

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

**PETROLOGIA E GEOQUÍMICA DAS CAMADAS DE CARVÃO E SUA
RELAÇÃO COM GÁS NATURAL DETERMINADO NO POÇO CBM 001-ST-
RS, BACIA DO PARANÁ**

JANAINA HUGO LEVANDOWSKI

ORIENTADOR: WOLFGANG KALKREUTH

**BANCA EXAMINADORA: Prof. Dr. Michel Holz
Prof. Dr. Eduardo Osório
Prof^a. Dra Maristela Bagatin**

**Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito para obtenção do Título de Mestre
em Geociências.**

Porto Alegre – 2009

Levandowski, Janaina Hugo

Petrologia e geoquímica das camadas de carvão e sua relação com gás natural determinado no poço CBM 001-ST-RS, Bacia do Paraná / Janaina Hugo Levandowski . - Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2009.

81 f. : il.

Dissertação (mestrado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2009.

Orientação: Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth

1. Bacia do Paraná. 2. Jazida Santa Terezinha. 3. Carvão. 4. Gás natural. I. Título.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Geociências - UFRGS
Luciane Scoto da Silva CRB 10/1833

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela oportunidade.

Ao Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth por sua orientação e oportunidade de aprendizado.

Ao CENPES/PETROBRÁS pela realização das análises de isótopos e composição do gás.

A Universidade de Aachen, Alemanha, Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Geologia, pela realização dos testes de adsorção.

Ao Laboratório de Difractometria de raios-X e ao Laboratório de Espectrometria por Fluorescência de raios-X do Instituto de Geociências da UFRGS pela realização das análises de difração de raios-X e fluorescência de raios-X.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

O objetivo desse estudo é caracterizar química e petrograficamente as camadas de carvão da jazida Santa Terezinha (Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná) e sua relação com o gás natural associado com as camadas de carvão (CBM) determinado no poço CBM 001-ST-RS.

Para tanto, primeiramente realizou-se uma sondagem-teste para coleta de testemunhos e em seguida fez-se medidas de desorção do gás natural associado com as camadas de carvão para determinar o conteúdo de gás total. Além disso, foram feitas análises petrográficas (análise de macerais e reflectância da vitrinita) e análises químicas (análise imediata, teor de enxofre, poder calorífico, difração de raio-X, fluorescência de raio-X) no carvão além de testes de adsorção (para CH₄ e CO₂) e análise de isótopos (C e H) e composição do gás.

As análises petrográficas mostram um rank de betuminoso alto volátil C até semi-antracita enquanto que entre os grupos de macerais houve o predomínio da vitrinita e inertinita. Quanto à análise imediata, as amostras mostram um enriquecimento nas cinzas (34,43 até 92,7% em peso), já o poder calorífico varia de 170 a 6265 Kcal/Kg e o teor de enxofre apresenta uma grande variação entre 0,12% e 7,68% em peso. A matéria mineral, determinada pela difração de raio-X, consiste principalmente de quartzo, caolinita e mica. Os elementos maiores os quais apresentaram maiores valores são SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, já os elementos-traço Cr, Sr e Ba mostram maiores concentrações no carvão.

As medidas de desorção do gás natural mostram uma variação de 0,32 até 2,18 cm³/g. Os valores de adsorção para CH₄ variam de 0,12 a 0,22 mmol/g (valor langmuir de 0,15- 0,27 mmol/g) enquanto que a capacidade de adsorção de CO₂ varia de 0,39 a 0,81 mmol/g (valor langmuir de 0,45- 1,21 mmol/g). Os valores de isótopos estáveis de Carbono variam de -50,85 até -55,54 ‰ enquanto que os isótopos do Hidrogênio variam de -197,00 até -203,55 ‰, indicando assim origem na mistura de gases biogênico e termogênico. A composição do gás associado com as camadas de carvão (CBM) constitui-se quase que inteiramente de metano, com um range de 94,26 até 99,47%, com menores contribuições de hidrocarbonetos C₂ e C₃ e gases não-hidrocarbonetos (CO₂ e N₂).

Palavras-chave: Bacia do Paraná, jazida Santa Terezinha, carvão, gás natural

ABSTRACT

The aim of this study is to characterize the chemical and petrographical properties of the coal seams from the Santa Terezinha Coalfield (Rio Bonito Formation, Paraná Basin) and their relationship with the natural gas determined for the coal seams (CBM) in exploration well CBM 001-ST-RS.

For this, an exploration well was carried out to collect coal samples followed by desorption measurements made of the natural gas associated with the coal seams to determine the total content of gas. Also conducted, were petrographical analyses (maceral analysis and vitrinite reflectance) and chemical analyses (proximate analysis, sulfur content, calorific value, X-ray diffraction, X-ray fluorescence) of the coal, in addition to tests of adsorption (for CH₄ and CO₂), and analyses of isotopic (C and H) and gas composition.

The petrographic analyses show a coal rank of high volatile C bituminous to semi-anthracite, whereas among the maceral groups, vitrinite and inertinite are predominant. As for proximate analysis, the samples show ash enrichment (34.43% to 92.7% in weight), calorific values range from 170 to 6265Kcal/Kg and sulfur content show a wide variation between 0.12% and 7.68 % by weight. The mineral matter, determined by X-ray diffraction, consists mainly of quartz, kaolinite and mica. The major elements with the highest values are SiO₂, Al₂O₃ and FeO₃, whereas trace elements such as Cr, Sr and Ba show the highest concentrations in the coal.

Gas desorption measurements show a variation from 0.32 to 2.18 cm³ / g of coal. The values of adsorption for CH₄ range from 0.12 to 0.22 mmol / g (langmuir 0,15- 0,27 mmol/g), whereas the capacity of adsorption of CO₂ varies from 0.39 to 0.81 mmol / g (langmuir 0,45- 1,21 mmol/g). Values of stable carbon isotopes range from -50.85 to -55.54 ‰, whereas the hydrogen isotopes range from -197.00 to 203.55 ‰, thus indicating the gas origin a mixture of biogenic and thermogenic. The gas associated with the coal seams (CBM) is made up almost entirely of methane, with a range of 94.26% to 99.47%, with smaller contributions from C₂ and C₃ hydrocarbons and non-hydrocarbon gases (CO₂ and N₂).

Keywords: Paraná Basin, Santa Terezinha Coalfield, coal, natural gas

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização da Bacia do Paraná na América do Sul e distribuição das jazidas de carvão no Rio Grande do Sul e Santa Catarina Catarina e Litoestratigrafia mostrando a Formação Rio Bonito, de idade Permiana. A área de estudo localiza-se na jazida Santa Terezinha (Kalkreuth <i>et al.</i> , 2003).....	2
Figura 2. Localização do poço CBM 001-ST-RS (em vermelho), área da modelagem 3D (20x40 Km). A estratigrafia e a correlação das camadas de carvão foi controlada através de 35 poços da CPRM (Casagrande, 2008).....	3
Figura 3. Esquema ilustrando a formação do carvão, com mudanças nos parâmetros principais usados na determinação do rank; M.V.-matéria volátil, R -reflectância da vitrinita e PC -poder calorífico.....	5
Figura 4. Gás nos poros e fraturas, com as forças de van der Waals (modificado de Butland, 2006).....	8
Figura 5. Modelo do fluxo de metano mostrando a desorção, difusão e fluxo de Darcy (modificado de Gansom <i>et al.</i> , 1996).....	9
Figura 6. Modelo de porosidade-macroporos (cleat) e microporos (Gansom <i>et al.</i> , 1996)....	10
Figura 7. Geração de gases de acordo com a origem e temperatura (Hunt, 1996).....	12
Figura 8. Relação teórica entre o volume original de metano e a capacidade de adsorção do carvão em diferentes <i>ranks</i> (modificado de Fails, 1996).	13
Figura 9. Diagrama da produção de metano versus profundidade em diferentes <i>ranks</i> (Eddy <i>et al.</i> , 1982, modificado).....	13
Figura 10. Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná. (Milani <i>et al.</i> , 1994).....	18
Figura 11. Log da litologia e distribuição das camadas de carvão encontradas no poço CBM-001-ST-RS (seqüência total).....	20
Figura 12. Processo de retirada da amostra, limpeza e armazenamento. A)retirada da amostra do barrilete; B) limpeza da amostra; C) testemunhos de sondagem armazenados em caixas de madeira de 1m de comprimento.	21
Figura 13. A) laboratório móvel; B) bancada para armazenamento das amostras de carvão visando obtenção da estimativa de geração de metano; C) termômetro acoplado para controle de temperatura interna da caixa que contém as amostras, simulando a temperatura do reservatório (36°C na profundidade de 600 m); D) aparelho para monitoramento de temperatura ambiente e pressão no momento da medição do gás.....	22

Figura 14. Fluxograma ilustrando o processo de preparação das amostras e as análises as quais estas foram submetidas. DRX: difração de raio-X ; FRX: fluorescência de raio-X.....	23
Figura 15. Microscópio utilizado para realização das análises petrográficas.	25
Figura 16. A) Incidência de um feixe de raios-X sobre um cristal; B) exemplo de um difratograma de difração de raio-X; C) difratômetro utilizado para a análise.	30
Figura 17. A) pastilhas fundidas; B) pastilhas prensadas; C) Esquema mostrando o funcionamento do equipamento de fluorescência de raios-X. (Modificado de Marques <i>et al.</i> , 2005).	31
Figura 18. Realização de medidas de desorção de gás natural. Coluna de vidro graduada e reservatório de água em vidro borossilicatado utilizado para medição do volume do gás em desorção.....	36
Figura 19. Diagrama esquemático de um experimento para medição de adsorção de gás em carvões. (A) Volume entre V2 e V3 incluindo o volume inativo do transdutor de pressão usado como volume de referência. Definições do método volumétrico de medidas de adsorção de gás. (B) Vref: volume da célula de referência. (modificada de Krooss <i>et al.</i> , 2002).	38
Figura 20. Diagrama de Taylor <i>et al.</i> (1998) utilizado para determinação e classificação do grau de carbonificação das amostras de carvão. Destacado em verde o <i>rank</i> das amostras com valores da reflectância da vitrinita mais baixos. Em azul, o rank das amostras que tiveram seus valores afetados por intrusões vulcânicas.....	41
Figura 21. Diagrama ternário mostrando a composição de grupos de macerais (sem matéria mineral) das diferentes camadas de carvão estudadas. Em vermelho Grupo A e em azul Grupo B.....	45
Figura 22. Perfil dos litotipos na camada G da jazida Santa Terezinha.....	46
Figura 23. Difratogramas mostrando a mineralogia encontrada nas amostras de carvão.	50
Figura 24. Classificação em camada das 12 camadas de carvão de acordo com a Classificação Internacional de Camadas de Carvão (CEE-NU, 1998) -versão planificada.....	55
Figura 25. Testes de desorção.....	57
Figura 26. Distribuição das camadas de carvão, limite de parasseqüências, espessura das camadas, conteúdo de cinzas, reflectância da vitrinita e volume de gás natural determinado. PS: parasseqüência.(modificada de Kalkreuth <i>et al.</i> , 2008).....	66
Figura 27. Curvas de adsorção de metano (A) e CO ₂ (B) determinadas nas camadas da Jazida Santa Terezinha. Rr=reflectância da vitrinita; 46.4%=conteúdo de cinza em peso.	67
Figura 28. Comparação entre as medidas de adsorção (coluna da esquerda) e desorção (coluna da direita).	68

Figura 29. Associações. A) Relação da vitrinita com o conteúdo de gás total (cm ³ /g); B) Relação da inertinita com o conteúdo de gás total (cm ³ /g); C) Relação do conteúdo de cinzas (% em peso) com o conteúdo de gás total (cm ³ /g).....	70
Figura 30. Classificação genética do metano de acordo com δ ¹³ C ₁ e a abundância relativa de metano, através da evolução da maturidade térmica (modificado de Schoell, 1983). T-gás associado a óleo (o) e a condensado (c); TT-gás seco.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos litotipos, sistema de Stopes-Heerlen e sistema da Austrália (Diessel, 1965)..	6
Tabela 2. Classificação dos Macerais adotada neste estudo (ICCP, 1971, 1998, 2001)..	7
Tabela 3. Exemplo de tabela de medidas de desorção e cálculo de volumes de gás do cilindro 1.	33
Tabela 4. Composição maceral e mineral, macerais recalculados (sem matéria mineral) e <i>rank</i> das amostras estudadas baseado na reflectância da vitrinita.....	43
Tabela 5. Porcentagem dos litotipos nas camadas de carvão da jazida Santa Terezinha.....	46
Tabela 6. Resultados de análises químicas e petrográficas (U, umidade %; Cz, cinza (base seca) %; MV, matéria volátil, <i>d.a.f.</i> : <i>dry ash free</i> ; CF, carbono fixo; St., enxofre total (b.s.)%; PC, poder calorífico (b.s.)% kcal/kg, MM, matéria mineral). Os grupos de macerais são apresentados com e sem matéria mineral.....	48
Tabela 7. Identificação mineralógica semi-quantitativa das amostras de carvão analisadas por DRX.	49
Tabela 8. Composição química de elementos maiores (em porcentagem) das amostras de carvão determinada por FRX e gravimetria (P.F.) - corrigidos para “coal basis”.....	52
Tabela 9. Composição química para elementos-traço (em ppm) de amostras de carvão determinada por FRX - Valores corrigidos para base do carvão.....	53
Tabela 10. Parâmetros de avaliação das amostras e a estimativa do volume de gás <i>CBM</i> desorvido (Gás-m), gás perdido (Gás-p) e gás residual (Gás-r).....	65
Tabela 11. Resultados da determinação de isótopos de Carbono e Hidrogênio no gás da jazida Santa Terezinha.....	71
Tabela 12. Resultados da composição do gás (composição % mol/mol) encontrado no poço CBM 001 ST-RS.	71

LISTA DE ABREVIATURAS:

<i>CBM:</i>	<i>Coal Bed Methane</i>
DRX:	Difração de raio-X
<i>daf:</i>	dry ash free
FRX:	Fluorescência de raio-X

SUMÁRIO

	Páginas
Capítulo I – 1.1. Introdução.....	1
1.2. Objetivo do trabalho	2
1.3. Localização da área de estudo.....	3
1.4. Revisão teórica	4
Definição de carvão.....	4
Formação do carvão e rank	4
Composição Petrográfica de carvão.....	5
Litotipos.....	5
Macerais.....	6
Gás natural associado com as camadas de carvão (CBM)	7
Composição e armazenagem	7
Geração de gás	11
Trabalhos relacionados à CBM (técnicas utilizadas, potencial, desenvolvimento).....	14
Capítulo II- 2.1. Geologia.....	16
2.2. Geologia Regional	16
2.3. Geologia Local	19
Capítulo III – 3.1. Metodologia	21
3.1.1. Sondagem	21
3.2. Preparação das amostras de carvão para análises petrográficas e químicas	23
3.3. Análises Petrográficas	24
3.3.1. Reflectância da Vitrinita	24
3.3.2. Análise de Macerais.....	25
3.4. Análises Químicas.....	26
3.4.1. Análise Imediata	26
% de Umidade.....	26
% de Cinzas.....	27
% de Matéria Volátil	27
Carbono Fixo	28

3.4.2. Poder Calorífico	28
3.4.3. Teor de Enxofre	28
3.4.4. Difratometria de Raios-X	29
3.4.5. Fluorescência de Raios-X	30
3.4.6. Medidas de desorção do gás	32
3.4.7. Testes de adsorção.....	36
3.4.8. Análises de isótopos de Carbono e composição do gás.....	39
Capítulo IV – 4.1. Resultados	40
4. 2. Análises petrográficas	40
4.2.1. Reflectância da Vitrinita.....	40
4.2.2. Análise de Macerais.....	42
4.2.3. Descrição dos litotipos	45
4. 3. Análises Químicas.....	47
4.3.1. Análise Imediata	47
4.3.2. Poder calorífico	47
4.3.3. Teor de enxofre	47
4.3.4. Difração de raio-X	49
4.3.5. Fluorescência de raio-X.....	50
Elementos maiores.....	50
Elementos -traços.....	51
4.3.6. Classificação Internacional de Camadas.....	54
4.3.7. Medidas de desorção do gás.....	55
4.3.8. Medidas de adsorção	67
Associação carvão X gás	69
4.3.9. Análise de Isótopos e composição do gás.....	70
Capítulo V- 5.1. Resultados	73
5.2. Análises petrográficas	73
5.3. Análises Químicas.....	73
Recomendações para trabalhos futuros	76
Referências	77

CAPÍTULO I

1.1. Introdução

Devido às necessidades energéticas atuais, mesmo com a inclusão de novas fontes de energia, o carvão continuará sendo um dos principais insumos para geração de energia elétrica, principalmente nos países em desenvolvimento, graças à abundância e distribuição geográfica das reservas aliada ao baixo custo e estabilidade nos preços quando comparado a outros combustíveis.

Dados fornecidos pela Agência Nacional de Energia Elétrica (2008) indicam que cerca de 21% da energia elétrica gerada no Brasil vem de unidades termelétricas, incluindo carvão, gás, biomassa e outros combustíveis. Deste total, os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná produzem quase 1500 MW de eletricidade em sete unidades alimentadas a carvão.

Entretanto, com a expansão do parque energético e a diminuição dos recursos mundiais de petróleo há um interesse cada vez maior na avaliação dos recursos de metano nas camadas de carvão (*coal bed methane -CBM*).

O recurso *CBM*, até o presente, é produzido principalmente nos Estados Unidos, com 70% da produção mundial e o restante (em ordem decrescente de produção) na Austrália, Índia, Canadá, China, Inglaterra, Colômbia, Rússia, Ucrânia e Áustria (Flores *apud* Flores, 2008)¹, enquanto que em muitos outros países (China, Índia, Austrália, Polônia, Alemanha), as bacias de carvão são avaliadas pelo seu potencial de *CBM*. O *coal bed methane (CBM)* trapeado dentro do sistema de poros de camadas de carvão, pode alcançar $250 \times 10^{12} \text{ m}^3$ (Murray, 1996) e é maior do que as reservas coletivas de todos os campos convencionais de gás conhecidas no mundo.

Segundo Murray (1996) mais de 90% das reservas de gás contidas no carvão estão localizadas no hemisfério norte. As maiores reservas no mundo encontram-se na Rússia, China, Estados Unidos, Canadá, Austrália, Alemanha, Inglaterra, Kazaquistão, Polônia, Índia, África do Sul e Ucrânia. No Brasil, a principal e mais importante sucessão sedimentar portadora de carvão e gás natural ocorre na Bacia do Paraná, na Formação Rio Bonito, de idade Permiana, onde o carvão apresenta um *rank* de subbetuminoso até antracita.

¹ FLORES, R. M. Coalbed methane: alternative energy for power generation. In: CHILEAN CONFERENCE ON ENERGY MATRIX OF THE BICENTENARY, 2006, [S.I.]. **Proceedings** ...[S.I.], 2006. CD-ROM

A área escolhida para o estudo localiza-se no nordeste do estado do Rio Grande do Sul, na Jazida Santa Terezinha (Fig. 1), onde, segundo estudos preliminares (Kalkreuth e Holz, 2000; Kalkreuth *et al.*, 2003; 2008) há o maior potencial *CBM* em carvões da Bacia do Paraná.

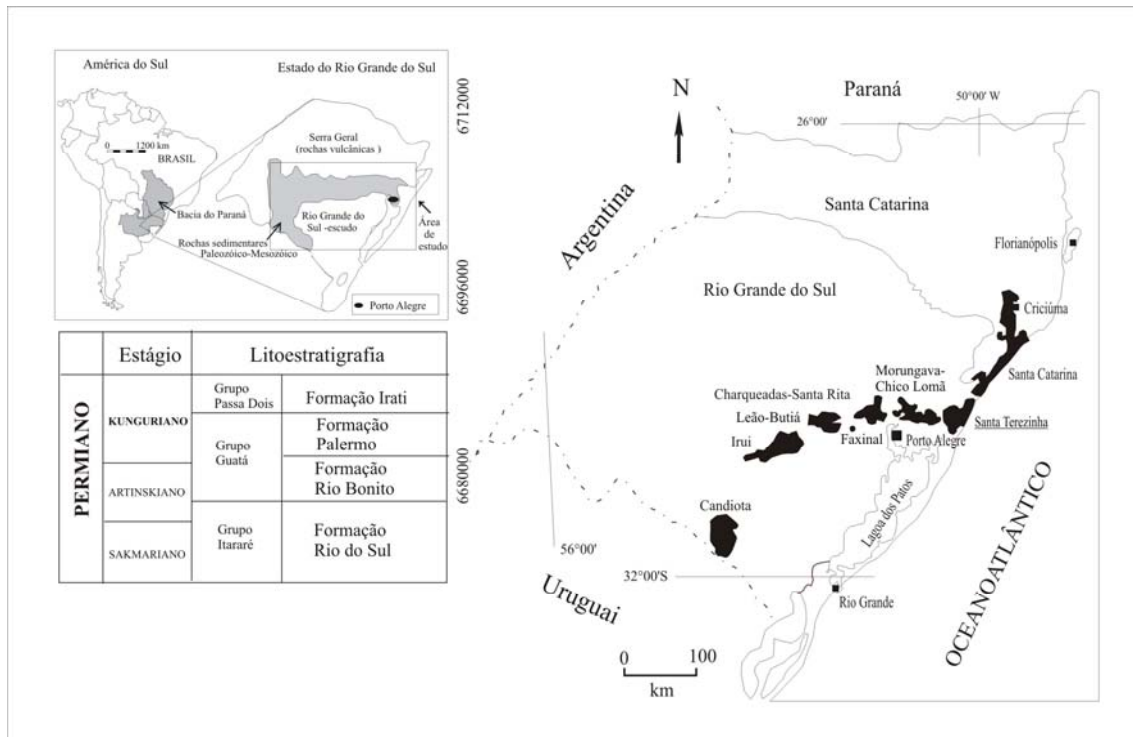


Figura 1. Localização da Bacia do Paraná na América do Sul, distribuição das jazidas de carvão no Rio Grande do Sul e Santa Catarina e Litoestratigrafia mostrando a Formação Rio Bonito, de idade Permiana. A área de estudo localiza-se na jazida Santa Terezinha (Kalkreuth *et al.*, 2003).

1.2. Objetivo do trabalho

Dentro do espectro de recursos energéticos do país, foram selecionados para estudo, depósitos de carvão da Bacia do Paraná, considerados mais representativos, utilizando-se como critérios principais sua importância econômica regional e a necessidade de uma melhor caracterização desses carvões através de técnicas analíticas avançadas. Assim sendo, o objetivo do estudo é a caracterização petrológica e geoquímica das camadas de carvão na jazida Santa Terezinha e sua relação com o gás natural determinado no poço de exploração CBM 001-ST-RS.

1.3. Localização da área de estudo

A área de estudo está localizada no nordeste do estado do Rio Grande do Sul, na *Jazida Santa Terezinha* (Fig. 2), próximo às cidades de Tramandaí e Osório, e se distancia aproximadamente 100 km de Porto Alegre. As vias de acesso são a BR-290, BR-101, RS-030 e RS-040.

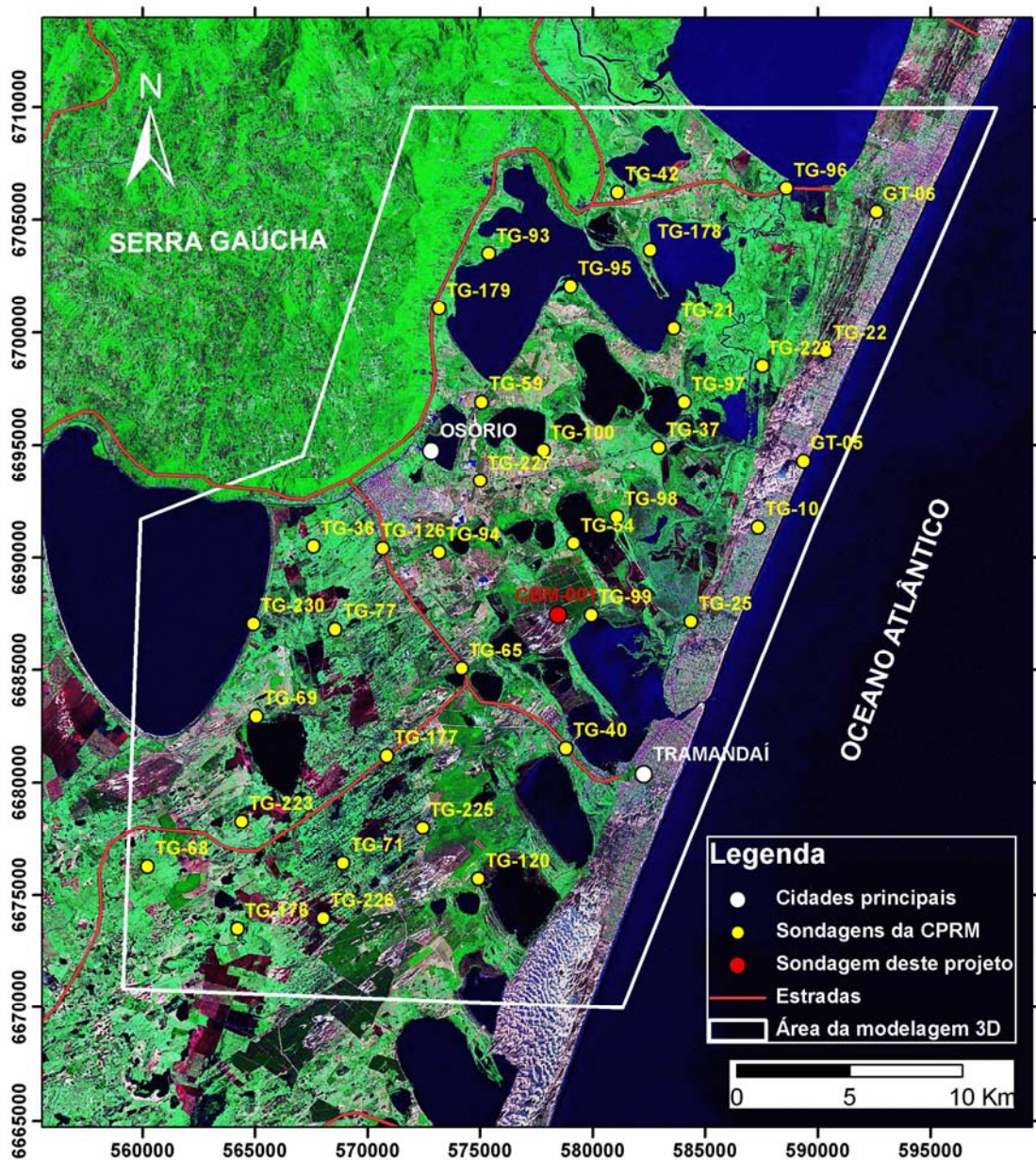


Figura 2. Localização do poço CBM 001-ST-RS (em vermelho), área da modelagem 3D (20x40 Km). A estratigrafia e a correlação das camadas de carvão foi controlada através de 35 poços da CPRM (Casagrande *et al*, 2008).

1. 4. Revisão teórica

Definição de carvão

Segundo Schopf (1956) o carvão é uma rocha combustível que contém mais de 50% do seu peso e mais de 70% do volume de material carbonáceo, a qual é formada por compactação ou por endurecimento de plantas remanescentes, similar aos depósitos de turfa. Diferenças nos tipos de planta, no grau de metamorfismo e escala de impureza são características das variedades de carvão.

Formação do carvão e rank

Geralmente os carvões húmicos se originam de restos de plantas terrestres superiores depositadas em áreas alagadas (pântanos). Ficando assim coberta pela água, a matéria vegetal fica protegida da ação do oxigênio do ar, sofrendo decomposição parcial, seguida de ação bacteriana, bem como da pressão de camadas sobrepostas e, com a subsidência, o efeito da temperatura e tempo (duração de tempo em determinada temperatura). Segundo a MINEROPAR (1980), a matéria vegetal é posteriormente transformada em carvão pelo processo de carbonificação. Em outras palavras, a massa vegetal acumulada e soterrada sofre uma transformação gradual através de processos bioquímicos no início e geoquímicos posteriormente, e essa maturação leva-a para os estágios de turfa, linhito, carvão subbetuminoso, carvão betuminoso até antracita e grafite.

Esse processo de carbonificação compreende um enriquecimento relativo em carbono fixo a custo de outros elementos, como hidrogênio e oxigênio, expulsos sob forma de água, dióxido de carbono e metano, principalmente. A carbonificação desenvolve-se sob condições de temperatura e pressão equivalentes aos estágios diagenéticos e epimetamórficos das rochas inorgânicas, e a senilidade da matéria orgânica, frente a já pequenas alterações dessas condições, qualifica-a como indicador ideal para as fases iniciais do metamorfismo.

O *Rank* ou grau de carbonificação refere-se ao grau de maturação do carvão. A seqüência é representada na figura 3.

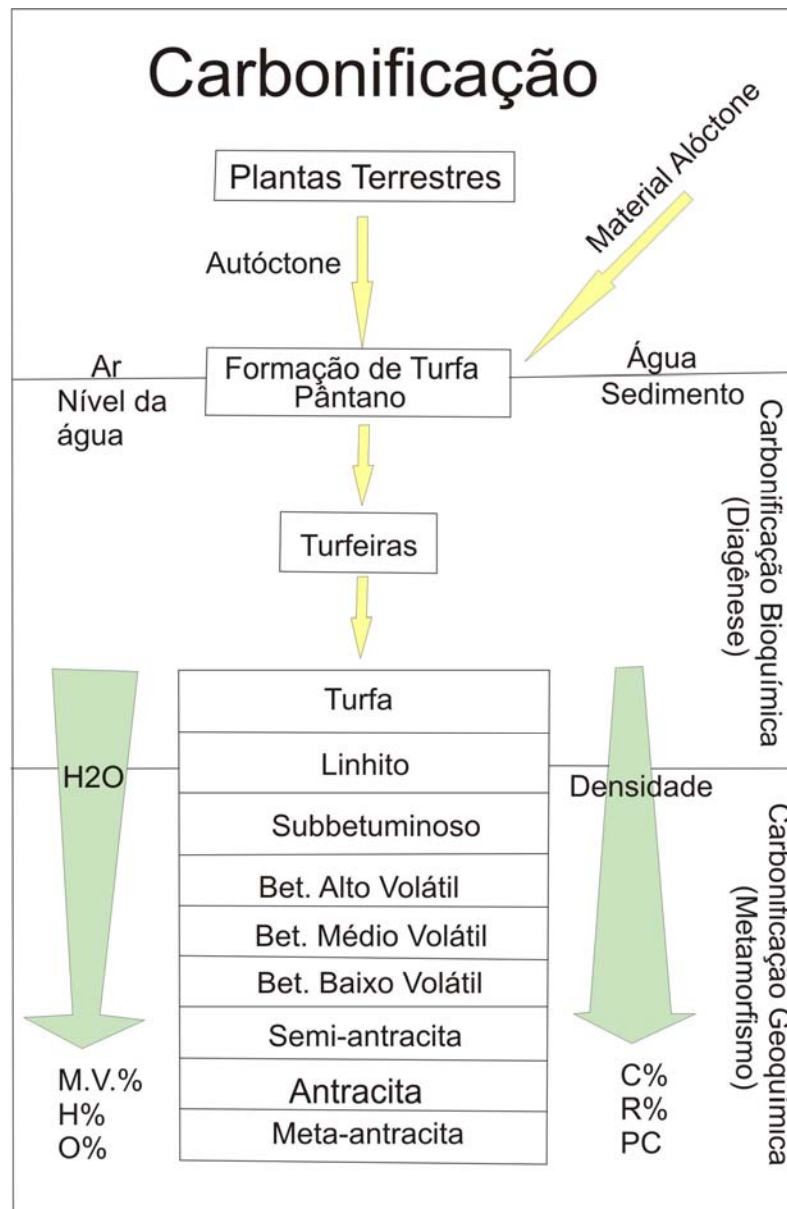


Figura 3. Esquema ilustrando a formação do carvão, com mudanças nos parâmetros principais usados na determinação do rank; M.V.-matéria volátil, R -reflectância da vitrinita e PC -poder calorífico.

Composição Petroológica de carvão

Litotipos

São as unidades macroscópicas do carvão. Segundo o Comitê Internacional para Petrologia Orgânica e do Carvão –*ICCP* (1971), **litotipos** são as bandas identificadas macroscopicamente no carvão (por definição com espessura mínima de 1 cm), as quais podem refletir o tipo de contribuição da matéria, bem como as variações químicas e físicas sofridas na época da acumulação em turfeiras. Nesse trabalho foi adotada a classificação de Diessel (1965), detalhada na tabela 1.

Tabela 1. Classificação dos litotipos, sistema de Stopes-Heerlen e sistema da Austrália (Diessel, 1965).

ICCP-Stopes-Heerlen	Sistema da Austrália (Diessel, 1965)	Descrição
Vitrênio	Brilhante (B)	Brilho vítreo a subvítreo, fratura conchoidal; frágil; até 10% de bandas de carvão fosco.
	Bandado brilhante (BB)	Brilhante, com bandas de carvão fosco que podem variar entre 10 e 40%
Clarênio	Carvão bandado (BC)	Bandas de carvão brilhante e fosco que variam entre 40 e 60%
Durênio	Carvão fosco bandado (BD)	Predomínio de carvão fosco com bandas de carvão brilhante em proporções entre 10 e 40%.
	Carvão fosco (D)	Fosco e não fraturado, podendo conter até 10% de carvão brilhante
Fusênio	Carvão fibroso (F)	Friável

Macerais

São os componentes microscópicos que constituem o carvão. Segundo *ICCP* (1971), **macerais** são remanescentes de plantas carbonificadas, as quais representam forma e/ou estrutura ainda preservada no estágio do carvão betuminoso (grau de evolução térmica) ou ainda produtos da degradação os quais a origem vegetal não pode mais ser reconhecida.

São três os grupos de macerais: vitrinita, liptinita e inertinita. *ICCP* (1971) mostra a origem dos diferentes macerais, onde a **Vitrinita** é o produto da carbonificação de substâncias húmicas, os quais são essencialmente originados de lignina de paredes celulares. Já a **Liptinita** é originada de remanescentes de plantas relativamente ricas em hidrogênio tais como esporopolenina, resinas, ceras e graxas e são os macerais de menor poder refletor. A **Inertinita** (maceral relativamente inerte a queima) é derivada das mesmas substâncias originais que formam a vitrinita, mas submetidas a um processo de oxidação antes da deposição em ambiente de pântanos. Por exemplo, enquanto um tecido lenhoso é transformado em vitrinita (telinita) por processos de humificação e gelificação ele pode transformar-se em inertinita por incêndio na floresta ou oxidação.

A nomenclatura utilizada neste trabalho segue a norma editada pelo Comitê Internacional para Petrologia Orgânica e do Carvão (*ICCP*, 1971, 1998, 2001) e pode ser vista na tabela 2.

Tabela 2. Classificação dos Macerais adotada neste estudo (*ICCP*, 1971, 1998, 2001).

Grupo de Macerais	Subgrupo de Macerais	Macerais
Vitrinita	Telovitrinita	Telinita Colotelinita
	Detrovitrinita	Vitrodetrinita Colodetrinita
	Gelovitrinita	Corpogelinita Gelinita
Liptinita		Esporinita Liptodetrinita Cutinita Resinita Alginita
Inertinita		Fusinita Semifusinita Inertodetrinita Funginita Secretinita Micrinita Macrinita

Gás natural associado com as camadas de carvão (*CBM*)

Composição e armazenagem

O *CBM* por si só pode ser uma significativa fonte de gás. Ainda que vários países venham usando essa fonte em pequena escala, principalmente para necessidades locais, somente a partir de 1980 o *CBM* ganhou reconhecimento como uma viável fonte de energia, principalmente nos Estados Unidos.

Segundo Hunt (1996) as principais fontes de gases são:

(1) bactérias- o metano é formado por fermentação microbial e redução de CO₂, (2) degradação de óleo, (3) querogênio- onde o metano é gerado termalmente por todos os tipos de querogênio durante a janelas de óleo e (4) carvão.

Tipicamente um reservatório de gás natural associado com as camadas de carvão contém de 70-100% de metano, pequenas quantidades de hidrocarbonetos de

maior número de átomos de carbono, e baixas quantidades de gases não-hidrocarbonetos (CO_2 , N_2 e H_2S)(Hunt, 1996).

De acordo com Butland (2006), no carvão, o gás encontra-se principalmente nos poros e fraturas por causa da adsorção física, trapeados com as camadas de carvão ou associado a sedimentos através das forças de van der Waals (Fig. 4).

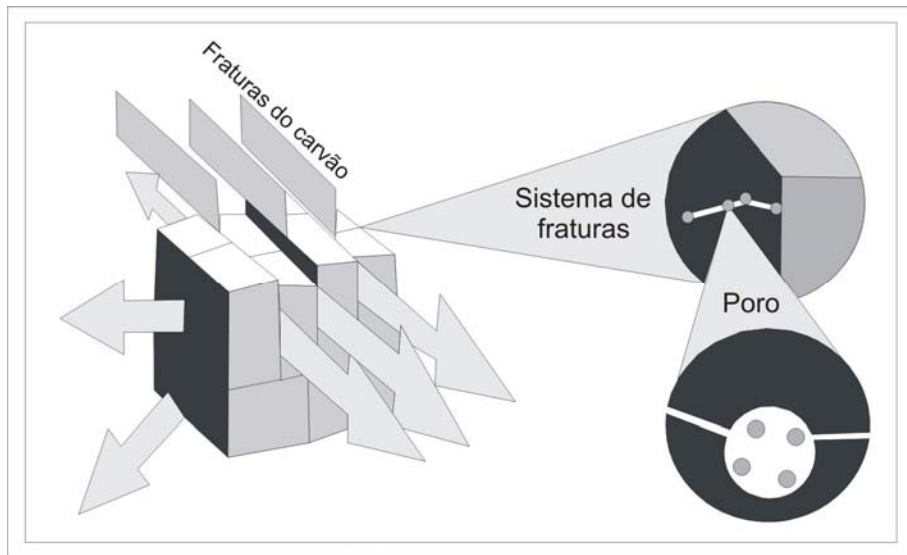


Figura 4. Gás nos poros e fraturas, com as forças de van der Waals (modificado de Butland, 2006).

Já para a armazenagem do gás no carvão, Crosdale *et al.* (1998), propôs quatro diferentes mecanismos:

- 1) gás livre nos espaços porosos;
- 2) condensado como um sólido ou líquido;
- 3) dissolvido na estrutura do carvão;
- 4) adsorvido nas superfícies internas.

Quanto ao fluxo de metano através das camadas de carvão, modelos atuais indicam que o metano absorvido após a desorção na fase gasosa deve difundir-se através da estrutura dos microporos na matriz de carvão até alcançar as fraturas, seguindo o Fluxo de Darcy (Fig. 5) (King, *apud* Gansom *et al.*,1996; Harpalani & Schraufnagel, a ,b *apud* Gansom *et al.*,1996)^{2;3;4}.

² KING, G.R. Numerical simulation of the simultaneous flow of methane and water through dual porosity, coal seams. 1985, Thesis (PhD), Pennsylvania State University, P.A., USA, 1985.

³ HARPALANI, S.; SCHRAUFNAGEL, R. A. Shrinkage of coal matrix with release of gas and its impact on permeability of coal. **Fuel**, [S.l], v. 69, p. 551-556, 1990a.

A relação entre a estrutura das camadas de carvão e o fluxo de gás pode ser mostrada como um modelo duplo de porosidade: macroporos (“cleats”) envolvendo a matriz de microporos (figura 6). De acordo com esse modelo, a vazão do gás através do carvão (migração), é governada por dois fatores principais: a) a distância que o metano tem para difundir, a qual depende do espaçamento dos “cleats” (fraturas) que delineiam os chamados blocos de matriz no carvão e b) a quantidade de vazão de gás através dos “cleats”, o qual depende da espessura, comprimento, continuidade e permeabilidade dos poros (Gamson *et al.*, 1996).

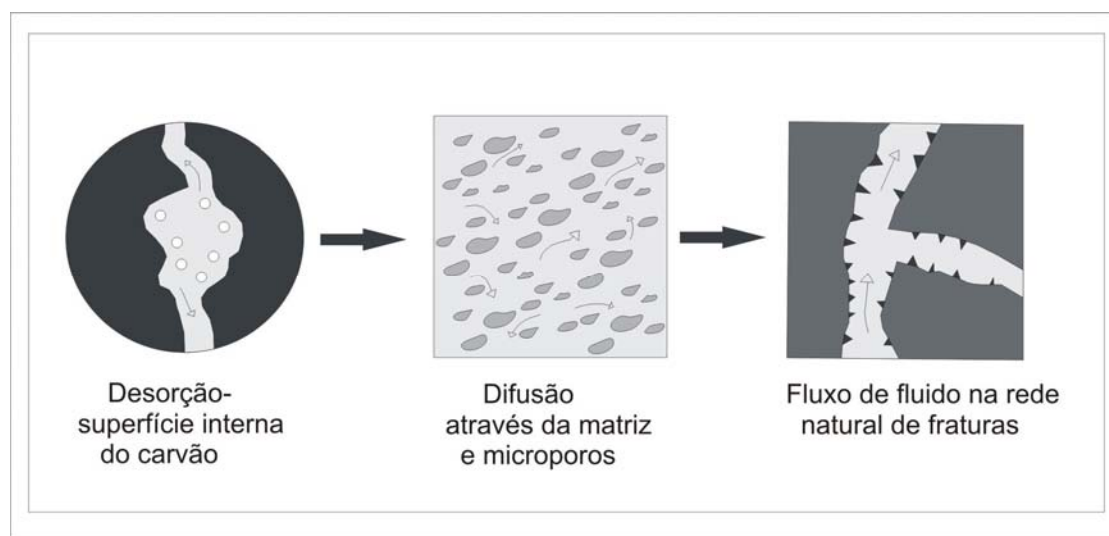


Figura 5. Modelo do fluxo de metano mostrando a desorção, difusão e fluxo de Darcy (modificado de Gansom *et al.*, 1996).

⁴ HARPALANI, S.; SCHRAUFNAGEL, R. A. Measurement of parameters impacting methane recovery from coal seams. **International Journal of Mining and Geological Engineering**, [S.l.], v. 8, p. 369-384, 1990b

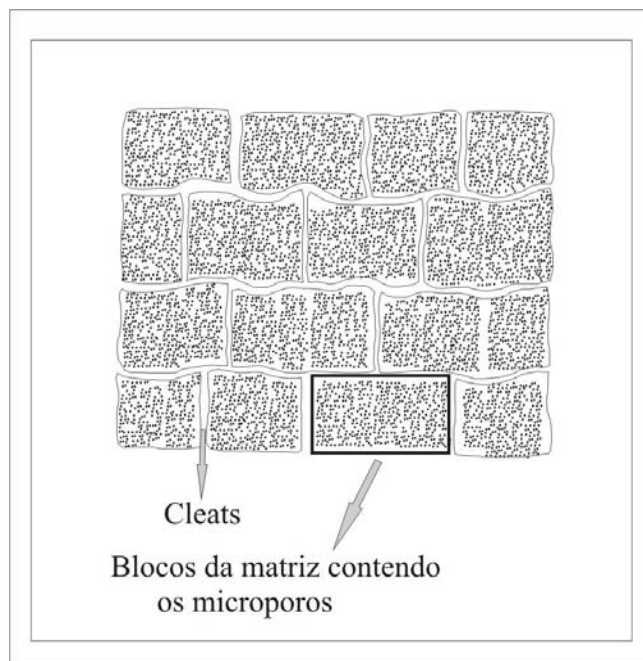


Figura 6. Modelo de porosidade-macroporos (cleat) e microporos (Gansom *et al.*, 1996).

Geração de gás

A geração de gás nas camadas de carvão é controlada principalmente por dois processos: geração biogênica e geração termogênica.

Biogênica: principalmente metano e CO₂, produzidos pela decomposição de material orgânico por microorganismos, comumente em turfas e pântanos. Alguns parâmetros são necessários: ambiente anóxico, baixa concentração de sulfatos, baixa temperatura, abundância de matéria orgânica, alto PH, espaços porosos adequados e rápida sedimentação (Rice, *apud* Butland, 2006)⁵. Alguns autores sugerem que 20% das reservas de gás natural relacionam-se a origem bacteriana (Rice, *apud* Whiticar, 1994)⁶.

A geração de gás biogênico é realizada de duas formas: fermentação de acetato (metyl) (primária) e redução de CO₂ (secundária). O gás biogênico secundário pode se formar em qualquer *rank* já o gás biogênico primário forma-se cedo na história de soterramento e em baixo *rank*.

Termogênica: gases termogênicos formam-se em altas pressões e temperaturas associadas com o aumento da carbonificação. O início da geração de quantidades significativas de hidrocarbonetos gasosos termogênicos ocorre a partir da entrada na catagênese (reflectância da vitrinite entre 0,6 e 2%). No início da catagênese a quantidade de gás é pequena em carvões húmicos, mas aumenta com a evolução térmica. Os hidrocarbonetos gerados (principalmente metano) são provenientes do craqueamento das macromoléculas de carvão. À medida que a maturidade aumenta (Ro >1,35%) ocorre um aumento na quantidade de metano.

Um fator que deve ser considerado é a origem do carvão: sapropélico (querogênio tipo I e II) ou húmico (querogênio tipo III e IV). Na Figura 7 podemos observar as diferenças nas temperaturas e no rendimento relativo de gases como o metano e etano dependente das diferentes fontes. O pico de geração de metano é aproximadamente 150 °C, sendo que, o rendimento do gás originado de matéria orgânica sapropélica é 2 ou 3 vezes maior que o de origem húmica. Isso se deve ao fato de que os tipos I e II de querogênio geram gás durante e depois da geração de óleo em

⁵ RICE, D. D. Composition and origin of coalbed gas. AAPG Special publication, **Studies in Geology**, [S.l.], v. 38, n. 7, p. 159-184, 1993

⁶ RICE, D.D. Controls, habitat and resource potential of ancient bacterial gas, in B. DURAND Ed., **Biogenic natural gas**, p. 1-28, 1992

maiores quantidades que o III e IV. Em adição, todo o óleo de fonte sapropélica que for soterrado em profundidade é convertido eventualmente para gás. Porém, depósitos de carvão de origem sapropélica constituem <10% de todos os depósitos de carvão sendo os depósitos de carvões húmicos a maior fonte de CBM.

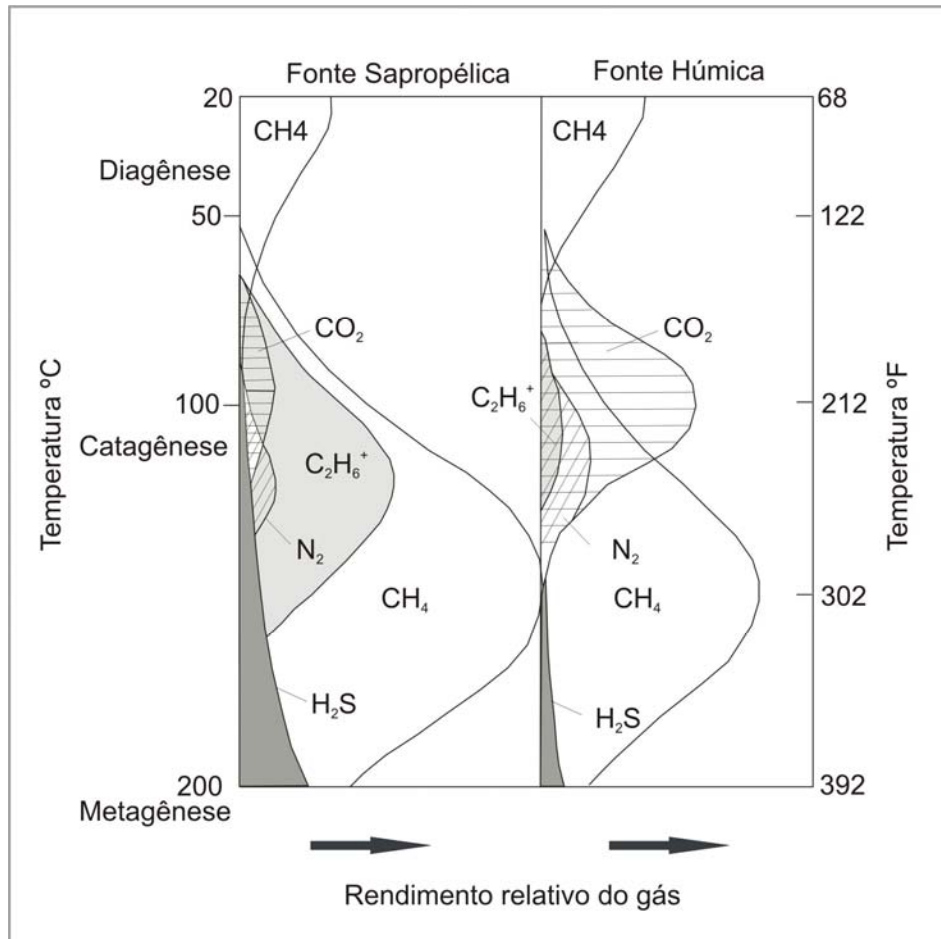


Figura 7. Geração de gases de acordo com a origem e temperatura (Hunt, 1996).

Karweil (1956) mostra que o volume de gás gerado pode chegar á mais de 400 cm³/g de carvão no *rank* antracita. Boa parte do gás fica nos microporos e o restante sai dependente da capacidade para aprisionar metano, do *rank* e da profundidade. A capacidade de adsorção do gás aumenta com o aumento do grau de carbonificação do carvão até atingir a saturação (Figura 8). Nesse ponto, a quantidade de metano produzido supera a capacidade de armazenamento do carvão (Fails, 1996).

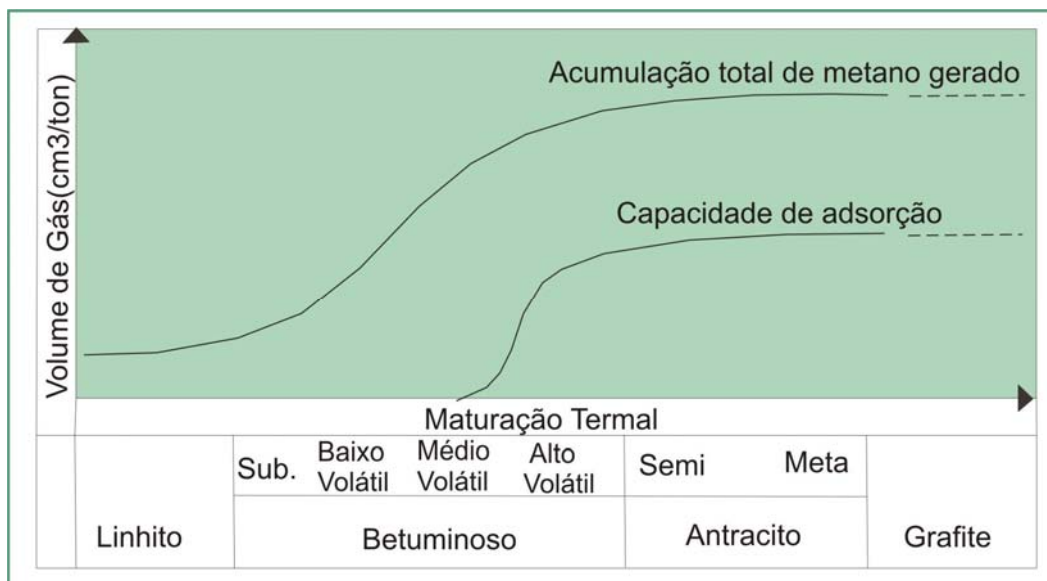


Figura 8. Relação teórica entre o volume original de metano e a capacidade de adsorção do carvão em diferentes *ranks* (modificado de Fails, 1996).

Já a capacidade de desorção de gás do carvão foi estudada por Eddy *et al.*, *apud* Kern (2002)⁷, o qual concluiu que a desorção aumenta com o aumento do *rank* e com o aumento da profundidade (Fig.9).

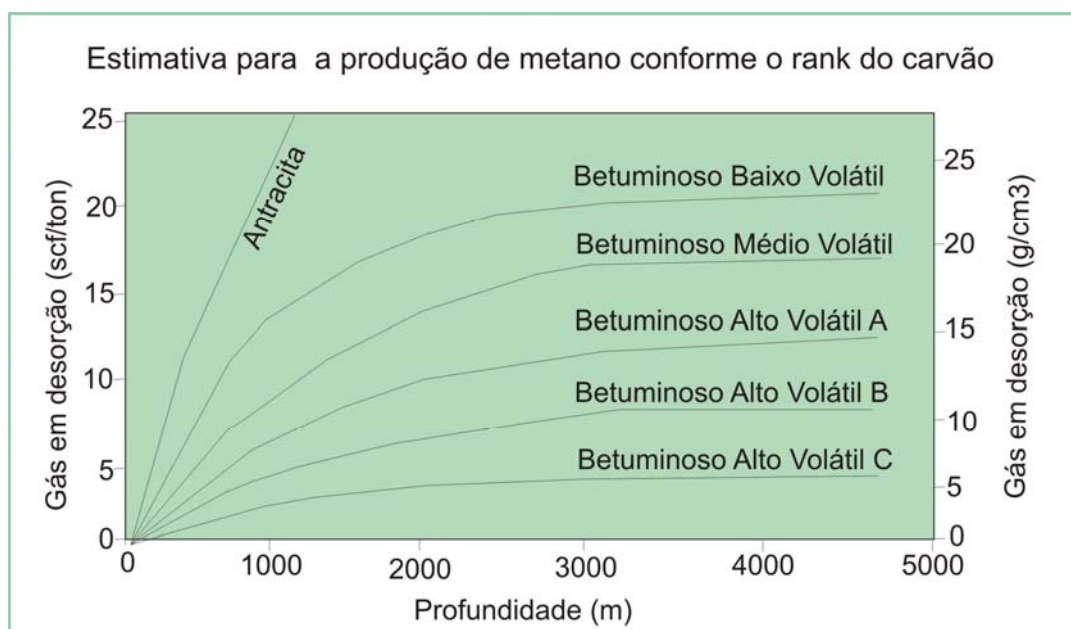


Figura 9. Diagrama da produção de metano versus profundidade em diferentes *ranks* (Eddy *et al*, 1982, modificado).

⁷ EDDY, G.; BYREN, C. Relationship of methane content with coal rank and depth: theoretical versus observed. UNCONVENTIONAL GAS RECOVERY SYMPOSIUM, 1982, Pittsburg. **Proceedings...**, Pittsburg, 1982, p. 117-122.

Trabalhos relacionados à *CBM* (técnicas utilizadas, potencial, desenvolvimento):

Lamberson e Bustin (1993) estudaram o efeito da composição de carvão em termos de litotipos na adsorção de gás por experimentos de isotermas. Os autores concluíram que a maior adsorção do gás está relacionada ao vitrênio e o menor potencial de adsorção relaciona-se ao litotipo fusênio.

Murray (1996) estudou o *CBM* nos EUA e comparou com seu desenvolvimento no mundo. Seu estudo confirma que a demanda de gás natural é crescente no mundo, em especial naqueles países que faltam grandes reservas do gás natural convencional, e mostra que a utilização dessa nova reserva de energia poderá aprimorar a economia e reduzir a poluição atmosférica.

Bodden e Ehrlich (1998) estudaram a permeabilidade do carvão e as características dos testes de desorção. Nesse estudo os autores mostram que o conteúdo de gás do carvão aumenta com a profundidade, entretanto a permeabilidade tende a diminuir com o aumento da profundidade. Conseqüentemente, a exploração do *CBM* deve encontrar o melhor equilíbrio entre o rendimento do gás e a profundidade já que existem poços bem sucedidos comercialmente, com elevados rendimentos de gás em profundidades rasas.

Crosdale *et al.* (1998) estudaram a adsorção de *CBM* relacionada com a composição do carvão. Nesse estudo, os autores concluíram que o *rank* e o tipo do carvão (composição maceral), por si só, não parecem ser os fatores críticos de controle na adsorção do gás, mas particularmente a influência que eles exercem sobre o desenvolvimento da estrutura dos poros, ou seja, variações na capacidade de adsorção são relacionadas ao desenvolvimento da estrutura dos poros, especialmente microporos, os quais são dependentes do *rank* e tipo de carvão.

Diamond e Schatzel (1998) fizeram uma revisão sobre as diferentes formas de medidas do conteúdo de gás no carvão, onde mostraram que as técnicas de determinação do conteúdo de gás são divididas em duas categorias: métodos diretos, onde se mede o volume de gás na amostra de carvão fechada em um cilindro ou, métodos indiretos, através de relações empíricas. Os autores concluem que, independentemente da técnica, a aplicação de bons métodos experimentais e práticas é essencial para maximizar a exatidão de todo o procedimento de teste e que aderir às linhas de direção de dados já reportados sobre o conteúdo de gás realçará o valor dos resultados ao minimizar o potencial para conclusões errôneas no uso dos dados.

Kalkreuth e Holz (2000) estudaram o potencial de *CBM* na jazida de Santa Terezinha, RS, e concluíram baseados na distribuição, *rank* (betuminoso alto volátil A – antracita) e profundidade do carvão (300 – 950 m), que Chico Lomã e Santa Terezinha são candidatos à exploração de *CBM* no país, com valores podendo chegar a 19 bilhões m³ de *CBM* associados as três maiores camadas (ST4, ST5 e ST6).

Kern (2002) estudou *CBM* na jazida Santa Terezinha, na qual realizou análises petrográficas no carvão e também algumas análises químicas, tais como análise elementar, imediata, poder calorífico, entre outras. Os resultados encontrados por esse autor indicaram que o volume de gás contido nessa jazida é um importante recurso capaz de se tornar uma nova fonte alternativa de energia para a região nordeste do estado.

Rodrigues e Souza (2002) estudaram medidas de porosidade dos carvões com diferentes gases. Para tanto, se estudou a relação entre os gases usados para investigar a porosidade do carvão e a redução e o “inchamento” induzido na estrutura do carvão, pelo fato de isso ser considerado um importante ponto para prospecção e produção de *CBM*, desde que os parâmetros referidos possam induzir mudanças na permeabilidade do carvão. Os autores mostraram que o gás hélio, por ter um pequeno tamanho molecular, penetraria com mais sucesso na estrutura do carvão, permitindo assim uma medida mais precisa do volume de vazios do carvão.

Kalkreuth *et al.* (2003) estudaram o potencial de gás metano das camadas de carvão das jazidas Chico Lomã e Santa Terezinha. Através desse estudo constataram que a parte leste da jazida Santa Terezinha tem o maior potencial de *CBM* no Brasil com espessura cumulativa de carvão de até 10 m, valores da refletância da vitrinita de 0,75 a 0,90% Rrandom atingindo 5% Rrandom em camadas em contato com diabásio, e uma profundidade de reservatório de 450 a 900m.

Butland (2006) estudou a associação das propriedades do carvão com o conteúdo de gás em camadas de carvão da Nova Zelândia. A metodologia utilizada incluiu análise imediata, teor de enxofre, poder calorífico, determinação de cinzas além de análises petrográficas e análises do gás. Os resultados encontrados mostraram que o principal controle do gás está relacionado diretamente com o conteúdo de cinzas nas camadas de carvão.

CAPÍTULO II

2.1. Geologia

2.2. Geologia Regional

A área de estudo encontra-se inserida na Bacia do Paraná. A Bacia do Paraná é uma bacia sedimentar, intracratônica, que evoluiu sobre a plataforma sul-americana, e sua formação sedimentar iniciou a cerca de 450 milhões de anos, no período Ordoviciano, terminando no Terciário segundo MINEROPAR (2006).

A bacia abrange uma área de aproximadamente 1.400.000 km², estendendo-se pelo Brasil, Paraguai, Uruguai e Argentina, com um formato alongado na direção NNE-SSO (1.750 km de comprimento) e largura média de 900 km (Zalán *et al.*, 1990). A extensão argentina é chamada Bacia Chaco-Paraná e possui uma história geológica distinta.

Segundo Milani *et al.* (2007), o registro estratigráfico da Bacia do Paraná compreende um pacote sedimentar-magmático com uma espessura total máxima em torno dos 7 mil metros no seu depocentro, o que coincide geograficamente com o depocentro estrutural da sinéclise com a região da calha do Rio Paraná.

O conjunto de rochas sedimentares e vulcânicas que constituem a Bacia do Paraná representa a superposição de pacotes depositados em três diferentes ambientes tectônicos, decorrentes da dinâmica de placas que conduziu a evolução do Gondwana no tempo geológico (Zalán *et al.*, 1990). Seu nome deriva do rio Paraná, o qual corre paralelo ao seu eixo maior, por aproximadamente 1.500km, na direção NE-SO, até defletir na direção E-O, cruzando o Arco de Assunção e formando o limite entre Paraguai e Argentina.

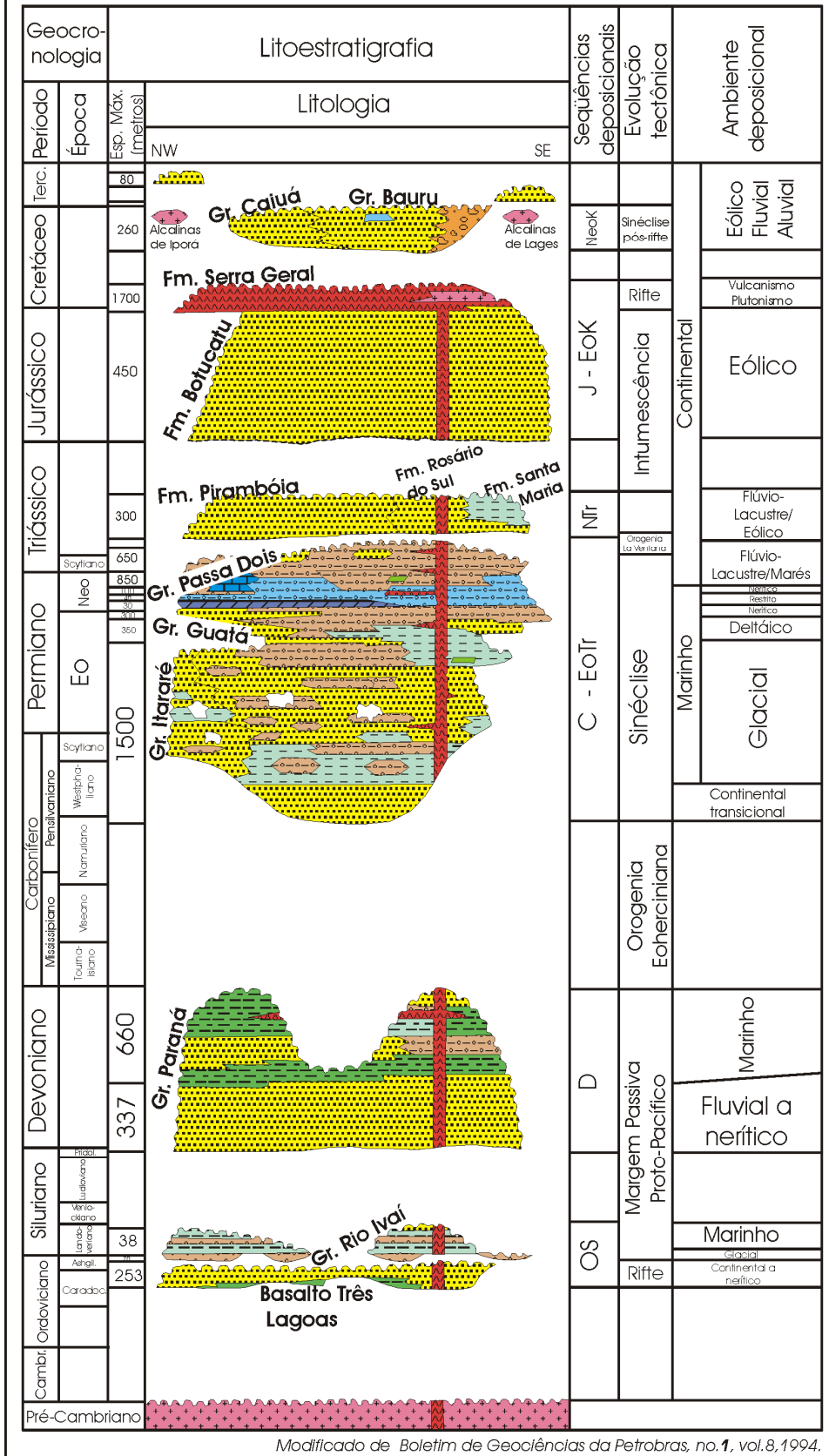
O pacote sedimentar-magmático da Bacia do Paraná constituiu-se de seis grandes seqüências deposicionais limitadas por expressivas discordâncias regionais: ordovício-siluriana (OS), devoniana (D), carbonífera-eotriássica (C-EoTr), neotriássica (NTr), jurássica-eocretácea (J-EoK) e neocretácea (NeoK) (Milani *et al.*, 1994). A coluna estratigráfica da Bacia do Paraná é mostrada na figura 10.

O carvão em estudo pertence à Formação Rio Bonito, Grupo Guatá, seqüência carbonífera-eotriássica. Sobre a estratigrafia de seqüências, Milani *et al.* (1994) conclui que as três seqüências mais antigas relacionam-se a ciclos transgressivos-regressivos paleozóicos e as três seqüências mais jovens a pacotes sedimentares continentais e de rochas ígneas.

A Formação Rio Bonito constitui-se de cunhas arenosas que quebraram momentaneamente a tendência transgressiva da sedimentação carbonífera-permiana no Artinskiano/Kunguriano. Zalán *et al.* (1990) atribuiu tal episódio de reativação de áreas fonte a Orogenia Tardiherciana na margem ativa do continente. Arenitos associados a leitos de carvão, siltitos e folhelhos, localmente carbonosos formam um contexto de sedimentação deltáica.

Holz (1998) estudou o pacote sedimentar do Permiano da Bacia do Paraná e fez uma análise das condições deposicionais usando a estratigrafia de seqüências. O autor encontrou 6 parasseqüências, com as melhores formações de carvão nas parasseqüências 2 e 3, base de trato de sistema transgressivo.

Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná



Modificado de Boletim de Geociências da Petrobras, no. 1, vol. 8, 1994.

Figura 10. Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná. (Milani *et al.*, 1994).

2.3. Geologia Local

A seqüência total do poço CBM-001-ST-RS é mostrada na figura 11. O poço atingiu a profundidade de 638,35 m, sendo os primeiros 350 m de sedimentos inconsolidados. Os próximos 144 m de testemunhos não foram recuperados devido a problemas na sondagem, os quais atrasaram a execução do trabalho e assim optou-se por não recuperá-los. Da profundidade de 494 m em diante todos os testemunhos foram recuperados, desde a Formação Serra Alta (siltitos cinza-claro a cinza escuro e arenitos finos), Irati (siltitos escuros, arenitos finos, lâmina fina de tonstein e diabásio) e Palermo (arenito fino) até a Formação Rio Bonito. A Formação Rio Bonito encontra-se á aproximadamente 575 m de profundidade já o primeiro intervalo de carvão ocorreu á aproximadamente 605 m de profundidade.

O carvão possui uma espessura cumulativa de 7,41 m, intercalado, na maioria das vezes com siltito, entretanto há presença de intrusões vulcânicas entre as primeiras camadas de carvão (topo) e restos vegetais. O intervalo estudado apresentou 12 camadas de carvão e folhelhos carbonosos com espessuras individuais de 0,16 m (camada A) até 1,77 m (camada G).

Os testemunhos de sondagem foram descritos analisando-se textura, litologia, cores e estruturas sedimentares, e o conjunto de informações é condensado e apresentado na forma de um log gráfico (Fig. 11).

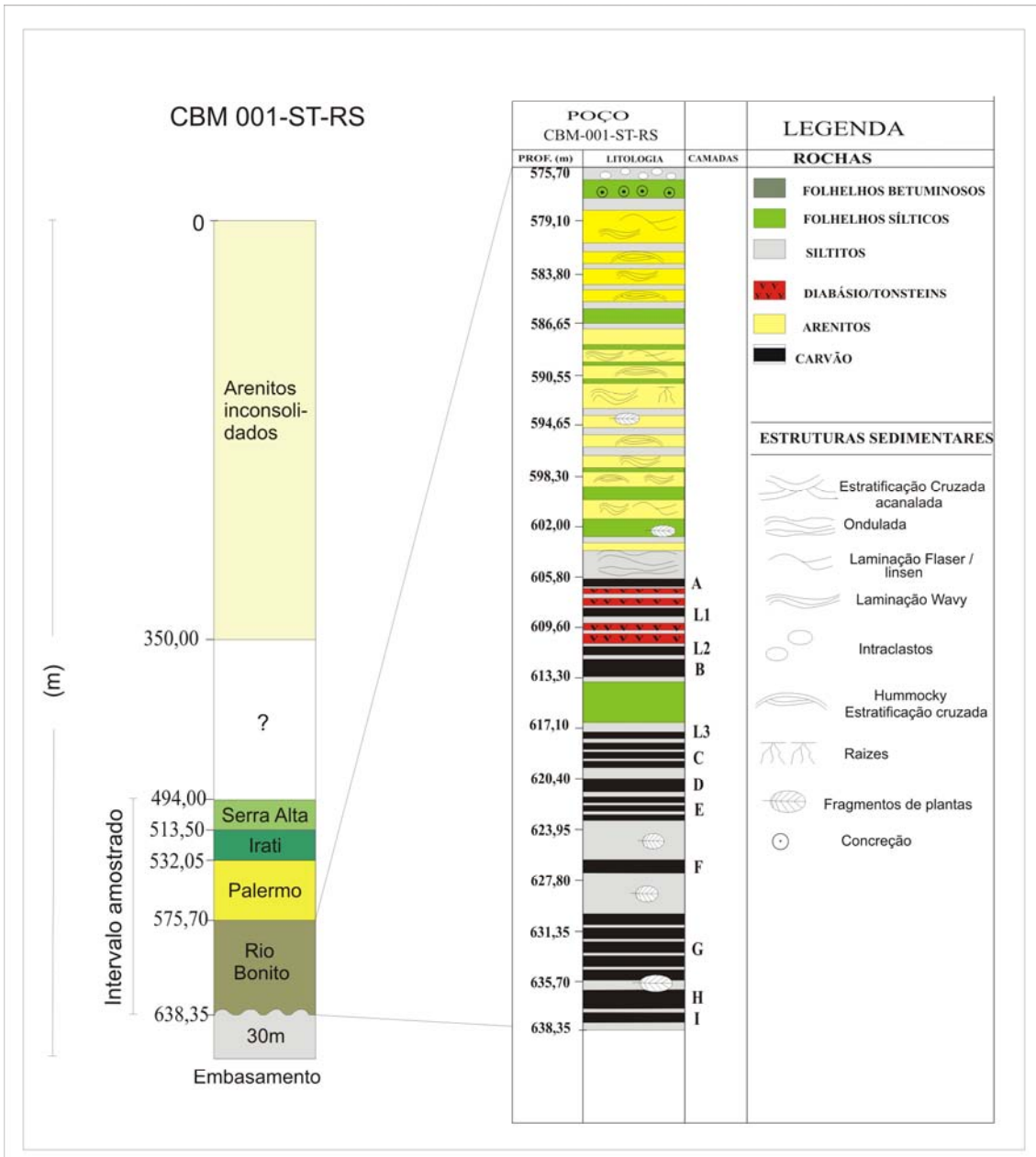


Figura 11. Log da litologia e distribuição das camadas de carvão encontradas no poço CBM-001-ST-RS (seqüência total).

CAPÍTULO III

3.1. Metodologia

3.1.1. Sondagem

A sondagem usada foi *wireline core retrieval* na qual é feita uma retirada rápida da amostra (Fig. 12A), posteriormente é feita uma limpeza (Fig. 12B) e os testemunhos de rocha são armazenados em caixas de madeira (Fig. 12C) enquanto os testemunhos de carvão e folhelhos carbonosos são armazenados imediatamente em cilindros especiais, sob condições ambientais controladas, com o objetivo de avaliar corretamente a quantidade de gás metano contido nos carvões.

Todo o processo de coleta de amostras foi feito o mais rápido possível, afim de não se perder o metano contido nas camadas e leitos de carvão amostrados. O tempo percorrido entre o içamento da amostra do fundo do poço foi cronometrado (aprox. 15 minutos). A retirada da amostra da profundidade de 600 m até a superfície durou em torno de 6 minutos. Já o tempo percorrido para armazenar as amostras dentro de cada cilindro foi de 6 a 10 minutos.

Esta perda foi considerada e inserida nas tabelas de cálculo para a avaliação do volume de gás perdido.

A sondagem durou 85 dias, no período de 17 de janeiro a 9 de abril de 2007 e atingiu 638,35 m de profundidade. O diâmetro dos testemunhos é de 47 mm e estes foram retirados em barriletes de 2 m.

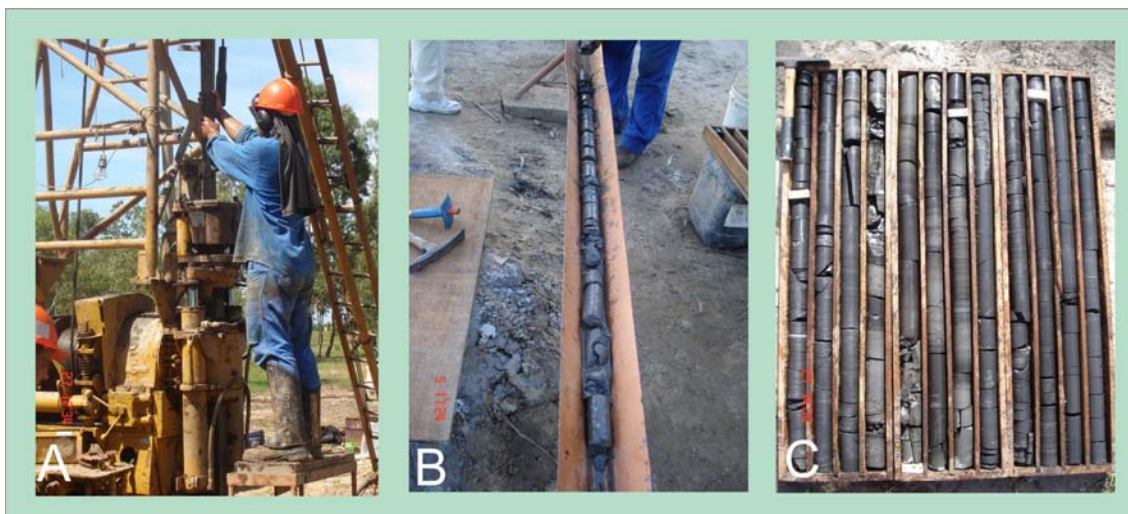


Figura 12. Processo de retirada da amostra, limpeza e armazenamento. A) retirada da amostra do barrilete; B) limpeza da amostra; C) testemunhos de sondagem armazenados em caixas de madeira de 1m de comprimento.

Para avaliar a quantidade de metano contido nos carvões, fez-se necessário um laboratório móvel (Fig. 13A) para ser levado até o local de execução da sondagem. Assim, foi adquirido um *trailer*, o qual sofreu várias modificações e instalações de equipamentos fabricados especificamente para esse tipo de estudo, tais como os cilindros de armazenamento para os testes de desorção (Fig. 13B), e termômetro de controle da temperatura interna da caixa de cilindros para simular a temperatura do reservatório (36° C na profundidade de 600 ms) (Fig. 13C) durante os ensaios. Também foi utilizado um aparelho para medição da pressão e temperatura ambiente (Fig. 13D).



Figura 13. A) laboratório móvel; B) bancada para armazenamento das amostras de carvão visando obtenção da estimativa de geração de metano; C) termômetro acoplado para controle de temperatura interna da caixa que contém as amostras, simulando a temperatura do reservatório (36°C na profundidade de 600 m); D) aparelho para monitoramento de temperatura ambiente e pressão no momento da medição do gás.

As amostras de todos os intervalos de folhelhos carbonosos e camadas de carvão encontradas foram selecionadas e colocadas em 24 cilindros de PVC com tampa de alumínio, os quais foram fechados imediatamente à sua colocação. Antes do fechamento de cada cilindro, estes foram pesados vazios e com conteúdo de carvão para

ver a quantidade e o peso do material estocado. Além disso, cada cilindro contendo o carvão amostrado após seu fechamento teve o oxigênio retirado por meio da injeção de um gás inerte (argônio) para não oxidar o material amostrado. Em seguida, iniciaram as medidas de desorção do gás, as quais são detalhadas no item 3.4.7.

3. 2. Preparação das amostras de carvão para análises petrográficas e químicas

As amostras, após a coleta, permaneceram por um período de 40 a 85 dias encubadas nos cilindros enquanto todo gás foi desorvido. A próxima etapa envolveu o processamento das amostras.

O processo de preparação de cada amostra coletada envolveu a limpeza, secagem, homogeneização, corte, britagem, seguido do quarteamento, onde cada amostra foi subdividida em porções distintas para as análises petrográficas, análises químicas e reservas para experimentos adicionais. Para as análises químicas as amostras ainda passaram por um processo de homogeneização e pulverização. O fluxograma à seguir mostra o procedimento utilizado para a preparação das amostras e a seqüência de análises às quais foram submetidas (Fig. 14).

Além disso, foram realizados testes de adsorção no carvão em amostras selecionadas e análises de isótopos e composição do gás.

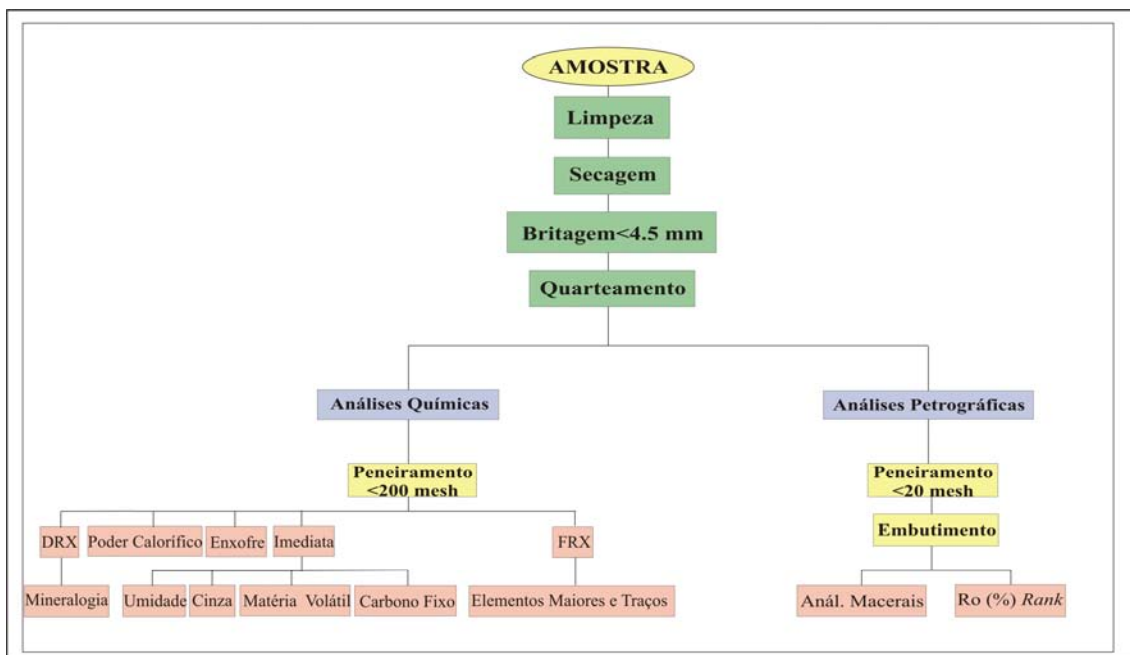


Figura 14. Fluxograma ilustrando o processo de preparação das amostras e as análises as quais estas foram submetidas. DRX: difração de raio-X ; FRX: fluorescência de raio-X.

3. 3. Análises Petrográficas:

Para atingir o objetivo proposto por esse trabalho foram realizadas análises petrográficas a fim de caracterizar o carvão da Jazida Santa Terezinha. Foi realizada análise quantitativa dos grupos de macerais e macerais individuais (análise de macerais) e determinação do grau de carbonificação (*rank*) utilizando a técnica da reflectância da vitrinita em seções polidas das amostras.

3.3.1. Reflectância da vitrinita

As amostras passaram por um processo de trituração, moagem e peneiramento em diferentes telas com granulometrias de 4,7 mm, 0,8 mm (- 20 mesh) respectivamente, onde o tamanho de grão utilizado para o embutimento foi o de < 0,8 mm, de acordo com as normas estabelecidas pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM,1991).

Posteriormente foram colocadas 20 g de amostra em uma forma de plástico onde é misturada com resina do tipo epóxi, Araldite (*CYD248*) e Endurecedor (*HYD951*), para serem em seguida resfriadas e endurecidas. Após, são submetidas ao desbaste com lixadeiras automáticas rotativas da marca *Buehler*, utilizando pratos de diamante de 45 µm a 9 µm. Depois do lixamento, as seções são polidas em politrizes semi-automáticas marca *Buehler*, com aluminas, de granulometria 0,3 µm e 0,05 µm, respectivamente, alternando banhos em jatos de água seguidos de intervalos de 2 minutos em ultra-som, para lavagem e eliminação de cada tipo de alumina. Após a confecção dessas seções polidas, estas foram analisadas em microscópio.

O método consiste na comparação do poder refletor das vitrinitas da amostra analisada, com padrões de reflectância conhecidos, e assim determina-se o grau de carbonificação (*rank*) do carvão analisado. Para tanto, utiliza-se o software GEORM e o equipamento utilizado é um Microscópio *Leitz MPV - SP* com Fotomultiplicador acoplado em luz refletida, objetiva de 50X, em óleo de imersão e oculares de 10X (Fig. 15).



Figura 15. Microscópio utilizado para realização das análises petrográficas.

A determinação do poder refletor foi realizada através da medida em partículas de colotelinitas seguindo *ISO 7404/5* (1984). A calibração obedeceu a utilização de 5 padrões distintos, utilizados conforme o grau de carbonificação da amostra à ser analisada: Safira $R = 0,57\%$, Granada a Ytrio e Alumínio $R = 0,897\%$, Granada a Gadolínio e Gálio $R = 1,697\%$, Zirconita cúbica $R = 2,993\%$ e Diamante $R = 5,32\%$. Com este conjunto de padrões foi possível medir todos os estágios de carbonificação que ocorrem nas amostras. Para se determinar o grau de carbonificação ou *rank* de uma amostra foi utilizada a média aritmética de reflectâncias encontradas. Foram determinadas 100 medidas de vitrinita em cada uma das seções polidas.

O resultado foi avaliado de acordo com a tabela de Taylor *et al.*, (1998). As análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, no Instituto de Geociências da UFRGS.

3.3.2. Análise de macerais

Baseia-se na contagem de 500 pontos (*ISO-7404/3*, 1985), para identificação e quantificação dos diferentes macerais e matéria mineral contidos na

amostra. É realizada em luz branca refletida e em luz da fluorescência através de excitação do filtro azul, a qual ajuda na identificação dos macerais do grupo da liptinita, quando associados com matéria mineral. A análise petrográfica é expressa em Vol%. A análise foi realizada no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, no Instituto de Geociências da UFRGS.

A contagem dos pontos é realizada através de um contador de pontos semi-automático (*SWIFT F 415 C*) o qual é acoplado ao microscópio e é realizada em linhas regulares e espaços pré-definidos (distância aproximadamente igual a metade do tamanho das partículas) para evitar que seja contado mais de um ponto na mesma partícula.

A análise de macerais é de fundamental importância para a caracterização de um carvão, além do aspecto descritivo a quantificação dos macerais permite avaliar as condições paleoambientais de formação das turfeiras através da determinação e avaliação de variações composicionais. A importância dessa análise nesse estudo é a avaliação do conteúdo de gás relacionado à composição do carvão.

3.4. Análises Químicas:

3.4.1. Análise Imediata

Compõe-se de diferentes tipos de análises. São elas: porcentagem de umidade, porcentagem de cinzas, porcentagem de matéria volátil 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. Essa técnica foi realizada na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC), em Porto Alegre.

3.4.1.1. Porcentagem de Umidade

Essa análise nos fornece, segundo ASTM D 3173-87 (1991), o percentual de umidade de uma amostra, e baseia-se na perda de peso da mesma quando aquecida a

condições rígidas de controle de temperatura, tempo e atmosfera. Pesa-se 1g de amostra e leva-se a um forno pré-aquecido entre 104 °C-110° C durante uma hora e, então se pesa novamente a amostra. A porcentagem de umidade é calculada pela expressão abaixo:

$$\text{Umidade (\%)} = [(A-B) / A] \times 100 \text{ onde:}$$

A= massa da amostra em g

B= massa da amostra usada após o aquecimento.

3.4.1.2. Porcentagem de Cinzas

Segundo ASTM D3174 (1991), esse método fornece o resíduo inorgânico que permanece após a ignição da combustão. É determinado pela pesagem dos resíduos após a queima do carvão sob condições rígidas de controle de peso da amostra, de temperatura, tempo e atmosfera. Pesa-se 1 g de amostra e leva-se a um forno de mufla, iniciando o aquecimento de forno gradualmente, até 500 °C durante uma hora e a 750 °C no final da segunda hora, mantêm-se por mais 2 h. Por fim, pesa-se novamente a amostra. A porcentagem de cinzas é calculada pela expressão abaixo:

$$\text{Cinza (\%)} = [(A-B) / C] \times 100 \text{ onde:}$$

A=massa do cadinho com tampa e dos resíduos de cinza

B=massa do cadinho vazio e com tampa

C=massa da amostra utilizada antes da queima.

3.4.1.3 Porcentagem de Matéria Volátil

Segundo ASTM D 3175 (1991), esse método determina o percentual de produtos gasosos (matéria volátil) do carvão, a qual é liberada sob condições de aquecimento controladas, onde o conteúdo de matéria volátil é estabelecido pela determinação da perda de peso da amostra corrigida para o conteúdo de umidade. Pesa-se 1 g de amostra e leva-se para um forno de mufla pré-aquecido a 950 °C por 7 min e pesa-se novamente a amostra.

A porcentagem de matéria volátil é calculada em duas etapas pelas expressões abaixo:

$$\text{Perda de peso} = [(A-B) / A] \times 100 \text{ onde}$$

A=massa da amostra utilizada, em g

B=massa da amostra após o aquecimento

$$\text{Matéria Volátil (\%)} = C-D$$

C=perda de peso (%)

D=umidade (%)

3.4.1.4. Carbono Fixo

Expressa a quantidade de matéria orgânica não volátil no carvão. É um valor calculado pela soma dos percentuais de umidade, cinza e matéria volátil, subtraído de 100.

3.4.2. Poder Calorífico

Segundo ASTM D 2015 (1991), esse método determina o calor produzido pela combustão de uma quantidade unitária de uma substância sob condições específicas. O método baseia-se na combustão de uma amostra em uma bomba sob atmosfera de oxigênio em um aparelho chamado Bomba Adiabática Calorimétrica, onde um cilindro é colocado em uma quantidade de água conhecida e posteriormente é monitorado o acréscimo da temperatura dessa água. O valor real é então comparado com uma amostra de referência (ácido benzóico). Essa análise foi realizada na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC), em Porto Alegre.

3.4.3. Teor de Enxofre

Segundo ASTM D 4239 (1991), esse método determina de forma rápida o enxofre no carvão utilizando combustão em alta temperatura através de um detector de absorção infravermelho (IR). A amostra é queimada em uma fornalha de tubo operando-se em uma temperatura mínima de 1350 °C em uma corrente de oxigênio para oxidar o enxofre. A umidade e os particulados são removidos e o gás é passado através

de uma célula de dióxido de enxofre, e é medido por um detector de absorção infravermelho. Uma célula é usada como uma referência e uma câmara de medida. O enxofre total como o dióxido de enxofre é detectado em uma base contínua. O instrumental utilizado é o modelo SC-132 da *LECO Corporation* e a análise foi realizada na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC), em Porto Alegre.

3.4.4. Difractometria de Raios-X (DRX)

A análise de DRX foi utilizada para determinar a mineralogia presente nas amostras de carvão da Jazida Santa Terezinha.

Os raios-X são ondas eletromagnéticas acompanhadas por um campo elétrico flutuante, assim um elétron de um átomo, influenciado pelos raios-X é excitado pelo campo elétrico tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas, se dispersa o feixe incidente sobre um conjunto de planos cristalinos cuja distância interplanar é d (Fig. 16A) e as ondas dispersas pelos elétrons do átomo combinam-se. A combinação coerente dessas ondas, segundo Formoso (1984), chama-se difração.

O Método de difração de raios-X utilizado nas amostras desse estudo foi o Método do Pó onde o material a ser analisado encontra-se pulverizado e será exposto dessa forma aos raios-X. O grande número de partículas com diferentes orientações assegura que todos os minerais ou estruturas cristalinas sejam analisados. Posteriormente as estruturas cristalinas são identificadas através de suas distâncias interplanares e das intensidades relativas nos picos dos difratogramas, comparadas com um banco de dados e referenciadas sobre o pico mais importante e diagnóstico do mineral. A Figura 16B mostra o exemplo de um difratograma de difração de raio-X. Finalmente, as análises são interpretadas por um programa em que os picos são indexados nos difratogramas (DIFFRAC^{PLUS}). O equipamento utilizado foi um Difrátômetro *SIEMENS* 5000 (Fig. 16C) e a análise foi realizada no Laboratório de Difractometria de Raios-X do Instituto de Geociências da UFRGS.

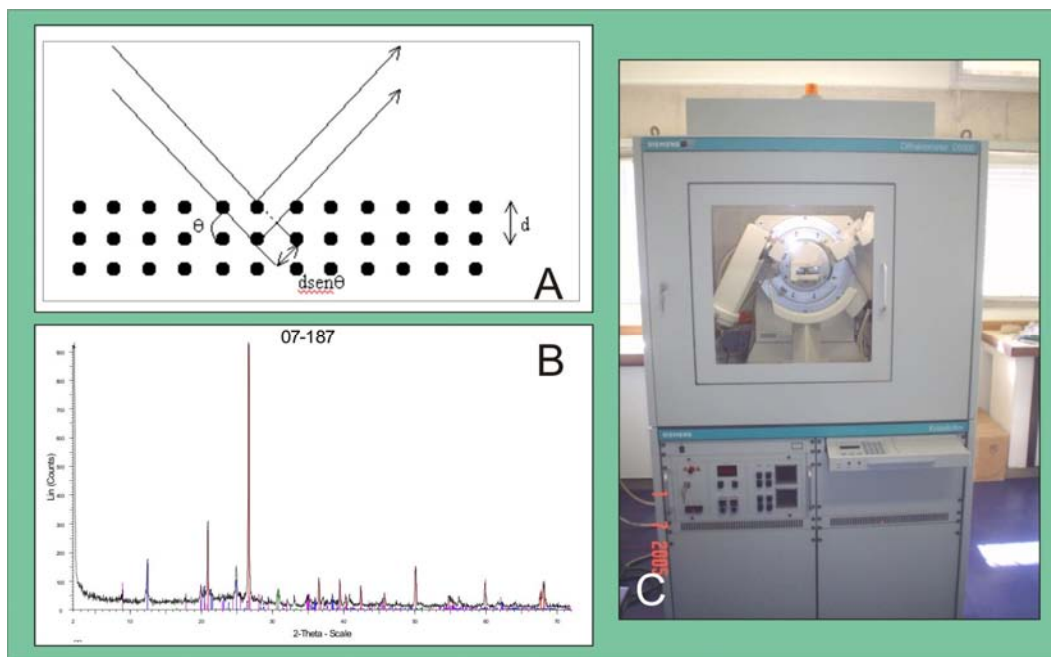


Figura 16. A) Incidência de um feixe de raios-X sobre um cristal; B) exemplo de um difratograma de difração de raio-X; C) difratômetro utilizado para a análise.

3.4.5. Fluorescência de Raios-X (FRX)

O uso de técnicas diversas de excitação possibilita aos elementos químicos em geral a emissão de luz na região do espectro eletromagnético correspondente aos raios-X (de 0,1 a 100 Å). Segundo Dutra (1984) em condições adequadas, as radiações produzidas podem ser utilizadas para fins de identificação e estimativa de concentrações de elementos em amostras de minerais e rochas.

A análise de fluorescência de raios-X determina a concentração de elementos maiores e elementos-traço. A análise consiste em bombardear amostras com raios-X e medir as linhas de emissão dos raios-X gerados. Para análise de elementos maiores devem-se confeccionar pastilhas fundidas (Fig. 17A), as quais são feitas com 1 g de amostra pulverizada e 7 g de tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), leva-se ao forno com 1200 °C por 5 min e resfria-se rapidamente em contato com cilindro de cobre. A amostra é diluída em fundente com o objetivo de eliminar efeitos do tamanho de grão e o efeito matriz. Para análise de elementos-traço confeccionam-se pastilhas prensadas (Fig. 17B), na qual a amostra deve ser pulverizada em moinho ou gral de porcelana e em seguida levada à estufa por no mínimo 1h para eliminar a umidade, são então pesados 5 g de amostra e 1 g de ácido bórico (H_3BO_3 – usado para obter coesão). Esta mistura é homogeneizada em gral de ágata e levada à prensa hidráulica sob a pressão de

4 ton por 3 minutos, formando uma pastilha, com 3,5 cm de diâmetro. Posteriormente, a pastilha é colocada próxima ao tubo de raios-X e bombardeada. O raio-X primário excita elementos presentes na amostra emitindo radiação secundária (fluorescente), a qual passa pelo cristal analisador onde é difratada e identificada (Fig. 17C).

Em relação aos elementos maiores foram analisados: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 e SO_4 . Já em relação aos elementos-traços os elementos analisados foram os seguintes: Y, Pb, Ni, Co, Cu, Ga, Sr, Zr, Zn, Nb, Rb, As, Cr e Ba.

Como cada elemento possui um grupo de raios-X característico, de comprimento de onda específico, e o posicionamento das linhas no espectro dos raios-X fluorescente identifica os elementos. Os dados obtidos com a leitura das pastilhas são utilizados para a construção de curvas e equações de correção. Essas equações, segundo Marques *et al.* (2005) são empregadas para a construção de coeficientes de correção dos picos de elementos-traço lidos nas amostras. A análise foi realizada no Laboratório de Espectrometria por Fluorescência de Raios-X do Instituto de Geociências da UFRGS.

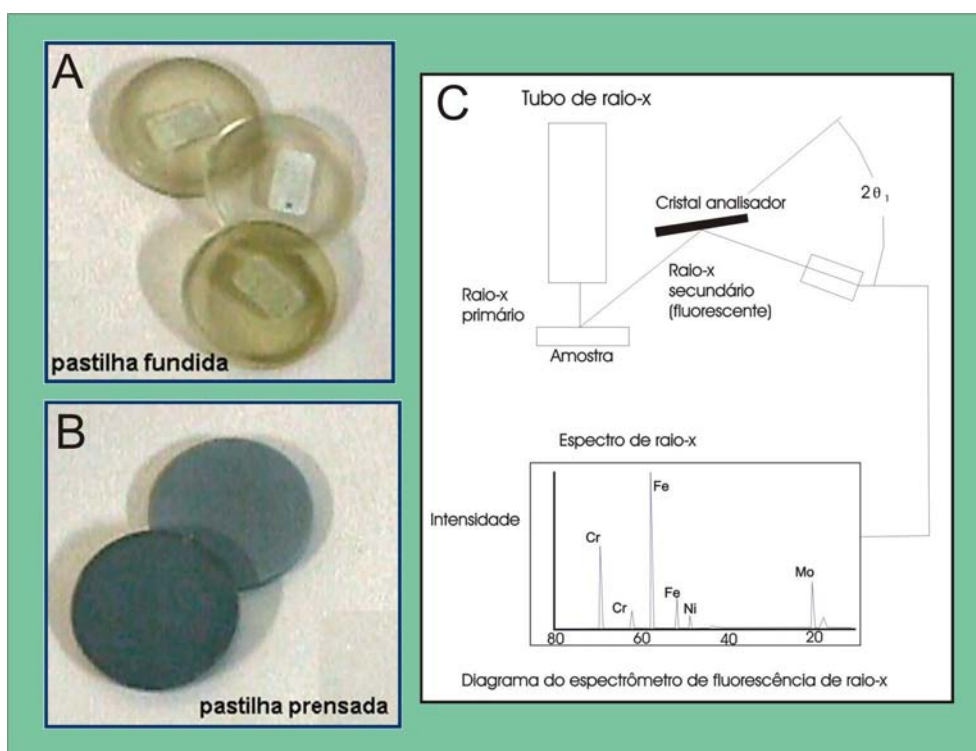


Figura 17. A) pastilhas fundidas; B) pastilhas prensadas; C) Esquema mostrando o funcionamento do equipamento de fluorescência de raios-X. (Modificado de Marques *et al.*, 2005).

3.4.6. Medidas de desorção do gás

Como já citado anteriormente a metodologia usada foi *wireline core retrieval* e as amostras foram acondicionadas em cilindros de PVC com 36 cm de comprimento. Para calcular exatamente o volume de gás perdido, os seguintes dados foram anotados e colocados em tabelas como a tabela 3: tempo de início de perfuração do testemunho, tempo do término da perfuração do testemunho, tempo que o testemunho começa a ser retirado do furo, tempo no qual o testemunho chega à superfície, tempo no qual o cilindro é fechado, tempo no qual o testemunho começa liberar gás, tempo do início das medidas, temperatura ambiente, pressão ambiente, além do peso do cilindro vazio, peso do cilindro cheio, etc.

As medidas de desorção e o horário no qual elas foram feitas foram anotados uma abaixo da outra durante todo o tempo que liberaram gás. Um exemplo dos dados do cilindro 1 é mostrado na tabela 3. A figura 18 mostra a medição do volume de gás em desorção dos cilindros com amostras de carvão.

Tabela 3. Exemplo de tabela de medidas de desorção e cálculo de volumes de gás do cilindro 1.

Identificação do poço		Dados do cilindro			Resultados			
Poço	CBM001/ST/RS	Cilindro No.	1		Parâmetro	unidades	Valor	
Operador	GeoSol	Peso vazio	g	1.885				
Pais	Brasil	Peso cheio	g	2.781				
Estado	RS	Vol. Vazios cilindro	cm ³	2.050	Inclinação	scf/ton-hour*.5	0,06	
Campo	Santa Terezinha	Volume do espaço livre	cm ³	20				
Identificação do testemunho		Dados da amostra			Conteúdo gás perdido		scf/ton	0,03
Formação	Rio Bonito	Peso como recebido	g	505	Conteúdo gás medido	scf/ton	0,89	
Intervalo de carvão	Camada A	Volume amostra	cm ³	2.030	Conteúdo gás residual	scf/ton	0,04	
Amostra # 1	Testemunho (m)				Conteúdo gás total	scf/ton	0,96	
Prof. Topo cilindro	606,35							
Prof. Base cilindro	606,62							
Densidade fluido	1							
Dados do reservatório								
Temperatura (° F)	96,8							
Gradiente de pressão	0,43	Interpretação de parâmetros						
Tempos de recuperação		P. reservatório	psi	870,08				
Tempo no qual topo da amostra foi perfurado	04/04/07 12:23:00	Pressão fluido hidrostático	psi	877,76	<i>STP=standard temp & pressure</i>			
Tempo que testemunho começa sair do furo	04/04/07 13:54:00	Temperatura-tempo recuperação	hs	0,256				
Tempo que testemunho chega à superfície	04/04/07 14:01:00	Tempo desorção-correção	hs	0,017				
Tempo de fechamento cilindro	04/04/07 14:09:23	Temperatura-final recuperação	hs*0.5	0,704				
Tempo zero-início da liberação de gás	04/04/07 13:54:04	Começo da regressão	hs*0.5	0,489	Tempo desorção (hs)	2.401,10		
Tempo do início das medidas	04/04/07 14:10:23	Fim da regressão	hs*0.5	0,687	Volume gás corrigido	449,84		

Tempo	Dados medidos				Condições das medidas			Dados corrigidos	
Data e hora	Tempo-desorção	Raiz quadrada do tempo de desorção	Volume Desorvido	Volume Desorvido Cumulativo	Temp.-cilindro	Temp. Amb.	Pressão Ambiente	Volume Desorvido Cumulat.	Conteúdo Gás Desorv. Cumulat.
mm/dd/aa hh:mm:ss	hs	hs*0.5	cm ³	cm ³	° F	° F	Inches Hg	cm ³ @ STP	cm ³ /g
04/04/07 14:09:23	0,239	0,489	0	0	96,80	79,30	30,00	0	0
04/04/07 14:10:23	0,255	0,505	0	0	95,01	84,20	29,94	0	0,00
04/04/07 14:13:23	0,305	0,553	2	2	95,02	84,40	29,94	2	0,00
04/04/07 14:18:23	0,389	0,623	2	4	96,80	84,40	29,94	4	0,01
04/04/07 14:23:23	0,472	0,687	2	6	95,00	84,60	29,94	6	0,01
04/04/07 14:28:23	0,555	0,745	2	8	97,88	84,70	29,94	8	0,01
04/04/07 14:38:23	0,722	0,850	4	12	95,18	84,70	29,94	11	0,02
04/04/07 14:48:23	0,889	0,943	0	12	97,34	84,70	29,94	11	0,02
04/04/07 14:58:23	1,055	1,027	4	16	94,82	84,60	29,94	15	0,03
04/04/07 15:08:23	1,222	1,105	4	20	96,62	84,40	29,94	19	0,04
04/04/07 15:28:23	1,555	1,247	4	24	95,90	84,00	29,94	23	0,05
04/04/07 15:48:23	1,889	1,374	2	26	95,36	83,70	29,94	25	0,05
04/04/07 16:08:23	2,222	1,491	4	30	95,00	83,10	29,94	29	0,06
04/04/07 16:39:23	2,739	1,655	2	32	95,36	81,10	29,94	31	0,06
04/04/07 17:10:23	3,255	1,804	2	34	95,72	79,50	29,91	32	0,06
04/04/07 17:55:23	4,005	2,001	2	36	96,44	79,30	29,94	34	0,07
04/04/07 18:43:23	4,805	2,192	4	40	95,90	78,30	29,91	38	0,08
04/04/07 19:31:23	5,605	2,368	4	44	96,26	78,30	29,91	42	0,08
04/04/07 20:31:23	6,605	2,570	4	48	96,98	76,10	29,94	46	0,09
04/04/07 21:31:23	7,605	2,758	4	52	97,88	76,10	29,94	50	0,10
04/05/07 07:32:23	17,622	4,198	10	62	97,88	76,60	29,97	59	0,12
04/05/07 10:26:23	20,522	4,530	8	70	97,16	79,00	30,03	67	0,13
04/05/07 15:26:23	25,522	5,052	8	78	94,82	82,20	30,02	75	0,15
04/05/07 21:26:23	31,522	5,614	0	78	98,06	76,60	30,00	75	0,15
04/06/07 09:29:00	43,566	6,600	8	86	97,34	74,70	30,03	83	0,16
04/06/07 19:41:00	53,766	7,333	12	98	95,00	78,60	29,97	94	0,19
04/07/07 07:12:00	65,282	8,080	8	106	94,82	74,50	29,88	102	0,20
04/07/07 07:41:00	65,766	8,110	0	106	94,82	74,70	29,88	102	0,20
04/07/07 14:30:00	72,582	8,520	6	112	97,88	81,70	29,85	108	0,21
04/07/07 19:11:00	77,266	8,790	12	124	98,24	80,40	29,80	119	0,24
04/08/07 07:28:00	89,549	9,463	0	124	95,00	72,00	29,68	119	0,24
04/08/07 18:11:00	100,266	10,013	10	134	95,00	79,30	29,74	129	0,25
04/09/07 07:25:00	113,499	10,654	0	134	96,26	70,70	29,77	129	0,25
04/09/07 17:11:00	123,266	11,103	8	96	95,54	78,40	29,81	136	0,27

04/10/07 07:23:00	137,466	11,725	0	96	98,42	67,50	29,80	136	0,27
04/10/07 19:06:00	149,182	12,214	0	96	95,72	77,00	29,77	136	0,27
04/12/07 08:20:00	186,416	13,653	6	102	95,54	73,20	29,91	142	0,28
04/12/07 18:41:00	196,766	14,027	6	108	97,16	76,80	30,00	148	0,29
04/13/07 19:12:00	221,282	14,876	8	116	95,72	78,30	29,97	156	0,31
04/14/07 19:11:00	245,266	15,661	8	124	96,08	81,30	29,94	163	0,32
04/15/07 18:56:00	269,016	16,402	6	130	95,54	82,80	30,00	169	0,34
04/16/07 14:55:00	288,999	17,000	4	134	96,80	91,80	30,06	173	0,34
04/18/07 09:34:00	331,649	18,211	6	140	95,54	74,30	29,91	179	0,35
04/19/07 09:45:00	355,832	18,864	8	148	96,44	68,40	29,91	187	0,37
04/20/07 09:29:00	379,566	19,482	12	160	98,60	70,50	29,91	198	0,39
04/21/07 09:11:00	403,266	20,081	14	174	98,24	69,00	29,88	212	0,42
04/22/07 09:24:00	427,482	20,676	14	188	73,80	73,80	29,91	226	0,45
04/23/07 08:58:20	451,055	21,238	18	206	95,18	68,50	29,77	243	0,48
04/24/07 08:47:00	474,866	21,791	14	220	98,60	72,70	29,74	257	0,51
04/25/07 09:14:37	499,326	22,346	12	232	98,06	72,30	29,74	268	0,53
04/26/07 09:33:00	523,632	22,883	10	242	98,96	67,80	29,71	278	0,55
04/27/07 09:37:00	547,699	23,403	0	242	95,18	54,70	30,00	278	0,55
04/30/07 10:07:00	620,199	24,904	26	268	95,72	61,20	29,71	304	0,60
05/02/07 09:11:00	667,266	25,831	26	294	95,18	70,20	29,83	329	0,65
05/04/07 13:54:00	719,982	26,832	18	312	97,16	77,20	29,85	346	0,69
05/08/07 15:40:00	817,749	28,596	10	322	97,88	65,10	29,94	356	0,71
05/11/07 13:20:00	887,416	29,790	10	332	94,82	69,80	30,00	366	0,73
05/15/07 14:18:51	984,396	31,375	10	342	95,18	67,50	29,80	376	0,74
05/18/07 15:29:59	1.057,582	32,520	6	348	96,98	68,40	30,00	382	0,76
05/25/07 15:11:00	1.225,266	35,004	0	348	98,78	60,10	29,91	382	0,76
05/29/07 15:31:00	1.321,599	36,354	10	358	95,36	66,40	30,00	392	0,78
06/01/07 13:56:00	1.392,016	37,310	10	368	99,50	72,50	29,65	401	0,79
06/05/07 13:48:00	1.487,882	38,573	0	368	96,62	58,30	29,85	401	0,79
06/08/07 15:12:00	1.561,282	39,513	6	374	98,06	70,20	29,88	407	0,81
06/12/07 14:22:00	1.656,449	40,699	10	384	96,62	72,90	29,77	417	0,83
06/15/07 14:00:00	1.728,082	41,570	6	390	96,98	66,20	29,50	422	0,84
06/19/07 14:07:00	1.824,199	42,711	0	390	98,24	64,90	29,83	423	0,84
06/22/07 15:40:00	1.897,749	43,563	10	400	97,16	79,50	29,74	432	0,86
06/29/07 14:42:00	2.064,782	45,440	0	400	100,22	59,40	29,97	432	0,86
07/04/07 15:37:00	2.185,699	46,751	10	410	95,90	75,90	29,80	442	0,87
07/09/07 14:11:00	2.304,266	48,003	0	410	99,32	61,00	29,83	442	0,87
07/11/07 13:54:00	2.351,982	48,497	0	410	95,18	49,30	30,03	446	0,88
07/13/07 15:01:00	2.401,099	49,001	0	410	95,54	49,50	29,97	450	0,89

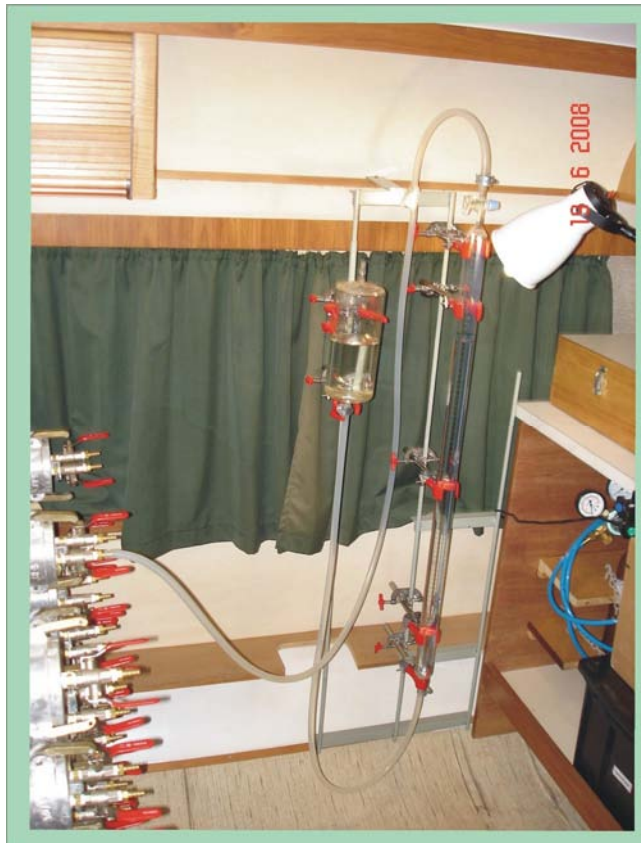


Figura 18. Realização de medidas de desorção de gás natural. Coluna de vidro graduada e reservatório de água em vidro borossilicatado utilizado para medição do volume do gás em desorção.

3.4.7. Testes de adsorção

Para medidas de adsorção em carvões, a análise foi realizada nas amostras como recebidas, com conteúdo de água. Após, o material foi transferido à célula de adsorção. Uma alíquota foi usada para a determinação do índice de umidade.

A figura 19A mostra um diagrama esquemático do experimento consistindo da instalação de uma célula da amostra, um jogo de “válvulas dirigidas” e um transdutor de pressão de alta precisão (pressão máx. 25 MPa, com uma precisão de 0.05% do valor de escala total). O volume entre as válvulas V2 e V3, incluindo o volume inoperante do transdutor de pressão, é usado como o volume da referência e determinado pela expansão do hélio em um procedimento de calibração. As amostras de carvão pulverizadas são colocadas em uma célula calibrada da amostra. Um filtro de 2 μm é usado para impedir que as partículas de carvão ou de mineral entrem nas válvulas. A célula da amostra é mantida em um forno com termostato no qual a temperatura é

constante. Devido às limitações da temperatura o transdutor de pressão e as válvulas (V1-V3) são mantidos em um compartimento termo-regulado separado em uma temperatura diferente do que a célula da amostra. Para os experimentos de adsorção do CO₂ de alta pressão o gás medido é armazenado em um vasilhame com 150 ml de pressão e 45 °C em seu estado supercrítico.

Método volumétrico para medidas de adsorção do gás no carvão - A fundamentação teórica e os procedimentos experimentais para a medida volumétrica de isotermas de adsorção do gás em carvões são discutidos em Mavor *et al. apud* Krooss *et al.* (2002)⁸. O processo de adsorção remove as moléculas do gás da fase de gás livre e resulta assim em uma diminuição da pressão de gás dentro do sistema experimental. O procedimento operacional fundamental para quantificar a adsorção do gás é a aproximação de Gibbs. A quantidade de gás adsorvido ($n_{\text{adsorvido}}$) é definida como a diferença entre a quantidade total do gás (n_{total}) presente no sistema e a quantidade que ocupa o volume de vazios (V_{vazios}), isto é o volume não ocupado pela amostra contínua. Esta última quantidade é calculada pela concentração molar (c_{gas}) na fase de gás que é obtida de uma equação de estado (EOS) do gás para as condições correspondentes da pressão e de temperatura:

$$N_{\text{adsorvido}} = n_{\text{total}} - c_{\text{gas}} V_{\text{vazios}}$$

$$= n_{\text{total}} - c_{\text{gas}} (V_{\text{célula da amostra}} - V_{\text{amostra}}).$$

Esta aproximação supõe que a concentração do gás é uniforme até uma superfície matemática que separa as fases homogêneas do sólido e de gás. Os volumes relevantes para a medida e a avaliação da adsorção adicional (de Gibbs) são mostrados na Fig. 19B.

A quantidade total de gás introduzida no sistema é computada das quantidades de gás transferidas sucessivamente através do volume de referência (V_{ref}) na célula da amostra. O valor de $n_{\text{adsorvido}}$ depende da avaliação precisa do volume (V_{amostra}) que é determinado por medidas da expansão do hélio antes da experiência de adsorção.

⁸ MAVOR, M. J., OWEN, L. B.; PRATT, T. J. Measurement and evaluation of coal sorption isotherm data. In: SPE 20728, SPE 65th ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 1990, New Orleans, 1990.

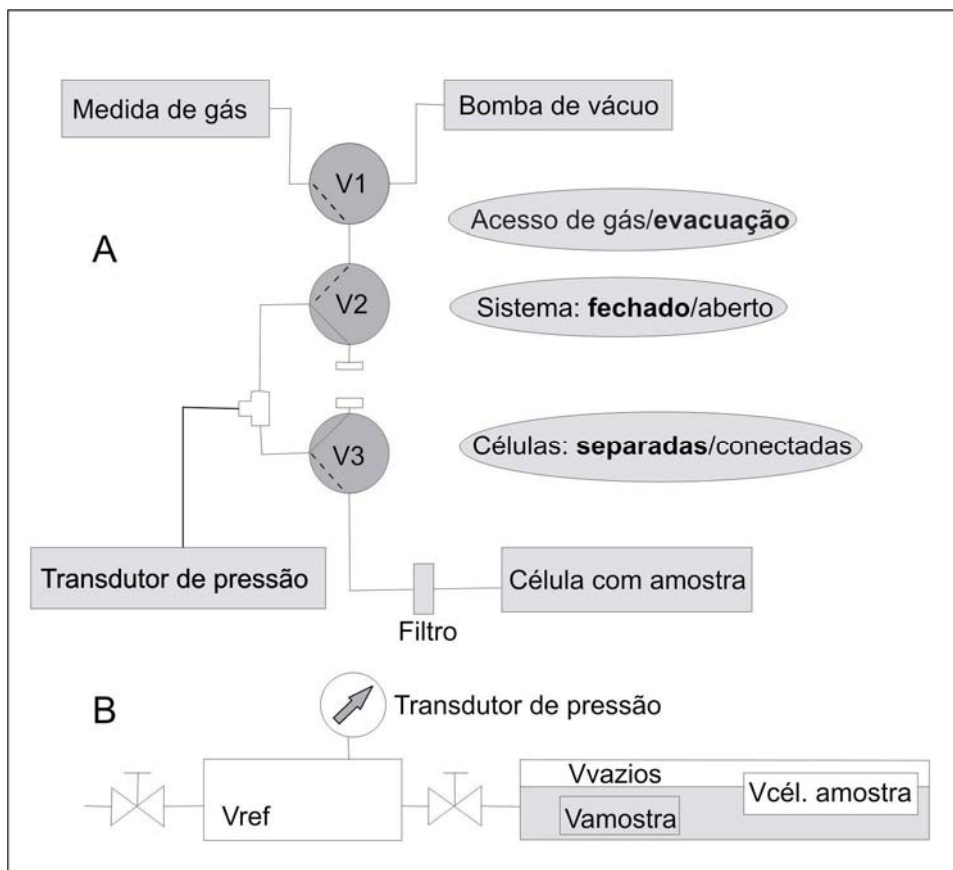


Figura 19. Diagrama esquemático de um experimento para medição de adsorção de gás em carvões. (A) Volume entre V2 e V3 incluindo o volume inativo do transdutor de pressão usado como volume de referência. Definições do método volumétrico de medidas de adsorção de gás. (B) Vref: volume da célula de referência. (modificada de Krooss *et al.*, 2002).

O método adicional de adsorção de Gibbs supõe uma relação constante do volume da fase condensada e do volume de vazios durante toda experiência e não requer nenhuma suposição adicional. Adsorção, entretanto, resulta em concentrações não uniformes na vizinhança da superfície sólida e na formação de uma fase adsorvida. Em pressões baixas a fase de gás tem uma densidade específica muito mais baixa do que a fase adsorvida de modo que o volume do último possa ser negligenciado com respeito ao volume de vazios da célula da amostra. Em experiências de alta pressão de adsorção a quantidade de fase adsorvida aumenta quando, ao mesmo tempo, a diferença da densidade entre o gás livre e o gás adsorvido diminui. O volume da célula da amostra é subdividido assim no volume da amostra sólida (adsorvido), no volume da fase adsorvida e no volume de vazios:

$$V_{\text{célula da amostra}} = V_{\text{amostra}} + V_{\text{vazios}} + V_{\text{fase adsorvida}}$$

Como a densidade da fase adsorvida não pode prontamente ser determinada esta avaliação tem que confiar em estimativas.

Os testes de adsorção foram realizados na Universidade de Aachen na Alemanha, no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Geologia.

3.4.8. Análises de Isótopos de Carbono e Composição do gás

Os hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos foram quantificados por cromatografia em fase gasosa com o uso de *FID* (*flame ionization detector*) e *TCD* (*thermal conductivity detector*), respectivamente. As composições isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e de hidrogênio (δD) foram medidas através da técnica *GC-TC-IRMS* (*gas chromatography-thermal conversion-ion ratio monitoring system*). Para cada elemento foi montado um sistema *GC-TC-IRMS* através de um acoplamento de um cromatógrafo a gás (HP 8990) e um espectrômetro de massas específico (*Finnigan Mat 252*), para medição de $\delta^{13}\text{C}$ e *Finnigan Mat XLS* para medição de δD .

Os resultados das análises isotópicas estão expressos em partes por mil (‰), contra os padrões internacionais PDB, para $\delta^{13}\text{C}$, e VSMOW, para δD , usando-se a notação delta representada por $\delta = [(R_{\text{am}} - R_{\text{pad}})/R_{\text{pad}}] \times 1000$, onde R_{am} e R_{pad} representam $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou D/H da amostra e do padrão, respectivamente.

O objetivo dessa análise é mostrar que o estudo do δD juntamente com $\delta^{13}\text{C}$, aumenta a capacidade da geoquímica de gases para investigar a origem (termogênica x biogênica) de hidrocarbonetos gasosos.

Quanto à análise da composição do gás, algumas amostras foram selecionadas e analisadas utilizando um Cromatógrafo Gasoso em termos da composição do gás -metano, propano e butano e gases não-hidrocarbonetos (CO_2 e N_2). Ambas as análises foram realizadas pelo CENPES/Petrobrás.

CAPÍTULO IV

4.1. Resultados

4.2 Análises Petrográficas

4.2.1. Reflectância da Vitrinita

Os valores da reflectância da vitrinita mostram uma grande variação, desde 0.65 até 2.61 Ro%, indicando um *rank* de betuminoso alto volátil C até semi-antracita (figura 20 e tabela 4), porém estes valores podem ser divididos em duas populações. Uma população com valores da reflectância da vitrinita mais baixos (0.65-1.2 Ro%) e a segunda população com valores mais elevados (1.4 -2.61 Ro%), a qual foi afetada por intrusões vulcânicas que causaram um aumento no nível de maturação (amostras da camada L).

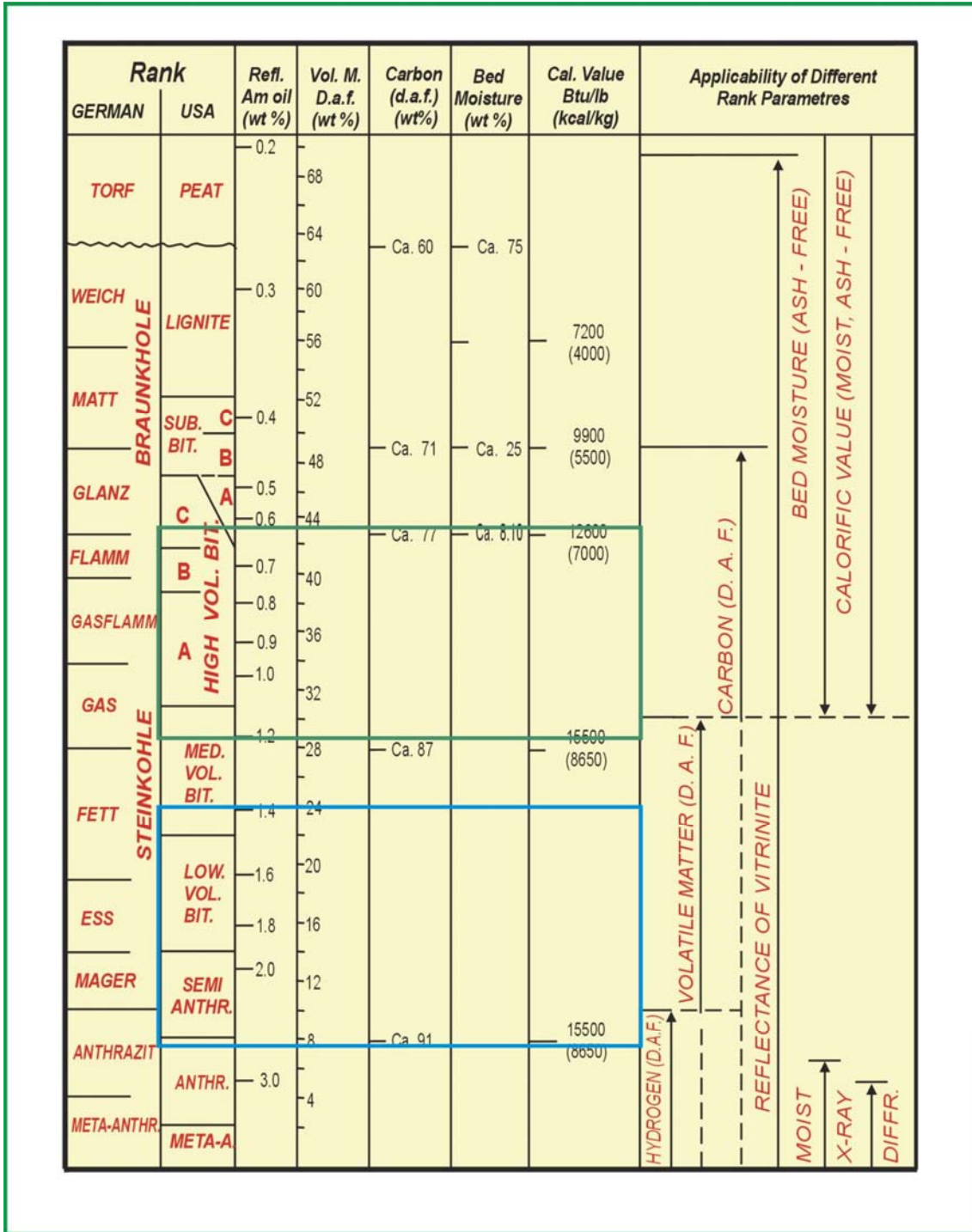


Figura 20. Diagrama de Taylor *et al.* (1998) utilizado para determinação e classificação do grau de carbonificação das amostras de carvão. Destacado em verde o rank das amostras com valores da reflectância da vitrinite mais baixos. Em azul, o rank das amostras que tiveram seus valores afetados por intrusões vulcânicas.

4.2.2. Análise de Macerais

A composição petrográfica das amostras (sem matéria mineral) é variável. O range da vitrinite varia de 2,2 até 60,9%, liptinite 0 até 13,6% e inertinite 37,5 até 97,8% porém pode-se dizer que há predominância de vitrinite e inertinite (tabela 4 e Figura 21).

Incluindo a matéria mineral, a vitrinite apresenta um range de 1 até 53% (principalmente telocolinite), liptinite 0 até 12% (principalmente liptodetrinite, esporinite e cutinite) e inertinite 31,2 até 66,2% (principalmente fusinite, semifusinite e inertodetrinite).

A matéria mineral mostra um range de 6,6 até 55% (tabela 4). Quanto à matéria mineral, ocorre mais abundantemente pirita seguida de argilas. Carbonato e quartzo também ocorrem, porém em menor quantidade.

A Figura 21 mostra o diagrama ternário dos grupos de macerais das camadas estudadas onde podemos observar uma distinta separação entre as camadas, sendo um grupo composto pelas camadas G, I e L1+L3 com conteúdo de inertinite >60% e vitrinite <30%, (Grupo A) enquanto que o segundo grupo constituído pelas demais camadas apresenta de 35-60% de inertinite e 30-60% de vitrinite (Grupo B). Quando comparamos os 2 grupos com a quantidade de gás total (tabela 10) percebe-se que a grande maioria das amostras do Grupo A (que contém altos valores de inertinite) exhibe baixos valores de gás mostrando assim uma correlação negativa com a inertinite .

Tabela 4. Composição maceral e mineral, macerais recalculados (sem matéria mineral) e *rank* das amostras estudadas baseado na reflectância da vitrinita.

Cilindro	1	2	3	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Camada	A	L1	L2	L2	B	L3	C	C	C	C	C	D	D
Nº Amostra	07-128	07-114	07-117	07-118	07-131	07-121	07-151	07-153	07-123	07-155	07-160	07-166	07-162
Telocolinita (%)	34	4,4	35,4	30,4	32,6	1	26	40	27	44	42,6	43,4	40
Desmocolinita (%)	12,6	0	0	4	4,4	0	5	2,4	15	2,8	4	4	5,4
Total vitrinita (%)	46,6	4,4	35,4	34,4	37	1	31	42,4	42	46,8	46,6	47,4	45,4
Vitrinita S MM	52,6	9,8	41,7	42,3	50,1	2,2	38,3	46	47,7	51,3	53,9	53	51,2
Esporinita (%)	0,2	0	0	0	0	0	3	0,6	2	2	2,4	1,6	3,2
Cutinita (%)	1,6	0	0	0	0	0	2	1,8	2	2	0	0	0
Resinita (%)	0	0	0	0,4			0	0,2		0,4			
Liptodetrinita (%)	1,6	0	0	0,6	0	0	6	2,8	4	5	3,4	6,4	6,8
Total liptinita (%)	3,4	0	0	1	0	0	11	5,4	8	9,4	5,8	8	10
Liptinita S MM	3,8	0	0	1,2	0	0	13,6	5,9	9,1	10,3	6,7	9	11,3
Fusinita (%)	15,8	4,6	10,8	14,6	8,8	2	9	11,4	14	10,8	12,6	14,4	18,8
Semifusinita (%)	11	5,4	10,2	13,2	14	5	10	15	12	15	6	7	5
Inertodetrinita (%)	11,8	30,6	28,4	18,2	14	37	20	17,4	12	7,6	15,4	12	9,4
Macrinita (%)	0	0	0	0	0	0	0	0,6	0	0,8	0	0,6	0
Micrinita (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,8	0	0	0
Total inertinita (%)	38,6	40,6	49,4	46	36,8	44	39	44,4	38	35	34	34	33,2
Inertinita S MM	43,6	90,2	58,3	56,5	49,9	97,8	48,1	48,1	43,2	38,4	39,4	38	37,5
Argila (%)	2,4	22	0	4	10	16	2	1	3	1,4	6	2,6	4
Carbonato (%)	0	20	2	4	6	16	0	1	1	1	1,6	2	2
Quartzo (%)	1	3	2	0,6	2,2	8	2,8	0,8	2	1,4	3	4	2
Pirita (%)	8	10	11,2	10	8	15	14,2	5	6	5	3	2	3,4
Matéria Min. (%)	11,4	55	15,2	18,6	26,2	55	19	7,8	12	8,8	13,6	10,6	11,4
Rrandom (%)	0.65	2.61	1.62	1.39	0.88	1.44	0.76	0.82	0.79	0.77	0.94	0.92	0.83
Numero de pontos	50	100	50	50	100	100	100	100	50	100	100	100	100
<i>Rank</i>	SBA	SANT	BBVol	BMVol	BHVolA	BMVol	BHVolB	BHVolA	BHVolA	BHVolB	BHVolA	BHVolA	BHVolA

Cilindro	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Camada	E	E	E	F	G	G	G	G	G	H	H	I
Nº Amostra	07-168	07-173	07-125	07-170	07-174	07-175	07-164	07-177	07-178	07-186	07-187	07-181
Telocolinita (%)	38,8	38	33,8	31	17,6	2,6	13	14	16,8	52,2	29	7,6
Desmocolinita (%)	4	2	12,2	1,6	0	12	5	2,4	3,6	0,8	15	0,4
Total vitrinita (%)	42,8	40	46	32,6	17,6	14,6	18	16,4	20,4	53	44	8
Vitrinita S MM	47	44,9	55,4	34,9	20,8	17,4	20	20,1	23,2	60,9	53,5	17,1
Esporinita (%)	2	1	2	1,2	0,4	2,8	0,8	0,4	1,4	0	0	0,4
Cutinita (%)	0,6	2	3,2	0	0	4	5,2	2	2,2	0	0	0,4
Resinita (%)			0,6				6	0,6				
Liptodetrinita (%)	4,8	4	0	3,8	0,6	3,2	0	2	6	0	0	1,2
Total liptinita (%)	7,4	7	5,8	5	1	10	12	5	9,6	0	0	2
Liptinita S MM	8,2	7,9	7	5,4	1,2	11,9	13,3	6,2	10,9	0	0	4,3
Fusinita (%)	16,6	13	9,8	30,2	27,2	23	12,6	20,8	13,6	11,2	19,6	3,6
Semifusinita (%)	6,4	11	8,6	9	12,2	9,4	14,2	9,4	13,4	11,8	7,6	7,6
Inertodetrinita (%)	17,8	18	12,8	16,6	26,8	27	33,2	29,8	31	9	9,8	25,6
Macrinita (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0,2	0
Micrinita (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,6	0,4	0
Esclerotinita (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,4	0,6	0
Total inertinita (%)	40,8	42	31,2	55,8	66,2	59,4	60	60	58	34	38,2	36,8
Inertinita S MM	44,8	47,2	37,6	59,7	78	70,7	66,7	73,7	65,9	39,1	46,5	78,6
Argila (%)	1	2	3,6	2	3,2	6	2	6	4	3	3,8	29
Carbonato (%)	1	3	3	0,6	2	2,8	2	4	4	2	2	5
Quartzo (%)	3	3	3	2	6	3,2	3	6	1	4	6	15,8
Pirita (%)	5	3	7,4	2	4	4	3	2,6	3	4	6	3,4
Matéria Min. (%)	10	11	17	6,6	15,2	16	10	18,6	12	13	17,8	53,2
Rrandom (%)	0.93	0.97	0.71	0.91	1.19	1.11	0.95	0.94	1.02	0.88	0.83	1.05
Numero de pontos	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<i>Rank</i>	BHVolA	BHVolA	BHVolA	BHVolA	BMVol	BMVol	BHVolA	BHVolA	BHVolA	BHVolA	BHVolA	BHVolA

SBA: Subbetuminoso A; S.ANT: Semi-Antracita; BBVol:Betuminoso Baixo Volátil ; BMVol:Betuminoso Médio Volátil; BHVolA:Betuminoso Alto Volátil A; BHVolB: Betuminoso Alto Volátil B; S MM: sem matéria mineral.

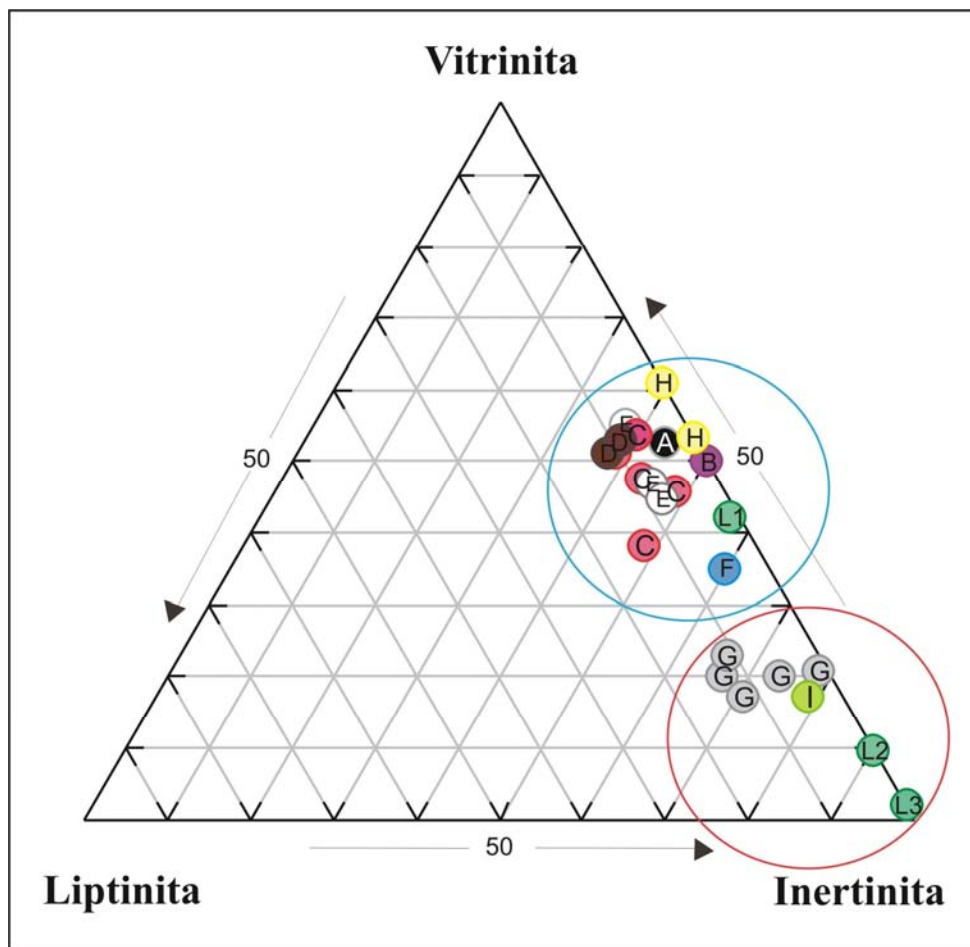


Figura 21. Diagrama ternário mostrando a composição de grupos de macerais (sem matéria mineral) das diferentes camadas de carvão estudadas. Em vermelho Grupo A e em azul Grupo B.

4.2.3. Descrição dos litotipos

O litotipo dominante nas camadas de carvão é o litotipo fosco (D-durênio), em 59,9% da espessura total das amostras (tabela 5). Já o litotipo brilhante (B-vitrênio) aparece mais raramente (somente em 4,1% da espessura total das amostras) e em espessuras bem menores (lâminas de 1 a 9 cm). A figura 22 mostra um perfil dos litotipos da camada G, mostrando um carvão mais “limpo” na base, com menor contribuição de matéria mineral (e conseqüentemente presença do litotipo bandado brilhante (BB)) e maior conteúdo de matéria mineral no topo da camada (fosco bandado- BD e fosco-D).

Tabela 5. Porcentagem dos litotipos na camadas de carvão da jazida Santa Terezinha.

Litotipo	Valor
Brilhante (B)	4,1%
Bandado Brilhante (BB)	10,7%
Carvão Bandado (BC)	4,5%
Fosco bandado (BD)	20,8%
Fosco (D)	59,9%

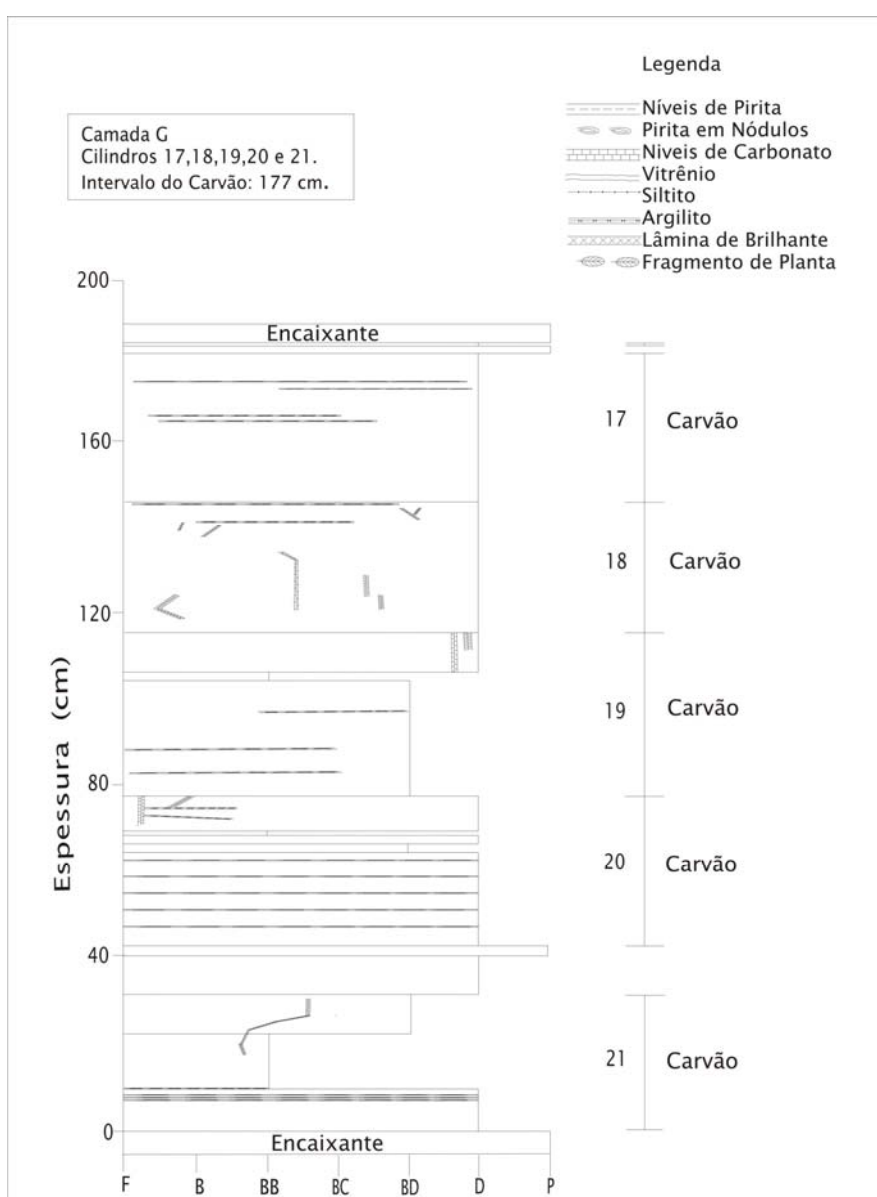


Figura 22. Perfil dos litotipos na camada G da jazida Santa Terezinha.

4.3. Análises Químicas

4.3.1. Análise Imediata

Quanto ao percentual de umidade das amostras (como recebidas), este varia de 0,71 a 1,71% em peso, já o percentual de cinzas mostrou valores de 34,43 até 92,7% em peso com o maior valor representado pela amostra da camada L1 (tabela 6).

A matéria volátil obteve um range de 5,0-29,6%. A camada com menor valor de matéria volátil é a camada L1 a qual exhibe um alto valor de cinzas. Quando recalculadas em *dry ash free* as amostras mostraram um range de 32,59-45,01% em peso (amostras com menos de 50% de cinzas). O percentual de carbono fixo mostrou uma variação de 1,3 a 41,55% em peso (tabela 6).

4.3.2. Poder Calorífico (PC)

O poder calorífico, expresso em kcal/kg, obteve resultados variando de 170 a 6265Kcal/Kg, com apenas duas amostras apresentando valores reduzidos em comparação com os demais (07-114 e 07-121) com valores de 170 e 565 Kcal/Kg respectivamente, ambas com alto teor de cinzas (tabela 6). A amostra que obteve maior valor de poder calorífico foi a amostra de carvão da camada A, com valor de 6265 kcal/kg.

4.3.3. Teor de enxofre (St)

Quanto ao teor de enxofre, os valores variaram entre 0,12 e 7,68% em peso, tendo os maiores valores correspondidos às amostras da camada L2 (amostra 07-118) e A (amostra 07-128), sendo esses de 6,88 e 7,68% . O menor valor corresponde à camada L1, amostra 07-114 (tabela 6).

Tabela 6. Resultados de análises químicas e petrográficas (U, umidade %; Cz, cinza (base seca) %; MV, matéria volátil, *d.a.f.*: *dry ash free*; CF, carbono fixo; St., enxofre total (b.s.)%; PC, poder calorífico (b.s.)% kcal/kg, MM, matéria mineral). Os grupos de macerais são apresentados com e sem matéria mineral.

Cilindros	Camada	Amostra	U	Cz	MV	CF	MV (d.a.f)	S _t	PC	Ro (%)	Vitrinita	Liptinita	Inertinita	MM	Vitrinita	Liptinita	Inertinita
1	A	07-128	0,71	53,64	29,58	16,07	64,80	7,68	6265	0,65	46,6	3,4	38,6	11,4	52,6	3,8	43,6
2	L1	07-114	1,00	92,7	5,0	1,3	79,37	0,15	170	2,61	4,4	0,0	40,6	55,0	9,8	0	90,2
3	L2	07-117/07-118	1,71	73,43	9,94	14,92	39,99	6,88	1490	1,50	35,0	0,4	48,0	16,6	42,0	0,5	57,5
4	B	07-131	1,36	62,17	15,02	21,45	41,18	2,58	2900	0,88	37,0	0,0	36,8	26,2	50,1	0	49,9
5	L3	07-121	1,61	83,98	10,36	4,05	71,89	0,12	565	1,44	1,0	0,0	44,0	55,0	2,2	0	97,8
6	C	07-151	1,41	68,07	14,65	15,87	48,00	2,06	2035	0,76	31,0	11,0	39,0	19,0	38,3	13,6	48,1
7	C	07-153	1,53	46,39	19,73	32,35	37,88	0,41	4110	0,82	42,4	5,4	44,4	7,8	46,0	5,9	48,1
8	C	07-123	1,5	35,4	22,73	40,37	36,02	0,7	5180	0,79	42,0	8,0	38,0	12,0	47,7	9,1	43,2
9	C	07-155	1,33	37,09	24,82	36,76	40,31	0,48	5855	0,77	46,8	9,4	35,0	8,8	51,3	10,3	38,4
10	C	07-160	1,08	34,43	29,03	35,46	45,01	0,31	5095	0,94	46,6	5,8	34,0	13,6	53,9	6,7	39,4
	C total		1,39	43,74	22,44	32,46	41,45	0,77	4499	0,82	42,0	7,9	37,9	12,3	47,9	9	43,1
11	D	07-166	1,44	49,34	21,26	27,96	43,19	0,31	4555	0,92	47,4	8,0	34,0	10,6	53,0	9	38
12	D	07-162	1,13	36,03	27,57	35,27	43,87	0,68	5345	0,83	45,4	10,0	33,2	11,4	51,2	11,3	37,5
	D total		1,27	42,08	24,70	31,95	43,56	0,51	4986	0,87	46,3	9,1	33,6	11,0	52,0	10,2	37,8
13	E	07-168	1,59	55,45	17,32	25,64	40,32	0,22	3750	0,93	42,8	7,4	40,8	10,0	47,0	8,2	44,8
14	E	07-173	1,2	35,2	22,05	41,55	34,67	1,34	5295	0,97	40,0	7,0	42,0	11,0	44,9	7,9	47,2
15	E	07-125	1,56	40,34	24,35	33,75	41,91	1,18	5730	0,71	46,0	5,8	31,2	17,0	55,4	7	37,6
	E total		1,43	42,23	21,72	34,62	38,80	1,00	5067	0,85	42,9	6,7	37,7	12,7	49,1	7,7	43,2
16	F	07-170	1,41	52,15	18,45	27,99	39,73	0,27	3495	0,91	32,6	5,0	55,8	6,6	34,9	5,4	59,7
17	G	07-174	1,31	61,93	13,76	23	37,43	0,22	2500	1,19	17,6	1,0	66,2	15,2	20,8	1,2	78
18	G	07-175	1,28	45,63	17,3	35,79	32,59	0,19	4150	1,11	14,6	10,0	59,4	16,0	17,4	11,9	70,7
19	G	07-164	1,24	53,89	16,64	28,23	37,08	0,2	3660	0,95	18,0	12,0	60,0	10,0	20,0	13,3	66,7
20	G	07-177	1,28	62,75	15,2	20,77	42,26	0,21	2800	0,94	16,4	5,0	60,0	18,6	20,1	6,2	73,7
21	G	07-178	1,17	53,92	16,75	28,16	37,30	0,28	3565	1,02	20,4	9,6	58,0	12,0	23,2	10,9	65,9
	G total		1,26	55,76	15,89	27,10	37,36	0,22	3321	1,04	17,3	7,4	60,8	14,4	20,2	8,7	71,1
22	H	07-186	0,98	46,39	22,72	29,91	43,17	1,14	4290	0,88	53,0	0,0	34,0	13,0	60,9	0	39,1
23	H	07-187	0,92	63,35	17,71	18,02	49,57	1,66	2550	0,83	44,0	0,0	38,2	17,8	53,5	0	46,5
	H total		0,95	54,63	20,28	24,13	49,57	1,39	2550	0,95	48,6	0,0	36,0	15,3	57,4	0	42,6
24	I	07-181	1,32	79,55	10,1	9,03	52,80	1,11	1055	1,05	8,0	2,0	36,8	53,2	17,1	4,3	78,6

4.3.4. Difração de raio-X (DRX)

Quanto às amostras de carvão estudadas, a mineralogia determinada pela difração de raios-X é constituída principalmente por quartzo, caolinita e mica (tabela 7), mas também ocorrem pirita, anquerita, calcita, dolomita, albita e alunita (mais raramente). Os difratogramas de duas amostras representativas (07- 175-parte superior da camada G e 07-160-base da camada C) são mostrados na figura 23.

Tabela 7. Identificação mineralógica semi-quantitativa das amostras de carvão analisadas por DRX.

Cilindros	Camada	Amostra	Qz	Cao	Mica	Pi	Anq	Calcita	Dolomita	Alb	Alun
1	A	07-128	X	X	X	X		X	X		
2	L1	07-114	X	X	X					X	X
3	L2	07-117	X	X	X					X	
3	L2	07-118	X	X	X	X			X		
4	B	07-131	X	X	X		X				
5	L3	07-121	X	X	X						
6	C	07-151	X	X	X	X					
7	C	07-153	X	X	X						
8	C	07-123	X	X	X		X			X	
9	C	07-155	X	X	X			X			
10	C	07-160	X	X	X		X	X			
11	D	07-166	X	X	X			X			
12	D	07-162	X	X	X			X	X		
13	E	07-168	X	X	X						
14	E	07-173	X	X		X					
15	E	07-125	X	X	X	X		X	X		
16	F	07-170	X	X	X						
17	G	07-174	X	X							
18	G	07-175	X	X	X						
19	G	07-164	X	X	X			X			
20	G	07-177	X	X	X						
21	G	07-178	X	X	X						
22	H	07-186	X	X	X		X				
23	H	07-187	X	X	X		X				
24	I	07-181	X	X	X						

Qz: quartzo; Cao: caolinita; Pi: pirita Anq : anquerita; Alb:albita; Alun:alunita

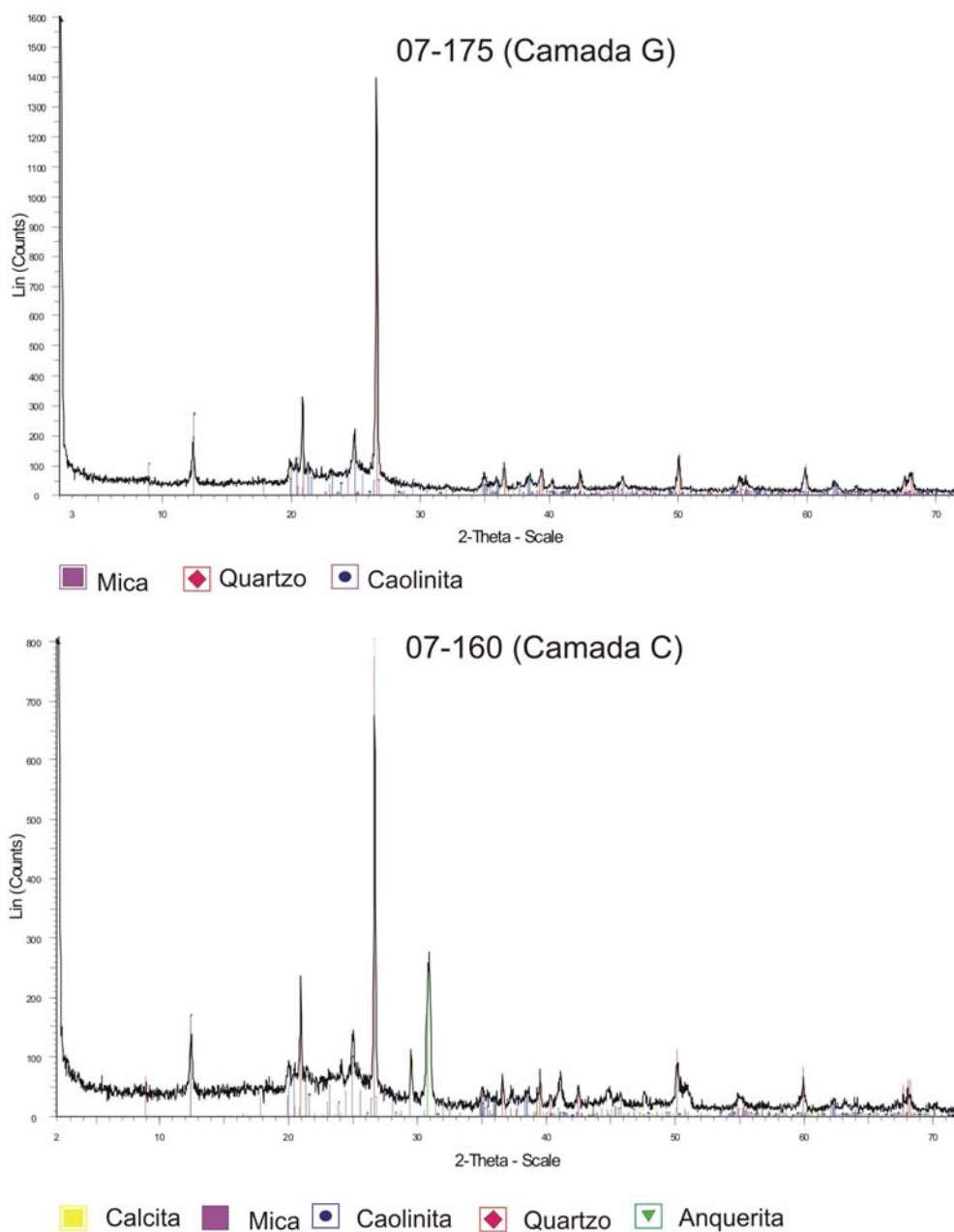


Figura 23. Difratomogramas mostrando a mineralogia encontrada nas amostras de carvão.

4.3.5. FRX

Elementos maiores

A distribuição dos elementos maiores é baseada nas características do carvão, sendo assim, a proporção dos diferentes elementos nas cinzas foi recalculada

para a base do carvão (“*coal basis*”) e é detalhada na tabela 8. Nas amostras estudadas as maiores concentrações de elementos maiores foram de SiO₂, seguido pelo Al₂O₃ e pelo Fe₂O₃, como descrito abaixo detalhadamente. O alto conteúdo de SiO₂ e Fe₂O₃ pode ser explicado pela quantidade de pirita encontrada nas amostras, SiO₂ ainda pode estar relacionada ao quartzo e caolinita e Fe₂O₃ á anquerita. Já o Al₂O₃ pode ser correlacionado à caolinita e ilita (argilomineral).

O percentual de SiO₂ nas amostras é alto, com valores variando de 14,80% á 67,07% . O conteúdo de Al₂O₃ é variável, de 3,81% a 24,76%.

O conteúdo de TiO₂ é baixo, com todas as amostras apresentando valores menores que 1%. O conteúdo de Fe₂O₃ é variável, desde 0,47% até 16,21%.

O percentual de MnO é muito baixo, variando de 0,004 a 0,032%. Em algumas amostras o MnO não foi detectado (tabela 9). O conteúdo de MgO também é baixo, porém com valores variando de 0,09 á 3,57%.

O conteúdo de CaO é variável, com um range variando de 0,13 a 7,27%. O conteúdo de Na₂O não foi detectado na maioria das amostras. O maior valor está representado pela amostra 07-114 (camada L1) com o valor de 0,624%.

O conteúdo de K₂O variou entre 0,25 e 2,51%. O percentual de P₂O₅ de todas as amostras analisadas é extremamente baixo, de 0,01 a 0,14%. O percentual de SO₄ mostrou valores de 0,06 a 2,77%.

Elementos traço

Os elementos-traço os quais contem maior concentração nas amostras de carvão do poço CBM 001-ST-RS são o Cr, o qual apresenta um range de 113,27 até 671,51 ppm, seguido de Sr (valor médio total=205,56 ppm) e Ba (valor médio total de 204,04 ppm) (tabela 9). Segundo Davidson e Clarke *apud* Pires (2002)⁹, o Cr está relacionado com a presença de argilas no carvão, a qual é confirmada pela petrografia onde se encontrou uma composição mineral com bastante argilas.

⁹ DAVIDSON, R. M.; CLARKE, L.B. **Trace elements from coal**. London: IEA coal Research, 1996 (IEAPER/21).

Tab. 8. Composição química de elementos maiores (em porcentagem) das amostras de carvão determinada por FRX e gravimetria (P.F.) - corrigidos para “coal basis”.

Cilindros	Camada	Amostra	Cz	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃ (total)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₄	P.F.	Total
1	A	07-128	53,64	18,93	3,81	0,16	9,12	0,043	3,57	7,27	0,086	0,45	0,03	2,77	1,73	47,98
2	L1	07-114	93,13	67,07	17,69	0,75	1,69	0,009	0,79	0,21	0,624	2,51	0,05	0,09	1,07	92,58
3	L2	07-117/07-118	73,43	42,11	10,72	0,44	9,6	0,01	1,05	1,33	0,28	1,42	0,04	1,8	2,2	71
4	B	07-131	62,17	40,64	8,75	0,35	4,40	0,019	1,14	1,85	0,354	1,09	0,14	1,75	1,21	61,71
5	L3	07-121	83,98	53,77	24,76	0,98	0,92	nd	0,23	0,13	nd	1,36	0,03	nd	1,07	83,27
6	C	07-151	68,07	43,17	17,26	0,71	3,33	0,007	0,31	0,35	nd	0,93	0,01	1,12	0,91	68,10
7	C	07-153	46,39	30,71	12,39	0,58	0,62	0,005	0,21	0,29	nd	0,71	0,02	0,76	0,58	46,87
8	C	07-123	35,4	22,20	9,38	0,40	0,66	0,004	0,28	0,57	nd	0,55	0,04	0,85	0,56	35,49
9	C	07-155	37,09	24,05	9,70	0,47	0,47	0,007	0,09	0,64	nd	0,50	0,04	0,65	0,52	37,13
10	C	07-160	34,43	14,80	5,27	0,22	1,74	0,017	2,10	5,78	nd	0,25	0,01	1,03	3,39	34,62
	C total		43,74	26,00	10,59	0,47	1,36	0,01	0,64	1,64	nd	0,6	0,02	0,88		
11	D	07-166	49,34	30,37	13,78	0,50	1,41	0,005	0,30	0,51	nd	0,65	0,12	0,86	0,53	49,04
12	D	07-162	36,03	17,62	8,54	0,34	1,53	0,022	0,74	3,81	0,011	0,36	0,04	1,16	1,74	35,9
	D total		42,08	23,42	10,92	0,41	1,48	0,014	0,54	2,31		0,5	0,08	0,95		
13	E	07-168	55,45	36,02	15,70	0,72	0,58	0,006	0,14	0,31	nd	0,76	0,03	0,44	0,74	55,45
14	E	07-173	35,2	21,31	8,05	0,40	2,12	0,004	0,19	0,56	nd	0,40	0,04	0,57	1,36	35,02
15	E	07-125	40,34	23,49	9,42	0,44	2,30	0,004	0,18	1,53	nd	0,42	0,05	1,25	1,04	40,11
	E total		42,23	25,84	10,49	0,50	1,80	0,005	0,17	0,86	nd	0,5	0,04	0,79		
16	F	07-170	52,15	32,31	12,68	0,69	1,00	0,010	0,25	2,00	nd	0,63	0,03	1,09	1,06	51,75
17	G	07-174	61,93	42,09	16,55	0,70	1,15	0,006	0,22	0,14	nd	0,80	0,02	0,06	0,79	62,52
18	G	07-175	45,63	31,38	10,10	0,42	0,78	0,005	0,14	0,79	nd	0,49	0,01	0,69	0,55	45,36
19	G	07-164	53,89	37,52	12,42	0,58	0,79	0,005	0,18	0,43	nd	0,78	0,02	0,66	0,48	53,86
20	G	07-177	62,75	40,58	18,40	0,64	0,78	0,006	0,17	0,16	nd	0,90	0,04	nd	0,58	62,25
21	G	07-178	53,92	37,73	10,63	0,47	1,76	0,032	0,33	0,81	nd	0,67	0,03	0,74	0,66	53,87
	G total		55,76	37,92	13,73	0,57	1,03	0,01	0,20	0,45	nd	0,7	0,02			
22	H	07-186	46,39	32,78	6,77	0,37	1,76	0,009	0,63	2,33	nd	0,51	0,03	1,46	0,57	47,22
23	H	07-187	63,35	42,81	10,43	0,51	3,09	0,013	0,73	1,59	nd	0,91	0,04	1,73	1,17	63,00
	H total		54,63	37,66	8,55	0,44	2,41	0,011	0,68	1,97	nd	0,7	0,03	1,59		
24	I	07-181	79,55	55,98	18,22	0,80	1,24	0,008	0,30	0,37	0,048	1,44	0,02	0,41	0,88	79,69

Tabela 9. Composição química para elementos-traço (em ppm) de amostras de carvão determinada por FRX - Valores corrigidos para base do carvão.

Cilindros	Camada	Amostra	Cz	Y	Pb	Ni	Co	Cu	Ga	Sr	Zr	Zn	Nb	Rb	As	Cr	Ba
1	A	07-128	53,64	56,32	71,88	49,89	48,81	15,02	9,12	313,79	58,47	62,76	6,97	32,72	42,91	187,20	67,59
2	L1	07-114	93,13	24,21	7,45	40,98	nd	16,76	20,49	206,75	233,76	29,80	23,28	244,00	5,59	273,80	366,00
3	L2	07-117/07-118	73,43	51,77	52,72	50,63	65,44	24,83	15,77	187,26	131,05	66,61	15,64	151,84	48,81	155,99	217,58
4	B	07-131	62,17	83,93	20,52	68,39	12,43	26,11	17,41	857,95	195,21	308,98	14,92	144,86	23,00	282,25	202,67
5	L3	07-121	83,98	30,23	57,95	33,59	nd	33,59	26,87	94,06	295,61	15,96	31,07	116,73	8,40	211,63	293,93
6	C	07-151	68,07	52,41	64,67	106,19	10,21	30,63	25,87	86,45	205,57	43,56	27,23	99,38	39,48	415,23	186,51
7	C	07-153	46,39	25,51	33,40	47,78	nd	17,16	14,84	102,52	200,40	21,34	14,38	57,52	4,18	174,43	184,17
8	C	07-123	35,4	18,41	24,43	49,56	nd	21,59	11,68	231,52	164,26	16,28	10,62	46,02	3,89	160,01	121,07
9	C	07-155	37,09	15,95	41,54	64,54	nd	19,66	14,09	206,22	205,48	24,85	12,61	42,28	5,19	225,88	138,35
10	C	07-160	34,43	32,02	15,15	32,71	nd	11,71	9,98	125,33	81,60	9,30	8,26	15,84	3,79	113,27	55,09
	C total		43,74	28,68	34,98	59,09	nd	19,90	15,04	151,54	168,63	22,50	14,32	50,84	10,88	213,30	134,07
11	D	07-166	49,34	71,05	441,59	48,85	nd	18,26	16,78	409,03	242,75	368,08	16,28	63,65	67,60	184,53	350,81
12	D	07-162	36,03	46,12	68,10	52,24	3,60	31,71	16,21	246,81	164,30	37,83	14,41	30,99	19,10	146,28	128,63
	D total		42,08	57,45	237,87	50,70		25,60	16,47	320,55	199,96	187,94	15,26	45,84	41,15	163,67	229,62
13	E	07-168	55,45	41,03	84,84	83,18	nd	22,73	19,96	105,91	234,55	8,87	21,07	62,66	10,54	351,00	209,60
14	E	07-173	35,2	58,43	178,11	67,58	5,63	23,94	19,36	172,48	125,66	149,95	15,14	51,04	46,11	202,40	148,90
15	E	07-125	40,34	51,23	87,54	43,97	7,26	40,34	18,15	127,07	126,26	22,99	13,72	44,37	22,19	134,74	117,39
	E total		42,23	51,35	120,71	62,70		29,76	19,06	138,70	153,38	66,874	16,11	51,48	28,19	214,64	152,45
16	F	07-170	52,15	23,47	39,11	115,25	nd	27,64	20,34	164,79	228,94	548,62	19,82	48,50	6,26	652,40	236,76
17	G	07-174	61,93	45,21	203,13	52,64	nd	15,48	19,20	89,80	184,55	390,78	25,39	75,55	27,87	235,95	250,82
18	G	07-175	45,63	37,42	65,25	41,07	nd	11,41	11,86	76,20	156,51	33,77	15,06	45,63	7,76	157,88	112,25
19	G	07-164	53,89	33,95	45,27	48,50	nd	19,94	15,63	84,07	182,15	15,09	18,86	81,37	5,39	218,79	179,45
20	G	07-177	62,75	26,36	63,38	56,48	nd	28,87	18,83	203,31	209,59	16,32	21,96	92,24	7,53	259,79	210,21
21	G	07-178	53,92	43,68	60,93	54,46	nd	25,88	14,02	156,91	173,62	22,65	17,79	74,41	10,24	236,17	198,43
	G total		55,76	37,17	88,89	50,57	nd	20,18	16,00	120,93	181,67	99,37	19,92	74,04	11,88	221,73	190,73
22	H	07-186	46,39	53,81	74,22	69,12	nd	14,38	10,67	253,29	155,41	583,12	10,67	47,78	21,34	227,31	442,10
23	H	07-187	63,35	44,98	100,09	180,55	17,10	23,44	17,10	348,43	205,89	323,09	15,84	84,26	49,41	671,51	209,69
	H total		54,63	49,52	86,80	123,29		18,78	13,80	299,54	179,95	456,72	13,18	65,51	34,99	443,24	255,36
24	I	07-181	79,55	27,84	81,14	56,48	nd	23,07	20,68	101,82	206,03	29,43	22,27	132,85	10,34	290,36	255,36

4.3.6. Classificação Internacional de Camadas

Classificação Internacional segundo a Comissão Econômica para a Europa das Nações Unidas (CEE-NU, 1998) foi aplicada às amostras de carvão (Figura 24). Os carvões são classificados de acordo com três principais tipos de parâmetros, o *rank* (grau), a composição petrográfica e nível de cinza (categoria). O parâmetro da composição petrográfica é baseado nos resultados de análises de macerais. O poder calorífico superior, recalculado em base úmida, sem cinzas (MJ/kg), usando a umidade total da camada. A categoria (grau) do carvão é definida através da determinação do percentual em massa de cinzas, na base seca.

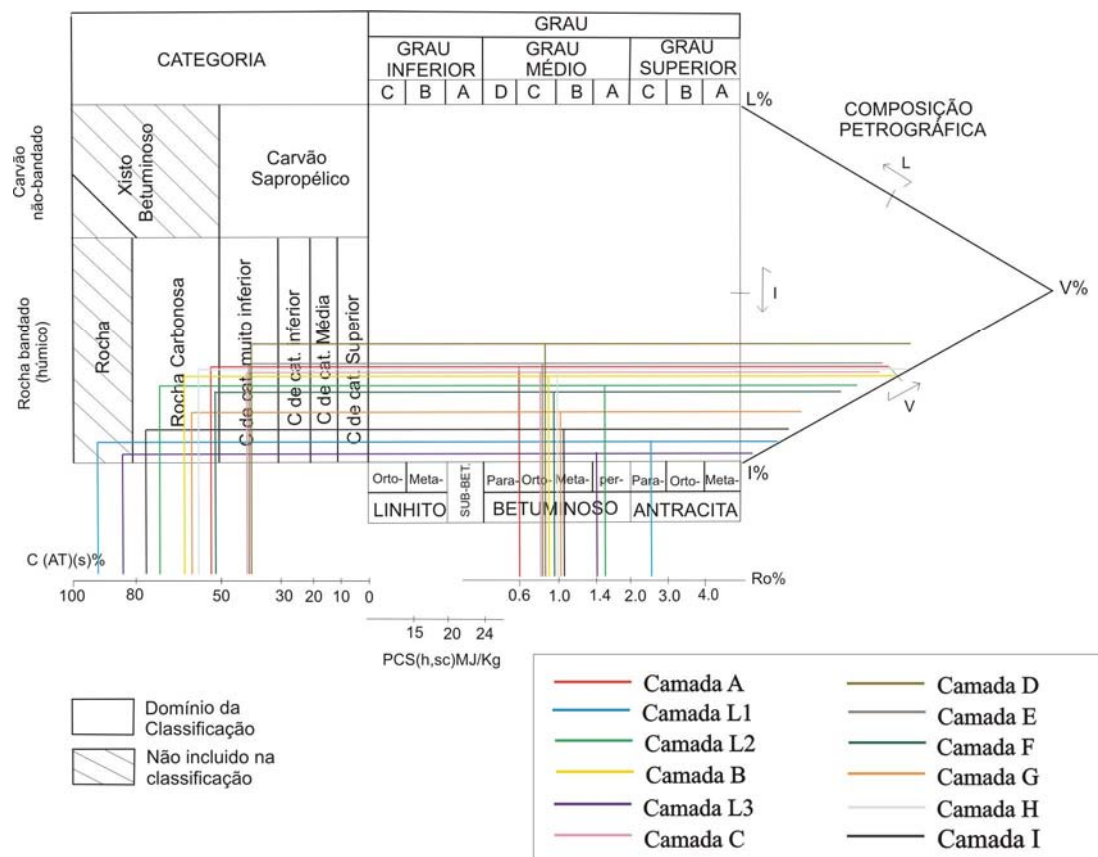
Seguindo as normas da classificação em camada na classificação do carvão:

1.Regra básica: poder calorífico superior (base úmida, sem matéria mineral) <24 MJ/kg é usado para carvões com $Ro\% < 0,6$

2.Classificação detalhada: a partir de $Ro\%$ 0,6 utiliza-se a reflectância da vitrinite (utilizada nesse estudo).

Nessa classificação foram plotadas as 12 camadas, as quais foram recalculadas, ou seja, os valores médios das camadas foram corrigidos de acordo com as espessuras (tabela 6).

Quanto à categoria, as amostras apresentaram resultados de carvão de categoria muito inferior até rocha (devido a alto conteúdo de cinzas), já quanto ao rank, variaram de orto-betuminoso à para –antracita (camada L1- graças ao alto valor da reflectância).



Ro%-média do poder refletor/PCS (h-sc)-poder calorífico superior (base úmida, sem cinzas)
 C(AT) cinzas (base seca) /V,L,I-vitrinita, liptinita, inertinita (sem matéria mineral)

Figura 24. Classificação em camada das 12 camadas de carvão de acordo com a Classificação Internacional de Camadas de Carvão (CEE-NU, 1998) -versão planificada.

4.3.7. Medidas de desorção do gás

Para cada amostra coletada foi gerado um gráfico para avaliar o tempo de retenção e a desorção do Gás *CBM* na amostra. Na figura 25 nota-se a relação de todos os diagramas de avaliação de desorção para cada cilindro de armazenamento preenchido pelo carvão estudado. Os valores detalhados são apresentados na tabela 10. Pelos gráficos apresentados nota-se que existem intervalos com maior e menor potencial de geração de gás *CBM*. Cada camada ou intervalo avaliado possui características

totalmente distintas um do outro devido à diferença de composição e grau de carbonificação do carvão e conteúdo de cinza.

As medidas de desorção do gás natural mostram uma variação de 0,32 até 2,18 cm³/g carvão. Os valores de gás perdido são pequenos variando de 0 a 0,18 cm³/g. Os valores de gás residual (estimados em estudos de Gentzis e Bolen (2008), os quais descreveram que o volume do gás residual não ultrapassa 4,5% do conteúdo do gás total) variam de 0,01 a 0,09 cm³/g. A figura 26 mostra a desorção comparada com outros parâmetros como reflectância da vitrinita, e conteúdo de cinzas. Nota-se através da figura que as amostras com menores quantidades de gás contêm em geral valores maiores de cinzas.

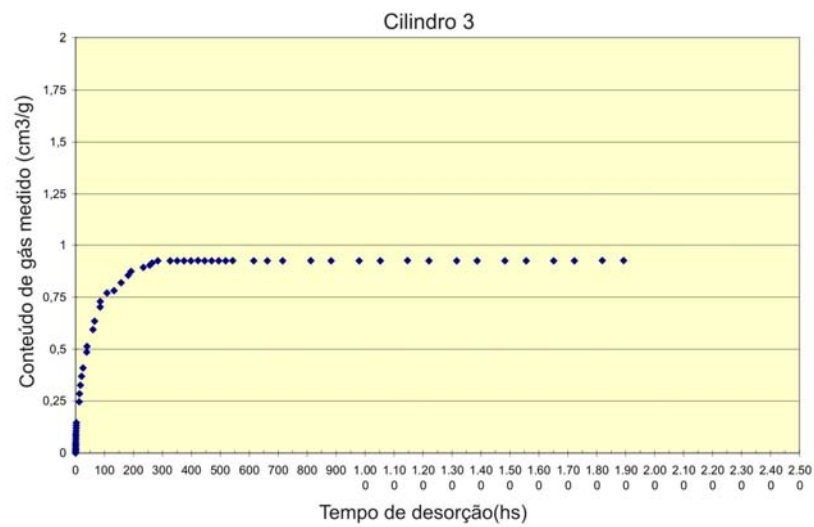
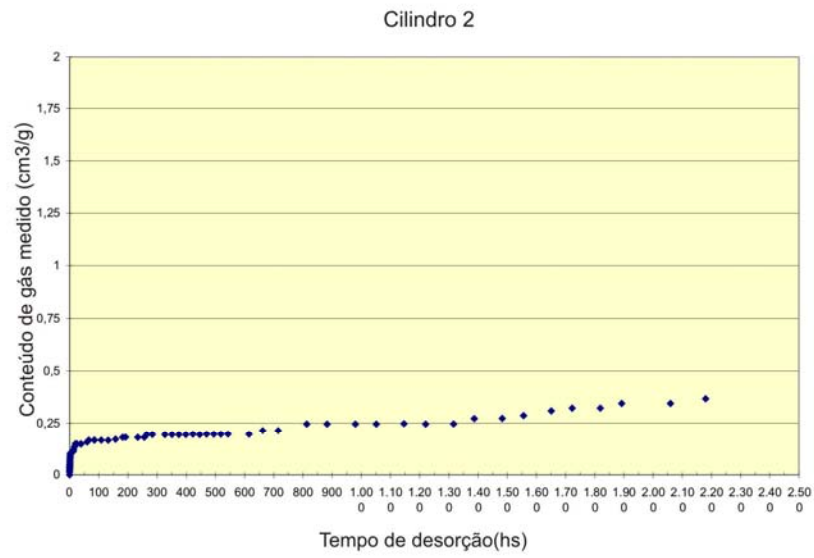
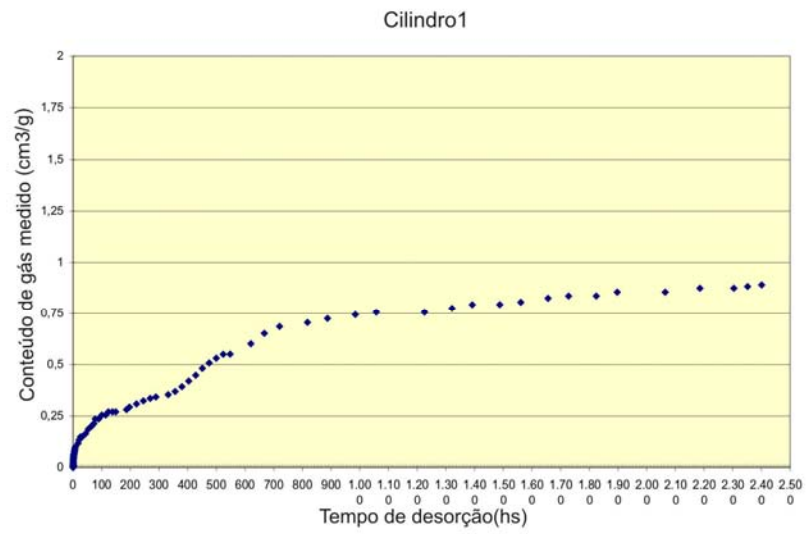


Figura 25. Testes de desorção

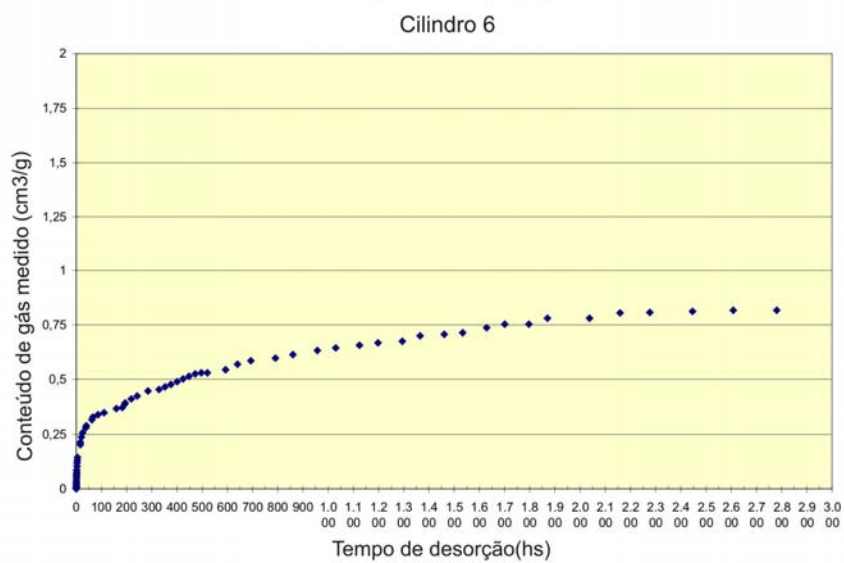
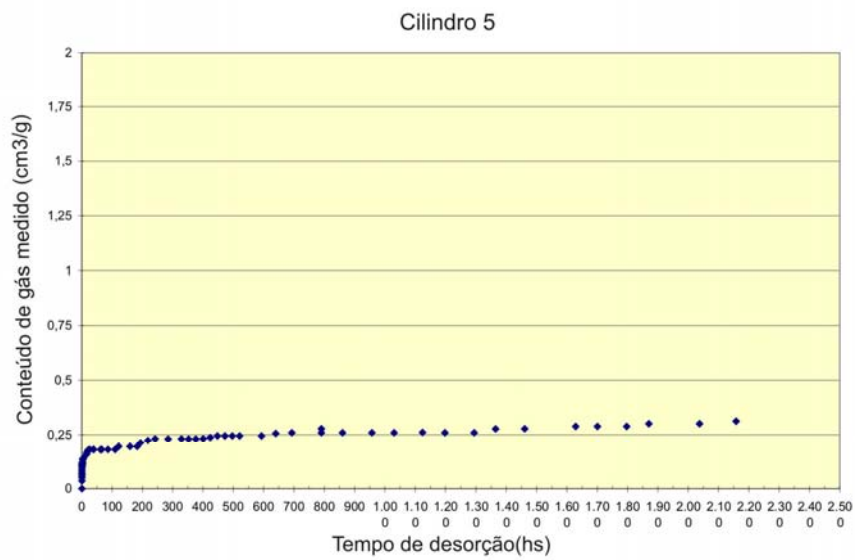
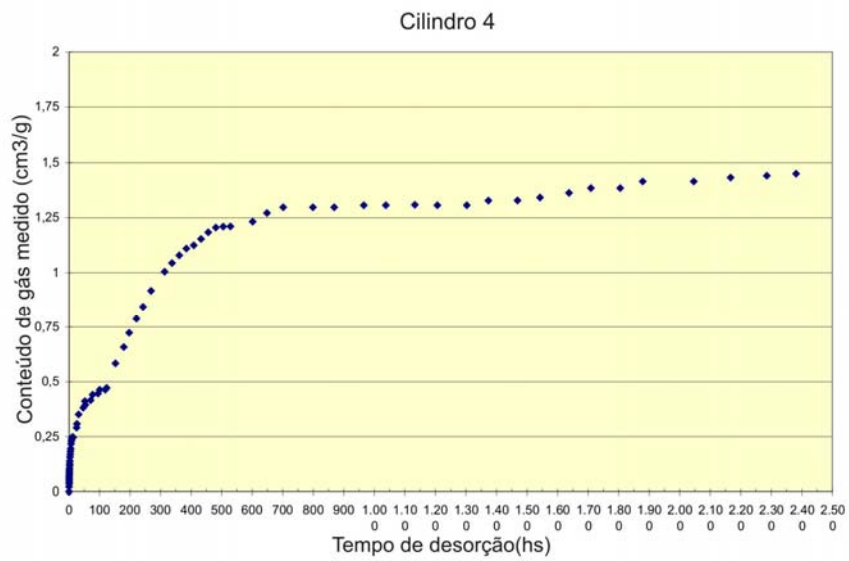


Figura 25 . Testes de desorção (continuação)

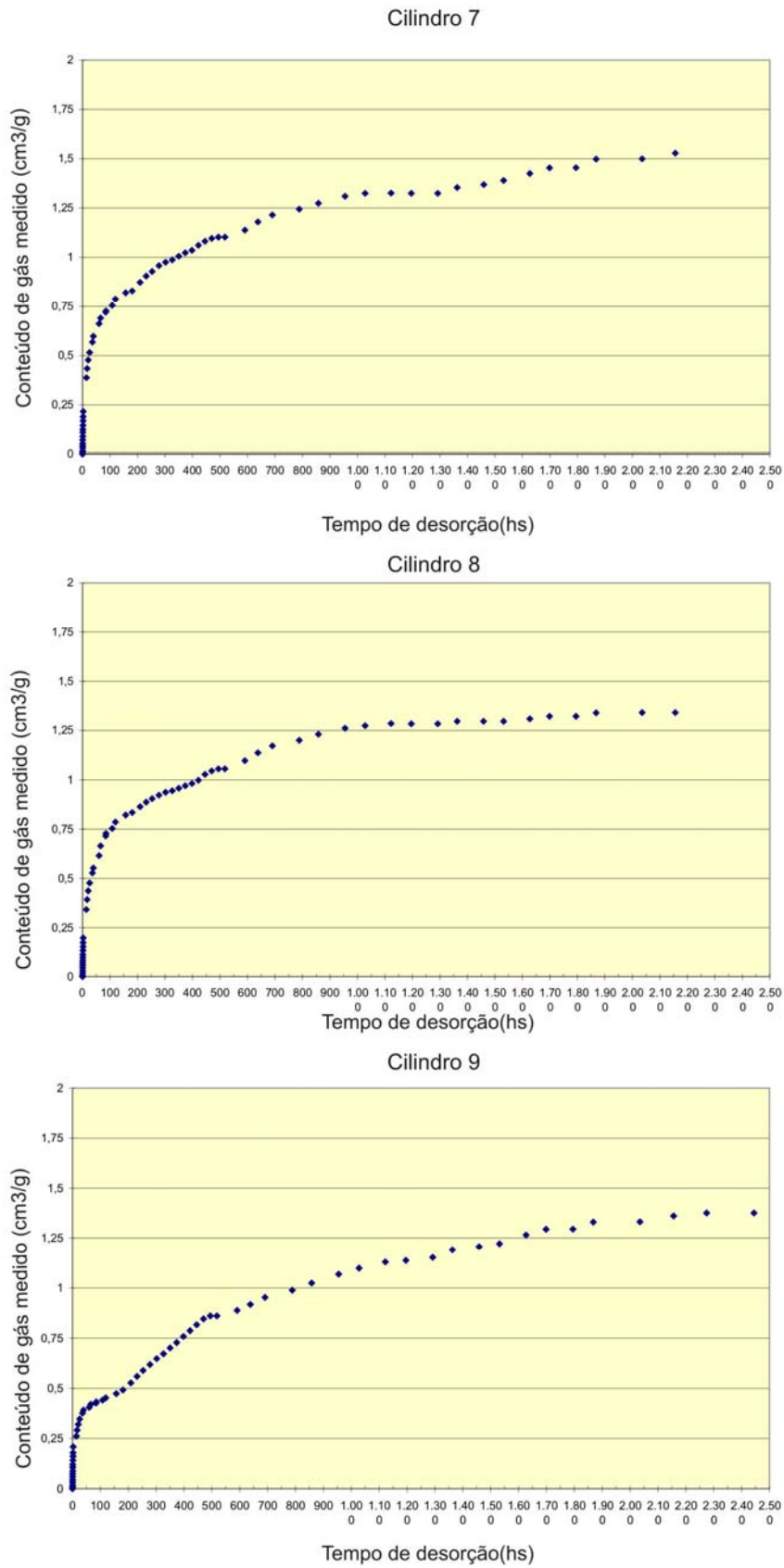


Figura 25. Testes de desorção (continuação)

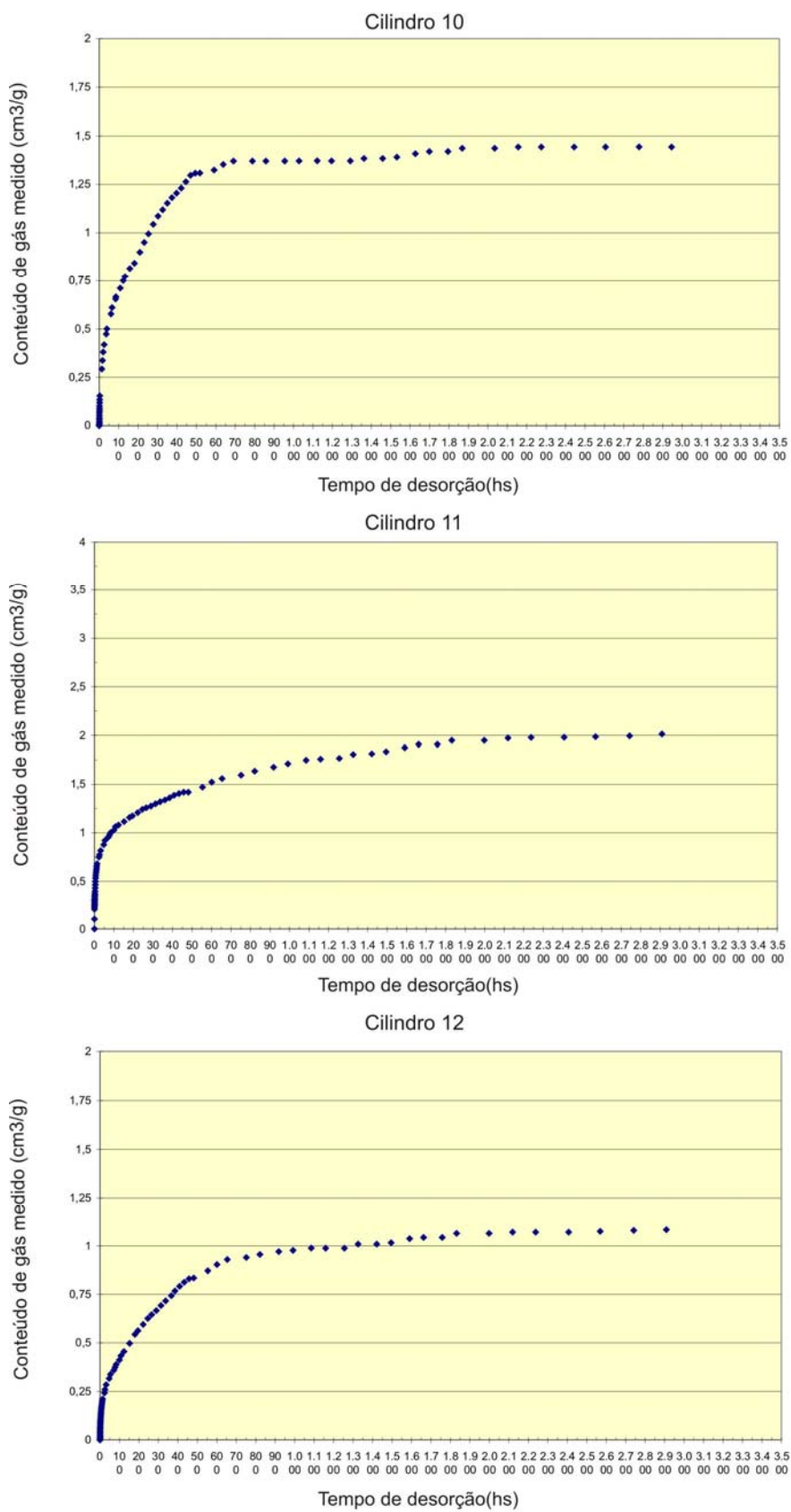


Figura 25 . Testes de desorção (continuação)

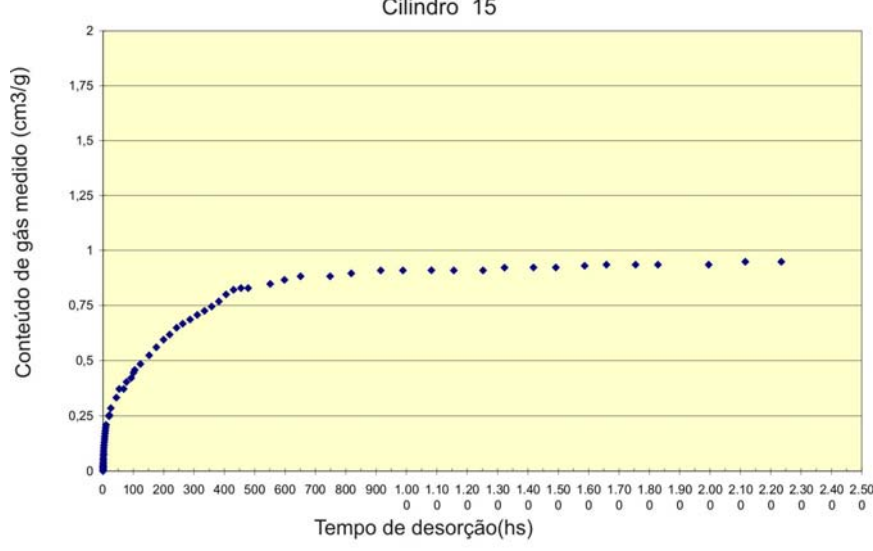
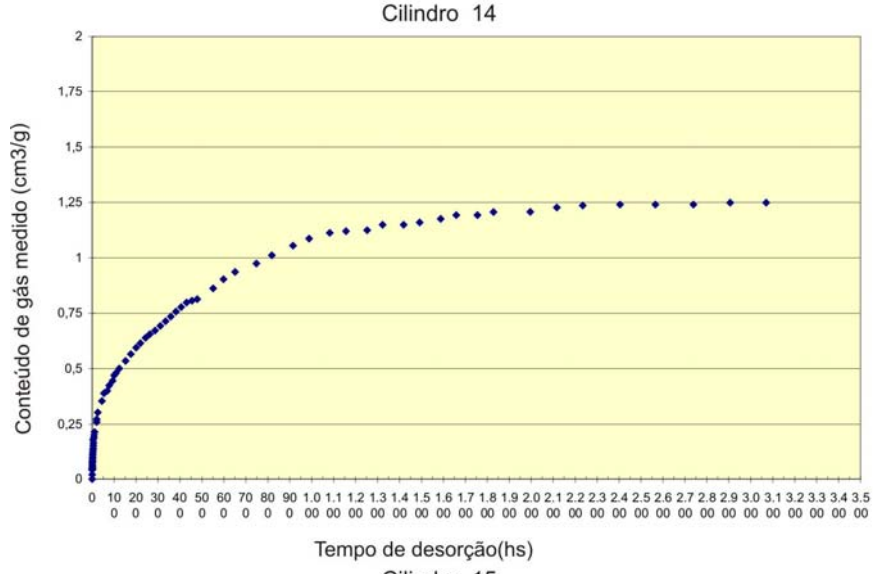
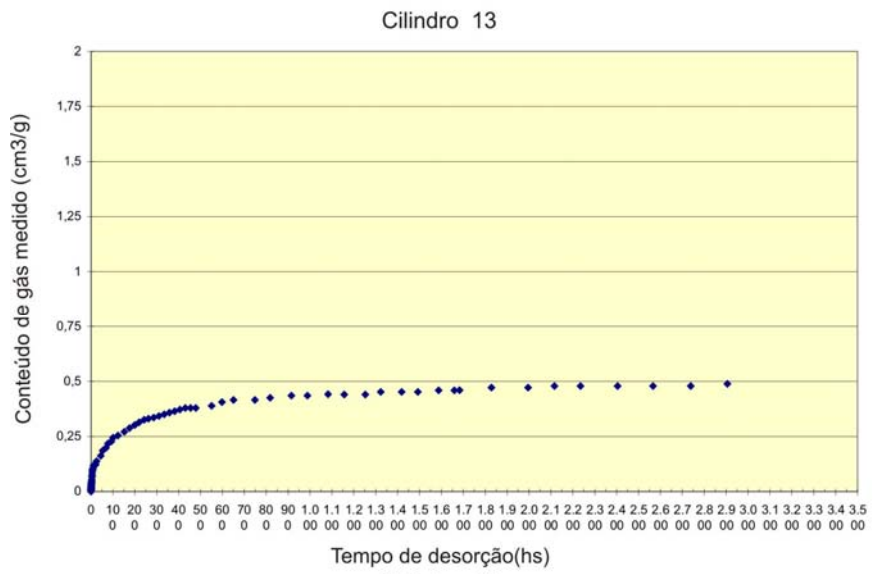


Figura 25 . Testes de desorção (continuação)

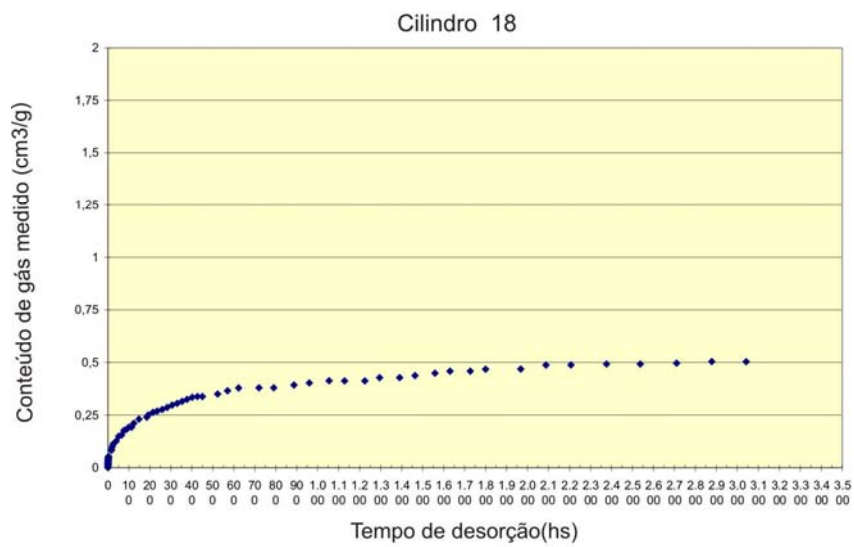
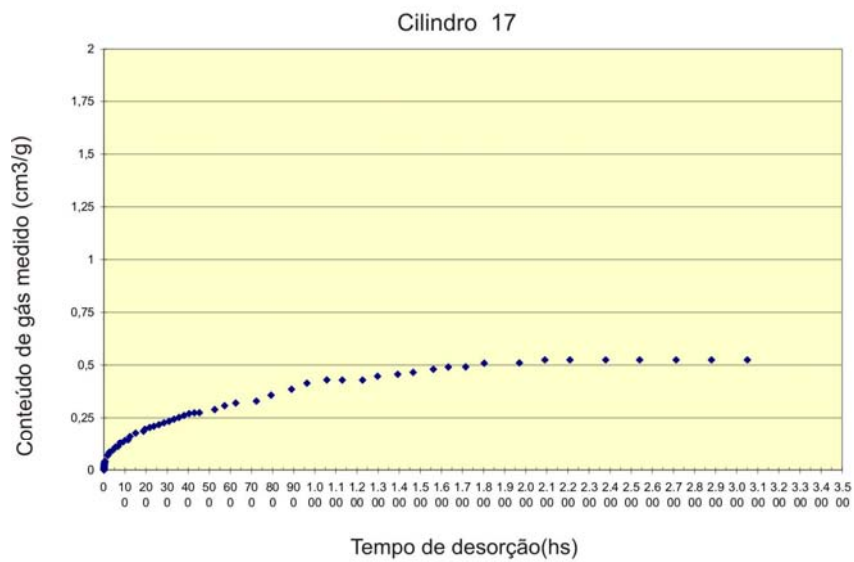
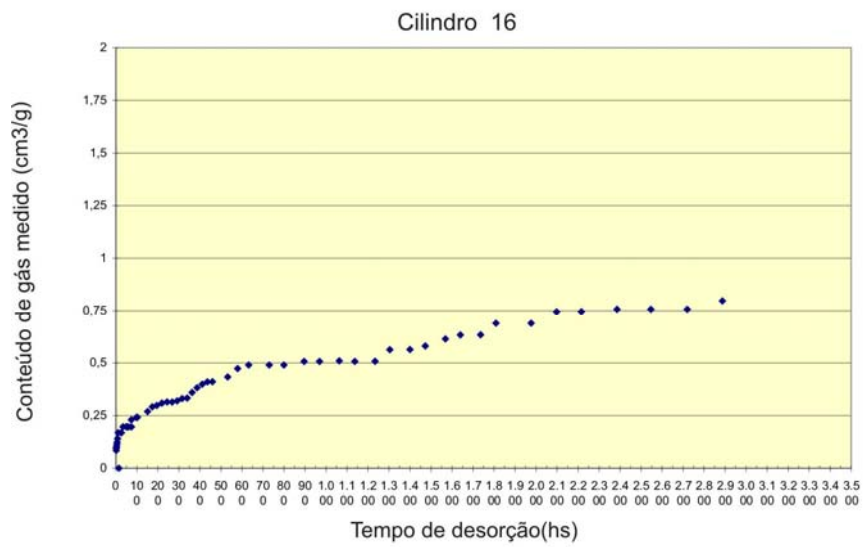


Figura 25 . Testes de desorção (continuação)

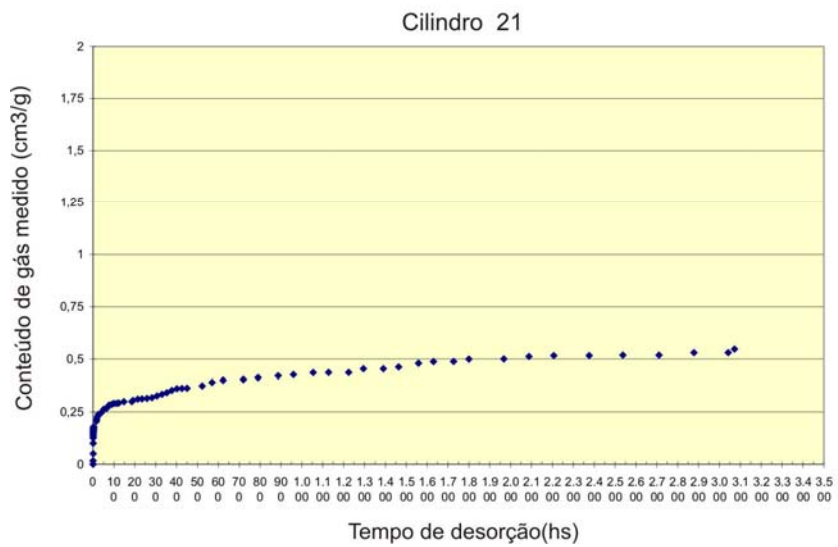
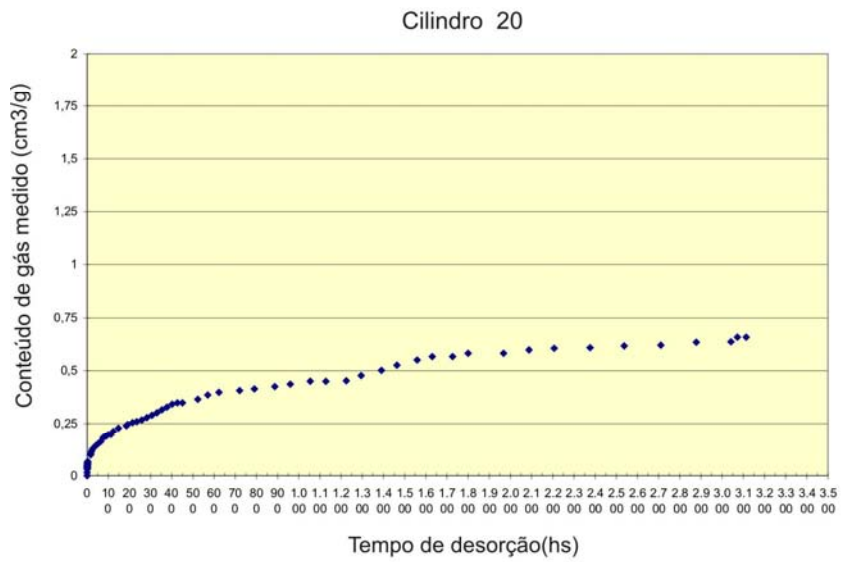
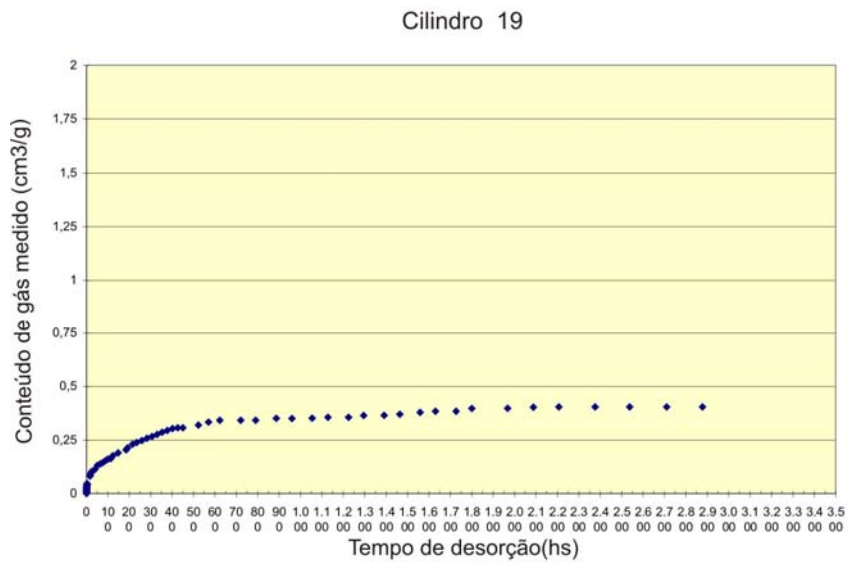


Figura 25. Testes de desorção (continuação)

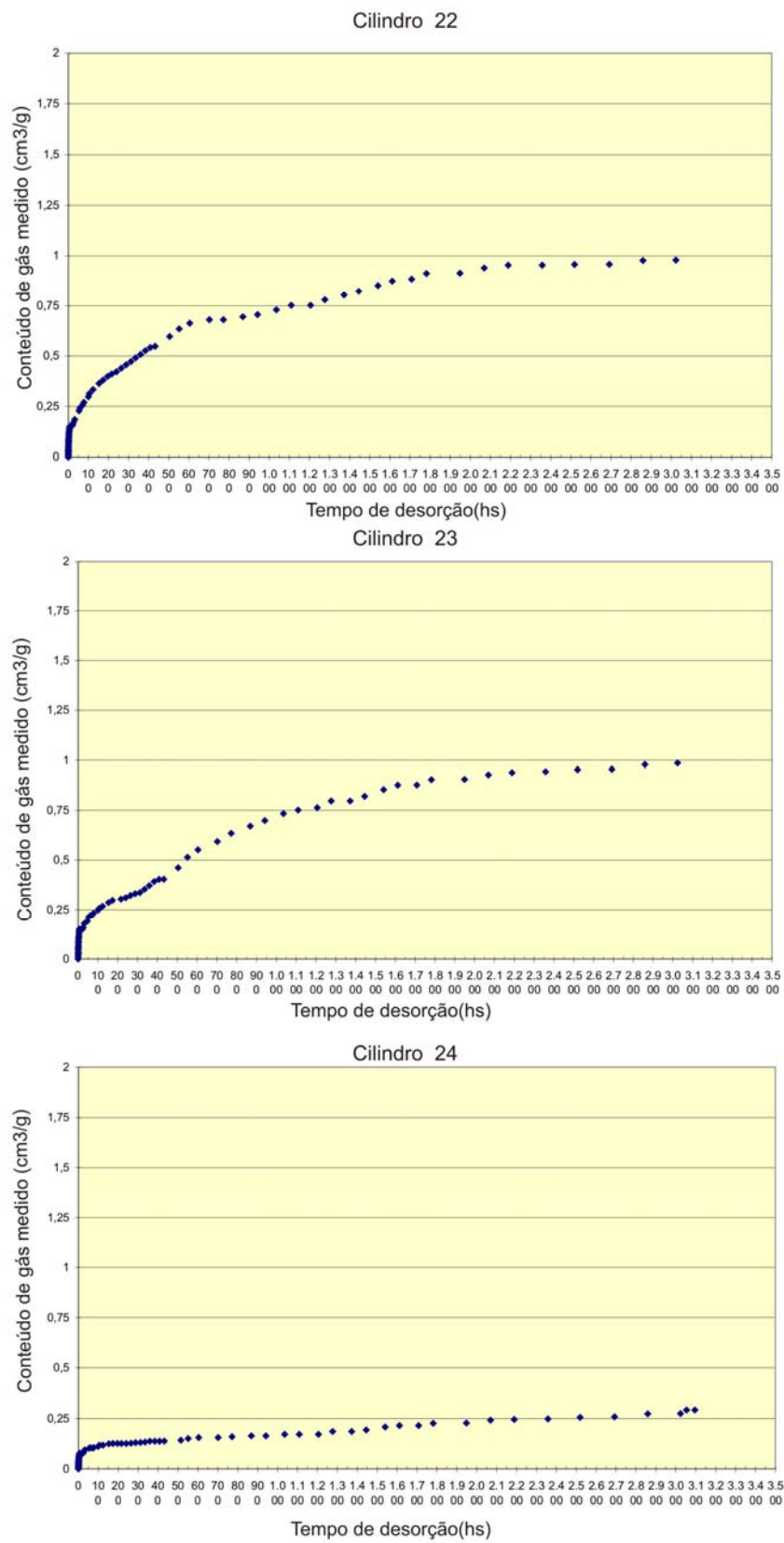


Figura 25. Testes de desorção (continuação).

Tabela 10. Parâmetros de avaliação das amostras e a estimativa do volume de gás *CBM* desorvido (Gás-m), gás perdido (Gás-p) e gás residual (Gás-r).

<i>Cil.</i>	<i>Camada</i>	<i>Profundidade (m)</i>	<i>PS</i>	<i>Amostra</i>	<i>Rrandom (%)</i>	<i>Cinza</i>	<i>Gás-m</i>	<i>Gás-p</i>	<i>Gás-r</i>	<i>Gás Total</i>
1	A	606,35 - 606,62	PS5	07-128	0,65	53,64	0,89	0,03	0,04	0,96
2	L1	609,10 - 609,47	PS4	07-114	2,61	92,7	0,37	0,00	0,01	0,38
3	L2	610,30 - 610,66	PS4	07-117/07-118	1,50	73,43	0,93	0,07	0,04	1,04
4	B	611,05 - 611,41	PS4	07-131	0,88	62,17	1,45	0,04	0,06	1,55
5	L3	617,87 - 618,24	PS3	07-121	1,44	83,98	0,31	0,01	0,01	0,34
6	C	618,24 - 620,30	PS3	07-151	0,76	68,07	0,82	0,06	0,03	0,90
7	C	618,24 - 620,30	PS3	07-153	0,82	46,39	1,55	0,07	0,06	1,69
8	C	618,24 - 620,30	PS3	07-123	0,79	35,40	1,34	0,11	0,06	1,51
9	C	618,24 - 620,30	PS3	07-155	0,77	37,09	1,39	0,08	0,06	1,53
10	C	618,24 - 620,30	PS3	07-160	0,94	34,43	1,44	0,11	0,06	1,61
	C total	618,24 - 620,30	PS3		0,82	43,74	1,31	0,09	0,05	1,46
11	D	620,80 - 621,56	PS3	07-166	0,92	49,34	2,01	0,08	0,09	2,18
12	D	620,80 - 621,56	PS3	07-162	0,83	36,03	1,08	0,05	0,04	1,17
	D total	620,80 - 621,56	PS3		0,87	42,08	1,50	0,06	0,06	1,63
13	E	622,24 - 623,46	PS3	07-168	0,93	55,45	0,49	0,01	0,02	0,53
14	E	622,24 - 623,46	PS3	07-173	0,97	35,20	1,25	0,01	0,05	1,31
15	E	622,24 - 623,46	PS3	07-125	0,71	40,34	0,95	0,03	0,04	1,02
	E total	622,24 - 623,46	PS3		0,86	42,23	0,95	0,02	0,04	1,00
16	F	627,30 - 627,45	PS3	07-170	0,91	52,15	0,80	0,00	0,03	0,83
17	G	630,35 - 633,81	PS2	07-174	1,19	61,93	0,52	0,00	0,02	0,55
18	G	630,35 - 633,81	PS2	07-175	1,11	45,63	0,50	0,03	0,02	0,55
19	G	630,35 - 633,81	PS2	07-164	0,95	53,89	0,40	0,03	0,01	0,44
20	G	630,35 - 633,81	PS2	07-177	0,94	62,75	0,66	0,00	0,02	0,68
21	G	630,35 - 633,81	PS2	07-178	1,02	53,92	0,55	0,18	0,02	0,74
	G total	630,35 - 633,81	PS2		1,04	55,76	0,52	0,04	0,02	0,59
22	H	636,47 - 637,19	PS2	07-186	0,88	46,39	0,98	0,01	0,04	1,03
23	H	636,47 - 637,19	PS2	07-187	0,83	63,35	0,99	0,05	0,04	1,07
	H total	636,47 - 637,19	PS2		0,86	54,63	0,98	0,03	0,04	1,05
24	I	637,86 - 638,22	PS2	07-181	1,05	79,55	0,29	0,02	0,01	0,32

Cil.:cilindro; PS:parasseqüência; Cinza (%em peso); Gás medido, perdido , residual e total (cm³/g)

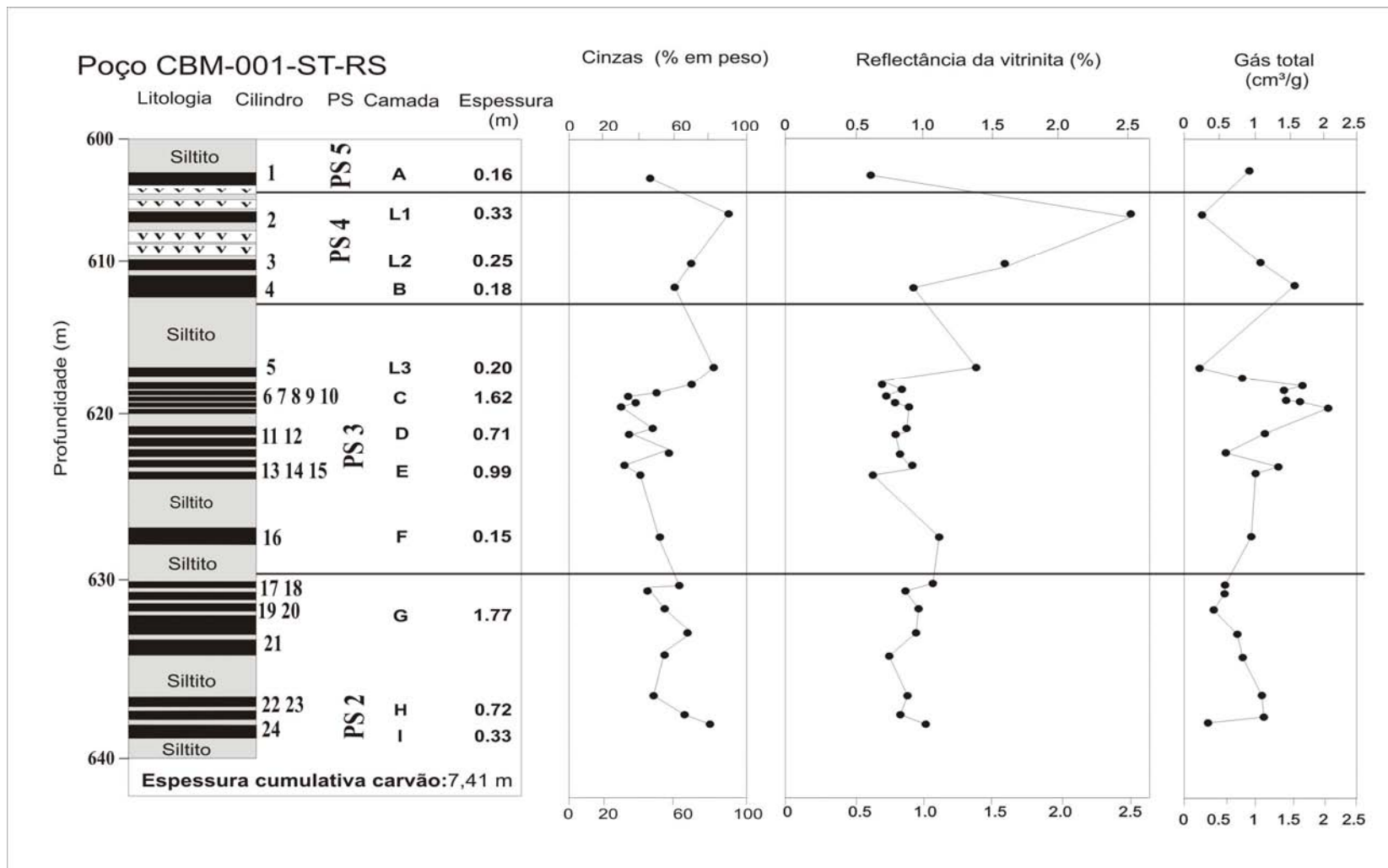


Figura 26. Distribuição das camadas de carvão, limite de parassequências, espessura das camadas, conteúdo de cinzas, reflectância da vitrinita e volume de gás natural determinado. PS: parassequência.(modificada de Kalkreuth *et al.*, 2008).

4.3.8. Medidas de adsorção

Foram realizados testes de adsorção de CH₄ e CO₂ em três amostras selecionadas (camada C, H e G). A capacidade de adsorção para CH₄ varia de 0,12 a 0,22 mmol/g (valor langmuir de 0,15 a 0,27 mmol/g), enquanto que a capacidade de adsorção de CO₂ varia de 0,39 a 0.81 mmol/g (valor langmuir de 0,45 a 1,21 mmol/g (Figura 27). Os resultados sugerem que a capacidade de adsorção do metano não é controlada pelo rank, mas é fortemente influenciada pelo conteúdo de cinzas das amostras. A capacidade de adsorção de CO₂ mostra também que o valor mais baixo de adsorção está na amostra com mais alto conteúdo de cinzas (Fig. 27).

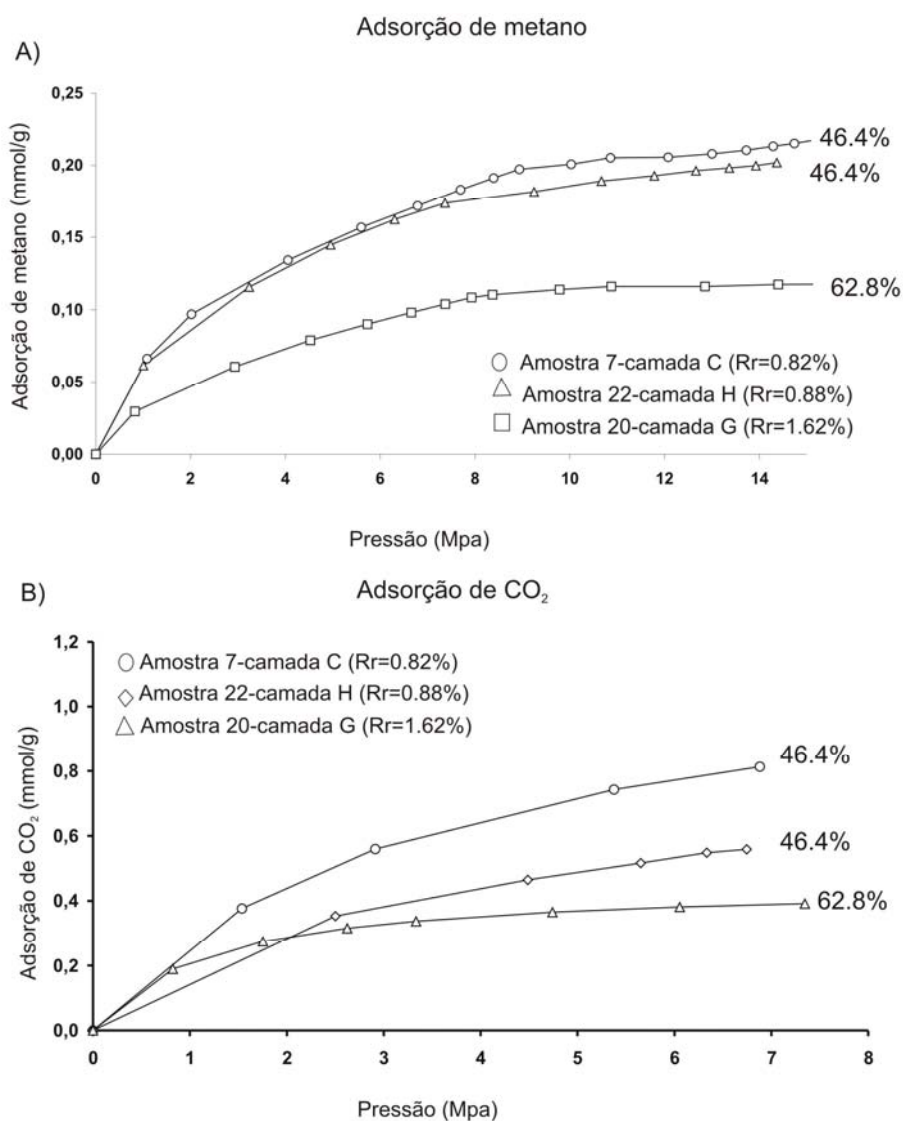


Figura 27. Curvas de adsorção de metano (A) e CO₂ (B) determinadas nas camadas da Jazida Santa Terezinha. Rr=reflectância da vitrinita; 46.4%=conteúdo de cinza em peso.

Em cada uma das três amostras analisadas, a capacidade de adsorção para CO_2 é muito maior do que para o CH_4 (de 3.0 até 4.5 vezes). Essa observação tem importantes implicações para o potencial das camadas da jazida Santa Terezinha, a qual eventualmente serviria como reservatório para CO_2 , enquanto ao mesmo tempo libera CH_4 .

A figura 28 mostra a comparação entre as medidas de desorção e adsorção.

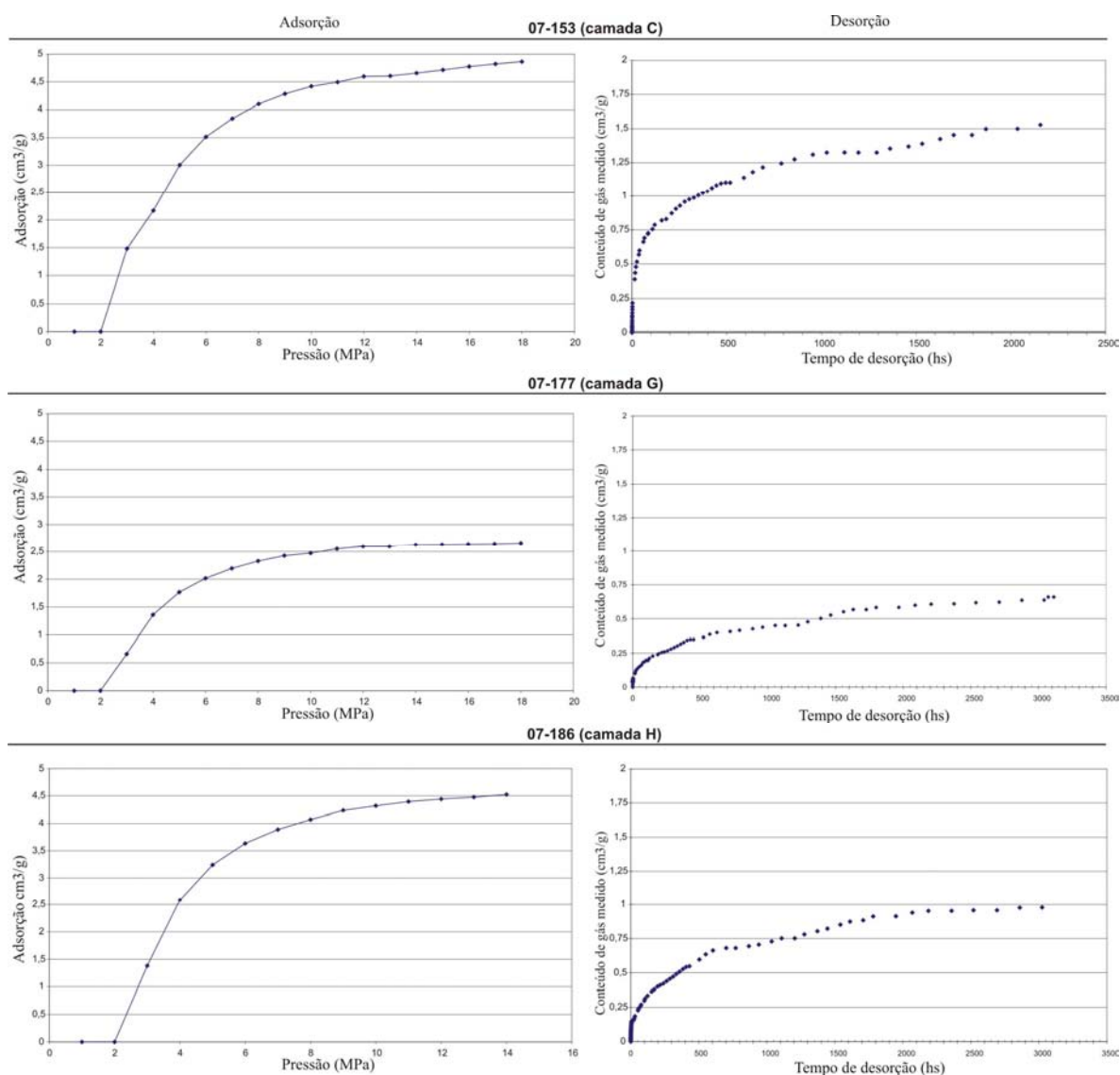


Figura 28. Comparação entre as medidas de adsorção (coluna da esquerda) e desorção (coluna da direita).

Através desse gráfico podemos observar que os valores dos experimentos de adsorção do metano são maiores que os valores de desorção, sendo assim conclui-se

que a quantidade de gás encontrada no carvão poderia ser maior, indicando que não há saturação, ou seja, pode ter havido escape de gás em algum momento da história geológica do depósito ou o gás não foi gerado em quantidade suficiente. Uma hipótese é que como acima da Formação Rio Bonito tem somente 220 m de rochas consolidadas pode ter havido escape de gás ou, porque ao longo da história geológica teve um longo tempo de erosão, no qual teve pouca pressão sobre as camadas escapando assim o gás.

A amostra 07-153 (camada C) apresentou 76% de saturação de metano (desorção dividida por adsorção), enquanto que a amostra 07-177 (camada G) tem 56% de saturação e a amostra 07-186 (camada H) possui 50% de saturação.

Associações carvão X gás

A figura 29 mostra a relação de dois macerais do carvão (vitrinita e inertinita) e do conteúdo de cinzas do carvão com o gás total.

A vitrinita apresenta correlação positiva com o conteúdo de gás total enquanto que ocorre o oposto com a inertinita.

Quanto às cinzas, é geralmente aceito que o gás adere-se aos componentes orgânicos do carvão e que a matéria inorgânica reduz a quantidade de organismos presentes, sendo assim, a matéria inorgânica reduziria assim os “lugares” para o gás se aderir. E assim, explica-se a correlação negativa das cinzas com o conteúdo de gás total. O carvão em questão mostrou um enriquecimento de cinzas, diminuindo assim o conteúdo de gás total.

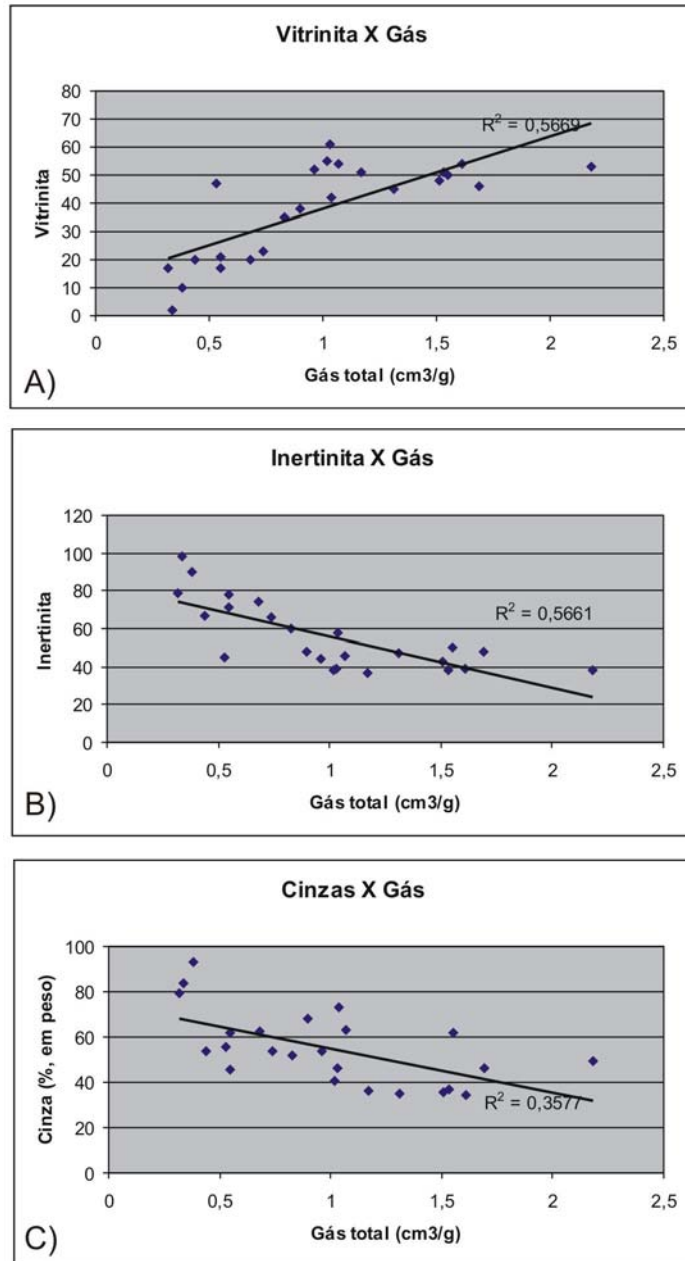


Figura 29. Associações. A) Relação da vitrinite com o conteúdo de gás total (cm³/g); B) Relação da inertinite com o conteúdo de gás total (cm³/g); C) Relação do conteúdo de cinzas (% em peso) com o conteúdo de gás total (cm³/g).

4.3.9. Análise de Isótopos e composição do gás

Os valores de isótopos estáveis de Carbono e Hidrogênio de algumas amostras selecionadas são mostrados abaixo (tabela 11). Os resultados mostram que os

valores de isótopos de Carbono variam de -50,85 até -55,54 e os isótopos do Hidrogênio variam de -197,00 até -203,55. Já os resultados da análise da composição do gás mostraram que o gás é composto quase que predominantemente por metano, com as amostras apresentando um range de 94,26 até 99,47%. A quantidade dos outros hidrocarbonetos e CO₂ é pequena (tabela 12). O nitrogênio é ausente na maioria das amostras exceto nas amostras 07-173 e 07-175 onde atinge valores de 4,79, e 3,84% (composição % mol/mol) respectivamente.

Os resultados, segundo a sistemática de Bernard *et al.* (1978) e de Schoell (1983), que se baseiam nas variações de $\delta^{13}\text{C}$ e razões C1/(C2+C3) e $\delta^{13}\text{C}_1$ e % de C1, mostram que as amostras são misturas de gases termogênicos de baixa evolução térmica (início da janela de óleo) com metano biogênico (Fig. 30).

Tabela 11. Resultados da determinação de isótopos de Carbono e Hidrogênio no gás da jazida Santa Terezinha.

Amostra	Cilindro	Camada	$\delta^{13}\text{C}_1$	δDC_1
07-117/ 07-118	3	L2	-50,85	-199,88
07-162	12	D	-52,85	-200,10
07-173	14	E	-53,01	-201,53
07-173	14	E	-52,48	-198,13
07-175	18	G	-52,92	-201,44
07-186	22	H	-54,30	-203,55
07-186	22	H	-53,84	-197,00
07-186	22	H	-55,54	-198,80

Tabela 12. Resultados da composição do gás (composição % mol/mol) encontrado no poço CBM 001 ST-RS.

Amostra	Cilindro	Camada	Data coleta	C1	C2	C3	i-C4	n-C4	CO ₂	N2
07-117/07-118	3	L2	10/04/2007	97,56	1,06	0,93	0,03	0,06	0,36	0,00
07-162	12	D	25/04/2007	99,08	0,28	0,00	0,00	0,00	0,63	0,00
07-173	14	E	10/04/2007	94,26	0,22	0,00	0,00	0,00	0,73	4,79
07-173	14	E	25/04/2007	99,47	0,30	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00
07-175	18	G	11/05/2007	95,23	0,43	0,07	0,00	0,00	0,43	3,84
07-186	22	H	10/04/2007	98,39	0,61	0,15	0,00	0,00	0,85	0,00
07-186	22	H	25/04/2007	97,69	0,89	0,27	0,01	0,02	1,12	0,00
07-186	22	H	11/05/2007	98,39	0,97	0,36	0,02	0,03	0,22	0,00

C1:metano; C2; etano;C3:propano; i-C4:iso-butano; n-C4:butano normal

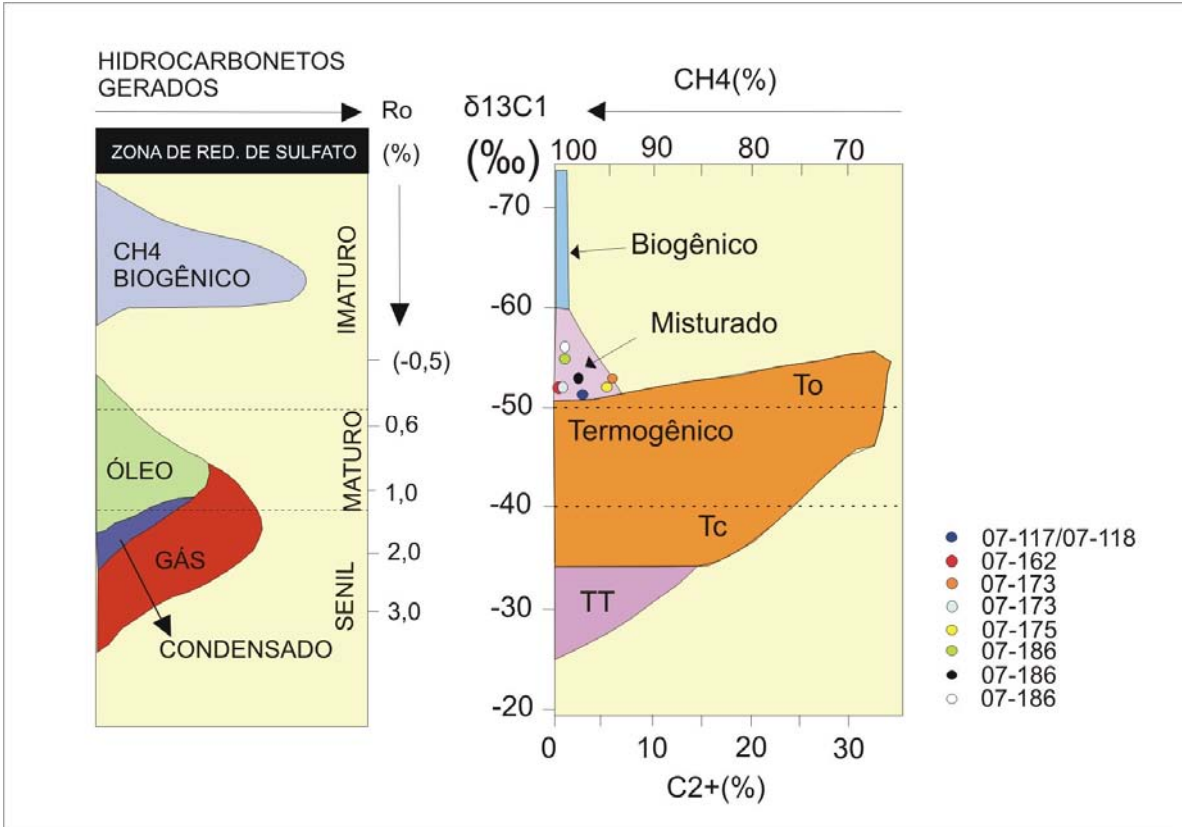


Figura 30. Classificação genética do metano de acordo com $\delta^{13}C_1$ e a abundância relativa de metano, através da evolução da maturidade térmica (modificado de Schoell, 1983). T-gás associado a óleo (o) e a condensado (c); TT-gás seco.

CAPÍTULO V

5.1. Conclusões

5.2. Análises Petrográficas

Reflectância da Vitrinita- Os valores da reflectância da vitrinita mostraram duas populações distintas. Uma população com valores da reflectância da vitrinita mais baixos (0.65-1.2 Ro%) e a segunda população com valores mais elevados (1.4 -2.61 Ro%), afetados por intrusões vulcânicas, indicando um *rank* bastante variável de betuminoso alto volátil C até semi-antracita.

Análise de Macerais- A análise de macerais mostrou dois grupos distintos, um com predominância de vitrinita (até 53%) e outro com predominância de inertinita (até 66,2%). Quanto à matéria mineral ocorrem mais frequentemente pirita e argilas.

Litotipos- há predomínio do litotipo fosco (durênio) nas camadas de carvão estudadas (44% do total da espessura das camadas). Já o litotipo brilhante (vitrênio) aparece mais raramente (somente em 4,1% do total da espessura das camadas).

5.3. Análises químicas

Análise Imediata- As amostras mostram um enriquecimento nas cinzas, variando de 34,43 até 92,7% em peso, enquanto a umidade das amostras varia de 0,71 a 2,01% em peso, a matéria volátil obteve um range de 31,82 a 68,49% (*d.a.f.*) em peso e o percentual de carbono fixo mostrou uma variação de 1,3 a 41,55% em peso. De acordo com a Classificação Internacional de Camadas, a maioria das amostras foi classificada como folhelho carbonoso com exceção de algumas amostras as quais apresentam menores valores de cinzas (em geral camada C, D e E).

Poder Calorífico- O poder calorífico varia de 170 a 6265Kcal/Kg. A amostra que obteve maior valor de poder calorífico foi a amostra de carvão da camada A, com valor de 6265 kcal/kg.

Teor de enxofre- O teor de enxofre apresentou uma grande variação entre 0,12% e 7,68% em peso, tendo o maior valor correspondido à amostra da camada L2 (cilindro 3), e o menor valor corresponde a camada L1 (cilindro 2).

Difração de raio-X -A matéria mineral consiste quase inteiramente de quartzo, caulinita e mica, com menor contribuição de pirita, anquerita, calcita, dolomita, albita e alunita;

FRX - Elementos maiores e Elementos traço - Os elementos maiores os quais apresentaram maiores valores foram SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Já os elementos-traço com maior concentração no carvão são o Cr, Sr e Ba.

Desorção -As medidas de desorção do gás natural mostram uma variação de 0,32 até $2,18\text{cm}^3/\text{g}$. Os valores de gás perdido são pequenos variando de 0 a $0,18\text{ cm}^3/\text{g}$. Os valores de gás residual variam de 0,01 a $0,09\text{ cm}^3/\text{g}$. Concluiu-se que as variações no conteúdo de gás associadas com as camadas de carvão são principalmente relacionadas ao conteúdo de cinza pois as amostras com menores quantidades de gás contêm valores maiores de cinzas.

Adsorção - Os valores de adsorção para CH_4 variaram de 0,12 a $0,22\text{ mmol/g}$ enquanto que a capacidade de adsorção de CO_2 varia de 0,39 a $0,81\text{ mmol/g}$;

-a capacidade de adsorção para CO_2 é muito maior do que para o CH_4 , sendo assim as camadas da jazida Santa Terezinha eventualmente serviriam como reservatório para CO_2 , com a liberação de CH_4 concomitantemente;

-comparando as medidas de desorção e adsorção notou-se que os valores dos experimentos de adsorção do metano são maiores que os valores de desorção, sendo assim não há saturação nas camadas podendo ter havido escape de gás ou pode não ter havido geração de gás suficiente.

Isótopos e composição do gás - Os valores de isótopos estáveis de Carbono variam de -50,85 até -55,54 enquanto que os isótopos do Hidrogênio variam de -197,00 até -203,55, indicando assim misturas de gases termogênicos com biogênicos. A

composição do gás mostrou um alto conteúdo de metano, com um range de 94,26 até 99,47%, com menores contribuições de C2 e C3 e gases não-hidrocarbonetos (CO₂ e N₂).

Por fim, pela primeira vez no Brasil foi determinado que um depósito de carvão possui gás em volume significativo. Estudos recentes concluíram um volume de 5 bilhões m³ (Kalkreuth *et al*, 2008) para a área (20X40 km). De agora em diante são indicados testes de produção e testes para recuperação de metano com injeção de CO₂ visto que, pelos resultados encontrados para testes de adsorção de CO₂ serem mais altos que adsorção de metano a jazida eventualmente serviria como reservatório para CO₂, enquanto ao mesmo tempo libera CH₄.

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Por esse ser o primeiro poço de CBM no Brasil, sugere-se, para um melhor entendimento dos dados e posterior comparação, a realização de mais poços com objetivo de estudar o potencial de CBM na jazida Santa Terezinha e também em outras jazidas. Além disso, devido á probabilidade de escape de gás recomenda-se um estudo mais detalhado das rochas encaixantes. Ainda são sugeridas as seguintes análises:

- porosidade e permeabilidade do carvão;
- análise de fraturas;
- modelo de curvas de subsidência (tempo, temperatura);
- testes de produção.

REFERÊNCIAS:

- ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Bancos de informação de geração**. Dados atualizados em 05/05/2008. Disponível em :
www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.asp.
Acesso em: 08/05/2008.
- ASTM, 1991. Annual Book of ASTM Standards. Sec 05.05. **Standard Test Methods for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke**. ASTM, D 3173-87, Philadelphia, PA, p.324-325.
- ASTM, 1991. Annual Book of ASTM Standards. Sec 05.05. **Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke From Coal**. ASTM, D 3174-89, Philadelphia, PA, p.326-328.
- ASTM, 1991. Annual Book of ASTM Standards. Sec 05.05. **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke**. ASTM, D 3175-89a, Philadelphia, PA, p.329-331.
- ASTM, 1991. Annual Book of ASTM Standards. Sec 05.05. **Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke using High Temperature Tube Furnace Combustion Methods**. ASTM, D 4239-85. Philadelphia, PA, p.390-398.
- ASTM, 1991. Annual Book of ASTM Standards. Sec 05.05. **Standard Test Methods for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter**. ASTM, D 2015-91, Philadelphia, PA, pp.266-273.
- BERNARD, B. B.; BROOKS, J. M.; SACKET, W. M. Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments. **Journal of Geophysical Research**, [S.l.], v. 83, p. 4053-4061, 1978.
- BODDEN, W. R.; EHRLICH, R. Permeability of coals and characteristics of desorption tests: Implications for coalbed methane production. **International Journal of Coal Geology**, [S.l.], v. 35, p. 333-347, 1998.
- BUTLAND, C. **Coal seam gas associations in the Huntly, Ohay e Greymouth Regions, New Zealand**. 2006. 163f. Tese (Mestrado)- Department of Geological Sciences, University of Canterbury, New Zealand, 2006.

- CASAGRANDE, J. *et al.* 3D Modeling applied to the evaluation of coal bed methane potential of the Paraná Basin, Brazil. In: CONGRESO LATINOAMERICANO DE GEOLOGIA, 13 CONGRESO PERUANO DE GEOLOGIA, 14., 2008, Lima Anais...Lima:[s.n.], 2008.CD-ROM.
- CEE-NU. 1998. International classification of in-seam coals. Economic commission for Europe, Committee for Sustainable Energy. New York, United Nations, **Geneva**, 19, 41p.
- CROSDALE, P. J., BEAMISH, B. B.; VALIX, M. Coalbed methane sorption related to coal composition. **International Journal of Coal Geology**, [S.l.], v. 35, p. 147-158, 1998.
- DIAMOND, W. P.; SCHATZEL, S. J. Measuring the gas content of coal: A review . **International Journal of Coal Geology**, [S.l.], v. 35, p. 311-331, 1998.
- DIESEL, F. C. K. Correlation of macro and micropetrography of some New South Wales Coals. In: COMMONWEALTH MINING AND METALLURGY CONGRESS, 8., 1965, [S.l.]. **Proceedings...**,[S.l.],[S.n.], v.6, p. 669-677, 1965.
- DUTRA, C.V. A Fluorescência de Raios-X na Geologia. In: GOMES, C.B (Coord.). **Técnicas Analíticas Instrumentais aplicadas à Geologia**, São Paulo: Edgard Blücher, 1984, p. 84-120.
- FAILS, T. G. Coalbed methane potential of some Variscan foredeep basins. In: GAYER, R.; HARRIS, I. (Eds). **Coalbed methane and coal geology**, 1996, n. 109, p 13-26 (Geological Society Special Publication).
- FLORES, R. M. Methanogenic pathways of coal bed gas in the Powder River Basin, United States: The geologic factor. **International Journal of Coal Geology**, [S.l.], v. 76, p. 46-51, 2008.
- FORMOSO, M. L. Difractometria de Raios-X. In: GOMES, C.B. (Coord.). **Técnicas Analíticas Instrumentais aplicadas à Geologia**. São Paulo, Edgard Blücher, 1984, p. 1-43.
- GAMSON, P.; BEAMISH, B.; JOHNSON, D. Coal microstructure and secondary mineralization: their effect on methane recovery. In: GAYER, R.; HARRIS, I. (Eds).

Coalbed methane and coal geology, 1996, n. 109, p. 165-179, (Geological Society Special Publication).

GENTZIS, T.; BOLEN, D. The use of numerical simulation in predicting the coalbed methane producibility from the Gates coals. **International Journal of Coal Geology**, Alberta, v. 74, p. 215-236, 2008.

HOLZ, M. The Eo-Permian coal seams of the Paraná Basin in southernmost Brazil: An analysis of the depositional conditions using sequence stratigraphic concepts. **International Journal of Coal Geology**, [S.l.], v. 36, p. 141-163, 1998.

HUNT, J. M. **Petroleum geochemistry and geology**. W. H. Freeman and Company. 2nd ed., 743 p, 1996.

ICCP. International Committee for Coal and Organic Petrology. **International handbook of coal petrography**. 2 ed. Paris: Centre National de La Recherche Scientifique. Supplement, 1971.

ICCP. International Committee for Coal and Organic Petrology. The new vitrinite classification (ICCP System 1994), **Fuel**, [S.l.], v. 77, n. 5, p. 349-358, 1998.

ICCP. International Committee for Coal and Organic Petrology. The new inertinite classification (ICCP System 1994), **Fuel**, [S.l.], v. 80, p. 459-471, 2001.

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

ISO-7404/5. 1984. **Methods For the Petrographic Analysis of Bituminous Coal and Anthracite**. Part 5: Method of determining Microscopically the Reflectance of Vitrinite. 11p. (First Edition).

KALKREUTH, W.; HOLZ, M. The coalbed methane potential of the Santa Terezinha coalfield, Rio Grande do Sul, Brazil, **Revista Brasileira de Geociências**, v.30, n. 3, p. 342-345, 2000.

KALKREUTH, W., *et al.* The coalbed methane potential of the Paraná Basin, Brazil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&T EM PETRÓLEO E GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro. **Anais...**, Rio de Janeiro, 2003, p.1-6, 1 CD ROM.

- KALKREUTH, W., *et al.* O Potencial de *Coalbed Methane (CBM)* na jazida de Santa Terezinha – resultados preliminares da modelagem 3D da jazida e do poço de exploração CBM001-ST-RS, **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 2, p. 1-15, 2008.
- KARWEIL, J. Die Metamorphose der Kohlen vom Standpunkt der physikalischen Chemie; **Z. Deutsch. Geol. Ges.**, n. 107, p. 132-139, 1956.
- KERN, M. **Avaliação do potencial gerador de metano das Jazidas de Chico Lomã e Santa Terezinha, nordeste do Rio Grande do Sul.** 2002. Porto Alegre. 183f. Tese (Mestrado em Geologia)- Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- KROOSS, B. M.; *et al.* High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. **International Journal of Coal Geology**, Aachen, v. 51, p. 69-92, 2002.
- LAMBERSON, M. N.; BUSTIN, R. M. Coalbed methane characteristics of the Gates Formation coals, northeastern British Columbia: effect of maceral composition. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, [S.l.], n. 77, p. 2062-2076, 1993.
- MARQUES, M. M.; VIERO, A. P.; DANI, N. 2005. Correção da matriz na análise de elementos traço com fluorescência de raios-X. In: SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 17., 2005. Porto Alegre. **Livro de Resumos...** Porto Alegre: UFRGS, 2005, p. 127.
- MILANI, E. J.; França, A. B.; Schneider, R. L. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 8, n. 1, p. 69-82, 1994.
- MILANI, E. J.; *et al.* Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007.
- MINEROPAR. **Oportunidades empresariais para a exploração de recursos minerais no Paraná.** Governo do Estado do Paraná, Secretaria da Indústria e Comércio, Minerais do Paraná, S/A, 1980, 278p.
- MINEROPAR-MINERAIS DO PARANÁ. Curitiba, Paraná. Disponível em: <<http://www.mineropar.br.gov.br/>>. Acesso em: 10 maio 2006.

- MURRAY, D. Coalbed methane in the U.S.A.: analogues for worldwide development. In: GAYER, R.; HARRIS, I. (Eds.) **Coalbed methane and Coal Geology**, 1996, n. 109, p. 1-12 (Geological Society Special Publication).
- PIRES, M.; FIEDLER, H.; TEIXEIRA, E.C. Distribuição geoquímica de elementos-traço no carvão. In: TEIXEIRA, E. C.; PIRES, M. R. (Coord.). **Meio Ambiente e Carvão**, Porto Alegre, FEPAM , pp.237-252, 2002.
- RODRIGUES, C. F.; SOUSA M. J. L. The measurement of coal porosity with different gases. **International Journal of Coal Geology**, Porto, n. 48, p. 245-251, 2002.
- SCHOELL, M. Genetic characterization of natural gases. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, Tulsa, v. 67, p. 2225-2238, 1983.
- SCHOPF, J. M. A definition of coal. **Economic Geology**, [S.l.], v. 51, p. 521-527, 1956.
- TAYLOR, G. H.; *et al.* **Organic Petrology**. Berlin. 704p. 1998.
- WHITICAR, M. J. Correlation of Natural Gases with their sources. In: MAGOON, L. B.; DOW, W. G., Eds. **The petroleum system-from source to trap**. AAPG Memoir v. 60, p. 261-283, 1994.
- ZALÁN, P. V.; *et al.* Bacia do Paraná. In: GABAGLIA, G.P.R; MILANI, E. J (Ed.). **Origem e evolução das bacias sedimentares**. Rio de Janeiro: Petrobrás, 1990, p.135-168.