

UNIVERSIDADE DE SAO PAULO
INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SAO CARLOS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA E FISICA MOLECULAR

Caracterização química dos hidrocar
bonetos de betumes de carvões sul -
brasileiros

Maria do Carmo Ruaro Peralba

Tese apresentada ao Instituto
de Física e Química de São Car
los, para obtenção do título
de Doutor em Ciências Físico -
Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Mauro Lanças

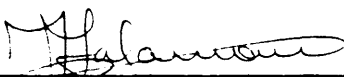
São Carlos - São Paulo
1990

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____
Maria do Carmo Ruaro Peralba _____ APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO,
EM 20 DE fevereiro DE 1990


Comissão Julgadora:




Prof. Dr. Fernando Mauro Lanças (orientador)



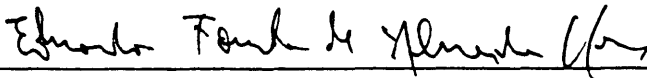
Prof. Dr. José Talamoni



Prof. Dr. Anita Jocelyne Marsaioli



Prof. Dr. Luzia Koike



Prof. Dr. Eduardo Fausto de Almeida Neves

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador Prof. Dr. Fernando Mauro Lanças, pela segura orientação, atenção, apoio e incentivo por ele sempre demonstrado no decorrer deste trabalho.

- A todos os funcionários, professores e colegas do Departamento de Química e Física Molecular - USP - São Carlos que sempre tão gentil e prestativamente me auxiliaram ou forneceram meios de forma a vencer os meus obstáculos.

- Aos técnicos do Instituto de Química da UFSCar, pelos espectros de NMR e Infravermelho e ao Prof. Dr. Tércio Barbosa pela colaboração.

- Aos funcionários do Departamento de Ciências dos Materiais da UFSCar, pelo empréstimo das peneiras e moinhos.

- A Companhia Riograndense de Mineração pelas amostras de carvão.

- Ao laboratório de Pesquisas da RHODIA (Paulínea), pelas análises imediata e elementar.

- A Química Vandilóla Castelo Branco e ao geólogo Gilberto Inácio Henz do CENPES, pela doação da amostra padrão de triterpanos e esteranos, análise petrográfica dos carvões e informações transmitidas.

- Ao Prof. Dr. Willi Pütman do Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle, Aachen, RFA, pela rica discussão dada a este trabalho.

- A UFRGS e aos colegas do Instituto de Química desta universidade por concordarem com o meu afastamento para a realização deste curso e em especial a Profa. Clarisse M. S. Piatnicki, pelos contatos com o Prof. Dr.

Griesbaum , os quais permitiram a minha estadia em seu laboratório.

-Ao Prof. Dr. K. Griensbaum do Engler-Bunte-Institut - Universidade de Karlsruhe - RFA, ao seu grupo de trabalho e ao grupo de Óleos deste instituto pela colabaração e doação dos padrões.

- A Prof^a D^{ra} Zuleika Carreta Corrêa da Silva, do Instituto de Geociências da UFRGS, pelo seu alto espírito de colaboração, coleguismo e conhecimentos fornecidos.

- A CAPES-PICD pelo apoio financeiro.

- Em especial aos funcionários Benecdito de Souza Moraes, Ana Maria Benine Nunes, Ana Maria Pucci, Ângela Márcia Derige, Eliana Barion Vidal, ao guarda Luis, e a todos os integrantes do grupo de Cromatografia.

- Com gratidão e carinho aos colegas e amigos Maria Tereza do Prado Gambardella e Emanuel Carrilho por toda inestimável ajuda prestada.

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi o estudo de hidrocarbonetos presentes nos betumes de carvões minerais sulbrasileiros. Os carvões em estudo são provenientes das Minas do Leão-Butiá e Candiota, ambas localizadas no Rio Grande do Sul. A matéria orgânica presente nos carvões foi extraída com solventes apropriados, em sistema soxhlet, sob atmosfera inerte.

Os extratos foram fracionados em oito grupos com o auxílio de Cromatografia Líquida Preparativa, e as frações resultantes caracterizadas quimicamente através de técnicas cromatográficas e espectroscópicas.

A análise da fração correspondente aos hidrocarbonetos saturados através da determinação do índice preferencial de carbono (CPI) e da razão pristano/fitano (P/F), a constatação da predominância dos *n*-alcanos de número ímpar de átomos de carbono, a presença de hopanóides de estereoquímica $\beta\beta$ e a predominância de esteranos de configuração R sobre os S demonstram o baixo grau de carbonificação dos carvões em estudo.

A fração rica em hidrocarbonetos aromáticos revelou a presença de compostos considerados carcinogênicos, dentre os quais o benzo(a)pireno, criseno e pireno encontram-se presentes em concentrações consideráveis.

O estudo da distribuição de metilnaftalenos, fenantreno e metilfenantrenos no carvão da mina do Leão revelou integral concordância com aquela encontrada na literatura para carvões que apresentam grau de carbonificação similar. Entretanto, um comportamento anômalo foi verificado para a fração aromática proveniente do betume extraído do carvão da mina de Candiota.

ABSTRACT

The goal of the present work was to study the hydrocarbons present in bitumen extracted from Brazilian coals. The coal under study came from Leão Butia and Candiota mines, both located at Rio Grande do Sul State. The organic matter was extracted from the coal with the help of proper solvents, in inert atmosphere, using a Soxhlet system.

The extracts were fractionated into eight groups by Preparative Liquid Chromatography and the resulting fractions were chemically characterized by chromatographic and spectroscopic techniques.

Analysis of the saturated hydrocarbons by determining the carbon preferential index (CPI) and the pristane/phytane ratio (P/F), the predominance of n -alkanes with odd carbon number, the presence of hopanoids showing $\beta\beta$ stereochemistry and the predominance of steranes with R^* instead of S^* configuration show the low rank of both coals under investigation.

The fraction containing aromatic hydrocarbons reveals the presence of compounds considered as carcinogenic including benzo(a)pyrene which are present in relevant concentrations in such fraction.

The distribution of methylnaftalenes, phenanthrene and methylphenanthrene in the Mina do Leão coal shows a total agreement with that found in the literature for coals of similar rank. However, anomalous behaviour was verified for the aromatic fraction of the bitumen from the Candiota coal.

ÍNDICE

I.	INTRODUÇÃO	
I.1.	O CARVÃO	2
I.1.1.	FORMAÇÃO DO CARVÃO	3
I.1.2.	ETAPAS DE TRANSFORMAÇÃO	5
I.1.3.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA E GRAU DE CARBONIFICAÇÃO OU "RANK" DO CARVÃO	6
I.1.4.	COMPOSIÇÃO PETROGRÁFICA	7
I.1.5.	CARVÕES HÚMICOS E SAPROPÉLICOS	8
I.2.	GEOQUÍMICA ORGÂNICA	9
I.2.1.	HISTÓRICO	10
I.3.	EXTRAÇÃO, ISOLAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM CARVÃO E SEUS DERIVADOS	14
I.3.1.	EXTRAÇÃO POR SOLVENTES	15
I.3.2.	TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS	16
I.3.3.	ADUTOS DE URÉIA E DE TIOURÉIA	18
I.3.4.	MÉTODO DE SEPARAÇÃO POR PENEIRA MOLECULAR	18
I.3.5.	IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS	19
I.4.	HIDROCARBONETOS COMO MARCADORES GEOQUÍMICOS	23
I.4.1.	HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS DE CADEIA NORMAL	24
I.4.2.	HIDROCARBONETOS ISOPRENÓIDES ACÍCLICOS	27
I.4.3.	HIDROCARBONETOS ALICÍCLICOS	29
I.4.4.	HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS	33

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	40
II.2. PREPARO DAS AMOSTRAS	41
II.3. EXTRAÇÃO	42
II.4. FRACIONAMENTO DO EXTRATO	42
II.4.1. FRACIONAMENTO POR SOLUBILIDADE	43
II.4.2. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA	43
II.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS	47
II.5.1. ESPECTROMETRIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO (I.R)	47
II.5.2. ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA (NMR) PROTÔNICA ^1H E DE CARBONO ^{13}C .	48
II.5.3. CROMATOGRAFIA POR PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)	48
II.5.4. OSMOMETRIA POR PRESSÃO DE VAPOR (VPO)	48
II.5.5. CROMATOGRAFIA GASOSA (GC)	49
II.5.6. CROMATOGRAFIA GASOSA DE ALTA RESOLUÇÃO ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA (GC/MS)	49

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. FRACIONAMENTO POR SOLUBILIDADE	51
III.2. FRACIONAMENTO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA	61
III.3. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA E CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA DAS FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS.	67
III.3.1. FRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS SATURADOS (F-1)	67
III.3.1.1. HIDROCARBONETOS LINEARES E ISOPENÓIDES	67

III.3.1.2.1. TERPANOS PENTACÍCLICOS	72
III.3.1.2.2. TERPANOS TRICÍCLICOS E TETRACÍCLICOS	77
III.3.1.3. ESTERANOS	80
III.4. ANALISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA E CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA DAS FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS	87
III.4.1. FRAÇÃO F-5 DOS CARVÕES DAS MINAS DO LEÃO E CANDIOTA	87
III.4.2. FRAÇÃO F-5 DOS EXTRATOS DE PIRIDINA E TETRAHIDRO- FURANO	102
III.4.3. FRAÇÃO F-4 DOS EXTRATOS DE PIRIDINA E TETRAHIDRO- FURANO	105
IV. CONCLUSÕES	109
V. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

LISTA DAS FIGURAS

Figura 1	- Natureza da Matéria Orgânica em Sedimentos	2
Figura 2	- Esquema das Etapas de Carbonificação	3
Figura 3	- Estrutura da Clorofila	11
Figura 4	- Principais Reações do Fitol em Sedimentos	12
Figura 5	- Isômeros Estereoquímicos dos Hopanos	12
Figura 6	- Hidrocarbonetos Isoprenóides Acíclicos	27
Figura 7	- Estruturas do Ácido Abiético, do Fitelito e do Reteno	29
Figura 8	- Terpanos Pentacíclicos com 5 ou 6 Átomos de C no anel E	31
Figura 9	- Estrutura do C-35 Tetrahidroxihopano	31
Figura 10	- Estrutura dos Esteranos e Esteranos rearranjados (diasteranos)	33
Figura 11	- Estrutura do α -Pino e p-Cimeno	34
Figura 12	- Estrutura de Aromáticos no Carvão, Petróleo e Xisto	35
Figura 13	- Estruturas Químicas de Alguns Compostos Poliaromáticos	37
Figura 14	- Fracionamento por Solubilidade	44
Figura 15	- Histograma do Rendimento da Extração	52
Figura 16	- Histograma do Rendimento do Fracionamento por Solubilidade	52
Figura 17	- Espectro Vibracional na Região do Infravermelho do Óleo do Extrato com Piridina	54
Figura 18	- Espectro Vibracional na Região do Infravermelho do Asfalteno do Extrato com Diclorometano	54

Figura 19 - Espectro de Ressonância Nuclear Magnética Protônica do Óleo do extrato de Diclorometano	55
Figura 20 - Cromatografia por Permeação em Gel da Fração dos Asfaltenos dos Extratos de Pi, THF e DCM	56
Figura 21 - GC/MS do Óleo de Piridina	58
Figura 22 - GC/MS do Óleo de DCM	59
Figura 23 - Histograma da Distribuição Percentual das Frações por C.L.P.	61
Figura 24 - Espectros Vibracionais na Região do Infravermelho: (a) Fração F-5 do MLDCM; - (b) Fração F-6 do MLDCM	64
Figura 25 - Espectro de Ressonância Nuclear Magnética Protônica (NMR-H) da Fração F-3 do MLDCM	65
Figura 26 - Espectro de NMR-H da Fração F-4 do MLDCM	66
Figura 27 - Espectro de NMR-H da Fração F-5 do MLDCM	66
Figura 28 - Fração de Saturados: (a) MLDCM ; (b) MLTHF ; (c) MLPi	68
Figura 29 - Fração de Saturados do MCdDCM	69
Figura 30 - Principais Rotas de Fragmentação dos Hopanóides e Intensidades Relativas dos Íons M/Z 191 e 148+R.	73
Figura 31 - Cromatografia do Íon 191 dos Terpanos Pentacíclicos: (a) Carvão da Mina do Leão; (b) Carvão da Mina de Candiota	74
Figura 32 - Fragmentograma dos Hopanóides 17 β (H), 21 β (H) de Número de Carbono: (a) C-29; (b) C-30; (c) C-31; (d) C-32	76
Figura 33 - Modelo de Fragmentação dos Terpanos: (a)-Tricíclicos (b)-Tetracíclicos	78

- Figura 34** - Perfil do Íon M/Z 191 para os Terpanos Tricíclicos (∇) e Tetracíclicos (□): a-Amostra Padrão; b-Extrato do Carvão da Mina do Leão; c-Extrato do Carvão da Mina de Candiota 79
- Figura 35** - Representação do Modelo das Fragmentações dos Íons M/Z 217 e M/Z 259 81
- Figura 36** - Representação das Rotas das Fragmentações dos Íons M/Z 217, M/Z 218, M/Z 151 e M/Z 149. 82
- Figura 37** - Perfil da Distribuição dos Esteranos e Diasteranos no Extrato do Carvão da Mina Candiota, através do Monitoramento dos Íons: (a) M/Z 217; (b) M/Z 218; (c) M/Z 259 83
- Figura 38** - Perfil da Distribuição dos Esteranos e Diasteranos no Extrato do Carvão da Mina do Leão, através do Monitoramento dos Íons: (a) M/z 217; (b)M/Z 218; (c) M/Z 259 84
- Figura 39** - Perfil Cromatográfico da Fração F-5 MLDCM 93
- Figura 40** - Perfil Cromatográfico da Fração F-5 do MCdDCM 94
- Figura 41** - Secção do Cromatograma Referente a Distribuição do Fenantreno e Metilfenantrenos: (a) MLDCM e (b) MCdDCM 96
- Figura 42** - Espectro de Massa dos Compostos Oxigenados na Amostra e seus Respectiveos Compostos de Referência:(a) Espectro do Dibenzofurano; (b) Espectro do 1,9-Benzoxanteno. 98
- Figura 43** - Espectro de Massa dos Compostos Referentes aos Picos 70 e 72 e de seus Respectiveos Compostos de Referência: (a) Espectro do Composto de n^o 70 (b) Espectro do Composto de n^o 72 100
- Figura 44** - Esquema Hipotético do Modelo de Aromatização Geoquímica para Pentacíclicos Terpenóides com o Anel E de 5 membros 101

Figura 45 - Perfil Cromatográfico da Fração F-5 do MLTHF	103
Figura 46 - Perfil Cromatográfico da Fração F-5 do MLPi	104
Figura 47 - (I) Pigmento "Erythroaphin", (II) 4,9 Hidroxiperileno-3,10- Quinona, (III) Perileno e Seu Modelo Hipotético de Formação	106
Figura 48 - Perfil Cromatográfico da Fração F-4 do MLTHF. Identificação dos Picos na Tabela XIX	107
Figura 49 - Perfil Cromatográfico da Fração F-4 do MLPi. Identificação dos Picos na Tabela XIX	108

LISTA DAS TABELAS

Tabela I	- Classificação dos Grupos de Macerais	8
Tabela II	- Poder de Resolução das Técnicas Analíticas	20
Tabela III	- Íons Característicos para Detecção pelo Método SIM de Vários Biomarcadores	22
Tabela IV	- Distribuição de <u>n</u> -alcanos em bactérias, algas, plantas e outros.	25
Tabela V	- Análise Imediata dos Carvões ML e MCd	40
Tabela VI	- Análise Elementar dos Carvões ML e MCd	40
Tabela VII	- Composição dos Macerais, Matéria Mineral e Refletância Média das Vitrinitas (%Ro)	41
Tabela VIII	- Método de Fracionamento por Cromatografia Líquida Preparativa, Eluentes e Frações Coletadas	46
Tabela IX	- Condições Cromatográficas para as Frações de Saturados e Aromáticos	49
Tabela X	- Massa Molecular Média dos Asfaltenos Através de Osmometria por Pressão de Vapor	57
Tabela XI	- Hidrocarbonetos do Óleo de Piridina	60
Tabela XII	- Hidrocarbonetos do Óleo de Diclorometano	60
Tabela XIII	- Distribuição Relativa dos Rendimentos Percentuais em Massa Obtidas por Cromatografia Líquida Preparativa	62
Tabela XIV	- Análise Elementar das Frações Correspondentes a Separação por Cromatografia Líquida Preparativa, dos Extratos de Diclorometano dos Carvões das Minas do Leão e de Candiota	62

Tabela XV	- Valores de CPI e P/F para as Amostras dos Extratos de DCM, THF E P1 dos Carvões das Minas do Leão e de Candiota	71
Tabela XVI	- Hopanóides Identificados nos Carvões das Minas do Leão e de Candiota (figura 31)	75
Tabela XVII	- Identidade dos Compostos Terpanos Tricíclicos e Tetracíclicos da Figura 34.	78
Tabela XVIII-	Identidade dos Esteranos e Diasteranos das Figuras 37 e 38	85
Tabela XIX	- Denominação dos Compostos Exitentes nas Frações F-5 e F-4 dos Extratos dos Carvões da Mina do Leão e de Candiota	88

GLOSSARIO

CPI	= Carbon Preferencial Index / Índice Preferencial de Carbono
HAP	= Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares
% R	= Refletância da Vitrinita
% R _o	= Refletância Média da Vitrinita no Óleo
GC/MS	= Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa
GPC	= Cromatografia por Permeação em Gel
SARA	= Saturados, Aromáticos Resinas e Asfaltenos
SESC	= Cromatografia por Eluição Sequencial
PONA	= Parafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos
HPLC	= Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
MID	= Múltiplo Íon Detection/Detecção de Múltiplo Íons
P/F	= Razão Pristano/Fitano
P	= Pristano
F	= Fitano
HA	= Hidrocarbonetos Aromáticos
MN	= Metilnaftaleno
DMN	= Dimetilnaftaleno
IMFn	= Índice de Metilnafenantrenos
Fn	= Fenantreno
MFn	= Metilfenantreno
ML	= Carvão da Mina do Leão
MCd	= Carvão da Mina de Candiota
FUS	= Fusinita

SEF	= Semifusinita
CUT	= Cutinita
ESP	= Esporinita
ALG	= Alginita
RES	= Resinita
THF	= Tetrahidrofurano
DCM	= Diclorometano
Pi	= Piridina
CLP	= Cromatografia Líquida Preparativa
ml	= Mililitro
v/v	= Volume/Volume
cm	= Centímetros
°C	= Grau Celsius
H	= Hexano
Bz	= Benzeno
Acet	= Acetona
PA	= Pura para Análise
IR	= Espectrometria Vibracional na Região do Infravermelho
KBr	= Brometo de Potásio
NMR- ¹ H	= Espectrometria de Ressonância Nuclear Magnética Protônica
NMR- ¹³ C	= Espectrometria de Ressonância Nuclear Magnética de Carbono-13
VPO	= Osmometria por Pressão de Vapor
GC	= Cromatografia Gasosa
Ti	= Temperatura Inicial
Tf	= Temperatura Final

ti	= Tempo Inicial
tf	= Tempo Final
T	= Temperatura
SIM	= Selected Ion Monitoring/ Monitoramento de Íons Selecionados
MLDCM	= Extrato do Diclorometano do Carvão da Mina do Leão
MLPi	= Extrato de Piridina do Carvão da Mina do Leão
MLTHF	= Extrato de Tetrahydrofurano do Carvão da Mina do Leão
MCdDCM	= Extrato de Diclorometano do Carvão da Mina de Candiota
FM	= Fórmula Molecular
MM	= Massa Molecular
\bar{M}	= Massa Molecular Média

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO

O carvão é uma das matérias primas mais utilizadas como fonte alternativa de energia, o que torna sua caracterização e a estimativa de seus constituintes de extrema utilidade para o seu melhor e total aproveitamento. Por outro lado, a presença de concentrações significativas de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAP), reconhecidamente poluentes, tanto na denominada "fly ash" (1) quanto nos produtos de combustão ou liquefação (2-5) do carvão, tornam seu controle no meio ambiente de primordial importância. Vários destes hidrocarbonetos têm apresentado atividade carcinogênica e ou mutagênica, o que motivou organismos internacionais a sugerirem o controle mais rigoroso de sua presença no meio ambiente (6-8).

O estudo sistemático da composição orgânica de um sedimento, permite tirar informações sobre a origem e natureza da matéria orgânica presente nos mesmos a partir de diferenças observadas na distribuição relativa e/ou na estrutura de determinados tipos de compostos. Por exemplo, a ocorrência de lipídeos (álcoois, alcanos, cetonas, ácidos carboxílicos) em extratos de sedimentos apresentando 20 átomos de carbono na cadeia (C-20) parece ser típico de vegetais terrestres, enquanto que os homólogos com número inferior de átomos de carbono caracterizam algas e bactérias (9-11). Um diagrama ilustrando a natureza da matéria orgânica presente em sedimentos pode ser visto na figura 1. A distribuição e estrutura dos compostos oferecem ainda informações sobre as condições ambientais (oxidantes ou redutoras) de formação do sedimento, assim como seu grau de maturação ou transformação ("rank"), o que permite uma correlação direta entre a estrutura química dos compostos e dados geoquímicos.



Figura 1 - Natureza da Matéria Orgânica em Sedimentos

I.1 - O CARVÃO

Não existe uma definição geral e satisfatória, na volumosa literatura sobre o carvão, a respeito da sua identidade. Segundo o Léxico

Internacional (12) "carvão é uma rocha sedimentar combustível, formada a partir de detritos vegetais, encontrando-se em diferentes estados de conservação e tendo sofrido soterramento e compactação em bacias originalmente pouco profundas".

As rochas sedimentares orgânicas são comumente formadas de restos de animais silicosos ou carbonatados e de algas . Só o carvão é formado de plantas superiores diferindo, desta maneira de outras rochas orgânicas.

I.1.1 - FORMAÇÃO DO CARVÃO

O carvão é um produto de um gigantesco processo químico natural, cuja sequência pode ser esquematicamente representada na figura 2.

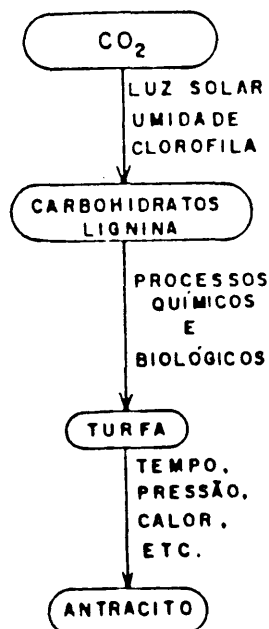


Figura 2 - Esquema das Etapas de Carbonificação

As plantas absorvem CO_2 da atmosfera e sob a influência da luz solar, da umidade e outros fatores, convertem-se em compostos contendo Carbono (C), Hidrogênio (H) e Oxigênio (O), tais como açúcares, celulose, lignina e outras substâncias complexas que são utilizadas na formação da estrutura da planta. Sob condições favoráveis, esta vegetação pode converter-se em uma ou outra das várias formas de carvão atualmente conhecidas.

A turfa, formada através da degradação da matéria orgânica por processos químicos e biológicos, representa o primeiro estágio no processo da formação do carvão. Segue-se o linhito dos períodos cretáceo e terciário, cuja formação dura vários milhares de anos e o carvão betuminoso da era paleozóica, cuja idade atinge vários milhões de anos. Muitas espécies de carvão são encontradas nos depósitos naturais, não sendo possível estabelecer entre elas linhas rígidas de separação. Estas diferentes espécies ou tipos de carvão são denominadas como linhito, sub-betuminoso, betuminoso, semi-antracito e antracito. Admite-se geralmente que as diferenças nos diversos estágios do carvão não são causadas por materiais de origens diferentes, mas pelos fatores que influem na sua formação. Isto é certamente verdadeiro no sentido geral de ser a vegetação a matéria-prima de todos os tipos de carvão.

Os geólogos (13) designam comumente o tempo, a pressão e a temperatura como fatores importantes, por meio dos quais a turfa se transforma em diferentes espécies de carvão. O tempo propicia que reações espontâneas cujos processos são muito lentos e que em curtos períodos passariam despercebidos, apresentem resultados consideráveis num período de

milhares ou milhões de anos. O tempo tem grande importância no processo de formação do carvão, porém outros fatores devem ser levados em consideração porque existem carvões de uma mesma idade pertencentes a espécies diferentes, ou seja, de diferentes graus de carbonificação. Entre estes outros fatores estão os microorganismos, a pressão e a temperatura.

I.1.2 - ETAPAS DE TRANSFORMAÇÃO DO MATERIAL ORGÂNICO SEDIMENTAR

Parâmetros ambientais são os responsáveis pelo depósito de matéria orgânica nos sedimentos. A decomposição do material orgânico ao ar é muito diferente da decomposição do mesmo na ausência do ar. Condições favoráveis de preservação da matéria orgânica só são encontradas em sedimentos aquáticos devido, principalmente, a menor disponibilidade de oxigênio para a atuação de processos microbiológicos. O teor de oxigênio no sedimento e a quantidade de água acima do mesmo representam parâmetros importantes na determinação da qualidade e quantidade de matéria orgânica incorporada ao sedimento (14).

A matéria orgânica é submetida a constantes processos de alteração. Estes processos podem ser classificados em diagênese, catagênese e metagênese, sendo os dois últimos responsáveis pela carbonificação.

A diagênese consiste na transformação da matéria orgânica tendo como principal agente a atividade microbiana. Ocorrem paralelamente, transformações químicas de processos de condensação de biolipídeos, formando estruturas policondensadas que, com a perda de grupamentos funcionais,

sofrem insolubilização progressiva dando origem à fração insolúvel (querogêneo).

A catagênese é a fase inicial da carbonificação. Os sedimentos formados podem apresentar espessuras na ordem de quilômetros, ocasionando gradiente de temperatura e pressão ao longo da camada sedimentada. Os gradientes de temperatura e pressão e a atividade catalítica da matriz mineral promovem sérias alterações no material orgânico, os quais irão influir na composição final do sedimento. Neste estágio a temperatura pode variar de 50 a 150°C e a pressão de 300 a 1500 bars (14). É durante esta etapa que ocorrem degradações térmicas das turfas e lignitas, dando origem a vários estágios de carvão.

Na metagênese irão ocorrer modificações drásticas tanto na matéria orgânica quanto na inorgânica do sedimento. É o estágio final da carbonificação, ocorrendo a transformação dos carvões em antracito, onde começa a desenvolver um arranjo cristalino e, conseqüentemente, grafitização.

I.1.3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA E GRAU DE CARBONIFICAÇÃO OU ("RANK") DO CARVÃO

Os principais elementos químicos presentes em todo os carvões são: Carbono, Hidrogênio e Oxigênio , além do Nitrogênio e Enxofre.

Os diferentes processos metamórficos sofridos pelos materiais orgânicos implicam num aumento progressivo do teor de carbono o qual é acompanhado do decréscimo de Hidrogênio e Oxigênio. Estas etapas são

denominandas carbonificação, indo de turfa para o antracito de acordo com a seguinte ordem:

Turfa → Linhito → Carvão Sub-betuminoso → Betuminoso →
→ Antracito.

Para indicar esta variação no processo metamórfico é utilizada a palavra "rank" como uma medida qualitativa do "amadurecimento". Assim os carvões linhíticos e sub-betuminosos são de "baixo rank" e os betuminosos e antracíticos de "alto rank".

1.1.4 - COMPOSIÇÃO PETROGRÁFICA

A nível de constituintes microscópicos fundamentais, o Comitê Internacional de Petrografia do Carvão reconhece diferentes macerais, caracterizados através de suas propriedades óticas, forma, cor e dureza(15).

Os fragmentos orgânicos de plantas que morreram, foram alteradas para turfa por degradação parcial e sob a ação do calor na crosta terrestre através do tempo foram convertidas aos seus estados presentes no carvão, originando os distintos grupos de macerais. Estes são análogos aos minerais nas rochas inorgânicas, porém não apresentando a estequiometria característica dos minerais. As espécies de macerais presentes em um carvão são determinadas por medidas de refletância (%R) uma vez que, quando luz direta é aplicada na superfície polida do carvão, cada maceral refletirá quantidades características de luz.

Existem vários macerais que reunidos originam três grupos fundamentais conforme a Tabela I.

Tabela I - Classificação dos Grupos Macerais

Macerais	Origem	Grupo de Macerais	Símbolo
Colinita Telinita	material lenhoso	Vitrinita	V
Esporinita Cutinita Resinita Alginita	esporos e polens cutículas resinas, graxas algas	Exinita	E
Macrinita Micrinita Fusinita Esclerotinita Semifusinita	material lenhoso escleróscios de fungos	Inertinita	I

O "rank" ou grau de carbonificação de uma rocha sedimentar contendo matéria orgânica pode ser determinado pela medida da refletância da Vitrinita (%R). Carvões de grau de carbonificação intermediário refletem 0,7 a 1,2% da luz incidente verticalmente. O de alto grau de carbonificação (antracito) apresenta refletância entre 1,3 e 6,0% (12).

I.1.5 - CARVÕES HÚMICOS E SAPROPÉLICOS

Uma distinção é feita entre carvões húmicos e sapropélicos. Os carvões húmicos são formados pelo processo de humificação, depois da acumulação das plantas no local de crescimento das mesmas. O principal

componente orgânico dos carvões húmicos é um material lustroso de coloração marron escuro para preto, visível a olho nú e principalmente derivado da humificação dos tecidos lenhosos. São tipicamente estratificados.

Carvões sapropélicos não são estratificados e têm aparência maciça. São formados de argilas de grãos relativamente finos depositados em ambientes restritos, deficientes em oxigênio e camada de água superficial, tais como lagunas. Seguem o modelo diagenético de sedimentos ricos em compostos orgânicos sob condições redutoras. Contém quantidade variável de minerais e matéria orgânica alóctone (transportadas de outros locais) e algas autóctones (do próprio local) remanescente e de produtos mais distantes. São carvões geralmente muito raros.

I.2. - GEOQUÍMICA ORGÂNICA:

A Geoquímica Orgânica pode ser entendida como o estudo da matéria orgânica de sedimentos, procurando estabelecer uma relação precursor-produto entre os componentes dos organismos vivos que, à época de formação do sedimento, deram origem à matéria orgânica atual. Seu objetivo é entender a química dos compostos de Carbono na geosfera, sua origem, estabilidade e mecanismos de transformação. As classes individuais de compostos em amostras geológicas são de alta complexidade, indicando que as reações que lhes deram origem também o são. Portanto, a geoquímica orgânica tem como meta o estudo das seqüências de reações complexas as quais determinam o destino dos compostos orgânicos. Compostos orgânicos são discutidos em termos de suas

origens e das reações químicas as quais tomam lugar no tempo geológico como resultado de processos térmicos, catalíticos, bacteriológicos e outros.

Um estudo a nível molecular, onde se analisa a estrutura e a distribuição dos compostos no sedimento, é chamada de "geoquímica molecular", enquanto que a análise em termos de cor, refletância, razão isotópica, composição elementar é denominada de "geoquímica não-molecular" (17).

1.2.1 - Histórico

Os primeiros estudos geoquímicos com ênfase nos compostos orgânicos foram feitos por Treibs, com a caracterização das porfirinas fósseis, em 1934 (18). A proposta de ser a clorofila um dos mais prováveis precursores teve o claro objetivo de mostrar a permanência das estruturas complexas com o decorrer de milhões de anos (18). Tal fato fez com que as rochas e sedimentos de elevada idade vinham sendo estudadas na tentativa de estabelecer a evolução de estruturas biológicas e, conseqüentemente, aprender um pouco sobre as próprias origens da vida na terra. Um exemplo é a identificação da estrutura do pristano e fitano (provavelmente originados da estrutura do fitol) presentes como éster na clorofila (Figura 3) em diversos xistos e estomalitos do Pré-Cambriano. Foi interpretada como evidência da atividade fotossintética há pelo menos $3 \cdot 10^9$ anos (19).

A análise de sedimentos com alto grau de transformação limitava o tipo de informação obtida no estudo da distribuição de hidrocarbonetos (produtos finais da transformação da biomassa original). Dessa forma,

sedimentos recentes (amostras menos modificadas) são analisados com o intuito de entender a sequência das etapas de transformação que determinaram a composição da matéria orgânica fóssil (xistos, carvões, petróleos...).

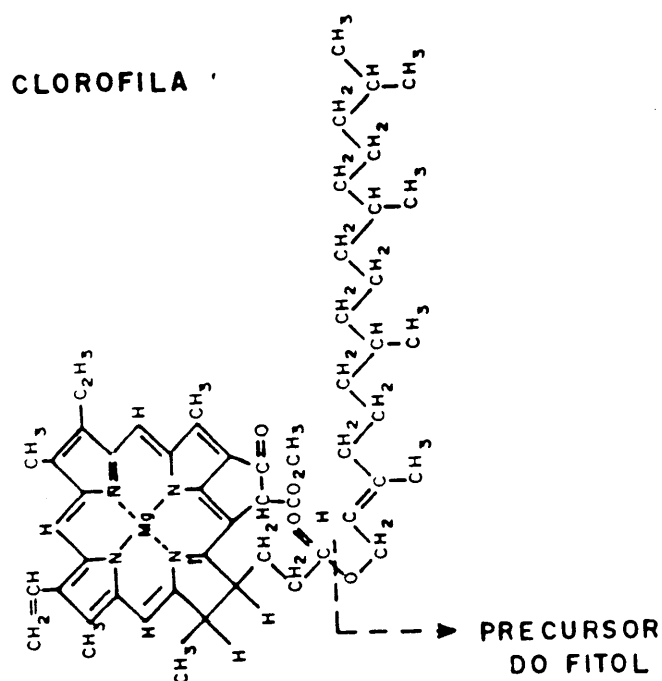


Figura 3 - Estrutura da Clorofila

A Figura 4 ilustra as possíveis reações de oxidação ou redução que podem ocorrer para a formação do Fitano e Pristano, a partir do Fitol.

Na evolução térmica dos sedimentos, além das transformações químicas, ocorrem também transformações estereoquímicas de centros assimétricos (epimerização). Por exemplo, pode-se verificar o maior ou menor grau de transformação de um sedimento pela relação entre a quantidade de Hopanos de diferentes configurações estereoquímicas (Figura 5).

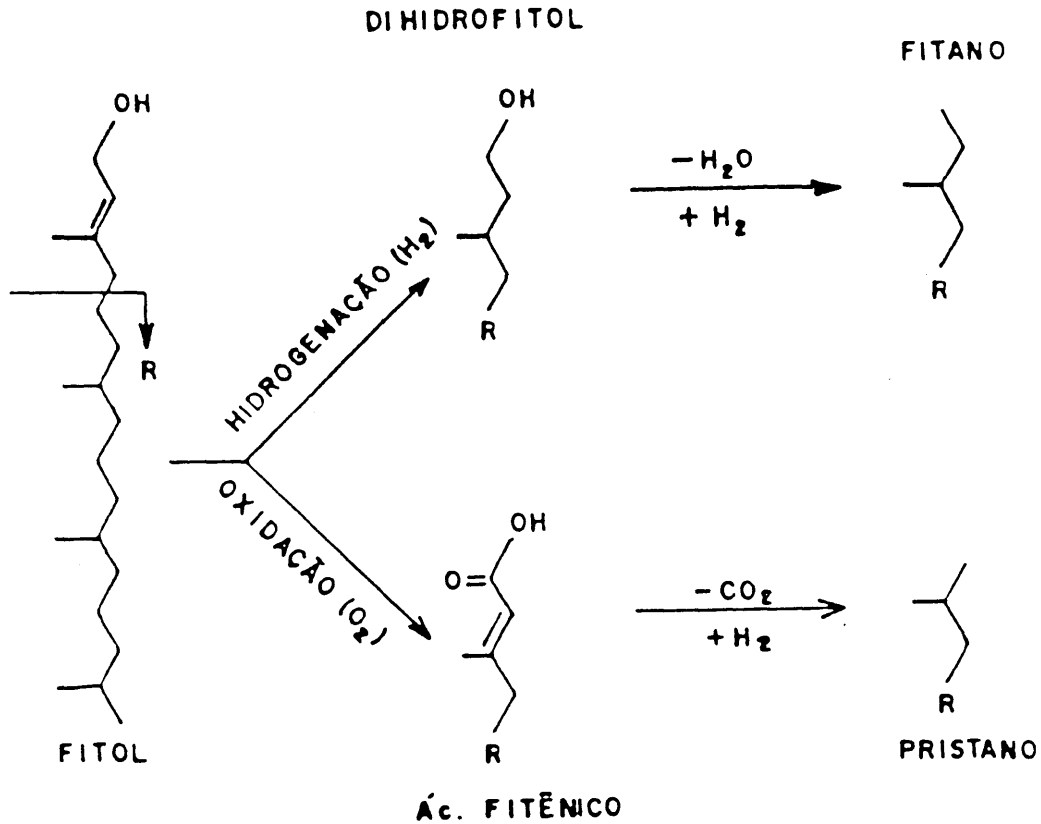


Figura 4 - Principais Reações do Fitol em Sedimentos

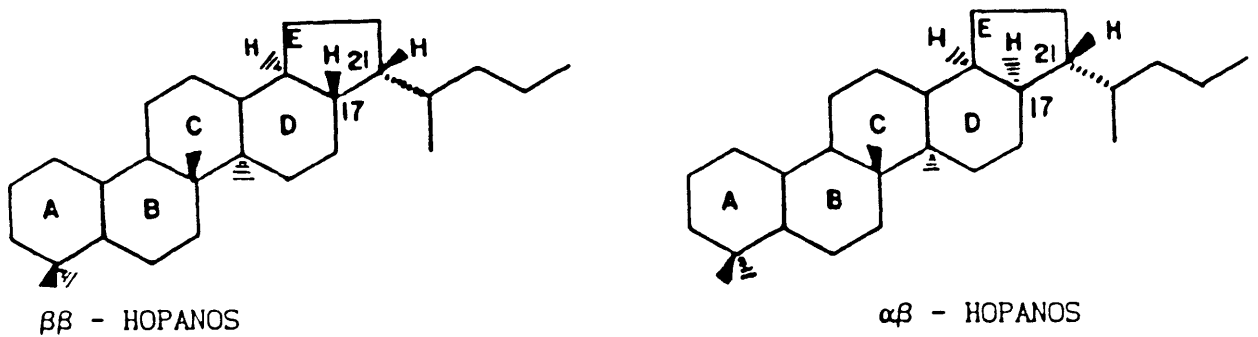


Figura 5 = Isômeros Estereoquímicos dos Hopanos

Os organismos vivos conseguem sintetizar compostos de estereoquímica 17 β (H), 21 β (H) a qual predomina nos sedimentos recentes

(20). Com o passar dos anos, as condições ambientais favorecem a fusão "cis" dos anéis D/E desses compostos originando a estereoquímica 17α (H), 21β (H) de estabilidade termodinâmica superior (21). Semelhantes correlações entre estereoquímica e grau de maturação também têm sido encontradas em compostos que apresentam esqueletos esteroidais (22,23), bem como para hidrocarbonetos isoprenóides acíclicos.

Estes grupos ou famílias de compostos são definidos como marcadores biológicos ou "biomarcadores" os quais, segundo a definição de Eglinton (24), são compostos cujas estruturas possam ser interpretadas em termos de uma origem biológica. Para isto o composto deve possuir estabilidade para persistir por longos períodos de tempos e suficiente complexidade estrutural.

Os biomarcadores presentes em sedimentos, tais como n-alcanos, hidrocarbonetos isoprenóides, vários hidrocarbonetos ramificados, ciclohexanos substituídos, bicicloalcanos, diterpanos, triterpanos, esteranos e seus insaturados, têm sido extensivamente estudados, juntamente com outras classes de compostos como ácidos graxos, esteróides, álcoois e porfirinas. Estes últimos, através da diagênese e da maturação, na maioria convertem-se a hidrocarbonetos através da desfuncionalização, apresentando esqueletos carbônicos semelhantes aos do produto natural original.

A identificação de biomarcadores tem aumentado acentuadamente com o desenvolvimento das novas técnicas analíticas, em especial a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (GC/MS). O desenvolvimento de colunas capilares de sílicas fundida flexíveis, robustas e altamente inertes permite seu uso rotineiro na maioria dos sistemas GC/MS, bem como uma melhor

separação de misturas complexas através da utilização de colunas capilares de alta resolução. Junto a este fato pode-se também salientar o desenvolvimento de espectrômetros de massa mais sofisticados, os quais capacitam a obtenção de espectros de massa a partir de picos cromatográficos relativamente pequenos e estreitos. Além disto, o uso de computadores com elevada capacidade de armazenamento de dados permite o desenvolvimento de bibliotecas de espectros de massa que podem ser diretamente comparados com aqueles da amostra em estudo.

Os n-alcanos, iso-alcanos, anteiso-alcanos, isoprenóides, porfirinas e ácidos graxos de longa cadeia têm sido identificados em carvões (25,26), petróleo (26,27), óleo de xisto (26,28).

A detecção dos biomarcadores em carvão e produtos de liquefação de carvão, reforça as evidências químicas e geológicas de que o carvão é um produto de progressiva fossilização dos restos de plantas (29).

1.3 - EXTRAÇÃO, ISOLAMENTOS E IDENTIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM CARVÃO E SEUS DERIVADOS

Devido a enorme complexidade, do ponto de vista químico, das estruturas dos carvões, os métodos analíticos de determinação direta de biomarcadores no sólido sofrem a interferência de outros compostos, havendo necessidade de extrair-se a matéria orgânica antes da caracterização.

Apesar de ser possível a análise de óleos e extratos de carvão sem uma prévia separação ou fracionamento, este procedimento apresenta uma

série de desvantagens dentre as quais, possível contaminação da instrumentação analítica com substâncias não voláteis (caso da cromatografia gasosa) e a possibilidade de encontrar-se dificuldades na análise motivadas pelo baixo nível de concentração dos compostos de interesse, principalmente dos biomarcadores. Para eliminar, ou pelo menos minimizar estes e outros problemas, usualmente as amostras são fracionadas com o intuito de obter-se frações mais concentradas dos compostos de interesse.

A matéria orgânica é geralmente extraída do carvão através de métodos de extração por solventes tais como sistemas soxhlet, agitação magnética, refluxo, ultrason e outros (30). Uma vez que se trabalha com microquantidades os solventes utilizados devem apresentar elevado grau de pureza para não ocorrer contaminação da amostra. Devem ainda ser escolhidos de forma a apresentar maior rendimento de extração dos compostos de interesse a serem analisados. A fração solúvel é concentrada com os devidos cuidados para impedir perdas do material mais volátil (30,31).

O posterior fracionamento do extrato pode ser realizado por técnicas de extração com solventes, técnicas cromatográficas, métodos de separação por adutos de uréia e tiouréia e métodos por separação em peneira molecular.

1.3.1 - EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Consiste em fracionar a amostra segundo sua solubilidade em relação a um ou uma sequência de solventes. A sequência comumente usada é

hexano, benzeno e piridina, separando os compostos em óleos (solúveis em hexano), asfaltenos (solúveis em benzeno e insolúveis em hexano) e asfaltóis ou pré-asfaltenos (solúveis em piridina e insolúveis em benzeno e hexano) (32,33).

1.3.2 - TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

Entre as técnicas cromatográficas existentes, tem sido amplamente usada a cromatografia por adsorção (34,35) em escala preparativa e em colunas analíticas de alta resolução, assim como a cromatografia por permeação em gel (GPC) (36), fornecendo separação por classes de compostos e pesos moleculares, respectivamente.

A cromatografia líquida preparativa por adsorção tem sido aplicada para estudos de frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos bem como compostos oxigenados, sulfurados e nitrogenados através do uso de colunas de alumina (7,37-39), de sílica (40-44) ou combinação das duas (45). Há vários métodos de separação, alguns dos quais podem ser considerados como clássicos, devido sua grande utilização e aplicação, denominados de SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), SESC (cromatografia por eluição sequencial de solventes) e PONA (parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos). No método original SARA, a amostra previamente desasfaltenizada é fracionada usando uma combinação de cromatografia de troca iônica, coordenação e adsorção. Apesar de todas estas etapas o método não fornece distribuição por análise de grupo (46).

O método SESC não requer a precipitação dos asfaltóis, uma vez que a amostra é integralmente aplicada à coluna de sílica-gel, seguida da eluição sequencial com o fornecimento de dez distintas frações (35).

A grande limitação deste método é que as frações não são obtidas por separação em classes químicas mas sim por polaridade e complexidade dos compostos.

Outros métodos de eluição sequencial foram também desenvolvidos (47,48), porém todos envolvendo várias etapas com um consumo de tempo e solvente muito grande. A escolha apropriada do solvente propicia um fracionamento numa simples coluna de sílica, reduzindo assim o tempo de fracionamento, fator primordial em trabalhos a nível industrial e laboratorial.

Foi desenvolvido em nosso laboratório um método de fracionamento em oito frações por classe química, utilizando somente coluna de sílica e eluição sequencial de solventes (34). A sequência de eluentes foi escolhida baseada em diversas considerações e o método foi desenvolvido utilizando-se vários padrões representativos das principais classes de compostos encontrados em combustíveis líquidos (34).

O método PONA faz o uso da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), utilizando colunas empacotadas com partículas de sílica-gel e a técnica de "backflusing" para a separação dos hidrocarbonetos saturados dos aromáticos (49). O mesmo procedimento pode ser aplicado para separar os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares dos mono, di e triaromáticos (50).

A técnica de GPC foi aplicada por Philip et al (51) para o

fracionamento em quatro frações de compostos agrupados por similaridade ou seja: compostos de alto peso molecular (não voláteis), alcanos, fenóis alquilados e compostos aromáticos, usando THF como eluente. Este fracionamento pode ser aprimorado, diminuindo a complexidade destas frações, pela troca de solvente e obtenção de um número maior de frações.

I.3.3 - ADUTOS DE URÉIA E DE TIOURÉIA

Os adutos de Uréia permitem separar hidrocarbonetos lineares de ramificados e cíclicos. Quando a uréia cristaliza, forma adutos de diâmetros tais que são capazes de aprisionar os hidrocarbonetos lineares de até $5,3 \text{ \AA}$ de diâmetro, excluindo as moléculas ramificadas e cíclicas com diâmetros maiores. Em estudos quantitativos, pesquisadores encontraram que 92,5 ($\pm 0,5\%$) de n -alcanos podem ser recuperados por adutos em uréia (52).

Os complexos de Tiouréia formam outra importante classe de complexos por inclusão. A Uréia e Tiouréia atuam de forma análoga, apesar de a Tiouréia poder formar canais maiores, de diâmetro $6,1 \text{ \AA}$, os quais podem acomodar hidrocarbonetos acíclicos de cadeia ramificada, mas não os de cadeia reta e os cíclicos. Existem exceções (53).

I.3.4 - MÉTODO DE SEPARAÇÃO POR PENEIRA MOLECULAR

Zeólita ou peneira molecular é um aluminossilicato hidratado cristalino com uma rede tetraedricamente coordenada, que pode efetuar

hidratação e desidratação de forma reversível, além de troca iônica e adsorção de moléculas com um diâmetro menor que o poro cristalino uniforme da estrutura. Tal definição exclui outros cristais de aluminossilicatos como a argila, o feldspato e a mica.

Peneira molecular 5\AA é comumente usada para separar hidrocarbonetos lineares (n-alcanos) dos ramificados e cíclicos (54). Alcanos ramificados por sua vez podem ser separados dos alcanos cíclicos por tratamento de ambos numa mistura de triisopropilbenzeno com peneira molecular 7\AA (55).

1.3.5. - IDENTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES

A identificação dos compostos é usualmente feita com o auxílio de técnicas como cromatografia gasosa capilar, cromatografia gasosa capilar acoplada a espectrometria de massa, espectrofotometria vibracional no infravermelho, e ressonância magnética nuclear protônica e de carbono-13 .

A cromatografia gasosa de alta resolução fornece o melhor meio para analisar misturas complexas (55), conforme os dados da tabela II (55). Levando-se em conta o fato desta tabela ter sido apresentada há mais de uma década e que, neste intervalo houve um incrível avanço no material de confecção e nas fases para colunas capilares, as quais hoje podem suportar lavagens com solventes e altas temperaturas finais com baixo nível de sangria, pode-se afirmar que o número de compostos resolvidos nestas colunas é bem superior a 1000 e com a identificação de compostos com até 100 átomos de carbono (56).

Tabela II - Poder de Resolução de Algumas Técnicas Analíticas

MÉTODO EMPREGADO	Nº DE COMPOSTOS RESOLVIDOS
Espectroscopia	
Ultravioleta, Infravermelho e fluorescência	2-5
Espectrometria de Massa	10-100
Separações	
Cromatografia em Camada Delgada	5-10
Coluna Cromatográfica (eluição gradual, inclusive troca iônica)	>20
Cromatografia Líquida de Alta Resolução	>20
Cromatografia Gasosa (coluna empacotada)	100
Cromatografia Gasosa (coluna capilar)	1000

A associação de coluna capilar de alta resolução com espectrômetro de massa com quadrupolo fornece um excelente método para a identificação de uma grande maioria dos compostos nestas misturas complexas, uma vez que outras substâncias com idênticos tempos de retenção interferem. A fragmentografia de massa foi introduzida, como um meio de diminuir alguns desses problemas. Um modo bastante útil, é o monitoramento de um só íon, denominado de método SIM (single ion monitoring). É um modo mais seletivo e sensível, já que monitora somente poucos valores de m/z ao invés de uma extensa variação de unidades de massas atômicas. Outro modo de operação é aquele no qual o espectrômetro de massa varre sequencialmente um número de valores nele presente, característicos das substâncias sobre investigação. Cromatogramas de massa são obtidos para cada valor nele escolhido. Neste método, MID (multiple ion detection), mais de um íon é monitorado, havendo também um aumento de sensibilidade.

Estes métodos são extremamente úteis no estudo de compostos presentes em baixa concentração em misturas complexas. As quais frequentemente são obscurecidos na linha base dos cromatogramas. A escolha do íon ou íons característicos do composto de interesse simplificam a identificação. A Tabela III mostra íons característicos de algumas classes de biomarcadores.

Tabela III - Ions Caracteristicos para Deteccao pelo Metodo SIM de
Varios Biomarcadores

ION (M/Z)	CLASSE DE COMPOSTOS
71, 85, 99	n-alcanos
77, 91, 105, 106, 119, 120	Benzeno e seus derivados alquilados
82, 83	Ciclohexanos
97	n-alquenos
113, 183, 197	Isoprenóides aciclicos
109, 123, 194, 208, 222, 236	C-14 a C-17, sesquiterpenóides biciclicos
109, 123, 163, 191	diterpenóides
123, 163, 191	Terpanos triciclicos e tetraciclicos
149, 163, 177, 191, 205, 219, 235	hopanos pentaciclicos
177	hopano demetilado
189, 231	alguns hopenos
243	Ferrenos
217	esteranos regulares 14 α (H), 17 α (H)
218	esteranos regulares 14 β (H), 17 α (H)
231	metilesteranos
232, 259	esteranos rearranjados (diasteranos)
273	metildiasteranos
253	esteranos monoaromáticos
231, 245	esteranos triaromáticos
154	difenilas
156, 141	dimetilnaftalenos (141 < 156)
156, 141	etil naftaleno (156 > 141)
168	metildifenil
170, 155	trimetilnaftalenos (155 < 170)
	metil, etilnaftalenos (155 > 170)
178	Antraceno e Fenantreno
202	Pireno, fluoranteno
228	Criseno
252	Benzopireno, perileno, Benzo- fluoranteno
278	Picenos

1.4 - BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS

O estabelecimento de correlações entre a composição orgânica de sedimentos novos e antigos, aponta para várias classes de compostos cujas intensas diferenças quanto a distribuição, estrutura e estereoquímica podem ser causadas por processos de maturação. Um exemplo é a presença de hidrocarbonetos em organismos e sedimentos recentes em modesta concentração, enquanto que em sedimentos de elevada maturação representam uma fração significativa em torno de 300 a 3000 ppm (57). A distribuição cromatográfica também revela importantes modificações tais como a predominância de n -alcanos com número ímpar de átomos de carbono nos sedimentos recentes. Já, para sedimentos antigos, uma preferência nula ou menos acentuada é observada, indicando a ocorrência de um processo de catagênese. O fato de os homólogos ímpares predominarem sobre os pares é uma consequência da própria distribuição de n -alcanos nos organismos, os quais são formados por processos de descarboxilação dos ácidos carboxílicos, precedido ou não de alongação na cadeia, como demonstrado em vegetais superiores (58), originando somente n -alcanos com número ímpar de átomos de carbono.

A maior concentração de n -alcanos nos sedimentos antigos e a não predominância de ímpares sobre pares é tida como resultado da decomposição térmica do material orgânico em hidrocarbonetos sem que haja nenhuma preferência, isto é, por redução direta ou hidrogenação de álcoois, ácidos e outras espécies oxigenadas de números par de átomos de Carbono. (52).

A maturidade de um sedimento pode ser associada ao CPI (carbon preferential index) definido por Cooper e Bray (27) como:

$$\text{CPI} = \frac{1}{2} \sum_{i=12}^{16} C_{2i+1} \frac{1}{\sum_{i=12}^{16} C_{2i}} + \frac{1}{\sum_{i=12}^{16} C_{2i+2}}$$

considerando C_i percentagem em peso do n -alcano numa variação de n C-24 a n C-34 centrado no n -alcano C-29 de maior abundância (22).

O CPI apresenta valores distintos em função da maior ou menor maturação dos sedimentos. Para sedimentos antigos aproxima-se de 1 e sedimentos recentes apresenta valores usualmente superiores a 1. Descreve-se a seguir, de forma resumida, as várias classes de hidrocarbonetos que apresentam relevância como biomarcadores.

I.4.1 - HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS DE CADEIA NORMAL

(n -alcanos)

Os n -alcanos estão presentes em concentrações relativamente altas em muitas amostras geoquímicas e são de fácil detecção por cromatografia em fase gasosa sem a necessidade do acoplamento GC/MS. Estão largamente distribuídos em várias plantas e outros organismos e provavelmente constituem a classe de biomarcadores mais comumente explorada. A Tabela IV apresenta um resumo da distribuição dos mesmos em vários organismos.

Tabela IV - Distribuição de n-Alcanos em Bactérias, Algas, Plantas e Outros.

ORGANISMOS	AMBIENTE	N.º DE C Predomi- nantes	CPI	INTERVALO DO N.º DE C	MODALIDADE
Bactéria fotosintética	Aquático	C-27, C-26	Baixo	14-29	bi**
Bactéria não fotosintética	Aquático	C-17 - C-20 C-17 e C-20	Baixo	15-28 15-29	uni. bi
Fungos		C-29	--	25-29	uni
Cianobacteria	Aquático	C-17	Alto	14-19	uni
Algas	Aquático	C-17	Alto	15-21	uni
Algas Marron	Aquático	C-15	Baixo	13-26	uni
Algas Vermelhas	Aquático	C-17	Baixo	15-24	uni
Zooplankton	Aquático	C-18 e C-24	Baixo	18-34 ou 20-28	bi
Plantas Superiores	Terrestre	C-27, C-29 ou C-31	Alto	15-37	uni

• unimodal

** bimodal

No carvão e seus derivados os n-alcanos são os constituintes parafínicos mais abundantes. A distribuição observada está, geralmente compreendida entre 10 a 36 átomos de carbono (C-10 a C-36), com séries apresentando número maior de carbonos (até 60), embora detectadas em pequenas quantidades (59). Os hidrocarbonetos de menor número de átomos de carbono podem ser perdidos nos processos de concentração dos extratos.

Ouchi e colaboradores (60) encontraram n-alcanos de C-9 a C-31 em extratos benzênicos de carvão betuminoso de alto grau de carbonificação. Estudos detalhados da variação de distribuição dos n-alcanos em extratos como função do grau de carbonificação do carvão tem sido desenvolvido.

Vários pesquisadores (61) mostraram que as leis da distribuição dos n-alcanos são determinadas pelo grau de carbonificação da matéria orgânica do carvão. Com o aumento da carbonificação o CPI decresce, tornando-se aproximadamente 1. Estudos de Leythauser e Welte (62) com carvões do distrito de Saar também mostraram esta mesma tendência, apresentando valores de CPI variando de 1,59 a 1,0. Uma grande variação no CPI entre 15,3 e 1,0 foi registrada por Brooks e colaboradores (63) para carvões australianos com percentagem de carbono fixo variando de 67% a 90%. Este fato também pode ser confirmado pela comparação dos estudos feitos por Bartle e colaboradores (25) de carvões europeus betuminosos de baixo grau de carbonificação com os estudos feitos por Ouchi e Imuta (60) em carvões de Yubari, os quais são classificados como betuminosos de alto grau de carbonificação. No primeiro caso, houve uma predominância dos ímpares sobre os pares, enquanto que no segundo não houve predominância, apresentando um CPI de aproximadamente 1,09.

Ferreira (64) estudou extratos orgânicos da Formação Rio Bonito e observou uma predominância de n-parafinas pares na faixa de C-16 a C-26, com uma maior proporção de n-parafinas com 18 a 20 átomos de carbono. Isto foi atribuído ao fato do sedimento estar depositado em ambiente muito redutor, indicando que a redução de ácidos graxos e álcoóis, provenientes de vegetais superiores, foi o mecanismo que originou a predominância das n-parafinas pares.

O decréscimo do CPI com o aumento da profundidade também é observado em estudos de colunas estratigráficas de um mesmo sedimento, como demonstrado por estudos de xistos e carvões (65).

I.4.2. - HIDROCARBONETOS ISOPRENÓIDES ACÍCLICOS

Hidrocarbonetos isoprenóides acíclicos (Figura 6) são encontrados em petróleo, carvão, xisto e em sedimentos antigos. Eles têm sido objeto de estudos de muitos pesquisadores, já que sua presença está associada, normalmente, a atividade biológica ao tempo da formação do sedimento. Seu principal precursor tem sido apontado como sendo o fitol (C-20) da clorofila (Figura 3) presente no tempo da deposição (66).

Outros biolipídeos, como por exemplo a vitamina K₁ e o α -Tocoferol (66) também possuem cadeia isoprenóide com a mesma estereoquímica do fitol da clorofila. A clorofila, porém, aparece em maior concentração que estes biolipídeos na biosfera e, portanto, parece razoável admitir-se uma maior contribuição por parte da clorofila na formação destes isoprenóides. Embora nem o fitol nem o dihidrofitol tenham sido isolados em carvões que sofreram metamorfose, a presença de 6 isoprenóides do C-14 ao C-20, excetuando-se o C-17 (Figura 6) - tem sido demonstrada em uma variedade de extratos de carvão e alcatrão (52).

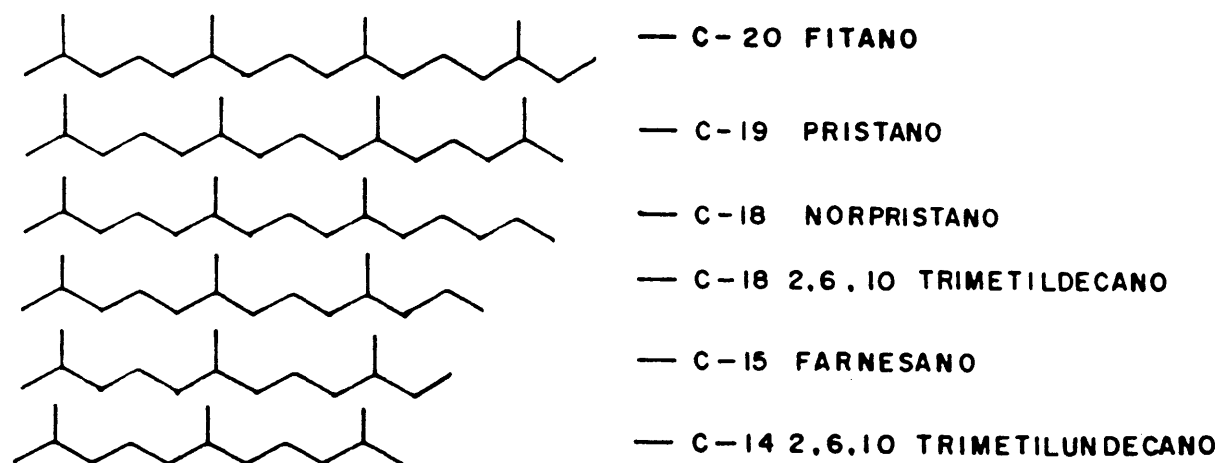


Figura 6 - Hidrocarbonetos Isoprenóides Acíclicos

Um fato notório é a ausência do fitano e a presença do pristano na maioria dos sedimentos recentes (68). Isto sugere que a formação do fitano talvez ocorra após a decomposição do sedimento e que o processo de transformação do fitol em fitano é muito lento para ser observado em sedimentos recentes (69), mas somente em sedimentos mais antigos.

Para compostos isoprenóides de massa igual ou menor a do farnesano, não se deve excluir a possibilidade de contribuição de precursores tais como o farnesol.

Gulyaeva e colaboradores (61) em estudos com carvões russos verificaram que em carvões de alto grau de carbonificação, pristano e fitano são os principais componentes da mistura de hidrocarbonetos isoprenóides, havendo uma clara predominância do pristano. Em carvões semi-antracíticos e antracíticos a razão pristano/fitano (P/F) é 1.

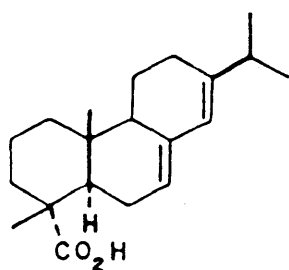
Henz e Correa da Silva (70), em estudos de carvões da Jazida do Faxinal (RS), de classificação Betuminoso de alto teor de voláteis verificaram a presença do pristano e do fitano com razões entre eles muito elevadas, indicando um baixo grau de carbonificação.

Além do indicativo de grau de carbonificação, a razão P/F pode refletir o ambiente deposicional (63, 71), assumindo-se que o pristano seja formado a partir do fitol através de reações de oxidação e descarboxilação. Por outro lado a mesma hipótese admite que o fitano seja formado por reações de redução e de hidratação. Deste modo, amostras com razão P/F < 1 provavelmente tenham sido formados em ambientes redutores e aquelas com a razão P/F > 1 em ambientes oxidantes.

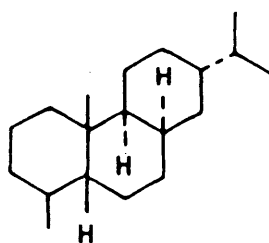
I.4.3 - HIDROCARBONETOS ALICÍCLICOS

Nesta classe de compostos, os terpenóides e esteróides são os mais extensivamente estudados. Embora os terpenóides cíclicos estejam em menor quantidade na geosfera em relação aos terpenóides acíclicos, eles ganham destaque devido ao fato de serem largamente distribuídos no reino vegetal e oferecerem a oportunidade de comparações detalhadas entre seus esqueletos.

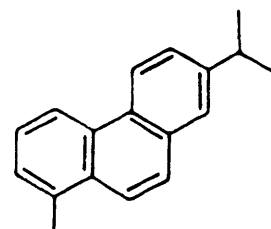
A título de exemplo, o ácido abiético, um terpenóide encontrado em soterramentos de árvores de pinus, é aparentemente convertido no fitelito e no reteno os quais são desconhecidos como produtos de plantas (59).



ÁC. ABIÉTICO



FITELITO



RETENO

Figura 7 - Estruturas do Ácido Abiético, do Fitelito e do Reteno

A diagênese e a maturação de biolipídeos terpenóides (precursor) conduzem para geolipídeos (produtos) de esqueletos estáveis por longos períodos de tempos geológicos. Os terpenóides mais abundantes na geosfera são os alcanos; a ocorrência de um número de compostos aromáticos em petróleo, xisto e carvão é também explicada em termos de precursores terpenos cíclicos.

Os terpanos tricíclicos estão presentes em muitos óleos e extratos

de rochas numa série homóloga de $C_{29}H_{34}$ a $C_{45}H_{86}$ (72) e possivelmente mais altos. Aquilmo Neto (73) estudou aproximadamente 40 óleos e observou a presença dos terpanos tricíclicos na maioria deles, exceto aqueles de fonte terrestre, o que pode implicar numa origem algal ou microbial para os mesmos.

Já os terpanos tetracíclicos apresentam-se em uma série homóloga menor (C-24 - C-27). Foi observado em estudos de óleos Australianos de origem terrestre a presença marcante do tetracíclico C-24 com ausência dos tricíclicos, reforçando a hipótese de os mesmos serem usados como indicadores de fontes (74).

Os terpanos pentacíclicos podem ter anel E com 5 membros (estrutura hopanóica - Figura 3 e lupano(III) e arborano(V) da Figura 8) ou de 6 membros, tais como os oleanos(I) (plantas), ursanos (II) (plantas), e gamaceranos (IV) (protozoários) representados na Figura 8.

Os hopanos estão largamente distribuídos entre bactérias e cianobactérias (algas verdes e azuis) e em certas plantas superiores tais como as ferns (74). São provavelmente derivados do C-35 tetrahidroxihopano (Fig 9) o que serve como enrijecedor de células nos organismos procarióticos. A presença e distribuição dos hopanóides de C-27 a C-35 é extremamente útil nos estudos geoquímicos, pois oferecem informações a respeito da origem e maturação dos mesmos. São presença constante em óleos e carvão (75,78). A presença de alguns deles, tal como o gamacerano, indica ambiente lacustre hiper-salino e em menor extensão ambientes marinhos. Já o $18\alpha(H)$ -oleano é um marcador biológico das plantas superiores angiospermas. O gamacerano não é típico de amostras carboníferas.

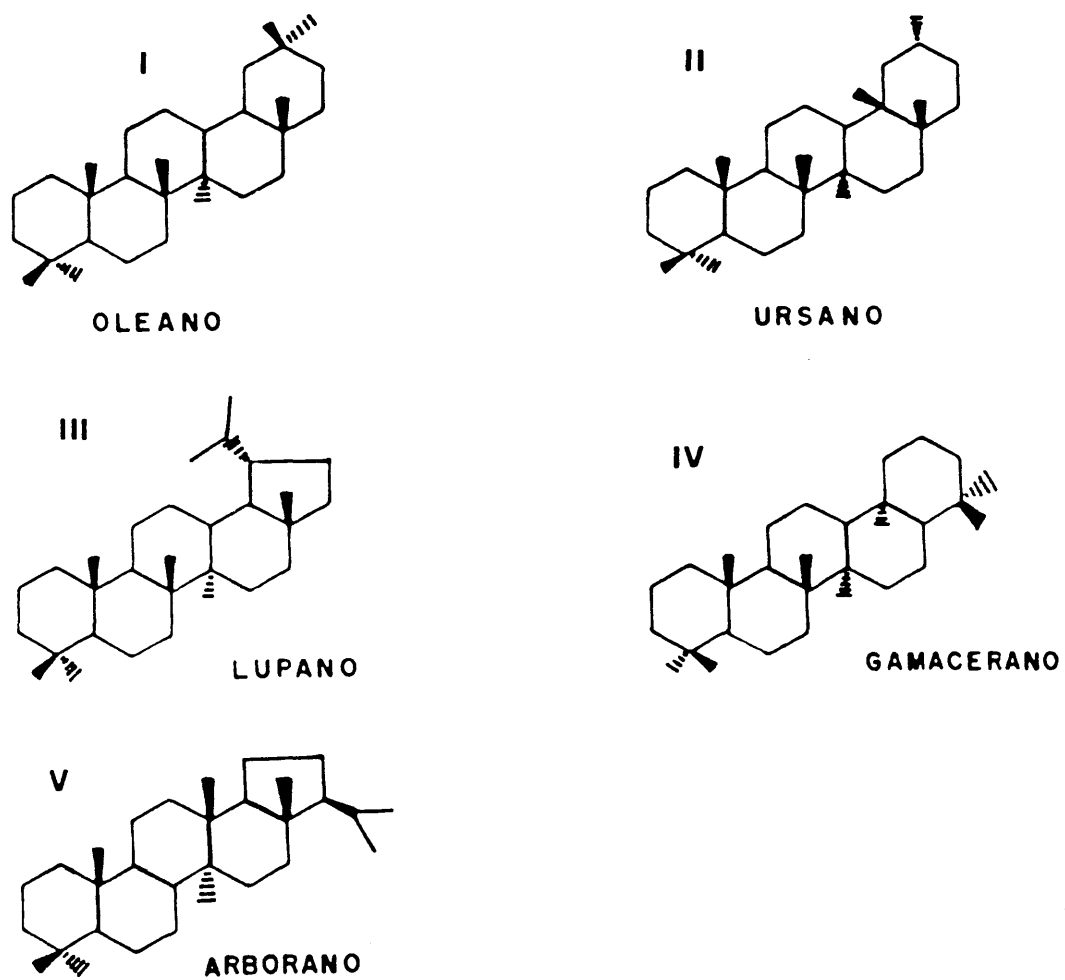


Figura 8 - Terpanos Pentacíclicos com 5 ou 6 Átomos de C no Anel E

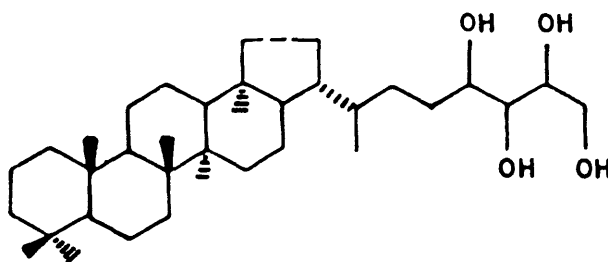
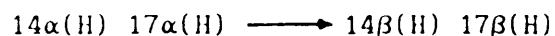
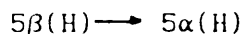


Figura 9 - Estrutura do C-35 Tetrahidroxihopano

Os esteranos (Figura 10) são os que apresentam maior complexidade estereoquímica e tais como os terpanos são de grande valia nos estudos geoquímicos referentes à natureza, fonte, maturidade e ambiente deposicional. Não são encontrados em organismos vivos pois representam produtos de transformação dos esteróides através de reações de redução. Fontes de origem marinha apresentam altas concentrações de esterano C-27 e os de origem terrestre (plantas superiores) altas concentrações do esterano C-29. Outro forte indicativo de fonte é a variedade em termos estruturais. Esteranos achados em sedimentos de fontes marinhas apresentam mais que 70 estruturas diferentes (79) enquanto que esteranos não marinhos um pouco mais que 15.

Complexas reações diagenéticas e térmicas alteram a configuração dos átomos de hidrógeno na estrutura, com o aumento da maturidade. Exemplo dessas mudanças são:



Variações estereoquímicas também ocorrem. A configuração $20R^*$ é transformada em $20S^*$ até o valor de equilíbrio ser alcançado, isto é, um valor de aproximadamente 0,54 para a razão $20R^*/20S^*$.

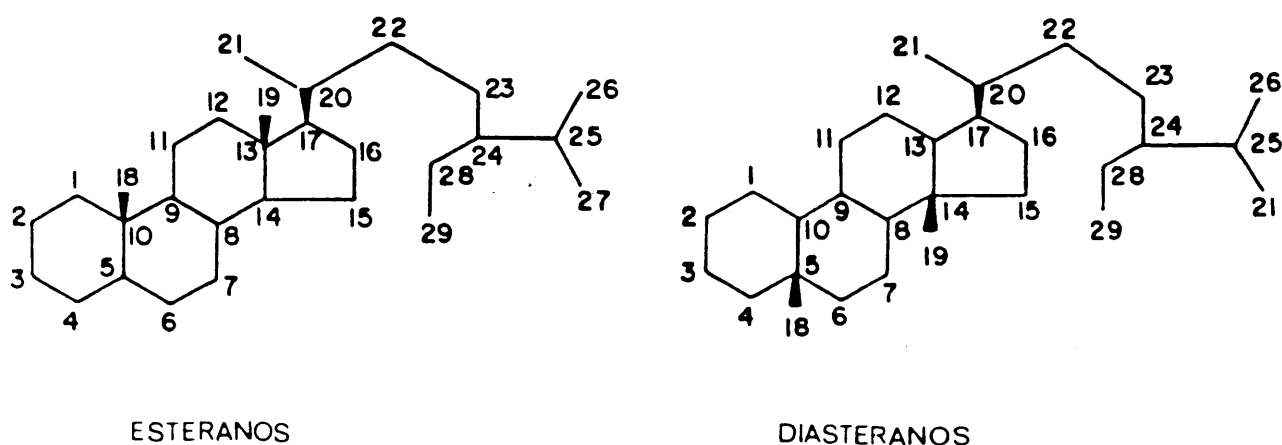


Figura 10 - Estrutura dos Esteranos e Diasteranos

1.4.4 - HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS.

No carvão a presença dos hidrocarbonetos aromáticos (HA) é de grande relevância, visto que a porção aromática dos extratos de carvão pode variar de 40 a 60% em peso (80). A identificação e distribuição dos HA no carvão pode ajudar a elucidar a origem geoquímica do mesmo associada ao processo de carbonificação, bem como estabelecer correlação entre a abundância relativa das estruturas aromáticas e o grau de carbonificação (81).

A aparente transformação do α -pineno para p -cimeno (Figura 11) e do ácido abiético para o fitelito e deste em reteno (Figura 7), em fósseis de troncos de pinus, sugere que a desidrogenação dos compostos alifáticos fornecendo compostos aromáticos é uma importante reação geoquímica.



Figura 11 - Estrutura do α -Pineno (I) e do p-Cimeno (II)

Outros compostos aromáticos cujas estruturas indicam que provavelmente derivem de triterpenos cíclicos, são achados em amostras geológicas, tais como alquilbenzenos e metilnaftalenos (82, 83).

Os triaromáticos 1,8-dimetilfenantreno (I) 1,2,8-trimetilfenantreno (II) e 1,2-ciclopentanofenantreno (III) encontrados em petróleo, carvão e xisto, (figura 12) podem ter como precursores os esteróides e terpenóides.

Estudos em linhitos provenientes da Checoslováquia, da idade do Mioceno, demonstram evidência de uma relação triterpeno-aromático (60).

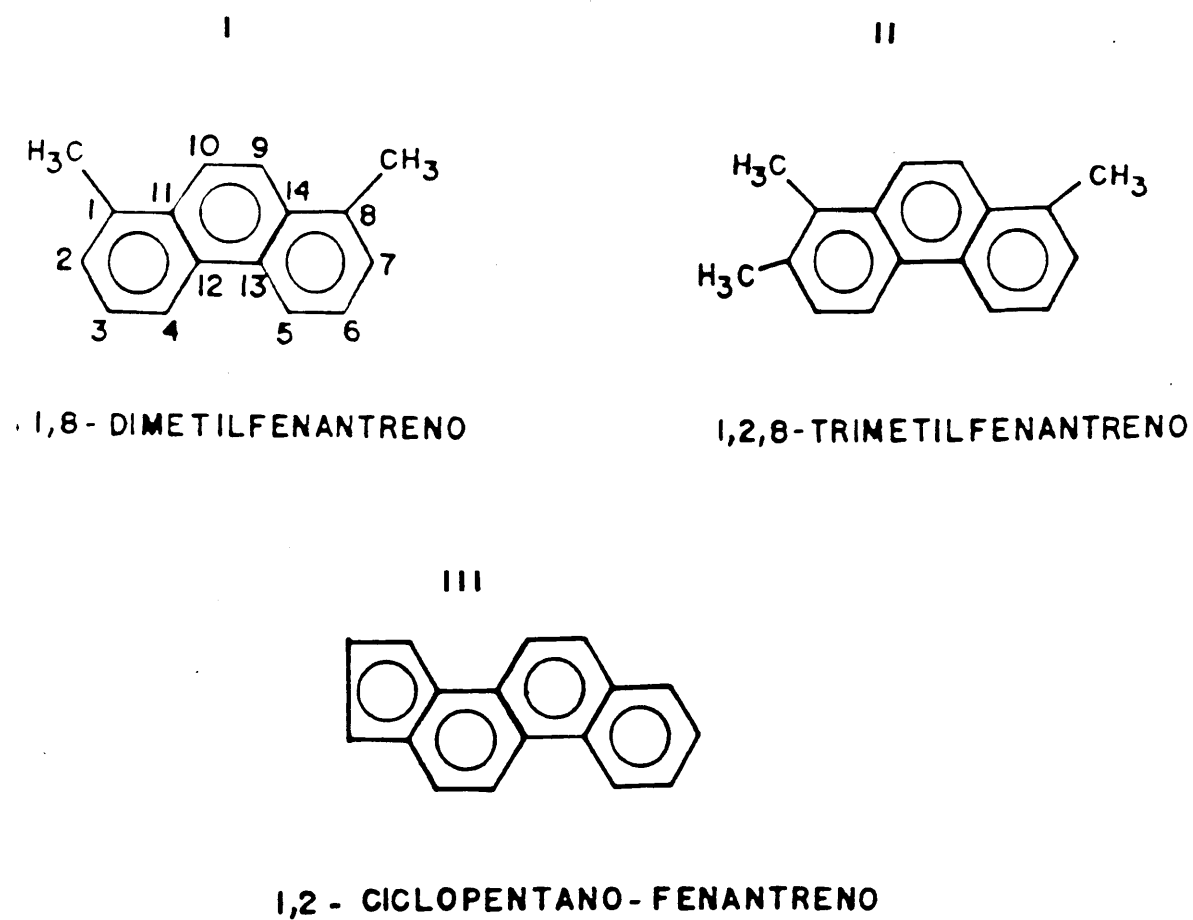


Figura 12 - Estruturas de Aromáticos no Carvão, Petróleo e Xisto

A abundância relativa das estruturas aromáticas aumenta durante a carbonificação (81). Trabalhos efetuados utilizando a fração aromática de extratos de linhitos, carvões betuminosos de alto teor de matéria volátil e antracitos (84), estabeleceram esquemas de reações hipotéticas de transformação dos diterpenóides em fenantreno e observaram que a abundância relativa (fenantreno/diterpano) aumenta com o aumento da carbonificação

Apesar de existirem vários trabalhos sobre a identificação dos aromáticos, pouco se sabe a respeito da variação composicional dos mesmos com a carbonificação, a não ser a bem estabelecida relação do aumento do grau de condensação das unidades aromáticas com o aumento da carbonificação. Estudos da distribuição dos naftalenos e fenantrenos e seus metil-homólogos são apresentados na literatura (81,85,86). Foi visto que os homólogos dos metilnaftalenos (MN) são importantes dentro de uma estreita faixa de carbonificação (81). Para carvões entre (0,8-1,0) % R a distribuição dos aromáticos é exemplificada pelo modelo característico dos mono e dimetilnaftalenos. O aumento da carbonificação é indicado por um aumento das razões:

$$\frac{2 \text{ MN}}{1 \text{ MN}} \quad (1) \qquad \frac{2,6 \text{ DMN} + 2,7 \text{ DMN}}{1,50 \text{ DMN}} \quad (2)$$

onde, MN é metilnaftaleno e DMN dimetilnaftaleno

Abaixo de 0,8%R foi observado que o 1 MN predomina sobre o 2 MN. Para superiores graus de carbonificação o inverso acontece, provavelmente por rearranjos térmicos do 1 MN.

Índices de razões entre os metilfenantrenos/fenantreno (IMFn), também foram propostos (85), verificando-se uma tendência de decréscimo

nestas razões com o aumento do %R (87).

$$\text{IMFn} = \frac{1,5 (2\text{MFn} + 3\text{MFn})}{\text{Fn} + 1\text{MFn} + 9\text{MFn}}$$

onde Fn = fenantreno e MFn = metilfenantreno

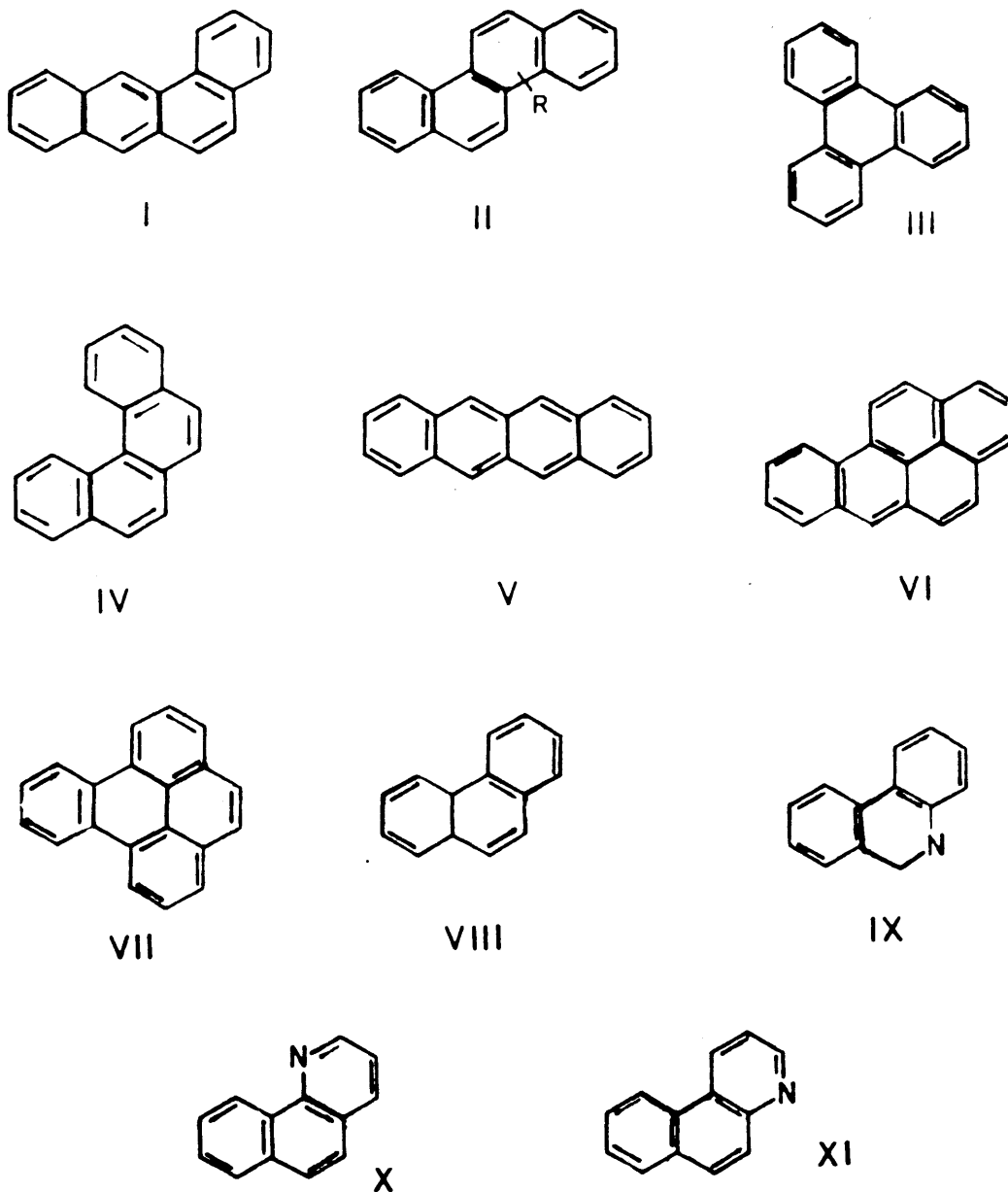


Figura 13 - Estruturas Químicas de Alguns Compostos Poliaromáticos.

Em relação a problemas ambientais, é de conhecimento que os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) constituem a maior classe de carcinogênicos químicos da atualidade (88). A atividade carcinogênica de cada composto individual é dependente da estrutura molecular. Por exemplo, existem 5 isômeros estruturais para a série de compostos de quatro anéis de peso molecular 228. Destes cinco isômeros (Figura 13), benzo(C)antraceno (I), criseno (II) e benzo(C)fenantreno (III) são carcinogênicos, enquanto que o trifenileno (IV) e o naftaceno (V) não são. Fato similar ocorre entre os isômeros do benzo(a)pireno (VI) e benzo(e)pireno (VII) onde o isômero (a) é um potente carcinogênico e o isômero (e) não (84). A adição de um grupo alquila ao anel pode também afetar o caráter carcinogênico do composto. Na série metilcriseno (estrutura II - Fig.13), o 5-metilcriseno é altamente carcinogênico enquanto que os demais são só moderadamente. A presença de um heteroátomo no anel também altera as propriedades carcinogênicas. Por exemplo, embora o fenantreno (VIII) seja inativo, o fenantridino (IX) é um carcinogênico. Já, a benzo(h)quinolina (X) e benzo(f)quinolina (XI) entretanto, não são carcinogênicos. Vários heterocíclicos sulfurados são também carcinogênicos bem conhecidos.

A moléstia Pneumoconiose, conhecida como pulmão preto, que ocorre em trabalhadores de minas de carvão pode ser causada por acúmulo de pó de carvão nos pulmões (80). Embora haja considerável diversidade de opinião concernente ao exato motivo desta doença, muitos pesquisadores postulam que a natureza química dos constituintes orgânicos presentes no carvão podem ser a causa da mesma, principalmente quando se considera os vários efeitos prejudiciais à saúde por parte dos HPA. Estes são responsáveis pela maioria

das irritações pulmonares quando combinadas com o material inorgânico, principal constituinte do pó de carvão.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 - AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Amostragens de carvão "Run of Mine" das Minas do Leão Camada Inferior (ML) e Candiota-Banco Superior (MCd), providas do Estado do Rio Grande do Sul e coletadas em um único ponto foram utilizadas neste trabalho. Ambas as amostras foram gentilmente fornecidas pela "Companhia Riograndense de Mineração".

Os dados referentes a caracterização das amostras (análise imediata, elementar e petrográfica) encontram-se nas Tabelas V a VII.

Tabela V - Análise Imediata dos Carvões ML e MCd

Amostra	Umidade %	Cinzas %	Materia* Volatil %	Carbono* Fixo %
ML	2.31	30.03	40.22	59.22
MCd	2.49	50.11	40.76	59.24

* base seca isenta de cinzas

Tabela VI - Análise Elementar dos Carvões ML e MCd

Amostra	C%([±] 0,2)	H%([±] 0,1)	N%([±] 0,1)	S%([±] 0,1)
ML	40,8	3,1	0,5	0,7
MCd	32,6	2,1	0,4	0,7

Tabela VII - Composição dos Macerais, Matéria Mineral e Refletância Média das Vitrinitas (% Ro)

Macerais%	Amostra	ML	MCd
Vitrinita		60	50
Inertinita	FUS	5	10
	SEF	10	20
	TOT	15	30
Liptinita	CUT	5	5
	ALG	5	2
	RES	1	3
	ESP	14	10
	TOT	25	20
Argilo- Minerais		30	45
Pirita		1	3
Refletância Média (% Ro)		0,47	0,38

FUS - Fusinita

SEF - Semifusinita

CUT - Cutinita

ALG - Alginita

RES - Resinita

ESP - Esporinita

TOT - Total % do grupo de Macerais

* - a matéria mineral foi avaliada em função do conteúdo total das partículas, enquanto que o % dos macerais foi feito livre de matéria mineral.

II.2 - PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras de carvão foram quarteadas e britadas, primeiramente pela britadeira seguida da gauga e posteriormente através do moinho de bolas até obter-se granulometria igual ou superior a 60 mesh.

Os cuidados quanto a limpeza dos equipamentos e material utilizado foram rigorosamente providenciados.

Além disto foram rejeitadas as primeiras frações de carvão moidas e peneiradas com a finalidade de evitar o máximo qualquer contaminação.

II.3 - EXTRAÇÃO

O carvão foi extraído em sistema Soxhlet convencional, à temperatura de ebulição do solvente, em cartucho pré-extraído com o mesmo solvente. A extração conduzida sob atmosfera de N_2 , era efetuada até que o extrato observado no sifão se apresentasse incolor.

O carvão ML foi extraído, independentemente com piridina (Pi), tetrahidrofurano (THF) e diclorometano (DCM) enquanto que o carvão MCd somente com DCM. Os extratos foram concentrados em rotavapor e em banho-maria sob baixo fluxo de N_2 . O resíduo assim obtido apresenta um aspecto viscoso de coloração marron escuro denominado com o nome de betume ou óleo de extração.

II.4 - FRACIONAMENTO DO EXTRATO

Um estudo preliminar da composição dos extratos foi feito através do fracionamento em óleos, asfaltenos e asfaltóis, pelo processo convencional de solubilidade utilizado em estudo de petróleo (90).

Numa segunda etapa os extratos foram fracionados por Cromatografia Líquida Preparativa (C.L.P.), segundo um método desenvolvido em nosso

laboratório (34), que origina oito frações por classe de compostos, através de uma eluição sequencial de solventes. Estes dois métodos são descritos em detalhes a seguir.

II.4.1 - *FRACIONAMENTO POR SOLUBILIDADE*

Na amostra, redissolvida em quantidade mínima de solvente (1 a 3 ml), foi adicionado benzeno na proporção de 40 para 1 (v/v) ou seja, 40 ml de solvente para cada ml de extrato concentrado. Agitou-se e deixou-se em repouso por 20 horas, filtrou-se, obtendo-se os asfaltóis no resíduo e a mistura de asfaltenos e óleos no filtrado. Concentrado o filtrado no evaporador rotatório, redissolveu-se o mesmo em cerca de 5 ml de benzeno e adicionou-se hexano nas mesmas proporções citadas anteriormente, seguindo-se o mesmo procedimento para a precipitação dos asfaltóis. Obteve-se assim os asfaltenos (resíduo) e os óleos (filtrado). Após a separação, as respectivas frações foram concentradas e levadas a peso constante, ou seja, pesadas em balança analítica até não verificar-se mais variação de massa. A figura 14 apresenta um fluxograma da separação.

II.4.2. - *CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA*

Numa coluna de (70x1,1) cm com torneira de teflon ou vidro e uma fina camada de lã de vidro, previamente extraída com DCM, na restrição,

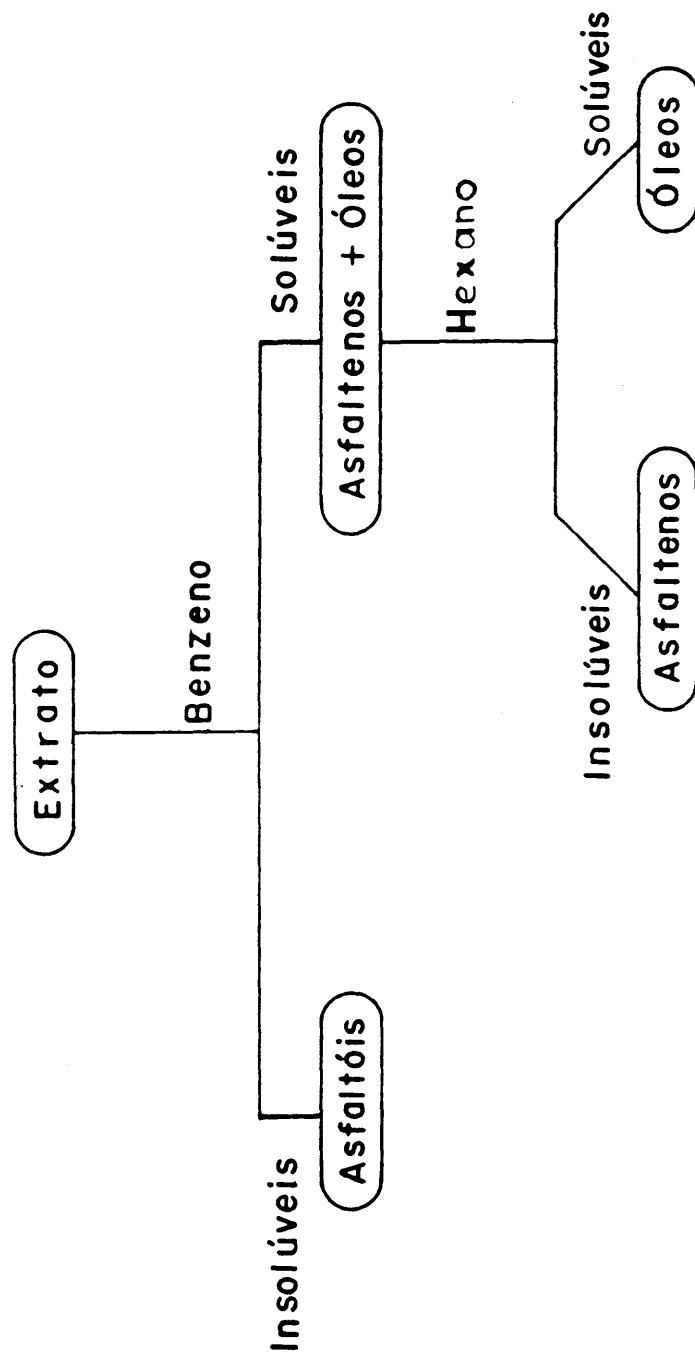


Figura 14 - Fracionamento por Solubilidade

foram adicionados aproximadamente 10 ml de hexano. Em seguida foi preparada uma suspensão de 20 g de sílica (Merck, 70-270 Mesh, ativada a 140 ° C por 4 horas e resfriada em dessecador), a qual foi agitada manualmente por 5 minutos. Esta suspensão foi adicionada na coluna através de funil de filtração. Com o auxílio de um bastão de isopor, golpeou-se a parte externa da coluna, de forma que o assentamento da sílica fosse o mais homogêneo possível. Terminada a adição da sílica, a coluna foi lavada com 80 ml de hexano, deixando-se o nível superior do solvente baixar até 3 ml acima do topo superior da sílica.

A aplicação da amostra foi efetuada preparando-se inicialmente uma mistura contendo 300 mg de amostra e 2 g de sílica em cerca de (3-5) ml de solvente (DCM ou THF, dependendo da amostra). Agitou-se a mesma com um bastão de vidro até a mistura apresentar uma aparência homogênea e seca, ou seja, evaporação do solvente. A mistura foi então cuidadosamente adicionada ao topo da coluna, de forma que fosse homogeneamente distribuída sobre o leito da sílica e que ficasse totalmente coberta pelo solvente. Com o auxílio de uma pipeta tipo Pasteur lavou-se as paredes da coluna, ficando a mesma pronta para a eluição. Os primeiros mililitros do eluente foram adicionados cuidadosamente com uma pipeta tipo Pasteur até o líquido acima da amostra ficar totalmente incolor, evitando assim a dispersão. Este procedimento foi repetido para cada troca de solvente correspondente a uma nova fração.

A Tabela VIII fornece os nomes, proporções e quantidades dos solventes utilizados na eluição de cada fração.

Tabela VIII - Método de Fracionamento por Cromatografia Líquida Preparativa - Eluentes e Frações Coletadas

Fração	Eluente	Volume (ml)
Saturados	H	40
Aromáticos I	H	27
Aromáticos II	Bz em H (11,5%)	36
Aromáticos III	Bz em H (32%)	24
Aromáticos IV	Bz em H (32%)	25
Resinas	Bz/Acet/DCM (3:4:3)	65
Asfaltenos	Acet/ THF (2:8)	60
Asfaltóis	Pi	65

H - Hexano Bz - Benzeno Acet. - Acetona
 Pi - Piridina DCM - Diclorometano THF - Tetrahydrofurano

O hexano usado foi seco com peneira molecular 5Å previamente ativada a 180°C por 4 horas e adicionada ao frasco do solvente no mínimo 12

horas antes do uso.

Todos os reagentes para extração e cromatografia foram de grau PA e devidamente testados através de cromatografia gasosa de alta resolução, quanto a presença de impurezas.

As frações obtidas através de Cromatografia Líquida Preparativa foram posteriormente concentradas em rotavapor e transferidas para vidros previamente pesados. O solvente residual foi evaporado em banho-maria sob fluxo de N_2 e posteriormente em estufa a vácuo até peso constante.

II.5. - CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

II.5.1. - ESPECTROMETRIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO (I.R)

Os espectros vibracionais dos óleos e asfaltenos provenientes do fracionamento por solubilidade foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer 1320. Já, para as frações de saturados e aromáticos provenientes do fracionamento por Cromatografia Líquida usou-se um NICOLET 5DXCFTIR-SPECTROMETER. Os espectros foram obtidos na forma de filme ou pastilhas de KBr.

II.5.2. - ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA (NMR)
PROTÔNICA (^1H) E DE CARBONO (^{13}C).

Um FT-80 Varian e um Bruker-AC250 foram utilizados para a obtenção dos espectros de NMR de ^1H e ^{13}C . Os solventes utilizados foram clorofórmio deuterado ou piridina deuterada, dependendo da solubilidade da amostra.

II.5.3. - CROMATOGRAFIA POR PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

Foi usada uma coluna BIO-BEADS SX-8 (Bio-Rad) de (15x220) mm, THF como eluente num fluxo de 1,5 ml/min, detector de índice de refração (Varian Aerograph) e uma pressão na cabeça da coluna de 20 psi para as medidas de GPC.

O aparelho foi calibrado através da injeção de uma mistura dos hidrocarbonetos C-30, C-18 e C-5, nas mesmas condições da injeção das amostras a serem analisadas.

II.5.4. - OSMOMETRIA POR PRESSÃO DE VAPOR (VPO)

As medidas foram feitas num aparelho KNAUER. A curva de calibração foi determinada a 45°C com soluções de ácido benzóico em THF numa faixa de concentração de $2 \cdot 10^{-2}$ a $16 \cdot 10^{-2}$ Molal.

II.5.5. - CROMATOGRAFIA GASOSA (GC)

As frações de saturados e aromáticos foram analisadas por Cromatografia Gasosa (GC) num cromatógrafo HP-5890 com coluna capilar de sílica fundida com 50 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno com as paredes recobertas com um filme de 0,11 µm de fase estacionária (5% fenil-metilpolisiloxane). Utilizou-se N₂ como gás de arraste, sendo a detecção efetuada através de ionização de chama. As condições cromatográficas variaram com a fração em estudo, segundo a Tabela IX.

Tabela IX - Condições Cromatográficas para as Frações de Saturados e Aromáticos

Condições	Fração	
	Saturados	Aromáticos
Ti (°C)	90	120
ti (min)	0	0
taxa de aq. °C/min.	4	2
Tf (°C)	290	290
tf (min)	40	40
T.injetor (°C)	290	290
T.detector (°C)	290	290
Split	1:200	1:200

II.5.6. - CROMATOGRAFIA GASOSA DE ALTA RESOLUÇÃO ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA (GC/MS)

Os estudos de Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de

Massa (GC/MS), visando a identificação e qualificação dos principais componentes presentes nas frações de interesse, foram realizadas em sistema HP-5985A com modo de injeção direta, He como gás de arraste e mesmo tipo de coluna e programa de temperatura estabelecido para o GC. Os espectros de massa foram obtidos por impacto eletrônico a 70eV. Várias medidas também foram efetuadas utilizando-se um cromatógrafo a gás HP diretamente acoplado a um detector seletivo de massa HP, ambos adquiridos da Hewlett-Packard. As condições utilizadas tanto no cromatógrafo quanto no espectrômetro de massa foram similares aquelas já descritas para o outro sistema.

No caso específico dos terpanos e esteranos utilizou-se o método SIM (selected ion monitoring) com monitoramento do íon M/Z 191 para os terpanos e dos íons M/Z 217 e M/Z 218 para os esteranos. O programa de temperatura foi:

$$T_i = 190^{\circ}\text{C} \quad t_i = \text{zero} \quad t_f = 40 \text{ min.}$$

$$T_f = 290^{\circ}\text{C} \quad \text{Vel. de aq.} = 2^{\circ}\text{C}$$

A melhor resolução para os terpanos foi obtida em uma coluna de sílica fundida cujas paredes foram revestidas com um filme de 0,33 mm de dimetilpolioxiloxano entrecruzado. A coluna tinha 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno.

CAPÍTULO III
RESULTADOS
E
DISCUSSÃO

Na tentativa de obter-se resultados preliminares sobre o sistema de extração mais apropriado para os nossos propósitos, os extratos foram inicialmente fracionados através de precipitação seletiva. Para tal, utilizou-se as características de solubilidade de cada fração. Algumas das frações obtidas foram caracterizadas através de métodos cromatográficos e espectroscópicos. Os resultados obtidos auxiliaram na escolha do sistema a ser estudado, cujo fracionamento foi então realizado através da Cromatografia Líquida Preparativa. As frações de interesse foram então investigadas utilizando Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (GC/MS).

III.1 - FRACIONAMENTO POR SOLUBILIDADE

O rendimento de extração dos carvões com os respectivos solventes podem ser vistos na figura 15.

É nitido o maior poder extrativo da piridina, confirmando os dados encontrados na literatura (89) segundo a qual as propriedades doadoras e receptoras de elétrons do solvente influenciam os processos de extração do carvão. Solventes cujas propriedades doadoras de elétrons sejam bem superiores as propriedades receptoras demonstram extração mais eficiente.

A figura 16 mostra o rendimento dos óleos, asfaltenos e asfaltóis para cada solvente utilizando-se o carvão da Mina do Leão. Pode-se observar que a piridina (Pi) e o tetrahydrofurano (THF), apresentam os maiores percentuais em asfaltóis uma vez que os mesmos têm grande poder de

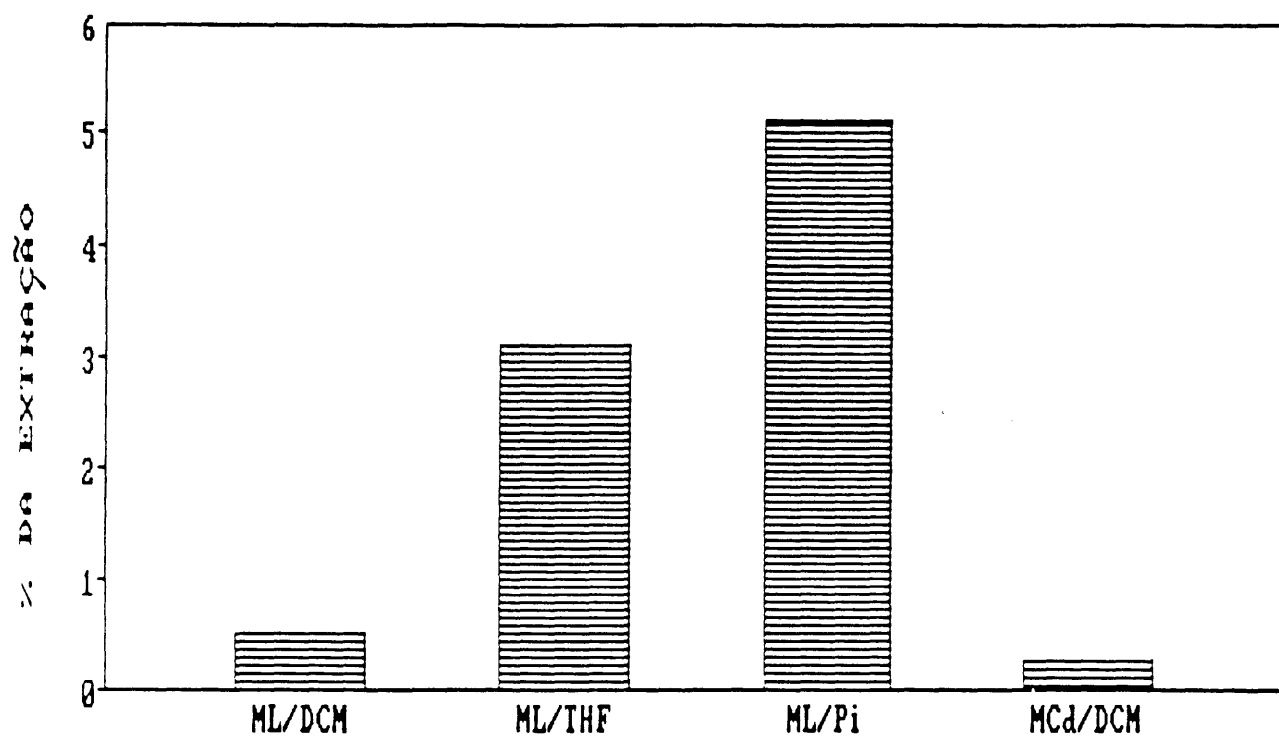


Figura 15 - Histograma do Rendimento da Extração

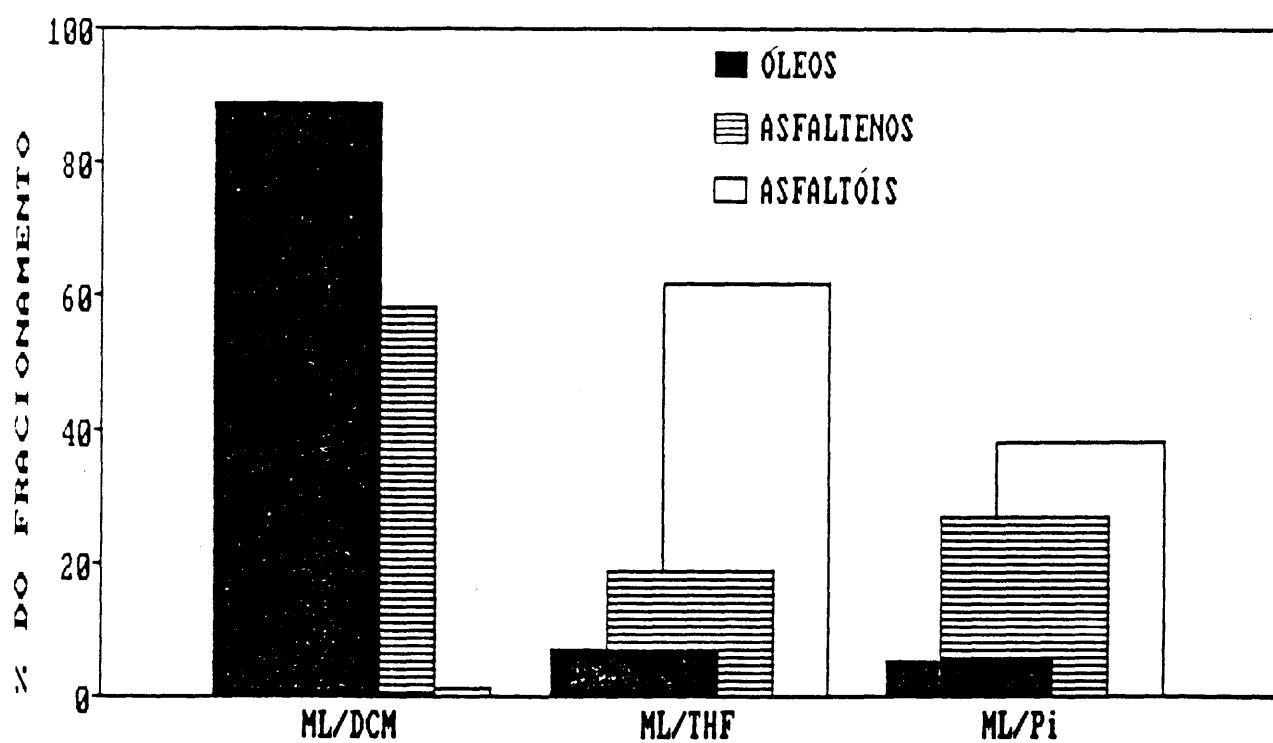


Figura 16 - Histograma do Rendimento do Fracionamento por Solubilidade

interação com os compostos mais polares. Por outro lado, a fração oleosa cresce percentualmente com a diminuição da polaridade do solvente sendo o diclorometano aquele que apresenta o maior rendimento nesta fração devido a menor polaridade.

Os espectros vibracionais na região do Infravermelho e os espectros de ressonância Nuclear Magnética Protônica não oferecem dados suficientes que possam conduzir a conclusões precisas sobre o tipo de compostos extraídos em cada solvente. Tal fato ocorre por se tratar de misturas extremamente complexas e de natureza química possivelmente semelhante tornando o poder de resolução destas técnicas limitado para as amostras em questão. Isto pode ser constatado pelos dados ilustrados nas figuras 17, 18 e 19, que correspondem respectivamente aos espectros vibracionais na região do infravermelho do óleo a partir do extrato de piridina, do asfalteno obtido a partir do extrato em diclorometano e o espectro de ressonância nuclear magnética protônica do óleo do extrato com diclorometano.

Como é observado, os espectros vibracionais na região do Infravermelho do óleo e do asfalteno, indicam claramente a existência de bandas na região de hidrocarbonetos aromáticos (3050 cm^{-1} e 900 a 700 cm^{-1}), de alifáticos (2950 cm^{-1}) e, especialmente no caso do óleo, a região da carbonila (1700 cm^{-1}). Na figura 18 verifica-se novamente a presença de grupos alifáticos (região de 0,5 a 1,5 ppm) e grupos aromáticos (região de 7 a 8 ppm) e ausência de outras informações a respeito dos demais grupos. Pode-se constatar que estas técnicas, por si e tais como foram utilizadas, são insuficientes em informações sobre as entidades químicas

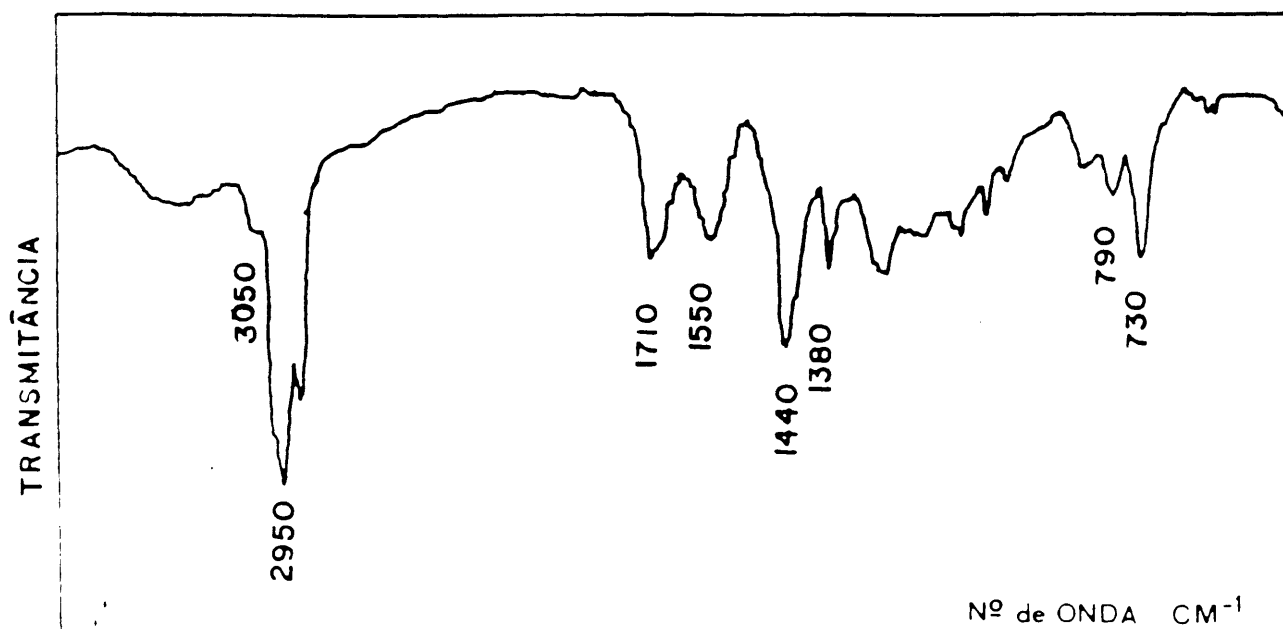


Figura 17 - Espectro Vibracional na Região do Infravermelho do Óleo do Extrato com Piridina

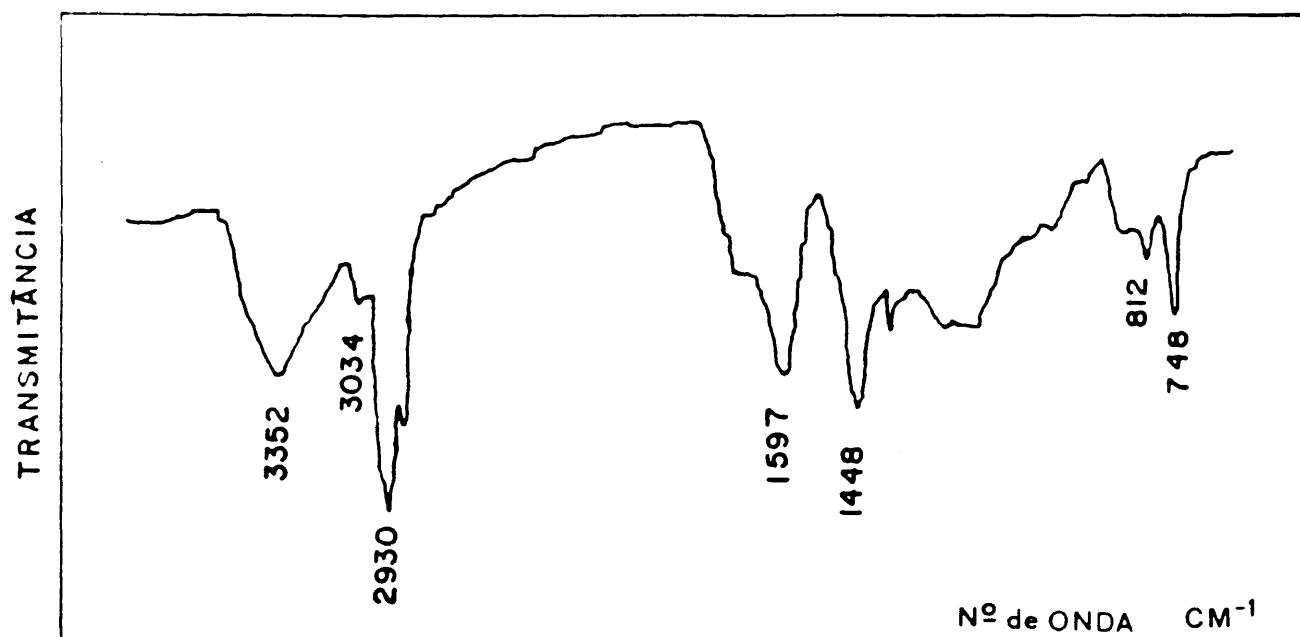


Figura 18 - Espectro Vibracional na Região do Infravermelho do Asfalteno do Extrato de Diclorometano

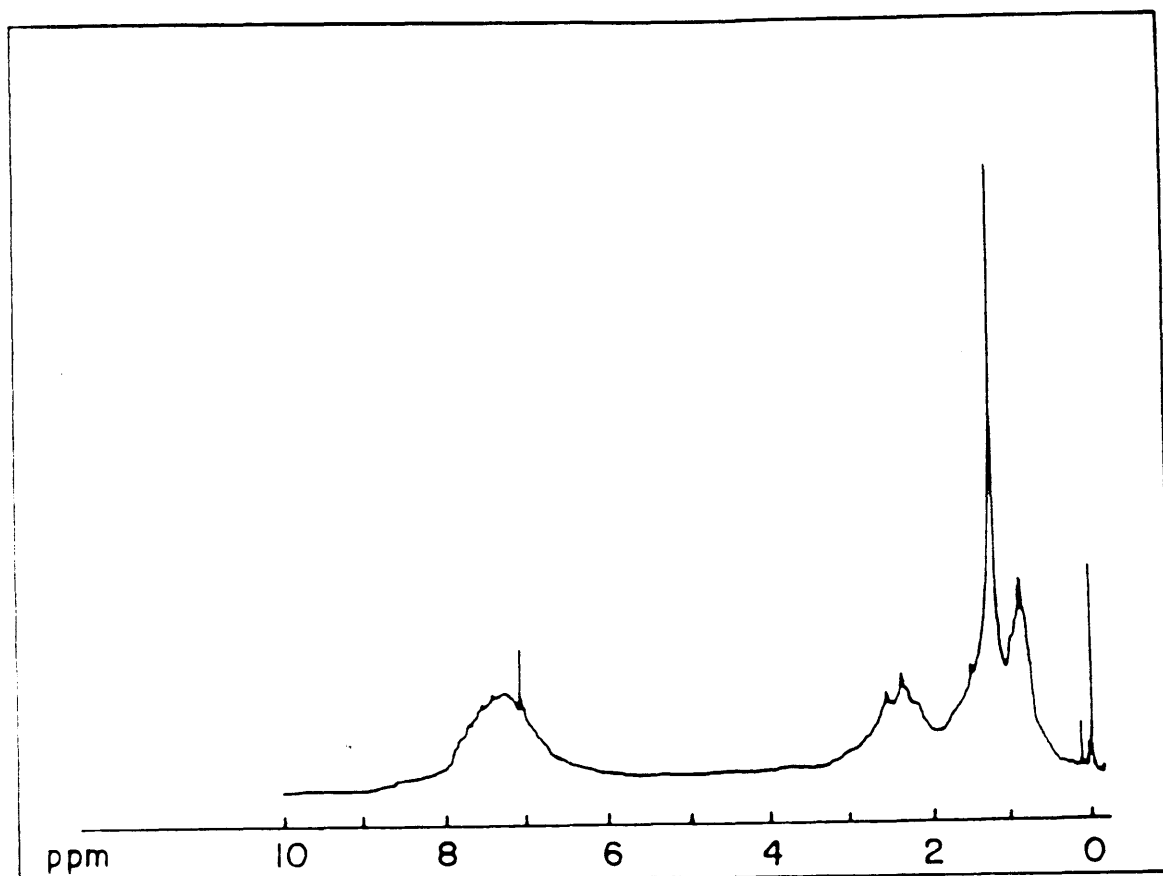


Figura 19 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear Protônica do Óleo do Extrato de Diclorometano

presentes nesses óleos e asfaltenos.

As frações dos asfaltenos de todos os extratos foram também analisadas por Cromatografia por Permeação em Gel (GPC) e Osmometria por Pressão de Vapor (VPO), numa tentativa de adquirir-se informações que pudessem enriquecer as características destas frações em relação ao solvente utilizado na extração.

Infelizmente os resultados obtidos por GPC (figura 20) não apresentaram variações significativas que conduzissem a alguma conclusão

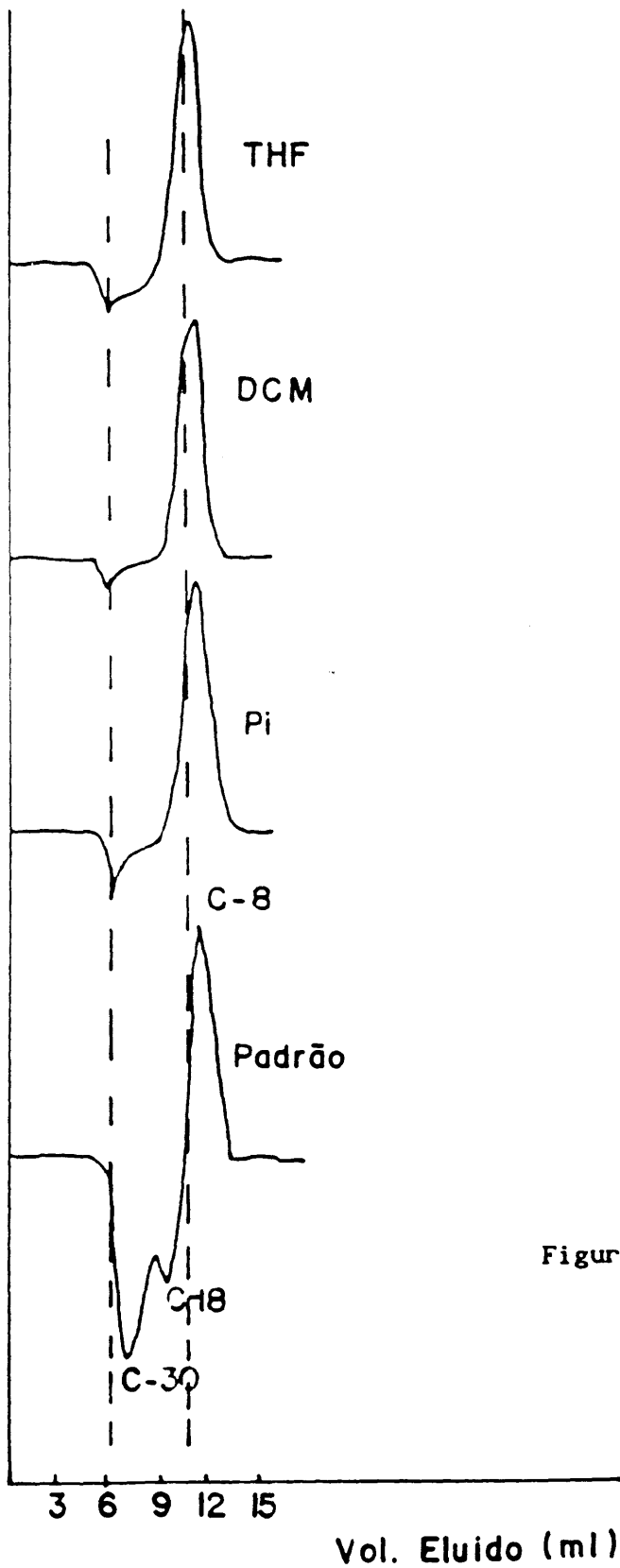


Figura 20 - Cromatografia por Permeação em Gel dos Asfaltenos dos Extratos de Pi, THF e DCM

quanto aos constituintes dessas frações. Já os dados do VPO (Tabela X) revelam que há uma relação direta entre a massa molecular média do asfalto isolado e a polaridade do solvente extrator. O elevado valor da massa molecular média do asfalto do extrato de tetrahidrofurano pode ser atribuído a uma suposta reação do tetrahidrofurano com os compostos extraídos (27), formando substâncias poliméricas de alto peso molecular.

Tabela X - Massa Molecular Média dos Asfaltos por Osmometria por Pressão de Vapor

Extratos	Massa Molecular Média
MLDCM	295
MLPI	409
MLTHF	1033

Os fragmentogramas obtidos através do acoplamento GC/MS das frações oleosas dos extratos de piridina e diclorometano são ilustradas nas figuras 21 e 22 respectivamente. Os picos numerados correspondem a compostos que apresentam um índice de correlação aos espectros de massa da biblioteca dos hidrocarbonetos igual ou superior a 85%. Os resultados mostram que o diclorometano extrai hidrocarbonetos em maior proporção que a piridina. A identificação de cada componente presente nos extratos, foi altamente comprometida pela enorme complexidade da mistura extraída. Os hidrocarbonetos listados nas Tabelas XI e XII não foram individualmente identificados devido a coeluição com outros compostos de funcionalidades diversas. De forma a superar este problema, foi feito um estudo de

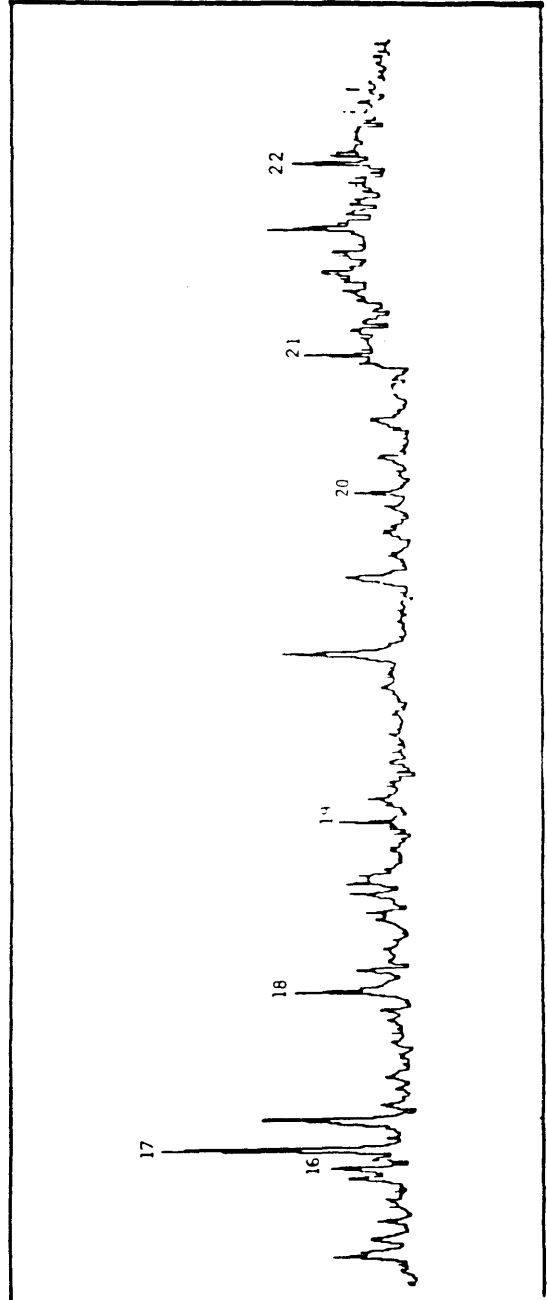
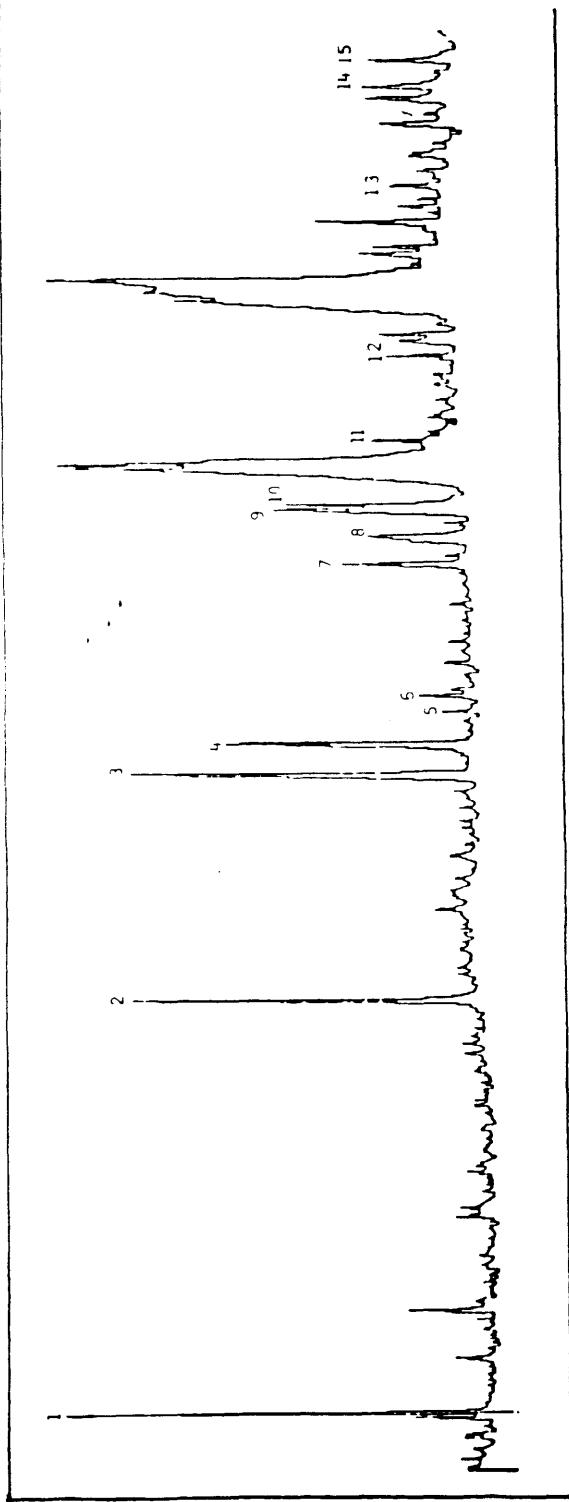
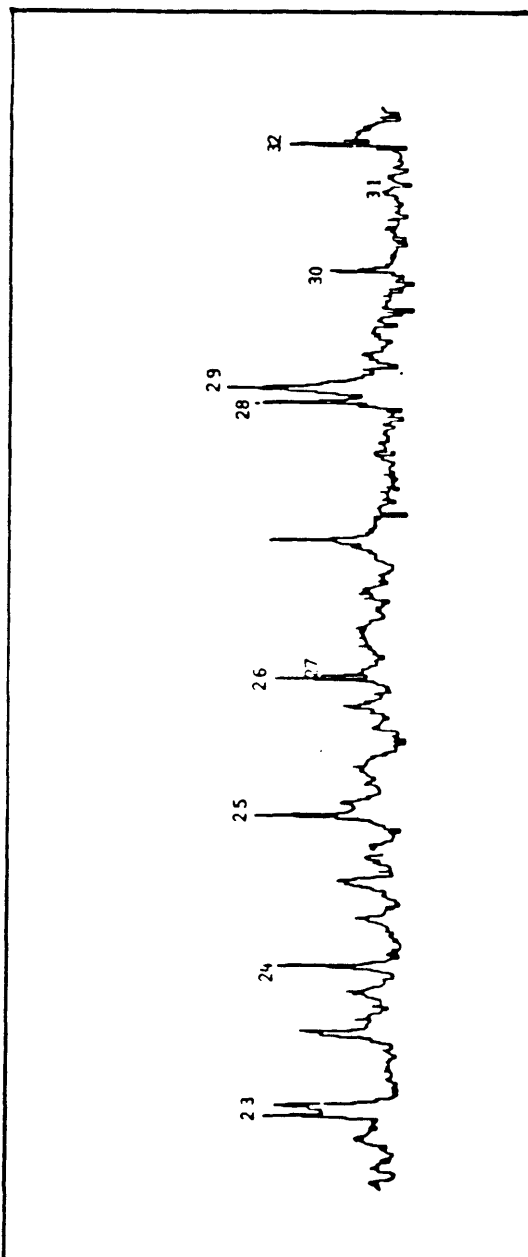
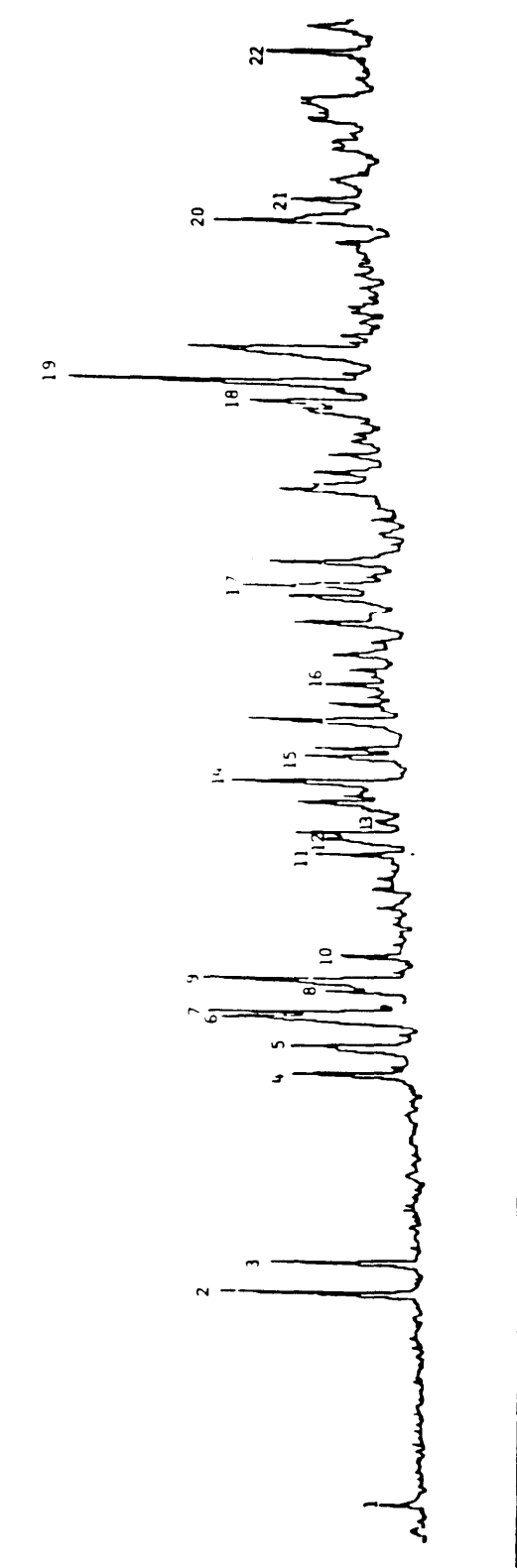


Figura 21 - GC/MS do Óleo de Piridina



ura 22 - GC/MS do Óleo de Diclorometano

fracionamento destes betumes em oito classes de compostos através do método desenvolvido em nosso laboratório. Cada uma das frações, agora "puras" do ponto de vista de classe química (exemplo, fração F-1 contém apenas os hidrocarbonetos saturados), foi então estudada por GC/MS, com a perspectiva de obter-se a distribuição dos componentes em cada classe.

Tabela XI - Hidrocarbonetos de Óleo de Piridina

#	##			
1- H. Ar.	6- H. Al.	11- H. Ar.	16- H. Al.	21- H. Al.
2- H. Ar.	7- H. Ar.	12- H. Al.	17- H. Al.	22- H. Al.
3- H. Ar.	8- H. Ar.	13- H. Ar.	18- H. Al.	
4- H. Ar.	9- H. Ar.	14- H. Al.	19- H. Al.	
5- H. Ar.	10- H. Ar.	15- H. Ar.	20- H. Al.	

Tabela XII - Hidrocarbonetos do Óleo de Diclorometano

1- H. Al.	8- H. Al.	15- H. Ar.	22- H. Al.	29- H. Al.
2- H. Ar.	9- H. Ar.	16- H. Ar.	23- H. Al.	30- H. Al.
3- H. Ar.	10- H. Ar.	17- H. Al.	24- H. Al.	31- H. Al.
4- H. Ar.	11- H. Al.	18- H. Al.	25- H. Al.	32- H. Al.
5- H. Ar.	12- H. Ar.	19- H. Al.	26- H. Al.	
6- H. Ar.	13- H. Ar.	20- H. Al.	27- H. Al.	
7- H. Ar.	14- H. Al.	21- H. Al.	28- H. Al.	

H. Al. = Hidrocarboneto Alifático

H. Ar. = Hidrocarboneto Aromático

III.2. - FRACIONAMENTO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA

Os extratos de piridina, tetrahydrofurano e diclorometano do carvão da Mina do Leão, representados respectivamente por MLPi, MLTHF e MLDCM, mais o extrato do carvão da Mina Candiota com o solvente diclorometano (MCdDCM) foram submetidos a fracionamento por Cromatografia Líquida Preparativa, cujos percentuais obtidos para cada fração se encontram na Tabela XIII e a análise elementar das frações dos extratos de diclorometano na Tabela XIV. Para facilitar a visualização dos resultados também é apresentado um histograma da distribuição percentual das frações na Figura 23.

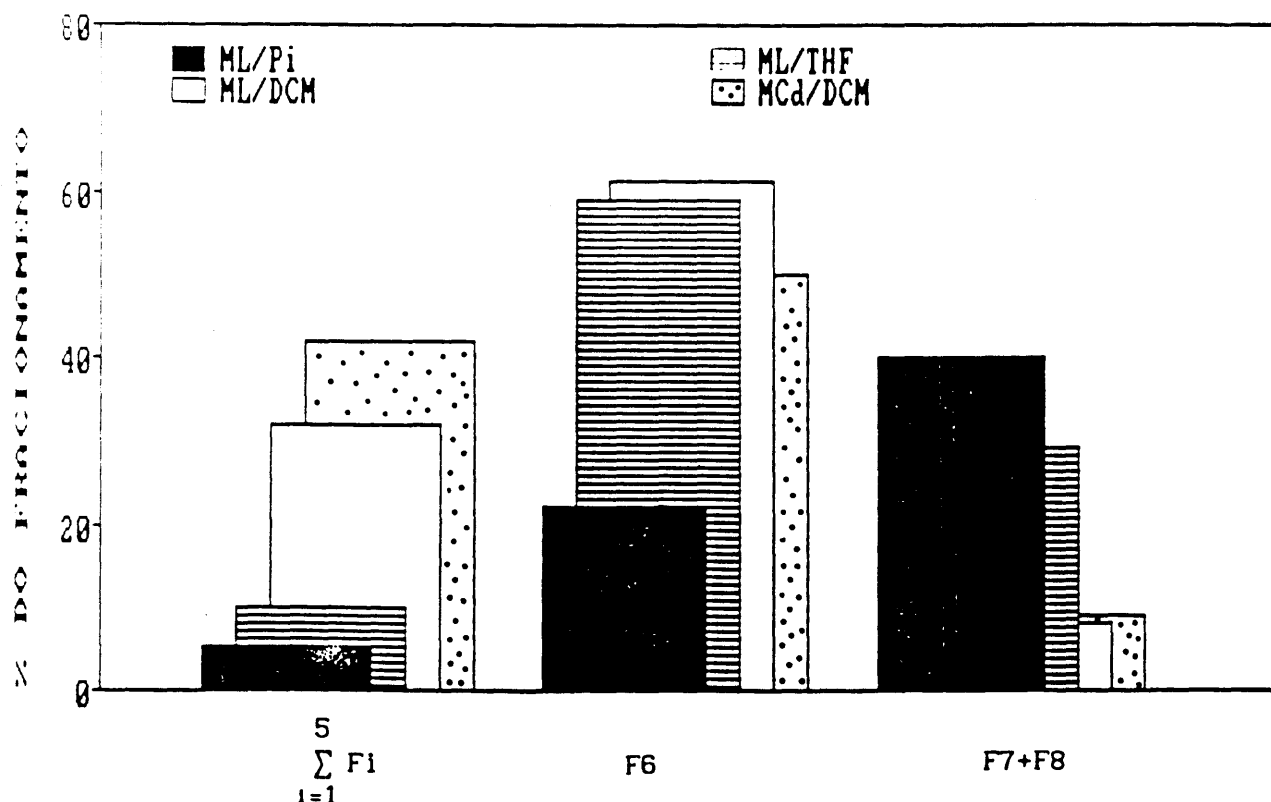


Figura 23 - Histograma da Distribuição Percentual das Frações por C.L.P.

Tabela XIII - Distribuição Relativa dos Rendimentos Percentuais em Massa obtidas por Cromatografia Líquida Preparativa.

Extrato Fração (%)				
	MLPi	MLTHF	MLDCM	MCdDCM
(F-1)	0,62	1,22	4,80	8,80
(F-2)	0,45	0,70	6,50	10,47
(F-3)	0,49	0,67	1,66	3,01
(F-4)	0,89	2,74	4,62	7,56
(F-5)	1,55	3,90	14,44	12,06
(F-6)	22,39	58,09	61,17	49,91
(F-7)	18,55	18,09	2,87	4,29
(F-8)	20,63	11,59	3,04	3,12
** recuperação	65,87	97,70	99,10	99,12

** calculado sobre o valor adicionado de amostra

Tabela XIV - Análise Elementar das Frações Correspondentes a Separação por Cromatografia Líquida Preparativa dos Extratos de Diclorometano dos Carvões das Minas do Leão e de Candiota

Análise Elementar Fração	Mina do Leão			Mina de Candiota		
	N%	C%	H%	N%	C%	H%
(F-1)	nd	81,0	13,2	nd.	85,4	13,8
(F-2)	nd.	33,0	4,0	nd.	18,8	2,5
(F-3)+(F-4)+(F-5)	nd.	87,9	8,0	nd.	86,1	9,0
(F-6)	nd.	82,7	7,0	nd.	84,2	7,5
(F-7)	0,6	79,8	9,4	nd.	77,1	10,5
(F-8)	nd.	51,6	6,7	1,0	13,9	1,6

nd. = não detectado, limite de detecção (0,3)

Com relação a extração dos "hidrocarbonetos", os dados da Tabela XIII e a figura 23 (média de 3 determinações) constataam que dentre os solventes utilizados, o diclorometano foi o que apresentou maior rendimento (\sum F-1 a F-5). Por esta razão, este solvente foi escolhido para a extração do carvão da Mina Candiota, uma vez que o objetivo deste trabalho é a análise dos hidrocarbonetos. É também relevante o teor de asfaltenos e asfaltóis nos extratos de piridina e tetrahidrofurano, bem como o baixo percentual de recuperação do extrato de piridina (calculado sobre a quantidade de amostra adicionada na coluna), indicando a presença de material altamente polar, o qual sofre adsorção irreversível na sílica.

Foi encontrado na fração dois (F-2), dos extratos de diclorometano, principalmente para o carvão da Mina de Candiota, a presença abundante de um precipitado em forma de agulhas e coloração amarela identificando posteriormente por Espectrometria de Massa como enxofre elementar. O mesmo não ocorreu para os demais extratos, tornando o percentual da F-2 nos extratos de diclorometano bem superior frente aos extratos de tetrahidrofurano e piridina, mascarando o real percentual desta fração no extrato total. Também é notória a baixa concentração das frações três e quatro presentes em todos os extratos com exceção do extrato MCdDCM.

A análise elementar das frações (Tabela XIV) não acusou a presença de nitrogênio nas frações correspondentes a hidrocarbonetos. O espectro vibracional na região do Infravermelho referente a fração F-5 do carvão da Mina do Leão (figura 24-a) e os espectros de Ressonância Nuclear Magnética Protônica das frações F-3, F-4 e F-5 deste carvão (figura 25, 26 e 27 respectivamente), não apresentaram picos referentes a grupos carbonila e

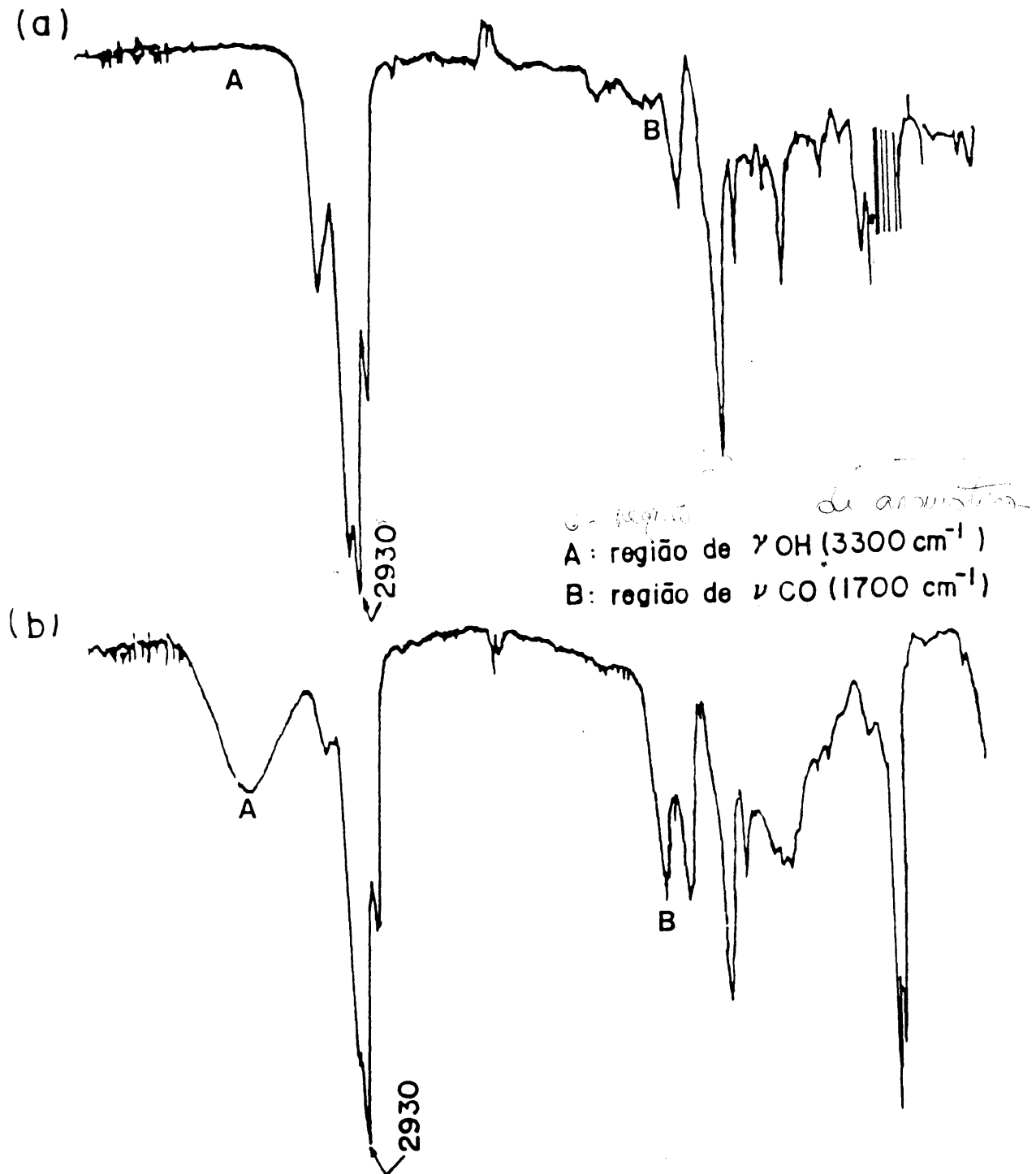


Figura 24 - Espectros Vibracionais na Região do Infravermelho

(a). Fração F-5 do MLDCM; (b). Fração F-6 do MLDCM

hidroxila. Estes fatos nos levam a concluir que estas frações são predominantemente constituídas por hidrocarbonetos. Um outro fator que reforça esta conclusão é a comparação do espectro vibracional na região do infravermelho da fração F-6 (figura 24b) em relação ao da F-5, onde é claramente visto a presença das bandas correspondentes ao grupo carbonila (1700 cm^{-1}) e hidroxila ácida ($\approx 3300\text{ cm}^{-1}$).

O crescente grau de aromaticidade das frações F-3, F-4 e F-5 é perfeitamente claro ao observar-se as figuras 25, 26 e 27. A figura 27 apresenta na região de 7 a 9 ppm uma forte concentração de produtos aromaticos enquanto que as figuras 25 e 26 somente uma leve presença dos mesmos.

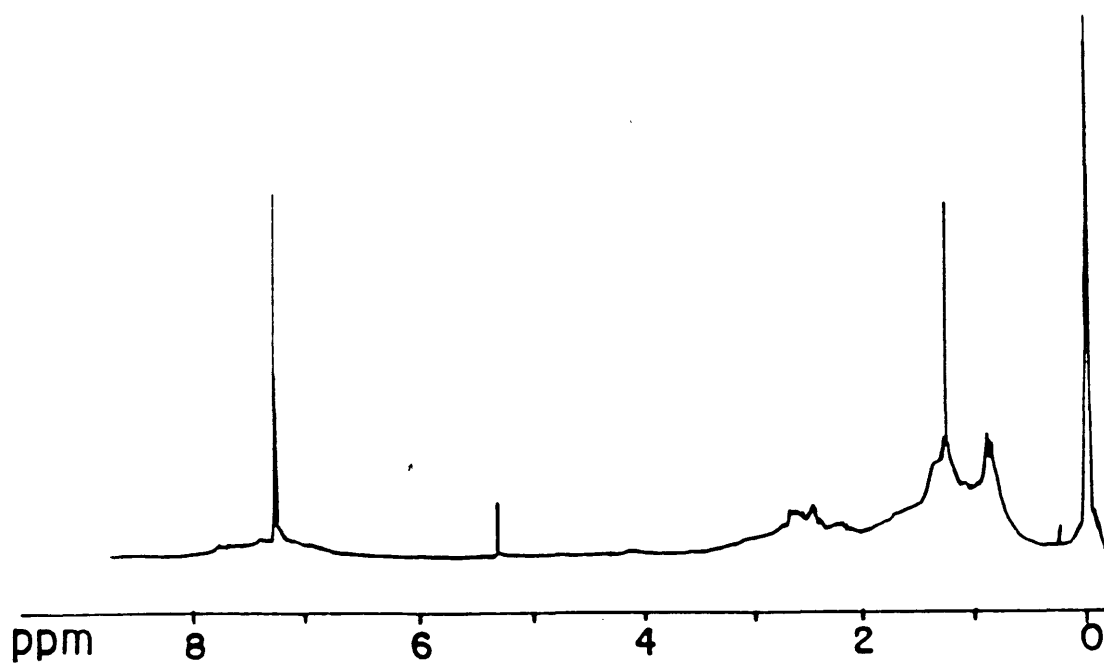


Figura 25 - Espectro de Ressonância Nuclear Magnética Protônica (NMR-H) da Fração F-3 do MLDCM

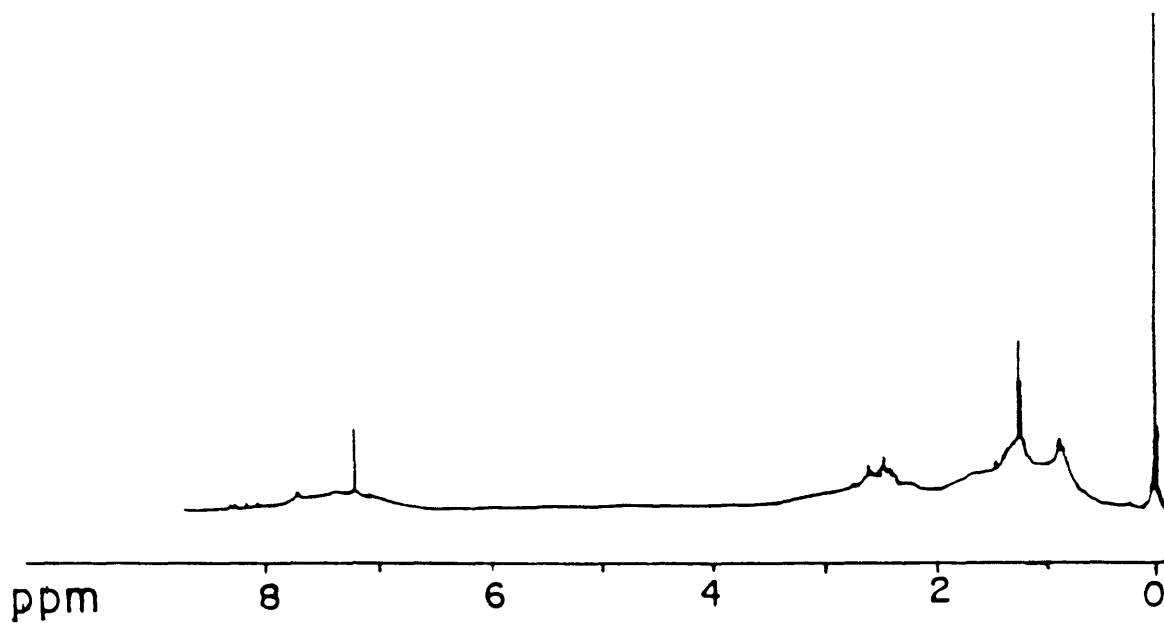


Figura 26 - Espectro de NMR-H da Fração F-4 do MLDCM

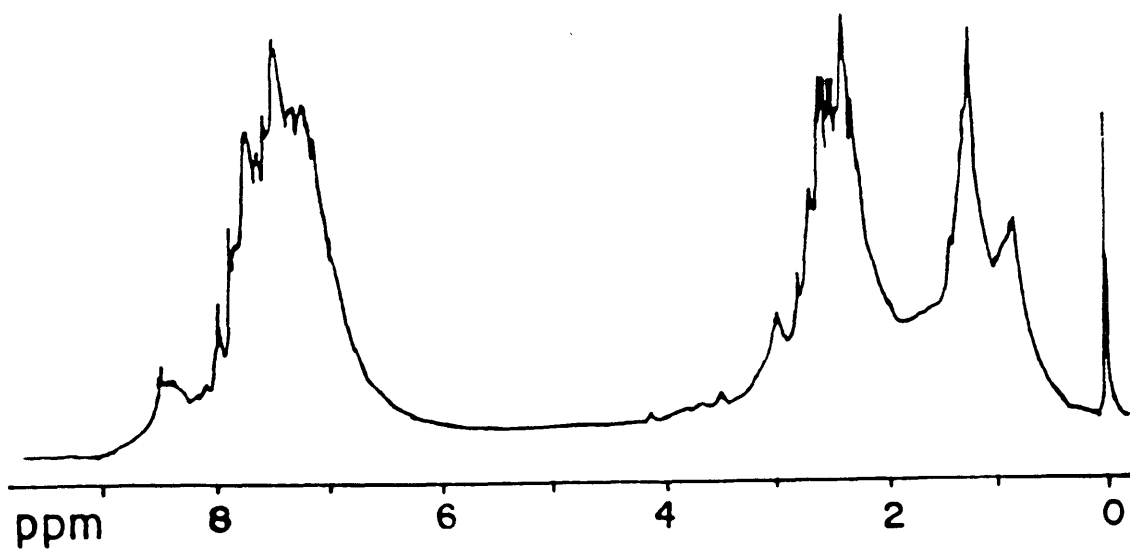


Figura 27 - Espectro de NMR-H da Fração F-5 do MLDCM

III.3 - ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA E CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA DAS FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS

III.3.1 - FRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS SATURADOS (F-1)

Os hidrocarbonetos saturados correspondentes a fração um (F-1) de todos os extratos em estudo foram analisados por Cromatografia Gasosa (GC) e Cromatografia Gasosa acoplada em linha com Espectrometria de Massa (GC/MS), segundo as condições descritas na parte experimental.

Na fração de hidrocarbonetos saturados foi estudada a distribuição dos hidrocarbonetos lineares (n-alcanos), isoprenóides e hidrocarbonetos cíclicos saturados (terpanos e esteranos).

III.3.1.1 - HIDROCARBONETOS LINEARES E ISOPRENÓIDES

Os perfis cromatográficos destes hidrocarbonetos estão apresentados nas figuras 28 e 29. A distribuição de n-alcanos destas amostras é unimodal exibindo uma predominância dos homólogos ímpares sobre os homólogos pares com um máximo no alcano com 25 átomos de carbono (C-25), fator característico para carvões jovens e sedimentos imaturos que não sofreram grandes transformações químicas e formados por deposição de vegetais terrestres superiores (14, 21, 91, 92, 93).

Os isoprenóides pristano e fitano também estão presentes em significantes abundâncias nestas amostras. A tabela XV apresenta os

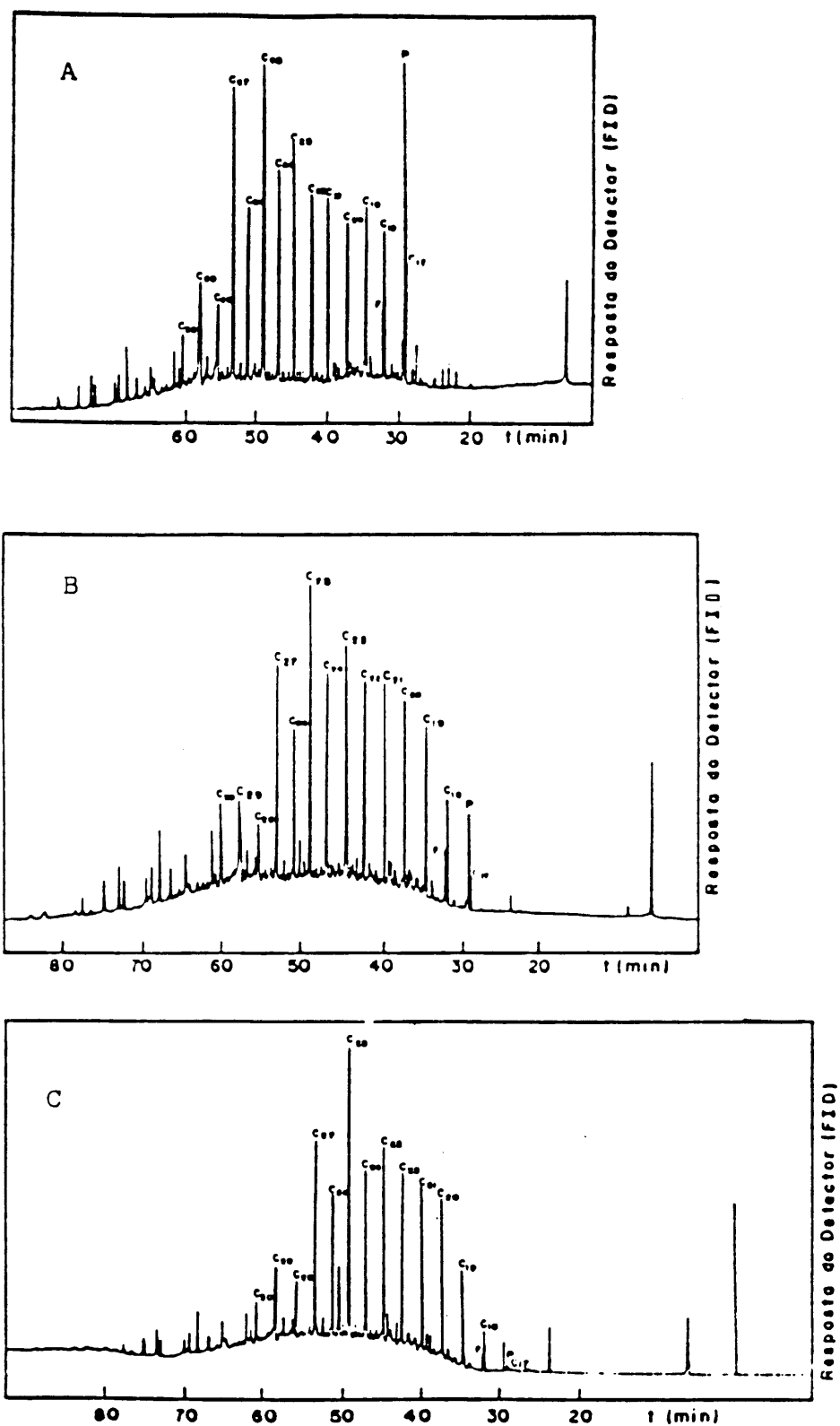


Figura 28 - Fração de Saturados: (a) Extrato de DCM do ML; (b) Extrato de THF do ML; (c) Extrato de Pi do ML

F = Fitano P = Pristano

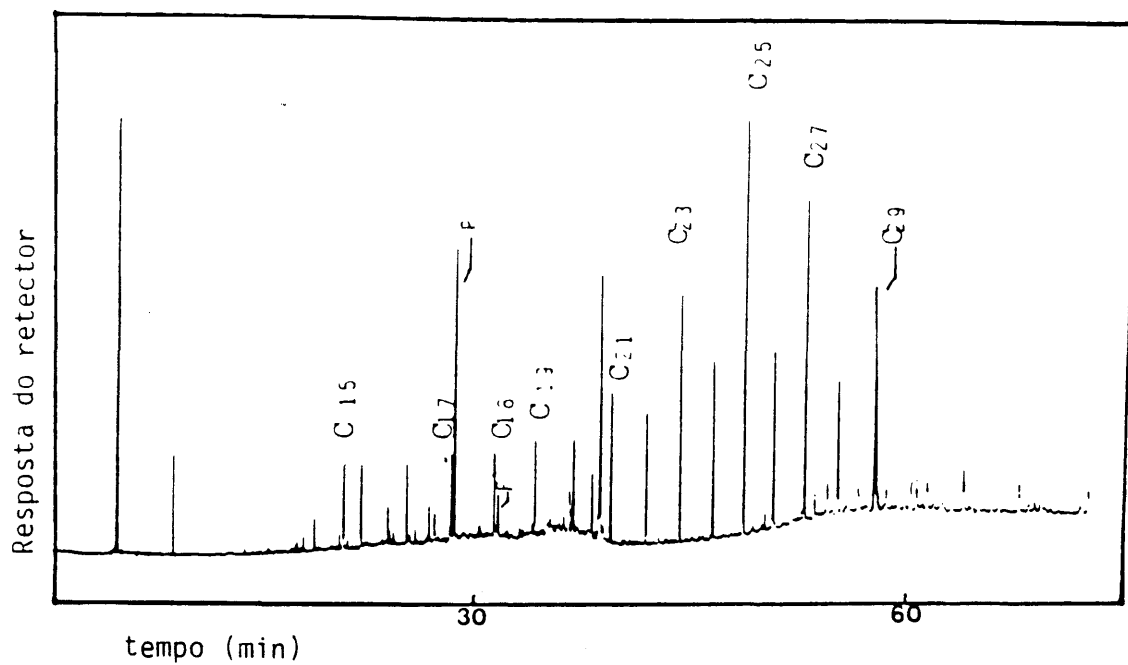


Figura 29 - Fração de Saturados do Extrato de DCM do Carvão de Candiota.

valores de Índice Preferencial de Carbono (CPI) calculados para estas amostras na faixa C-20 a C-30, bem como a razão Pristano/Fitano (P/F), cujos valores obtidos estão em concordância com os da literatura (78). Sabe-se que as razões P/F refletem o potencial redox do ambiente deposicional, isto é, baixos valores para ambientes oxigenados e altos valores para ambientes redutores (63,71,94). Por outro lado podem também refletir o grau de carbonificação de uma amostra, cuja razão tende a unidade para carvões antracíticos (61). Comparando os resultados dos extratos de diclorometano para os carvões de Leão e Candiota, pode-se inferir a presença de um ambiente redutor para a formação dos carvões em estudo além de um baixo grau de carbonificação, fato que pode ser reforçado pelos valores de CPI encontrados.

Comparando os perfis cromatográficos dos extratos de DCM, THF e Pi para os extratos de carvão do Leão, verifica-se que, embora os solventes apresentem características distintas (polaridade e conseqüentemente poder de extração), o perfil destes hidrocarbonetos e os valores de CPI não sofreram variações significativas. O mesmo não pode ser dito para a razão P/F. O valor para o extrato de Pi não pode ser calculado devido à baixa concentração do fitano na amostra. Já para o extrato de THF a razão foi bem inferior a esperada.

Tabela XV - Valores de CPI e P/F para as Amostras dos Extratos de DCM, THF e Pi dos carvões das Minas de Leão e Candiota

Extrato	CPI	P/F
MLPi	1,7	n.C
MLTHF	1,7	1,5
MLDCM	1,6	4,4
MCdDCM	2,15	5,2

* não calculado

III.3.1.2. TERPANOS

Os terpanos foram analisados e identificados por GC/MS através do monitoramento do ion m/z 191, característico destes compostos. Dentre a classe dos terpanos foram estudados os terpanos pentacíclicos (hopanóides), tetracíclicos e tricíclicos.

III.3.1.2.1 - TERPANOS PENTACÍCLICOS

Os hopanóides apresentam dois importantes íons de fragmentação, facilitando a identificação desta classe. Um é o ion m/z 191 formado pela clivagem dos anéis A e B da molécula e, o segundo fragmento é o ion m/z

148+R baseado nos anéis D e E. Neste caso R refere-se a massa da cadeia lateral R, de forma que a relação m/z do íon dependerá do número de átomos de carbono do radical R. A figura 30 apresenta a fragmentação dos hopanóides e os principais íons formados a partir da clivagem da molécula em questão.

A distribuição dos terpanos pentacíclicos presentes nos extratos dos carvões de Leão e Candiota é mostrada na figura 31. Os perfis da distribuição dos terpanos pentacíclicos, para ambos os carvões, são muito similares, apresentando pequenas diferenças somente quanto a abundância de alguns compostos. Hopanóides de C-27 a C-34 das séries $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ e $\beta\beta$ foram identificados através da comparação de seus fragmentogramas e tempos de retenção característicos com uma amostra padrão de terpanos pentacíclicos ou com espectros de massa existentes na literatura. A identidade dos compostos presentes nas amostras está na tabela XVI.

Verifica-se a presença do 17α (H)-22,29,30 - trisnorhopano (T_m) e ausência do 18α (H)-22,29,30 trisnorneohopano (T_s). Sabe-se que a razão $T_m/T_s(95)$ aumenta com o grau de carbonificação da amostra, enquanto que a ausência do T_s indica um baixo grau de carbonificação. A presença dos hopanóides 17β (H), 21β (H), os quais são os hopanos precursores biologicamente sintetizados e os menos estáveis termodinamicamente (96), foi também verificada. Observa-se que a presença dos 17β (H), 21β (H) é bem mais acentuada no carvão da Mina Candiota que no carvão da Mina do Leão. A figura 32 apresenta os fragmentogramas dos hopanóides 17β (H) 21β (H) de número de carbono C-29, C-30 e C-31, para o carvão da Mina Candiota, onde se tem a predominância do íon m/z 148+R sobre o íon m/z 191, com exceção do C-30 uma vez que ambos os fragmentos apresentam massas iguais. O carvão da Mina do

Leão apresentou idêntico comportamento.

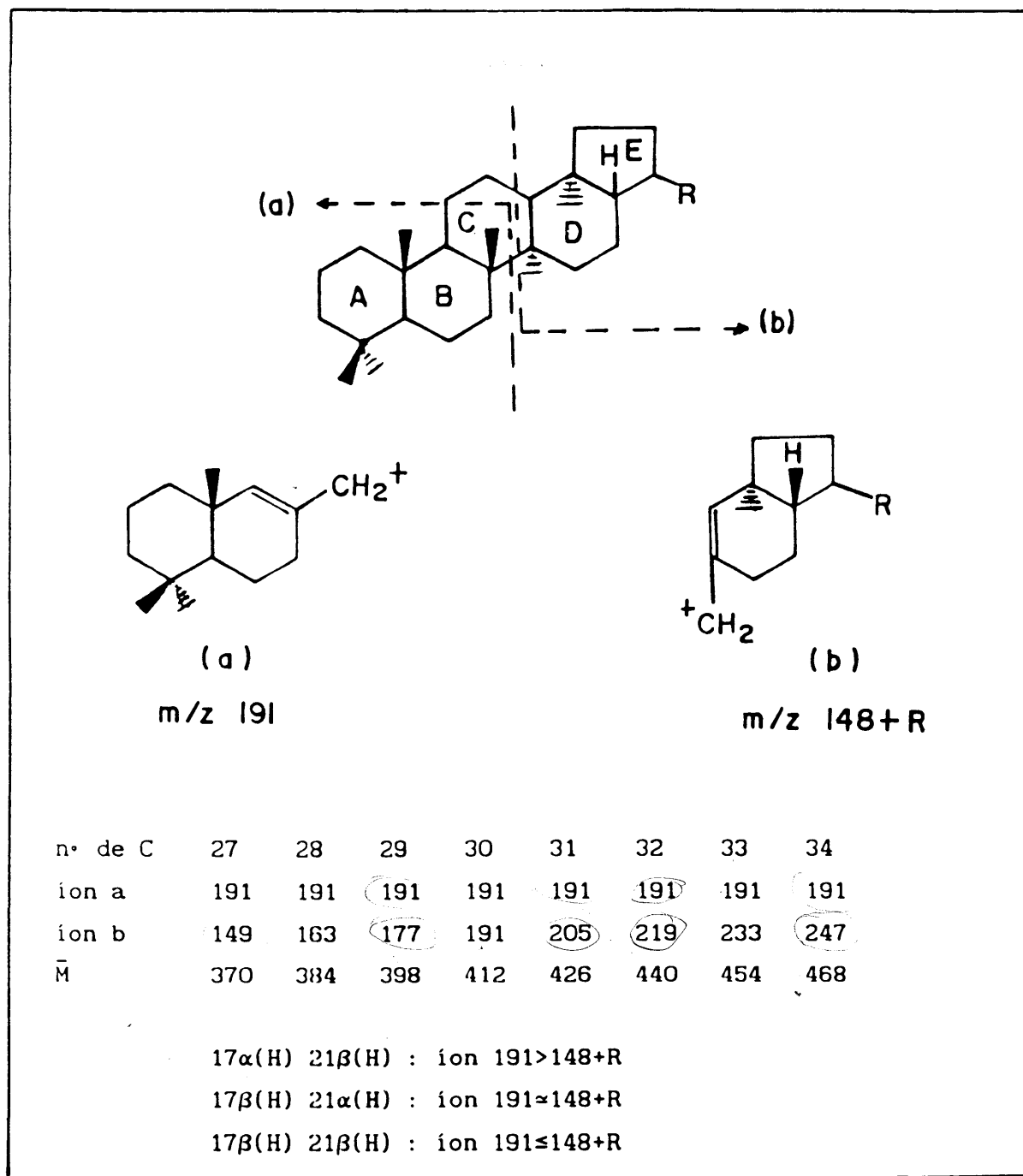


Figura 30 - Principais Rotas de Fragmentação dos Hopanóides e Intensidades Relativas dos Ions M/Z 191 e 148+R.

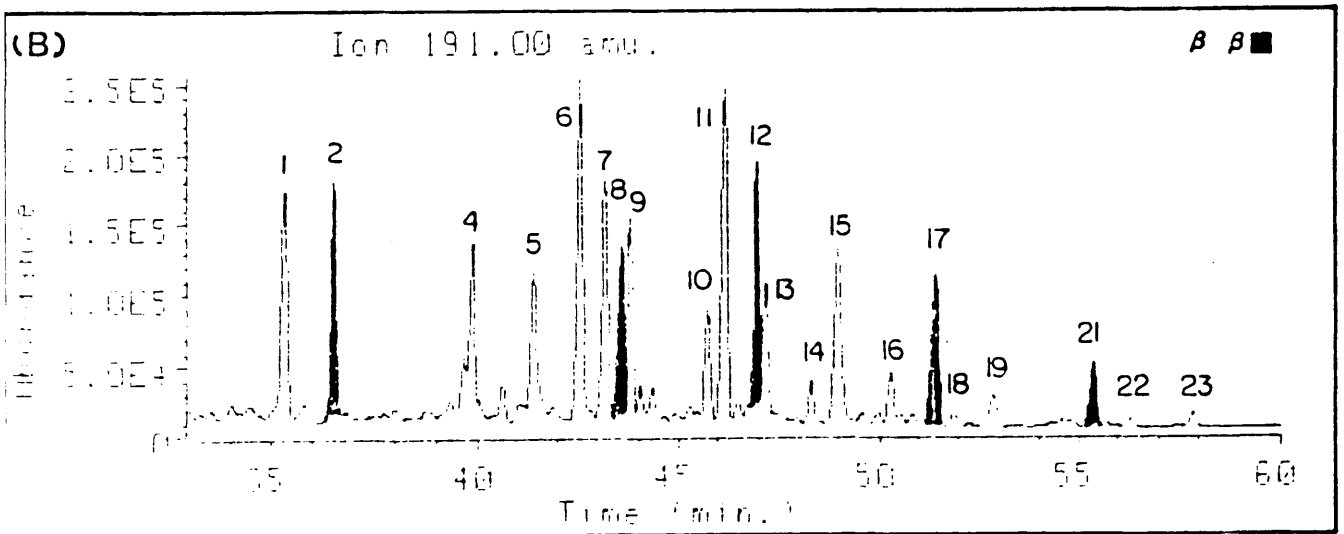
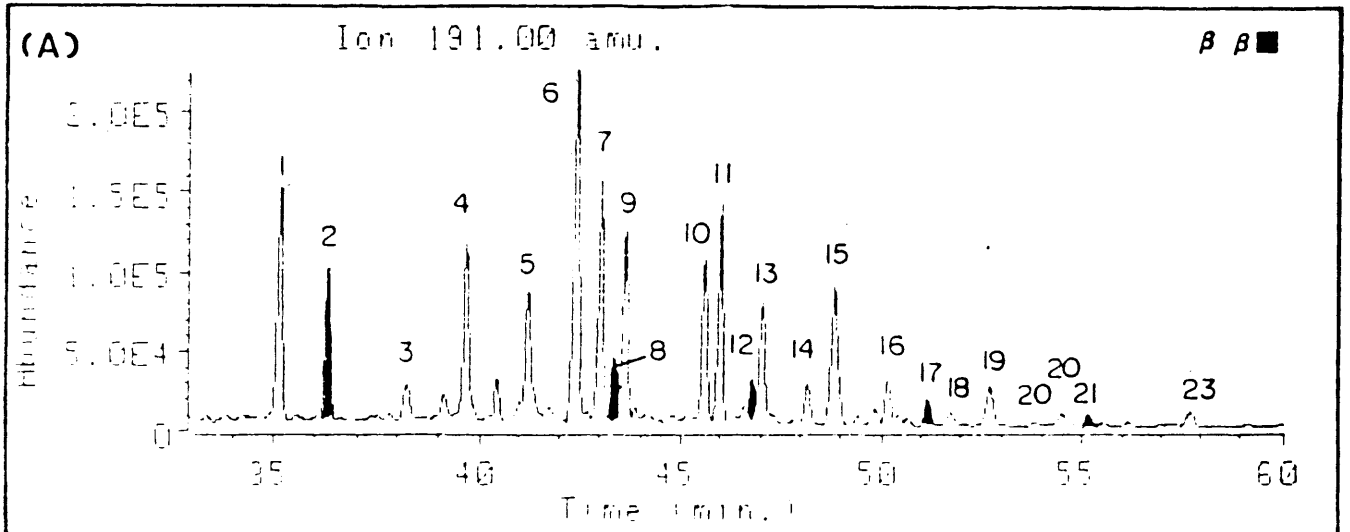


Figura 31 - Cromatografia do Ion M/Z 191 dos Terpanos Pentacíclicos

(a) Carvão da Mina do Leão; (b) Carvão da Mina de Candiota.

Tabela XVI - Hopanóides Identificados nos Carvões das Minas Leão e Candiota, (figura 32)

Nome do Composto	F.M ^{##}	M.M ^{##}
1-14 α (H)-22,29,30-trisnorhopano(Tm)	C ₂₇ H ₄₆	370
2-17 β (H)-22,29,30-trisnorhopano	C ₂₇ H ₄₆	370
3-hopanóide C-28 não identificado	C ₂₈ H ₄₈	384
4-17 α (H),21 β (H)-30-norhopano	C ₂₉ H ₅₀	398
5-17 β (H),21 α (H)-normoretano	C ₂₉ H ₅₀	398
6-17 α (H),21 β (H)-hopano	C ₃₀ H ₅₂	412
7-hopanóide C-29 não identificado	C ₂₉ H ₅₀	398
8-17 β (H),21 β (H)-30-Norhopano	C ₂₉ H ₅₀	398
9-17 β (H),21 α (H)-moretano	C ₃₀ H ₅₂	412
10-17 α (H),21 β (H)-30-homohopano (22S)	C ₃₁ H ₅₄	426
11-17 α (H),21 β (H)-30-homohopano (22R)	C ₃₁ H ₅₄	426
12-17 β (H),21 β (B)-30-hopano	C ₃₀ H ₅₂	412
13-17 β (H),21 α (H)-30-homomoretano	C ₃₁ H ₅₄	426
14-17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopano(22S)	C ₃₂ H ₅₆	440
15-17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopano(22R)	C ₃₂ H ₅₆	440
16-17 β (H),21 α (H)-30,31-bishomomoretano	C ₃₂ H ₅₆	440
17-17 β (H),21 β (H)-30-homohopano	C ₃₁ H ₅₄	426
18-17 α (H),21 β (H)-30,31,32-trishomohopano(22S)	C ₃₃ H ₅₈	454
19-17 α (H),21 β (H)-30,31,32-trishomohopano(22R)	C ₃₃ H ₅₈	454
20-17 β (H),21 α (H)-30,31,32-trishomoretano	C ₃₃ H ₅₈	454
21-17 β (H),21 β (H)-30,31-bishomohopano	C ₃₂ H ₅₆	440
22-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33-tetrahishomohopano(22S)	C ₃₄ H ₆₀	468
23-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33-tetrahishomohopano (22R)	C ₃₄ H ₆₀	468

#Fórmula Molecular

##Massa Molecular

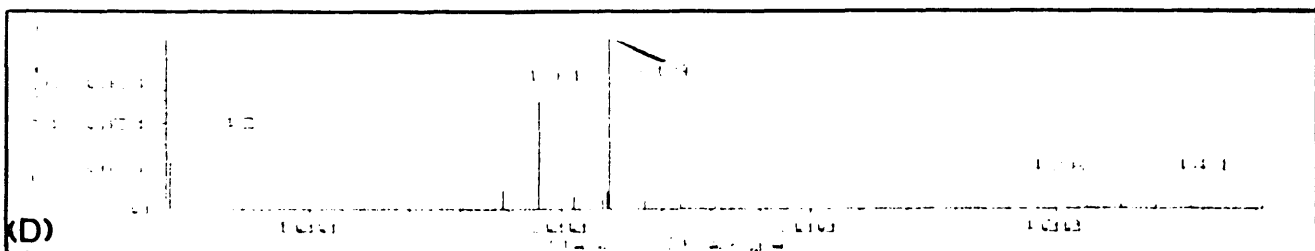
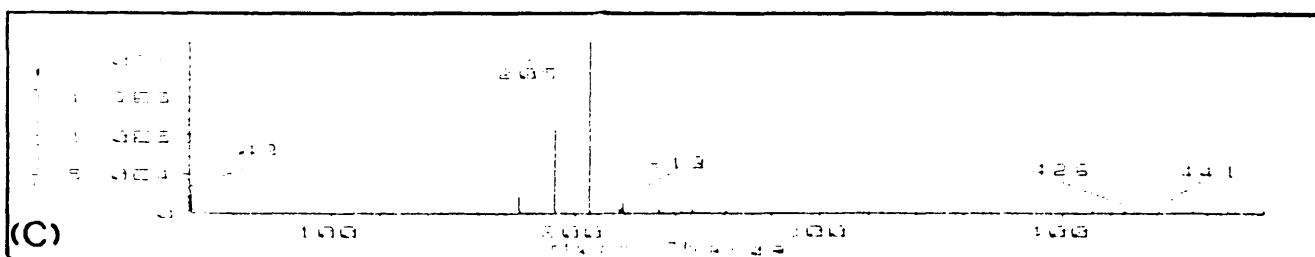
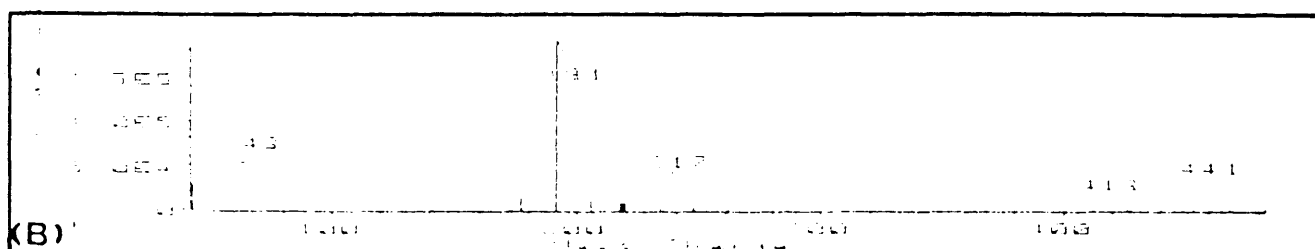
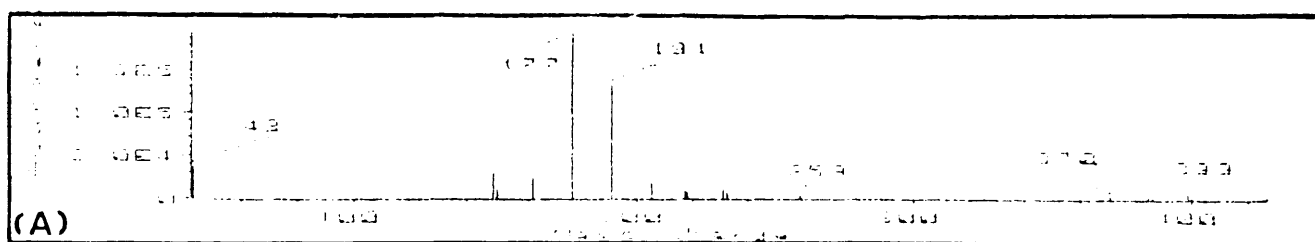


Figura 32 - Fragmentograma dos Hopanóides $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ de Número de Carbono: (a) C-29; (b) C-30; (c) C-31; (d) C-32

III.3.1.2.2 - TERPANOS TRICÍCLICOS E TETRACÍCLICOS

Os terpanos tricíclicos e tetracíclicos foram identificados através do monitoramento do íon m/z 191, íon característico destes compostos. O modelo de fragmentação dos mesmos está ilustrado na figura 33.

Foram identificados os terpanos tricíclicos de C-19 a C-25 e o terpano tetracíclico C-24, através da comparação dos tempos de retenção e fragmentograma destes compostos com uma mistura padrão. A figura 34 apresenta o perfil dos terpanos tetracíclicos da amostra padrão e dos extratos dos carvões da Mina do Leão e Candiota, cuja identificação dos picos numerados se encontra na tabela XVII. Segundo a literatura (74), óleos originados de plantas terrestres, não apresentam a série dos terpanos tricíclicos, mas sim a presença marcante do terpano tetracíclico C-24. Isto faz com que a ausência dos mesmos possa ser um indicativo de origem terrestre. Porém a presença dos terpanos tricíclicos de C-20 a C-31 foi constatada num carvão de origem algal (97), cuja fonte pode ser inferida como microbial em determinadas algas. Desta forma pode-se inferir que a presença dos terpanos tricíclicos e do terpano tetracíclico pode ser um indicativo da presença de algas no carvão, bem como a origem de fonte terrestre mostrada pela presença do terpano tetracíclico C-24.

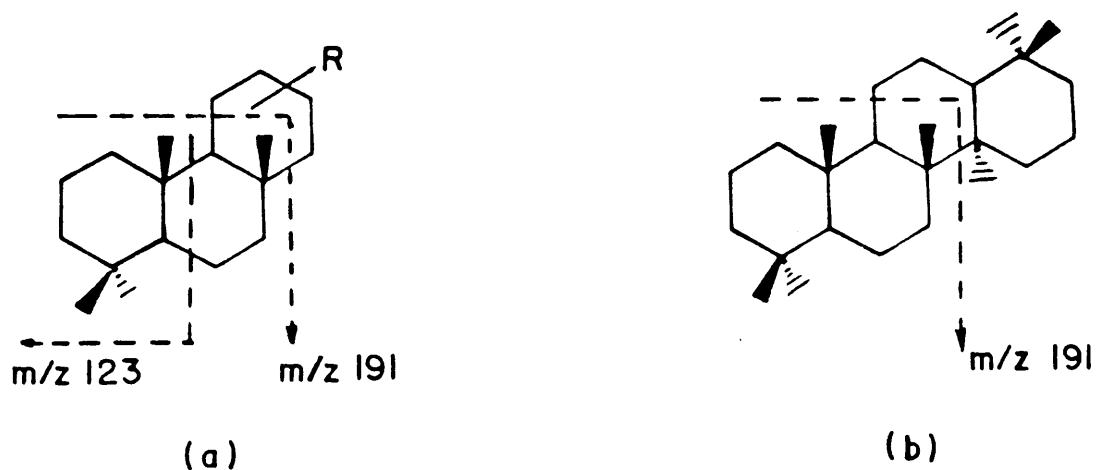


Figura 33 - Modelo de Fragmentação dos Terpanos: (a) Tricíclico;
(b) Tetracíclico.

Tabela XVII - Identificação dos Compostos Terpanos Tricíclicos e Tetracíclicos da Figura 34.

Nome do composto	F.M. #	M.M. ##
1-Terpano tricíclico em C-19	$C_{19}H_{34}$	262
2-Terpano tricíclico em C-20	$C_{20}H_{36}$	276
3-Terpano tricíclico em C-21	$C_{21}H_{38}$	290
4-Terpano tricíclico em C-22	$C_{22}H_{40}$	304
5-Terpano tricíclico em C-23	$C_{23}H_{42}$	318
6-Terpano tricíclico em C-24	$C_{24}H_{44}$	332
7-Terpano tricíclico em C-25	$C_{25}H_{46}$	346
8-Terpano tetracíclico em C-24	$C_{24}H_{42}$	330

Fórmula Molecular

Massa Molecular

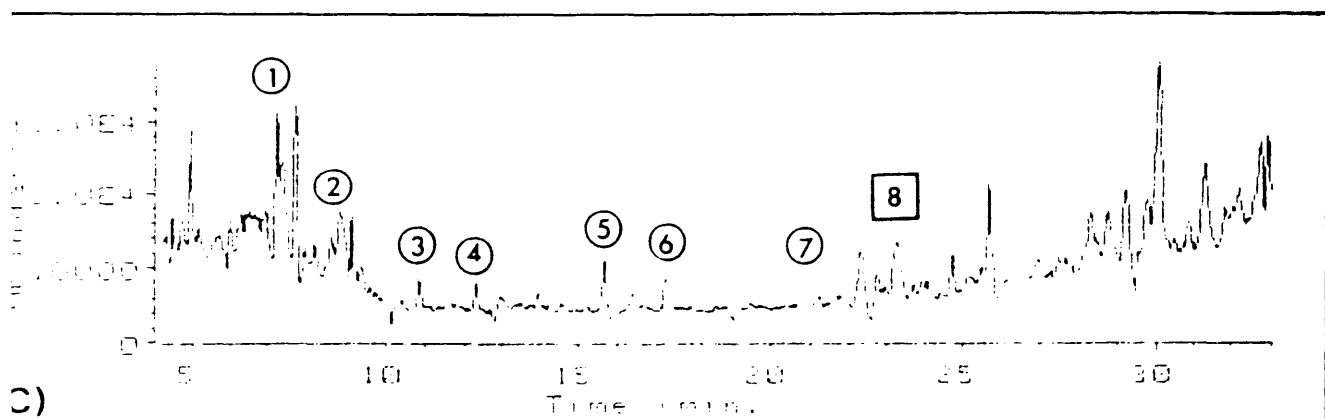
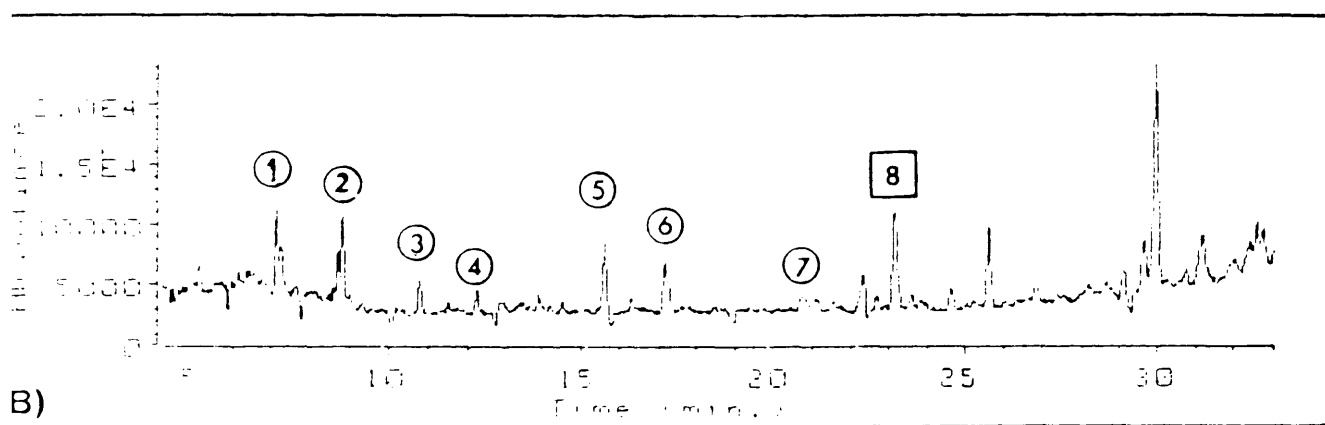
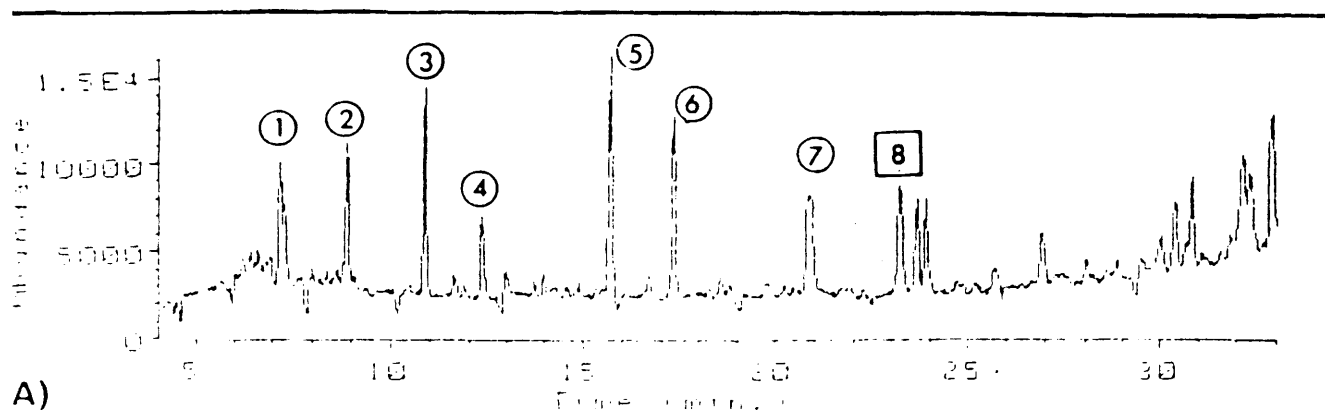


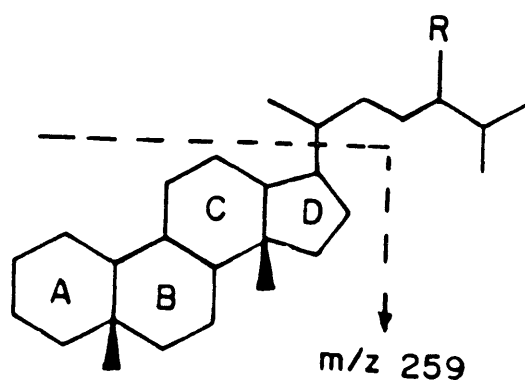
Figura 34 - Perfil do ion m/z 191 para os Terpanos Tricíclicos (\circ) e Tetracíclicos (\square): a - Amostra Padrão, b - Extrato do Carvão da Mina do Leão e c - Extrato de carvão da Mina Candiota

III.3.1.3 - ESTERANOS

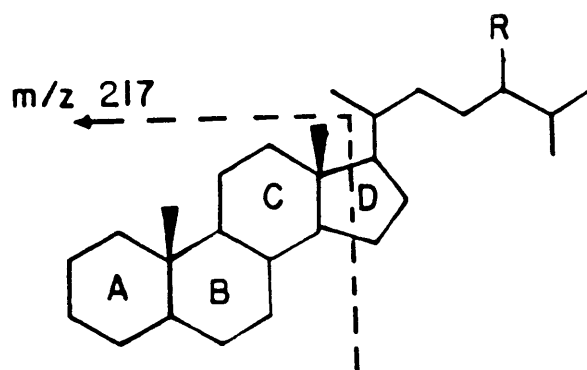
Os esteranos apresentam ion m/z 217 como principal fragmento, correspondendo a quebra no anel C, sendo que alguns apresentam também o ion m/z 218, tais como os de configuração 14β . Já os diasteranos apresentam um segundo ion proeminente, o de m/z 259 (74,98,99,100), cujas fragmentações estão apresentadas na figura 35. Além desses ions a abundância relativa entre os ions m/z 149 e 151 auxiliam na identificação dos compostos de estereoquímica $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ e $5\beta(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$. Segundo dados da literatura (74, 101, 102), o estereoisômero $5\alpha(H)$ apresenta ion m/z 149 mais abundante que o ion m/z 151, sendo o caso contrário (m/z 149 < m/z 151), característico para o 5β . A figura 36 representa um esquema das fragmentações dos ions m/z 217, m/z 218, m/z 151 e m/z 149.

Utilizando uma amostra padrão de uma mistura de esteranos e diasteranos e dos ions característicos nos espectros de massa dos componentes dos extratos dos carvões de Leão e Candiota, foram identificados nestes carvões esteranos e diasteranos na faixa C-27 a C-29, cujas distribuições estão apresentadas nos cromatogramas dos ions m/z 217, 218 e 259 das figuras 37 e 38 e denominados na tabela XVIII.

Pode-se observar a predominância dos esteranos e diasteranos de C-29 sobre os C-27 e C-28, caracterizando a origem de plantas superiores, concordando com registros anteriores (103, 104, 105) que denotam uma predominância do esterano C-29 em ambientes não marinhos, visto que em plantas superiores os esteróis são constituídos, principalmente de C-29. Não foi possível determinar, em ambos os carvões, a presença ou não dos



DIASTERANO



ESTERANO

Figura 35 - Representação do Modelo das Fragmentações dos Íons M/Z 217 e 259

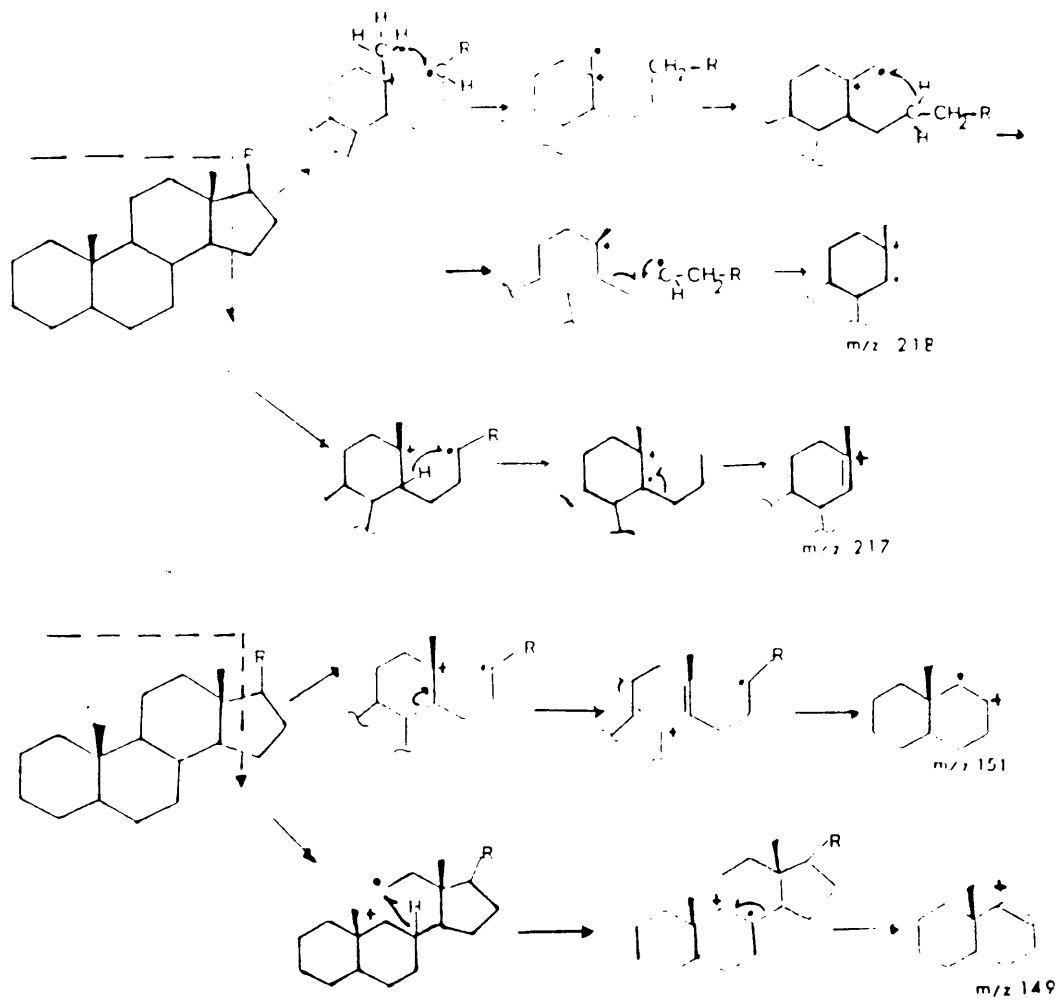


Figura 36 - Representação das Rotas das Fragmentações dos Ions M/Z 217, M/Z 218, M/Z 151 e M/Z 149.

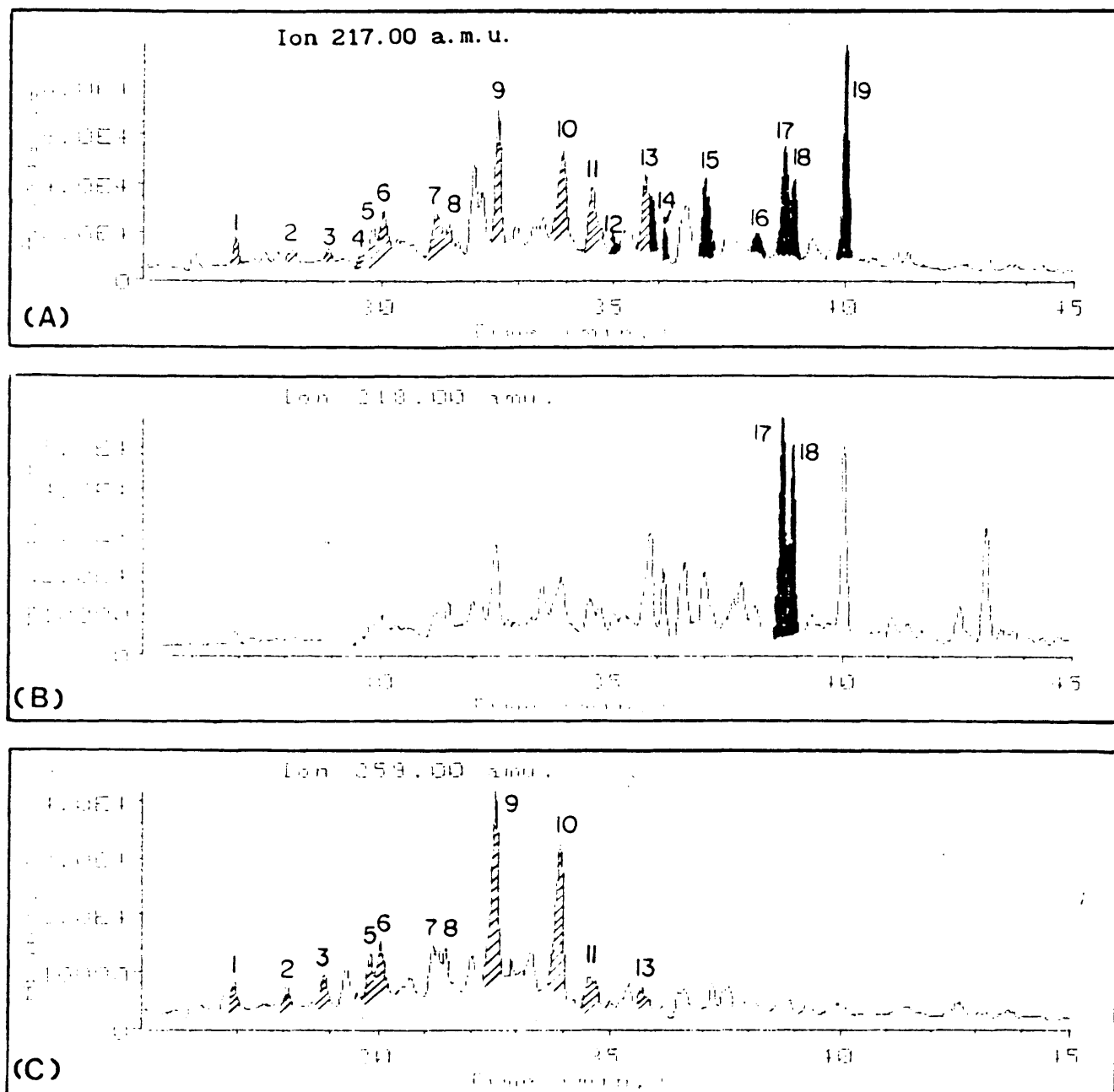
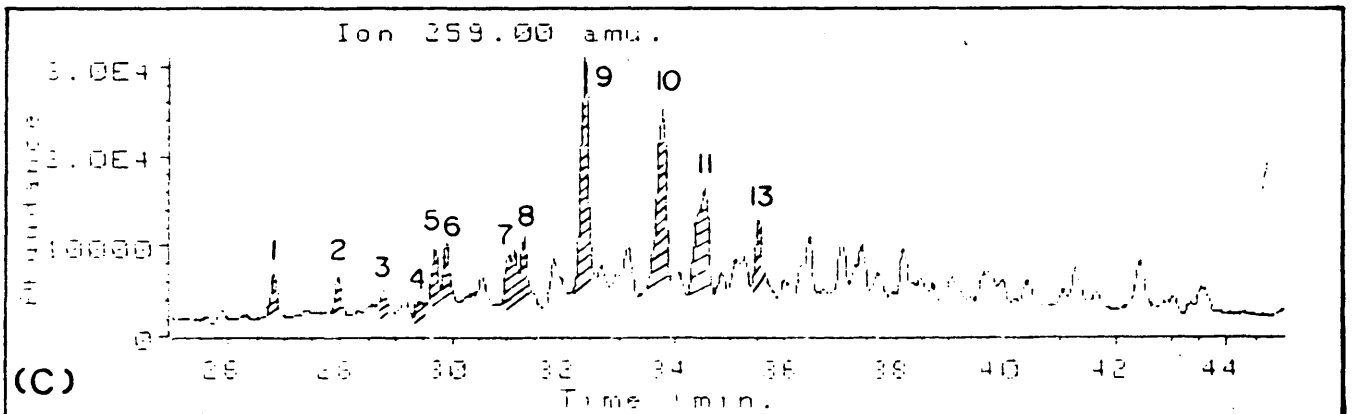
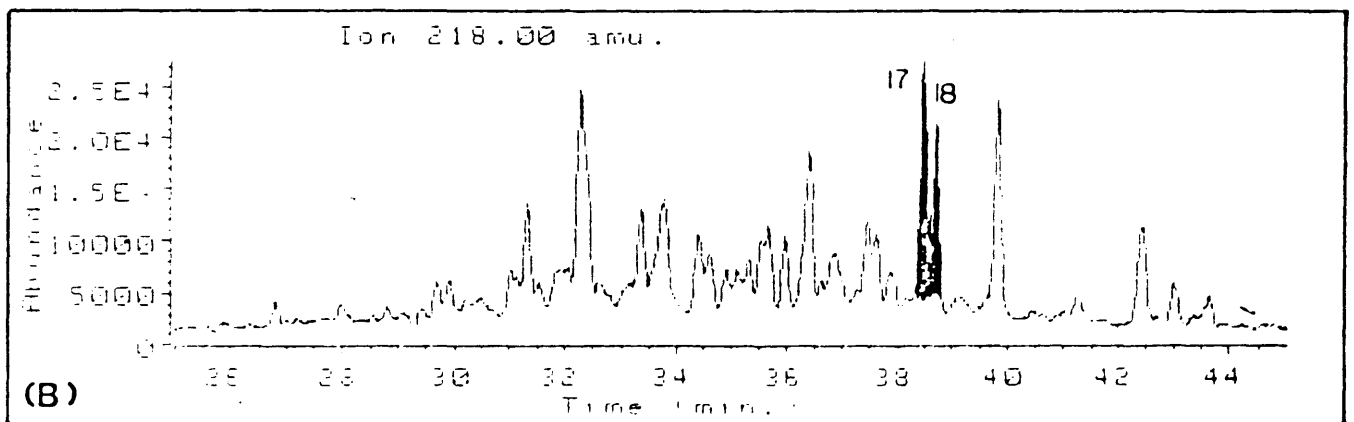
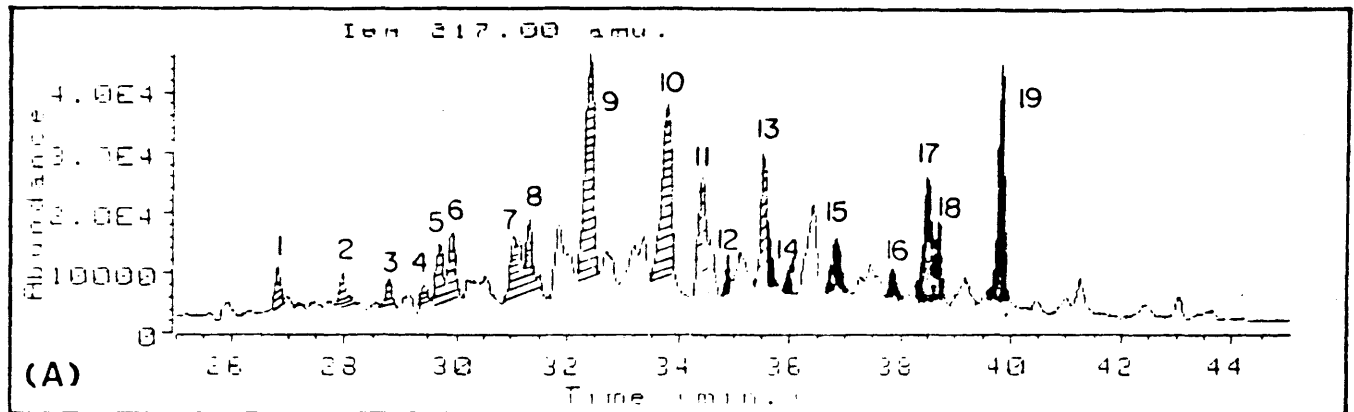


Figura 37 - Perfil da Distribuição dos Esteranos e Diasteranos no Extrato do Carvão da Mina Candiota, através do Monitoramento dos Íons :
 (a) M/Z 217; (b) M/Z 218; (c) M/Z 259.



■ Esteranos

▣ Diasteranos

Figura 38 - Perfil da Distribuição dos Esteranos e Diasteranos no Extrato do Carvão da Mina do Leão, através do Monitoramento dos Íons:

(a) M/Z 217; (b) M/Z 218 (c) M/z 259.

Tabela XVIII - Identidade dos Esteranos e Diasteranos das Figuras 37 e 38

Nome do Composto	F.M [#]	M.M ^{##}
1- 13 β (H), 17 α (H)-diacolestano(20S [*])	C ₂₇ H ₄₈	372
2- 13 β (H), 17 α (H)-diacolestano(20R [*])	C ₂₇ H ₄₈	372
3- 13 α (H), 17 β (H)-diacolestano(20S [*])	C ₂₇ H ₄₈	372
4- 13 α (H), 17 β (H)-diacolestano(20R [*])	C ₂₇ H ₄₈	372
5 13 β (H), 17 α (H)-24-metil diacolestano (20S [*])	C ₂₈ H ₅₀	386
6 provavelmente isômeros 24 R [*] e S [*]		
7 13 β (H), 17 α (H)-24-metil diacolestano (20R [*])		
8 provavelmente isômeros 24 R [*] e S [*]	C ₂₈ H ₅₀	386
9- 13 β (H), 17 α (H)-24-etil diacolesano (20S [*])	C ₂₉ H ₅₂	400
10-13 β (H), 17 α (H)-24-etil-diacolesano (20R [*])	C ₂₉ H ₅₂	400
11-13 α (H), 17 β (H)-24-etil-diacolesano (20S [*])	C ₂₉ H ₅₂	400
12-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-24-metil-cestano(20S [*])	C ₂₈ H ₅₀	386
13-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-24-metil-cestano(20R [*])+	C ₂₈ H ₅₀	386
13 α (H), 17 β (H)-24 etil-diasterao(20R [*])	C ₂₉ H ₅₂	400
14-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-24-metil cestano (20S [*])	C ₂₈ H ₅₀	386
15-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-24-metil cestano (20R [*])	C ₂₈ H ₅₀	386
16-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-24-etil coestano (20S [*])	C ₂₉ H ₅₂	400
17-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-24-etil coestano (20R [*])	C ₂₉ H ₅₂	400
18-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-24-etil coestano (20S [*])	C ₂₉ H ₅₂	400
19-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-24-etil coestano (20R [*])	C ₂₉ H ₅₂	400

Fórmula Molecular

Massa Molecular

esteranos 5β (indicativo de baixa maturidade) (74), apesar de os mesmos serem carvões de reduzido grau de carbonificação e apresentarem baixos valores de refletância da vitrinita (0,47 para o ML e 0,38 para MCd). Um fator que seguramente contribuiu para a não identificação dos esteranos 5β é a coeluição dos $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)$ com os $5\beta(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ na maioria das colunas capilares, fato já observado anteriormente (74, 104, 106), tornando extremamente difícil a determinação dos mesmos quando os $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)$ estão presentes em maior concentração. Uma característica de imaturidade do carvão é demonstrado pela presença dominante do C-29 - $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ 24-etil-colestano /20R*, característico de carvões imaturos originados de depósitos de material terrestre, ou seja vegetais de plantas superiores. Menores concentrações dos compostos $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)$ /20R* e 20S* (picos 17 e 18) estão presentes, o que é confirmado pelos fragmentogramas de massa m/z 218 (figuras 37b e 38b) os quais mostraram aumento relativo frente ao íon m/z 217 (figuras 37a e 38a), concordando com a literatura (74) que diz haver um crescimento do íon m/z 218 nos isômeros de configuração $14\beta(H)$ em comparação com os de configuração $14\alpha(H)$. Não é conhecido na natureza nenhum esteroide com esta configuração (107), sendo inferido que esses alcanos foram formados por processos geológicos.

III.4 - ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA E CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA DA FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

As frações denominadas aromáticos I, II, III e IV, correspondentes as frações F-2, F-3, F-4 e F-5, respectivamente, foram analisadas por GC/MS segundo as condições descritas na parte experimental. Os resultados apresentados pelas frações F-2 e F-3, para todos os extratos, não foram representativos devido a baixa concentração dos componentes nas amostras, o mesmo ocorrendo para a fração F-4 dos extratos de diclorometano. Desta forma, concentrou-se o estudo na fração F-5 para os extratos de diclorometano e nas frações F-4 e F-5 para os extratos de tetrahydrofurano e piridina. Com o intuito de facilitar a discussão os dados, primeiro serão apresentados os resultados obtidos com a fração F-5 dos extratos de diclorometano para os carvões do Leão e Candiota e, posteriormente, os das frações F-5 e F-4 dos extratos de piridina e tetrahydrofurano do carvão da mina do Leão.

III.4.1 - FRAÇÃO F-5 DOS EXTRATOS DE DICLOROMETANO DO CARVÃO DAS MINAS DO LEÃO E DE CANDIOTA

Os perfis cromatográficos da fração F-5 dos extratos das Minas do Leão e Candiota estão apresentados nas figuras 39 (ML) e 40 (MCd). A identidade dos compostos numerados encontra-se na tabela XIX. Estes compostos, identificados através de coinjeção com padrões, tempo de retenção e/ou comparação com espectros de massa existentes na literatura, são

Tabela XIX - Denominação dos Compostos Existentes nas Frações F-5 e F-4 dos
 Extratos dos Carvões da Mina de Leão e Candiota

nº	Nome do Composto	F.M.	M.M.	Método de Identificação
1.	naftaleno	$C_{10}H_8$	128	EM/TR
2.	2-metilnaftaleno	$C_{11}H_{10}$	142	EM/TR
3.	1-metilnaftaleno	$C_{11}H_{10}$	142	EM/AP/TR
4.	bifenila	$C_{12}H_{10}$	154	EM/AP/TR
5.	2-etilnaftaleno	$C_{12}H_{10}$	156	EM/TR
6.	2,6-dimetilnaftaleno	$C_{12}H_{12}$	156	EM/TR
7.	1,6-dimetilnaftaleno	$C_{12}H_{12}$	156	EM/TR
8.	1,4-dimetilnaftaleno	$C_{12}H_{12}$	156	EM/TR
9.	2,3-dimetilnaftaleno	$C_{12}H_{12}$	156	EM/TR
10.	1,5-dimetilnaftaleno	$C_{12}H_{12}$	156	EM/TR
11.	Dimetilnaftaleno ^a	$C_{12}H_{12}$	156	EM
12.	Metildifenil ^a	$C_{13}H_{12}$	168	EM
13.	4-Metildifenil	$C_{13}H_{12}$	168	EM/AP/TR
14.	Dibenzofurano	C_8H_6O	168	EM/AP/TR
15.	Trimetilnaftaleno ^a	$C_{13}H_{14}$	170	EM
16.	Trimetilnaftaleno ^a	$C_{13}H_{14}$	170	EM

nº	Nome do Composto	F.M.	M.M.	Método de Identificação
17.	Trimetilnaftaleno ^a	C ₁₃ H ₁₄	170	EM
18.	Trimetilnaftaleno ^a	C ₁₃ H ₁₄	170	EM
19.	Trimetilnaftaleno ^a	C ₁₃ H ₁₄	170	EM
20.	2,3,5-Trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	170	EM/AP/TR
21.	Dimetildifenila ou Metildibenzofurano ^a	C ₁₄ H ₁₄	182	EM
22.	Trimetilnaftaleno ^a	C ₁₃ H ₁₄	170	EM
23.	Fluoreno	C ₁₃ H ₁₄	166	EM/AP/TR
24.	Trimetilnaftaleno ^a	C ₁₃ H ₁₄	170	EM
25.	3,3'-dimetildifenil	C ₁₄ H ₁₄	182	EM/TR
26.	4,4'-dimetildifenil	C ₁₄ H ₁₄	182	EM/TR
27.	Trimetilnaftaleno ^a	C ₁₃ H ₁₄	170	EM
28.	N.I. (metildibenzofu- rano, dimetildife- nila, dimetilace- nafteno)		182	
29.	N.I (metildibenzofurano, dimetildifenila, dimetil- acenafteno)		182	
30.	N.I. (")		182	
31.	N.I. (Trimetildifenil ou dimetildibenzofurano)		196	EM
32.	tetrametilnaftaleno ^a	C ₁₄ H ₁₆	184	EM

n.	Nome do Composto	F.M.	M.M.	Método de Identificação
33.	pentametilnaftaleno ^a	C ₁₄ H ₁₆	198	EM
34.	Tetrametilnaftaleno	C ₁₄ H ₁₆	184	EM
35.	N. I.			
36.	mistura de picos		196+184	
37.	N. I. (dimetildibenzofurano ou trimetildifenila ou trimetilacenafteno)		196	
38.	N. I. (dimetildibenzofurano ou trimetilacenafteno)			
39.	Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178	EM/TR/AP
40.	Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178	EM/TR/AP
41.	N. I. (trimetildibenzofurano)		210	
42.	N. I. (trimetildibenzofurano)		210	
43.	N. I.		198	
44.	3-metilfenantreno	C ₁₅ H ₁₂	192	EM/TR/AP
45.	2-metilfenantreno	C ₁₅ H ₁₂	192	EM/TR/AP
46.	9-metilantraceno	C ₁₅ H ₁₂	192	EM/TR/AP
47.	9-metilfenantreno	C ₁₅ H ₁₂	192	EM/TR/AP
48.	1-metilfenantreno	C ₁₅ H ₁₂	192	EM/TR/AP
49.	2-fenilnaftaleno	C ₁₆ H ₁₂	204	EM/TR/AP

no	Nome do Composto	F.M.	M.M.	Método de Identificação
50.	dimetilfenantreno ^a	C ₁₆ H ₁₄	206	EM
51.	dimetilfenantreno ^a	C ₁₆ H ₁₄	206	EM
52.	Dimetilfenantreno ^a	C ₁₆ H ₁₄	206	EM
53.	fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	202	EM/TR/AP
54.	Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202	EM/TR/AP
55.	N.I.		218	
56.	Trimetilfenantreno ^a	C ₁₇ H ₁₆	220	EM
57.	N.I.		218	
58.	Trimetilfenantreno ^a	C ₁₇ H ₁₆	220	EM
59.	1,9-Benzoxanteno	C ₁₆ OH ₁₂	218	EM/AP/TR
60.	Benzo (b) Fluoreno	C ₁₇ H ₁₂	216	EM/AP/TR
61.	Benzo (a) Fluoreno	C ₁₇ H ₁₂	216	EM/AP/TR
62.	Metilpireno ^a	C ₁₇ H ₁₂	216	EM
63.	3-Metilpireno	C ₁₇ H ₁₂	216	EM/AR/TR
64.	Benzo (a) Antraceno ou Benzo (b) Fenantreno	C ₁₈ H ₁₂	228	EM/AP/TR
65.	Criseno+Trifenileno	C ₁₈ H ₁₂	252	EM/AP/TR
66.	Benzo (e) Pireno	C ₂₀ H ₁₂	252	EM/AP/TR

n°	Nome do Composto	F.M.	M.M.	Métodos de Identificação
67.	Benzo(a)Pireno	$C_{20}H_{12}$	252	EM/AP/TR
68.	Perileno	$C_{20}H_{12}$	252	EM/TR
69.	Indeno (1,2,3-cd)Pireno ^a	$C_{17}H_{12}$	216	EM
70.	7,7-dimetil-3'-etil-1,2 ciclopentano-7,8,9,10-tetrahidrocriseno ^a	$C_{24}H_{40}$	328	EM
71.	Benzo [ghi] perileno	$C_{22}H_{12}$	276	EM/TR
72.	7 metil-3'etil-1,2 ciclo pentanocriseno ^a	$C_{24}H_{40}$	310	EM
73.	Coroneno	$C_{24}H_{12}$	300	EM/TR
A	Benzeno Alquilado (Bz-C-10)	$C_{16}H_{26}$	218	EM
B	N. I.		220	
C	Isômero do composto de número 70 ^a	$C_{24}H_{40}$	328	EM

Métodos de Identificação : AP= Adição de padrão; RT= Tempo de retenção ;

EM= Espectro de massa

N. I. = não identificado (prováveis compostos)

a = tentativamente identificados

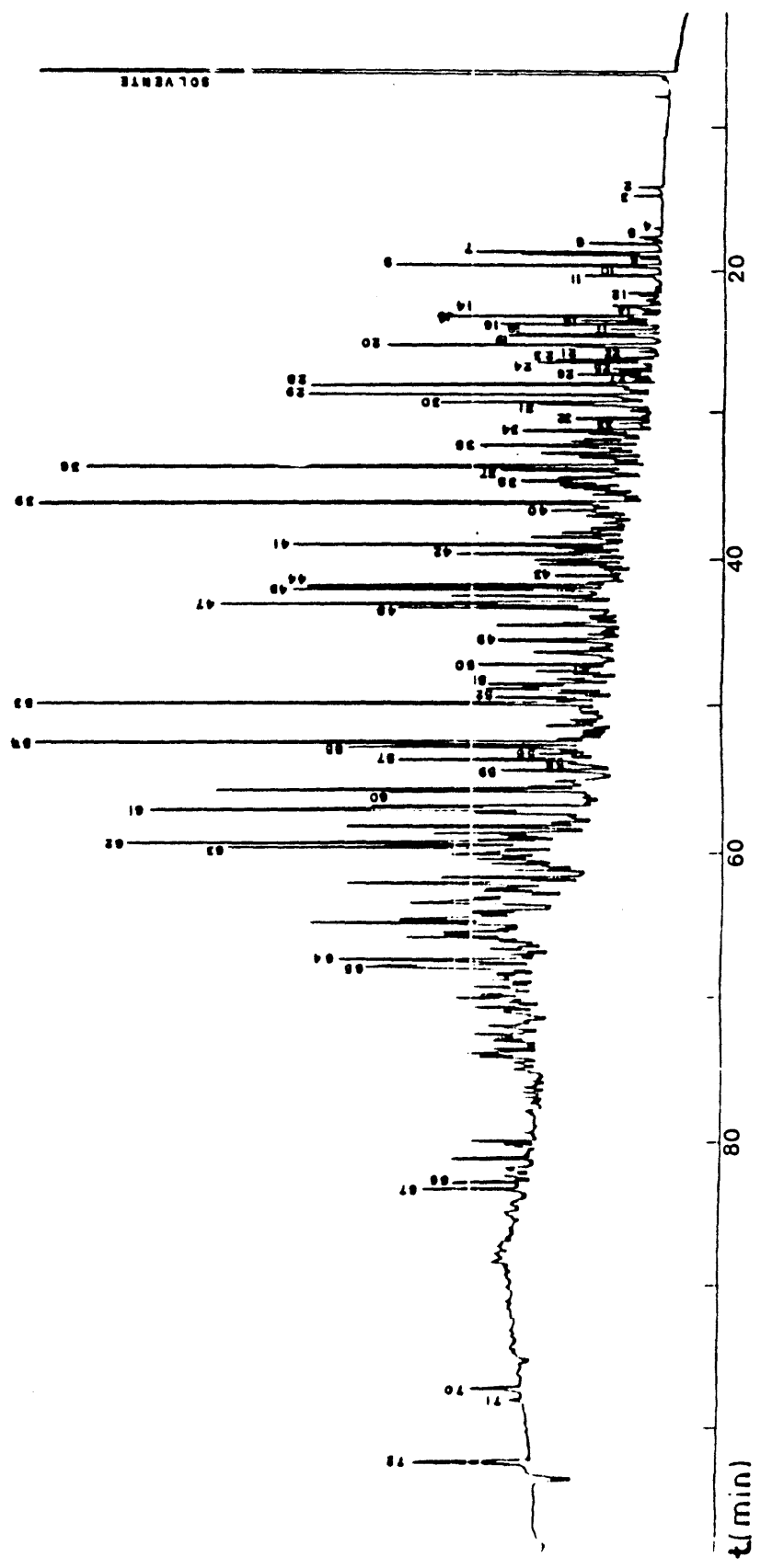


Figura 39 - Perfil Cromatográfico da Fração F-5 MLDCM

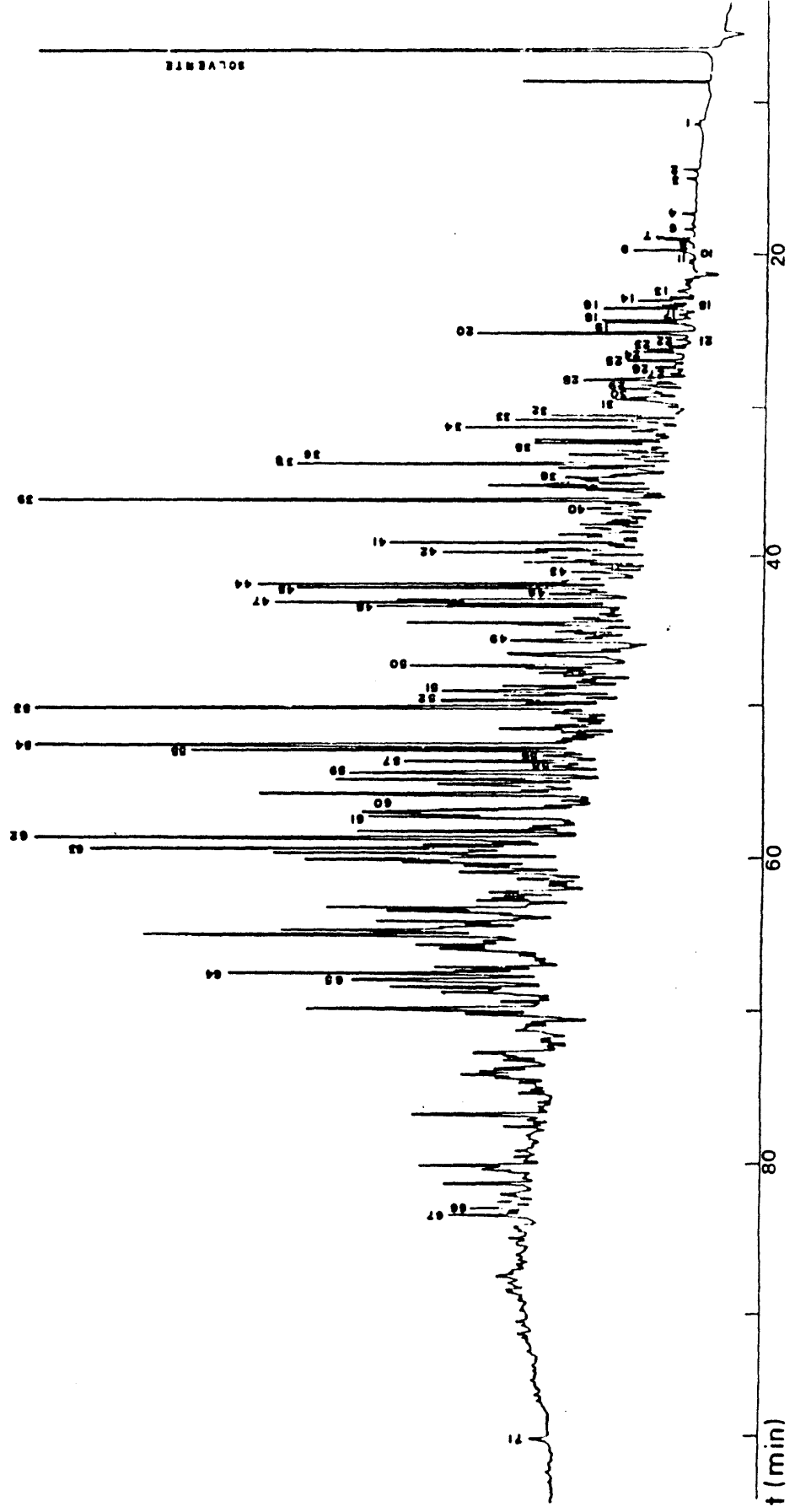


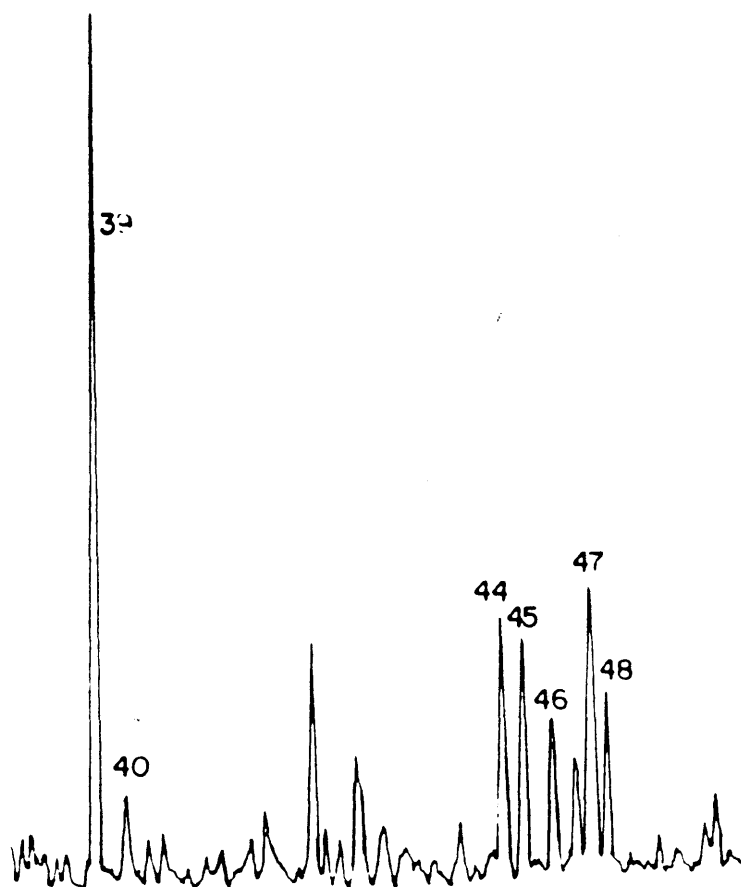
Figura 40 - Perfil Cromatográfico da Fração F-5 do MCdDCM

considerados como sendo positivamente identificados.

Os naftalenos alquilados são constituintes comumente encontrados em carvões (81,108) e estão presentes em ambos extratos. Observa-se para o carvão da mina do Leão que o 1-metilnaftaleno (substituição α - pico n 3) predomina sobre o 2-metilnaftaleno (substituição β - pico n 2), concordando com os dados da literatura (81), em que carvões de refletância da vitrinita inferior ao intervalo (0,8 - 0,9)% apresentam 1-metilnaftaleno em concentração superior ao 2-metilnaftaleno. O mesmo comportamento, esperado para o carvão da mina Candiota não foi verificado, fato ainda não esclarecido até o momento, uma vez que o mesmo apresenta características de carvão imaturo superior ao carvão da mina do Leão. A presença dos di, tri e tetrametilnaftalenos foi também constatada, embora não nos sendo permitido a identificação de cada isômero específico.

Fenantreno e seus derivados metilados são presenças marcantes nestes extratos. A figura 41 apresenta a seção dos cromatogramas correspondente a distribuição do fenantreno e metilfenantrenos para os carvões da Mina do Leão e Candiota. A distribuição dos mesmos indica uma predominância do 9-metilfenantreno sobre o 1-metilfenantreno, em ambos os extratos, concordando com os dados da literatura (81,109) para carvões de baixo grau de carbonificação (carvões com refletância da vitrinita entre 0,53 a 0,69%). Nestes mesmos carvões o 9-metilfenantreno também predomina sobre os demais isômeros, ou seja, sobre o 2,3 e 1-metilfenantreno, fato observado somente para o carvão da mina do Leão. O índice de metilfenantrenos (IMFn) calculado para estes carvões, 0,92 (Mcd) e 0,51 (ML), também apresentou discordância com os dados da literatura (109)

(A)



(B)

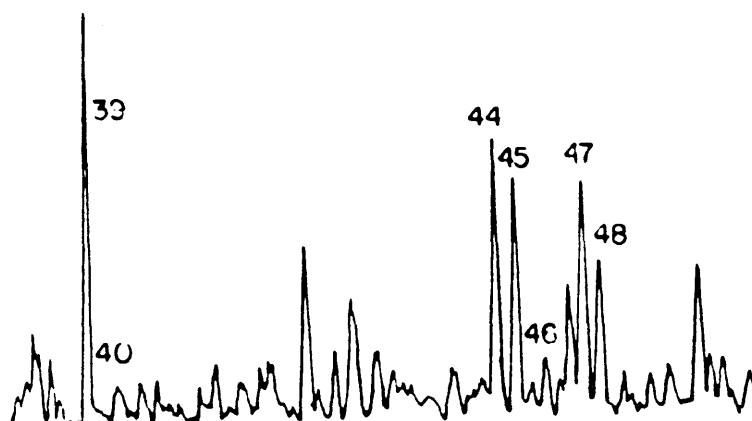


Figura 41 - Secção do Cromatograma Referente a Distribuição do Fenantreno e Seus Metilfenantrenos: (a) MLDCM e (b) MCdDCM

para o carvão da Mina Candiota, revelando um valor acima dos encontrados para carvões de baixa carbonificação e superior ao do carvão da Mina de Leão. O IMF_n do MCd é oposto ao esperado uma vez que, a refletância da vitrinita deste carvão é inferior ao do carvão da Mina do Leão. O comportamento do carvão da Mina Candiota é anômalo em relação aos carvões de baixo grau de carbonificação frente ao modelo de distribuição dos metilfenantrenos.

Dimetilfenantrenos também foram detectados. Sabe-se da literatura que o 1,7-dimetilfenantreno (pimantreno), considerado um marcador biológico aromático derivado da aromatização diagenética do ácido pimárico (estrutura comum em plantas) (111), elue anteriormente ao fluoranteno. Apesar de identificados dimetilfenantrenos nesta região, infelizmente não nos foi possível a precisa identificação deste isômero em particular por falta de padrão. Entretanto, a partir da análise dos espectros de massa e do confronto entre a região de eluição obtido com dados da literatura (110) é possível supor-se a presença do 1,7-dimetilfenantreno.

Os compostos oxigenados, dibenzofurano (pico n 14) e 1,9-benzoxanteno (pico n. 59) foram constatados e confirmados através da técnica de coinjeção de padrão. Os espectros de massa destes compostos, bem como os de referência estão ilustrados na figura 42. A presença destes compostos nesta fração pode ser justificada considerando-se que os mesmos são de caráter neutro, tais como os hidrocarbonetos aromáticos. Consequentemente os compostos (não identificados) de massas moleculares, 182, 196 e 210, podem ser homólogos metilados do dibenzofurano basendo-se nas regiões de eluição dos mesmos, nos seus espectros de massa e no fato

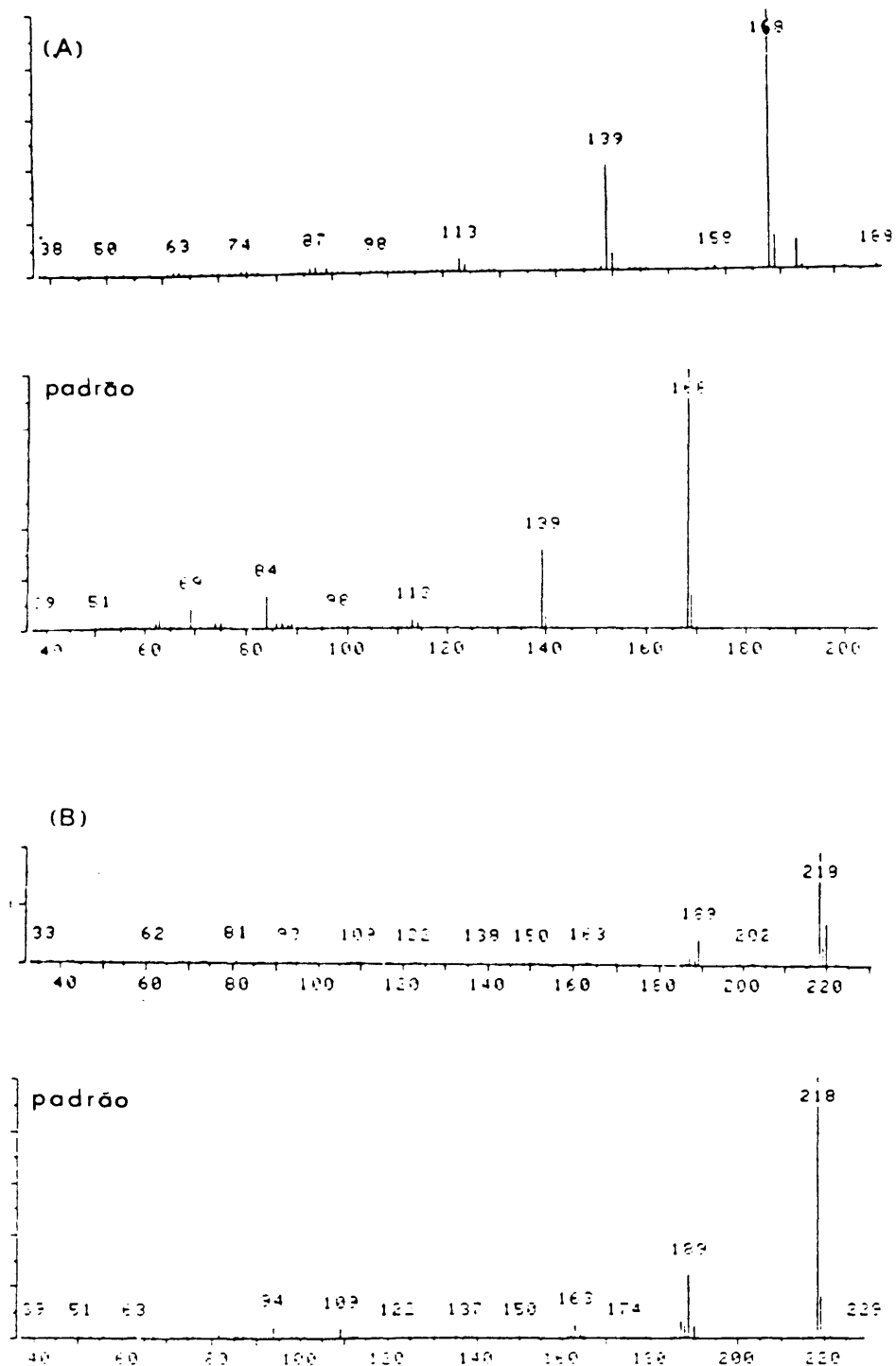


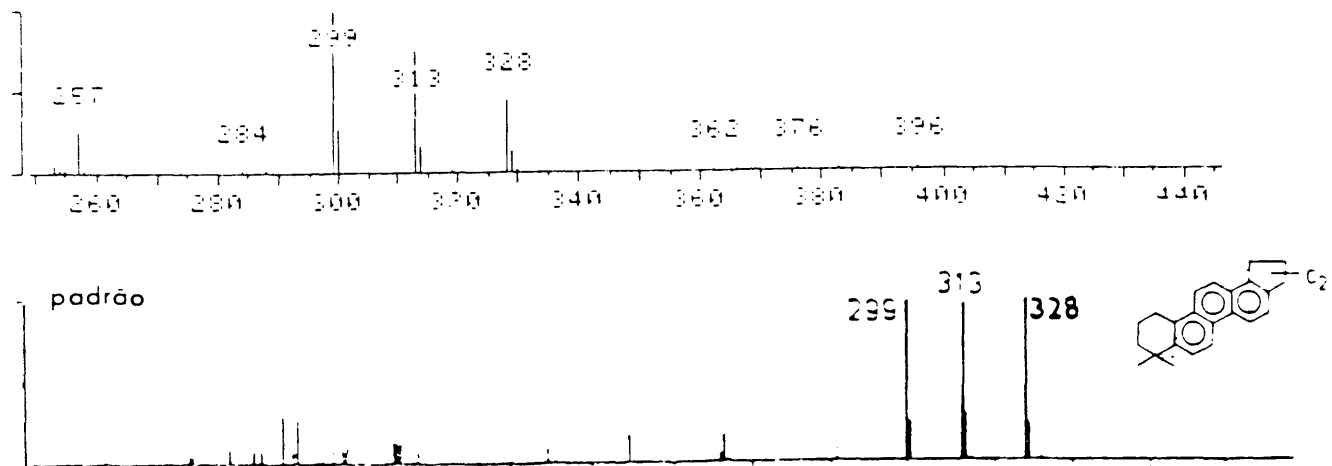
Figura 42 - Espectro de Massa dos Compostos Oxigenados na Amostra e seus Respectivos Compostos de Referência: (a) Espectro do Dibenzofurano; (b) Espectro do 1,9 Benzoxanteno

de já terem sido identificados em extratos de outros carvões (81,108). Os compostos de massa molecular 182 podem, igualmente, serem hidrocarbonetos metilados derivados do bifenil e acenafteno.

No extrato do carvão do Leão, os compostos 7,7-dimetil-3'-etil-1,2 ciclopentano-7,8,9,10-tetrahidrocriseno (n 70) e 7 metil-3'-etil-1,2 ciclopentanocriseno (n 72), foram tentativamente identificados por comparação de seus espectros de massa com espectros publicados na literatura e com base na ordem de eluição. A figura 43 apresenta os espectros de massa destes compostos e os apresentados na literatura (111). São considerados derivados da aromatização dos hopanos sendo portanto classificados como biomarcadores aromáticos. Um modelo da aromatização geoquímica de triterpenóides pentacíclicos com um anel E de cinco membros é mostrado na figura 44. Os hopanóides mono e diaromáticos não foram detectados.

A alta concentração relativa dos hidrocarbonetos poliaromáticos não metilados tais como, fenantreno (n 39), fluoranteno (n 53) e pireno (n 54) frente aos seus homólogos metilados pode refletir a exposição de altas temperaturas e pressões no período de tempo geológico, resultando assim um aumento na aromatização e desalquilação de sistemas aromáticos parcialmente hidrogenados (108). A presença dos hidrocarbonetos poliaromáticos supostamente carcinogênicos, tais como, benzo(a)pireno, criseno, pireno e fluoranteno evidenciam os problemas ambientais ocasionados pelo carvão.

(A)



(B)

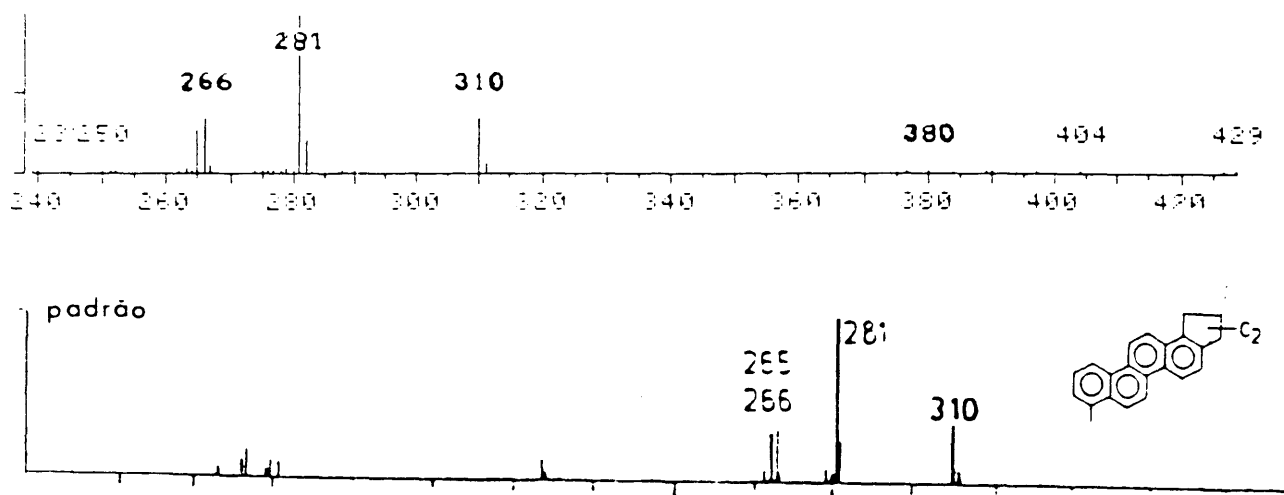


Figura 43 - Espectro de Massa dos Compostos Referentes aos Picos 70 e 72 e de seus Respectivos Compostos de Referência:

(a) Espectro do Composto de nº 70 (b) Espectro do Composto de nº 72

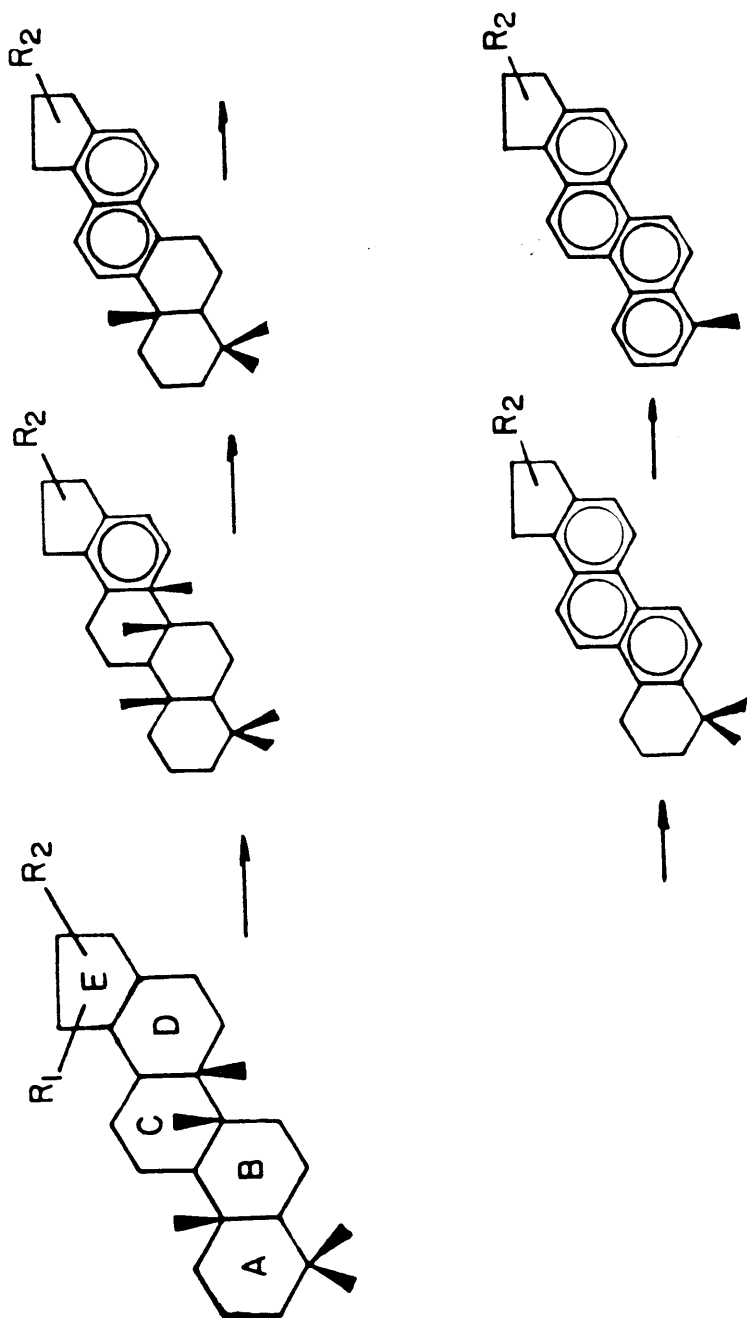


Figura 44 - Esquema Hipotético do Modelo de Aromatização Geoquímica para Pentacíclicos Triterpenóides com o Anel E de 5 membros

III.4.2 - FRAÇÃO F-5 DOS EXTRATOS DE THF E Pi DO CARVÃO DA MINA DO LEÃO

As frações F-5 dos extratos de THF e Pi apresentam praticamente os mesmos compostos encontrados na correspondente fração dos extratos de diclorometano. Os perfis cromatográficos dos extratos destas frações se encontram nas figuras 45 (THF) e 46 (Pi). Pode-se observar a ausência dos compostos de menor peso molecular (naftalenos, bifenilas e seus homólogos), ocasionados provavelmente pela perda dos mesmos durante a evaporação do solvente. Isto pode ser explicado com base no fato do ponto de ebulição do THF e Pi serem bem superiores ao do diclorometano. Por outro lado evidencia-se a presença dos compostos de peso molecular mais elevados, tais como o coroneno (n 73), benzo(ghi)perileno (n 71) e perileno (n 68), não detectados na fração F-5 dos extratos de diclorometano, com exceção do benzo(ghi)perileno e o perileno que aparecem somente no extrato de carvão de Candiota. O perileno, benzo(ghi)perileno e o coroneno são compostos presumivelmente formados por redução do pigmento "erythroaphin" existentes nas plantas. Embora o perileno esteja presente no carvão, é interessante notar que ele não é um componente aromático predominante como no caso de sedimentos lacustres e marinhos (110,112). Um esquema de formação de perileno a partir de redução do erythroaphin esta representado na figura 47.

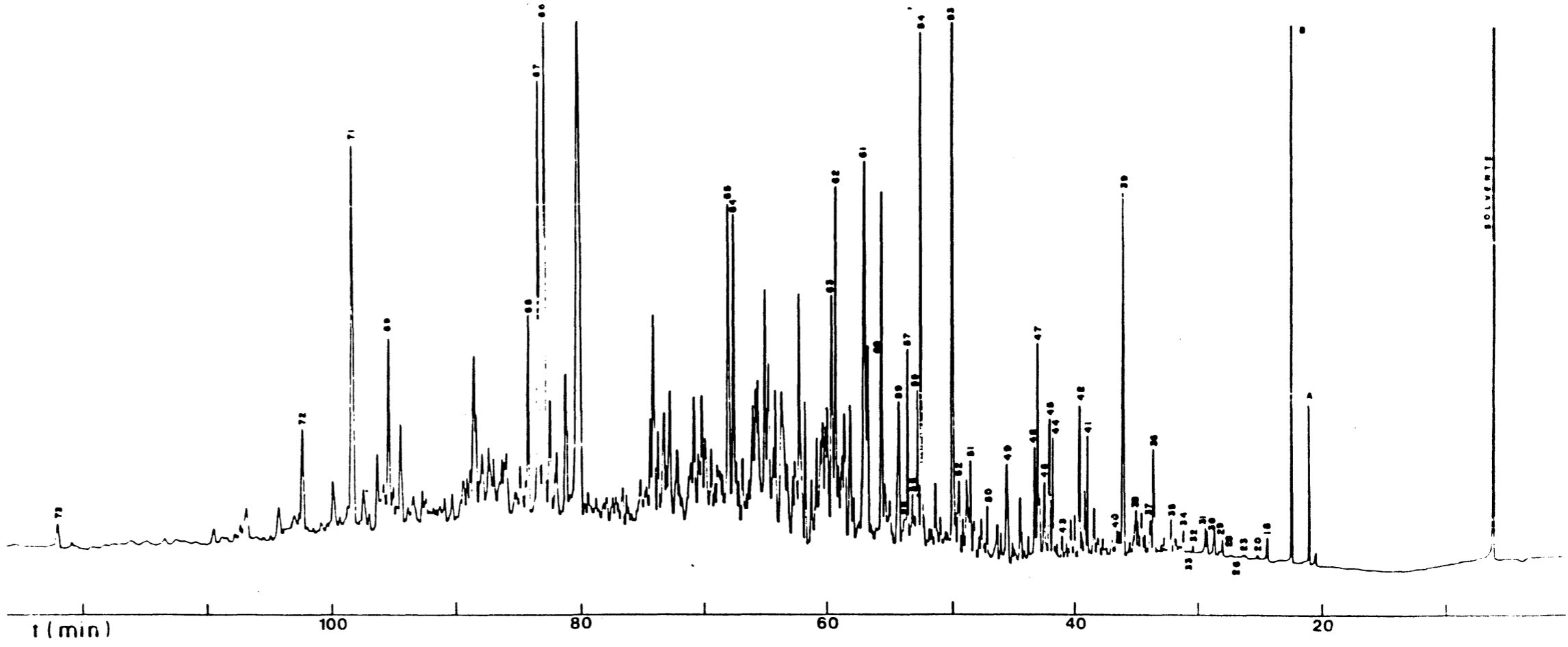
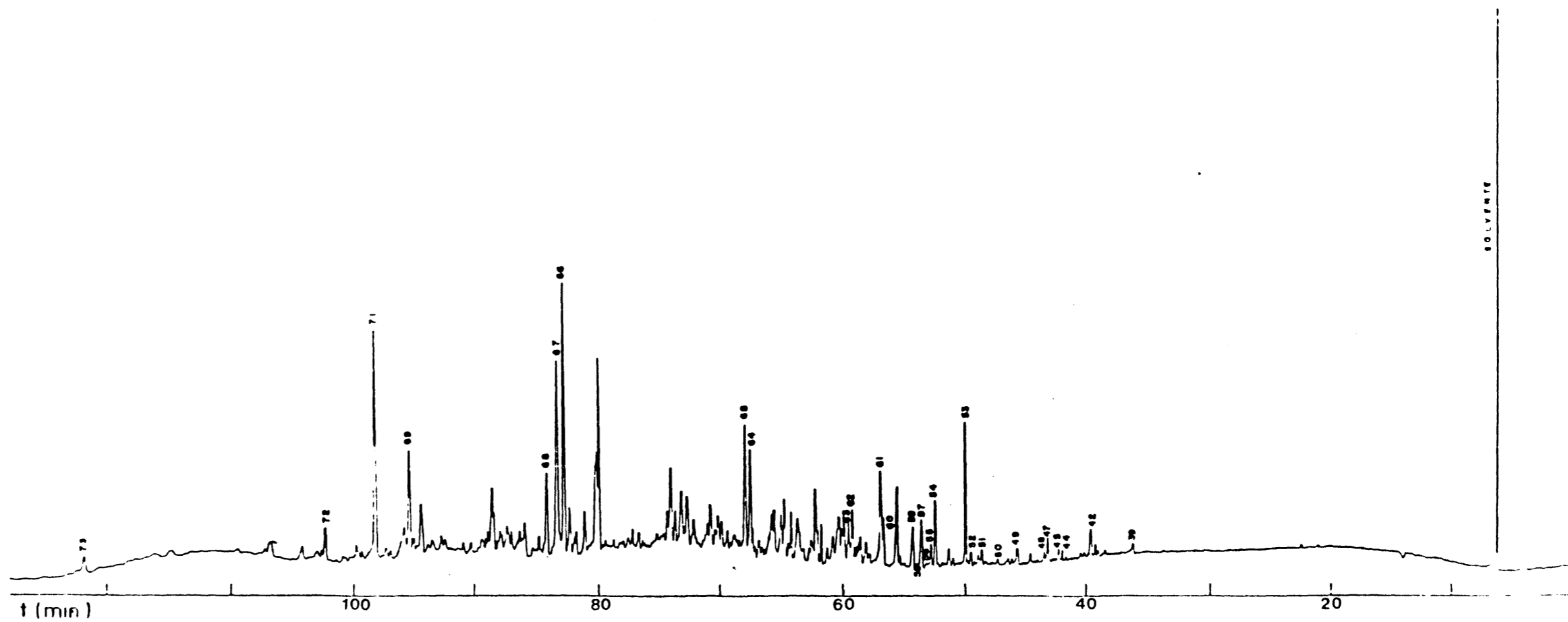


Figura 45 - Perfil Cromatográfico da Fração F-5 do MLTHF

Figura 46 - Perfil Cromatográfico da Fração F-5 do MLPi



III.4.3. FRAÇÃO F-4 DOS EXTRATOS DE TETRAHIDROFURANO E PIRIDINA

Os perfis cromatográficos da fração F-4 dos extratos de tetrahydrofurano e piridina encontram-se nas figuras 48 e 49, respectivamente. A tabela XIX fornece o nome dos compostos numerados. Em primeiro lugar pode-se observar que esta fração apresenta, no geral, os mesmos compostos eluídos na fração F-5, onde os compostos A e B estão presentes em ambos os extratos. Isto pode ser explicado observando-se que na fração F-4 do extrato de piridina os compostos apresentam-se em concentração superior aos mesmos compostos da fração F-5. Isto é um indicativo que a eluição destes compostos ocorreu de forma predominante na F-4 e terminou na F-5. Esta situação é invertida para o extrato do THF onde verificou-se que a concentração dos compostos na F-5 é bem superior em relação a F-4, levando-nos a pensar que a eluição iniciou na F-4 e efetivamente terminou na F-5. Devido à concentração destes compostos no extrato de piridina não ser elevada, a eluição dos mesmos ocorreu somente na F-4. Um composto denominado inicialmente pela letra "C", de massa molecular 328, aparece nestas frações. Pela análise de seu espectro de massa e tempo de retenção pode-se tentativamente identificá-lo como um isômero do 7,7 dimetil-3'-etil-1,2-ciclopentanocriseno, pois o mesmo só se diferencia do citado por uma pequena variação no tempo de retenção.

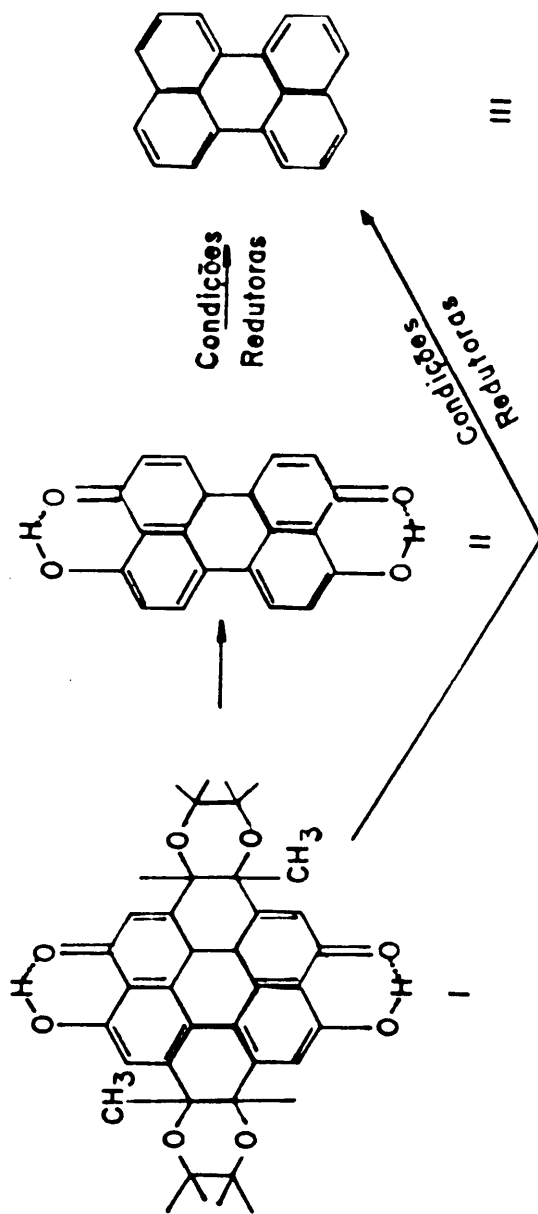


Figura 47 - (I) Pigmento "Erythroaphin", (II) 4,9 Hidroxiperileno-3,10-Quinona, (III) Perileno e Seu Modelo Hipotético de Formação

CAPÍTULO IV
CONCLUSÃO

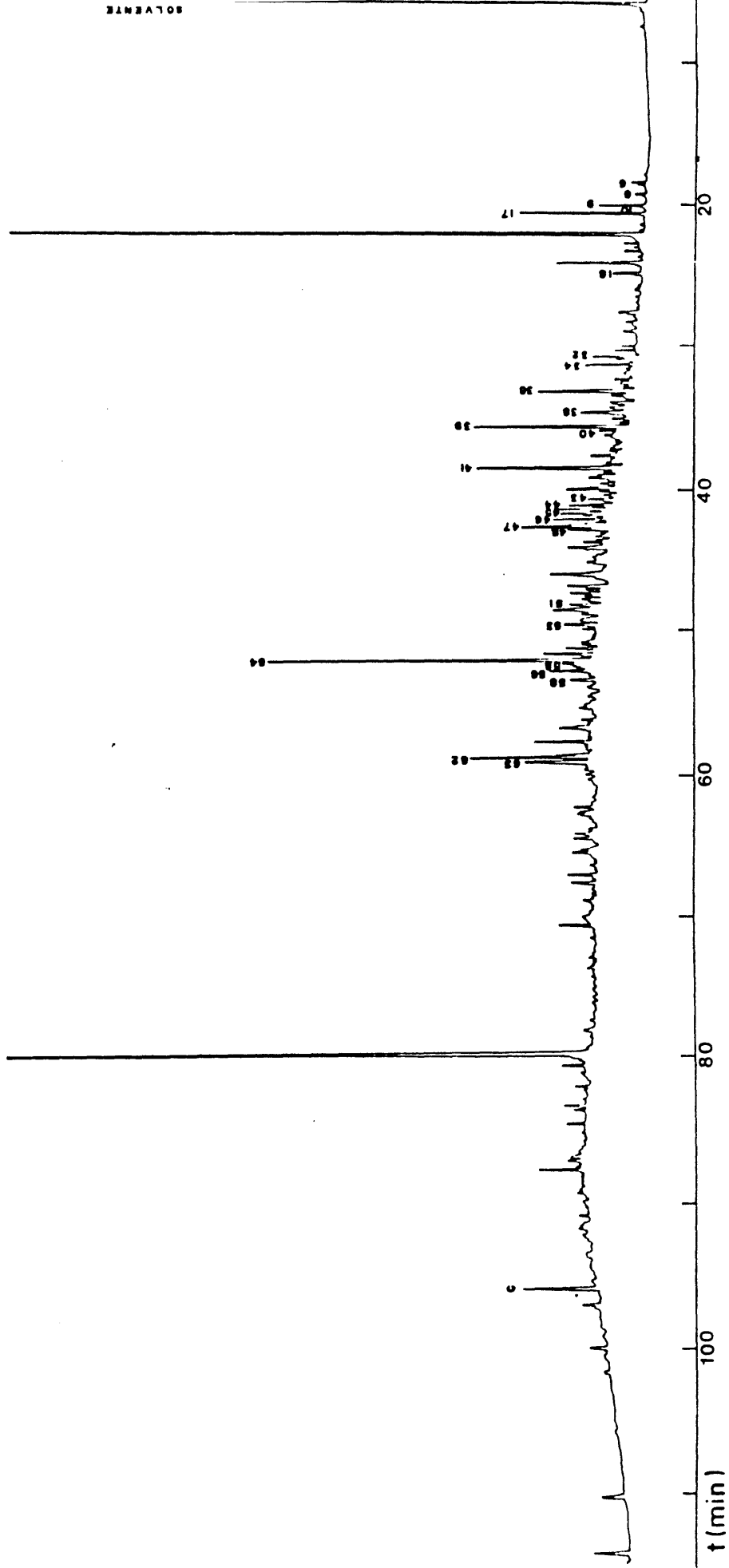


Figura 48 - Perfil Cromatográfico da Fração F-4 do MLTHF.

Identificação dos Picos na Tabela XIX

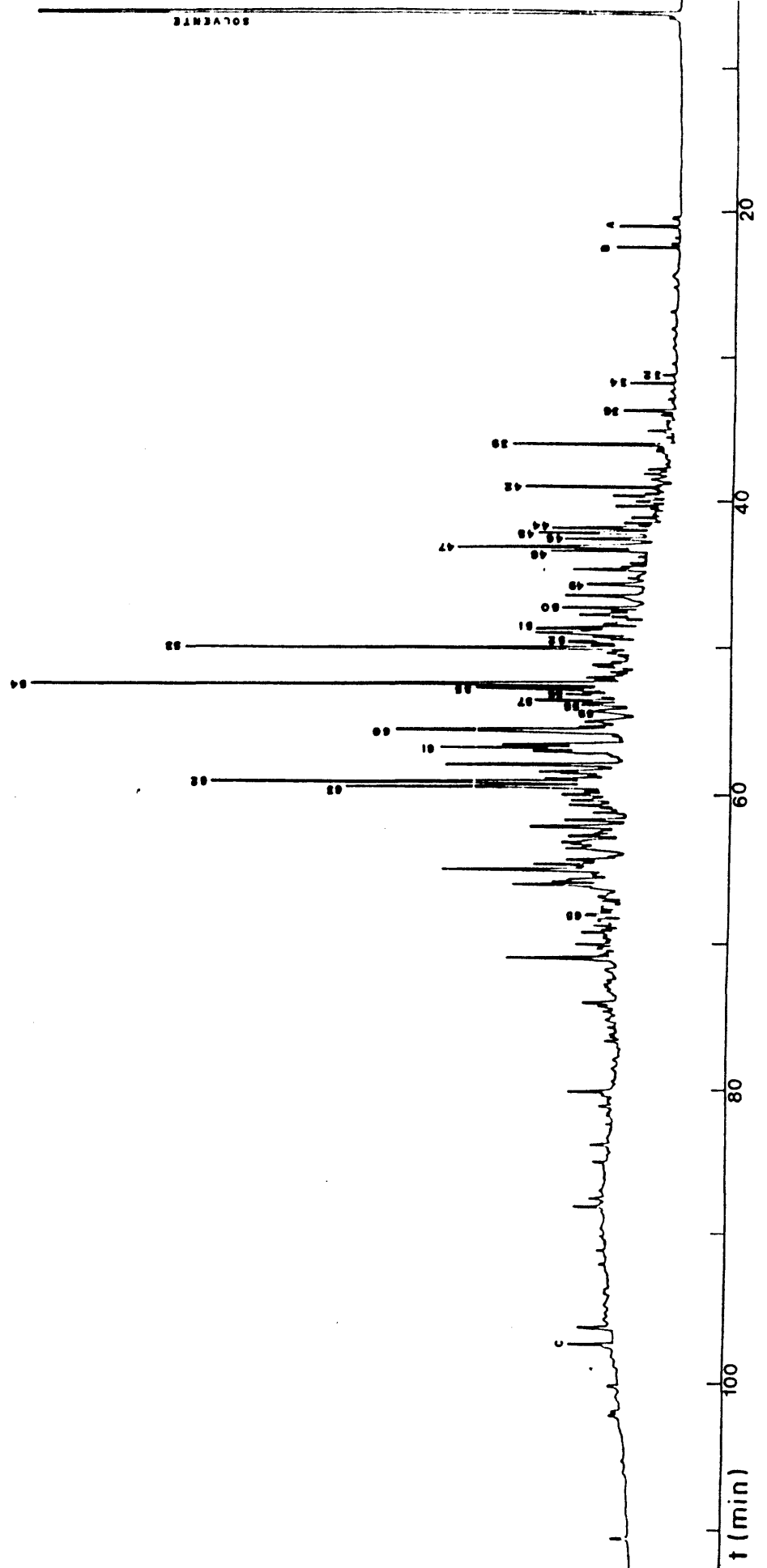


Figura 49 - Perfil Cromatografico da Fracao F-4 do MLPi.

Identificacao dos Picos na Tabela XIX

Da análise dos dados apresentados no capítulo "Resultados e Discussão" pode-se delinear as seguintes conclusões:

1) Complexidade dos Extratos

O estudo dos extratos dos carvões das Minas de Leão e Candiota revelou a alta complexidade das misturas mesmo após um fracionamento prévio.

2) Método de Fracionamento

Pode-se observar que o método de fracionamento por classe de compostos desenvolvido em nosso laboratório, foi altamente eficiente na separação dos hidrocarbonetos alifáticos frente aos hidrocarbonetos aromáticos e destes dos compostos heterocíclicos polares de propriedades químicas distintas. Embora a separação dos hidrocarbonetos aromáticos por número de anéis não tenha sido alcançada na íntegra, a identificação dos compostos presentes na amostra não foi comprometida.

3) Presença de Sulfurados na Amostra.

Apesar de os carvões em estudo apresentarem um teor de enxofre elementar expressivo, não foi possível a identificação dos compostos sulfurados na amostra sem uma prévia separação dos mesmos de modo a aumentar sua concentração e torná-los detectáveis. Alguns picos (resultados não apresentados) poderiam corresponder a compostos sulfurados, porém a análise de seus espectros não forneceram nenhuma indicação da presença dos mesmos, como por exemplo a abundância do característico íon m/z $M+2$. A ausência do

mesmo pode conduzir a duas hipóteses:

a - concentração demasiadamente baixa do composto de modo a não fornecer um espectro representativo.

b - não ser realmente o composto esperado.

4) Hidrocarbonetos Alifáticos

A análise da fração alifática demonstrou o baixo grau de carbonificação destes carvões através de:

a - valores acima da unidade para o Índice Preferencial de Carbono (CPI).

b - altos valores da razão Pristano/Fitano

c - presença dos hopanóides de estereoquímica $\beta\beta$

d - predominância dos esteranos de conformação R* sobre os S*.

5) Fração Aromática

a - O estudo da distribuição do 1 e 2-metilnaftaleno, do fenantreno e seus metilfenantrenos e o cálculo do IMF_n revelaram concordância com os dados da literatura somente para carvão da Mina do Leão. O carvão da Mina de Candiota apresentou um comportamento anômalo frente aos carvões imaturos.

b - Além de apresentar alta complexidade com mais de uma centena de picos, atestou a presença dos compostos policíclicos aromáticos de alto peso molecular, cujas concentrações variaram com o tipo de solvente utilizado na extração. Observou-se uma relação direta entre peso molecular e polaridade do solvente.

6) Grau de carbonificação

Dos resultados obtidos pode-se ver o menor grau de carbonificação do carvão da Mina de Candiota em relação ao carvão da Mina do Leão.

7) Cuidado com o manuseio dos extratos

Devido a presença em considerável concentração dos compostos carcinogênicos [benzo(a)pireno, criseno, pireno], alertamos para o fato de que cuidados durante o manuseio com este material devem ser cada vez mais intensificados.

8) Seletividade da extração para hidrocarbonetos aromáticos polinucleares

Solventes de maior polaridade apresentaram maior rendimento de extração e preferência para a extração dos hidrocarbonetos poliaromáticos e dos heterocíclicos de elevado peso molecular.

V. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se um estudo de identificação dos compostos sulfurados e nitrogenados, de baixa concentração na amostra total, após um fracionamento adequado por um método de separação seletiva ou por método do uso de detector fotométrico de chama seletivo para enxofre e nitrogênio. Este estudo é de alta relevância visto que estas classes apresentam uma gama de compostos com atividade carcinogênica e mutagênica.

***REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS***

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SUCRE L.; JENNINGS W.; FISHER G.L.; RAABE O.G. and OLECHO J., 1989. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Associated with Coal Combustion; in "Trace Organic Analysis: A New Frontier in Analytical Chemistry". Proceedings of the 9th Materials Research Simposium, 1978. National Bureau of Standarts Special Publications 519, 109-120.
- [2] LAUER J. C.; HERNANDES V. D. H. and CAGNIANT D., 1988. "Improved Characterization of Coal Tar Distillation Cuts (200- 500) C. 1- Preparative Separation into Hydrocarbons and Polar Aromatics and Characterization Polycyclic Aromatic Hydrocarbon by Capillary GC-MS of Antracene Oils. Fuel, 67, 1273-1282.
- [3] BODSZYNSKI M. M.; HURTUBISE R. J.; ALLEN T. W., 1983. Determination of Hydrocarbon Composition in High-Boiling and Nondistillable Coal Liquids by Liquid Chromatography Field Ionization Mass Spectrometry. Anal. Chem., 55, 232-241.
- [4] WONG J. L. and GLADSTONE C. M., 1983. Compositional Analysis an H-Coal Liquid by Gas Chromatography-Mass Spectrometry-Computer Technique. J. Chromatogr., 267, 303-313.
- [5] ROMANOWSKI T.; FUNCKE W.; GROSSMANN I.; KÖNIG J. and BALFANZ E., 1983. Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Determination of High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coal Tar. Anal. Chem., 55, 1030-1033.
- [6] GARG V. N.; BHATT B. D.; KAUSHIK V.K. and MURTHY K. R., 1987. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in C-8 Isomers Aromatic Feed: Analysis

- by GC/MS and GC/FTIR Techniques. J. Chromatogr. Sci., 25, 237-246.
- [7] LATTER D.W.; LEE M.L.; BARTLE K.D.; KONG R.C. and VASSILAROS D.L., 1981. Chemical Class Separation and Characterization of Organic Compounds in Synthetic Fuels. Anal. Chem., 53, 1612-1620.
- [8] WHITE C. M.; SHARKEY Jr. A. G.; LEE M.L. and VASSILAROS D.L., 1979. Some Analytical Aspects of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Fugitive Emissions from Coal Liquefaction Process: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, edited by P.W. Jones and P. Leber. Ann Arbor Science Publishers.
- [9] EGLINTON G.; HAMILTON R. J.; RAPHAEL R. A.; and GONZALES A.G., 1962. Hydrocarbons constituentes of the Wax Coatings of Plant Leaves: A Taxonomic Survey. Nature, 193, 739.
- [10] EGLINTON G. and HAMILTON R. J., 1967. Leaf Epicuticular Waxes. Science, 156, 1322-1335.
- [11] CRANWELL T. A. , 1977. Organic Geochemistry of Cam Loch (Sutherland) Sediments. Chem. Geol., 20, 205- 221.
- [12] STACH E., 1975. "Stach's Textbook of Coal Petrology" Eds. Gerbrüder Borntraeger, Stuttgart.
- [13] GAUGER A. W., 1960. Anotações de aula . Mineral Industries Experiment Station, Pennsylvania State College.
- [14] TISSOT B. T. AND WELTE D. H., 1978. "Petroleum Formation and Ocurrence". Editor Springer-Verlang, N.Y.
- [15] CENCIG M. O.; CENCIG E. S.; SCHUCHARDT U. e LUENGO C. A., 1983. Insumos Químicos a Partir da Hidropirólise do Carvão. Tecnologia, 5, n.24, 24-42.

- [16] VALKOVIÉ V., 1983. Trace Elements in Coal, Volume I . Edited by CRC Press, Inc.
- [17] CHICARELLI M. I., 1982. A Geoquímica Orgânica dos Xistos de Tremembé e Maraú. Tese de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [18] TREIBS A., 1934. Chlorophyll und Haminderivate in Betuminossen Gesteinen. Erdolen und Erdwaschen und Asphalten. Ann. Chem., 510, 42.
- [19] CARDOSO J. N. e GABARDO I. T., 1981. Geoquímica Orgânica Aplicada. Química Nova, 72.
- [20] VAN DORSELAER A.; ENSMINGER A.; SPYCKERELLE C.; DASTILLUNG M. ; SIESKING O.; ARPINO P.; ALBRECHT P.; OURISSON G.; BROOKS P. W.; GASKEL S. I.; KIMBLE B.J.; PHILP R. P.; MAXWELL J.R. and EGLINTON, 1974. Degraded and Extended Hopane Derivates (C-27 to C-35) as Ubiquitous Geochemical Markers. Tet. Lett. ,14, 1349-1352.
- [21] ENSMINGER A.; ALBRECH P.; OURISSON G. AND TISSOT B., 1975. Evolution of Polycyclic Alkanes under Effect of Burial (Early Toarcian Shales, Paris Basin); in "Advances in Organic Geochemistry". Eds. R. Campos and J. Goni, Enadisma, Madrid, 45-52.
- [22] MULHEIRM L. J. and RYBAK G., 1975. Stereochemistry of some Steranes from Geological Sources. Nature, 256, 301-302.
- [23] MULHEIRM L. J. and RYBACK G., 1974. Identification of Isomers of Cholestane $C_{27}H_{48}$. J.C.S. Chem. Comm., 886-887.
- [24] EGLITON G. , 1969. Organic Geochemistry. The Organic Geochemistry: Methods and Results. Eds. G. Eglinton and M.T.T. Murphy, Springer Verlang, Berlin, 20-27.
- [25] BARTLE K. D.; MARTIN T. and WILLIAMS D.F., 1975. Chemical Nature of a

- Supercritical-Gas Extract of Coal at 350 C. Fuel , 54, 226-235.
- [26] HILLS, I. R.; SMITH G. W. and WHITEHEAD E. V., 1986. Hydrocarbons from Fossil Fuels and their Relationship with Living Organisms. Symposium on Hydrocarbons from Organisms and Recent Sediments Present before the Division of Petroleum Chemistry, INC. American Chemical Society Atlantic City Meeting, September, 8-13.
- [27] COOPER J. E. and BRAY E. E., 1963. A Postulated Role of Fatty Acids in Petroleum Formation. Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 1113-1127.
- [28] ANDERS D.E. and ROBINSON W.E., 1971. Cycloalkane Constituents of the Bitumen from Green River Shale. Geochim. Cosmochim. Acta, 35 , 661-678.
- [29] WHITE C. M.; SHULTZ J. L. and SHARTEY Jr. A.G., 1972. Biological Markers in Coal Liquefaction Products. Nature, 268, 620.
- [30] LANÇAS F. M.; KARAN H. S. and McNAIR H.M., 1983. The Role of THF as an Extracting Agent for High-Ash Brazilian Coal. Prepr. Pap., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 28, n.4.
- [31] HOLMES A.S.; RASKA K.A., 1986. Isolation and F.I.M.S. Analysis of Saturated Hydrocarbons from Tar Sand Bitumens. Fuel, 65, 1536-1545.
- [32] STEFFGEN F.W.; SCHROEDER K. T. and BOCKRATH B. C., 1979. Determination of Asphaltenes in Fuels from Coal Hydrogenation. Anal. Chem., 51, 1164-1168.
- [33] SHULTZ H. and MIMA M. J., 1978. Comparison of Methods for Determining Asphaltenes in Coal-Derived Liquid Fuels. Prep. Amer. Chem. Soc., 23, 76.
- [34] KARAN H. S.; McNAIR H.M. and LANÇAS F.M. , 1987. Characterization of Alternative Fuels by HPLC and GC/MS. LC-GC, 5, 41.
- [35] FARCASIU M. , 1977. Fractionation and Structural Characterization of

- Coal Liquids. Fuel, 56 , 9-14.
- [36] PHILLIP C. V.; ANTHONY G. R., 1982. Separation of Coal-Derived Liquids by Permeation Chromatography. Fuel, 61, 357 .
- [37] RADKE M., WILLSCH H . and WELTE D. H., 1984. Class separation of Aromatic Coumpounds in Rock Extracts and Rock Extracts and Fossil Fuels by Liquid Chromatography. Anal. Chem., 56 , 2538-2546
- [38] WORNIAK T. and HITES R.A., 1983. Separation of Hydroaromatic Compounds in Synfuels by Picric Acid Collumns. Anal. Chem., 55, 1791-1796.
- [39] CICCIOLO P.; BRAUCALESNI E.; CECINATO A.; DI PALO C.; BUTTINI P. AND LIBERTI A. ,1986. Fractionation of Polar Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Present in Industrial Emissions and Atmospheric Samples and their Determination by Gas Chromatography Mass Spectrometry. J. Chromatogr., 351 , 451-464.
- [40] ALEXANDER G. and HAZAI, 1981. Chromatographic Fingerprinting of Coal Extracts. J. Chromatogr. ,247 , 19-38.
- [41] RICHARDISON J. S. and MILLER D. E. , 1982. Identification of Dicyclic and Tricyclic Hydrocarbons in the Saturate Fraction a Crude Oil by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry. Anal. Chem. 54 , 765 + 768.
- [42] WILLEY C.; IWAO M.; CASTLE R.N. and LEE M.L., 1981. Determination of Sulfur Heterocycles in Coal Liquids and Shale Oils. Anal. Chem., 53, 400-407.
- [43] DONG; KATOH T.; ITOH H. and OUCHI K., 1988. Structure in Wandoan Coal from Analysis of Mild Hydrogenation Products: 1- First stage products. Fuel, 67 , 284-293.
- [44] BURCHILL P.; HEROD A.A. and PRICHARD E., 1982. Identification of Sulfur

- Heterocycles in Coal Tar and Pitch. *Journal of Chromatography*, 242, 51-63.
- [45] HIRST D.E.; HOPKINS R.L.; COTOON, F.O. and THOMPSON C.J., 1972. Separation of High-Boiling Petroleum Destillates Using Gradient Elution Through Dual-Packed (Silica Gel-Alumina Gel) Adsorption Columns. *Anal.Chem.*, 44, 915-919.
- [46] BUNGER J.W. and LI N.C., 1981. *Chemistry of Asphaltenes: Advances in Chemistry Series*, no. 195 (American Chemical Society, Washington).
- [47] ROBBINS W.K. and McELROY F.C., 1984. *Liquid Fuels Technology* 54, 375-381.
- [48] BODUSZYNSKI M.N.; HURTUBISE R.J. and SILVER H.F., 1982. Separation of Solvent-Refined Coal into Compound-Class Fractions. *Anal. Chem.*, 54, 375-381.
- [49] SUATONI J.C. and SWAB R.E., 1975. Rapid Hydrocarbon Group-Type Analysis by High Performance Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. Sci.*, 13, 361.
- [50] CAMIM D.L. 1979. "History Chromatography in Petroleum Analysis". Chp.1 in "Chromatography in Petroleum Analysis". vol. 11 (Ed. K.H. Altgelt and T.H. Gouw), Marcel Dekker Inc.NY.
- [51] PHILIP C.V. and ANTONY R.G., 1986. Separation of Coal Liquids by Size Exclusion Chromatography/Gas Chromatography (SEC/GC). *J.Chromatogr.Sci.* 24, 438.
- [52] BARTLE K.; JONES D. and PAKDEL H., 1978. Separation and Spectroscopy of Paraffinic Hydrocarbons from Coal. Chp. 25. In "Analytical Methods for Coal and Coal Products". Ed. Clarence Karr Jr., Academic Press, NY.

- [53] SISTER M.T.; MURPHY J.; McCORMICK A. and EGLINTON G., 1967. Perhydro- β -Carotene in the Green River Shale. *Science*, 157, 1040.
- [54] CONNOR J.G.O.; BUNOW F.H. and NORIS M.S., 1962. Determination of Normal Paraffins in C-20 to C-32 Paraffins Waxes by Molecular Sieve Adsorption. Molecular Weight Distribution by Gas-Liquid Chromatography, *Anal.Chem.*, 34, 82.
- [55] BLUMER M., 1974. Organic Compounds in Natura: Limits of our Knowledge. *Angew.Chemie*, 14(8), 507-514.
- [56] PHILIP R.P. and OUNG J.N., 1988. Biomarkers, Occurrence, Utility and Detection. *Anal.Chem.*, 60, 887A-896A.
- [57] SEIFERT W.K.; GALLEGOS G. and TEETER R.M., 1972. Proof of Structure of Steroid Carboxylic Acids in a California Petroleum by Deuterium Labeling, Synthesis and Mass Spectrometry. *J.Am.Chem.Soc.*, 94, 5880-5887.
- [58] McCARTHY E.D. and CALVIN M, 1967. Organic Geochemistry Studies, I. Molecular Criteria for Hydrocarbon Genesis. *Nature(London)*, 216, 642.
- [59] MAXWELL J.R.; PILLINGER C.T. and EGLINTON G., 1971. Organic Geochemistry. *Quaternary Rev.Chem.Soc.*, XXV, 4, 571-628.
- [60] OUCHI K. and IMUTA K.M, 1963. The Analysis of Benzene Extracts of Yubari Coal.II - Analysis by Gas Chromatography. *Fuel* 42, 445-456.
- [61] GULYAEVA N.D.; AREFLET O.A.; ERNEST T.P.; SOCOLOV V.L. AND PETROV A.A., 1978. Features of the Distribution of Normal and Isoprenoid Alkanes in Humic Coals. *Fuel Solid Chemistry* , 12, 36-41.
- [62] LEYTHAEUSER D. und WELTE D. H., 1969. Relation Between Distribution of Heavy n- Paraffins and Coalification in Carboniferous Coals from the

- Saar District, Germany. in "Advances in Organic Geochemistry", 1968. eds. P.A. Schenck and I. Havenaar, 429-442.
- [63] BROOKS J. P.; GOULD K. and SMITH J., 1969. Isoprenoid Hydrocarbons in Coals and Petroleum. *Nature*, 222, 257.
- [64] FERREIRA J. C. ,1987. Predominância de n-Parafinas Pares na Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná- Implicações Geoquímicas. *Anais do 1º Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Vol. II, 379-394, Porto Alegre, RS.
- [65] ROBINSON W. E.; CUMMENS J.J.; DINNEN G.V., 1969. Changes in Green River Oil-Shale Paraffins with Depth. *Cosmochim. Geochim. Acta*, 29, 249.
- [66] ALBRECH P. and OURISSON G., 1969. Diagenesis of the Saturated Hydrocarbons from a Thick Sedimentary Series (Douala, Cameroons). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 138.
- [67] CARVALHAES S. F., 1979. Filogenia de Cadeias Hidrocarbônicas do Xisto da Formação Irati. Tese de Doutorado, Instituto de Química , UFRJ.
- [68] DOUGLAS A. G.; EGLINTON G. and MAXWELL J. R., 1963. The Organic Geochemistry of Certain Samples from the Scottish Carboniferous Formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 578-590.
- [69] BLUMER M. and SNYDER W.D., 1965. Isoprenoid Hydrocarbons in Recent Sediments; Presence of Pristane and Probable Absence of Phytane. *Science*, 150, 1588-1589.
- [70] HENZ G. I. e CORREA da SILVA Z. C., 1987. Organo-Petrologia dos Carvões da Jazida do Faxinal-Município de Arroio dos Ratos, RS. *Anais do 1º Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Vol. II, 521-545, Porto Alegre, RS.

- [71] POWELL T. and McKIRDY D.H., 1973. Relationship between Ratio of Pristane to Phytane, Crude Oil and Geological Environments in Australia. *Nature*, 243, 37-39.
- [72] MOLDOWAN J. M.; SEIFERT W. K.; ARNOLD E. and CLARDY J., 1983. Identification of an Extended Series of Tricyclic Terpanes in Petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta.* ,47, 1531-1534.
- [73] AQUINO NETO F. R.; TRENDLELL J. M.; RESTLE A. ; CONNAN J. and ALBRECHT P.A. , 1983. Occurrence and Formation of Tricyclic and Tetracyclic Terpanes in Sediments and Petroleum. In: M. Bjørøy et al. (Editors), *Adv. in Org. Geochemistry*, Willey and Sons, London, 659-667, 1981.
- [74] PHILIP R. P., 1985. *Fossil Fuel Biomarkers-Applications and Spectra*. Edited by Elsevier.
- [75] SHAW P.M.; BRASSELL S. C.; ASSINDER D. J. and EGLINTON G., 1988. Step-wise Chemical Degradations of a UK Bituminous Coal. *Fuel*, 67, 557-564.
- [76] HOFFMANN C. F.; MACKENZIE A.S.; LEWIS C. A.; MAXWELL J.R.; OUDIN J. L.; DURAND B. and VANDRENDRONCKE M., 1984. A Biological Markers Study of Coals , Shales and Oils from the Mahatham Delta , Kalimantan, Indonesia. *Chem. Geol.*,42, 1-23.
- [77] GALLEGOS E. J., 1978. *Analysis of Five U.S. Coals*. *Advances in Chemistry Series (ACS)*, American Chemical Society, 15.
- [78] CORREA Z. C. ; PÜTTMANN W., 1987. Studies on the Rank Determinations on South Brazilian Gondwana Coals. *International Conference on Coal Science*, edited by J.A. Moulijn et al . Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 165-168.
- [79] BRASSEL S. C. and EGLINTON G. , 1983. *Steroids and Triterpenoids in*

- Deep Sea Sediments as Environmental and Diagenetic Indicators in : Adv. in Org. Geochim., 1981, 684 -687. Eds. , M. Bjoroi et al.
- [80] CURT H. W., 1983. Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Ed. by Alf Bjørseth. Central Institute for Industrial Research. Oslo, Norway.
- [81] RADKE M.; WILLSCH H.; LEYTHAEUSER D. and TECHMULLER M., 1982. Aromatic Components of Coal: Relation of Distribution Pattern to Rank. Geochim. Cosmochim. Acta., 46, 1831-1848.
- [82] MAIR B. J. and BARNEWALL J.M., 1967. Structures of Some Mononuclear Aromatic Hydrocarbons from the Heavy Gas Oil and Light Lubricating Distillate. J. Chem. Eng. Data, 12, 126.
- [83] MAIR B.J. and MAYER T.T. , 1964. Composition of the Dinuclear Aromatics, C-12 to C-14 in the Light Gas Oil Fraction of Petroleum. Anal. Chem. ,36, 351-362.
- [84] HAYATSU R.; WINANS R. E., SCOTT R.G.; MOORE L.G. and STUDIER M.H., 1978. Trapped Organic Compounds and Aromatic Units in Coals. Fuel,57, 541-548.
- [85] RADKE M.; WELTE D.H. and WILLSCH H., 1982. Geochemical Study on Well in the Western Canada Basin: Relation of the Aromatic Distribution Patter to Maturity of Organic Matter. Geochim. Cosmochim. Acta., 46, 1-10. '
- [86] ALEXANDER R.; KAGI R. I.; ROWLAND S.J.; SHEPPARD P.N. and CHIRILA T.V., 1985. The Effects of Thermal Maturity on Distributions of Dimethylnaphthalenes and Trimethylnaphtalenes in some Ancient Sediments and Petroleum. Geochim. Cosmochim. Acta., 49 , 385-395.
- [87] GARRIDES P., DE SUNG R., ANGELIN M.L. , BELLOCQ J. ; OUDIN J.R. and EDWALD N. , 1988. Relation of the Methylated Aromatic Hydrocarbons

- Distribution of the Maturity of organic matter in Ancient Sediments from the Mahakam Delta. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 52, 375-384.
- [88] LEE M. and WRIGHT B. W., 1980. Capillary Column Gas Chromatography of Polycyclic Aromatic Compounds: A Review. *J. Chromatogr.Sci.*, 18, 345-58.
- [89] MARZEK A.; JUZWA M.; BETLEJ K. and SOBKOWIAK M., 1979. Bituminous Coal Extraction in Terms of Electron-Donor and Acceptor Interactions in the Solvent Coal System. *Fuel Processing* ,2,, 35-44.
- [90] MIMA M.J., SHULTZ H. and MCKINSTR ,1989. In *Analytical Methods for Coal & Coal Products*, 19, C. Karr , eds. (Academic Press) N.Y, 557-568.
- [91] BRASELL S.C.; EGLINTON G.; MAXWELL J.R. and PHILP R.P., 1978. Natural Background of Alkanes in the Aquatic Environment. In *the Aquatic Pollutants: Transformation and Biological Effects*. (edited by O. Hutzinger. I. H. Lelyveld and B.C.J. Zoetman). pp 69-86. Pergmon Press.
- [92] MEISCHEIN W.G., 1969. Hydrocarbons-Saturated , Unsaturated and Aromatic. In: Eglinton, G. & Murphy, M.T.I., eds. *Organic Geochemistry; Methods and Results*. Springer Verlag.
- [93] HOSTETTLER F.D.; RAPP J.B.; KUENVOLDEN K.A. and LUOMA S.M., 1989. Organic Markers as Source Discriminants and sediment Transport Indicators in South San Francisco Bay, California. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1563-1576.
- [94] DIDYK B.M., SINONEIT B.R.T.; BRASELL S.C. and Eglinton G., 1978. Organic Geochemical Indicators of Paleoenvironmental Conditions of Sedimentation. *Nature*, 272, 216-222.
- [95] SEIFERT W. K. and MOLDOWAN J.M., 1978. Applications of Steranes,

- Terpanes and Monoaromatics to the Maturation, Migration and Source of Crude Oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 77-95.
- [96] SEIFERT W.K. and MOLDOWAN J.MN, 1980. The Effect of Thermal Stress on Source-Rock Quality as Measured by Hopane Stereochemistry; in *Advances in Organic Geochemistry 1979* (eds A.G. Douglas and J.R. Maxwell) pp. 229-237. Pergamon Press. Oxford.
- [97] SIMONEIT B.R.T.; GRIMALT J.O.; WANG T.G.; COX R.E.; HATCHER P.G. and NISSENBAUM A., 1986. Cyclic Terpenoids of Contemporary Resinous Plant Detritus and of Fossil Woods, Ambers and Coals. *Advances in Organic Geochemistry 1985. Org. Geochem.*, 10, 877-889.
- [98] CARDOSO J.N., WATTS C.D., MAXWELL J.R.; GOODFELLOW R.; ENGLINTON G. and JOLUBIC S., 1978. A Biochemical Study of the Abu Dhabi Algal Mats: A Simplified Ecosystem. *Chem. Geol.*, 23, 273.
- [99] EINSMINGER A., JOLY G. and ALBRECHT P., 1978. Rearranged Steranes in Sediments and Crude Oils. *Tet. Lett.*, 18, 1575 -1578.
- [100] BRASSEL S.C.; GOWAR A.P and ENGLINTON, 1980. Computerised Gas Chromatography - Mass Spectrometry in Analyses of Sediments from the Deep Sea Drilling Project. In: *Advances in Org. Geochemistry, 1979*, Eds. A.G. Douglas and J.R. Maxwell, Pergamon, Oxford, 421-426.
- [101] BURLINGAME A. L.; HAUG P.; BELSKI P. and CALVIN M., 1965. Occurrence of Biogenic Steranes and Pentacyclic Triterpanes in an Eocene Shale (52 Millions Years) and in an Early Precambrian Shale (2,7 Billion Years): A Preliminary Report. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 54, 1406.
- [102] TÖKES L. AND AMOS B.A., 1972. Electron Impact Induced Stereospecific Hydrocarbon Fragmentation Mass Spectrometric Determination of the

- Configuration at C-5 in Steroidal Hydrocarbons. *J. Org. Chem.*, 37(26), 4421-4429.
- [103]HUANG W. Y. & MEINSCHEIN V. G., 1978. Sterol in Sediments from Baffin Bay, Texas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1391-1398.
- [104]MACKENZIE A. S.; PACIENCE R. L.; MAXWELL J. R., 1980. Molecular Parameter of Maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin, France - I. Changes in the Configuration of Acyclic Isoprenoid Alkanes, Steranes and Triterpanes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1709-1721.
- [105]MATSUMOTO G. I.; MACHIARA T.; SUZUKI NORIYUKI; FUNAKI MINORU and WATANUKI K., 1987. Steranes and Triterpanes in the Beacon Supergroup Samples from Southern Victoria Land in Antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2663-2671..
- [106]SEIFERT W. F. and MOLDOWAN J. M., 1978. Applications of Steranes, Terpanes and Monoaromatics to the Maturation, Migration and Source of Crude Oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 77-95.
- [107]MACKENZIE A. S. ; BRASSELL S. C.; EGLINTON G. and MAXWELL J. R., 1982. Chemical Fossils : The Geological Fate of Steroids. *Science*, 217, 491.
- [108]WHITE M. C. and LEE M. L., 1980. Identification and Geochemical Significance of Some Aromatic Component of Coal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1825-1832.
- [109]KVALHEIM O. M.; CRISTY A. A.; TELNAES N. AND BJORSETH, 1987. Maturity Determination of Organic Matter in Coals Using the Methylphenanthrene distribution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1883-1888.
- [110]WAKEHAM S. G., SCHAFFNER C. and GIGER W., 1980. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Lake Sediments. II. Compounds Derived from

Biogenic Precursors During Early Diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 415-430.

[111]HAZAI I., ALEXANDER G. and SZEKELY T., 1989. Study of Aromatic Biomarkers in Brown Coal Extracts. *Fuel*,68, 49-54.

[112]WAKEHAM S.G., SCHAFFNER C. and GIGER W.,1979. Perylene in Sediments from the Nambian Shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta*,43, 1141-1144.