivados predominantemente de biomassa marinha, apresentam valores de IH entre 400-700 mgHC/gCOT, enquanto que querogênio do tipo I, derivado de matéria orgânica de origem lacustre, possuem valores mais altos de IH (> 600-700 mgHC/gCOT). Ambos (tipo I e II) apresentam baixos valores de IO (< 100 mgCO₂/gCOT). Estes valores se referem a matéria

orgânica imatura, uma vez que com o avanço do processo de maturação os valores de IH e IO tendem a diminuir, tendendo a zero.^{19,20,90}

2.14 TÉCNICAS EMPREGADAS PARA CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICAS

2.14.1 Reflectância da Vitrinita

A medição de reflectância da vitrinita é o principal método para a classificação de carvões. Ela é uma técnica de microscopia que consiste na comparação do poder refletor da vitrinita da amostra analisada com padrões de reflectância conhecidos, sendo um dos mais importantes parâmetros utilizados nos estudos relacionados ao histórico de formação do carvão e, portanto, com o grau de evolução térmica, que é o indicador de qualidade e valor do carvão.

A matéria orgânica sofre modificações durante o soterramento, sob influência da pressão e da temperatura. Este processo denomina-se maturação, e consiste na transformação química ou da estrutura da matéria orgânica, refletindo-se em variações detectáveis pelos equipamentos óticos.⁹¹ A alteração química sofrida pelas partículas de vitrinita, provocam um aumento de reflectância com a profundidade, o qual é um processo irreversível.

Para determinar o grau de carbonificação ou *rank* de uma amostra de carvão, é feita uma média aritmética das reflectâncias encontradas. São feitas 100 medidas em partículas de vitrinita em cada uma das seções polidas. Os resultados são expressos em Rrandom (%), e são então comparados com padrões de reflectância conhecidos ficando determinado o grau de carbonificação (*rank*) da amostra.⁹²

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo situa-se na borda leste da Bacia do Paraná, uma bacia sedimentar Paleozóica, que evoluiu sobre a plataforma sul-americana, e cuja deposição iniciou há cerca de 450 milhões de anos, no período Ordoviciano, estendendo-se até o Terciário.⁹³ Neste trabalho foram selecionadas quatro importantes Jazidas de carvão em diferentes furos de sondagem afim de empregar a geoquímica orgânica e a petrografia para avaliar as diferenças entre elas. As quatro Jazidas (1- Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, poço de exploração MML-09; 2- Chico Lomã, poço de exploração CBM 001-CL-RS; 3- Santa Terezinha poço de exploração CBM 001-ST-RS e 4- Candiota, poço de exploração F-364 MVII) são constituintes da Formação Rio Bonito, situadas estratigraficamente na porção inferior do pacote de rochas sedimentares da Bacia do Paraná, tal como mostrado na Figura 14.

Todas as amostras de carvão do presente trabalho foram coletadas e cedidas pelo Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, coordenado pelo Dr. Wolfgang Kalkreuth.

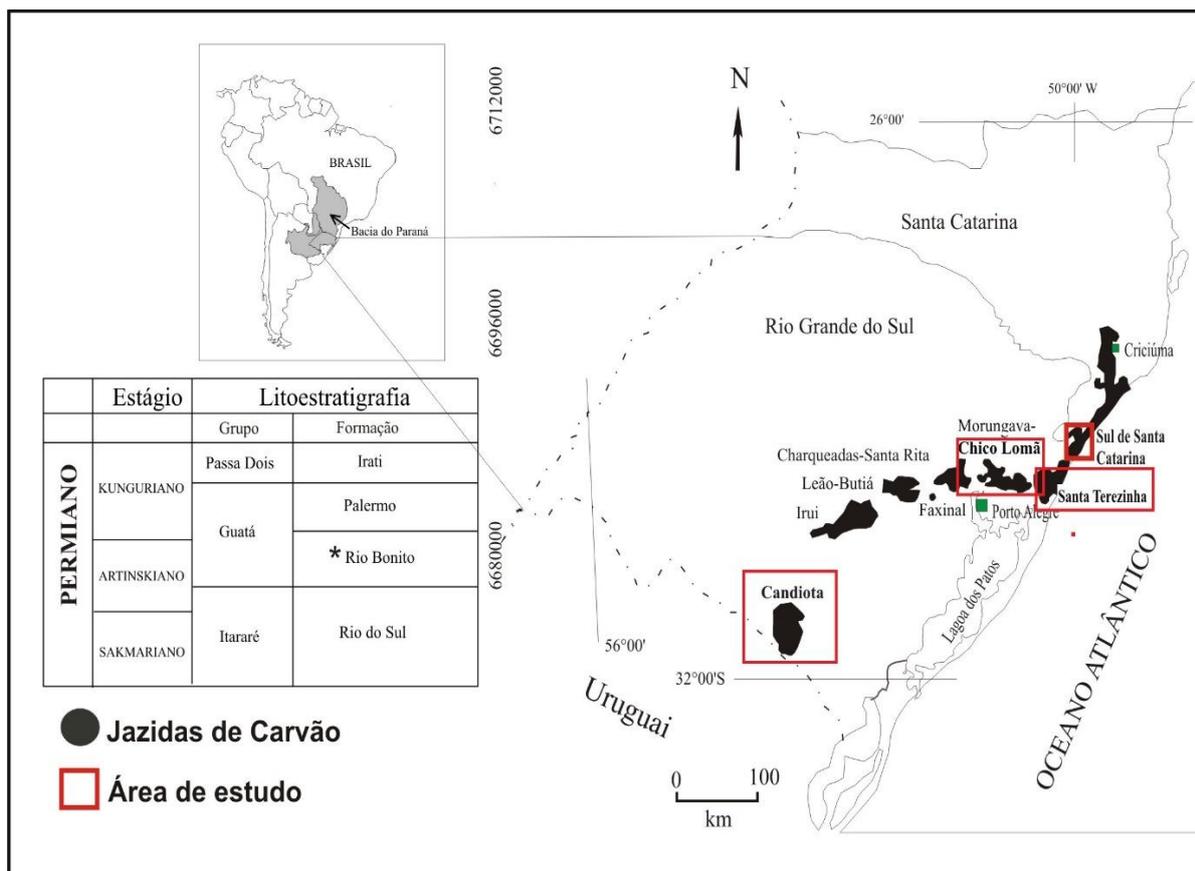


Figura 14. Localização da Bacia do Paraná ressaltando a distribuição das quatro jazidas de carvão estudadas neste trabalho, localizadas no estado do Rio Grande do Sul e no sul do estado de Santa Catarina. No quadro interno destaca-se a litoestratigrafia da Formação Rio Bonito.⁹⁴

3.1.1 Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá

A Jazida no Sul de Santa Catarina está situada na região litorânea de Santa Catarina (SC), a leste do município de Maracajá, de coordenadas UTM de 665226E e 6804697N. A área de amostragem compreendeu um poço exploratório nomeado MML-09 de profundidade de 327,15 m, cujos primeiros 63 m são areias inconsolidadas.

No local de sondagem, a Formação Rio Bonito ocorre a partir de 239 m de profundidade onde ocorrem arenitos finos a médios, siltitos e carvão. Foram encontradas sete camadas de

carvão da base para o topo denominadas: Pré-Bonito Inferior, Pré-Bonito Superior, Bonito Inferior, Bonito Superior, Camada A, Irapuá e Barro Branco intercaladas com camadas de siltitos e argilitos. Oito amostras de carvão fóssil do furo de sondagem MML-09 foram analisadas conforme o perfil exemplificado na Figura 15.

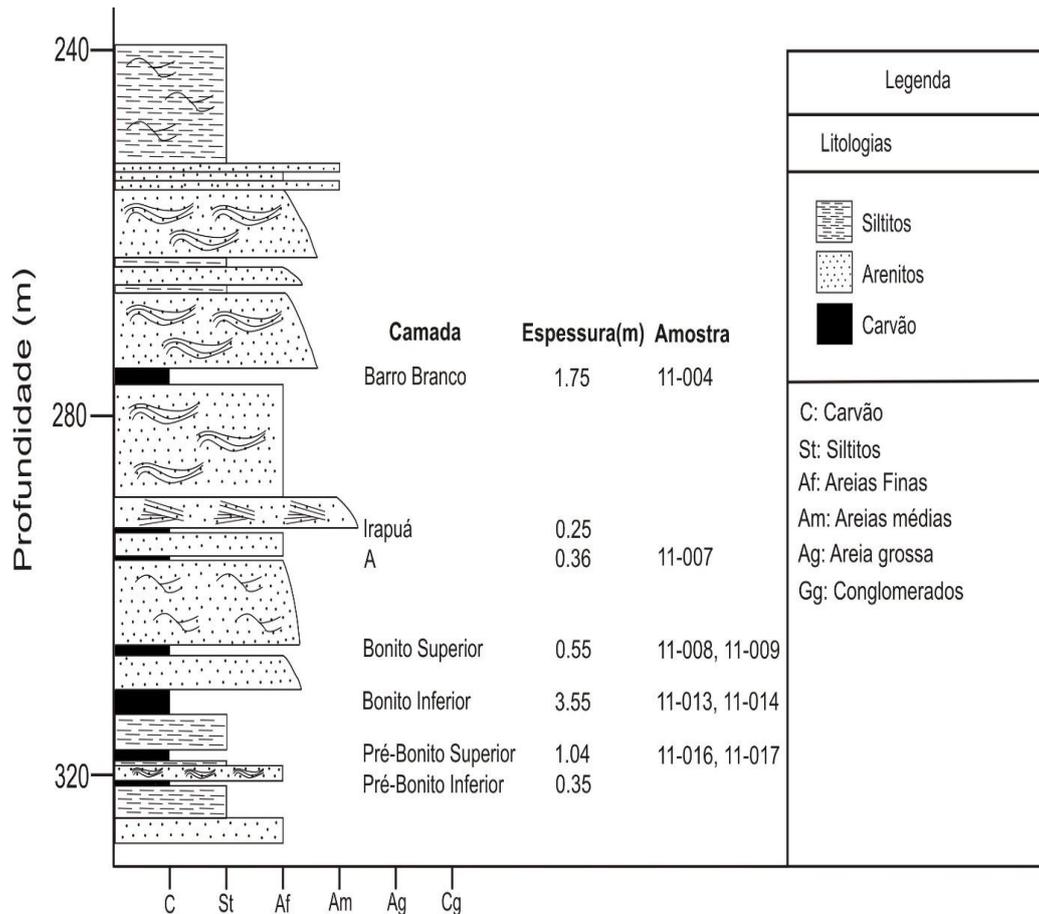


Figura 15. Perfil da disposição das camadas de carvão da Sul-Catarinense/Leste de Maracajá correspondente a sondagem MML-09 com a identificação das amostras estudadas por camada. (Modificado de Lourenzi, 2011)³⁴

3.1.2 Jazida de Chico Lomã

A Jazida de Chico Lomã se situa na região nordeste do Rio Grande do Sul, abrangendo uma área de 1.200 km². Seu centro está cerca de 10 km ao sul da cidade de Santo Antônio da Patrulha/RS. A área de estudo foi delimitada pelas seguintes coordenadas: E 520500 - 559950 e N 6666000 - 6711050.

A sondagem do poço CBM 001-CL-RS atingiu a profundidade final de 431,50 m, sendo os primeiros 54,48 m de sedimentos inconsolidados. De 54,48 a 210 m aproximadamente, ocorre a Formação Rio do Rasto, composta por siltitos avermelhados e arenitos esverdeados com a ocorrência de intrusão ígnea com aproximadamente 12 m de espessura na profundidade de 100 m. Da profundidade de 210 m até 285,55 m, ocorre a Formação Estrada Nova constituída por siltitos cinza escuro. Dos 285,55 m até aproximadamente 310 m, ocorre a Formação Irati com a presença de folhelhos e argilitos cinza escuros e ocorrência de uma intrusão de aproximadamente 5 m de espessura na profundidade de 288,50 m. A partir de 310 m ocorre a Formação Palermo com a ocorrência de siltitos arenosos e arenitos. Um perfil esquemático detalhado do furo de sondagem CBM 001-CL-RS é mostrado na Figura 16. No local de sondagem, a Formação Rio Bonito encontra-se a 384,60 m de profundidade. O primeiro intervalo de carvão ocorre a 386,97 m de profundidade. O carvão possui uma espessura cumulativa de 11,46 m, intercalado, na maioria das vezes com siltito. Na profundidade de 408 m há uma intrusão ígnea (diabásio) com 11 m de espessura.

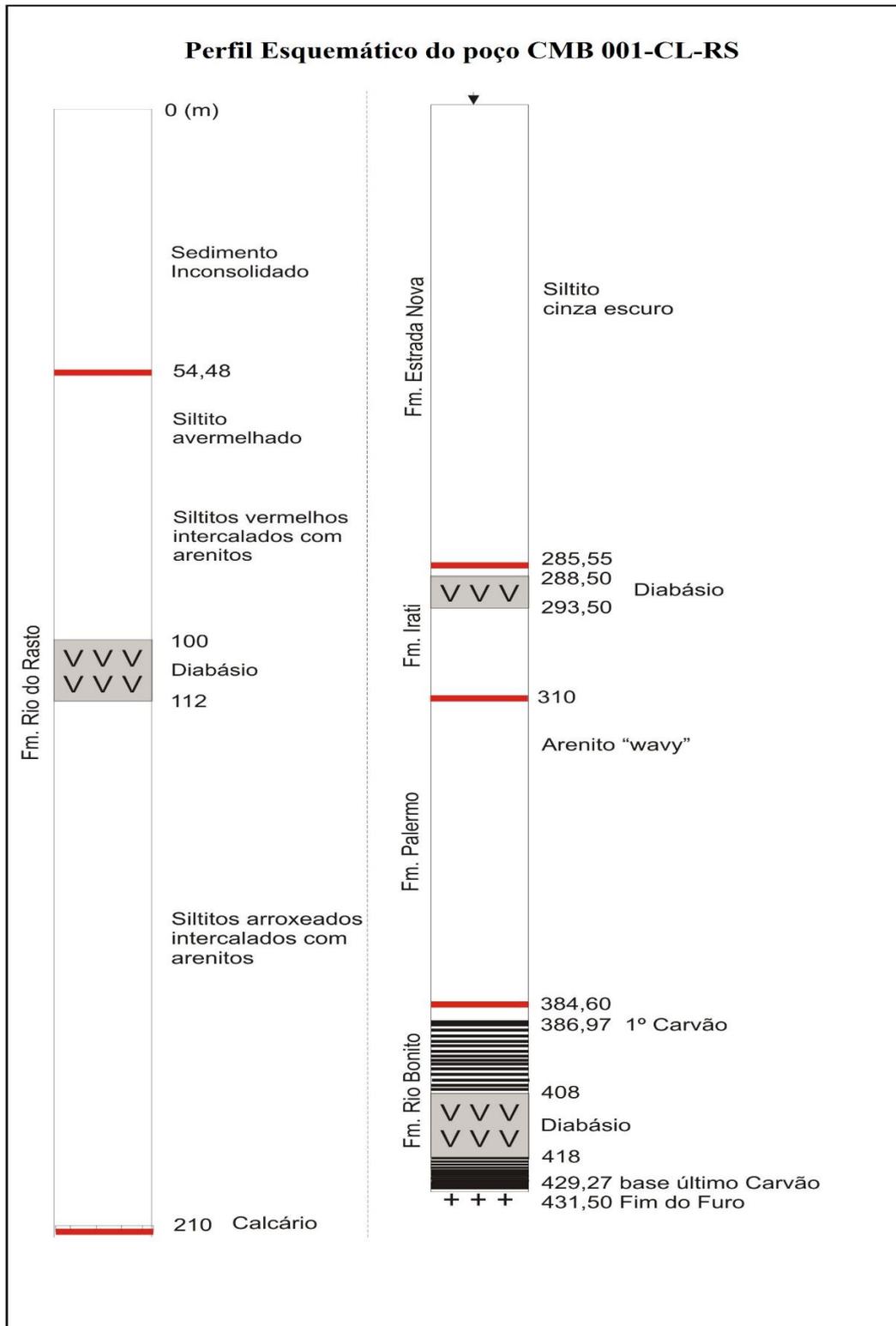


Figura 16. Perfil esquemático do poço CBM 001- CL- RS, Jazida de Chico Lomã. (Modificado de Levandowski, 2013)³⁵

Foram identificadas 4 camadas (A, B, CL4 e CL6) e 11 leitos de carvão. A nomenclatura das camadas nesses poços foi adotada pela CPRM. São classificados como leitos as acumulações de carvão de espessura ≤ 20 cm. Onze amostras de carvão fóssil foram analisadas do furo de sondagem CBM 001-CL-RS, conforme o perfil detalhado exemplificado na Figura 17.

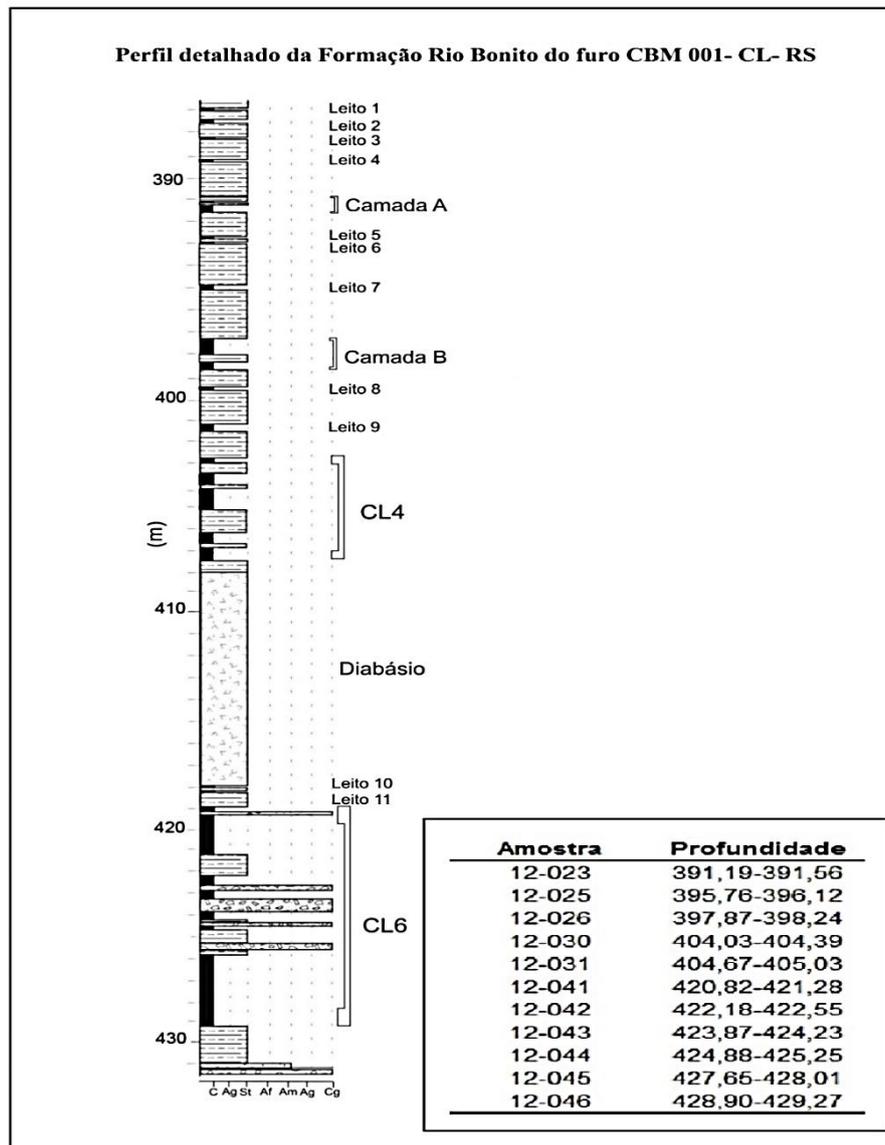


Figura 17. Perfil detalhado da Formação Rio Bonito do furo CBM 001-CL-RS com as camadas e leitos de carvão onde C: carvão; Ag: argilito; St: siltito; Af: arenito fino; Am: arenito médio; Ag: arenito grosso; Cg: conglomerado. (Modificado de Levandowski, 2013)³⁵

3.1.3 Jazida de Santa Terezinha

A Jazida de Santa Terezinha está localizada no nordeste do estado do Rio Grande do Sul próximo as cidades de Tramandaí e Osório, e se distancia aproximadamente 100 km de Porto Alegre. A sondagem do poço CBM-001-ST-RS atingiu a profundidade de 638,35 m, sendo os primeiros 350 m de sedimentos inconsolidados. A Formação Rio Bonito encontra-se a aproximadamente 575 m de profundidade e o primeiro intervalo de carvão ocorre a aproximadamente 605 m de profundidade. Foram encontradas 12 camadas de carvão e folhelhos carbonosos intercalados em maior parte com siltitos, entretanto há presença de intrusões vulcânicas entre as primeiras camadas de carvão (topo) e restos vegetais. Quinze amostras de carvão foram analisadas do furo de sondagem CBM-001-ST-RS, conforme o perfil exemplificado na Figura 18

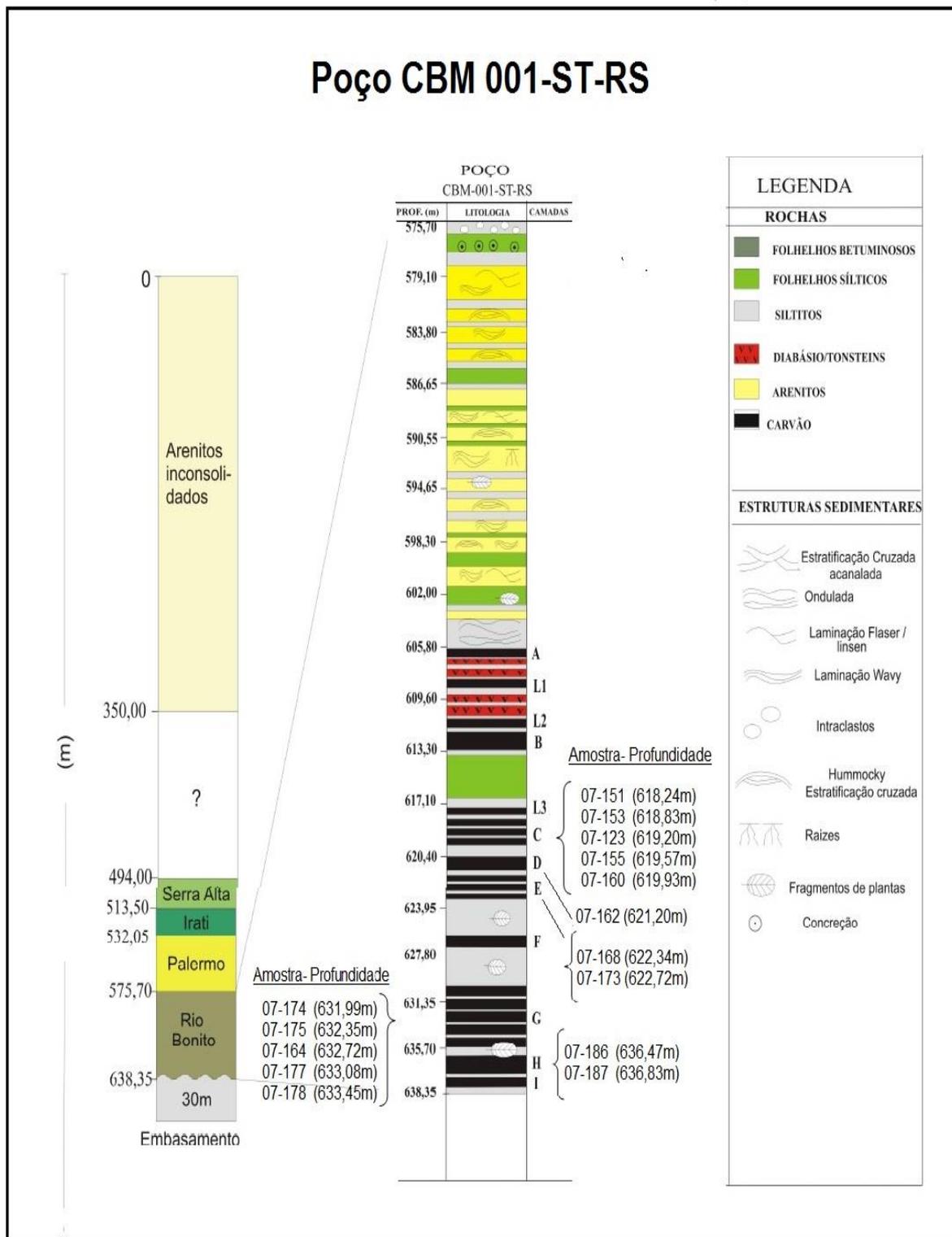


Figura 18. Perfil da disposição das camadas de carvão da Jazida de Santa Terezinha correspondente ao furo de sondagem CBM-001-ST-RS e identificação de amostras estudadas. (Modificado de Levandowski, 2009)¹⁴

3.1.4 Jazida de Candiota

A Jazida de Candiota situa-se no sudoeste do estado do Rio Grande do Sul no município de Candiota. Abrange uma área de 3,7 km². Localiza-se a cerca de 420 km de Porto Alegre-RS. A área de estudo encontra-se nas coordenadas UTM de 240415E e 6499959N.

No depósito de carvão de Candiota ocorrem 17 camadas de carvão denominadas da base para o topo de: Camadas Inferiores 1 a 5, Camada Candiota Inferior (CCI), Camada Candiota Superior (CCS), Camada Banco Louco (BL) e Camadas Superiores 1 a 9. Atualmente são exploradas as camadas CCI e CCS, com aproximadamente 2 m de espessura cada uma, intercalados por argilitos. Estas camadas são mineradas pela CRM (Companhia Rio-grandense de Mineração), empresa estatal detentora dos direitos de lavra da Jazida

A sondagem do poço F-364-MVII atingiu a profundidade de 50 m. Foram identificadas 14 camadas de carvão: sete camadas superiores (S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9), a camada Banco Louco (BL), cinco camadas inferiores (I1, I2, I3, I4, I5) e um leito (L1). O intervalo iniciou a 16,91 m com a camada S3 e terminou em 49,16 m com a camada I5. Quatorze amostras de carvão fóssil foram analisadas do furo de sondagem F-364-MVII, conforme o perfil exemplificado na Figura 19.

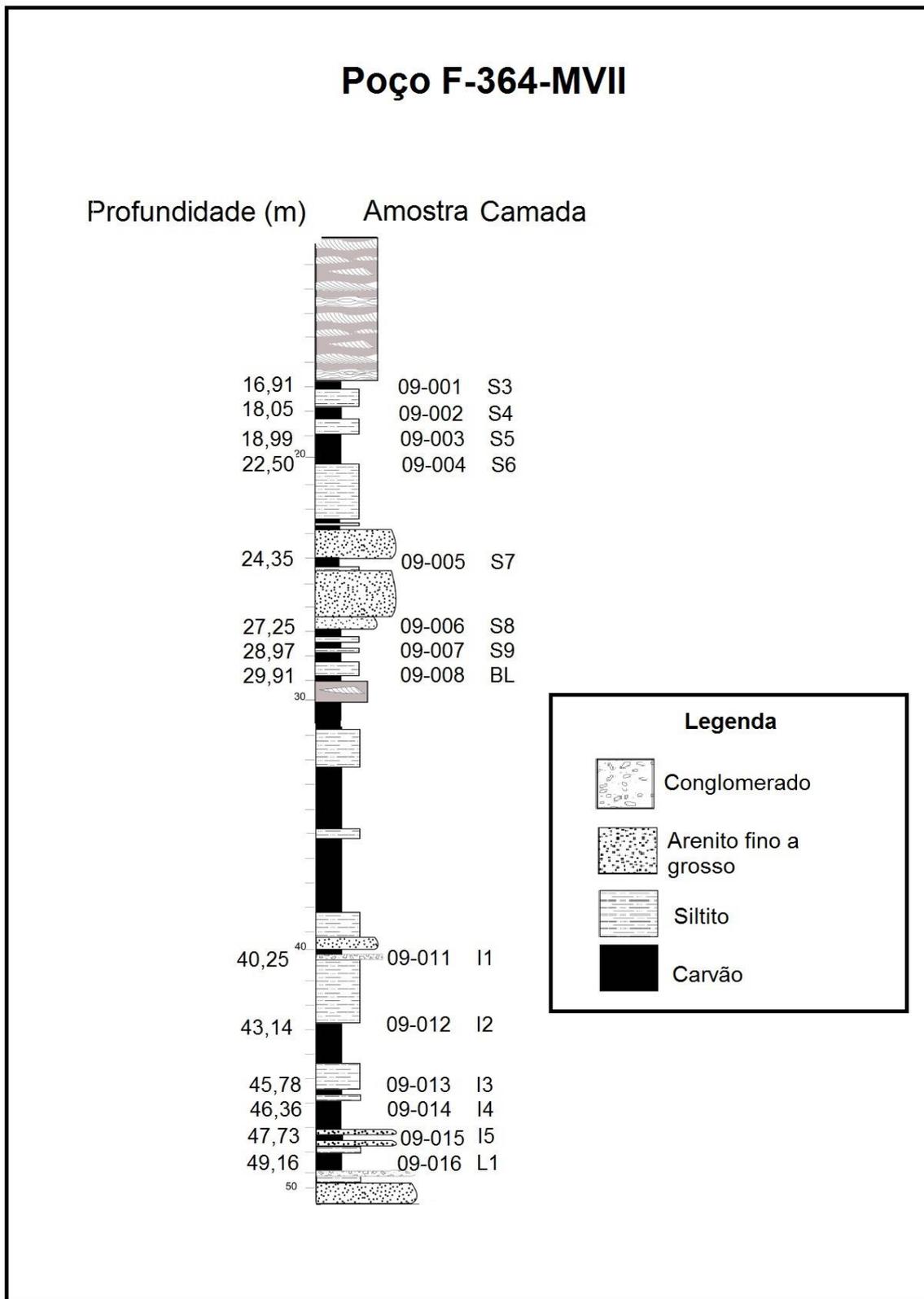


Figura 19. Perfil da disposição das camadas de carvão da Jazida de Candiota correspondente ao furo de sondagem F-364-MVII com a identificação de amostras estudadas. (Modificado de Oliveira, 2011)⁹⁵

A Figura 20 apresenta um fluxograma resumindo todas as análises realizadas nas amostras de carvão das 4 diferentes Jazidas estudadas deste trabalho.

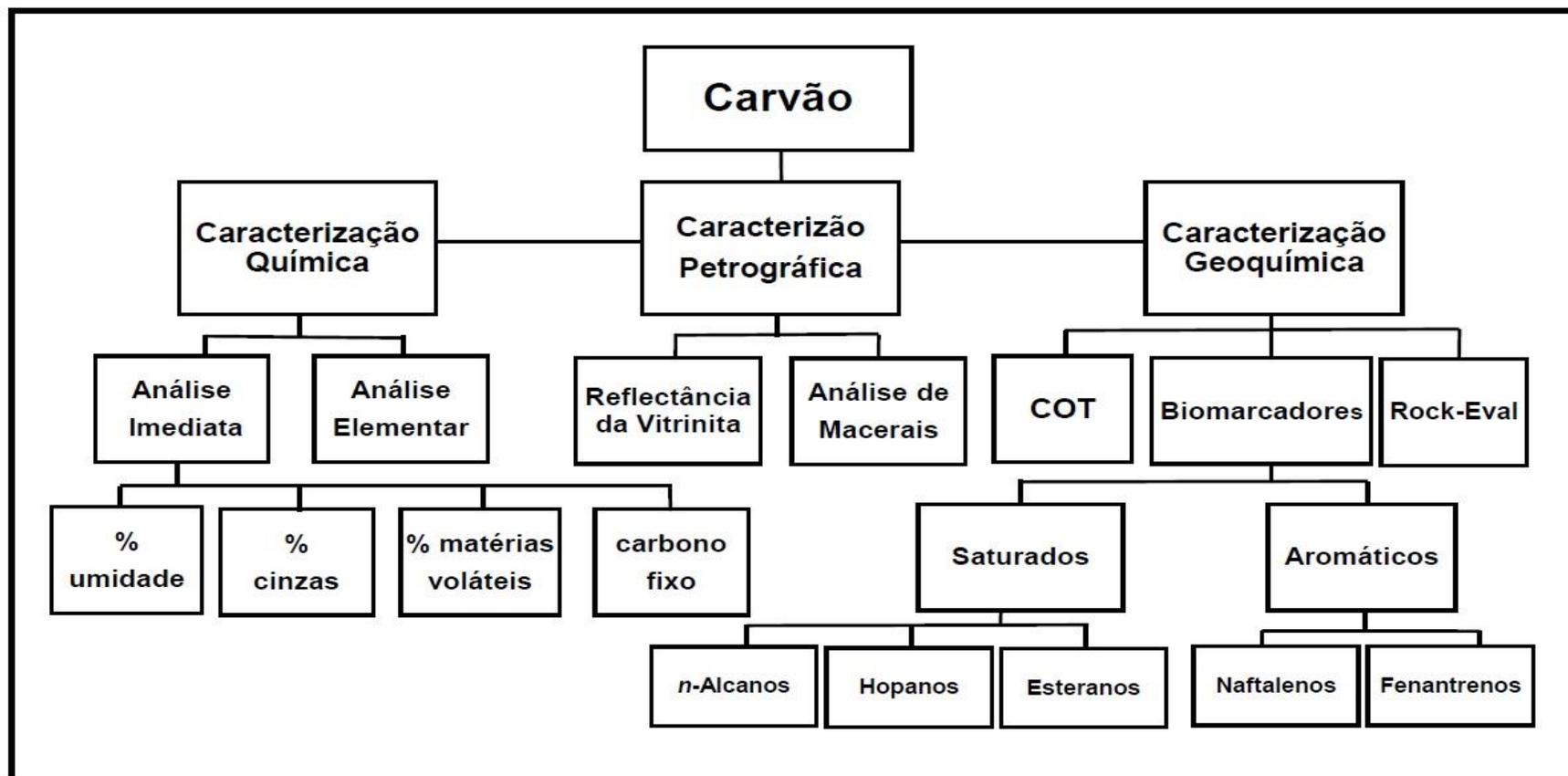


Figura 20. Fluxograma apresentando as análises realizadas nas amostras de carvão deste estudo.

3.2 CARACTERIZAÇÕES QUÍMICA E PETROGRÁFICA DAS AMOSTRAS

A caracterização química e petrográfica das amostras de carvão foram feitas pelo Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

O processo de preparação de cada amostra coletada envolveu corte do furo de sondagem, seguido de secagem em estufa com temperatura $\leq 40^{\circ}\text{C}$, britagem em um triturador de mandíbulas, homogeneização, seguido do quarteamento, onde cada amostra foi subdividida em porções distintas para as análises químicas, petrográficas e reservas para experimentos adicionais. Para as análises químicas as amostras ainda passaram por um processo de homogeneização e pulverização para obter uma fração $< 200\ mesh$.

3.2.1. Análise Imediata

A análise imediata compõe-se de quatro diferentes tipos de análises: porcentagem de umidade, porcentagem de cinzas, porcentagem de matérias voláteis e carbono fixo. Através da análise imediata é possível obter a quantidade relativa de compostos orgânicos leves (matéria volátil) em oposição à matéria orgânica não volátil (carbono fixo), além de determinar a quantidade de umidade no carvão e a medida dos compostos inorgânicos deixados como resíduos ou cinzas quando o carvão é submetido à combustão.

3.2.1.1 Porcentagem de Umidade Higroscópica

Essa análise, segundo a NBR 8293, baseia-se na evaporação da água existente no carvão e consequente perda de massa da amostra quando esta é submetida a rígido controle de fluxo de ar, temperatura e tempo.⁹⁶ Pesa-se 1g de amostra e leva-se a um forno pré-aquecido entre 105-110°C por 40 minutos ou até obter uma massa constante. Pesa-se novamente a amostra e calcula-se a porcentagem de umidade pela expressão abaixo:

$$\text{Umidade (\%)} = [(A-B) / A] \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

A= massa da amostra em g

B= massa da amostra usada após o aquecimento

3.2.1.2 Porcentagem de Cinzas

As cinzas são os resíduos inorgânicos que permanecem após a ignição da combustão do carvão. Segundo a norma NBR 8289, o método baseia-se na determinação da massa do resíduo mineral, resultante da combustão dos componentes orgânicos e oxidação dos inorgânicos da amostra em forno de mufla, sob rígido controle de massa, temperatura, tempo e atmosfera.⁹⁷ O procedimento consiste em levar a um forno de mufla, inicialmente em temperatura ambiente, 1,0 g de amostra, iniciando o aquecimento do forno gradualmente, até atingir uma temperatura de 500 °C no intervalo de 30 a 60 minutos e eleva-se para 775 °C mantendo a essa temperatura por mais duas horas. Após isso, a amostra é colocada no dessecador até atingir a temperatura ambiente e é pesada novamente. A porcentagem de cinzas é calculada conforme a equação:

$$\% \text{ Cinza (base úmida)} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

$$\% \text{ Cinzas (base seca)} = \% \frac{\text{cinzas (base úmida)} \times 100}{100 - U_a} \quad (\text{Equação 4})$$

onde:

m_1 : massa da amostra em gramas

m_2 : massa do resíduo após a queima em gramas

U_a : percentagem da umidade de análise (conforme NBR 8293)⁹⁶

3.2.1.3 Porcentagem de Matérias Voláteis

Conforme a norma NBR 8290, esse método baseia-se na determinação dos destilados voláteis do carvão, os quais são desprendidos durante o aquecimento em forno na ausência de oxigênio, sob rígido controle da massa da amostra, tempo e temperatura.⁹⁸

O procedimento consiste em levar 1,0 g de amostra de carvão em um cadinho a um forno de mufla na temperatura de 950 °C durante 7 minutos. Após isso, deixa-se o cadinho resfriar no dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesa-se novamente a amostra. A porcentagem de matéria volátil é calculada pelas expressões abaixo:

$$\% \text{ M. Volátil (base úmida)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 - U_a \quad (\text{Equação 5})$$

$$\% \text{ M. Volátil (base seca)} = \frac{MV \text{ (base úmida)} \times 100}{100 - U_a} \quad (\text{Equação 6})$$

onde:

m1: massa da amostra em g

m2: massa do resíduo após aquecimento, em g

Ua: percentagem de umidade de análise (conforme NBR 8293)⁹⁶

3.2.1.4 Carbono Fixo

Esse método expressa a quantidade de matéria orgânica não volátil presente no carvão. É calculado pela soma das porcentagens de umidade, cinza e matéria volátil, subtraído de 100.³⁵

3.2.2 Análise Elementar

A análise elementar é usada na determinação dos principais elementos presentes na matéria orgânica do carvão, isto é carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Baseia-se na norma ASTM 5373-93, em que cada amostra de carvão é queimada individualmente em ambiente oxidante ao passar por dois fornos, um de combustão e outro de oxidação, com temperaturas 115 °C e 850 °C respectivamente. Os gases produzidos na combustão então são carregados por uma corrente de gás hélio até um terceiro forno de redução, onde são formados os gases N₂, CO₂, H₂O e SO₂ passíveis de uma quantificação, juntamente com o gás hélio que carrega estes outros gases formados. Essa mistura de gases é então direcionada para três colunas, onde são detectados os valores de condutividade térmica (TCD). Os resultados são dados em porcentagem dos elementos C, H, N e S, o teor de oxigênio é dado pela soma dos quatro elementos citados mais o teor de cinzas, subtraído por 100.⁹⁹

3.2.3 Reflectância de Vitrinita

A reflectância da vitrinita é um dos principais parâmetros utilizados para a definição do nível de maturação da matéria orgânica. Para determinar a reflectância da vitrinita das amostras de carvão foi utilizado um Microscópio *Leica DM6000 M*, com Luz refletida, objetiva de 20X, com uma câmera digital acoplada a um monitor e conectado a um computador utilizando o programa *Diskus Fossil*. O Padrão utilizado foi de *Yttrium – Aluminium – Garnet*, com refletância de 0,895 *Rrandom* %.¹⁰⁰

Para determinar o grau de carbonificação ou *rank* de uma amostra de carvão, é feita uma média aritmética das refletâncias encontradas. São feitas 100 medidas em partículas de vitrinita em cada uma das seções polidas confeccionadas. Esse resultado é então comparado com padrões de refletância conhecidos e o grau de carbonificação (*rank*) da amostra analisada é determinado. A classificação do *Rank* utilizada nesse trabalho foi ISO 11760 (2005). Essa classificação leva em consideração o valor da refletância da vitrinita, o conteúdo de vitrinita e o conteúdo de cinzas.¹⁰¹

3.2.4 Análise de Macerais

Para a determinação dos macerais nas amostras de carvão, foi utilizado o mesmo microscópio descrito no item anterior. A análise é baseada na contagem de 500 pontos (ISO-7404/3, 1985), realizada em linhas regulares e espaços pré-definidos. É analisada em luz branca refletida e em luz de fluorescência através de excitação usando uma lâmpada de Hg e um filtro azul, que ajuda na identificação dos macerais do grupo da liptinita. A análise petrográfica é expressa em vol.%.¹⁰²

3.3 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DAS AMOSTRAS

3.3.1 Determinação do Carbono Orgânico Total

O Carbono Orgânico Total (COT) corresponde à quantidade de carbono orgânico contido nos sedimentos, considerando tanto a matéria orgânica solúvel (betume) quanto a insolúvel (querogênio).

Para a determinação do COT, as amostras foram inicialmente tratadas com ácido clorídrico (HCl) 6 mol.L⁻¹, a quente, durante aproximadamente 1 hora, para eliminação completa dos carbonatos. Após este procedimento, a amostra foi lavada 3-4 vezes com água destilada para eliminação total dos cloretos. Em seguida, a amostra foi seca em estufa em temperatura em torno de 80 °C. Uma alíquota de 250 mg da amostra foi levada à combustão em um analisador marca LECO CS-200 por um tempo de reação de 60 a 180 segundos para a obtenção do valor de carbono orgânico total (COT). Essas análises foram realizadas no laboratório de geoquímica do GEUS (Geological Survey of Denmark and Greenland-Copenhagen/Dinamarca)

3.3.2 Pirólise Rock-Eval

A Pirólise Rock-Eval é uma técnica analítica que consiste na simulação do processo natural de craqueamento da matéria orgânica (querogênio) envolvendo temperaturas experimentais consideravelmente superiores do que aquelas normalmente registradas no meio ambiente, tornando possível, desta maneira, a ocorrência das reações termoquímicas num curto espaço de tempo. Aproximadamente 15 a 20 mg de amostra pulverizada a 0,177 mm (80 mesh)

foram colocadas nos cadinhos do equipamento “Source Rock Analyser” (SRA). Logo após, a amostra foi aquecida (até 650 °C) de forma programada por 25 minutos para a obtenção das curvas características de S1, S2 e do T_{max}. O instrumento foi calibrado com um padrão IFP (*French Institute of Petroleum*) 160000 Rock-Eval. A cada 10 amostras analisadas corriam-se o padrão e brancos para verificar a estabilidade do equipamento. A interpretação dessas curvas fornece informações sobre a presença de hidrocarbonetos livres, o potencial gerador, o tipo de matéria orgânica presente e a evolução térmica da amostra.^{90,103} Essas análises foram realizadas no laboratório de geoquímica do GEUS (Geological Survey of Denmark and Greenland-Copenhagen/Dinamarca)

3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE BIOMARCADORES

As amostras de carvão das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá e Candiota foram processadas no laboratório de Química Analítica Ambiental na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em Porto Alegre. Os carvões foram submetidos a um sistema de extração por soxhlet seguido de fracionamento por cromatografia líquida preparativa à pressão atmosférica. Já as amostras de carvão das Jazidas de Chico Lomã e Santa Terezinha foram processadas no laboratório do Geological Survey of Denmark and Greenland (GEUS), em Copenhagen/Dinamarca durante período de doutorado sanduíche. As extrações foram realizadas em um sistema Soxtec seguida de fracionamento utilizando cromatografia líquida preparativa a média pressão (MPLC).

3.4.1 Amostras dos Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá e Candiota

3.4.1.1 Moagem, liofilização e extração em Soxhlet

As amostras de carvão das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá e Candiota foram preparadas da seguinte forma: a- moagem dos carvões em um triturador seguido de pulverizador; b- passagem por peneira de granulometria 60 mesh; c- liofilização das amostras por período de 48 horas; d- extração em aparelhagem tipo Soxhlet por 24 horas, com diclorometano (grau HPLC) e cartuchos pré-extraídos também com DCM por igual período; e- concentração do extrato (betume) a um volume de ~1 mL, em evaporador rotatório. A Figura 21 apresenta fotos detalhadas de cada uma destas etapas.

3.4.1.2 Remoção do enxofre elementar

A etapa de remoção do enxofre elementar do betume consiste em submeter a amostra em uma coluna de cobre metálico granulado e ativado, acondicionado em uma coluna de vidro de aproximadamente 1 cm de diâmetro. A ativação do cobre foi realizada tratando-se (em béquer previamente limpo) aproximadamente 5 g de cobre metálico granulado (marca Leco) em uma sequência de lavagens com diversos solventes, na seguinte ordem: Diclorometano P.A; Hexano P.A; Ácido Clorídrico P.A concentrado (2 vezes); Metanol P.A (2 vezes); Acetona P.A (2 vezes) e Diclorometano, grau HPLC. A quantidade de cada solvente foi o suficiente para cobrir todo o cobre contido no béquer, com agitação contínua por um período de 2 minutos cada. Terminado o processo o cobre, assim ativado, apresentou um aspecto brilhante, o qual foi posteriormente adicionado à coluna de vidro. Aproximadamente 1,5 mL do extrato é adicionado ao topo da coluna com o auxílio de uma pipeta. A presença de enxofre é detectada pelo

escurecimento do cobre após a adição do extrato na coluna. Em seguida o conjunto cobre metálico e extrato é eluído com diclorometano (30 a 50 mL), sendo o mesmo recolhido em balão. O extrato eluído é concentrado em rota-evaporador a temperatura ambiente a um volume de aproximadamente 1,5 mL. O extrato é vertido para um frasco e evaporado lentamente a temperatura ambiente até massa constante.

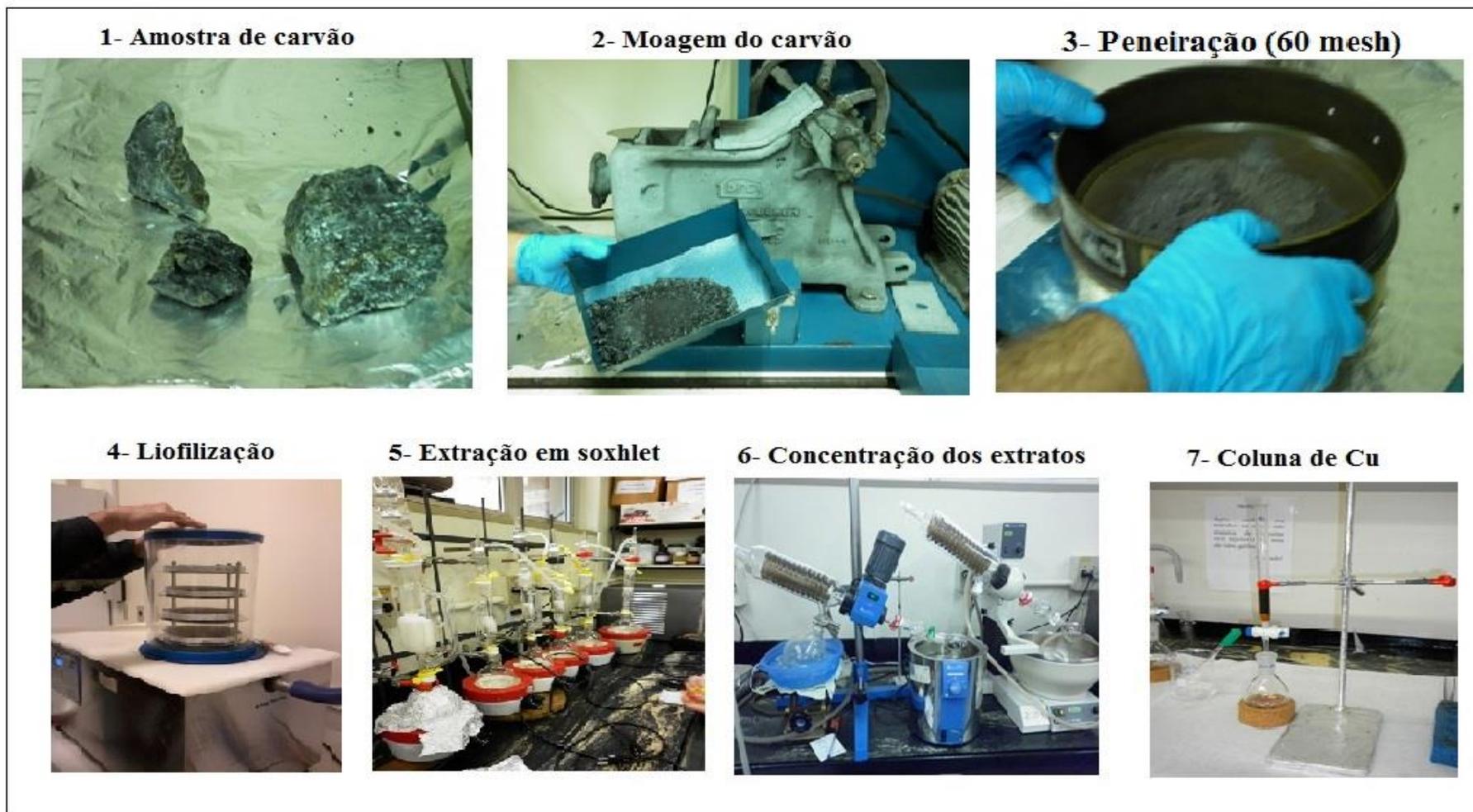


Figura 21. Fotos das etapas de preparo das amostras de carvão das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá e Candiota para análise dos biomarcadores.

3.4.1.3 Cromatografia líquida preparativa à pressão atmosférica

Após a retirada do enxofre elementar, procedeu-se o fracionamento dos extratos orgânicos através da técnica de cromatografia líquida preparativa na pressão atmosférica.

A preparação da amostra foi feita como segue: adicionar a um becker aproximadamente 100 mg do extrato livre de S, 0,5 g de sílica e 2 mL com um bastão homogeneizar a amostra, formando uma massa úmida; remover totalmente o solvente com o auxílio do jato de ar de um secador direcionado na parte exterior do becker até obter-se uma mistura seca de sílica e extrato, de coloração castanha.

A preparação da coluna com fase estacionária de sílica gel (previamente ativada a 200 °C por 3 horas), alumina (previamente ativada a 400 °C por 3 horas) e sulfato de sódio anidro (mantido a 400 °C por toda a noite) foi realizada conforme descrito a seguir:

1. Em uma coluna de vidro ($\varnothing = 1,0$ cm) previamente limpa e com torneira fechada, adicionar hexano em quantidade suficiente para completar $\frac{3}{4}$ da mesma;
2. Adicionar lentamente 1,5 g de sílica gel, na forma de suspensão em hexano. A mesma deve ser cuidadosamente acondicionada na coluna, com o auxílio de leves batidas na parte externa da mesma, com um bastão de papelão ou isopor, de modo a uniformizar a decantação da sílica, sem formação de bolhas ou rachaduras.
3. Em seguida adicionar lentamente 3,0 g de alumina seca com os mesmos cuidados tomados na adição da sílica;
4. Com o auxílio de uma espátula, adicionar aproximadamente 0,5 g de sulfato de sódio anidro;
5. Ao topo da coluna, adicionar quantitativamente a mistura sílica/extrato (0,1 g) e eluir em três frações conforme os volumes descritos na Figura 22 a seguir:

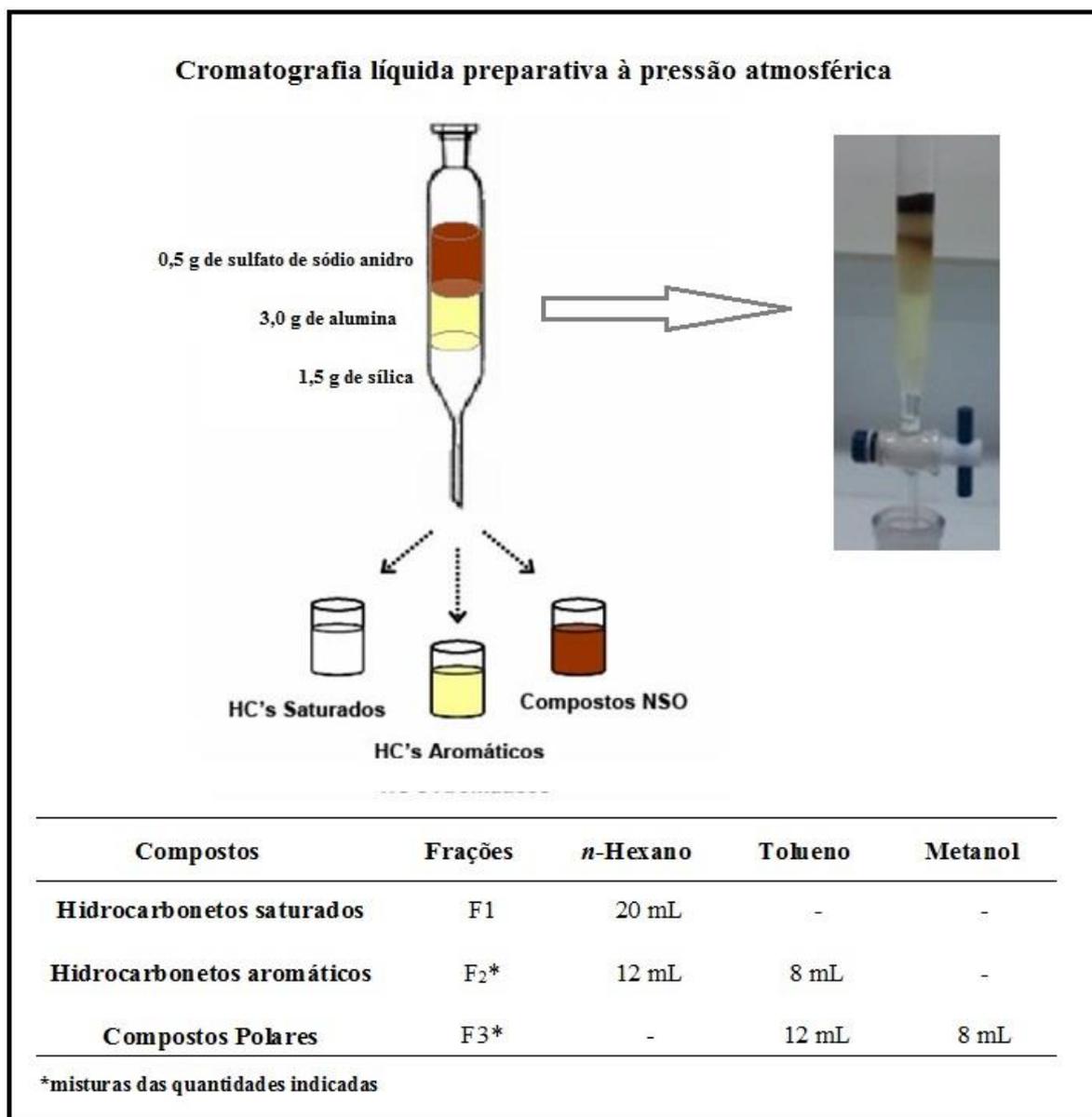


Figura 22. Cromatografia líquida preparativa das frações de hidrocarbonetos saturados (F1), aromáticos (F2) e compostos polares (F3) com a composição dos eluentes utilizados para o fracionamento dos extratos

As frações individualmente coletadas foram reduzidas a um volume de aproximadamente 1mL com o auxílio de rota-evaporador e transferidas para *vials*

cromatográficos. A solução foi evaporada lentamente até massa constante, e suas massas determinadas em balança analítica.

3.4.1.4 Análise cromatográfica das frações

A análise dos *n*-alcanos e isoprenóides (presentes na fração F1) foi realizada por GC-FID em um equipamento SHIMADZU, modelo 17A, equipado com coluna HP-5MS, usando H₂ como gás carregador (1 mL min⁻¹). As condições de análise foram: injeção de 1 µL no modo *splitless*; temperatura do injetor e detector de 290 e 300 °C, respectivamente; forno aquecido a 40 °C por um minuto, seguido de taxa de aquecimento de 6 °C min⁻¹ até 290 °C, temperatura mantida por 20 min.

A análise dos hopanos e esteranos (presentes na fração F1) foi realizada em um equipamento GC-MS da Agilent, modelo 5975C equipado com coluna HP5-MS (60 m x 0,25 mm x 25 µm) e injetor automático, tendo gás Hélio (99,999%) como gás de arraste, a 1 mL.min⁻¹ e injetor automático. O modo de aquisição foi o de monitoramento de íons (“*Selected Ion Monitoring*” - SIM). A temperatura do injetor e interface foi de 290 °C.

As razões *m/z* dos íons monitorados para os hopanos foram: 191, 370, 398, 400, 412, 426, 440, 454, 179, 193, 207, 221, 235, 249, 209, 148, 162, 176, 190, 204 e 218.

As razões *m/z* dos íons monitorados para os esteranos foram: 217, 218, 149, 372, 386, 400, 155, 169, 183, 221, 231, 257 e 259.

As condições cromatográficas do forno foram: T_{inicial}:190 °C (1,5 min); taxa de aquecimento: 2 °C min⁻¹ e T_{final}: 290 °C (isoterma de 15 min).

A análise dos hidrocarbonetos aromáticos (presentes na fração F2) foi realizada no mesmo equipamento citado acima, porém no modo de monitoramento total de íons (*scan*), visto que a concentração destes compostos é abundante na fração.

As condições cromatográficas do forno foram: $T_{inicial}$: 40 °C (1 min); taxa de aquecimento: 4 °C min⁻¹, T_{final} : 290 °C com isoterma de 30 min.

3.4.2 Amostras das Jazida Chico Lomã e Santa Terezinha

As amostras de carvão foram moídas (0,25 mm) e extraídas com CH₂Cl₂/ CH₃OH (93:7 v/v) utilizando o sistema de extração Soxtec. (Figura 23, fotos n° 1, 2 e 3). Um sistema soxtec é totalmente automatizado, o tempo de extração é bem mais rápido e o gasto de solventes é bem inferior que um sistema Soxhlet clássico.

Os asfaltenos foram precipitados adicionando 4 gotas de *n*-pentano seguido pela resuspensão também em *n*-pentano e centrifugação (3-4X). (Figura 23, foto n° 4),

Foi utilizada cromatografia líquida de média pressão (MPLC) para a separação das frações dos hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e dos compostos polares (NSO). (Figura 23, foto n° 5)

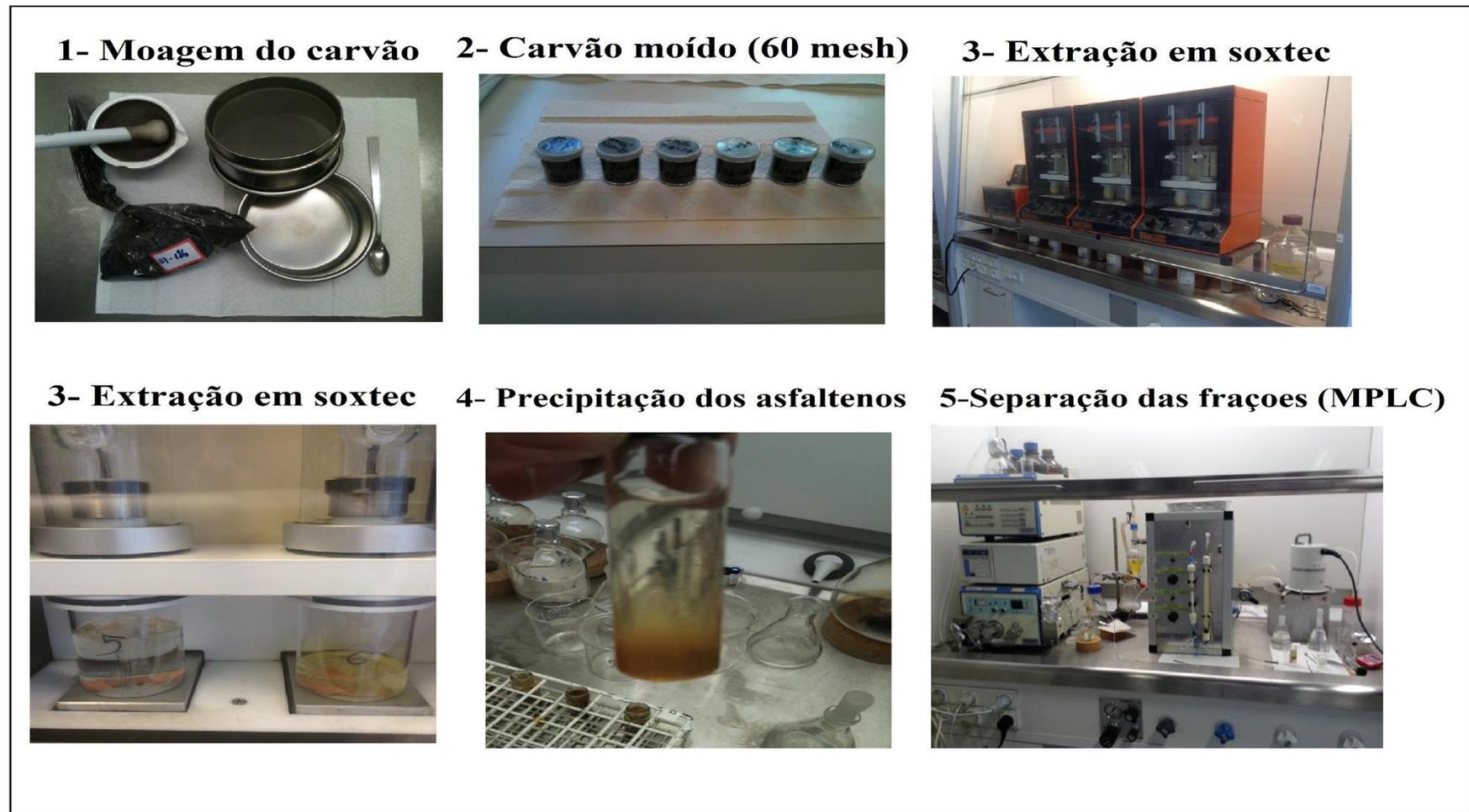


Figura 23. Fotos das etapas de preparo das amostras de carvão das Jazidas Chico Lomã e Santa Terezinha para análise dos biomarcadores

3.4.2.1 Análise cromatográfica das frações

As frações dos hidrocarbonetos saturados (F1) e aromáticos (F2) anteriormente separados por cromatografia líquida de média pressão, foram analisadas por cromatografia a gás com detector de massas, nos modos de operação GC-MS e GC-/MS/MS. Estas foram realizadas em um cromatógrafo Agilent 6890 N conectado ao detector de massas tandem (Water-Micromass-Quattro Micro GC tandem quadrupolo mass spectrometer); Coluna: Agilent HP-5 (30m X 0,25mm X 0,10 μ m). As condições de análise foram: T do injetor de 310°C; temperatura do forno inicialmente em 70°C por 2 min, seguido de taxa de aquecimento de 30° min⁻¹ até 100°C e 4°C min⁻¹ até 308°C, com isoterma de 8 min. Foi utilizado hélio como gás de arraste e argônio como gás de colisão (GC-MS/MS). Cinco diferentes métodos (1-5) foram utilizados para os hidrocarbonetos saturados. Os hidrocarbonetos aromáticos foram analisados em um único método, no modo SIM (método n° 6).

➤ **Método 1:** GC-MS

Full scan de m/z 50 a 500.

➤ **Método 2:** GC-MS

SIM (Monitoramento seletivo de íons)

Razão m/z	Classe de compostos
71,10	<i>n</i> -alcanos
191,18	hopanos
205,20	metil-hopanos + 31 hopanos
217,20	esteranos
218,20	esteranos ($\beta\beta$ -esteranos)
231,21	metil-hopanos
233,23	diterpanos
247,24	diterpanos
259,24	diterpanos
262,26	diterpanos
274,27	diterpanos
276,28	diterpanos

➤ **Método 3:**

GC-MS-MS, hopanos

Íon precursor (<i>m/z</i>)	Íon producto (<i>m/z</i>)	Clase de compuestos
370,36	191,18	C ₂₇ hopano
384,38	191,18	C ₂₈ hopano
398,39	191,18	C ₂₉ hopano
412,41	191,18	C ₃₀ hopano
412,41	369,35	C ₃₀ hopano
426,42	191,18	C ₃₁ hopano
440,44	191,18	C ₃₂ hopano
454,45	191,18	C ₃₃ hopano
468,47	191,18	C ₃₄ hopano
482,49	191,18	C ₃₅ hopano

➤ **Método 4:**

GC-MS-MS, esteranos

Íon precursor (<i>m/z</i>)	Íon producto (<i>m/z</i>)	Clase de compuestos
358,36	217,20	C ₂₆ esterano
372,38	217,20	C ₂₇ esterano
386,39	217,20	C ₂₈ esterano
386,39	231,21	C ₂₈ metil-esterano
400,41	217,20	C ₂₉ esterano
400,41	231,21	C ₂₆ metil-esterano
412,41	191,18	C ₃₀ hopano
414,42	217,20	C ₃₀ esterano
414,42	231,21	C ₃₀ metil-esterano
414,42	259,24	C ₃₀ tetracíclico poliprenoide

➤ **Método 5:**

GC-MS-MS, diasteranos

Íon precursor (<i>m/z</i>)	Íon producto (<i>m/z</i>)	Clase de compuestos
356,35	257,23	C ₂₆ diasterano
370,36	257,23	C ₂₇ diasterano
370,36	271,24	C ₂₇ metil-diasterano
384,38	257,23	C ₂₈ diasterano
384,38	271,24	C ₂₈ metil-diasterano
398,39	257,23	C ₂₉ diasterano
398,39	271,24	C ₂₉ metil-diasterano
412,41	191,18	C ₃₀ hopano
412,41	257,23	C ₃₀ diasterano
412,41	271,24	C ₃₀ metil-diasterano

➤ **Método 6: GC-MS**

Aromáticos, SIM (Monitoramento seletivo de íons)

Íon molecular (<i>m/z</i>)	Classe de composto
128	Naftaleno
142	Metil-naftalenos
156	Dimetil-naftalenos
170	Trimetil-naftalenos
184	Tetrametil-naftalenos
178	Fenantreno
192	Metil-fenantrenos
198	Metil-dibenzotiofenos
206	Dimetil-fenantrenos
212	Dimetil-dibenzotiofenos
219	Reteno
231	Esterano monoaromático
253	Esterano monoaromático

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE IMEDIATA E ELEMENTAR

As Tabelas V-VIII, a seguir, apresentam os resultados da análise imediata (teor de umidade, cinzas, carbono fixo e matérias voláteis) e elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre) das amostras de carvão das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã, Santa Terezinha e Candiota.

O teor de cinzas mostrou uma variação de 39,0 a 66,0% para Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá; de 42,7 a 82,8% para Chico Lomã. Nesta jazida o teor de cinzas é maior nas amostras abaixo da intrusão ígnea. Para Santa Terezinha a variação foi de 34,4 a 68,1% e para Candiota de 32,0 a 62,3%. O teor de umidade das amostras (“como recebidas”) foi mais elevado para a Jazida de Candiota que variou de 3,3 a 8,3%. Os teores de carbono fixo (base Seca) variaram de (11,6 a 32,1%), (7,3 a 37,4%), (15,9 a 41,6%) e (15,1 a 57,3%) para as Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã, Santa Terezinha e Candiota respectivamente. O conteúdo de matérias voláteis, calculada em base seca e livre de cinzas (d.a.f do inglês *dry ash free*), apresentou um range de 17,2 a 59,7%; de 23,1 a 57,7% de 32,6 a 49,6% e de 16,7 a 54,2% para as Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã, Santa Terezinha e Candiota respectivamente.

Segundo a análise elementar, os teores de carbono estão dentro da faixa esperada para carvões brasileiros de baixo rank (< 40%) e são coerentes com os teores de cinzas encontrados para essas amostras. Os teores de hidrogênio e nitrogênio são baixos e apresentam pequena variação entre as amostras, como esperado. Por outro lado, os teores de enxofre para a Jazida a Sul-Catarinense/Leste de Maracajá apresentam variação entre 0,4 a 2,9%, estes valores são

considerados baixos para a média dos carvões do sul de Santa Catarina. Teores de enxofre entre 4 a 6% são característicos para os carvões de Santa Catarina.¹⁰¹ Já os carvões da Jazida de Candiota (RS) apresentaram uma faixa mais ampla de valores para o teor de enxofre (0,4 a 8,1%), variação que pode ser atribuída à falta de homogeneidade das camadas no perfil estratigráfico. Não foi realizada a análise elementar para a Jazida de Santa Terezinha. Estudos das jazidas brasileiras mostram que as camadas de carvão se caracterizam pela heterogeneidade tanto na estrutura vertical quanto horizontal. As variações ocorrem de jazida para jazida e de camada para camada, comportamento este verificado também nos resultados obtidos para as diferentes jazidas do presente estudo.⁶⁻⁸

Os resultados obtidos para as amostras deste estudo apresentam as características esperadas para os carvões brasileiros, ou seja, altos teores de cinzas e baixos teores de carbono.^{6,104,105} Esses parâmetros correspondem a valores característicos de carvões que apresentam grau de carbonificação intermediários e presença de quantidades significativas de matéria mineral.

Tabela V. Resultados da Análise Imediata e Elementar dos carvões da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá.

JAZIDA	Amostra	11-004	11-007	11-008	11-009	11-013	11-014	11-016	11-017
SUL-CATARINENSE/LESTE	Camada	B.B	A	B.S-T	B.S-B	B.I-T	B.I-B	P.B.S-T	P.B.S-B
DE MARACÁ	Profundidade (m)	275,98	295,64	305,65	306,01	311,95	313,03	316,97	317,69
Análise Imediata (% , bs^a)	Umidade Higroscópica (%)	2,3	2,8	2,6	2,2	2,6	1,9	2,7	2,8
	Cinza (%)	39,0	66,0	56,3	60,0	42,3	41,9	65,1	47,6
	Mat. Voláteis (d.a.f)	48,2	59,7	17,2	43,9	40,9	44,4	48,3	43,6
	Carbono Fixo (%)^{a,b}	30,1	11,6	21,3	20,7	32,1	30,9	15,8	27,4
Análise Elementar (% , bs^a)	C (%)	35,0	31,0	47,0	26,1	43,7	48,7	23,1	50,0
	H (%)	2,3	2,1	2,9	1,9	2,9	3,6	2,2	3,2
	N (%)	0,2	0,2	0,5	0,5	0,9	1,0	0,2	0,7
	S (%)	0,9	0,4	1,5	2,9	0,9	0,8	0,7	1,7
	O (%)^{a,c}	22,8	0,6	8,2	8,7	9,3	4,1	8,8	3,1

^a bs = base seca; ^b Valor calculado por diferença = (100 – (umidade+cinzas+ matéria volátil)); ^c calculado por diferença= (100- (C+H+N+S+cinzas))

Tabela VI. Resultados da Análise Imediata e Elementar dos carvões da Jazida de Chico Lomã.

JAZIDA CHICO LOMÃ	Amostra	12-023	12-025	12-026	12-030	12-031	12-041	12-042	12-043	12-044	12-045	12-046
	Camada	A	L7	B	CL4	CL4	CL6	CL6	CL6	CL6	CL6	CL6
	Profundidade (m)	391,19	395,76	397,87	404,03	404,67	420,82	422,18	423,87	424,88	427,65	428,90
Análise Imediata (%, bs^a)	Umidade Higroscópica (%)	1,9	2,2	1,6	2,8	2,1	3,2	3,1	2,4	2,5	2,7	3,1
	Cinza (%)	43,3	44,8	42,7	73,9	73,6	78,4	82,8	69,0	62,2	69,0	80,1
	Mat. Voláteis (d.a.f)	52,0	50,8	34,8	23,4	24,0	43,8	57,7	23,1	29,6	35,9	51,5
	Carbono Fixo (%)^{a,b}	27,3	27,2	37,4	20,0	20,0	12,2	7,3	23,8	26,6	19,9	9,6
Análise Elementar (%, bs^a)	C (%)	29,3	31,9	30,8	12,3	14,4	13,9	11,4	24,1	28,9	22,3	9,8
	H (%)	2,8	2,8	2,5	1,0	1,2	1,1	1,2	1,7	2,2	2,0	1,8
	N (%)	0,5	0,5	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,7	0,4	0,2
	S (%)	2,4	2,9	2,5	0,5	0,5	0,3	0,2	0,5	0,5	0,3	0,2
	O (%)^{a,c}	21,7	16,9	21,0	12,2	10,1	6,2	4,1	4,1	5,5	6,0	7,9

^abs = base seca; ^b Valor calculado por diferença = (100 – (umidade+cinzas+ matéria volátil)); ^c calculado por diferença= (100- (C+H+N+S+cinzas))

Tabela VII. Resultados das análises imediata para os carvões da Jazida de Santa Terezinha.

JAZIDA SANTA TEREZINHA	Amostra	07-151	07-153	07-123	07-155	07-160	07-162	07-168	07-173
	Camada	C	C	C	C	C	D	E	E
	Profundidade (m)	618,24	618,83	619,20	619,57	619,93	621,20	622,34	622,72
Análise Imediata (% , bs^a)	Umidade Higroscópica (%)	1,4	1,5	1,5	1,3	1,1	1,1	1,6	1,2
	Cinza (%)	68,1	46,4	35,4	37,1	34,4	36,0	55,5	35,2
	Mat. Voláteis (d.a.f)	48,0	37,9	36,0	40,3	45,0	43,9	40,3	34,7
	Carbono Fixo (%)^{a,b}	15,9	32,3	40,4	36,8	35,5	35,3	25,7	41,6
Análise Elementar	C (%)	nd							
	H (%)	nd							
	N (%)	nd							
	S (%)	nd							
	O (%)	nd							

^a bs = base seca; ^b Valor calculado por diferença = (100 – (umidade+cinzas+ matéria volátil)); nd = não determinado

Tabela VII. Continuação dos resultados das análises imediata para os carvões da Jazida de Santa Terezinha

<u>JAZIDA</u> <u>SANTA TEREZINHA</u>	Amostra	07-174	07-175	07-164	07-177	07-178	07-186	07-187
	Camada	G	G	G	G	G	H	H
	Profundidade (m)	631,99	632,35	632,72	633,08	633,45	636,47	636,83
Análise Imediata (% , bs^a)	Umidade Higroscópica (%)	1,3	1,3	1,2	1,3	1,2	1,0	0,9
	Cinza (%)	61,9	45,6	53,9	62,8	53,9	46,4	63,4
	Mat. Voláteis (d.a.f)	37,4	32,6	37,1	42,3	37,3	43,2	49,6
	Carbono Fixo (%) ^{a,b}	23,0	35,8	28,2	20,8	28,2	29,9	18,0
Análise Elementar	C (%)	nd						
	H (%)	nd						
	N (%)	nd						
	S (%)	nd						
	O (%)	nd						

^a bs = base seca; ^b Valor calculado por diferença = (100 – (umidade+cinzas+ matéria volátil)); nd = não determinado

Tabela VIII. Resultados da Análise Imediata e Elementar dos carvões da Jazida de Candiota.

JAZIDA CANDIOTA	Amostra	09-001	09-002	09-003	09-004	09-005	09-006	09-007
	Camada	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
	Profundidade (m)	16,91	18,05	18,99	22,50	24,35	27,25	28,97
Análise Imediata (% , bs^a)	Umidade Higroscópica (%)	7,2	4,7	8,3	5,9	4,0	5,1	6,2
	Cinza (%)	32,0	62,3	40,1	52,7	47,5	33,7	48,1
	Mat. Voláteis (d.a.f)	37,3	54,2	39,7	46,6	33,6	31,7	45,1
	Carbono Fixo (%)^{a,b}	38,1	15,1	31,1	22,1	32,2	41,8	25,1
Análise Elementar (% , bs^a)	C (%)	31,9	19,9	30,0	26,0	15,6	29,0	29,5
	H (%)	3,2	2,4	3,1	2,7	2,1	2,7	2,7
	N (%)	0,8	0,6	0,8	0,7	0,5	0,6	0,6
	S (%)	3,0	0,7	3,4	2,7	0,9	0,9	0,9
	O (%)^{a,c}	29,1	14,1	22,6	15,2	33,4	33,2	18,2

^a bs = base seca; ^b Valor calculado por diferença = (100 – (umidade+cinzas+ matéria volátil)); ^c calculado por diferença= (100- (C+H+N+S+cinzas))

Tabela VIII. Continuação dos resultados da Análise Imediata e Elementar dos carvões da Jazida de Candiota.

JAZIDA CANDIOTA	Amostra	09-008	09-011	09-012	09-013	09-014	09-015	09-016
	Camada	BL	I1	I2	I3	I4	I5	L1
	Profundidade (m)	29,91	40,25	43,14	45,78	46,36	48,70	47,73
Análise Imediata (% , bs^a)	Umidade Higroscópica (%)	5,2	3,3	6,3	3,7	5,4	3,7	5,7
	Cinza (%)	41,7	57,6	55,2	49,9	52,8	58,1	58,7
	Mat. Voláteis (d.a.f)	41,2	16,7	53,5	54,1	50,2	47,4	50,6
	Carbono Fixo (%)^{a,b}	31,2	57,3	17,9	21,3	21,0	20,1	17,6
Análise Elementar (% , bs^a)	C (%)	37,5	25,3	26,4	33,9	29,0	24,2	26,7
	H (%)	3,0	2,1	2,7	3,1	3,0	2,4	2,5
	N (%)	0,6	0,5	0,6	0,7	0,6	0,6	0,5
	S (%)	2,0	8,1	0,8	0,9	0,9	1,1	0,4
	O (%)^{a,c}	15,1	6,4	14,2	11,5	13,7	13,6	11,2

^a bs = base seca; ^b Valor calculado por diferença = (100 – (umidade+cinzas+ matéria volátil)); ^c calculado por diferença= (100- (C+H+N+S+cinzas))

4.2 REFLECTÂNCIA DA VITRINITA

A Tabela IX apresenta os resultados determinados para reflectância da vitrinita, bem como a classificação do grau de carbonificação (*rank*) dos carvões das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã, Santa Terezinha e Candiota. Para a Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, os valores determinados indicam um *rank* betuminoso alto volátil A. Os resultados revelam uma variação entre 0,73 e 0,87 Rrandom (%). A amostra 11-007 (camada A) apresentou valor mais baixo se comparado com os valores obtidos para as demais amostras estudadas desta Jazida. De acordo com Leckie et al., 1988, uma explicação para este menor valor seria devido a espessura da camada de carvão, pois quanto mais espessa a camada, maior o tempo que o calor permanece em seu interior, aumentando assim o *rank*. Já em camadas mais finas o calor passaria mais rápido pela camada e com isso o carvão não atinge o grau de carbonificação que camadas mais espessas atingem.¹⁰⁶ A amostra 11-007 provém da camada de menor espessura 0,36 m (Figura 15).

Os valores da reflectância da vitrinita para as amostras da Jazida de Chico Lomã (Tabela IX), indicam uma variação do *rank*, de sub-betuminoso A até antracito, devido à grande variação dos valores obtidos de 0,55 até 4,42 Rrandom (%). Ocorre um aumento do *rank* em direção ao diabásio (rocha ígnea intrusiva em outra pré existente) e uma diminuição do *rank* conforme afasta-se do mesmo. Através desses resultados percebe-se que o diabásio influenciou na maturação das camadas de carvão a uma distância de aproximadamente 11 m, acima e abaixo da intrusão, valor correspondente ao valor da espessura da intrusão. Tal resultado vem ao encontro do observado por Filho et al., 2008, que diz que o efeito de uma intrusão é equivalente à espessura do corpo intrusivo e que no caso de intrusões múltiplas, supõe que o efeito pode ser potencializado. Esse processo pode variar em suas dimensões em função da profundidade em

que se implantou a intrusão, sendo maior o calor transmitido quanto maior for a profundidade.¹⁰⁷

Os valores de reflectância da vitrinita para a Jazida de Santa Terezinha mostraram uma variação de 0,76 a 1,19 Rrandom (%), indicando um *rank* de betuminoso alto volátil A para todas as amostras, com exceção das amostras 07-151 e 07-155 que apresentam classificação em betuminoso alto volátil B. Este comportamento homogêneo dos valores na maioria das amostras é esperado, uma vez que o intervalo estratigráfico entre a primeira amostra e a última é de aproximadamente 17 metros, onde apenas sutis diferenças são esperadas devida à essa pequena diferença de soterramento.³⁵

Os valores para de reflectância da vitrinita para a Jazida de Candiota variaram entre 0,36 a 0,47 Rrandom (%) indicando um *rank* Sub-Betuminoso Tipo C e Sub-Betuminoso Tipo B para a maioria das amostras estudadas.

4.3 MACERAIS

Quanto à composição maceral, a maioria das amostras de carvão do presente estudo apresentam o predomínio de vitrinita seguida pela inertinita e com menor percentual de liptinita. (Tabela X). Carvões com potencial para a geração de óleo devem conter > 15% de liptinita.^{108,109} Os carvões das quatro jazidas estudadas apresentaram conteúdo de liptinita inferior a 15%, indicando baixo potencial ou nenhum para geração de óleo.

Tabela IX. Classificação das quatro Jazidas de carvão através dos valores de reflectância de vitrinita (Rrandom (%))

Jazida	Amostra	Profundidade (m)	Rrandom (%)	Rank
Sul-Catarinense/ Leste de Maracajá (MML-09)	11-004	275,98	0,80	Betuminoso alto volátil A
	11-007	295,64	0,73	Betuminoso alto volátil B
	11-008	305,65	0,82	Betuminoso alto volátil A
	11-009	306,01	0,87	Betuminoso alto volátil A
	11-013	311,95	0,87	Betuminoso alto volátil A
	11-014	313,03	0,81	Betuminoso alto volátil A
	11-016	316,97	0,83	Betuminoso alto volátil A
	11-017	317,69	0,85	Betuminoso alto volátil A
Chico Lomã (CBM 001-CL-RS)	12-023	391,19	0,55	Sub-betuminoso Tipo A
	12-025	395,76	0,79	Betuminoso alto volátil A
	12-026	397,87	0,96	Betuminoso alto volátil A
	12-030	404,03	2,50	Semiantracito
	12-031	404,67	3,34	Antracito
	diabásio	diabásio	diabásio	diabásio
	12-041	420,82	4,42	Meta-antracito
	12-042	422,18	3,07	Antracito
	12-043	423,87	1,81	Betuminoso baixo volátil
	12-044	424,88	1,35	Betuminoso médio volátil
	12-045	427,65	0,85	Betuminoso alto volátil A
	12-046	428,90	0,81	Betuminoso alto volátil A
Santa Terezinha (CBM 001-ST-RS)	07-123	619,20	0,79	Betuminoso alto volátil A
	07-151	618,24	0,76	Betuminoso alto volátil B
	07-153	618,83	0,82	Betuminoso alto volátil A
	07-155	619,57	0,77	Betuminoso alto volátil B
	07-160	619,93	0,94	Betuminoso alto volátil A
	07-162	621,20	0,83	Betuminoso alto volátil A
	07-164	632,72	0,95	Betuminoso alto volátil A
	07-168	622,34	0,93	Betuminoso alto volátil A
	07-173	622,72	0,97	Betuminoso alto volátil A
	07-174	631,99	1,19	Betuminoso alto volátil A
	07-175	632,35	1,11	Betuminoso alto volátil A
	07-177	633,08	0,94	Betuminoso alto volátil A
	07-178	633,45	1,02	Betuminoso alto volátil A
	07-186	636,47	0,88	Betuminoso alto volátil A
07-187	636,83	0,83	Betuminoso alto volátil A	
Candiota (F-364-MVII)	09-001	16,91	0,41	Sub-betuminoso Tipo C
	09-002	18,05	0,42	Sub-betuminoso Tipo C
	09-003	18,99	0,42	Sub-betuminoso Tipo C
	09-005	24,35	0,36	Linhito
	09-006	27,90	0,42	Sub-betuminoso Tipo C
	09-007	28,97	0,43	Sub-betuminoso Tipo B
	09-008	29,91	0,45	Sub-betuminoso Tipo B
	09-012	43,14	0,40	Sub-betuminoso Tipo C
	09-013	45,78	0,47	Sub-betuminoso Tipo B
	09-014	46,36	0,44	Sub-betuminoso Tipo B
	09-015	48,70	0,47	Sub-betuminoso Tipo B
	09-016	47,73	0,42	Sub-betuminoso Tipo C

Tabela X. Composição maceral e matéria mineral dos carvões das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã e Santa Terezinha e Candiota.

Jazida	Amostra	Profundidade (m)	Vitrinita (%)	Liptinita (%)	Inertinita (%)	Mat. Mineral (%)
Sul-Catarinense/ Leste de Maracajá	11-004	275,98	41,0	7,4	34,0	17,6
	11-007	295,64	20,6	6,0	30,0	43,4
	11-008	305,65	18,8	8,0	31,8	41,4
	11-009	306,01	19,9	14,6	25,8	40,4
	11-013	311,95	21,2	16,0	42,4	20,4
	11-014	313,03	43,0	13,6	30,4	13,0
	11-016	316,97	17,8	13,6	24,4	44,2
	11-017	317,69	45,4	8,6	20,2	25,8
Chico Lomã	12-023	391,19	48,2	6,2	13,0	32,6
	12-025	395,76	55,8	1,0	13,4	29,8
	12-026	397,87	50,8	0,0	14,4	34,8
	12-030	404,03	35,4	0,0	10,0	54,6
	12-031	404,67	29,0	0,0	10,4	60,6
	diabásio	diabásio	diabásio	diabásio	diabásio	Diabásio
	12-041	420,82	10,2	0,0	23,8	66,0
	12-042	422,18	3,2	0,0	27,6	69,2
	12-043	423,87	23,6	0,0	19,6	56,8
	12-044	424,88	23,8	0,0	15,8	60,4
	12-045	427,65	3,4	5,0	33,6	58,0
12-046	428,90	6,0	4,2	20,0	69,8	
Santa Terezinha	07-123	619,20	42,0	8,0	38,0	12,0
	07-151	618,24	31,0	11,0	39,0	19,0
	07-153	618,83	42,4	5,4	44,4	7,8
	07-155	619,57	46,8	9,4	35,0	8,8
	07-160	619,93	46,6	5,8	34,0	13,6
	07-162	621,20	45,4	10,0	33,2	11,4
	07-164	632,72	18,0	12,0	60,0	10,0
	07-168	622,34	42,8	7,4	40,8	10,0
	07-173	622,72	40,0	7,0	42,0	11,0
	07-174	631,99	17,6	1,0	66,2	15,2
	07-175	632,35	14,6	10,0	59,4	16,0
	07-177	633,08	16,4	5,0	60,0	10,0
	07-178	633,45	20,4	9,6	58,0	12,0
	07-186	636,47	53,0	0,0	34,0	13,0
07-187	636,83	44,0	0,0	38,2	17,8	
Candiota	09-001	16,91	60,5	5,4	15,4	18,7
	09-002	18,05	38,6	2,4	24,0	35,0
	09-003	18,99	50,4	6,2	16,4	27,0
	09-005	24,35	28,2	3,8	16,2	51,8
	09-006	27,90	21,2	7,2	31,7	37,7
	09-007	28,97	14,0	14,4	43,4	28,2
	09-008	29,91	13,6	14,4	51,8	20,2
	09-012	43,14	37,7	10,0	19,0	33,3
	09-013	45,78	49,9	10,6	13,2	26,3
	09-014	46,36	44,1	8,2	18,0	29,7
	09-015	48,70	46,0	10,0	13,8	30,2
	09-016	47,73	49,4	0,8	14,8	35,0

4.4 GEOQUÍMICA ORGÂNICA

4.4.1 COT e Pirólise Rock-Eval

A quantidade de matéria orgânica pode ser expressa pelo teor de Carbono Orgânico Total (COT), obtido por análises geoquímicas. O conteúdo de carbono orgânico total está relacionado à quantidade, qualidade e evolução térmica da matéria orgânica contida no carvão. O valor de COT das amostras de carvão analisadas foram relativamente baixos para todas as amostras (Tabelas XI-XIV). A Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá apresenta valores de COT entre 18,85 e 45,31%, a Jazida de Chico Lomã valores entre 6,21 a 51,0%, a Jazida de Santa Terezinha valores entre 26,02 a 62,17% e a Jazida de Candiota valores de COT entre 22,05 a 38,75%. Todas as amostras apresentaram valores acima do mínimo exigido (COT de 3%) para uma rocha ser considerada como potencialmente geradora de óleo ou gás.^{13,34}

Os dados de Índice de Hidrogênio (IH) obtidos pela Pirólise Rock-Eval fornecem o potencial de geração de petróleo e gás a partir de carvões através da quantidade de hidrogênio contida na matéria orgânica. Peters e Moldowan (1993)¹⁹ propuseram 3 classificações a partir do querogênio: tendência a gerar óleo (IH > 300 mg HC/g COT); tendência a gerar óleo e gás (IH 200-300 mg HC/g COT); tendência a gerar gás (IH 50-200 mg HC/g COT). Segundo os resultados do IH das Tabela XI a XIV, a maioria das amostras de carvão, das quatro jazidas do presente estudo, apresentam IH entre 50-200 mg HC/g COT, apresentando portanto, potencial para geração de gás. Estes resultados corroboram com os estudos de Petersen e Nytoft (2006)²⁵ que concluíram que carvões do Permiano não apresentam potencial para geração de óleo. O potencial de geração de gás para as Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã e Santa Terezinha já foi constatado em estudos da avaliação do potencial CBM (do inglês *Coal bed Methane*) nestas amostras.^{14,34,35,94}

O índice de produção (IP) é utilizado como indicador de maturação, a janela de óleo é definida com valores entre 0,1 – 0,4.²⁶ Os valores deste índice para todas as amostras deste estudo foram muito baixos, não sendo possível utilizá-lo como parâmetro de maturação.

Tabela XI. Resultados obtidos para análise de COT, pirólise Rock-Eval e parâmetros petrográficos das amostras de carvão da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá.

Amostra	Profundidade	Rrandom (%)	COT	Tmax	S1	S2	IH	IP
11-004	275,98	0,80	45,31	444	2,51	108,87	240	0,02
11-007	295,64	0,73	19,71	444	1,70	44,03	223	0,04
11-008	305,65	0,82	27,87	443	0,74	48,53	174	0,02
11-009	306,01	0,87	31,49	443	0,80	49,79	158	0,02
11-013	311,95	0,87	38,30	440	0,76	64,83	169	0,01
11-014	313,03	0,81	43,05	444	2,20	86,68	201	0,02
11-016	316,97	0,83	18,85	446	1,34	35,41	188	0,04
11-017	317,69	0,85	31,64	448	2,07	57,34	181	0,03

Profundidade: metros (m); COT: % em peso; Tmax: (°C); S1: mg HC/g carvão; S2: mg HC/g carvão; IH: S2/COT; IP: S1/S1+S2.

Tabela XII. Resultados obtidos para análise de COT, pirólise Rock-Eval e parâmetros petrográficos das amostras de carvão da Jazida Chico Lomã.

Amostra	Profundidade	Rrandom (%)	COT	Tmax	S1	S2	IH	IP
12-023	391,19	0,55	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12-025	395,76	0,79	43,77	442	2,21	94,91	217	0,02
12-026	397,87	0,96	51,00	457	2,14	50,85	100	0,04
12-030	404,03	2,50	19,95	601	0,04	1,20	6	0,03
12-031	404,67	3,34	16,58	487	0,11	0,69	4	0,14
12-041	420,82	4,42	13,29	363	0,06	0,01	0	0,86
12-042	422,18	3,07	6,21	602	0,01	0,00	0	0,00
12-043	423,87	1,81	22,60	600	0,07	1,99	9	0,03
12-044	424,88	1,35	14,82	527	0,11	9,93	67	0,01
12-045	427,65	0,85	23,92	449	0,19	29,18	122	0,01
12-046	428,90	0,81	8,47	455	0,03	4,10	48	0,01

Profundidade: metros (m); COT: % em peso; Tmax: (°C); S1: mg HC/g carvão; S2: mg HC/g carvão; IH: S2/COT; IP: S1/S1+S2.

Tabela XIII. Resultados obtidos para análise de COT, pirólise Rock-Eval e parâmetros petrográficos das amostras de carvão da Jazida Santa Terezinha.

Amostra	Profundidade	Rrandom (%)	COT	Tmax	S1	S2	IH	IP
07-123	619,20	0,79	52,63	440	1,10	96,66	184	0,01
07-151	618,24	0,76	26,02	439	0,25	33,48	129	0,01
07-153	618,83	0,82	47,62	440	1,21	83,95	176	0,01
07-155	619,57	0,77	62,17	443	1,18	126,06	203	0,01
07-160	619,93	0,94	45,85	440	1,57	97,96	214	0,02
07-162	621,20	0,83	55,97	439	1,53	130,44	233	0,01
07-164	632,72	0,95	38,02	438	0,83	61,53	162	0,01
07-168	622,34	0,93	38,79	440	0,60	66,51	171	0,01
07-173	622,72	0,97	54,67	440	0,53	97,83	179	0,01
07-174	631,99	1,19	31,43	439	0,47	28,78	92	0,02
07-175	632,35	1,11	45,16	438	0,81	64,62	143	0,01
07-177	633,08	0,94	30,74	439	1,05	44,01	143	0,02
07-178	633,45	1,02	37,49	438	1,38	59,20	158	0,02
07-186	636,47	0,88	48,56	439	1,81	121,45	250	0,01
07-187	636,83	0,83	32,69	437	1,38	72,64	222	0,02

Profundidade: metros (m); COT: % em peso; Tmax: (°C); S1: mg HC/g carvão; S2: mg HC/g carvão; IH: S2/COT; IP: S1/S1+S2.

Tabela XIV. Resultados obtidos para análise de COT, pirólise Rock-Eval e parâmetros petrográficos das amostras de carvão da Jazida Candiota.

Amostra	Profundidade	Rrandom (%)	COT	Tmax	S1	S2	IH	IP
09-001	16,91	0,41	38,75	424	0,03	39,28	101	0,00
09-002	18,05	0,42	25,46	425	0,00	18,29	72	0,00
09-003	18,99	0,42	33,98	423	0,07	24,92	73	0,00
09-005	24,35	0,36	23,92	432	0,00	60,75	254	0,00
09-006	27,90	0,42	29,68	419	0,00	25,86	87	0,00
09-007	28,97	0,43	32,59	412	0,00	38,13	117	0,00
09-008	29,91	0,45	37,35	416	0,02	40,54	109	0,00
09-012	43,14	0,40	26,54	422	0,01	36,93	139	0,00
09-013	45,78	0,47	33,73	422	0,26	98,97	293	0,00
09-014	46,36	0,44	30,55	422	0,02	32,86	108	0,00
09-015	48,70	0,47	25,91	423	0,00	44,64	172	0,00
09-016	49,16	0,42	24,17	421	0,00	15,73	65	0,00

Profundidade: metros (m); COT: % em peso; Tmax: (°C); S1: mg HC/g carvão; S2: mg HC/g carvão; IH: S2/COT; IP: S1/S1+S2.

Através dos valores de T_{max} e índice de hidrogênio combinado com os valores de reflectância da vitrinite é possível estimar o grau de evolução térmica dos carvões. Todas as amostras de carvão da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá apresentam-se na zona de matéria orgânica evoluída termicamente, corroborando com os resultados das razões de biomarcadores obtidos para grau de evolução térmica. (Figura 24). Na Jazida de Chico Lomã metade das amostras apresentam-se na zona de matéria orgânica madura e outra metade na zona de matéria orgânica supermatura corroborando com o *rank* determinado que variou entre sub-betuminoso a betuminoso e semi-antracito a meta-antracito respectivamente. As amostras de carvão da Jazida Santa Terezinha situam-se na zona de matéria orgânica evoluídas termicamente. (Figura 24). As amostras de Candiota, Figura 24 encontram-se na zona de matéria orgânica avaliadas termicamente como pouco evoluídas (amostras imaturas) também em concordância com a interpretação de evolução térmica, obtido, através dos resultados das razões de biomarcadores e pelos baixos valores de *rank* como indicado pelo Rrandom (%)

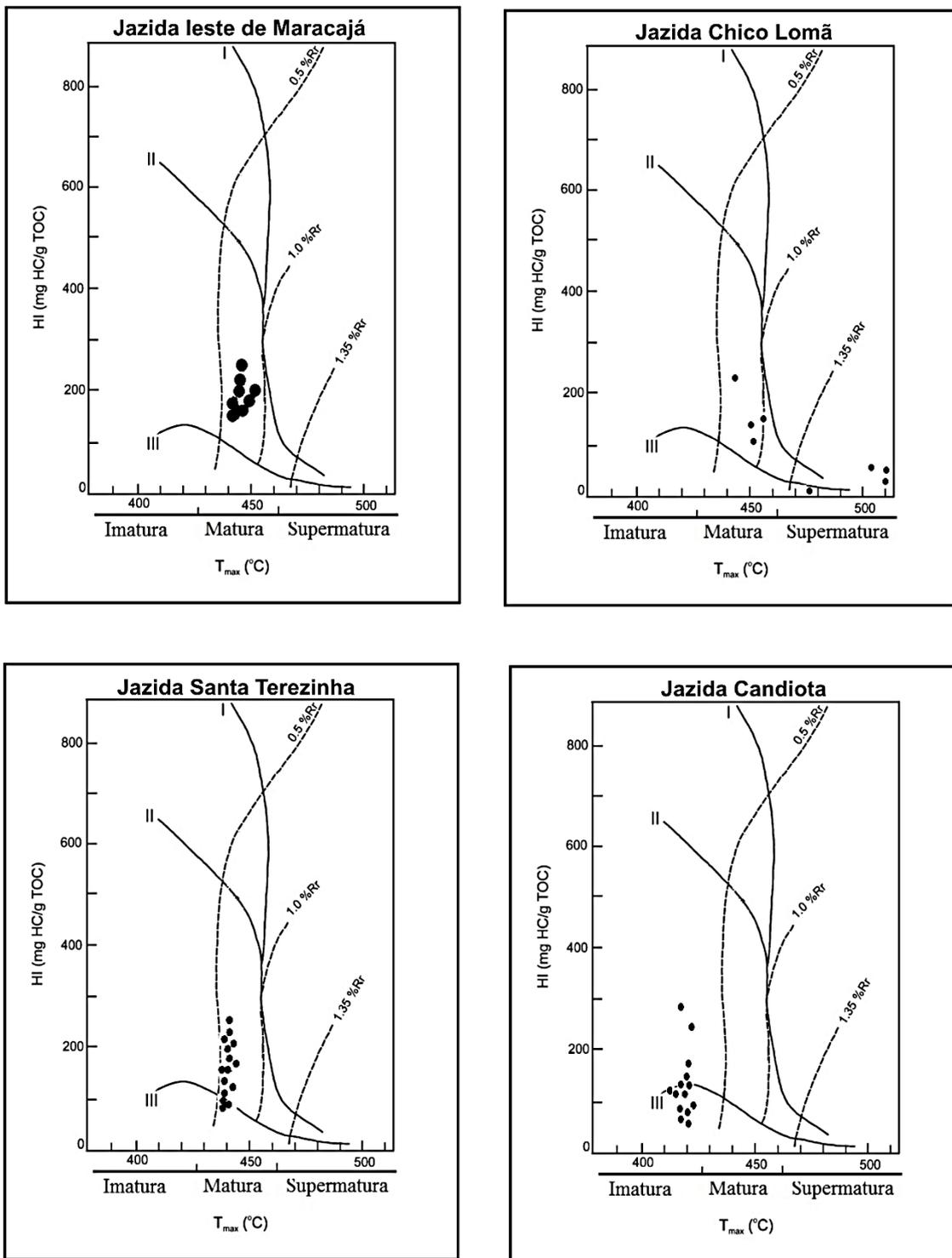


Figura 24. Diagrama do tipo Van Krevelen utilizado como parâmetro de maturação através dos valores do Índice de Hidrogênio e T_{max} para as amostras de carvão das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã, Santa Terezinha e Candiota.

4.5 BIOMARCADORES

4.5.1 Betumes

As análises utilizando cromatografia a líquido em coluna a pressão atmosférica e cromatografia a líquido de média pressão nos indica o percentual em massa da composição de cada amostra quanto aos hidrocarbonetos saturados (% SAT), hidrocarbonetos aromáticos (% ARO) e compostos polares (% NSO). Os percentuais das frações de todas as Jazidas foram calculados em relação à massa adicionada na coluna.

A Tabela XV apresenta os resultados de cromatografia a líquido para as Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá e Candiota. Os resultados observados nessa tabela mostram que as amostras da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá apresentaram percentual de hidrocarbonetos saturados variando entre 6,0 e 26,9%, hidrocarbonetos aromáticos entre 14,8 e 29,2% e compostos NSO entre 24,6 a 61,6%. Os valores de recuperação foram acima de 75% para a maioria das amostras. A partir destes resultados é possível identificar que os extratos de carvão da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá são ricos em componentes orgânicos pesados, visto que as amostras apresentam maior abundância de compostos NSO e menor abundância de compostos alifáticos.

Para as amostras da Jazida de Candiota, as porcentagens correspondentes às frações dos hidrocarbonetos saturados variaram de 4,7 a 34,7%, enquanto que as frações dos hidrocarbonetos aromáticos variaram em valores entre 7,6 e 24,5%. Pode-se observar que as amostras de Candiota também contêm um alto percentual de compostos polares (19,0 a 44,8 %) e que o percentual de recuperação não foi elevado. Provavelmente quantidade significativa de massa ficou retida na coluna, fato indicativo de que os compostos são altamente polares, os quais devem ter uma forte adsorção na fase estacionária, não sendo removidos com a mistura

de solventes utilizada para a fração dos NSO deste método, ou seja, certamente necessitaria de solvente mais polar.

Tabela XV. Percentuais de hidrocarbonetos saturados (SAT), aromáticos (ARO), compostos polares (NSO) e % de recuperação (REC) obtidos por cromatografia a líquido preparativa em coluna em pressão atmosférica, para as amostras de carvão da Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá (MML-09) e Candiota (F-364-MVII)

Amostra	Jazida	Profundidade	SAT (%)	ARO (%)	NSO (%)	REC (%)
11-004	MML-09	275,98	20,3	20,3	24,6	65,2
11-007	MML-09	295,64	26,9	25,3	44,6	96,8
11-008	MML-09	305,65	7,4	25,5	61,6	94,5
11-009	MML-09	306,01	6,0	14,8	37,5	58,3
11-013	MML-09	311,95	9,8	29,2	55,9	94,9
11-014	MML-09	313,03	21,3	17,8	40,7	79,9
11-016	MML-09	316,97	8,8	23,7	49,0	81,5
11-017	MML-09	317,69	8,5	25,2	41,6	75,3
09-001	F-364-MVII	16,91	11,4	16,3	42,3	70,0
09-002	F-364-MVII	18,05	34,7	16,1	34,7	85,5
09-003	F-364-MVII	18,99	21,4	9,51	19,0	49,9
09-005	F-364-MVII	24,35	7,24	11,7	23,6	42,5
09-006	F-364-MVII	27,90	23,7	12,7	22,5	58,9
09-007	F-364-MVII	28,97	32,7	24,5	32,7	89,9
09-008	F-364-MVII	29,91	4,7	21,5	32,9	59,0
09-012	F-364-MVII	43,14	17,3	16,7	41,4	75,5
09-013	F-364-MVII	45,78	8,1	15,9	44,8	68,8
09-014	F-364-MVII	46,36	5,3	10,0	38,1	53,5
09-015	F-364-MVII	48,70	5,9	14,5	39,8	60,2
09-016	F-364-MVII	49,16	6,3	7,6	22,9	36,8

Obs. recuperação calculada em relação à massa de extrato adicionada na coluna; nd = não determinado

A Tabela XVI apresenta os percentuais (%) das frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e de compostos polares (NSO), dos extratos orgânicos das amostras de carvão das Jazidas Chico Lomã e Santa Terezinha obtidos por cromatografia a líquido em

média pressão. As amostras que apresentam NR, ou seja operação não realizada, foi devido às mesmas não terem apresentado extrato na etapa de extração. Os resultados para as frações de hidrocarbonetos saturados para as demais amostras foram baixos, variando de 5,4 a 11,1% para as amostras de Chico Lomã e de 1,8 a 29,0% para as amostras de Santa Terezinha, enquanto que as frações de hidrocarbonetos aromáticos variaram em valores entre 32,6 a 48,2% para as amostras de Chico Lomã e de 21,9 a 35,2% para as amostras de Santa Terezinha. Pode-se observar que as amostras das duas Jazidas também contêm um alto percentual de compostos polares, de 36,1 a 52,2% para Chico Lomã e de 8,5 a 47,6% para Santa Terezinha. O percentual de recuperação foi elevado para ambas as Jazidas. As amostras da Jazida de Chico Lomã (12-030, 12-031, 12-041, 12-042) que não apresentaram extrato na etapa de extração, obviamente não sofreram a etapa de fracionamento. O fato de não apresentarem extrato certamente está associado a localização das amostras em profundidades próximas ao diabásio, que influenciou na maturação e conseqüentemente na composição do carvão. Segundo Filho et al., 2008 a intrusão influencia as camadas, tanto acima como abaixo, a uma distância de aproximadamente 11 m, valor aproximadamente correspondente à espessura da intrusão.¹⁰⁴ O *rank* destas 4 amostras varia de semi-antracito até meta-antracito, tratando-se portanto de estágios de carbonificação avançados, onde não se observam mais a presença de biomarcadores, visto que neste estágio a matéria orgânica foi totalmente transformada.

Tabela XVI. Percentuais de hidrocarbonetos saturados (SAT), aromáticos (ARO), compostos polares (NSO) e % de recuperação (REC) obtidos por cromatografia líquida de média pressão para as amostras de carvão da Jazidas de Chico Lomã (CBM 001-CL-RS) e Santa Terezinha (CBM 001-ST-RS).

Amostra	Jazida	Profundidade	SAT (%)	ARO (%)	NSO (%)	REC (%)
12-023	CBM 001-CL-RS	391,19-391,56	5,4	35,9	42,3	83,6
12-025	CBM 001-CL-RS	395,76-396,12	6,3	38,0	42,4	86,7
12-026	CBM 001-CL-RS	397,87-398,24	8,6	41,4	40,5	90,5
12-030	CBM 001-CL-RS	404,03-404,39	NR	NR	NR	NR
12-031	CBM 001-CL-RS	404,67-405,03	NR	NR	NR	NR
Diabásio	CBM 001-CL-RS	408,00-418,00	Diabásio	Diabásio	Diabásio	Diabásio
12-041	CBM 001-CL-RS	420,82-421,28	NR	NR	NR	NR
12-042	CBM 001-CL-RS	422,18-422,55	NR	NR	NR	NR
12-043	CBM 001-CL-RS	423,87-424,23	11,1	48,2	40,7	100,0
12-044	CBM 001-CL-RS	424,88-425,25	6,9	46,5	36,1	89,5
12-045	CBM 001-CL-RS	427,65-428,01	10,9	32,6	52,2	95,7
07-123	CBM 001-ST-RS	619,20-619,57	5,4	27,5	42,2	75,1
07-151	CBM 001-ST-RS	618,24-618,60	10,6	30,6	46,7	87,8
07-153	CBM 001-ST-RS	618,83-619,20	3,4	21,9	46,8	72,0
07-155	CBM 001-ST-RS	619,57-619,93	5,5	23,7	41,2	70,4
07-160	CBM 001-ST-RS	619,93-620,30	6,9	25,2	30,7	62,8
07-162	CBM 001-ST-RS	621,20-621,56	10,6	32,9	41,7	85,1
07-164	CBM 001-ST-RS	632,72-633,08	29,0	48,2	8,5	85,6
07-168	CBM 001-ST-RS	622,34-622,72	9,1	31,8	46,3	87,2
07-173	CBM 001-ST-RS	622,72-623,08	7,2	35,2	42,2	84,6
07-174	CBM 001-ST-RS	631,99-632,35	12,9	26,5	47,6	87,1
07-175	CBM 001-ST-RS	632,35-632,72	1,8	32,0	46,3	80,2
07-177	CBM 001-ST-RS	633,08-633,44	7,7	30,4	46,4	84,5
07-178	CBM 001-ST-RS	633,45-633,81	6,7	30,6	44,4	81,7
07-186	CBM 001-ST-RS	636,47-636,83	5,9	29,7	47,2	82,8
07-187	CBM 001-ST-RS	636,83-637,19	5,7	27,8	45,6	79,1

Obs. recuperação calculada em relação à massa de extrato adicionada na coluna; Profundidade: metros

NR- não realizado devido não ter sido obtido extrato na etapa de extração.

4.5.2 *n*-Alcanos e isoprenóides

A caracterização dos *n*-alcanos e isoprenóides foi realizada através do estudo do fragmentograma de massas m/z 71. A identificação destes compostos foi feita com base na comparação de seus espectros de massas com dados da literatura. Estes compostos, assim como os seus íons moleculares (M^+) obtidos nos espectros de massas estão listados na Tabela XVII.

Tabela XVII. *n*-Alcanos e isoprenóides identificados no fragmentograma de massas do íon m/z 71 da fração de hidrocarbonetos saturados de extratos das amostras analisadas.

Composto	(M^+)
<i>n</i> -C ₁₁	156
<i>n</i> -C ₁₂	170
<i>n</i> -C ₁₃	184
<i>n</i> -C ₁₄	198
<i>n</i> -C ₁₅	212
<i>n</i> -C ₁₆	226
<i>n</i> -C ₁₇	240
Pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano)	268
<i>n</i> -C ₁₈	254
Fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano)	282
<i>n</i> -C ₁₉	268
<i>n</i> -C ₂₀	282
<i>n</i> -C ₂₁	296
<i>n</i> -C ₂₂	310
<i>n</i> -C ₂₃	324
<i>n</i> -C ₂₄	338
<i>n</i> -C ₂₅	352
<i>n</i> -C ₂₆	366
<i>n</i> -C ₂₇	380
<i>n</i> -C ₂₈	394
<i>n</i> -C ₂₉	408
<i>n</i> -C ₃₀	422
<i>n</i> -C ₃₁	436
<i>n</i> -C ₃₂	450
<i>n</i> -C ₃₃	464
<i>n</i> -C ₃₄	478
<i>n</i> -C ₃₅	492
<i>n</i> -C ₃₆	506

Nos fragmentogramas das amostras da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá (Figura 25) pode-se verificar que a distribuição de *n*-alcanos é relativamente semelhante nas oito amostras estudadas. Observa-se uma contribuição maior dos *n*-alcanos de menor cadeia (C12 - C22) do que os de maior cadeia (C23 - C28), o que é característico de carvões de *rank* mais elevado.²⁰ Por outro lado, estudo de Petersen e Nytoft (2002), mostrou que o perfil também depende da idade e composição da matéria orgânica do carvão, verificando que carvões Permianos apresentam um perfil de *n*-alcanos com contribuição maior das cadeias de menor número de C do que as de maior número de carbonos em relação ao carvão Terciário. O perfil dos *n*-alcanos das amostras da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá são semelhantes aos dos carvões Permianos da era do Paleozoico estudados por Petersen e Nytoft (2002).²⁵

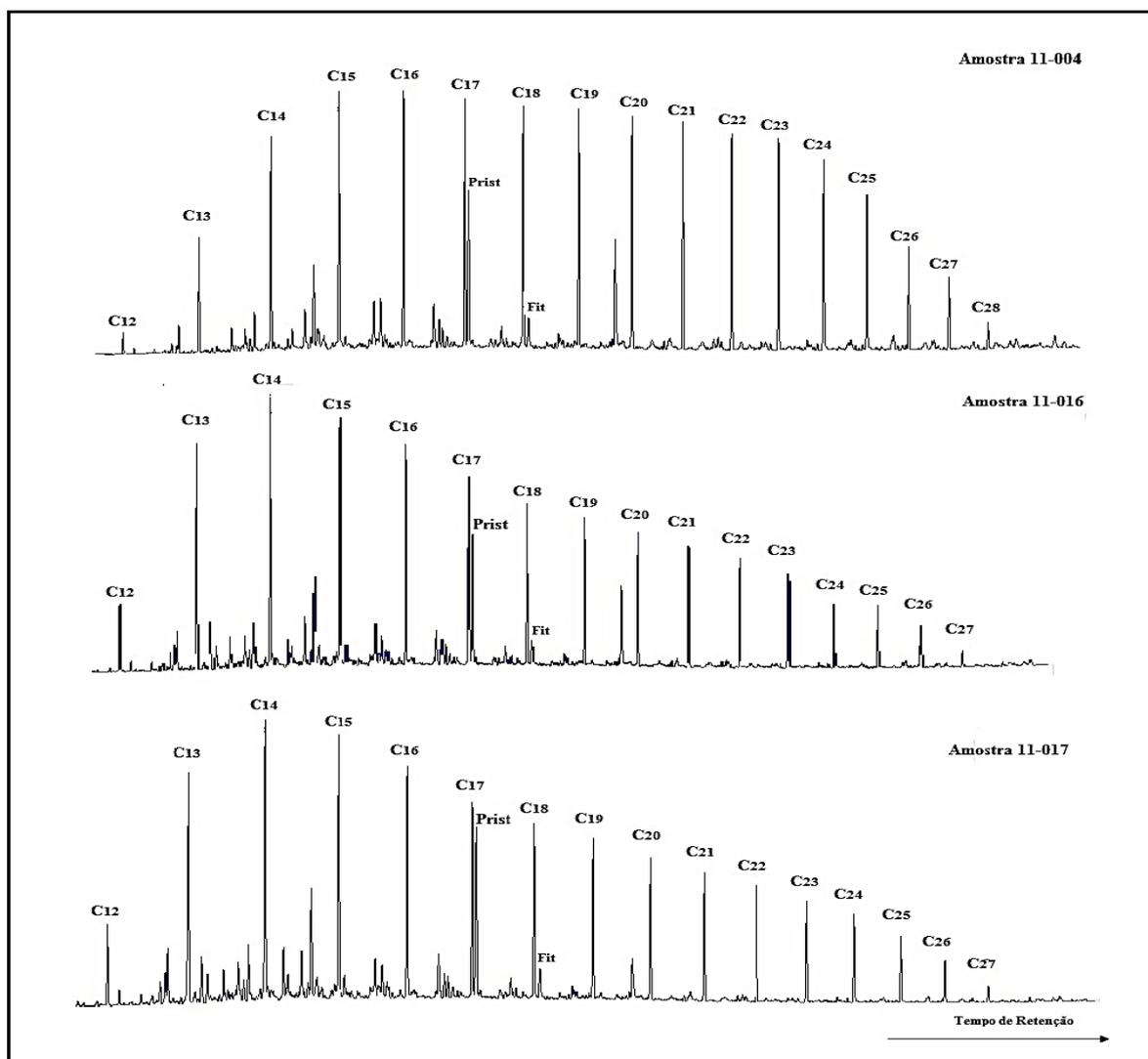


Figura 25. Fragmentogramas (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)), representativos das amostras 11-004, 11-016 e 11-017 da distribuição dos *n*-alcanos das amostras da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá.

Para as amostras da Jazida de Chico Lomã verifica-se que a distribuição dos *n*-alcanos não foi similar. As amostras 12-023, 12-025 e 12-026 localizadas acima da intrusão ígnea, sem a influência da mesma, apresentaram a série dos homólogos de *n*-alcanos formada predominantemente por C13 até C36, (Figura 26), com predominância do pristano sobre os demais *n*-alcanos e leve predominância dos *n*-alcanos ímpares C25 e C27 sobre os pares. As amostras 12-042, 12-044 e 12-045 localizadas abaixo da intrusão (Figura 26), também sem

influência da mesma, são formadas predominantemente por C₁₄ até C₃₃, onde também verifica-se uma contribuição maior dos *n*-alcanos de menor cadeia do que os de maior cadeia, bem como a não predominância dos *n*-alcanos ímpares sobre os pares de cadeia longa. Esta diferença no perfil de distribuição era esperada devido à influência do diabásio.

Nos cromatogramas das amostras da Jazida de Santa Terezinha, Figura 27 pode-se verificar que a distribuição de *n*-alcanos é relativamente semelhante em todas amostras estudadas. Observa-se uma contribuição maior dos *n*-alcanos de menor cadeia e a predominância do *n*-alcano C₁₆ e do pristano. Esta distribuição dos *n*-alcanos também é característica de carvões de alto *rank*.

Nos carvões da Jazida de Candiota o perfil de distribuição dos *n*-alcanos foi similar em todas as amostras estudadas, porém, essa Jazida apresenta um perfil de distribuição para os *n*-alcanos diferente das outras três Jazidas. Na Jazida de Candiota é clara a predominância dos hidrocarbonetos com número ímpar de carbono sobre os pares, bem como a predominância dos *n*-alcanos de maior cadeia (*n*-C₂₅ ou *n*-C₂₇), Figura 28, coincidindo com os dados apresentados na literatura para carvões de baixo *rank* e de matéria orgânica derivada de fontes terrestres.^{110,111}

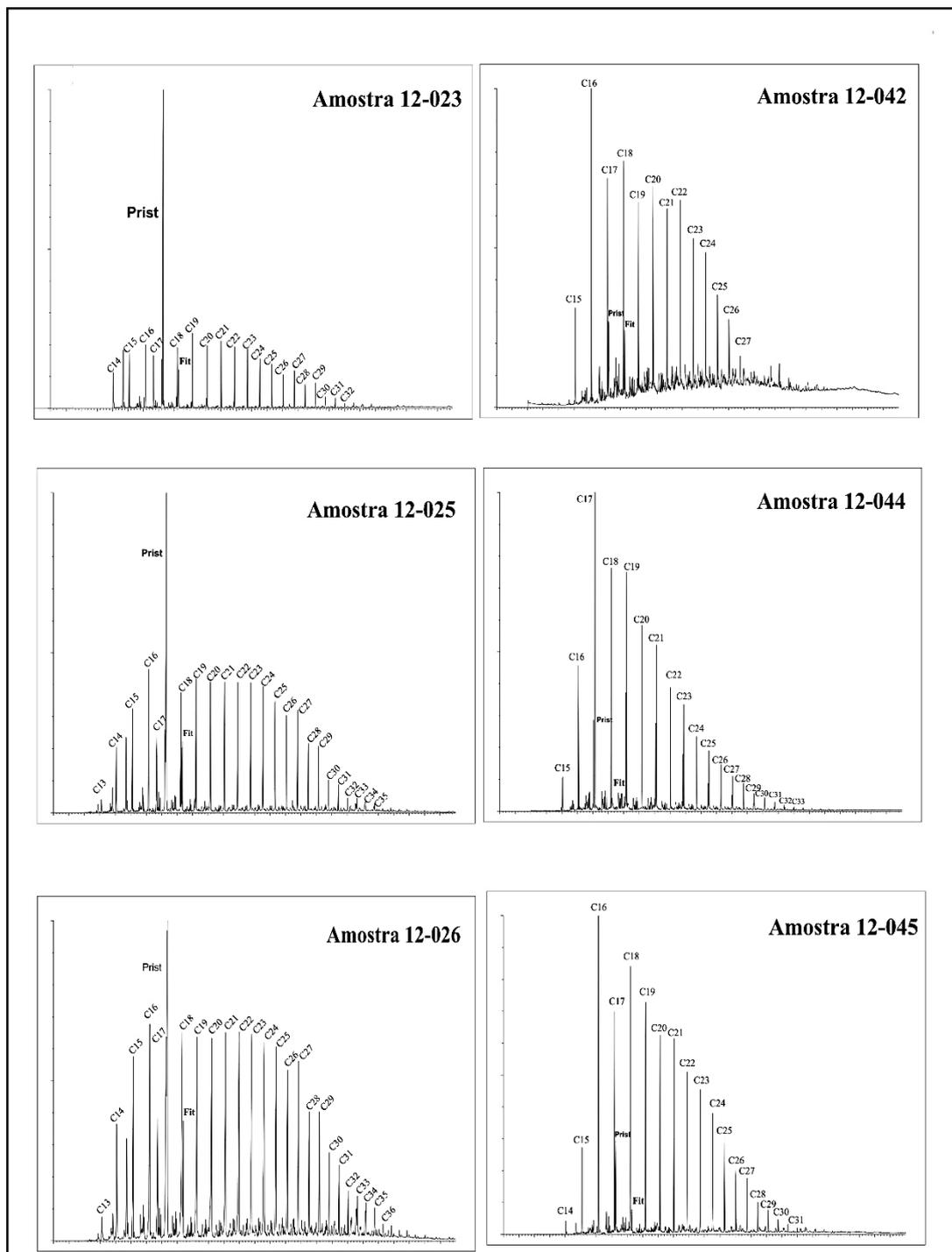


Figura 26. Fragmentogramas (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) representativos das amostras 12-023, 12-025, 12-026, 12-042, 12-044 e 12-045 mostrando a distribuição dos n-alcenos para a Jazida de Chico Lomã.

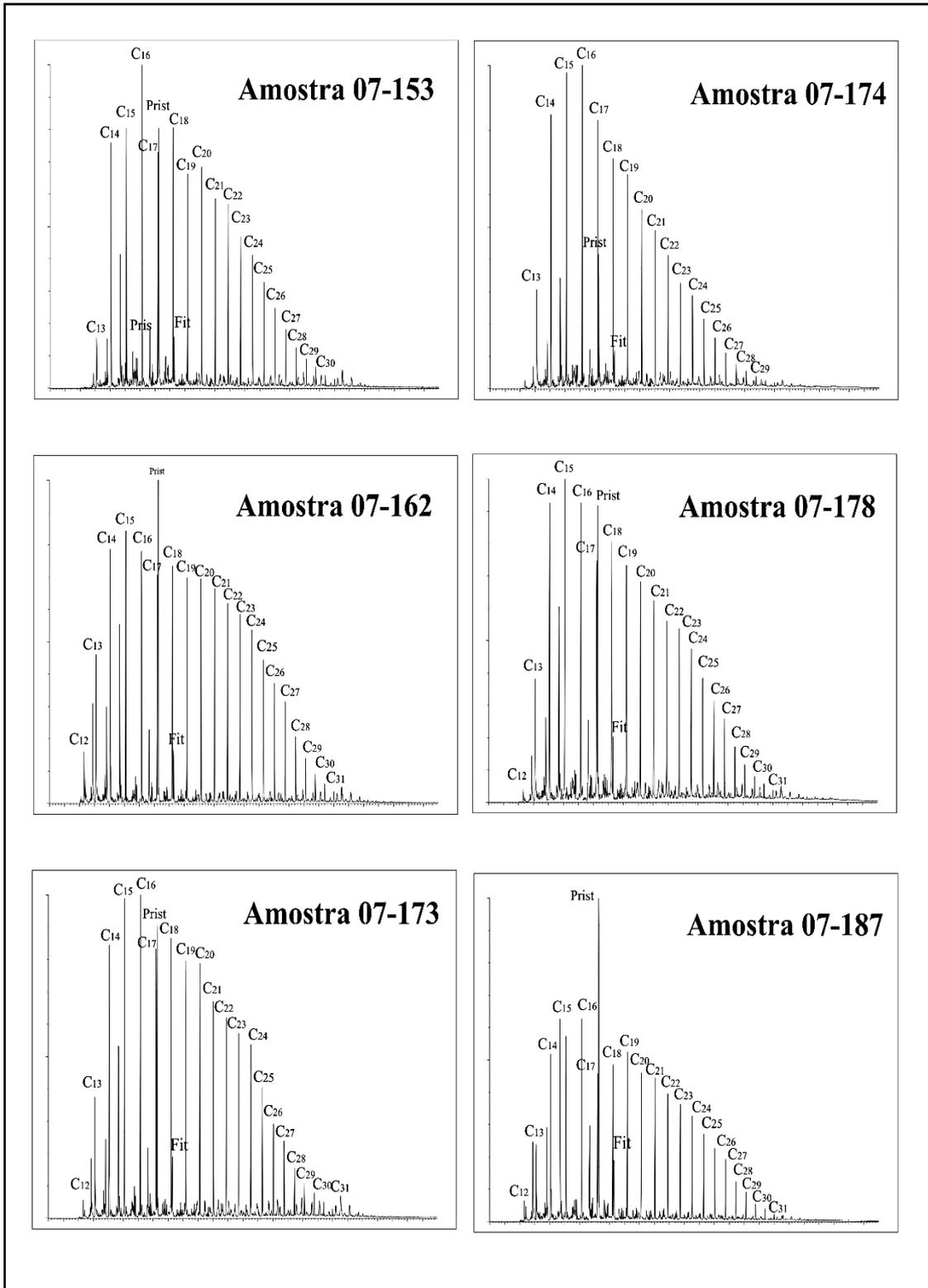


Figura 27. Fragmentogramas (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) representativos das amostras 07-153, 07-162, 07-173, 07-174, 07-178 e 07-187 mostrando a distribuição dos *n*-alcanos para a Jazida de Santa Terezinha.

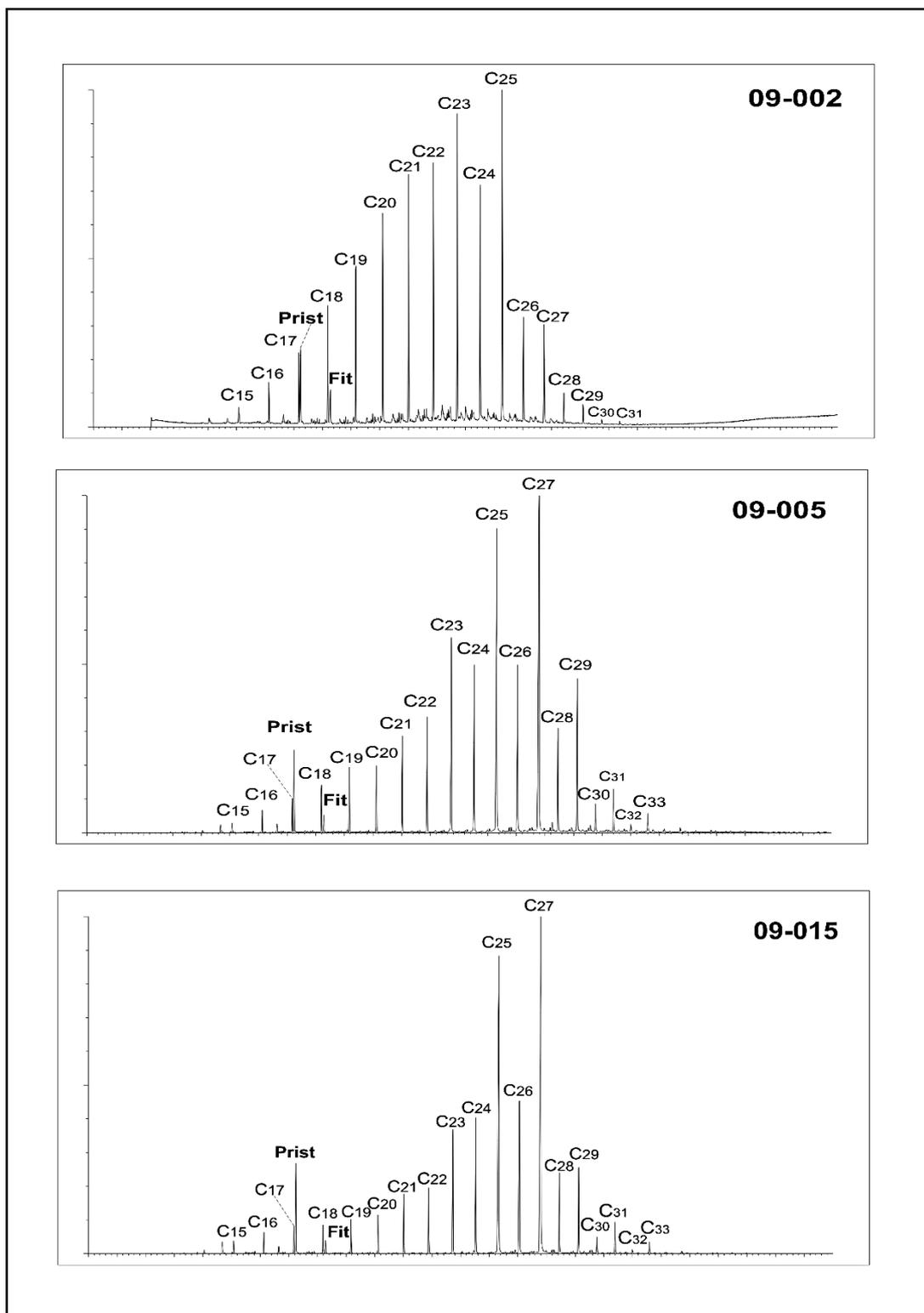


Figura 28. Fragmentogramas (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) representativos das amostras 09-002; 09-005 e 09-015 mostrando a distribuição dos n-alcenos para a Jazida de Candiota.

As razões Pr/Fit, Pr/n-C17, Fit/n-C18 e IPC foram calculadas através das áreas obtidas de cada composto individualmente nos cromatogramas de cada amostra e são apresentados na Tabela XVIII. A Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá apresentou resultados para a razão Pr/Fit > 1 para todas amostras estudadas, sendo indicativo de matéria orgânica de ambiente deposicional suboxidante. Pode-se verificar que para as outras Jazidas em estudo (Chico Lomã, Santa Terezinha e Candiota), a maioria das amostras apresentaram razão Pr/Fit > 3, característico de matéria orgânica de origem terrestre, sedimentada em condições subóxicas. Exceção ocorreu para as amostras 12-043, 12-044 e 12-046 (Chico Lomã), 07-164, 07-168, e 07-175 (Santa Terezinha) e 09-016 (Candiota) cujas razões são correspondentes a ambientes de característica de condições redutoras (Pr/Fit < 1).

As razões Pr/nC17 e Fit/nC18 por sua vez, indicaram diferentes comportamentos em algumas amostras. Todas as amostras da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá apresentaram valores para as razões Pr/nC17 e Fit/nC18 < 1,0, típico de extratos maduros. A Jazida de Chico Lomã apresentou valores das razões Pr/nC17 e Fit/nC18 > 1,0 para as amostras localizadas acima da intrusão ígnea e valores para ambas as razões < 1 para as amostras localizadas abaixo da intrusão. Esse comportamento leva a crer que em maiores profundidades, as amostras estejam mais evoluídas termicamente devido ao incremento da pressão e temperatura causados pelo aumento da profundidade. As Jazidas de Santa Terezinha e Candiota apresentaram valores que não seguiram nenhuma tendência para as razões Pr/nC17 e Fit/nC18, inviabilizando o uso das mesmas para interpretação do grau de maturação. Pode-se verificar na Tabela XVIII que as Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã e Santa Terezinha apresentaram valores para o IPC ~ 1, indicativo de matéria orgânica madura. A Jazida de Candiota apresentou valores de IPC > 1 indicativo de matéria orgânica imatura, corroborando com resultados de estudos de outros furos de sondagem na região de Candiota que também concluíram que os carvões desta Jazida eram de baixa evolução térmica.¹¹⁰⁻¹¹²

Tabela XVIII. Principais razões de biomarcadores da família dos hidrocarbonetos saturados para as 4 Jazidas estudadas.

Jazida	Amostra	Profundidade	Pr/Fit	Pr/n-C17	Fit/n-C18	IPC
Sul-Catarinense/ Leste de Maracajá	11-004	275,98	1,73	0,60	0,39	1,09
	11-007	295,64	4,00	0,35	0,09	1,08
	11-008	305,65	1,94	0,83	0,40	1,04
	11-009	306,01	1,8	0,46	0,30	1,26
	11-013	311,95	2,91	1,06	0,36	1,06
	11-014	313,03	4,00	0,92	0,28	1,09
	11-016	316,97	1,94	0,53	0,37	1,07
	11-017	317,69	2,47	0,84	0,34	1,07
Chico Lomã	12-023	391,19	8,30	6,57	0,63	1,00
	12-025	395,76	4,58	3,88	0,59	0,95
	12-026	397,87	2,72	1,58	0,57	0,99
	12-043	423,87	0,85	0,33	0,23	0,79
	12-044	424,88	0,05	0,05	2,03	0,76
	12-045	427,65	3,75	0,42	0,09	0,73
	12-046	428,90	0,58	0,71	1,54	0,84
Santa Terezinha	07-123	619,2	4,36	1,32	0,27	0,77
	07-151	618,24	6,49	1,26	0,16	0,78
	07-153	618,83	5,05	1,10	0,20	0,74
	07-155	619,57	5,65	1,39	0,22	0,80
	07-160	619,93	5,81	1,42	0,22	0,81
	07-162	621,20	5,95	1,41	0,23	0,79
	07-164	632,72	0,99	0,59	1,30	0,79
	07-168	622,34	0,87	0,87	0,91	0,75
	07-173	622,72	4,75	1,09	0,22	0,75
	07-174	631,99	3,54	0,50	0,17	0,72
	07-175	632,35	0,89	1,00	3,17	0,82
	07-177	633,08	4,69	0,95	0,19	0,75
	07-178	633,45	4,54	1,23	0,25	0,79
	07-186	636,47	5,43	3,92	0,52	0,83
	07-187	636,83	5,29	2,19	0,39	0,79
Candiota	09-001	16,91	6,81	2,16	0,24	3,15
	09-002	18,05	2,24	1,06	0,29	1,19
	09-003	18,99	5,91	2,15	0,28	2,63
	09-005	24,35	4,74	2,42	0,37	1,79
	09-006	27,90	3,65	1,55	0,42	2,72
	09-007	28,97	3,98	1,74	0,46	2,25
	09-008	29,91	3,68	2,56	0,63	2,19
	09-012	43,14	7,12	3,52	0,44	2,53
	09-013	45,78	7,66	3,13	0,37	2,66
	09-014	46,36	8,26	3,30	0,37	3,23
	09-015	48,70	6,83	3,27	0,46	1,96
	09-016	49,16	0,75	0,53	5,40	2,10

A utilização de diagramas binários relacionando às razões Pr/nC_{17} e Fit/nC_{18} são empregados para determinar o tipo de querogênio e o paleoambiente deposicional dos carvões, (fontes terrestres, marinhas ou transicionais). Pela análise da Figura 29, pode-se inferir que o tipo de querogênio das amostras da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá é do tipo II e III de origem mista/transicional derivadas de fontes terrestres e marinhas. Para a Jazida de Chico Lomã a maioria das amostras apresentaram o querogênio Tipo III de origem de fontes terrestres com exceção para as amostras 12-043 e 12-046.

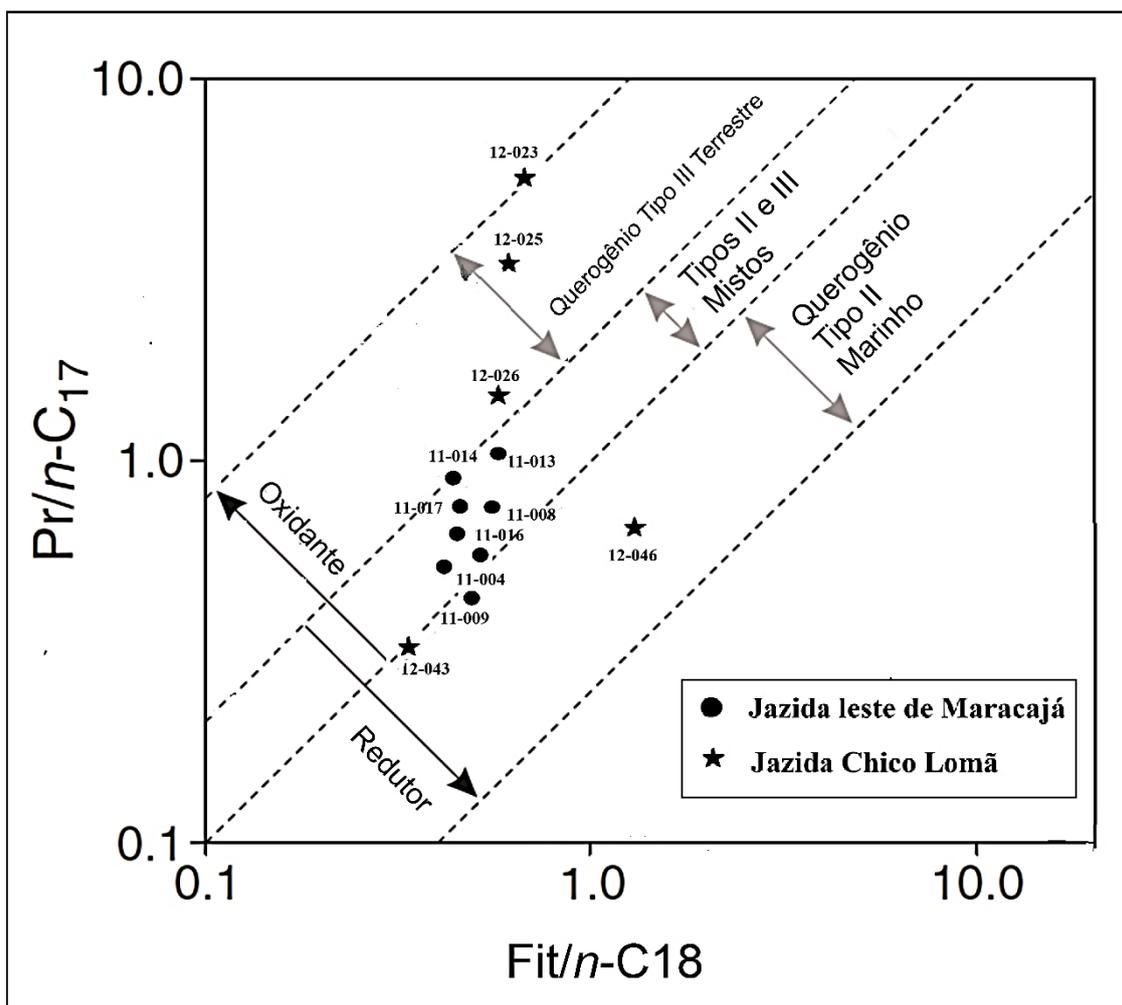


Figura 29. Diagrama binário relacionando as razões Pr/nC_{17} e Fit/nC_{18} para as amostras das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá e Chico Lomã.

A Figura 30 correspondente à plotagem dos resultados para os carvões da Jazida de Santa Terezinha. Observa-se que a maioria das amostras corresponde ao querogênio do Tipo III, de origem terrestre exceto as amostras 07-164, 07-168 e 07-175.

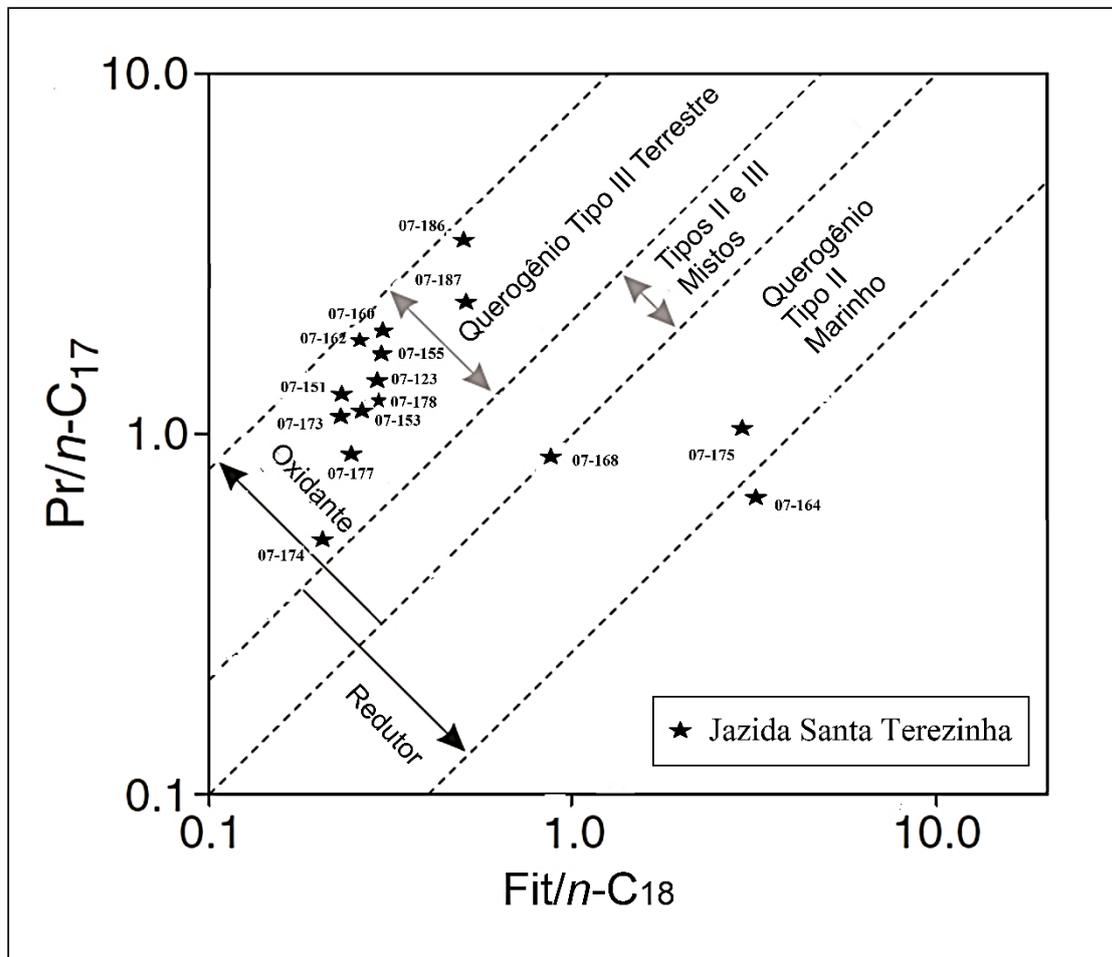


Figura 30. Diagrama binário relacionando as razões Pr/nC_{17} e Fit/nC_{18} para as amostras das jazidas de Santa Terezinha.

Pela análise do diagrama binário (Figura 31), observa-se que os carvões da Jazida de Candiota apresenta resultados para as razões Pr/nC_{17} e Fit/nC_{18} na zona de matéria orgânica terrestre e querogênio tipo III exceto a amostra 09-016.

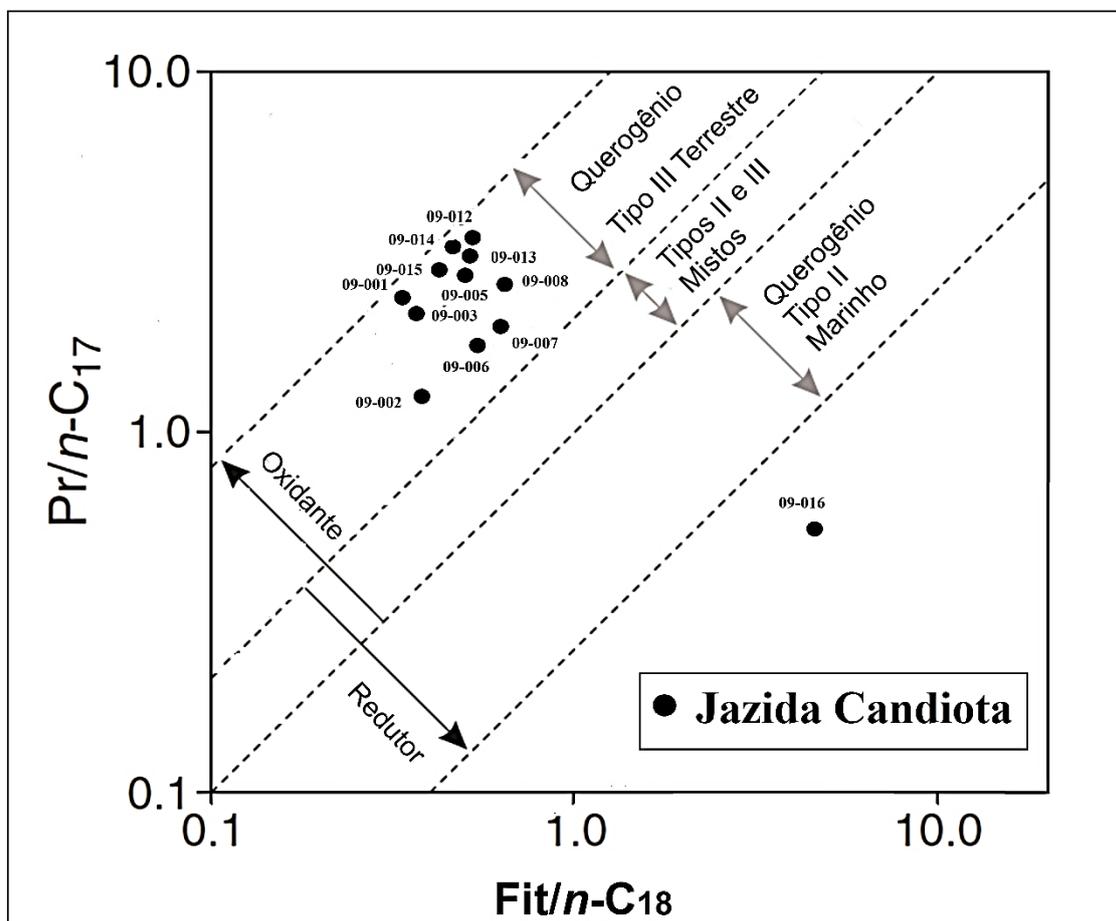


Figura 31. Diagrama binário relacionando as razões Pr/nC_{17} e Fit/nC_{18} para as amostras de carvão da Jazida Candiota.

4.5.3 Análise de terpanos

A identificação dos terpanos foi realizada através da análise do perfil do fragmentograma m/z 191, típico para estes compostos. Os principais compostos identificados nas quatro Jazidas estudadas estão listados na Tabela XIX.

O composto mais abundante em todas as Jazidas foi o hopano C₃₀, 17 α (H),21 β (H)-hopano (Figuras 32 a 35)

Nos extratos de carvão da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, foram identificados os terpanos tricíclicos de C₁₉ a C₂₅, o terpano tetracíclico C₂₄ e os hopanos de C₂₇ a C₃₅. O fragmentograma para a amostra 11-007 (Figura 32) mostra uma maior abundância dos terpanos pentacíclicos em relação aos terpanos tricíclicos e tetracíclicos. Este perfil de distribuição foi semelhante para todas as 8 amostras analisadas. Em todas elas houve ocorrência significativa dos isômeros de configuração $\alpha\beta$ (S e R) com predomínio do S sob o R a partir do hopano C₃₁. Não se observou a presença dos $\beta\beta$ dos hopanos, indicando que os carvões da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá encontram-se no estágio maturo de evolução térmica.

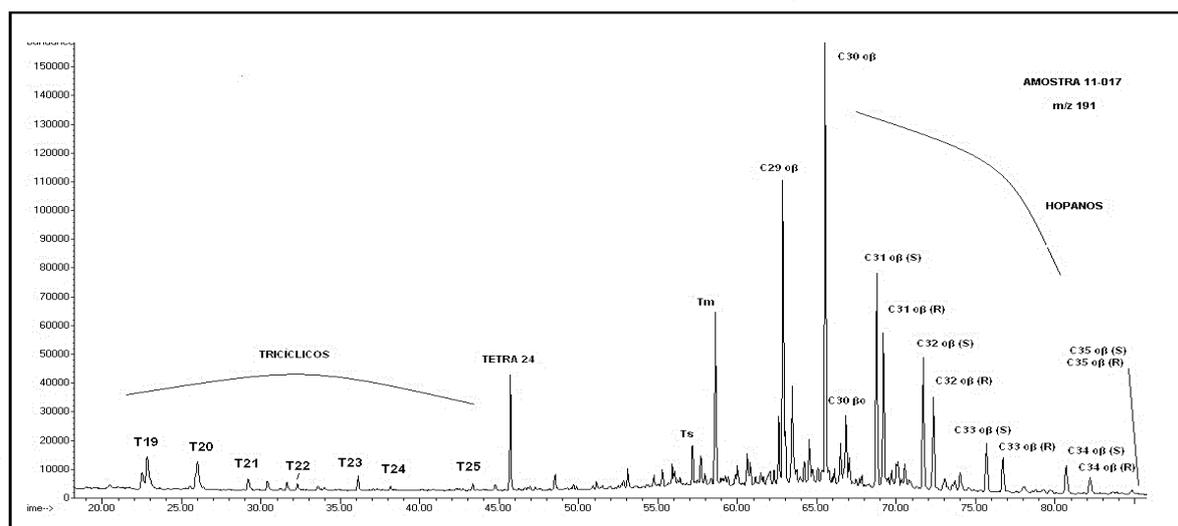


Figura 32. Fragmentograma de massas m/z 191 para a amostra 11-007 pertencente a Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) mostrando a distribuição dos terpanos tricíclicos, tetracíclicos e hopanos. A legenda de identificação dos compostos está listada na Tabela XIX.

Nos extratos de carvão da Jazida de Chico Lomã também foram identificados hopanos de C₂₇ a C₃₅, a ocorrência dos isômeros de configuração $\alpha\beta$ (S e R), com predomínio do S sob

o R a partir do hopano C31 e ausência dos $\beta\beta$ dos hopanos. O perfil de distribuição dos hopanos foi muito similar em todas as amostras estudadas, porém foi observado que nas amostras localizadas abaixo da intrusão ígnea, em maiores profundidades, o Ts (mais estável) foi mais abundante que o Tm (menos estável) indicando que as amostras 12-043 e 12-044 estão em estágio de carbonificação mais elevado que as localizadas acima da intrusão ígnea, amostras 12-023 e 12-025, (Figura 33), corroborando com os resultados para a razões Pr/nC17 e Fit/nC18 que indicou a mesma interpretação. O grau de carbonificação pode ser confirmado pelos valores superiores de reflectância da vitrinita para as amostras 12-043 e 12-044 (1,81 e 1,35 Rrandom (%)), em relação as amostras 12-023 e 12-025 (0,55 e 0,79 Rrandom (%)).

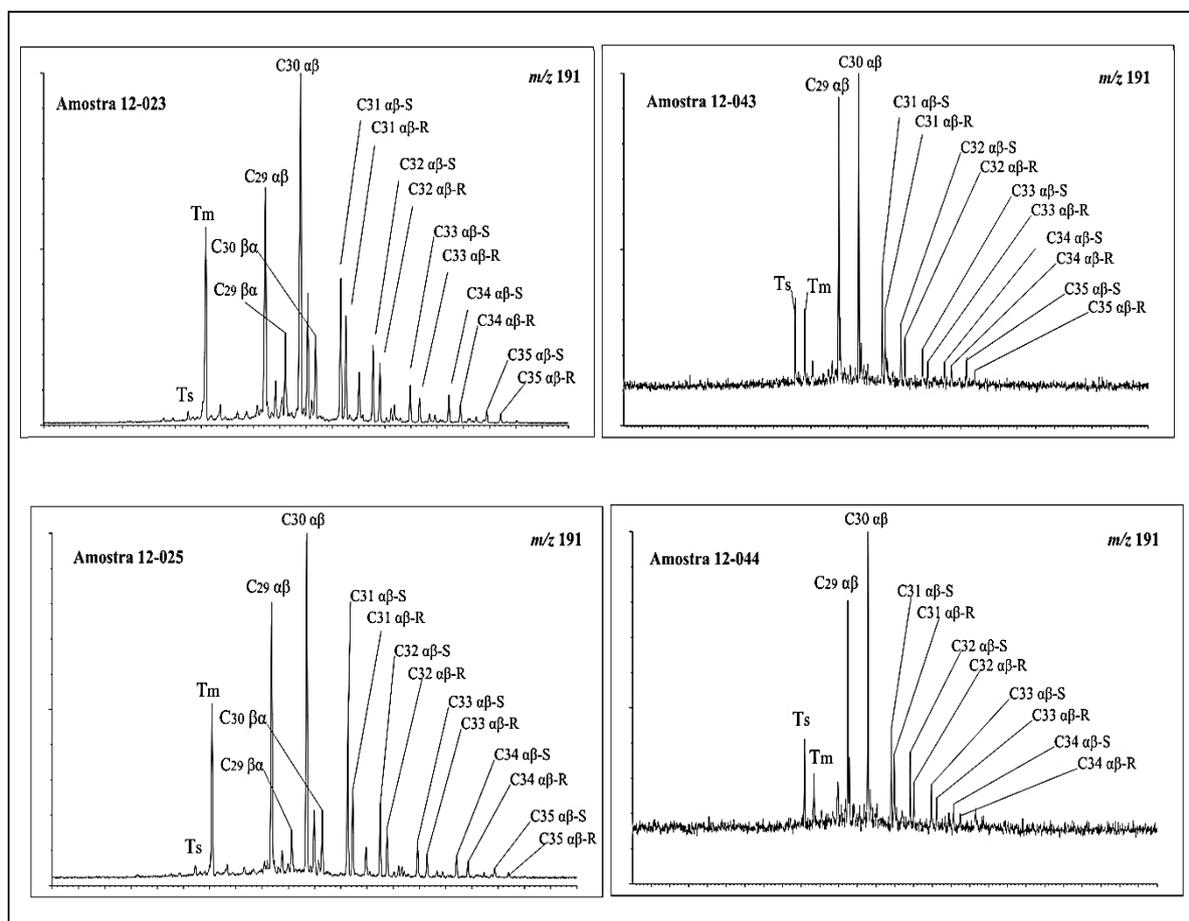


Figura 33. Fragmentograma de massas m/z 191 (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) para as amostras 12-023 e 12-025 (localizadas acima da intrusão ígnea), 12-043 e 12-044 (localizadas abaixo da intrusão ígnea) pertencentes à Jazida de Chico

Lomã mostrando a distribuição de hopanos. A legenda de identificação dos compostos está listada na Tabela XIX.

Os extratos de carvão da Jazida de Santa Terezinha apresentaram perfil de distribuição bastante similar às outras Jazidas. Foram identificados hopanos de C27 a C35, a ocorrência dos isômeros de configuração $\alpha\beta$ (S e R), com predomínio do S sob o R a partir do hopano C31 e ausência dos $\beta\beta$ dos hopanos. O perfil de distribuição dos hopanos foi semelhante para as 15 amostras estudadas. A Figura 34 apresenta fragmentogramas representativos para 3 amostras (07-153, 07-173 e 07-178) desta Jazida.

Os extratos de carvão da Jazida de Candiota apresentaram um perfil de distribuição oposto ao das outras 3 Jazidas (Figura 35). Foram identificados hopanos de C27 a C32 e os isômeros de configuração $\alpha\beta$ (S e R), porém para os carvões de Candiota o isômero R predomina sobre o S a partir do hopano C31 e em todas elas houve ocorrência significativa dos isômeros de configuração $\beta\beta$ indicativo de carvões de baixo grau de maturação.

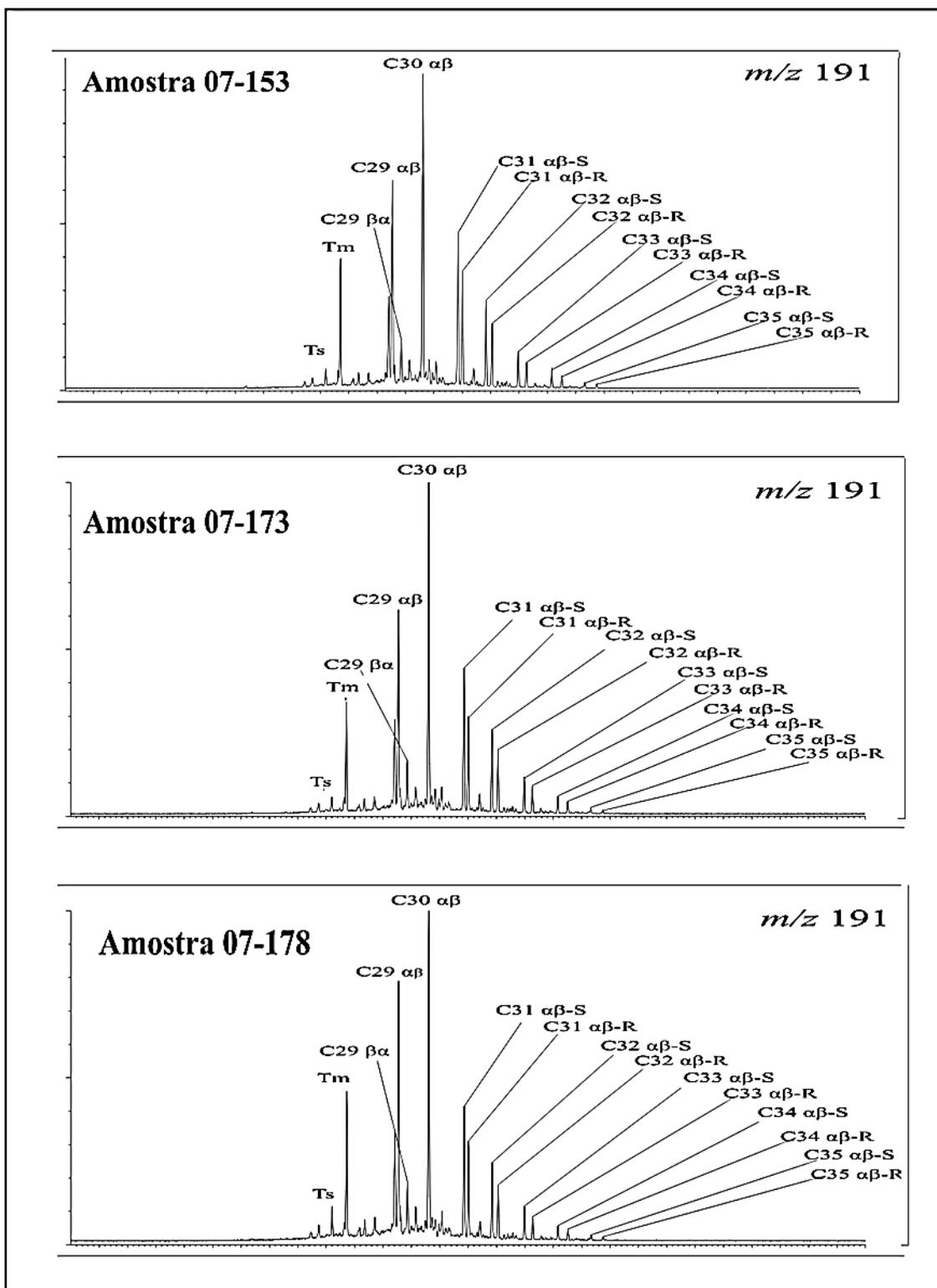


Figura 34. Fragmentograma de massas m/z 191 (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) para as amostras 07-153, 07-173 e 07-178 pertencentes a Jazida de Santa Terezinha mostrando a distribuição hopanos. A legenda de identificação dos compostos está listada na Tabela XIX.

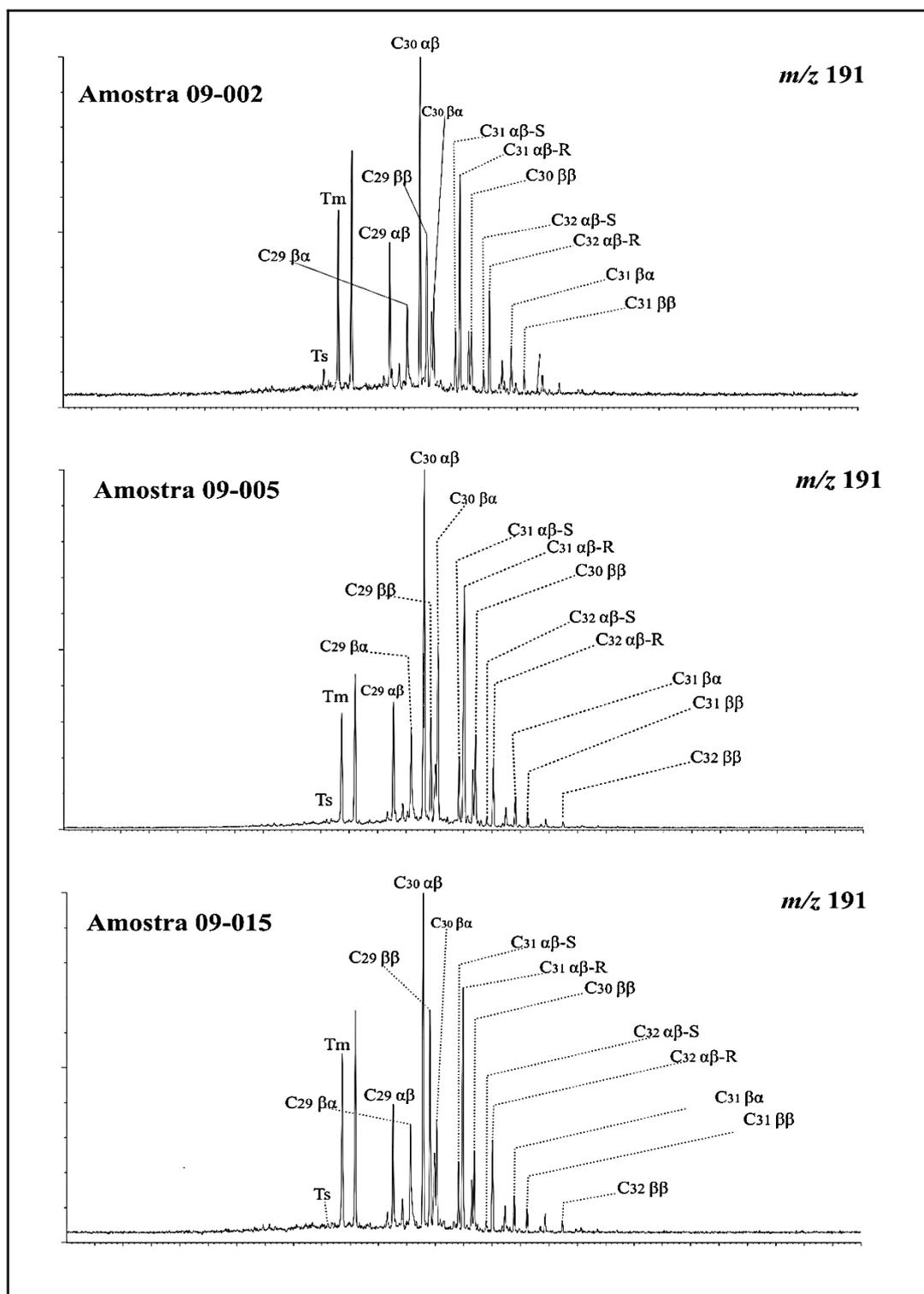


Figura 35. Fragmentograma de massas m/z 191 (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) para as amostras 09-002, 09-005 e 09-015 pertencentes a Jazida de Candiota mostrando a distribuição dos hopanos. A legenda de identificação dos compostos está listada na Tabela XIX.

Tabela XIX. Identificação dos terpanos tricíclicos, tetracíclicos e hopanos para as amostras analisadas.

Identificação	Composto	Pico base	Íon Molecular
C19	Terpano tricíclico em C-19	191	262
C20	Terpano tricíclico em C-20	191	276
C21	Terpano tricíclico em C-21	191	290
C22	Terpano tricíclico em C-22	191	304
C23	Terpano tricíclico em C-23	191	318
C24	Terpano tricíclico em C-24	191	332
C25	Terpano tricíclico em C-25	191	346
C24	Terpano tetracíclico em C-24	191	330
C27 Ts	17 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano	191	370
C27 Tm	17 β (H),21 α (H)-22,29,30-trisnormoretano	191	370
C29 $\alpha\beta$	17 α (H),21 β (H)-30-norhopano	191	398
C29 $\beta\alpha$	17 β (H),21 α (H)-30-normoretano	191	398
C30 $\alpha\beta$	17 α (H),21 β (H)-hopano	191	412
C29 $\beta\beta$	17 β (H),21 β (H)-30-norhopano	191	398
C30 $\beta\alpha$	17 β (H),21 α (H)-moretano	191	412
C31 $\alpha\beta$ -S	17 α (H),21 β (H)-homohopano 22S	191	426
C31 $\alpha\beta$ -R	17 α (H),21 β (H)-homohopano 22R	191	426
C30 $\beta\beta$	17 β (H),21 β (H)-hopano	191	412
C32 $\alpha\beta$ -S	17 α (H),21 β (H)-bishomohopano 22S	191	440
C32 $\alpha\beta$ -R	17 α (H),21 β (H)-bishomohopano 22R	191	440
C31 $\beta\alpha$	17 β (H),21 α (H)-bishomomoretano	191	426
C31 $\beta\beta$	17 β (H),21 β (H)-homohopano	191	426
C32 $\beta\beta$	17 β (H),21 β (H)-bishomohopano	191	440
C33 $\alpha\beta$ -S	17 α (H),21 β (H)-trishomopano 22S	191	454
C33 $\alpha\beta$ -R	17 α (H),21 β (H)-trishomopano 22R	191	454
C34 $\alpha\beta$ -S	17 α (H),21 β (H)-tetraquishomopano 22S	191	468
C34 $\alpha\beta$ -R	17 α (H),21 β (H)-tetraquishomopano 22R	191	468
C35 $\alpha\beta$ -S	17 α (H),21 β (H)-pentaquishomopano 22S	191	482
C35 $\alpha\beta$ -R	17 α (H),21 β (H)-pentaquishomopano 22R	191	482

4.5.3.1 Principais Razões de Hopanos

A Tabela XX mostra os valores das principais razões de biomarcadores da família dos hopanos determinados para as Jazidas de carvão em estudo.

Tabela XX. Principais razões de biomarcadores da família dos hopanos

Jazida	Amostra	Profundidade	Ts/Tm	Ts/(Ts+Tm)	C30 M/H	C32 (22S/22S+22R)
Sul- Catarinense/ Leste de Maracajá	11-004	275,98	0,41	0,29	0,05	0,60
	11-007	295,64	0,33	0,25	0,08	0,59
	11-008	305,65	0,29	0,23	0,09	0,57
	11-009	306,01	0,32	0,24	0,09	0,60
	11-013	311,95	0,31	0,23	0,07	0,59
	11-014	313,03	0,34	0,26	0,07	0,58
	11-016	316,97	0,31	0,24	0,07	0,59
	11-017	317,69	0,29	0,22	0,08	0,59
Chico Lomã (CBM 001-CL-RS)	12-023	391,19	0,03	0,03	0,17	0,58
	12-025	395,76	0,06	0,06	0,16	0,58
	12-043	423,87	1,05	0,51	0,08	0,62
	12-044	424,88	1,30	0,57	0,08	0,58
	12-045	427,65	0,06	0,06	0,09	0,58
	12-046	428,90	0,05	0,05	0,07	0,59
Santa Terezinha (CBM 001-ST-RS)	07-123	619,2	0,14	0,12	0,06	0,58
	07-151	618,24	0,11	0,10	0,06	0,59
	07-153	618,83	0,12	0,11	0,06	0,59
	07-155	619,57	0,13	0,12	0,06	0,60
	07-160	619,93	0,17	0,15	0,06	0,58
	07-162	621,20	0,18	0,15	0,06	0,58
	07-164	632,72	0,21	0,17	0,08	0,59
	07-168	622,34	0,18	0,15	0,06	0,59
	07-173	622,72	0,16	0,14	0,06	0,58
	07-174	631,99	0,22	0,18	0,06	0,60
	07-175	632,35	0,25	0,20	0,00	0,57
	07-177	633,08	0,22	0,18	0,07	0,59
	07-178	633,45	0,22	0,18	0,07	0,58
	07-186	636,47	0,15	0,13	0,07	0,59
07-187	636,83	0,16	0,14	0,06	0,59	
Candiota (F-364-MVII)	09-001	16,91	0,08	0,07	0,25	0,17
	09-002	18,60	0,13	0,11	0,25	0,21
	09-003	18,99	0,07	0,06	0,25	0,14
	09-005	24,35	0,05	0,05	0,42	0,14
	09-006	27,90	0,05	0,05	0,31	0,12
	09-007	28,97	0,03	0,03	0,29	0,13
	09-008	29,91	0,04	0,04	0,30	0,12
	09-012	43,14	0,04	0,04	0,27	0,12
	09-013	45,78	0,03	0,03	0,26	0,12
	09-014	46,36	0,02	0,02	0,26	0,12
	09-015	48,70	0,02	0,02	0,26	0,11
	09-016	49,16	0,03	0,03	0,27	0,12

Ts/Tm: razão do 18 α (H)-trisorhopano Ts em relação a) o 17 α (H)-trisorhopano (Tm); **Ts/(Ts+Tm):** razão do 18 α (H)-trisorhopano Ts em relação ao 17 α (H)-trisorhopano (Tm); **C30 M/H:** razão do moretano C₃₀ (configuração $\beta\alpha$) e hopano C₃₀ (configuração $\alpha\beta$); **C32S/(C32S+C32R) $\alpha\beta$:** razão dos epímeros S e R do hopano C₃₂ em configuração $\alpha\beta$; **nd:** não determinado.

➤ **Razão Ts/Tm e Ts/(Ts+Tm)**

A razão dos isômeros hopanóides Ts/Tm e Ts/(Ts+Tm) para todas as Jazidas de carvão estudadas revelou uma dispersão de resultados muito grande, tornando esta relação pouco confiável quanto a avaliação do grau de maturação da matéria orgânica. Tal comportamento pode ser explicado pelo fato dessa razão ser altamente influenciada pelo tipo de ambiente deposicional (óxico, anóxico ou hipersalino) que podem mascarar seu valor.¹⁹

➤ **Razão C30M/H**

Os 17 β ,21 α (H)-hopanos também denominados moretanos, são termicamente menos estáveis que os 17 α ,21 β (H)-hopanos. A abundância dos moretanos decresce relativamente aos seus hopanos correspondentes com o aumento da maturação térmica.⁵² A razão entre C30M/H decresce com a maturação térmica de aproximadamente 0,8 em betumes imaturos para valores menores que 0,15 para matéria orgânica matura, até um mínimo de 0,05.⁵⁸ Conforme a Tabela XX os resultados desta razão para as amostras das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá (0,05 a 0,09), Jazida de Chico Lomã (0,07 a 0,17) e Santa Terezinha (0,06 a 0,08) são característicos de matéria orgânica matura. Já os resultados obtidos para a razão C30M/H para os carvões da Jazida de Candiota são típicos de carvões imaturos (0,25 a 0,31).

➤ **Razão C32S/(C32S+C32R)**

Para determinar o grau de maturação a partir dos hopanos também foi utilizada a razão C32S/(C32S+C32R) para os hopanos com 32 carbonos a qual apresenta valores de equilíbrio na faixa de 0,57-0,62 durante a maturação térmica.^{52,58}

Observa-se na Tabela XX que os resultados desta razão para as amostras de carvão das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá (0,57 - 0,60), Chico Lomã (0,58-0,62) e Santa Terezinha (0,57-0,60) indicaram valores típicos para matéria orgânica matura, cujos valores determinados encontram-se dentro da faixa de equilíbrio proposto para este grau de maturação.⁵² Já os valores determinados para todas as amostras de carvão da Jazida de Candiota indicaram baixo grau de maturação com razões de $C_{32S}/(C_{32S}+C_{32R})$ variando entre 0,11 – 0,21, valores bem abaixo do equilíbrio termodinâmico entre os isômeros.

4.5.4 Esteranos

Neste estudo, é possível evidenciar os diferentes níveis de maturação entre as quatro Jazidas de carvões, através das abundâncias relativas de C27, C28 e C29 esteranos observadas nos fragmentogramas $372 > 217$, $386 > 217$ e $400 > 217$ (Figura 36 e 37). A maioria das amostras analisadas em cada Jazida apresentaram perfis muito similares de distribuição. Os compostos identificados nas amostras em estudo estão listados na Tabela XXI. As amostras de carvão das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã e Santa Terezinha apresentam similaridade na distribuição dos esteranos. As três jazidas apresentam predominância dos diasteranos (composto 17, 18, 9, 10, 1 e 2) sobre os esteranos regulares. Este perfil de distribuição é característico de matéria orgânica matura, pois os esteranos regulares estão em menor abundância, ou seja a forma mais estável é a predominante. Para a Jazida de Candiota observa-se um perfil de distribuição oposto, onde, ainda se tem a predominância dos esteranos regulares C27, C28 e C29 ($5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -colestano (20R)) sobre os diasteranos, perfil de distribuição característica de matéria orgânica imatura.

Um carvão que possui menor grau de evolução térmica apresenta maiores concentrações relativas de esteranos C27, C28 e C29 *aaa* 20R.⁴¹

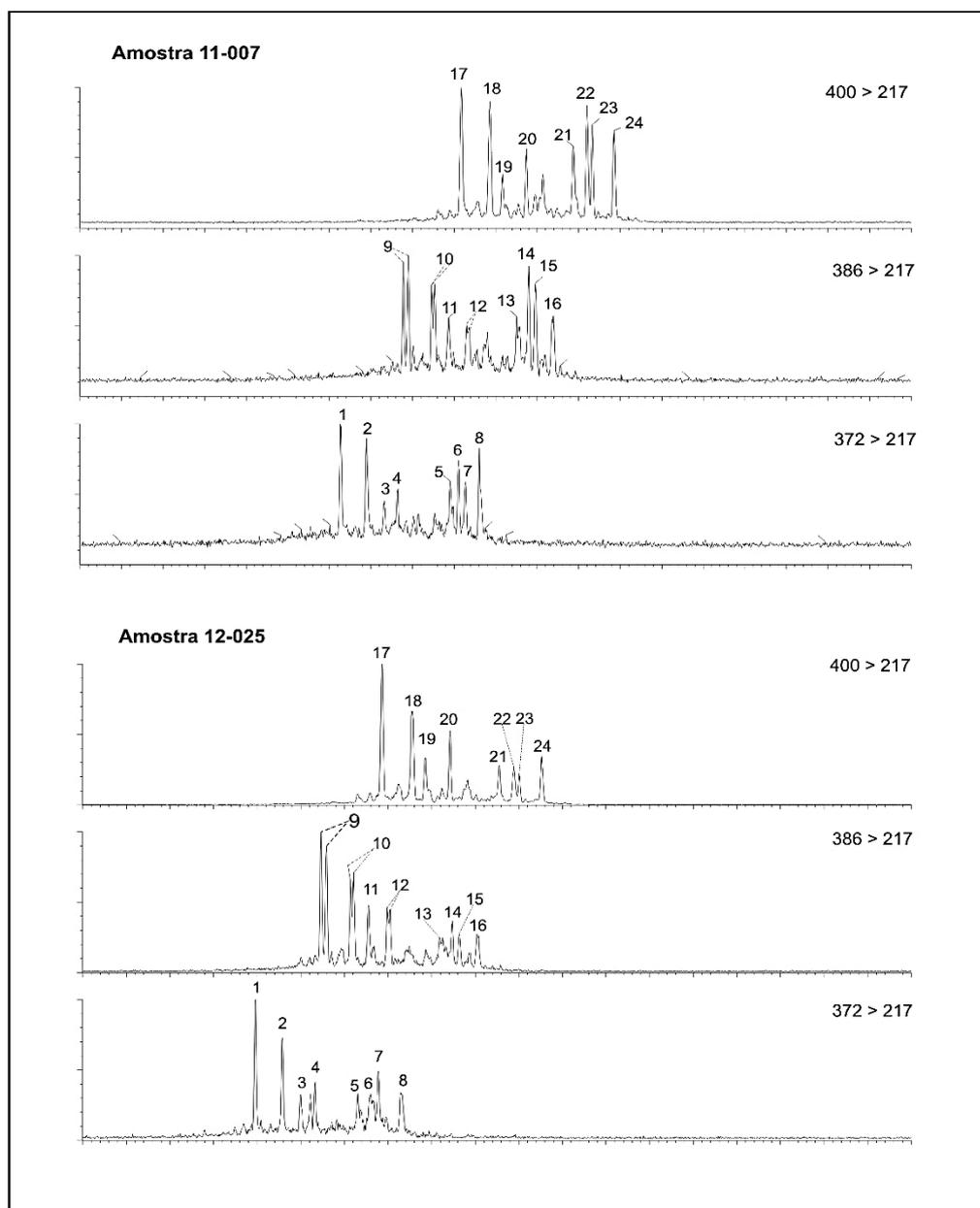


Figura 36. Fragmentogramas dos esteranos (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) para as amostras 11-007 pertencente a Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá e 12-025 da Jazida de Chico Lomã. C27: transição 372 > 217; C28: transição 386 > 217 e C29: transição 400 > 217. (Identificação dos compostos na Tabela XXI)

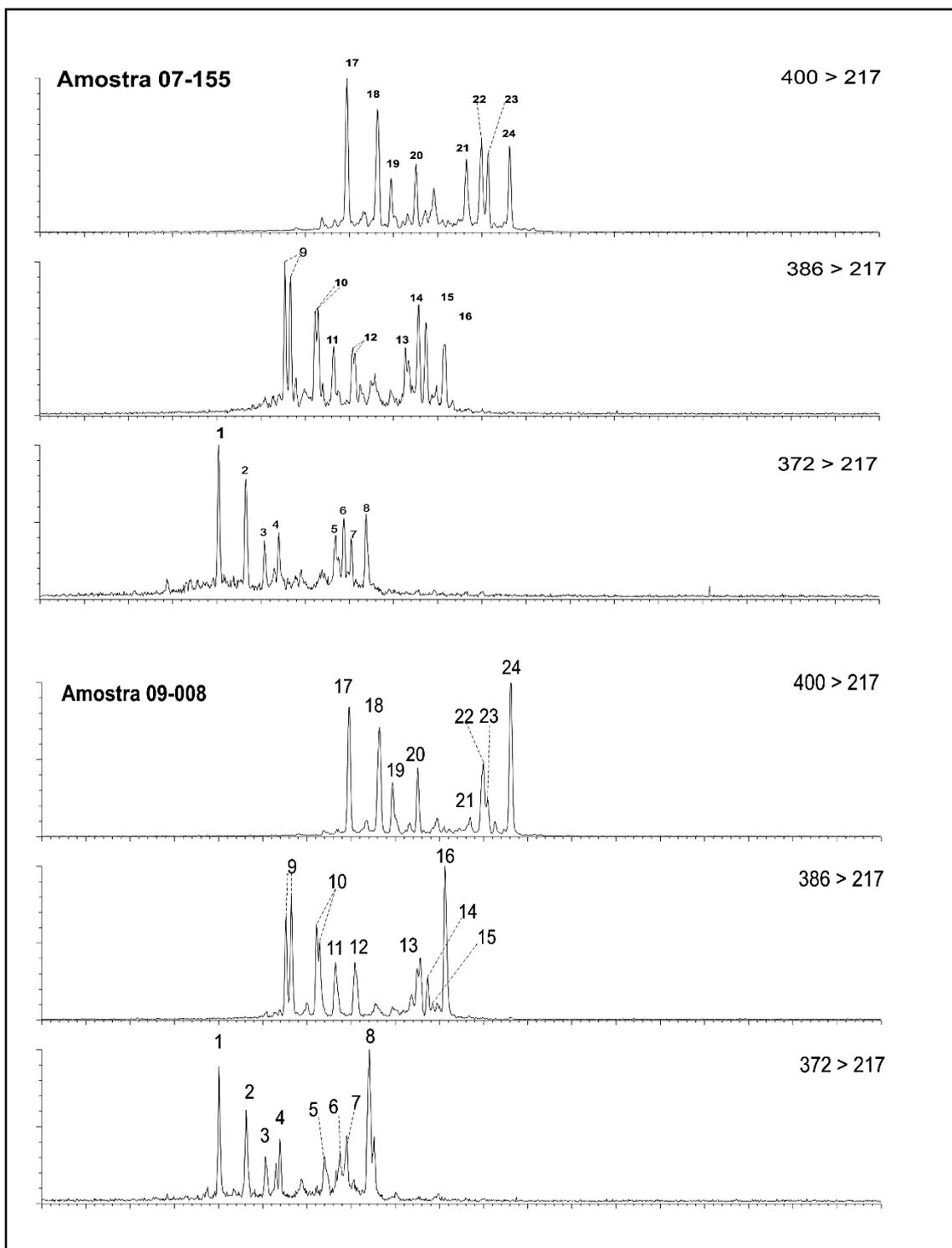


Figura 37. Fragmentogramas dos esteranos (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) para as amostras 07-155 pertencente a Jazida de Santa Terezinha e 09-008 da Jazida de Candiota. C27: transição 372 > 217; C28: transição 386 > 217 e C29: transição 400 > 217. (Identificação dos compostos na Tabela XXI)

Tabela XXI. Identificação dos esteranos presentes nas amostras de carvão das Jazidas deste estudo.

Pico	Nome do Composto	Pico base	Íon molecular
1	13 β (H), 17 α (H)-diacolestano (20S)	217	372
2	13 β (H), 17 α (H)-diacolestano (20R)	217	372
3	13 α (H), 17 β (H)-diacolestano (20R)	217	372
4	13 α (H), 17 β (H)-diacolestano (20S)	217	372
5	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano (20S)	217	372
6	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-colestano (20R)	217	372
7	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-colestano (20S)	217	372
8	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano (20R)	217	372
9	13 β (H), 17 α (H)-24-metil diacolestano (20S)	217	386
10	13 β (H), 17 α (H)-24-metil diacolestano (20R)	217	386
11	13 α (H), 17 β (H)-24-metil diacolestano (20S)	217	386
12	13 α (H), 17 (H)-24-metil diacolestano (20R)	217	386
13	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-24-metil colestano (20S)	217	386
14	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-24-metil colestano (20R)	217	386
15	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-24-metil colestano (20S)	217	386
16	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-24-metil colestano (20R)	217	386
17	13 β (H), 17 α (H)-24-etil diacolestano (20S)	217	400
18	13 β (H), 17 α (H)-24-etil diacolestano (20R)	217	400
19	13 α (H), 17 β (H)-24-etil diacolestano (20S)	217	400
20	13 α (H), 17 β (H)-24-etil diacolestano (20R)	217	400
21	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-24-etil colestano (20S)	217	400
22	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-24-etil colestano (20R)	217	400
23	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-24-etil colestano (20S)	217	400
24	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-24-etil colestano (20R)	217	400

➤ **Razão C₂₉ 20S/(20S+20R)**

Para medir quantitativamente o grau de maturação a partir dos esteranos foi calculada a razão 20S/(20S+20R) para os compostos 5 α (H),13 α (H),17 α (H)-24-etil colestano 20S e 5 α (H),13 α (H),17 α (H)-24-etil colestano 20R (Tabela XXII). Com o aumento da maturação térmica, a razão 20S/(20S+20R) *aaa* aumenta e seus valores de equilíbrio são atingidos antes ou durante o início da “janela de geração do óleo” e variam de zero até aproximadamente 0,5, sendo que os valores 0,52 e 0,55 se encontram na faixa de equilíbrio.⁴⁵ Observando os resultados na Tabela XXII observa-se que as amostras de carvão das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã e Santa Terezinha estão muito próximas dos valores de equilíbrio quando comparado aos resultados obtidos para a Jazida de Candiota. Dessa forma podemos inferir que as 3 Jazidas são mais evoluídas termicamente que a Jazida de Candiota cujos valores indicam baixa maturação, concordando com os resultados obtidos pelas razões dos hopanos.

➤ **Razão C₂₉ $\alpha\beta\beta$ /(C₂₉ $\alpha\beta\beta$ +C₂₉*aaa*)**

Esta razão também é utilizada como indicativo de maturação, e é calculada para os compostos 5 α (H),13 β (H),17 β (H)-24-etil colestano 20S e 5 α (H),13 α (H),17 α (H)-24-etil colestano 20R. Os resultados desta razão foram bastante similares aos discutidos na razão anterior. A isomerização, decorrente da maturação de C₁₄ a C₁₇ passa da configuração biológica *aaa* para $\beta\beta\beta$ provocando uma variação na razão $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\beta\beta$ +*aaa*), que nos esteranos se estende de zero até 0,7 sendo os valores de equilíbrio entre 0,67 e 0,71.^{45,52} A Figura 38 correlaciona os parâmetros de isomerização de centros assimétricos do C₂₉ esterano, razões S/(S+R) C₂₉*aaa* versus C₂₉ $\alpha\beta\beta$ /(C₂₉ $\alpha\beta\beta$ +C₂₉*aaa*) a fim de avaliar do grau de evolução térmica de carvões. Ao observar os resultados plotados, fica bastante claro no gráfico que as Jazidas Sul-

Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã e Santa Terezinha apresentaram mais elevado grau de maturação que as amostras de carvão da Jazida de Candiota.

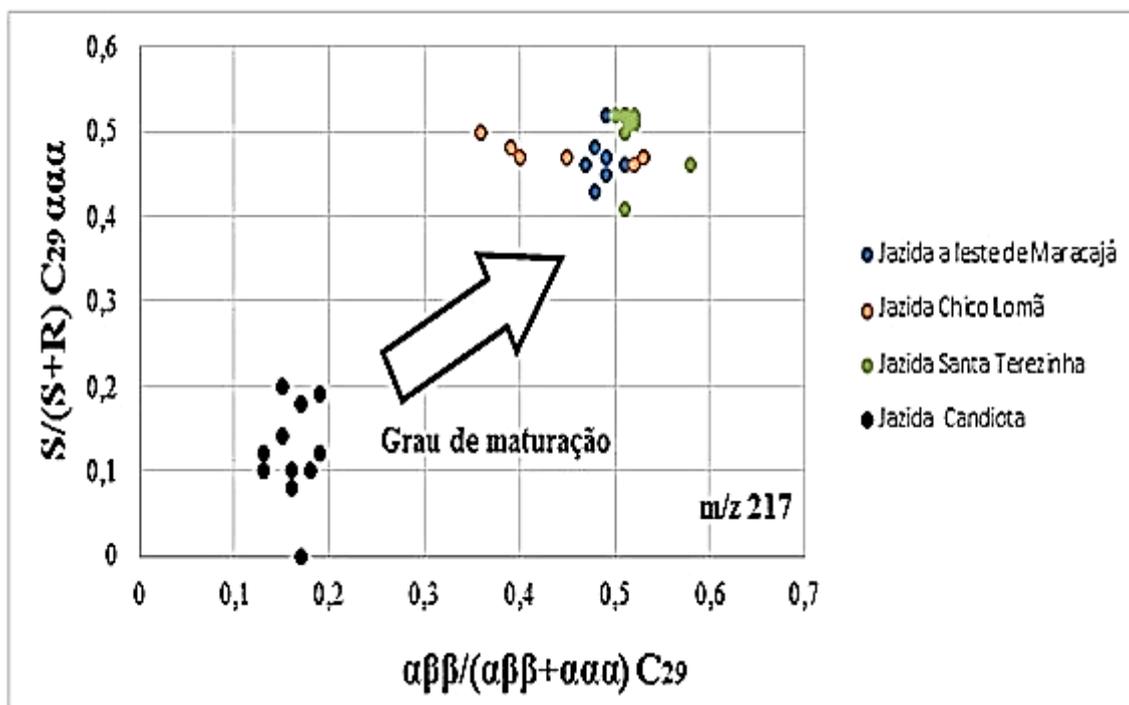


Figura 38. Correlação dos parâmetros de maturação térmica $C_{29} \alpha\beta/\alpha\beta+\alpha\alpha$ e $C_{29} \alpha\alpha$ $20S/(20S+20R)$, ($400 > 217$), baseados na isomerização de centros assimétricos do C_{29} esterano para as amostras analisadas.

Tabela XXII. Principais razões de biomarcadores da família dos esteranos.

Jazida	Amostra	C29S/(C29S+C29R)	C29 $\alpha\beta\beta$ /(29 $\alpha\beta\beta$ +C29 $\alpha\alpha\alpha$)	%C27	%C28	%C29
Sul-Catarinense/ Leste de Maracajá	11-004	0,45	0,49	5,3	20,3	74,4
	11-007	0,52	0,49	5,8	19,3	74,9
	11-008	0,43	0,48	8,1	27,1	64,8
	11-009	0,47	0,49	7,3	27,0	65,7
	11-013	0,47	0,49	6,8	26,0	67,2
	11-014	0,46	0,51	5,7	26,4	67,9
	11-016	0,46	0,47	5,2	22,3	72,5
	11-017	0,48	0,48	5,7	19,6	74,8
Chico Lomã	12-023	0,50	0,36	5,8	17,7	76,6
	12-025	0,47	0,45	9,0	21,5	69,4
	12-031	0,46	0,52	30,3	30,5	39,2
	12-042	0,52	0,51	30,1	27,2	42,7
	12-043	0,47	0,53	30,3	27,4	42,3
	12-044	0,43	0,56	27,5	31,0	41,5
	12-045	0,47	0,40	15,2	22,1	62,7
	12-046	0,48	0,39	10,3	22,9	66,9
	12-142	0,47	0,33	25,8	17,4	56,9
	12-143	0,44	0,29	25,0	22,6	52,5
	12-144	0,47	0,32	25,5	20,4	54,2
Santa Terezinha	07-123	0,52	0,51	9,6	23,5	67,0
	07-151	0,51	0,52	9,2	19,7	71,0
	07-153	0,52	0,51	7,8	20,5	71,7
	07-155	0,52	0,51	6,4	17,5	76,2
	07-160	0,51	0,52	7,1	17,4	75,5
	07-162	0,51	0,52	9,0	22,0	69,0
	07-164	0,51	0,52	9,5	21,9	68,6
	07-168	0,52	0,51	8,2	20,5	71,3
	07-173	0,46	0,58	8,2	24,9	66,9
	07-174	0,52	0,50	10,6	22,9	66,5
	07-175	0,41	0,51	14,4	25,0	60,6
	07-177	0,50	0,51	10,1	20,3	69,6
	07-178	0,50	0,51	9,9	19,9	70,2
	07-186	0,52	0,52	7,0	11,3	81,7
	07-187	0,51	0,52	7,5	12,7	79,8
Candiota	09-001	0,18	0,47	5,8	15,2	79,0
	09-002	0,20	0,45	6,4	17,9	75,6
	09-003	0,19	0,49	21,8	77,7	0,4
	09-005	0,08	0,36	8,0	12,2	79,9
	09-006	0,10	0,46	5,4	15,5	79,1
	09-008	0,12	0,43	10,0	30,7	59,3
	09-012	0,14	0,45	6,9	16,5	76,6
	09-013	0,10	0,48	7,1	20,4	72,5
	09-014	0,10	0,43	6,7	19,8	73,5
	09-015	0,12	0,49	7,7	20,3	72,0
	09-016	0,00	0,47	7,0	18,2	74,8

C29 20S/(20S+20R): razão dos epímeros S e R do esterano C29 em configuração $\alpha\alpha\alpha$; C29 $\alpha\beta\beta$ /(C29 $\alpha\beta\beta$ +C29 $\alpha\alpha\alpha$): razão do esterano C29 em configuração $\alpha\beta\beta$ (C29 $\alpha\beta\beta$) em relação ao de configuração $\alpha\alpha\alpha$ (C29 $\alpha\alpha\alpha$); %C27: % da concentração total do esterano C27 em relação a concentração total na faixa de C27-C29; %C28: % da concentração total do esterano C28 em relação a concentração total na faixa de C27-C29; %C29: % da concentração total do esterano C29 em relação a concentração total na faixa de C27-C29.

Nas Figuras 39 a 42 observam-se os diagramas ternários referentes à distribuição relativa dos esteranos regulares em C27Raaa, C28Raaa, C29Raaa, C27Saββ, C28Saββ e C29Saββ para as quatro Jazidas de carvão estudadas. O diagrama ternário é utilizado para determinação da origem dos extratos orgânicos. A Figura 39 mostra que nas amostras de carvão da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá ocorre uma alta percentagem de esterano C29 que indica contribuição de origem terrestre. O mesmo ocorreu para as Jazidas de Chico Lomã (Figura 40), Santa Terezinha (Figura 41) e Candiota (Figura 42), indicativo de contribuição predominante de plantas superiores terrestres.

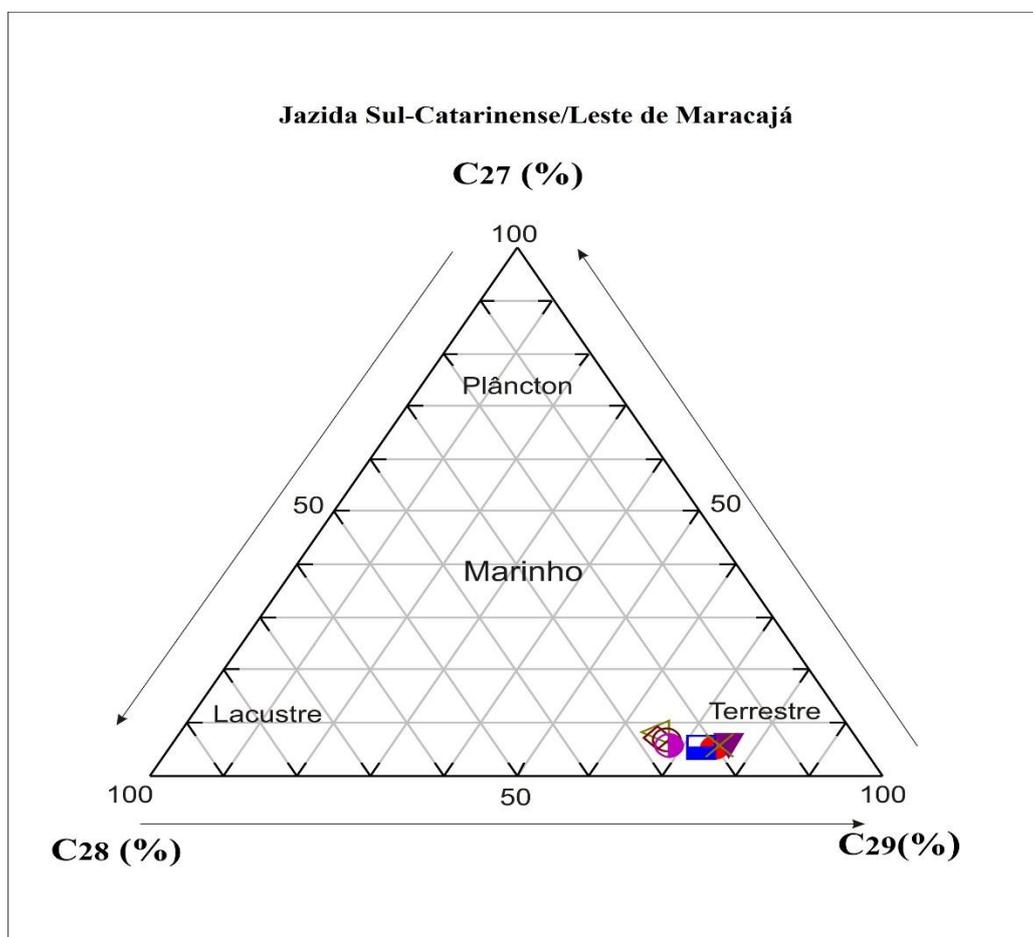


Figura 39. Diagrama ternário relacionando os percentuais (%) dos esteranos regulares C27-C28-C29 com a origem da matéria orgânica para as amostras de carvão da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá

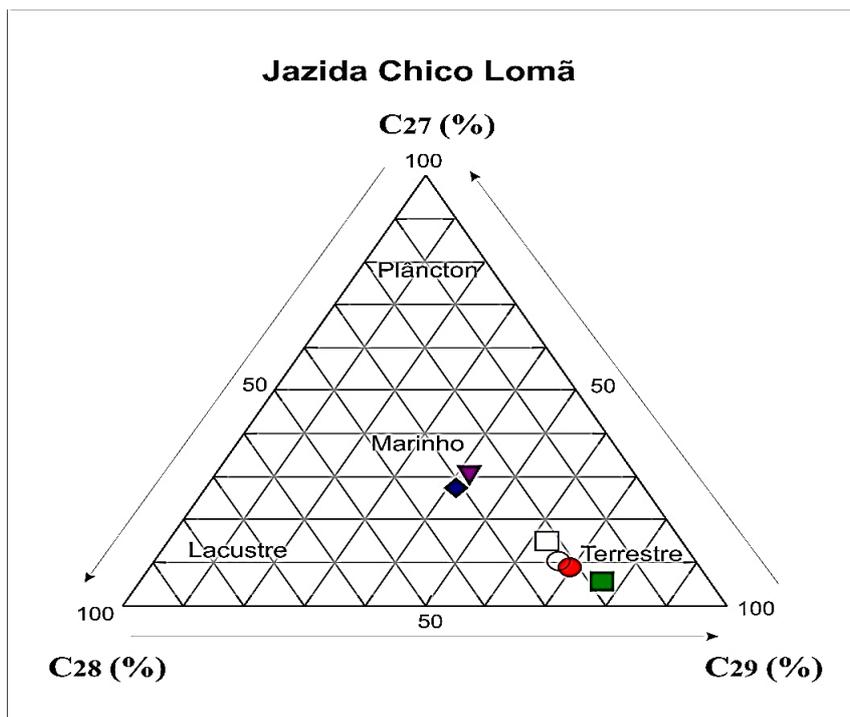


Figura 40. Diagrama ternário relacionando os percentuais (%) dos esteranos regulares C27-C28-C29 com a origem da matéria orgânica para as amostras de carvão da Jazida Chico Lomã.

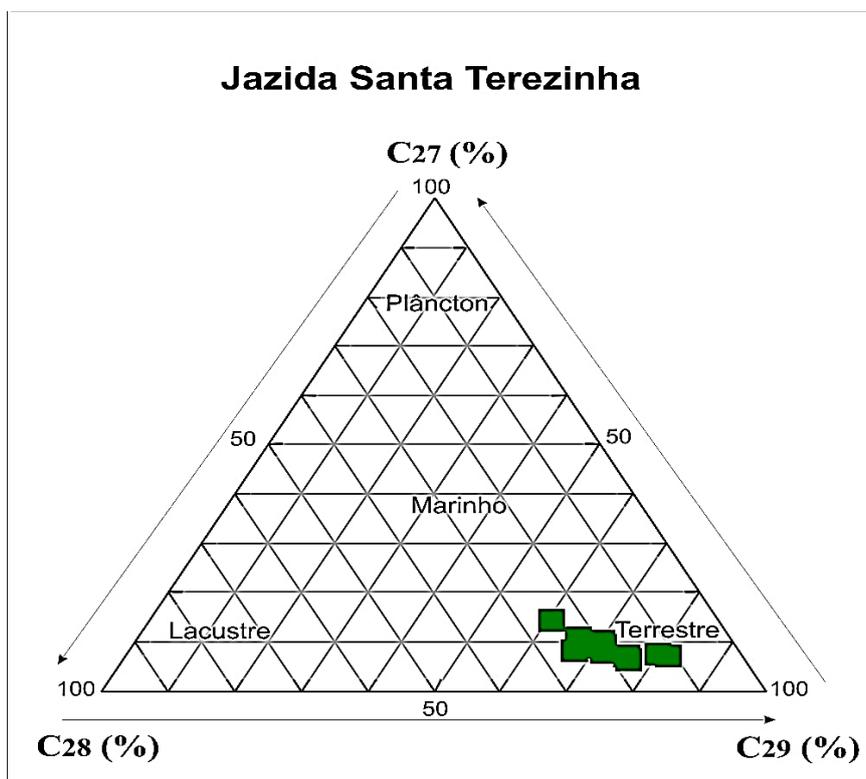


Figura 41. Diagrama ternário relacionando os percentuais (%) dos esteranos regulares C27-C28-C29 com a origem da matéria orgânica para as amostras de carvão da Jazida Santa Terezinha.

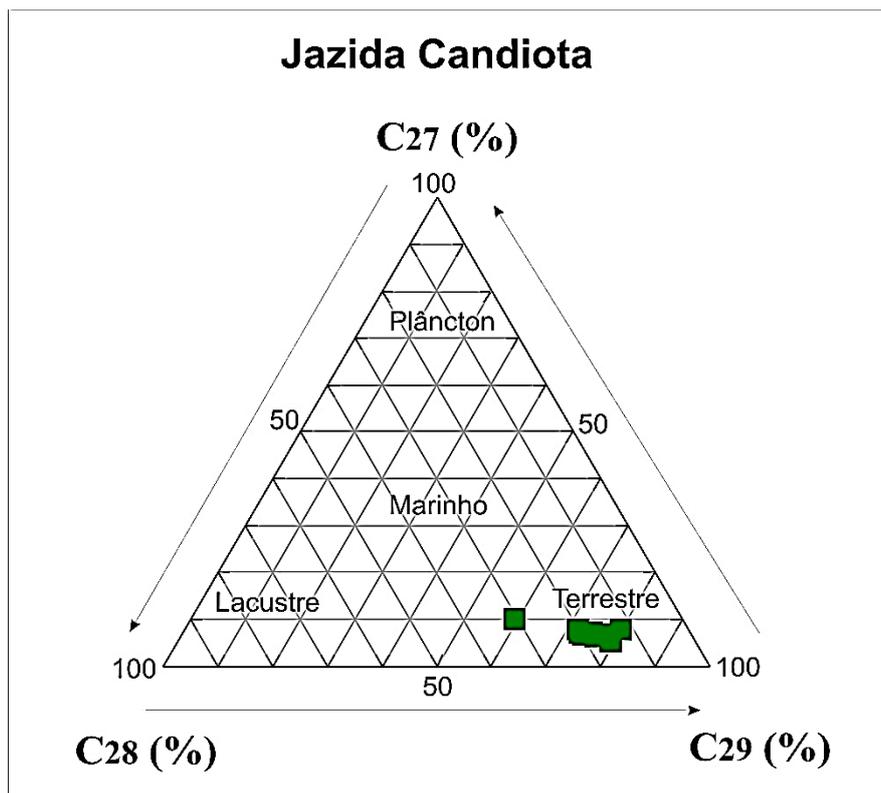


Figura 42. Diagrama ternário relacionando os percentuais (%) dos esteranos regulares C27-C28-C29 com a origem da matéria orgânica para as amostras de carvão da Jazida Candiota.

4.5.5 Hidrocarbonetos aromáticos

Os fragmentogramas da fração aromáticas dos carvões do presente estudo são mostrados na Figura 43. O perfil de distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos foi similar ao longo de cada perfil estratigráfico analisado. Foram identificados alquilnaftalenos, alquilfenantrenos, benzo (a) antraceno, criseno e fenantreno, sendo esse último o mais abundante em todas as amostras. Também foi detectada a presença do reteno, em grande abundância, nas amostras da Jazida de Candiota, e em menor abundância nas Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá e Chico Lomã. O reteno provém de plantas superiores derivadas de coníferas na era Permiana.¹¹⁴

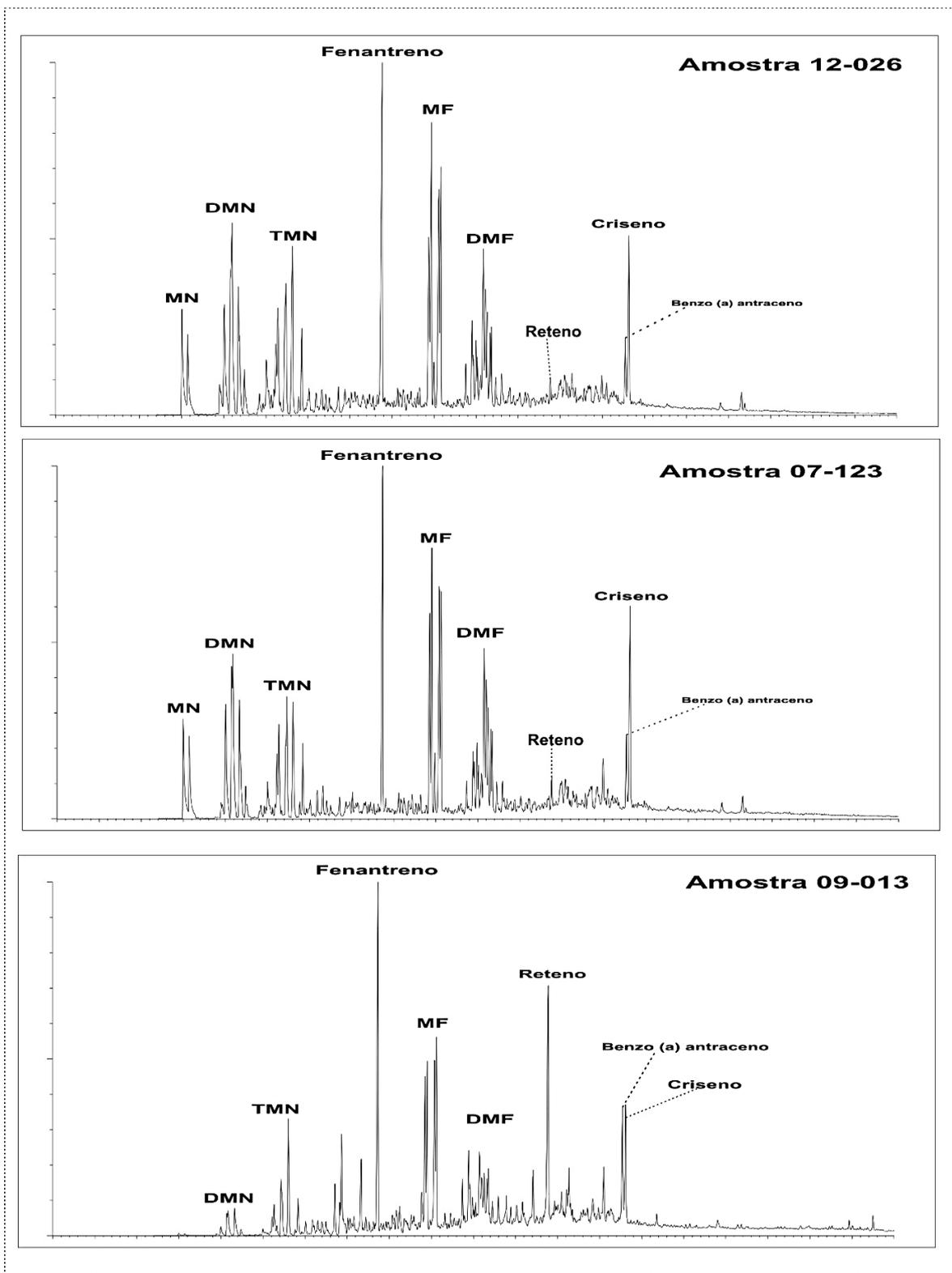


Figura 43. Fragmentogramas (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) das frações de hidrocarbonetos aromáticos para 3 amostras selecionadas: 12-026 (Jazida de Chico Lomã), 07-123 (Jazida de Santa Terezinha) e 09-013 (Candiota); Abreviações: MN = metil-naftalenos; DMN = dimetil-naftalenos; TMN = trimetil-naftalenos; MF = metil-fenantrenos; DMF = dimetil-fenantrenos

4.5.5.1 Alquilnaftalenos e alquilfenantrenos

A distribuição dos alquilnaftalenos é apresentada nas Figuras 44 a 47. A distribuição dos metil-naftalenos detectados no fragmentograma m/z 142 mostra que o 2-MN é mais abundante que o 1-MN nas Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã e Santa Terezinha, indicando que estes carvões são maduros, pois as metilas do 2-MN estão em configuração β , que é termodinamicamente mais estável do que na posição α . Com o aumento da maturação ocorre a diminuição da concentração dos isômeros α e aumentam os isômeros β de maior estabilidade.⁷⁸

Os dimetil-naftalenos detectados no fragmentograma m/z 156 apresentaram em maior abundância os isômeros mais estáveis termicamente, 1,6-DMN ($\alpha\beta$), seguido pelos 1,3- e 1,7-DMN ($\beta\beta$) em todas as amostras.

Os trimetil-naftalenos fragmentograma m/z 170 e tetrametil-naftalenos, fragmentograma m/z 184 apresentam suas formas mais estáveis predominantemente, porém fica difícil a visualização nos fragmentogramas devido à coeluição de vários picos.

As distribuições dos alquilnaftalenos não indicaram uma correta interpretação para os carvões de Candiota que são imaturos e de baixo *rank*, como definido pela reflectância de vitrinita, por outras razões de biomarcadores e pela Pirólise Rock-Eval.

A distribuição dos alquilfenantrenos é mostrada nas Figuras 48 a 51. Em amostras de carvão pouco evoluídos termicamente os isômeros 9-MF e 1-MF (isômeros α) são os de maior abundância. Com o passar do tempo geológico, os isômeros 2-MF e 3-MF (isômeros β) sofrem um incremento em suas concentrações, devido à maior estabilidade das posições β sobre a α . Nas amostras da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Figura 48, observa-se a predominância dos isômeros mais estáveis, confirmando a maturidade destes carvões. A Jazida de Candiota apresenta o predomínio dos isômeros menos estáveis 9-MF e 1-MF (Figura 51) em

relação aos mais estáveis confirmando o seu menor grau de evolução térmica. As Jazida de Chico Lomã (Figura 49) e Santa Terezinha (Figura 50) apresentaram o predomínio dos isômeros menos estáveis, não corroborando com outros parâmetros utilizados na determinação da evolução térmica.

Os dimetil-fenantrenos, fragmentograma m/z 206 apresentaram muitos picos coelundo, impossibilitando a interpretação do parâmetro de maturação.

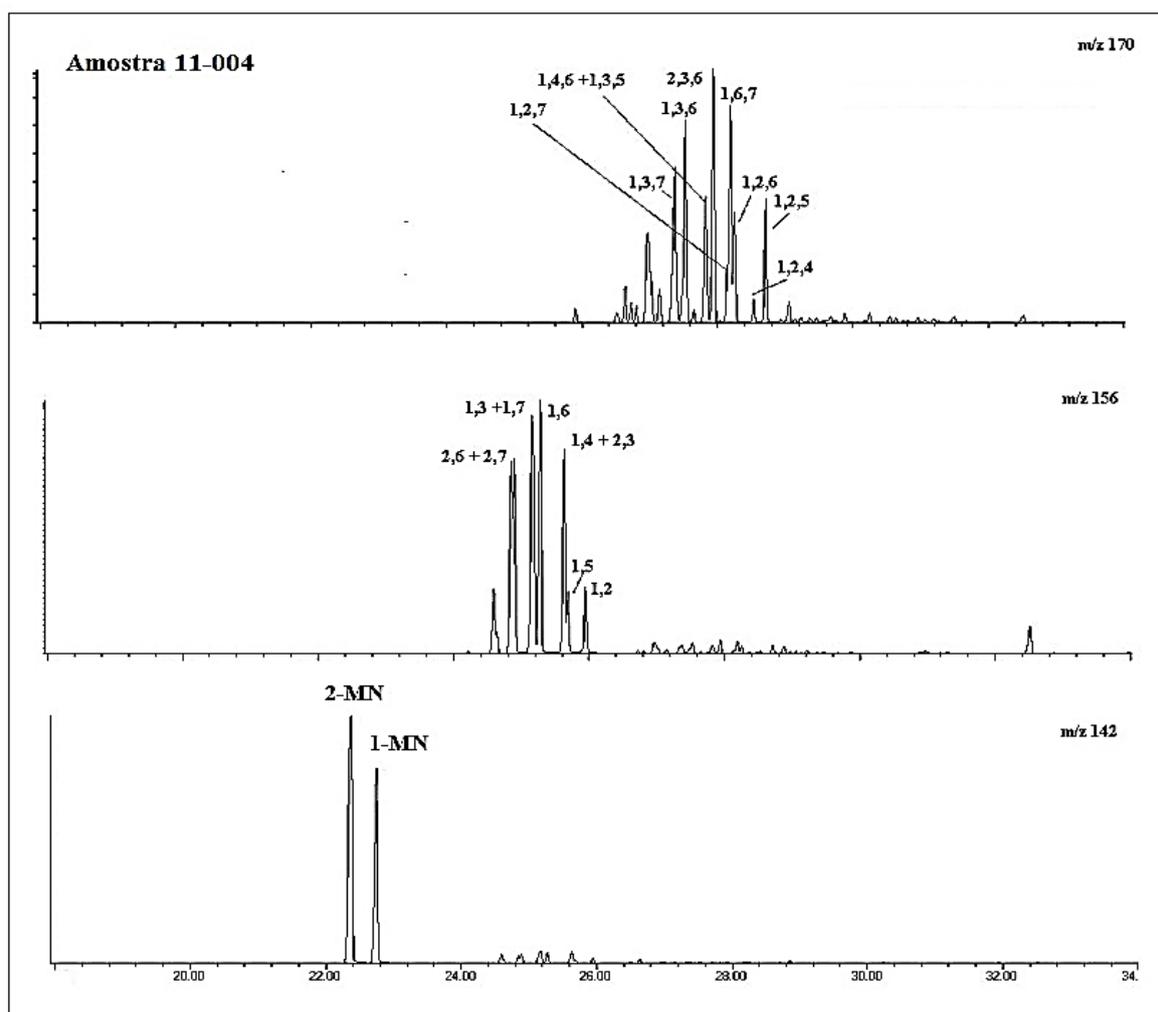


Figura 44. Fragmentograma (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) dos íons: m/z 142, característico dos metil-naftalenos; m/z 156, característico dos dimetil-naftalenos; m/z 170, característico dos trimetil-naftalenos: para amostra 11-004 da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá. Número dos picos referem-se aos isômeros dos naftalenos

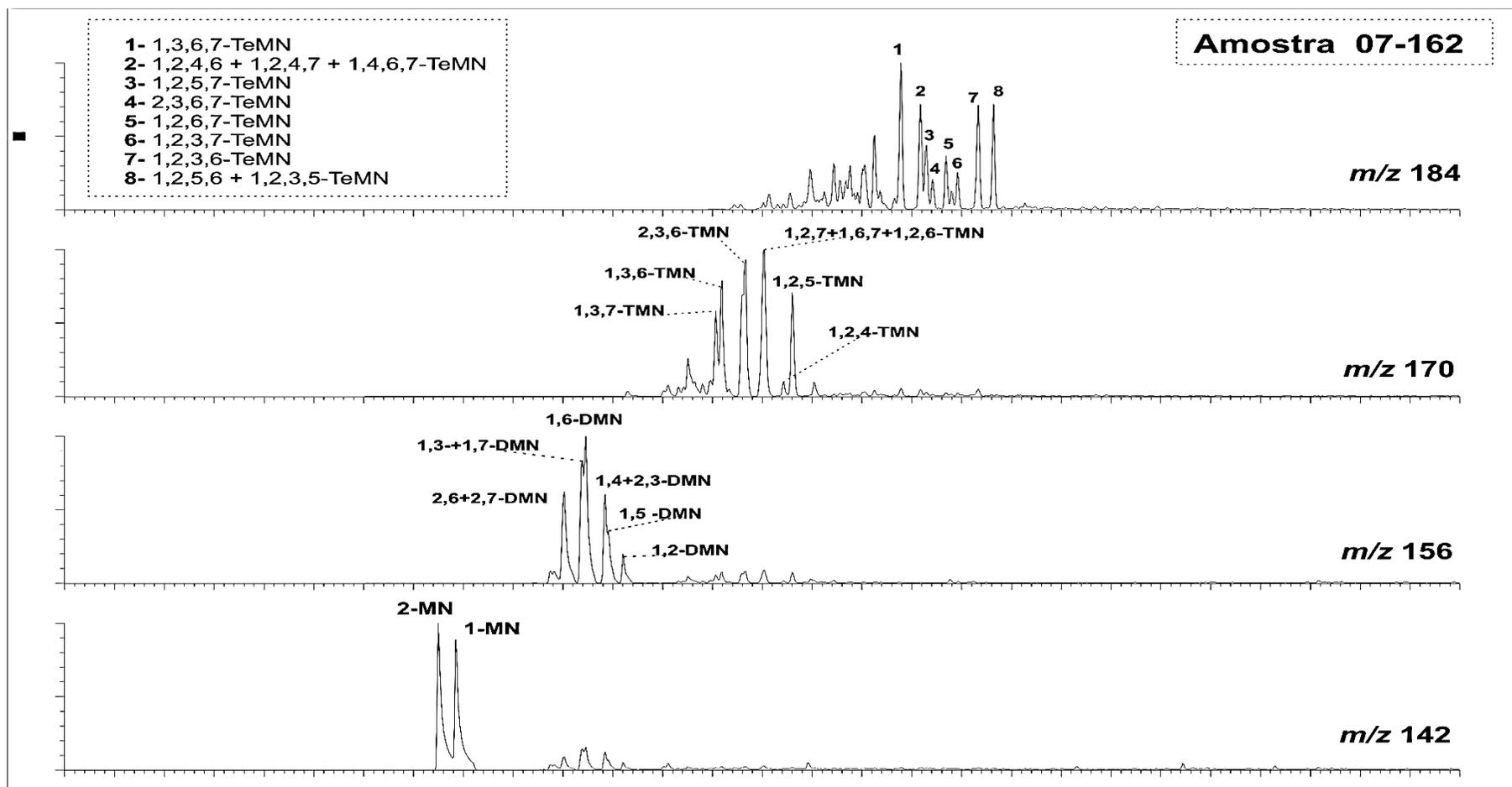


Figura 45. Fragmentograma (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) dos íons: *m/z* 142, característico dos metil-naftalenos; *m/z* 156, característico dos dimetil-naftalenos; *m/z* 170, característico dos trimetil-naftalenos; *m/z* 184, característico dos tetrametil-naftalenos para amostra 07-162 da Jazida Santa Terezinha. Número dos picos referem-se aos isômeros dos naftalenos.

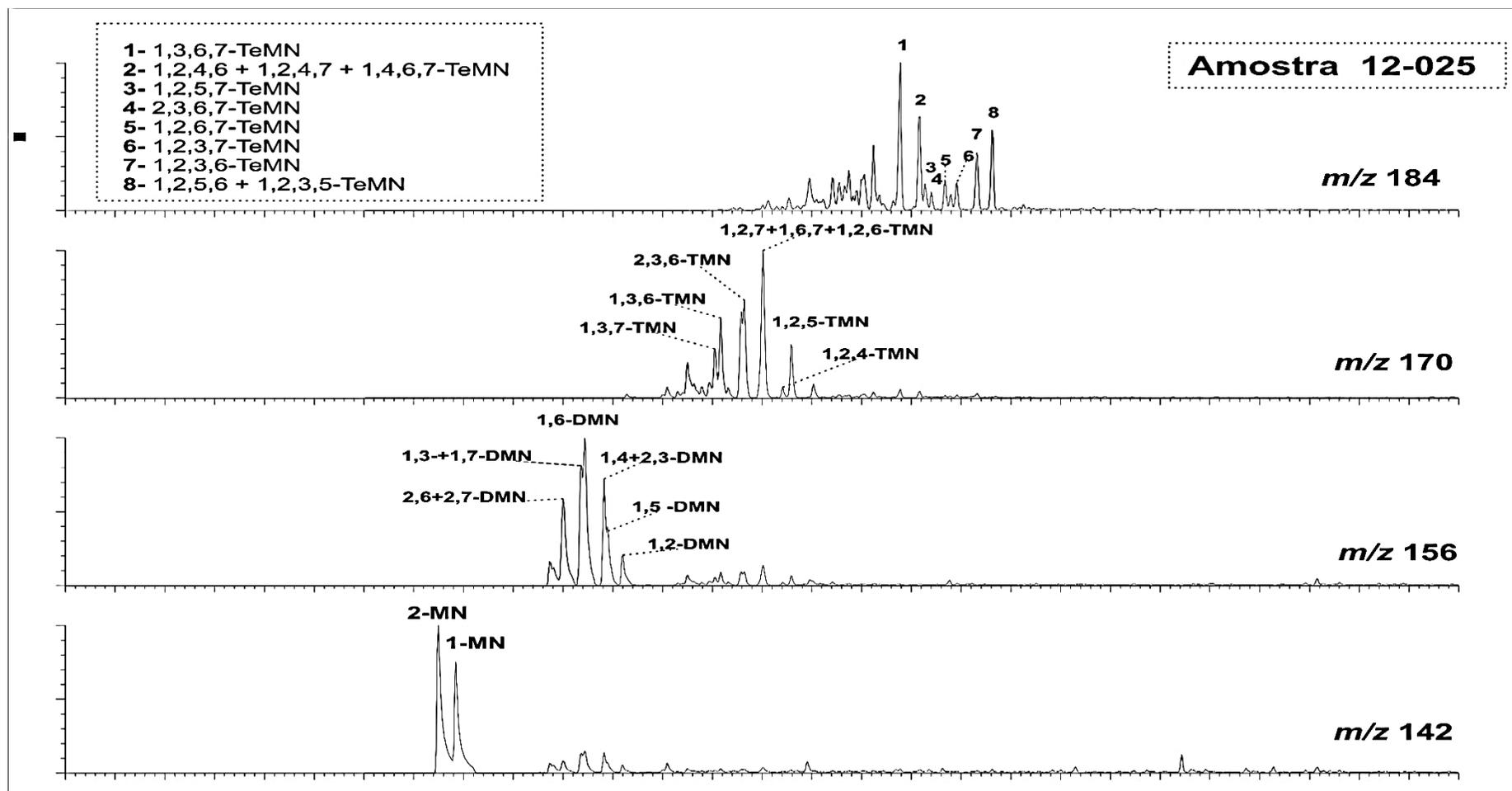


Figura 46. Fragmentograma (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) dos íons: m/z 142, característico dos metil-naftalenos; m/z 156, característico dos dimetil-naftalenos; m/z 170, característico dos trimetil-naftalenos; m/z 184, característico dos tetrametil-naftalenos para amostra 12-025 da Jazida Chico Lomã. Número dos picos referem-se aos isômeros dos naftalenos.

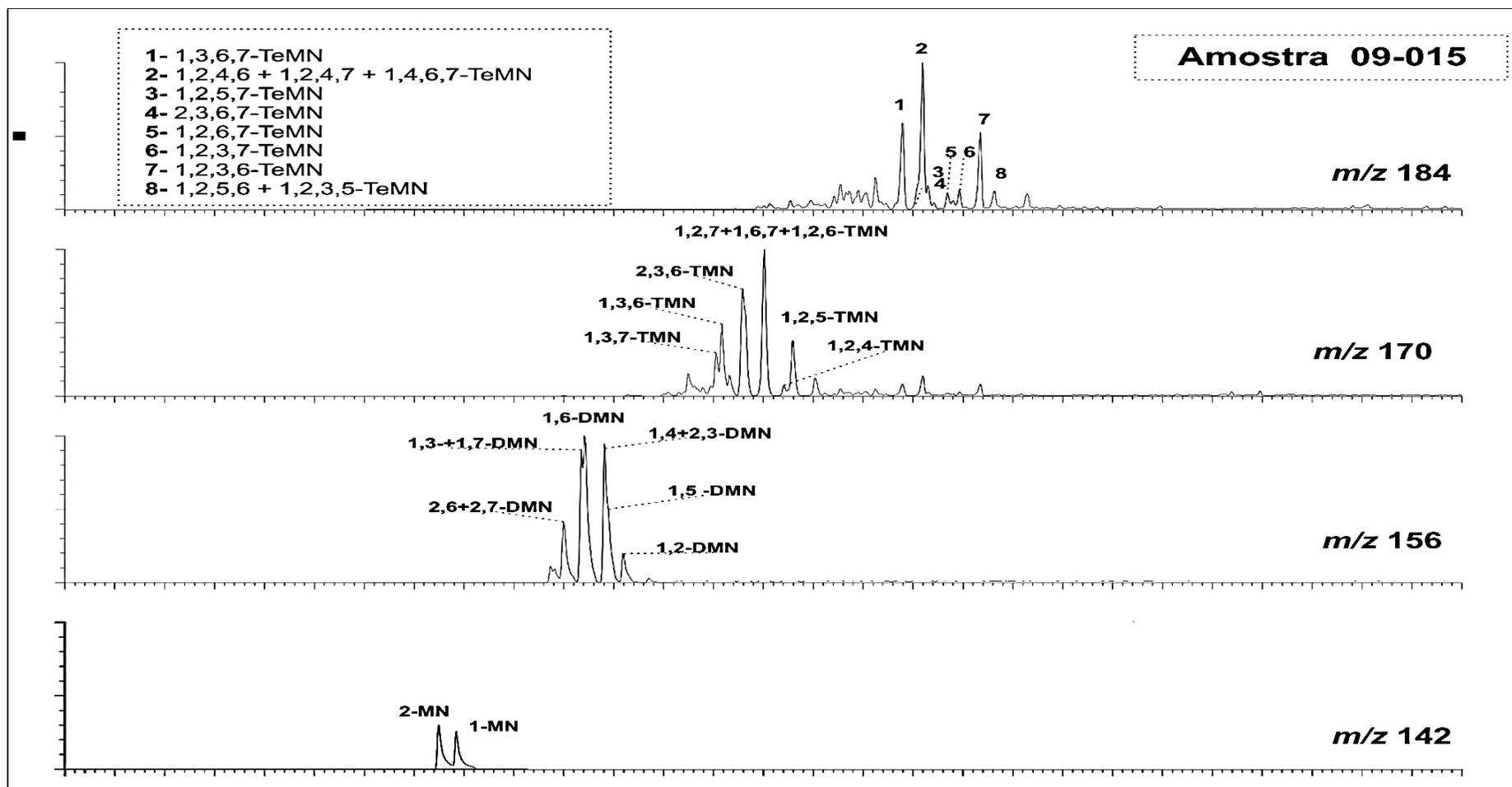


Figura 47. Fragmentograma (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) dos íons: m/z 142, característico dos metil-naftalenos; m/z 156, característico dos dimetil-naftalenos; m/z 170, característico dos trimetil-naftalenos; m/z 184, característico dos tetrametil-naftalenos para amostra 12-025 da Jazida Chico Lomã

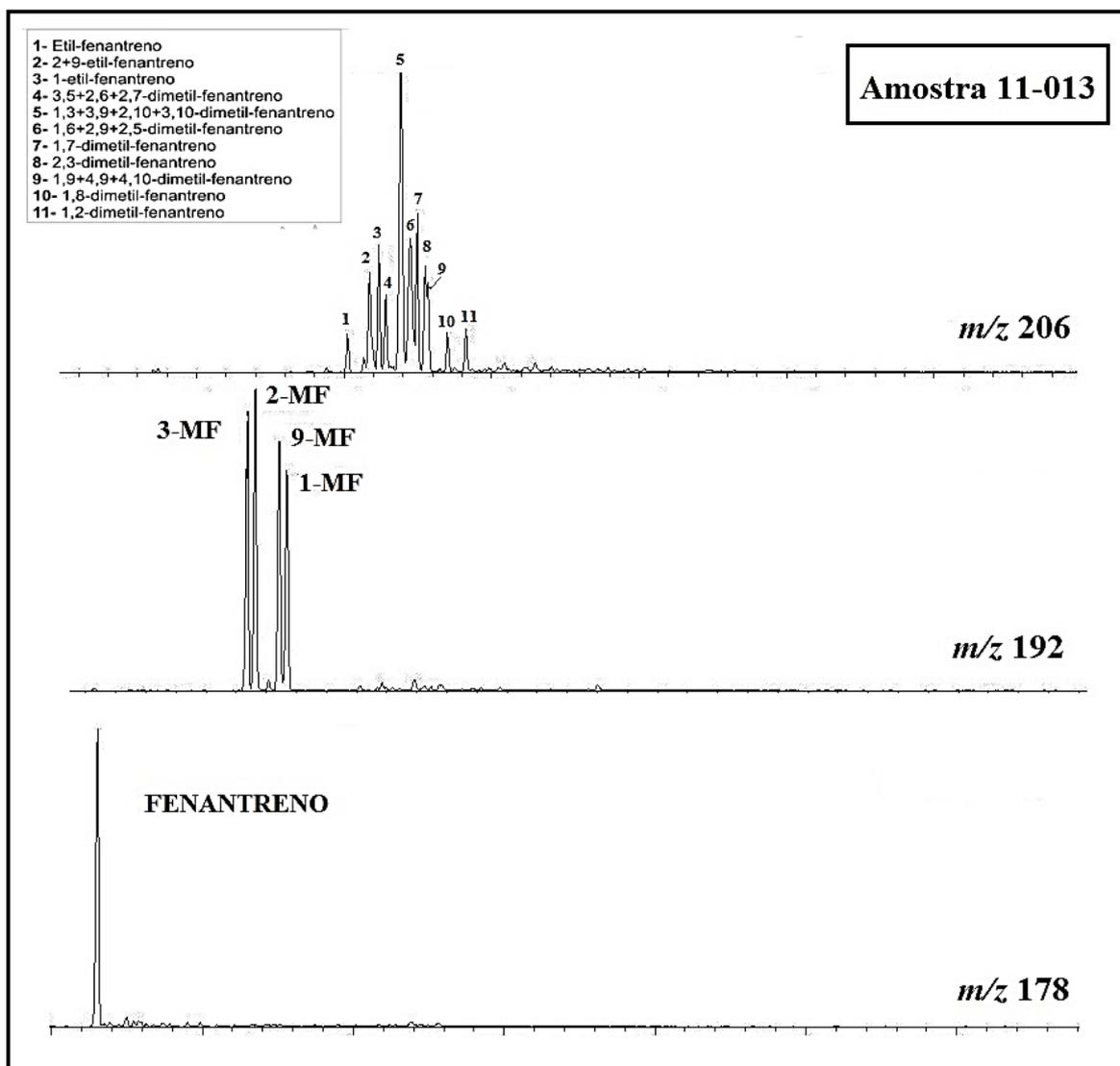


Figura 48. Fragmentograma (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) dos íons: m/z 178, característico dos fenantrenos; m/z 192, característico dos metil-fenantrenos; m/z 206, característico dos dimetil-fenantrenos para amostra 11-013 da Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá.

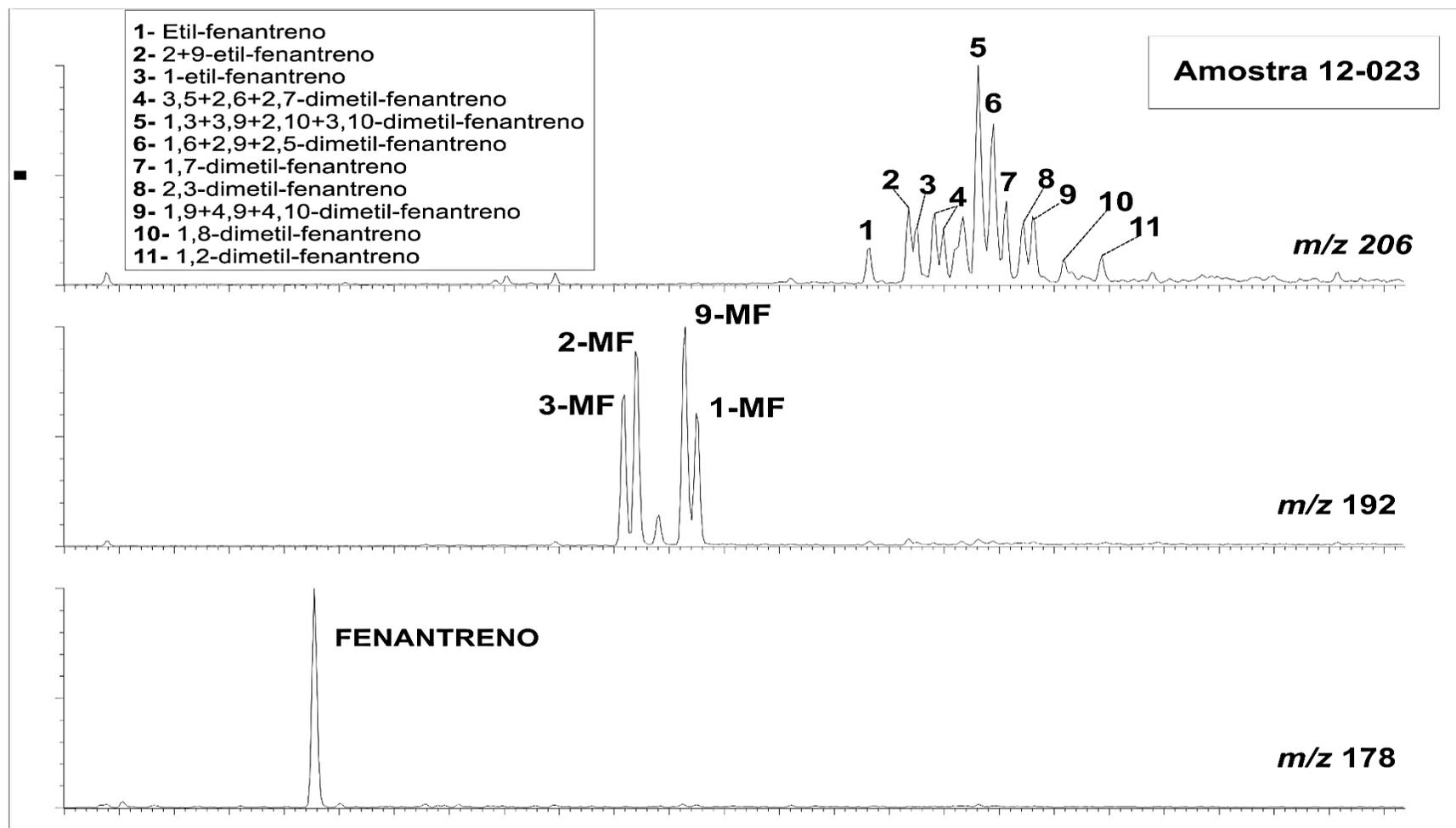


Figura 49. Fragmentograma (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) dos íons: m/z 178, característico dos fenantrenos; m/z 192, característico dos metil-fenantrenos; m/z 206, característico dos dimetil-fenantrenos para amostra 12-023 da Jazida de Chico Lomã.

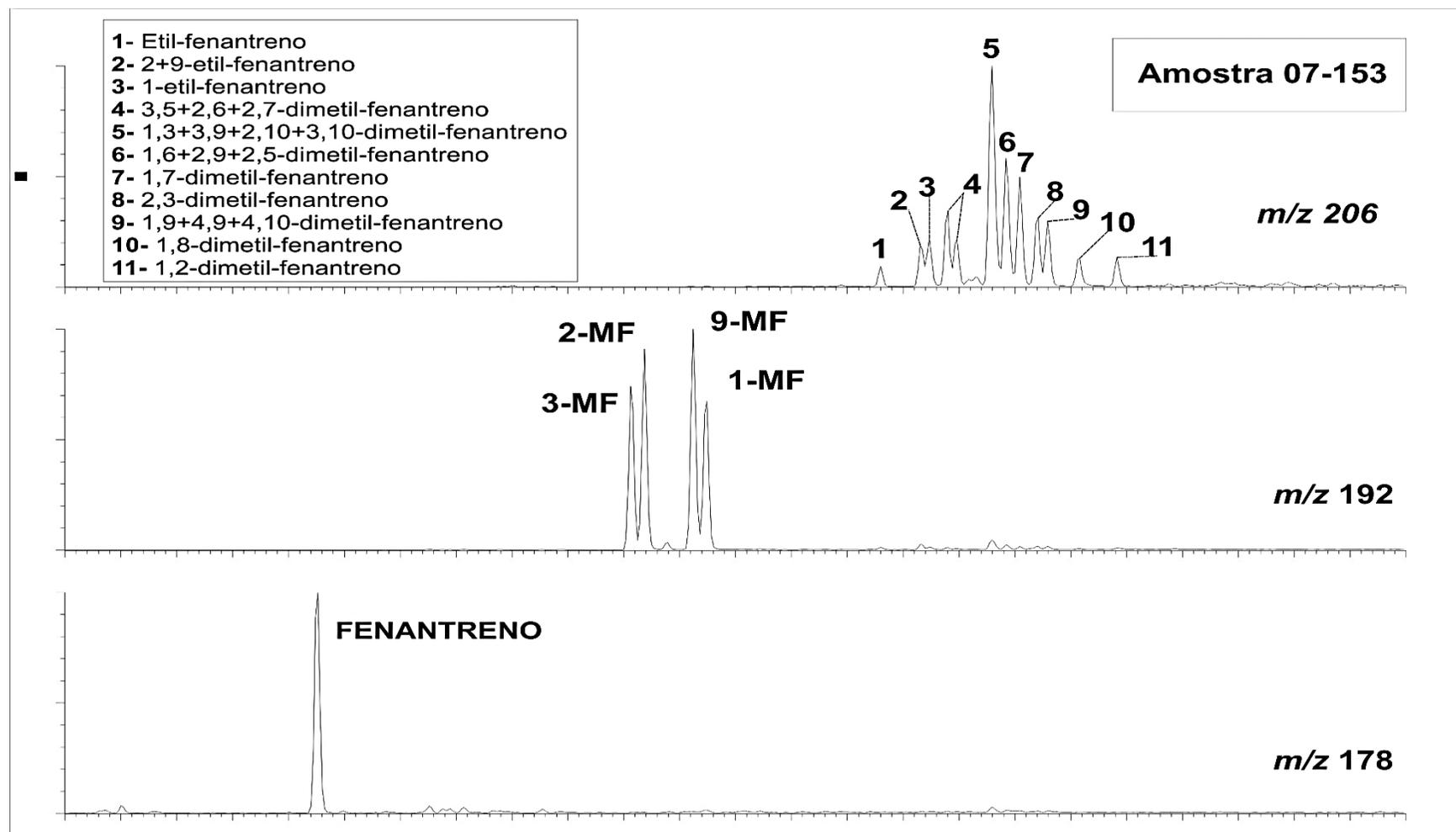


Figura 50. Fragmentograma (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) dos íons: m/z 178, característico dos fenantrenos; m/z 192, característico dos metil-fenantrenos; m/z 206, característico dos dimetil-fenantrenos para amostra 07-153 da Jazida de Santa Terezinha.

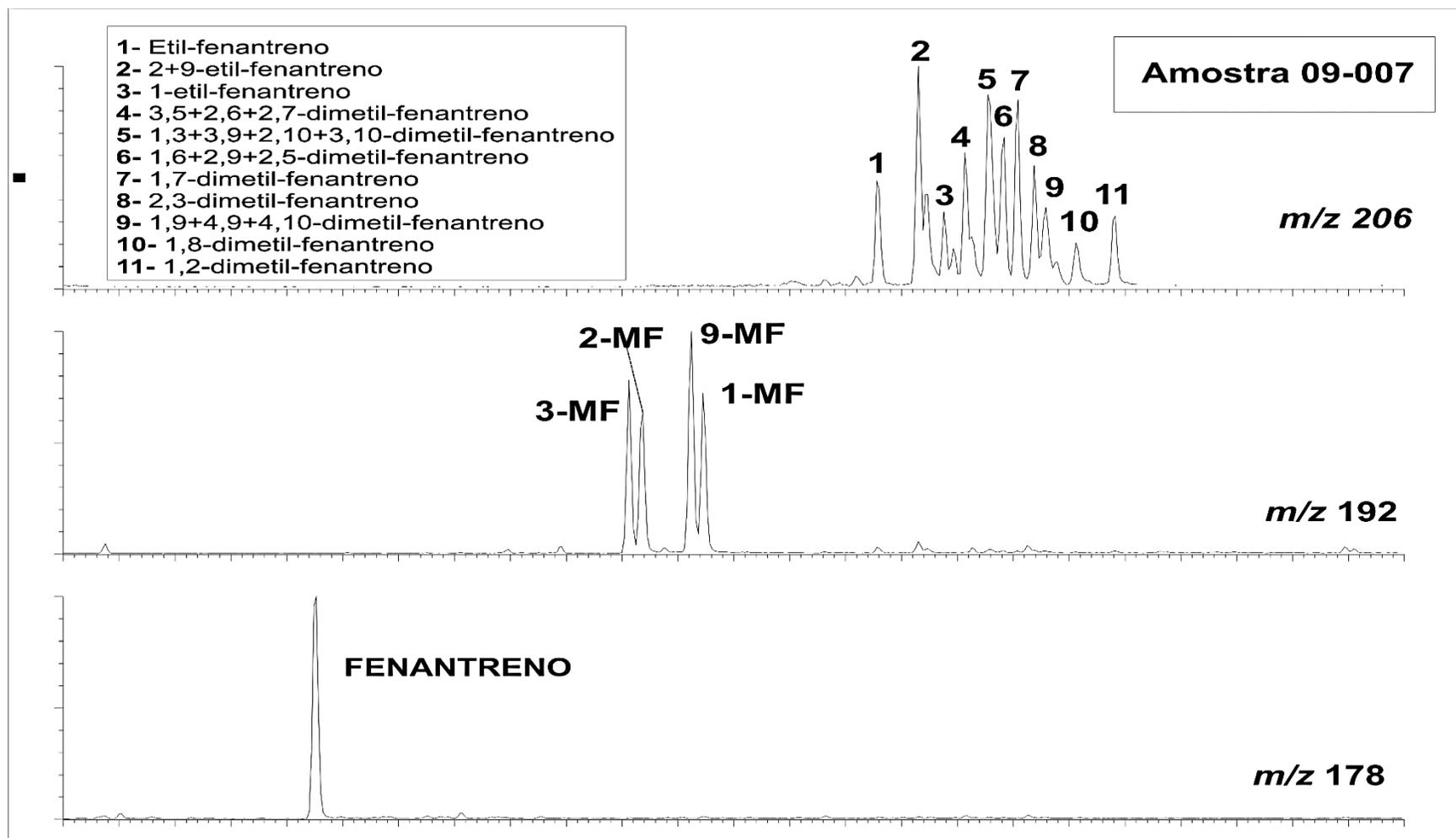


Figura 51. Fragmentograma (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) dos íons: m/z 178, característico dos fenantrenos; m/z 192, característico dos metil-fenantrenos; m/z 206, característico dos dimetil-fenantrenos para amostra 09-007 da Jazida de Candiota.

4.5.5.2 Esteróides aromáticos

Na fração dos hidrocarbonetos aromáticos do carvão da Jazida de Chico Lomã foram identificados através dos íons m/z 253, os esteróides monoaromáticos (MA) de cadeia curta, de C21- C22 e os de cadeia longa, de C27 – C29. Através do íon m/z 231 foram identificados os esteróides triaromáticos (TA) de C21- C22 e C26, C27 e C28. (Figuras 52 e 53). Estes compostos são bastante utilizados para a determinação da maturidade em petróleo. Este é o único parâmetro que se baseia em reações de aromatização para determinar a evolução térmica de óleos e sedimentos.¹⁹ A presença destes compostos nas amostras de Chico Lomã é um indicativo de matéria orgânica matura, pois com o soterramento e incremento da evolução térmica, ocorre o processo de aromatização do anel C de compostos esteroidais, resultando na formação dos esteróides monoaromáticos. Avançando os estágios da diagênese e catagênese, ocorre a posterior formação dos triaromáticos produto da aromatização dos anéis “A” e “B” de monoaromáticos.¹¹⁵⁻¹¹⁶ O processo é mostrado na Figura 54. A aromatização dos esteróides monoaromáticos no anel C para esteróides triaromáticos envolve a perda do grupo metila no carbono 19 na junção dos anéis A/B, resultando na formação de esteróides triaromáticos com um carbono a menos, variando de C26 a C29. Esta conversão é comprovada nas amostras 12-046 e 12-044 Figura 52 e 53 onde verifica-se esta transformação pela presença dos esteranos triaromáticos nestes carvões.¹¹⁵

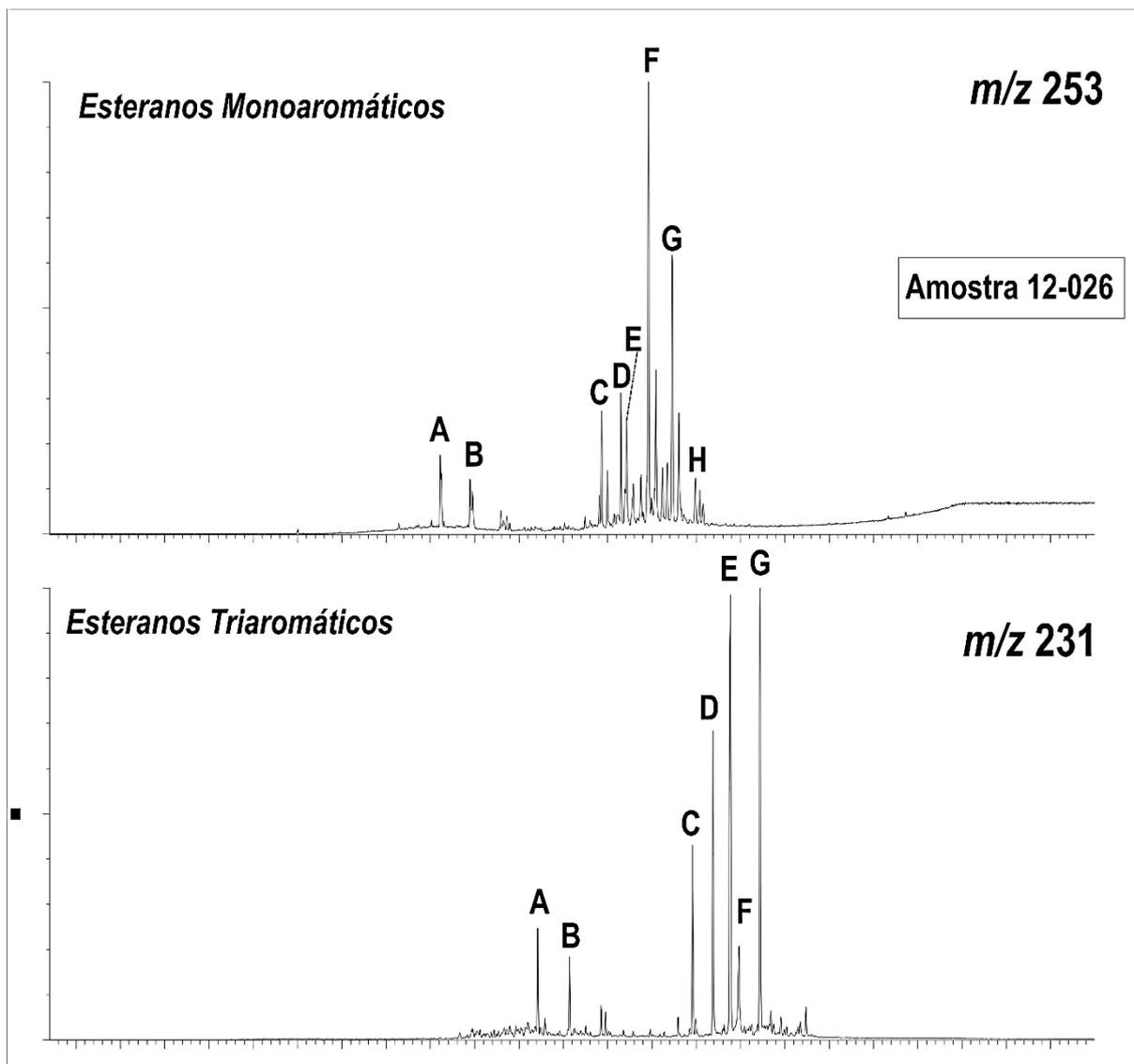


Figura 52. Fragmentogramas (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) m/z 231 e 253 correspondentes à distribuição dos esteranos monoaromáticos e triaromáticos usados como indicativo de evolução térmica para a amostra 12-026 da Jazida de Chico Lomã (Identificação dos compostos na Tabela XXIII)

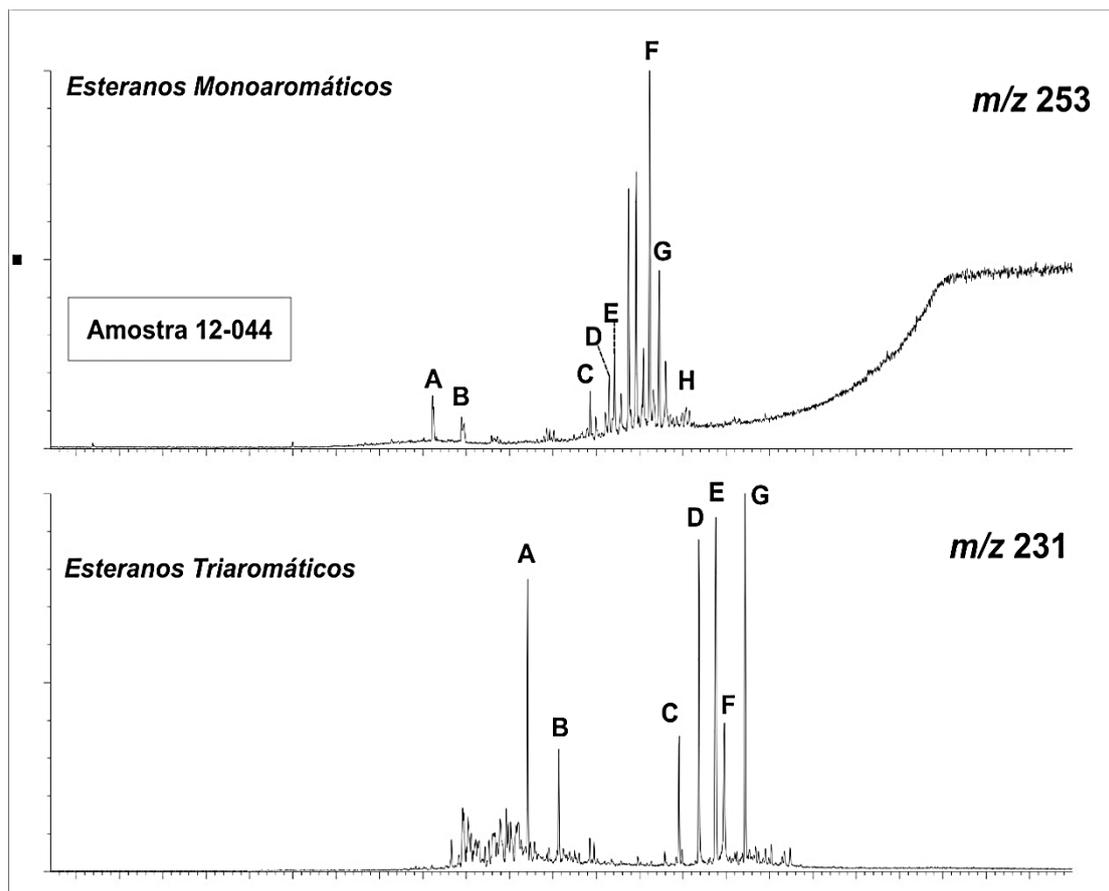


Figura 53. Fragmentogramas (Y versus X, onde Y = abundância dos íons e X o tempo de análise (min)) m/z 231 e 253 correspondentes a distribuição dos esteranos monoaromáticos e triaromáticos usados como indicativo de evolução térmica para a amostra 12-044 da Jazida de Chico Lomã (Identificação dos compostos na Tabela XXIII)

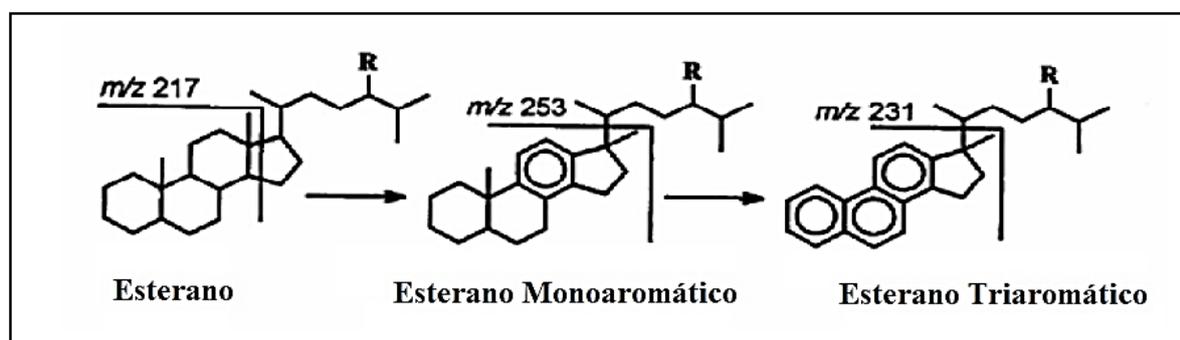


Figura 54. Aromatização de esteranos em óleos e sedimentos, mostrando a fragmentação característica de esteranos, esteróides monoaromáticos e triaromáticos.

Tabela XXIII. Identificação dos esteranos monoaromáticos e triaromáticos para os fragmentogramas das Figuras 52 e 53, pertencente as amostras 12-026 e 12-044

Esteranos Triaromáticos		
Identificação	Nomenclatura	(m/z)
A	C20 metil esterano triaromático	231
B	C21 metil esterano triaromático	231
C	C26 (20S) metil triaromático esterano	231
D	C26 (20R) + C27 (20S) metil triaromático esterano	231
E	C28 (20S) metil triaromático esterano	231
F	C27 (20R) metil triaromático esterano	231
H	C28 (20R) metil triaromático esterano	231
Esteranos Monoaromáticos		
A	C21 dimetil esterano monoaromático	253
B	C22 dimetil esterano monoaromático	253
C	C27 (20S) 5 β (H) dimetil esterano monoaromático	253
D	C27 (20R) 5 β (H) dimetil esterano monoaromático	253
E	C28 (20S) 5 β (H) dimetil esterano monoaromático	253
F	C28 (20R) 5 β (H) + C29 (20S) 5 β (H) dimetil esterano monoaromático	253
G	C28 (20R) 5 α (H) + C29 (20R) 5 β (H) dimetil esterano monoaromático	253
H	C29 (20R) 5 α (H) dimetil esterano monoaromático	253

5. CONCLUSÕES

Os resultados das análises geoquímicas e petrográficas dos carvões da Formação Rio Bonito/Permiano das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã (RS), Santa Terezinha (RS) e Candiota (RS) permite concluir que:

a - Os carvões podem ser classificados, quanto ao poder refletor da vitrinita, como betuminoso alto volátil A (Jazida Sul-Catarinense/Leste de Maracajá); sub-betuminoso A até antracita (Chico Lomã); betuminoso alto volátil A (Jazida de Santa Terezinha) - e sub-betuminoso tipo B e sub-betuminoso tipo C (Candiota).

b - O Tipo de querogênio predominante para a maioria das amostras das Jazidas de Chico Lomã, Santa Terezinha e Candiota é do tipo III (contribuição predominante de plantas terrestres), enquanto que para a Jazida de Maracajá o tipo de querogênio predominante é o misto Tipo II e III (transicional, isto é, tanto de contribuição de plantas terrestres como marinhas).

c - As medidas de reflectância da vitrinita, T_{max} da Pirólise Rock-Eval e a razão de hopanos $C_{32}(22S/22S+22R)$ indicam que as Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã e Santa Terezinha encontram-se no estágio de termicamente maduras, correspondente ao início da janela de óleo, enquanto que para a Jazida de Candiota as medidas correspondem ao estágio de termicamente imatura.

d - A maioria dos carvões apresenta potencial para geração de gás, visto que os índices de hidrogênio (HI) acusam valores entre 50-200 mg HC/g TOC.

e - A análise de macerais mostrou que todos os carvões estudados apresentam o predomínio da vitrinita, seguido de liptinita e, em menor quantidade, de inertinita. Os carvões das quatro jazidas estudadas apresentam conteúdo de liptinita inferior a 15%, indicativo de baixo ou nenhum potencial para a geração de óleo.

f - O perfil de distribuição dos *n*-alcanos das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã e Santa Terezinha mostra a predominância de *n*-alcanos de menor cadeia (C₁₂ - C₂₂) em relação aos de maior cadeia (C₂₃ - C₂₈) e a não predominância dos hidrocarbonetos lineares de cadeia ímpar sobre os de cadeia par, característica de carvões de *rank* mais elevado. Já a jazida de Candiota apresenta perfil de distribuição oposto, com a predominância de *n*-alcanos de maior cadeia sobre os *n*-alcanos de menor cadeia e predominância dos hidrocarbonetos de cadeia ímpar sobre os hidrocarbonetos lineares de cadeia par, indicativo de carvões de baixo *rank*.

g - As razões pristano/fitano permitem determinar as condições do ambiente deposicional da matéria orgânica para a formação do carvão. A maioria das amostras apresenta valores superiores a 1, indicando condições subóxicas do ambiente deposicional.

h - Os diagramas ternários dos esteranos C₂₇, C₂₈ e C₂₉, determinados para os carvões das diferentes jazidas estudadas, apresentam a predominância do esterano C₂₉, indicando a contribuição de matéria orgânica terrestre para a formação dos mesmos. A contribuição de plantas terrestres também é suportada pela presença do composto reteno, na fração aromática, na maioria das amostras, indicando a presença de plantas coníferas durante a deposição da matéria orgânica.

i - O perfil da distribuição dos hopanos mostra a predominância do epímero S sobre o R, para os hopanos da faixa de C31-C35, bem como a ausência dos hopanos de configuração menos estáveis, os $\beta\beta$, nos carvões das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã e Santa Terezinha. Tais dados indicam que esses carvões têm um grau de carbonificação mais elevado. O mesmo não foi observado para os carvões da Jazida de Candiota onde ocorre a presença dos hopanos $\beta\beta$ e a predominância do epímero R sobre o S, características de matéria termicamente imatura ou pouco evoluída.

j - Os parâmetros de maturação determinados para os esteranos, através das razões $S/(S+R) C_{29\alpha\alpha\alpha}$ versus $C_{29\alpha\beta\beta}/(C_{29\alpha\beta\beta}+C_{29\alpha\alpha\alpha})$, indicam que as amostras das Jazidas Sul-Catarinense/Leste de Maracajá, Chico Lomã e Santa Terezinha encontram-se mais evoluídas termicamente do que as amostras da Jazida de Candiota.

k - Os perfis de distribuição dos alquil-naftalenos e alquil-fenantrenos da fração dos hidrocarbonetos aromáticos, não apresentam resultados confiáveis como os dos demais biomarcadores da fração dos hidrocarbonetos alifáticos. Tal comportamento pode ser atribuído ao fato de que em algumas amostras ocorreu coeluição e em outras o perfil de distribuição não apresentou característica correspondente aos seus graus de evolução térmica ou de origem. Para os carvões da Jazida de Chico Lomã, apenas a presença dos esteranos mono e triaromáticos confirmou o grau de maturação dos mesmos.

l - A geoquímica orgânica, através da análise de biomarcadores (hidrocarbonetos lineares, isoprenóides, hopanos, esteranos e esteranos aromáticos) se mostrou uma ferramenta eficiente para a caracterização dos carvões das Jazidas localizadas na Formação Rio Bonito/Permiano. A concordância de diferentes parâmetros, determinados a partir de razões de

vários biomarcadores, utilizando técnicas cromatográficas como “GC-MS” e “GC-MS/MS” com os dados petrográficos, fornecem outra forma para interpretação dos dados, agregando e complementando as análises de refletância da vitrinite e pirólise Rock-Eval para a determinação do grau de carbonificação, do paleoambiente deposicional e da origem da matéria orgânica dos carvões.

6. REFERÊNCIAS

- 1- http://www.carvaomineral.com.br/interna_conteudo.php?i_subarea=8&i_area=4; acessado em 22/07/ 2014.
- 2- White, I.C.; *Relatório final de estudos das minas de carvão de pedra do Brasil*, São Paulo, 1988.
- 3- Bortolluzi, C.A.; Piccoli, A.E.M.; Côrrea Da Silva, Z.C.; Cazzulo-Klepzig, M.; Bossi, G.E & Andreis, R.R. *Estudo geológico da Bacia carbonífera de Garavataí-Morungava*. In: XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, Camboriú, SC. Anais. v.1, p. 157-174, 1980.
- 4- Holz, M.; *International Journal of Coal Geology*, **1998**, 36, 141-163.
- 5- Guerra-Sommer, M.; Cazzulo-Klepzig, M.; Menegat, R.; Formoso, M.L.L.; Basei, M.A.; Barboza, E.; Simas, M.W.; *Journal of South American Earth Sciences*, **2008**, 25, 246-256.
- 6- 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, (1-2), 79-116.
- 7- Kalkreuth, W.; Lunkes, M.; Oliveira, J.; Ghiggi, M.L.; Osório, E.; Souza, K.; Sampaio, C.H.; Hidalgo, G.; *International Journal of Coal Geology*, **2013**, 111, 53-66.
- 8- Silva, M.B.; Kalkreuth, W.; Holz, M.; *International Journal of Coal Geology*, **2008**, 73, 331-358.
- 9- Stach, E., et al. *Textbook of Coal Petrology*. 2nd ed. Berlin: Gerbrüder-Borntraeger. 428p, 1975.
- 10- International Energy Outlook, 2010; www.eia.gov/oiaf/ieo/index.htm, *Plano Nacional de Energia - PNE 2030*; acessado em: 08/05/2014.

- 11- http://www.epe.gov.br/Estudos/Paginas/Plano%20Nacional%20de%20Energia%20%E2%80%93%20PNE/Estudos_12.aspx?CategoriaID=346, acessado em 08/05/2014.
- 12- Warnes, A.R.; *Coal tar distillation and working up of tar products*; Crastre Press: New York, 2008.
- 13- Hunt, E.J.; *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2^{ed}. New York, W.H. Freeman and Company, 1996.
- 14- Levandowski, J. H. *Petrologia e Geoquímica das camadas de carvão e sua relação com gás natural determinado no poço CBM 001-STRS, Bacia do Paraná*. Dissertação (Mestrado). Programa de pós graduação em Geologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.
- 15- Bustin, R. M.; Cameron, A.R.; Gireve, D.A.; Kalkreuth, W.D.; *Coal petrology: its principles, methods and applications*. Victoria, British Columbia: Geological Association of Canada, 3, 248p, 1983.
- 16- Müller, A.A. et al.; *Perfil Analítico do Carvão*. 2^{ed}. Departamento Nacional da Produção Mineral. Porto Alegre: Cap. 1. Aspectos Gerais. P.11-24, 1987.
- 17- ASTM D 388; *Standard Classification of Coals by Rank*, 1995.
- 18- Tissot, B.; Welte, D.H.; *“Petroleum Formation and Occurrence”*. 2 ed. New York, Springer-Verlag, 1984.
- 19- Peters, K.E.; Moldowan, J.M.; *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. New Jersey, Prentice-Hall, 1993.
- 20- Killops, S.; Killops, V.; *Introduction to Organic Geochemistry*. 2nd Ed. Chapter 5. Chemical stratigraphic concepts and tools, Blackwell U.K, p. 166-245, 2005.

- 21- Teichmüller, M.; *Generation of petroleum-like substances in coal seams as seen under the microscope*. In: Tissot, B., Biener, F. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*. Éditions Technip, Paris, pp. 379–407, 1973.
- 22- Vassoevich, N.B.; Akramkhodzhaev, A.M.; Geodekyan, A.A. *Principal zone of oil formation*. In: Tissot, B., Biener, F. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*. Éditions Technip, Paris, pp. 309–314, 1974.
- 23- Peters, K.E.; Cassa, M.R.; *Applied source rock geochemistry*. In: Magoon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), *The Petroleum System – from Source to Trap*. AAPG Memoir, vol. 60, p. 93–120, 1994.
- 24- Sykes, R.; Snowdon, L.R.; *Organic Geochemistry*. **2002**. 33, 1441–1455.
- 25- Petersen, H. I., Nytoft, H. P.; *Organic Geochemistry*, **2006**, 37, 558-583.
- 26- Petersen, H. I.; *International Coal Geology*, **2006**, 67, 221-248.
- 27- Vassilev, S.V.; Tascón, J.M.D.; *Energy & Fuels*, 2003, 17, 271-281.
- 28- Pires, M.J.R.; *Caracterização e Modelamento das Emissões Atmosféricas da Usina Termoelétrica Jacuí I*. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1990.
- 29- Kirk-Othmer; *Encyclopedia of Chemical Technology*: Wiley- Interscience Publication: New York, 1995.
- 30-<http://www.chemicalstechnology.com/projects/medicinebow/medicinebow5.html>;
Chemicals Technology; acessado em 08/05/2014.

- 31- ICCP. *International Committee for Coal and Organic Petrology*. International handbook of coal petrography. 2^{ed}. Paris: Centre National de La Recherche Scientifique. Supplement, 1971.
- 32- Vassilev, S.V.; Vassileva, C.G.; *Fuel Processing Technology*, **1996**, 48, 85-106.
- 33- Speight, J.G., In: *Mineral Matter. Handbook of coal Analysis*. John Wiley & Sons, New Jersey, p. 92-109, 2005.
- 34- Lourenzi, P.; *Avaliação do potencial de Coalbed methane (Gás Natural) das camadas de carvão da Formação Rio Bonito, Maracajá, SC, Bacia do Paraná*. Dissertação (mestrado); Programa de pós graduação em Geologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- 35- Levandowski, J.H.; *Características petrográficas e geoquímicas das camadas de carvão do poço CBM 001-CL-RS, Jazida Chico Lomã, e sua relação com coalbed methane associado*. Tese (Doutorado); Programa de pós graduação em Geologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
- 36- Gomes, A P.; Cruz, P.R.; Borges, L. P.; *Recursos Minerais Energéticos: Carvão e Urânio*. In: Bizzi, L. A., Schobbenhaus, C.; Vidotti, R. M. e Gonçalves J. H. (eds.). *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*. Brasília, CPRM, p. 577-601, 2003.
- 37- Gomes, A. P.; *Carvão do Brasil, turfa agrícola: geologia, meio ambiente a participação estratégica na produção de eletricidade no Sul do Brasil*. Porto Alegre, p.164, 2002.
- 38- White, I. C.; *Relatório final da comissão de estudos das minas de carvão de pedra no Brasil*. Rio de Janeiro, p. 617, 1998.
- 39- Milani, E.J. et al; *Boletim de Geociências da Petrobras*, **2007**, 15 (2),265–287.

- 40- Milani, E. J.; *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental*. Tese (Doutorado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.
- 41- López, L.; *Biomarcadores, Aplicaciones em la Geoquímica del Petróleo*. Liliana López-Caracas: Universidad Central de Venezuela, Ediciones de la Biblioteca, p. 120, 2013
- 42- Waples, D.W.; Machihara, T.; “*Biomarkers for geologists: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology*”, AAPG methods in exploration series, v.9, p.1-76, 1991.
- 43-<http://raphaelpietzsch.wordpress.com/2013/11/03/uma-breve-historia-de-uma-nova-ciencia-parte-final-geoquimica-quimica-ou-geologia/> acessado em 25/08/2014.
- 44- Eglinton, G., Calvin, M., 1967. Chemical Fossils. *Scientific American*, v. 261, pp. 32-43.
- 45- Seifert, W.K.; Moldowan, J.M.; *Use of Biological Markers in Petroleum Exploration*. In: Johns, R.B. (eds), *Methods in Geochemistry and Geophysics*, v.24, Elsevier, Amsterdam, p. 261-290, 1986.
- 46- Seifert, W.K.; *Carbolic Acids in Petroleum and Sediments*. In: *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, 32,1-49, 1975
- 47- Volkman, J. K.; Holdsworth, G.D.; Bavor, H.J.; *Sci. total Environ.* **1992**, 112, 203-219.
- 48- Heissler, D.; Ocampo, R.; Albrecht, P.; Riehl, J.-J.; Ourisson, G., *Identification of Long-Chain Tricyclic Hydrocarbons (C21-C30) in Geological Samples*. Chemistry Society, Chemistry Community p.496-498. 1984.
- 49- Chicarelli, M.I.; Aquino Neto, F.R.; Albrecht, P.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1988**, 52, 1955-1959.

- 50- Ourisson, G.; Albrecht, P.; Rohmer, M.; *Trends in Biol Sciences*, **1982**, 7, 236-239.
- 51- Seifert, W.K.; Moldowan, J.M.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1978**, 42, 77-95.
- 52- Peters, K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J.M.; *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. 2 Ed. Vol.2, Cambridge University Press, 2005.
- 53- Brassell, S. C.; Englinton, G.; Maxwell, J. R.; *Biochem. Soc. Transactions*, **1983**, 11, 575-586,
- 54- Connan, J.; Bouroullec, J.; Dessort, D.; Albrecht, P.; *Organic Geochemistry*, **1986**, 10, 29-50.
- 55- Clark, J.P.; Philp, R.P.; *Canadian Petroleum Geologists Bulletin*, **1989**, 37, 401-416.
- 56- Aquino Neto, F.R.; Trendel, J.M.; Restle, A.; Connan, J.; Albrecht, P.A.; “*Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes insediments and petroleum*”, In: Bjoroy, M. et al (eds), *Advances in Organic Geochemistry*, Wiley, p. 659-667, 1981
- 57- Van Dorsselaer, A.; Albrecht, P.; Ourisson, G.; *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1977**, 1-2, 165-170.
- 58- Seifert, W.K.; Moldowan, J.M.; *Phys. Chem. Earth*, **1980**, 12, 229-237.
- 59- Simoneit, B.R.T.; Leif, R.N.; Aquino Neto, F.R.; Azevedo, D.A.; Pinto, A.C.; Albrecht, P.; *Naturwissenschaften*, **1990**, 77, 80-383.
- 60- Didyk, B.M.; Simoneit, B.R.T.; Brassel, S.C.; Eglinton, G.; *Nature*, **1978**, 272, 216-222.
- 61- Brooks, J.D.; Gould, K., Smith, J.W.; *Nature*, **1969**, 222, 257-259.
- 62- Heckmann, J.R.; Landau, L.; *Química nova*, **2011**, 34, 1328-1333.

- 63- Mello, M.R.; Gaglianone, P.C.; Brassell, S.C.; Maxwell, J.R.; *Marine and Petroleum Geology*, **1988a**, 5, 205-223.
- 64- Mello, M.R., Maxwell, J.R., – *Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin*, In: B.J. Katz, ed., *Lacustrine Basin Exploration – Case Studies and Modern Analogs*, AAPG Memoir N° 50, p. 77-98, 1990.
- 65- Huang, W.Y.; Meinschein, W.G.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1979**, 43, 739-745.
- 66- Farrimond, P.; Taylor, A.; Telnaes, N.; *Organic Geochemistry*, **1998**, 29, 1181-1197.
- 67- Farrimond, P.; Telnaes, N.; *Organic Geochemistry*, **1996**, 25, 165-177.
- 68- Peters, K.E.; Moldowan, J.M.; Sundararaman, P.; *Organic Geochemistry*, **1990**, 15, 249-265.
- 69- Hughes, W.B.; Holba, A.G.; Dzou, L.I.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1995**, 59, 3581-3598.
- 70- Bray, E.E.; Evans, E.D.; *Geochimica et Cosmochim Acta*, **1961**, 22, 2-15.
- 71- Zumberge, J.E.; *Organic Geochemistry*, **1987b**, 11, 479-496.
- 72- Mackenzie, A.S.; Quirke, J.M.E.; Maxwell, J.R.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1980**, 44, 1709-1721.
- 73- Huang, H.; Bowler, B. F. J.; Oldenburg, T.B.P.; *Organic Geochemistry*, **2004**, 35, 1619-1634.
- 74- Radke, M.; Willsch, H.; Teichmuller, M.; *Organic Geochemistry*, **1990b**, 15, 539-563
- 75- Radke, M.; LeythaeuseR, D.; Teichmuller, M.; *Organic Geochemistry*, **1984**, 6, 423-430.

- 76- Radke, M.; Willsch, H.; Leythaeuser, D.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1982b**,46, 1831-1848.
- 77- Radke, M.; *Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons*. In: Advances in Petroleum Geochemistry, eds J. Brooks and D.H. Welte, p. 141-207. Academic Press, London, 1987.
- 78- Bastow, T.P.; Alexander, R.; Sosrowidjojo, B.I.; KAGI, R.I.; *Organic Geochemistry*, **1998**, 28, 585-595.
- 79- Nabbefeld, B.; Grice, K.; Schimmelmann, A.; Summons, R.E.; Troitzsch, U.; Twitchett, R.J.; *Organic Geochemistry*. **2010**, 41, 141.
- 80- Kvaldheim, O. M.; Christy, A. A.; Telnaes, N.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1987**, 51, 1883-1888.
- 81- Budzinski, H.; Garrigues, P.; Connan, J.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1995**, 59, 2043-2056.
- 82- Radke, M.; Welte, D.H.; Willsch, H., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1982a**, 46,1-10.
- 83- Radke, M.; Welte, D.H.; *The Methylphenanthrene Index (MPI): A maturity parameter based on Aromatic Hydrocarbons*. In: Bjoroy, M. et al. eds. Advances in Organic Geochemistry. London, J. Wiley. p. 504-512, 1983.
- 84- Püttmann, W.;Vilar, H.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1987**, 51,3023-3029.
- 85- Strachan, M.G.; Alexander, R.; Kagi, R.I.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1988**, 52, 1255-1264.
- 86- Van Aarssen, B.G.K.; Bastow, T. P.; Alexander, R.; Kagi, R. I.; *Organic Chemistry*, **1999**, 30, 1213-1227.

- 87- Radke, M.; Rullkotter, J.; Vriend, S.P.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1994**, 58, 3675-3689.
- 88- Collins, C. H.; Braga, L. G.; Bonato, P.S.; *Fundamentos de Cromatografia*. Ed. Unicamp, 4^a reimpressão. Campinas, Brasil. p.456, 2011.
- 89- Cienfuegos, F., Vaitsman, D.; *Análise Instrumental*. 1º ed. Editora Interciências, Rio de Janeiro, 2000.
- 90- Espitalié, J.; Deroo, G.; Marquis, F.; *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **1985**, 41, 73-89.
- 91- Arai, M.; *Princípios de Análise Reflectométrica em Vitrinitas*. In: Petrobras. CENPES. DIVEX. Geoquímica do Petróleo. Rio de Janeiro, p. 97-113, 1984.
- 92- Suárez-Ruiz, I.; Crelling, J.C.; *Applied coal petrology: the role of petrology in coal utilization*. USA. Elsevier. p.388, 2008.
- 93- <http://www.mineropar.br.gov.br>; *Mineropar-Minerais do Paraná*. Curitiba, Paraná. Acessado em 10/3/2014.
- 94- Kalkreuth, W.; Holz, M.; Kern, M.; Burger, H.; Schauf, A.; Prissang, R.; Sousa, M. L.; Rodrigrez, C.; *The coalbed methane potential of the Parana Basin*. In: Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, *Anais*, p.1-6, CD ROM, 2003.
- 95- Oliveira, J.S.; *Análise Estratigráfica, petrologia e química orgânica aplicada nas camadas superiores, inferiores e Banco Louco na região de Candiota, Bacia do Paraná, RS, Brasil* Dissertação (mestrado); Programa de pós graduação em Geologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011

96- Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. **NBR 8293**: *Determinação de umidade*. Rio de Janeiro: 1983. 6p.

97- Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. **NBR 8289**: *Determinação mineral do teor de cinza*. Rio de Janeiro: 1983. 4p.

98- Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. **NBR 8290**: *Determinação do teor de matéria volátil*. Rio de Janeiro: 1983. 3p.

99- **ASTM 5373**; *Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke*, 1993.

100- **ISO-7404/5**. *Methods for the Petrographic Analysis of Bituminous Coal and Anthracite*. Part 5: Method of determining Microscopically the Reflectance of Vitrinite. p.11, 1984.

101- **ISO 11760**. *Classification of coals. International Standard*. First edition. p. 9, 2005.

102- **ISO 7404/3**. *Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite*. Part 3. Methods of determining maceral group composition. p. 4, 1985.

103- Bordenave, M. L.; Epistalié, J.; Leplat, P.; Oudin, J. L.; Vanderbroucke, M.; *Screening Techniques for Source Rock Evaluation*. Applied Petroleum Geochemistry: Paris, Editions Technip, p. 217-278, 1993.

104- Göthe, C.A.V.; *Diagnóstico Ambiental da Região Carbonífera Catarinense*. In: Enc. Nac. Est. Meio Ambient. 2, Florianópolis. Anais. Florianópolis: Depto. Geociências. UFSC, v. 3, p.62-103, 1989

105- Depoi, F.S.; Pozebon, D.; Kalkreuth, W.D.; *International Journal of Coal Geology*, **2008**, 76, p.227-236.

106- Leckie, D.A.; Kalkreuth, W.; Snowdon, L.R.; *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. **1988**, 72, 820-838.

107- Filho, A.T.; Mizusaki, A.M.P.; Antonioli, L.; *Revista Brasileira de Geociências*, **2008**, 38 (2), 128-137.

108- Hunt, J.M.; *Organic Geochemistry*, **1991**, 17, 673–680.

109- Mukhopadhyay, P.K.; Hatcher, P.G.; American Association of Petroleum Geologists' *Studies in Geology*, **1993**, 38, 79–118.

110- Peralba, M.C.R.; *Caracterização Química dos Hidrocarbonetos de Betumes de Carvões Sulbrasileiros*. Tese (Doutorado). Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

111- Freitas, D.V.; *Estudo geoquímico orgânico do perfil estratigráfico de carvão fóssil de Candiota, Rio Grande do Sul, Brasil*. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

112- Silva, M.; Kalkreuth, W.; *International Journal of Coal Geology*, **2005**, 64, 217–238.

113- Simoneit, B.R.T.; *Biomarker PAHs in the environment*. In: Neilson, A.H. (Ed). *The Handbook of Environmental Chemistry 3, Part I, PAHs and Related Compounds*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, p. 176-221, 1998.

114- Mackenzie, A.S.; Lamb, N.A.; Maxwell, J.R.; *Nature*, **1982**, 295, 223-226.

115- Mackenzie, A. S.; Mckenzie, D.; *Geology Magazine*, **1983**, 120, 417-470.

116- Shi, Ji-Yang.; Mackenzie, A.S.; Alexander, R.; *Chemical. Geology*, **1982**, 35, 1-31.