



**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE *COALBED METHANE* (GÁS NATURAL)
DAS CAMADAS DE CARVÃO DA FORMAÇÃO RIO BONITO, MARACAJÁ-
SC, BACIA DO PARANÁ**

PRISCILA DOS SANTOS LOURENZI

Porto Alegre

2011

PRISCILA DOS SANTOS LOURENZI

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE *COALBED METHANE* (GÁS NATURAL)
DAS CAMADAS DE CARVÃO DA FORMAÇÃO RIO BONITO, MARACAJÁ-
SC, BACIA DO PARANÁ**

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientadores: Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth
Prof^a. Dra. Ana Maria Mizusaki

Porto Alegre

2011

Lourenzi, Priscila Dos Santos
Avaliação do potencial de Coalbed Methane (Gás Natural) das camadas de carvão da formação Rio Bonito, Maracajá-SC, Bacia do Paraná. / Priscila Dos Santos Lourenzi - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2011.
[96 f]. il.

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia. -
Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2011.
Orientadores: Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth
Profª. Dra. Ana Maria Mizusaki

1. Bacia do Paraná. 2. Jazida Sul-catarinense. 3. Carvão. 4. Gás Natural. I. Título.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Geociências - UFRGS
Renata Cristina Grün CRB 10/1113

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso “**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE COALBED METHANE (GÁS NATURAL) DAS CAMADAS DE CARVÃO DA FORMAÇÃO RIO BONITO, MARACAJÁ-SC, BACIA DO PARANÁ**”, elaborado por “Priscila dos Santos Lourenzi”, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora:

Profª. Dra. Karin Goldberg

Doutoranda Janaína Hugo Levandowski

AGRADECIMENTOS

Agradeço à UFRGS e ao Instituto de Geociências pelo ensino de qualidade e infra-estrutura e ao Programa de Geologia do Petróleo (PRH -12 da ANP) pela bolsa de estudo.

Agradeço a Maracajá Mineração Ltda. por disponibilizar a coleta de amostras durante a perfuração do poço MML -09 utilizado nesse trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Kalkreuth, pelos ensinamentos e paciência comigo.

A Prof^a. Ana Maria pelos conselhos, correções e sugestões e por sempre me auxiliar nos momentos de dúvida.

Ao pessoal do Laboratório de Análise de carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, Rodrigo, Janaína, Gustavo, Joseane, Marley, Tânia e Ismael que sempre me ajudaram no que eu precisei para concluir o trabalho. Em especial a Carol, pela grande amiga que se tornou nesses últimos anos, por estar sempre disposta a me ajudar no que for preciso e pelas conversas no corredor.

A todos os meus colegas de curso que estão comigo desde o primeiro dia de aula, pelo companheirismo e amizade, principalmente as colegas e amigas Thisi e Pati P. Em especial as minhas queridas amigas Ellen pelos conselhos, companheirismo, amizade, carinho e por me auxiliar em alguns momentos críticos durante o curso e a Tati pelos conselhos ótimos sobre a vida, conversas e companhia nos campos, vocês duas se tornaram indispensáveis na minha vida.

Aos meus amigos queridos Renata, Karine, Adriano, Saulo, Jaques e Gustavo, por estarem sempre do meu lado desde o começo, pela força, amizade verdadeira, companheirismo e por fazer dos meus dias de graduação muito mais felizes e interessantes. Quero agradecer em especial a Renata por sempre se mostrar interessada na nossa amizade, por me mostrar que as pessoas são diferentes e mesmo assim podem ser grandes amigas, e por ser uma ótima colega de bolsa desde sempre, te adoro Re. E a Karine por sempre ser tão paciente comigo, por sempre poder contar com ela e pela companhia nos inúmeros campos que fizemos juntas, te adoro Ka.

A duas amigas em especial que eu amo muito – Raquel e Josi, pela amizade incondicional, por todos os momentos tristes e felizes que passamos juntas e pela certeza de que posso sempre contar com vocês.

Ao Diego pelo amor, carinho, atenção e companheirismo, por me fazer uma pessoa mais feliz a cada dia e pelo apoio nesses últimos meses de conclusão do trabalho.

Agradeço muito à minha família por todo apoio e força durante toda a graduação, em especial a minha vó Maria, pelo amor e carinho e por sempre me ajudar quando precisei.

A minha irmã Suelen, pelo amor e amizade e por me ajudar a fazer bom trabalho, não me deixando cometer erros. Pela grande felicidade que ... proporcionou nesse último ano de graduação, que com certeza me ajudou a ter mais forças para finalizar esse trabalho – minha amada afilhada e sobrinha Laura.

E por último, e mais importante, agradeço aos meus pais, Renato e Dóris, pelo amor e carinho, paciência, força, companheirismo, por sempre acreditarem em mim e nunca deixarem faltar nada na minha vida. Devo a vocês tudo que sou hoje, e só estou escrevendo esse agradecimento porque vocês confiaram em mim e me deram asas para voar longe e trilhar meu próprio caminho. Eu amo muito vocês.

Obrigada a todos!!

RESUMO

Atualmente, o *CBM (coalbed methane)* representa uma importante fonte de energia alternativa. A produção de metano adsorvido no carvão (*CBM*) provou ser economicamente viável em várias bacias sedimentares nos Estados Unidos e Canadá. Em outros países, como Alemanha, Bélgica e China, testes experimentais tem sido muito bem sucedidos. A região sul do Brasil é conhecida pela importância econômica e abundância de suas camadas de carvão desde o começo do século passado. A mais importante sucessão sedimentar portadora de carvão ocorre na Bacia do Paraná. Este trabalho tem por objetivo aumentar o conhecimento sobre o conteúdo de gás nas jazidas de carvão na Bacia do Paraná, com a finalidade de calcular o volume de gás metano associado com as camadas de carvão na parte sul da Jazida Sul -catarinense. A área de estudo localiza-se no município de Maracajá (SC). A metodologia utilizada teve início com a sondagem do tipo *wireline core retrieval* na qual é feita uma retirada rápida da amostra da profundidade, para evitar o escape de gás com o objetivo de avaliar corretamente a quantidade de gás metano contido nos carvões. Foram amostradas sete camadas de carvão da Formação Rio Bonito: Barro Branco, Irapuá, camada A, Bonito Superior, Bonito Inferior, Pré-Bonito Superior e Pré-Bonito Inferior. Foram feitas medidas de gás desorvido, análises petrográficas e físico-químicas no carvão. Os resultados petrográficos obtidos indicaram valores médios de 0,60 a 0,86% Rrandom nas camadas analisadas, classificando as camadas segundo o *rank* como betuminoso alto volátil C (camada Irapuá), betuminoso alto volátil B (camada A) e betuminoso alto volátil A as demais camadas. A análise de macerais mostra variação na composição das camadas, com predomínio de vitrinita e inertinita. Quanto a análise imediata, as amostras apresentaram um range de 27,2 a 65,7% em peso de cinza, já o poder calorífico varia de 5573,0 a 8464,1 cal/g. A mineralogia foi determinada pela difração de raios X e consiste principalmente em quartzo, caolinita, seguido de calcita, illita, plagioclásio, pirita e feldspato alcalino. As medidas de desorção do gás natural mostram uma variação de 0,01 até 0,15 cm³/g, indicando que as camadas de carvão estudadas apresentam um volume muito baixo de gás.

Palavras-chave: Bacia do Paraná, Jazida Sul-catarinense, carvão, gás natural

ABSTRACT

At current time, *CBM* (*coalbed methane*) represents an important alternative energy source. The production of adsorbed methane from coal (*CBM*) proved to be economically viable in many sedimentary basins in the United States and in Canada. In other countries such as Germany, Belgium and China, experimental tests have been very successful. The southern region of Brazil is known for the economic importance and the abundance of coal seams since the beginning of last century. The most important coal bearing sedimentary succession occurs in the Paraná Basin. This work aims to increase knowledge about the gas content in coal deposits in the Paraná Basin, in order to calculate the volume of methane associated with coal seams in the southern part of the South Santa Catarina coalfield. The study area is located in the area of Maracajá (SC). The methodology consists with wireline core retrieval drilling in which is made a quick withdrawal of the sample for depth, in order to avoid the gas escape and to evaluate correctly the amount of methane contained in coal. Seven coal seams of the Rio Bonito Formation were sampled: Barro Branco, Irapuá, seam A, Bonito Superior, Bonito Inferior, Pré-Bonito Superior and Pré-Bonito Inferior. Contain followed by desorbed gas measurements, petrographic and physico-chemical analyses. The petrographic results obtained indicate mean values from 0.60 to 0.86% Rrandom (vitrinite reflectance on analyzed seams), classifying the seams according to rank as high volatile bituminous C coal (seam Irapuá), high volatile bituminous B coal (seam A) and high volatile bituminous A coal for the other seams. The petrography analysis shows variation in maceral composition of the seams, with a predominance of vitrinite and inertinite. The samples showed a range from 27.2 to 65.7 wt% ash determined by proximate analysis, and the calorific value ranges from 5573.0 to 8464.1 cal/g. The mineralogy was determined by X-ray diffraction and results indicate that coal consist mainly of quartz, kaolinite, followed by calcite, illite, plagioclase, alkali feldspar and pyrite. The natural gas (CH₄) desorption measurements show a variation from 0.01 to 0.15 cm³/g, indicating that the studied coal seams showed a very low volume of gas.

Keywords: Paraná Basin, South Santa Catarina coalfield, coal, natural gas.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema ilustrando a formação de carvão, com mudanças nos parâmetros principais usados na determinação do *rank*: matéria volátil (M.V.%), reflectância da vitrinita (R%) e poder calorífico (PC). 19
- Figura 2.** Relação teórica entre o volume original de metano e a capacidade de adsorção do carvão em diferentes *ranks* (modificado de Fails, 1996). 24
- Figura 3.** Diagrama da produção de metano versus profundidade em diferentes *ranks* (modificado de Eddy *et al*, 1982). 25
- Figura 4.** Localização da Bacia do Paraná ressaltando a distribuição das jazidas de carvão nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina; no quadro interno destaca-se a Litoestratigrafia, da Formação Rio Bonito (*). (modificado de Kalkreuth *et al.*, 2003). 26
- Figura 5.** Localização da sondagem MML-09 na região da Jazida Sul-Catarinense. (Fonte: Folha de Criciúma – SH.22-X-B, CPRM,2000). 27
- Figura 6.** Mapa geológico da Bacia do Paraná. (modificado de Milani, 2000). 29
- Figura 7.** Perfil total do poço MML-09 (ver fig. 5), litologias e estruturas sedimentares encontradas. 31
- Figura 8.** Acompanhamento da perfuração do poço MML -09 no município de Maracajá (SC). 32
- Figura 9.** A) Sondagem do tipo rotativo a diamante. B) Lavagem das amostras. C) Armazenagem dos testemunhos de rocha em caixas. D) Cilindro de PVC com 36 cm de comprimento e 7 cm de diâmetro, utilizados para a medida do gás metano em desorção nas amostras de carvão. 34
- Figura 10.** Perfil ilustrando a disposição das camadas de carvão no intervalo da Formação Rio Bonito no local da sondagem MML -09, a espessura das camadas atravessadas e o número de amostras coletadas por camada. 35
- Figura 11.** A) Laboratório móvel (*trailer*). B) Caixa contendo os cilindros. C) Termômetro acoplado para controle da temperatura interna da caixa. D) Aparelho para monitoramento da pressão e temperatura ambiente. 37
- Figura 12.** Coluna de vidro graduada (mm³) e reservatório de água em vidro borossilicatado utilizado para a medição do volume de gás metano em desorção dos cilindros.
- Figura 13.** Microscópio utilizado nas análises petrográficas. 41
- Figura 14.** (A) Bomba Calorimétrica com o cilindro acoplado e (B) partes do cilindro. Modificado do Manual IKA WERKE C2000 *basic/control*. 45

Figura 15. A) Difratorômetro utilizado na análise. B) Incidência de um feixe de raios X sobre um cristal. C) Exemplo de um difratograma.	47
Figura 16. Diagrama ternário mostrando a composição petrográfica dos grupos de macerais (sem matéria mineral) das diferentes camadas de carvão estudadas.	49
Figura 17. Diagrama ternário mostrando a composição petrográfica dos grupos de macerais (sem matéria mineral) da camada Barro Branco, a seta indica a distribuição das amostras de topo e base da camada.	50
Figura 18. Diagrama ternário mostrando a composição petrográfica dos grupos de macerais (sem matéria mineral) da camada Bonito Inferior, a seta indica a distribuição das amostras de topo e base da camada.	51
Figura 19. Perfil esquemático mostrando a distribuição das camadas, o percentual dos grupos de macerais e matéria mineral.	53
Figura 20. Perfil esquemático das camadas de carvão, cilindros, espessura das camadas, conteúdo de cinzas e reflectância da vitrinita. O traço em vermelho mostra a tendência do aumento do valor de reflectância da vitrinita com o aumento da profundidade.	55
Figura 21. Classificação do carvão segundo o percentual de cinzas. Modificado de <i>International Classification of in-coal seams</i> , 1998.	58
Figura 22. Intervalo de carvão da camada Barro Branco armazenado nos cilindros 2, 3, 4, 5, 6 e 7.	67
Figura 23. Intervalo de carvão da camada Irapuá armazenado no cilindro 8.	68
Figura 24. Intervalo de carvão da camada A armazenado no cilindro 9.	68
Figura 25. Intervalo de carvão da camada Bonito Superior armazenado nos cilindros 10 e 11.	69
Figura 26. Intervalo de carvão da camada Bonito Inferior armazenado nos cilindros 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 e 20.	70
Figura 27. Intervalo de carvão da camada Pré-Bonito Superior armazenado nos cilindros 21, 22 e 23.	71
Figura 28. Intervalo de carvão da camada Pré-Bonito Inferior armazenado no cilindro 24.	71
Figura 29. Histogramas referente as amostras da camada Barro Branco (11 - 001, 11-002, 11-003, 11-004 e 11-005) e da camada Irapuá (11-006).	72

Figura 30. Histogramas referente as amostras da camada A (11 -007), camada Bonito Superior (11-008 e 11-009) e Bonito Inferior (11-010, 11-011 e 11-012).	73
Figura 31. Histogramas referente as amostras da camada Bonito Inferior (11 - 013, 11-014 e 11-015), camada Pré-Bonito Superior (11-016 e 11-017) e camada Pré-Bonito Inferior (11-018).	74
Figura 32. Difrátogramas das 18 amostras de carvão obtidos através da análise de difração de raios X.	75
Figura 33. Gráficos dos testes de desorção para os 23 cilindros analisados. .	84
Figura 34. Diagrama de Taylor <i>et al.</i> (1998) utilizado para a determinação e classificação do grau de carbonificação das amostras de carvão. Neste trabalho foram utilizados os valores de reflectância da vitrinite e poder calorífico (destacado em rosa) para a comparação do grau de carbonificação	96

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Composição maceral e mineral e macerais recalculados (sem matéria mineral). BB – Barro Branco, I – Irapuá, C.A – camada A, B.S – Bonito Superior, s/ MM – sem matéria mineral, V – vitrinita, L – liptinita, I – inertinita. 52
- Tabela 2.** Percentuais médios (vol%) de vitrinita, liptinita, inertinita e matéria mineral nas camadas estudadas. 54
- Tabela 3.** Valores obtidos de reflectância a vitrinita para cada amostra, valor médio por camada e *rank* da camada. 54
- Tabela 4.** Resultados da análise imediata: cinza (%), umidade (%), matéria volátil (%), matéria volátil (d.a.f) e carbono fixo (%). Umid. (%) - Percentual de umidade em amostras como recebidas. 57
- Tabela 5.** Resultados do poder calorífico das amostras de carvão analisadas. Resultados em cal/g. PC - poder calorífico, d.a.f - *dry ash free* (base seca e livre de cinzas), bu - base úmida. 59
- Tabela 6.** Resultados da análise semi-quantitativa da mineralogia das amostras estudadas (valores em %). 60
- Tabela 7.** Parâmetros de avaliação das amostras e a estimativa de gás CBM desorvido (Gás-m em cm³/g), média de gás desorvido por amostra (Gás -m* em cm³/g) e volume de gás cumulativo (Gás -c em cm³). 61

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Classificação dos macerais adotada nesse estudo (ICCP, 1971, modificado).	21
Quadro 2. Litoestratigrafia do intervalo de interesse desse estudo e delimitação da Formação Rio Bonito, pertencente ao Grupo Guatá, (Modificado de Kalkreuth <i>et al.</i> , 2010).	30

LISTA DE ABREVIações

CBM – *Coalbed methane*

DRX – Difração de raios X

D.A.F – *dry ash free* (base seca e livre de cinzas)

V – vitrinita

L – liptinita

I – Inertinita

M.M – matéria mineral

B.B – Barro Branco

I – Irapuá

C.A – camada A

B.S – Bonito Superior

B.I – Bonito Inferior

P.B.S – Pré-Bonito Superior

P.B.I – Pré-Bonito Inferior

Fm. – Formação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Objetivos	17
1.2 Estado da Arte	18
1.2.1 Definição de Carvão	18
1.2.2 Formação do Carvão	18
1.2.3 Rank do Carvão	19
1.2.4 Constituintes microscópicos do Carvão	20
1.2.5 Gás natural associado com as camadas de carvão (CBM)	22
2. LOCALIZAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO	26
2.1 Localização da Área de estudo	26
2.2 Geologia Regional	28
2.3 Geologia Local	29
3. METODOLOGIA	32
3.1 Sondagem	33
3.2 Laboratório Móvel.....	36
3.3 Medidas de Desorção do Gás	37
3.4 Preparação das Amostras	39
3.5 Análises Petrográficas	40
3.5.1 Reflectância da vitrinita	40
3.5.2 Análise de Macerais	41
3.6 Análises Químicas	42
3.6.1 Análise Imediata	42
3.6.2 Poder Calorífico	44
3.7 Difractometria de Raios X (DRX)	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1 Análises Petrográficas	48
4.1.1 Análise de Macerais sem Matéria Mineral (V+L+I = 100% , em vol%)	48
4.1.2 Análise de Macerais com Matéria Mineral (V+L+I+M.M = 100% , em vol%)	51
4.1.3 Reflectância da vitrinita	54

4.2 Análises Químicas	56
4.2.1 Análise Imediata (valores em peso %)	56
4.2.2 Poder Calorífico	58
4.3 Difração de Raios X	59
4.4 Medidas de Desorção do Gás	60
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
REFERÊNCIAS	64
APÊNCIDE A	67
APÊNCIDE B	72
APÊNDICE C	75
APÊNDICE D	84
ANEXO A	96

1. INTRODUÇÃO

O termo *CBM* (*coalbed methane*) é a nomenclatura utilizada para se referir ao gás metano gerado e armazenado nas camadas de carvão.

O recurso *coalbed methane* (*CBM*) traçado dentro do sistema poroso de camadas de carvão, pode alcançar mundialmente um volume de 250 bilhões de m³ (Murray, 1996) sendo aproximadamente equivalente às reservas conjuntas de todos os campos convencionais de gás conhecidos no mundo. Até o presente, o metano do carvão em camada é produzido comercialmente nos Estados Unidos, Canadá, Austrália e China, enquanto que em muitos outros países (e.g., Índia, Polônia, Alemanha), as bacias de carvão são avaliadas pelo seu potencial de *CBM*.

Com a diminuição dos recursos mundiais de petróleo e gás natural em reservatórios convencionais, o interesse por outras fontes de energia alternativa como o metano em camadas de carvão (*CBM*), vem se intensificando nos últimos anos. Para avaliar o potencial de *CBM* no Brasil, como fonte regional de energia é necessário aumentar os estudos sobre o conteúdo de gás e o *rank* do carvão em diferentes níveis de profundidade dos possíveis reservatórios, com a finalidade de calcular o volume de metano nas camadas do depósito.

No Brasil, a principal e de longe mais importante sucessão sedimentar portadora de carvão ocorre na Bacia do Paraná, que é uma vasta bacia paleozóica sul-americana, desenvolvida completamente sobre crosta continental, e preenchida por rochas sedimentares e vulcânicas, cujas idades variam entre o Ordoviciano e o Cretáceo (Zalán *et al.*, 1990; Milani *et al.*, 2007). As camadas de carvão em questão pertencem à Formação Rio Bonito, que

teve sua gênese durante o Eopermiano da Bacia do Paraná em pântanos associados a um paleoambiente parálico. O *rank* desses carvões varia desde sub-betuminoso na jazida de Candiota (RS) até betuminoso alto volátil A e antracita (em contato com diques vulcânicos) na jazida de Santa Terezinha (RS) e na jazida Sul-catarinense (SC) (Kalkreuth *et al.*, 2010).

Estudos recentes na jazida de Santa Terezinha (RS) (Kalkreuth *et al.*, 2008, Levandowski *et al.*, 2009) sugerem um volume de 5,5 bilhões de m³ de gás no depósito em uma área de aproximadamente 20 x 40 km, baseado nos resultados de modelagem 3D e avaliação do primeiro poço de exploração de CBM (CBM 001-ST-RS) onde foram feitas medidas de gás natural de sorvido das camadas de carvão. De acordo com esses estudos, as camadas da Formação Rio Bonito atuam ao mesmo tempo como rocha geradora de quantidades significativas de metano e como rocha reservatório que armazenam grandes quantidades de gás natural dentro da microporosidade do carvão.

1.1 Objetivos

O presente estudo tem como objetivo aumentar o conhecimento sobre o conteúdo de gás nas jazidas de carvão na Bacia do Paraná, com a finalidade de calcular o volume de gás metano associado com as camadas de carvão na parte sul da Jazida Sul-catarinense. Nesse sentido, permeiam-se os seguintes objetivos específicos:

- a) Realização de uma sondagem para a determinação do volume de metano associado com as camadas de carvão da Formação Rio Bonito na Jazida Sul-catarinense, através de testes de desorção.
- b) Análises físico-químicas e petrográficas das amostras de carvão.

1.2 Estado da Arte

1.2.1 Definição de Carvão

De acordo com Schopf (1956) o carvão é uma rocha combustível que contém mais de 50 por cento de peso e mais de 70 por cento do volume de material carbonoso. É formado por compactação ou endurecimento de plantas remanescentes, similar aos depósitos de turfa. As diferenças nos tipos de plantas, no grau de diagênese ou catagênese e escala de impureza são características das variedades de carvão.

1.2.2 Formação do Carvão

O carvão húmico se origina de restos de plantas terrestres superiores depositadas em áreas alagadas (pântanos). A matéria vegetal fica protegida da ação do oxigênio do ar e assim sofre decomposição parcial, seguida de ação bacteriana. A pressão exercida pelas camadas sobrepostas, processos de subsidência bem como o efeito da temperatura e tempo, também são fatores que atuam na formação do carvão.

O processo de carbonificação é responsável pela transformação da matéria vegetal em carvão, decorrente de processos bioquímicos e geoquímicos (MINEROPAR, 1980). O processo de carbonificação pode ser descrito como um enriquecimento relativo de carbono fixo a custo de outros elementos, como hidrogênio e oxigênio, que são expulsos sob a forma de água, dióxido de carbono e metano. A carbonificação desenvolve-se sob condições de temperatura e pressão que são consideradas como equivalentes aos estágios diagenéticos e epimetamórficos das rochas sedimentares inorgânicas. Essa transformação gradual da matéria vegetal em carvão, ou *rank* do carvão, dá origem aos estágios de turfa, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso até antracita e grafite.

1.2.3 Rank do Carvão

O *Rank* ou grau de carbonificação do carvão é determinado pelo grau de diagênese e/ou catagênese que o carvão foi submetido pelo soterramento e efeitos tectônicos. Refere-se ao grau de maturação do carvão, decorrente do processo de carbonificação.

Os principais parâmetros para a determinação do grau de carbonificação do carvão são: umidade, poder calorífico, matéria volátil, carbono fixo total, teor de hidrogênio e reflectância da vitrinita (Fig. 1).

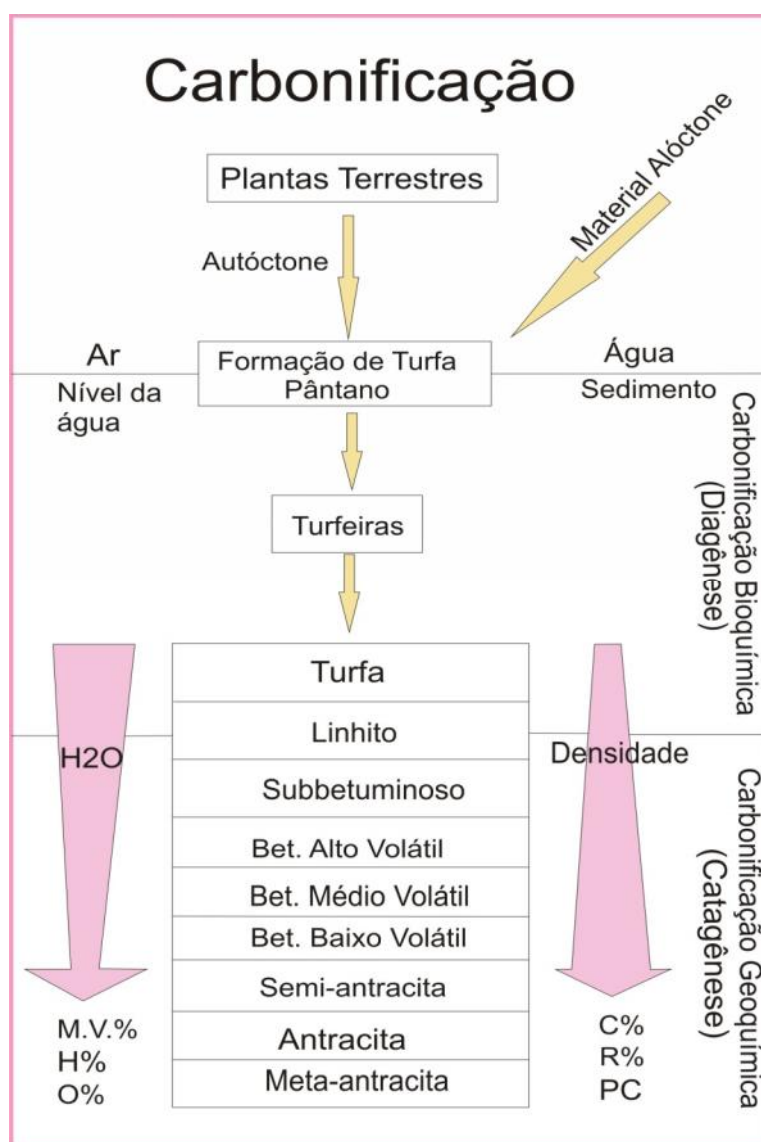


Figura 1. Esquema ilustrando a formação de carvão, com mudanças nos parâmetros principais usados na determinação do *rank*: matéria volátil (M.V.%), reflectância da vitrinita (R%) e poder calorífico (PC).

1.2.4 Constituintes microscópicos do Carvão

O carvão é composto, microscopicamente, por uma mistura complexa de componentes orgânicos chamados macerais e de material inorgânico. Os macerais são remanescentes de plantas carbonificadas, que apresentam forma e/ou estrutura preservada no estágio do carvão betuminoso (grau de evolução térmica) ou ainda, produtos da degradação, no qual a origem vegetal não pode mais ser reconhecida (ICCP, 1971).

Os macerais são divididos em três grupos de origens distintas: vitrinita, liptinita e inertinita. A vitrinita é o produto da carbonificação de substâncias húmicas, os quais são essencialmente originados de lignina de paredes celulares. A liptinita é originada de remanescentes de plantas relativamente ricas em hidrogênio, tais como esporopolenina, resinas, ceras e graxas. A inertinita é derivada das mesmas substâncias que formam a vitrinita, mas submetidas a um processo de oxidação antes da deposição em ambiente pantanoso, esse maceral é relativamente inerte a queima. O material inorgânico associado é constituído principalmente por silicatos, argilominerais, carbonatos e sulfetos (ICCP, 1971).

Neste trabalho foi adotada a nomenclatura da norma editada pelo Comitê Internacional para Petrologia Orgânica e do Carvão (ICCP, 1971), que está detalhada no quadro 1.

Quadro 1. Classificação dos macerais adotada nesse estudo (ICCP, 1971, modificado).

Grupos de Macerais	Subgrupo de Macerais	Maceral	Origem
Vitrinita	Telovitrinita	Telinita	Paredes celulares de tecidos lenhosos e parênquimáticos
		Colotelinita	Tecidos lenhosos parênquimáticos do caule, folhas e raízes.
	Detrovitrinita	Vitrodetrinita	Produto da decomposição dos tecidos lenhosos e parênquimáticos
		Colodetrinita	Produto da decomposição dos tecidos lenhosos e parênquimáticos
	Gelovitrinita	Corpogelinita	Primária de estruturas de dentro das células (tanino, secreções) ou secundária como produto da precipitação de géis húmicos
		Gelinita	Formado a partir de colóides húmicos durante a diagênese precoce seguido de precipitação com gel coloidal
Liptinita		Esporinita	Pólen e esporos
		Cutininita	Cutículas e folhas
		Resinita	Resinas e graxas
		Algininita	Algas ou bactérias
		Liptodetrinita	Fragmentos de outros macerais deste grupo
Inertinita		Fusinita	Paredes celulares ligno-celulósicas
		Semifusinita	Parênquimas e xilênquimas de troncos e folhas
		Micrinita	Forte fragmentação de outros macerais deste grupo
		Macrinita	Alteração de substâncias húmicas
		Secretinita	Oxidação de resinas e géis húmicos
		Funginita	Esporos de fungos e tecidos
		Inertodetrinita	Material fitogenético sujeito a fusinização

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

1.2.5.1 Composição

O gás natural associado às camadas de carvão é composto por hidrocarbonetos leves (metano, etano, propano, butano e n-propano) e gases não-hidrocarbonetos, como CO₂, N₂, He e outros. O metano é o componente dominante, seguido do etano e hidrocarbonetos mais pesados, em geral com uma pequena quantidade de CO₂, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio e hélio (Rice, 1993 *apud* Butland, 2006; Clayton, 1998)¹.

1.2.5.2 Geração

A geração de gás natural a partir do carvão é controlada por dois processos (Rice, 1993 *apud* Butland, 2006) e pode ser:

1 – Geração biogênica: gás composto principalmente por metano e CO₂ que tenham sido produzidos pela decomposição da matéria orgânica por microorganismos, comumente em turfeiras de pântanos. Para a geração e preservação de gás biogênico são necessárias algumas condições específicas, tais como ambiente anóxico, baixa concentração de sulfatos, baixa temperatura, abundância de matéria orgânica, elevado pH, porosidade adequada e rápida sedimentação.

2 – Geração termogênica: forma gases em temperaturas elevadas, associadas com o aumento da carbonificação. Os gases gerados, principalmente o metano, são provenientes do craqueamento das moléculas de carvão. Isto porque à medida que o *rank* do carvão aumenta, ocorre um aumento na quantidade de metano gerado, associado aos processos de catagênese e metagênese da matéria orgânica.

Durante a carbonificação os hidrocarbonetos são liberados juntamente com outros gases (tais como nitrogênio), carbono e água. Uma porção

¹ Rice, D. D. 1993. Composition and Origins of Coalbed Gas. **AAPG Special Publication**, Studies in Geology, 38(7): 159-184.

significativa dos gases é armazenada por adsorção física em microporos ou fraturas nas camadas de carvão ou de sedimentos associados, devido às forças de Van der Waals (Butland, 2006).

1.2.5.3 Armazenagem e fluxo do gás

De acordo com Crosdale *et al.* (1998) existem quatro mecanismos para o armazenamento de gás no carvão:

- 1) Como gás comprimido nos poros, cavidades e fraturas;
- 2) Gás condensado como sólido ou líquido;
- 3) Dissolvido na estrutura e também na água e outros fluídos associados;
- 4) Adsorvido nas superfícies internas.

Conforme afirmado por Fails (1996) o fenômeno de armazenamento de metano nas camadas de carvão pode ser explicado através do aumento da capacidade de adsorção de gás metano, que ocorre com o aumento do grau de carbonificação (*rank*) do carvão. Neste processo, o carbono libera-se a partir do aumento da temperatura e liga-se com o hidrogênio, formando o metano, que tende a migrar dentro da camada de carvão para locais mais porosos, gerando o fenômeno de adsorção.

Os parâmetros mais importantes a serem avaliados e considerados essenciais para se estimar o potencial de metano retido em uma camada de carvão são: grau de carbonificação (*rank*) do carvão, profundidade de ocorrência, composição (tipo e quantidade de matéria orgânica presente, conteúdo de cinzas) e distribuição da camada de carvão.

Estudos de fluxo de gás mostram que quando o carvão atinge um nível de saturação de gás, este deve se difundir através da estrutura de microporos da matriz do carvão, até alcançar uma fratura, podendo vir a se tornar um depósito convencional (Gamson *et al.*, 1996, *apud* Butland, 2006)².

O fluxo de gás através do carvão pode ser descrito da seguinte maneira: o gás é desorvido para fora da superfície interna do carvão, o que leva o gás a

² Gamson, P.; Beamish, B.; Johnson, D. 1996. Coal microstructure and secondary mineralization: their effect on methane recovery. In: Gayer, R.; Harris, I. (Eds). **Coalbed methane and coal geology**, n. 109, p. 165-179, (Geological Society Special Publication).

difundir-se através da matriz do carvão migrando dos microporos para os poros maiores e finalmente ocorre o fluxo livre (Fluxo de Darcy), onde o fluxo de gás sai do carvão através dos poros, como resposta a uma mudança de pressão (Gamson *et al.*, 1996, *apud* Butland, 2006; Busch *et al.*, 2004).

1.3.4.4 Capacidade de Adsorção e Desorção de gás no carvão

A capacidade de adsorção do gás aumenta com o aumento do grau de carbonificação do carvão até atingir a saturação (Fig. 2). Nesse ponto, a quantidade de metano produzido supera a capacidade de armazenamento do carvão (Fails, 1996).

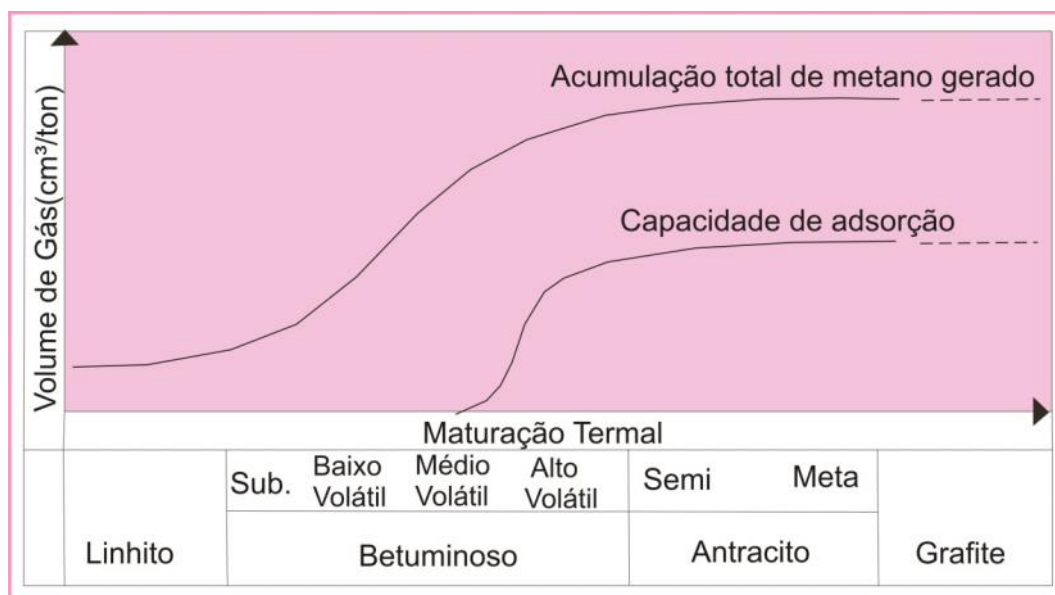


Figura 2. Relação teórica entre o volume original de metano e a capacidade de adsorção do carvão em diferentes *ranks* (modificado de Fails, 1996).

Segundo Eddy *et al.*, *apud* Kern (2002)³ a capacidade de desorção de gás do carvão aumenta com o aumento do *rank* e com o aumento da profundidade (Fig. 3).

³ Eddy, G., Rightmare, C. & Byren, C. 1982. Relationship of methane content with coal rank and depth: theoretical versus observed. Proceedings Unconventional Gas Recovery Symposium Pittsburgh, Pennsylvania, SPE/DOE 10800, 117-122.

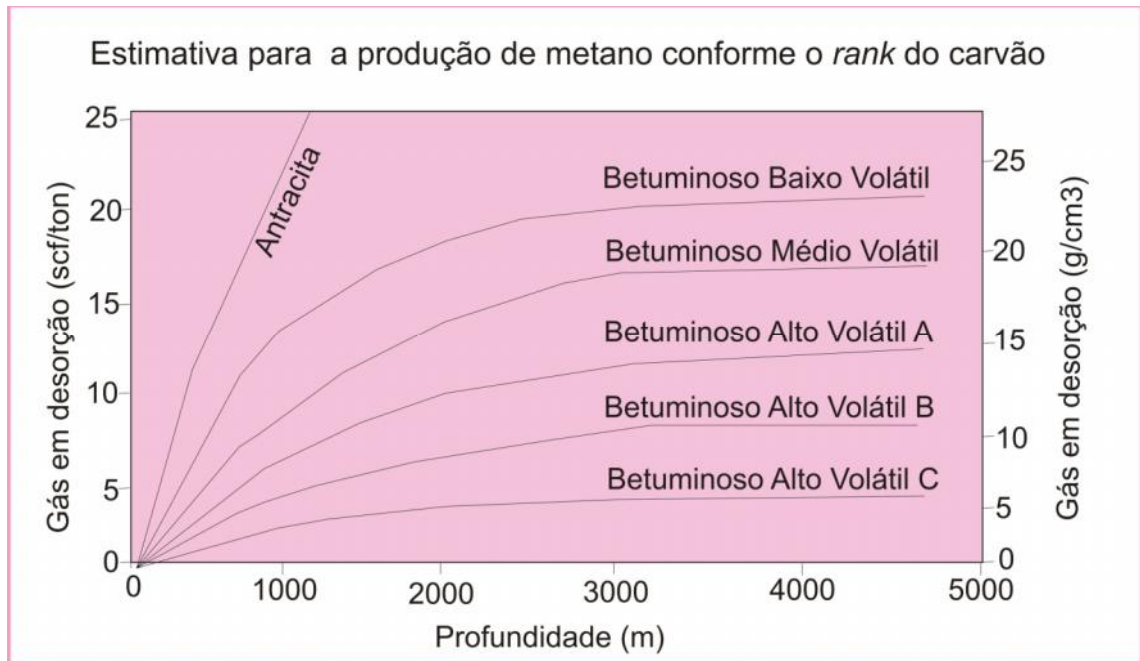


Figura 3. Diagrama da produção de metano versus profundidade em diferentes *ranks* (modificado de Eddy *et al*, 1982).

2. LOCALIZAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1 Localização da Área de estudo

A área de estudo situa-se na borda leste da Bacia do Paraná, uma bacia sedimentar paleozóica, que evoluiu sobre a plataforma sul-americana, e cuja deposição iniciou há cerca de 450 Ma, no período Ordoviciano, estendendo-se até o Terciário, (MINEROPAR, 2006). A área de estudo está situada na região litorânea de Santa Catarina (SC), no município de Maracajá (Fig. 4).

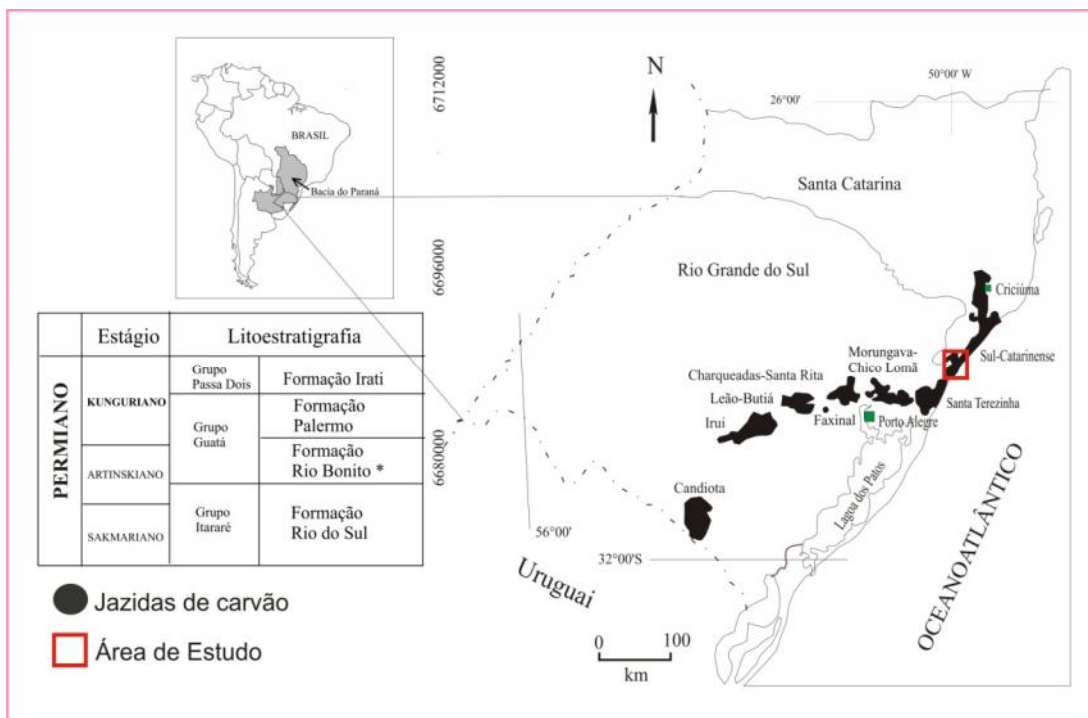


Figura 4. Localização da Bacia do Paraná ressaltando a distribuição das jazidas de carvão nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina; no quadro interno destaca -se a Litoestratigrafia, da Formação Rio Bonito (*). (modificado de Kalkreuth *et al.*, 2003).

Em planta, a Jazida Sul-catarinense possui a forma alongada formando um arco cuja convexidade aponta para leste. Seus limites sul-sudeste estão indeterminados, sendo que sondagens sob lâmina d'água na plataforma continental certamente constatariam a continuidade das camadas em sub-superfície (Aramis *et al.*, 2003).

A porção norte do arco é aquela que tem sido inteiramente pesquisada e explorada, apresenta um comprimento que ultrapassa os 85 km e uma largura variável entre 5 e 20 km. A sondagem MML-09 utilizada neste trabalho foi executada na porção sul do arco, no município de Maracajá (SC) com coordenadas UTM de 665226E e 6804697N (Fig. 5).

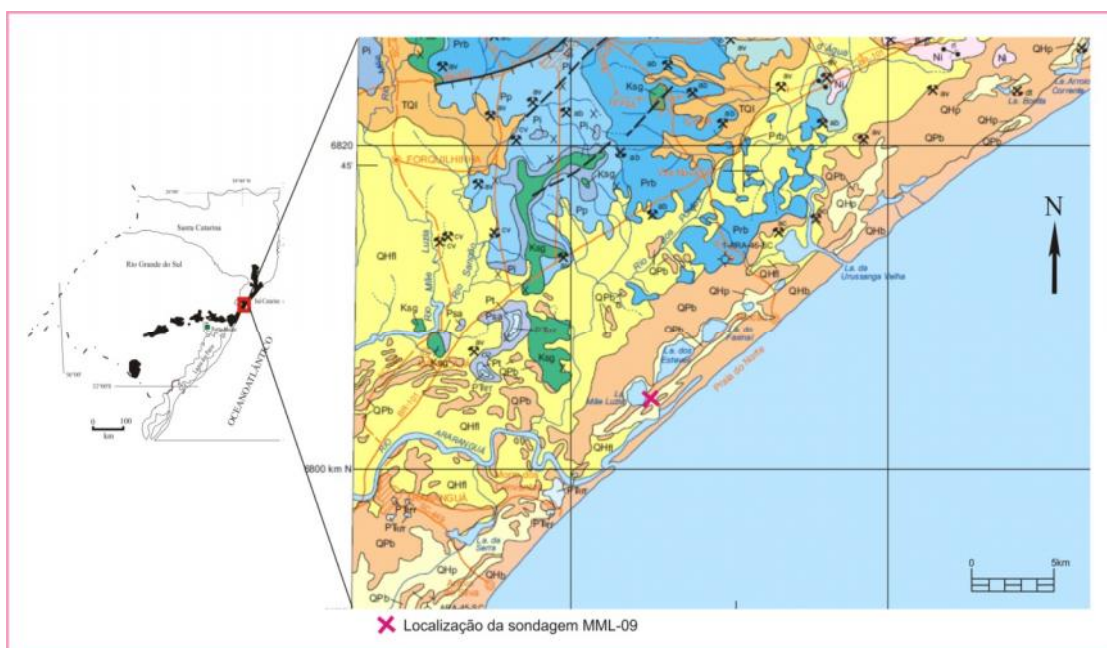


Figura 5. Localização da sondagem MML-09 na região da Jazida Sul-Catarinense. (Fonte: Folha de Criciúma – SH.22-X-B, CPRM,2000).

2.2 Geologia Regional

A área de estudo está inserida no contexto geológico da borda sul-sudeste da Bacia do Paraná (Fig. 6), a qual se localiza na porção centro-leste da Plataforma Sul-Americana. Com uma área total de 1.500.000 km² (Milani *et al.*, 2007), a bacia ocupa cerca de 1.000.000 km² na região brasileira (Schneider *et al.*, 1974), abrangendo os estados de Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás, São Paulo, Minas Gerais, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Inclui porções territoriais do Paraguai oriental, nordeste da Argentina e norte do Uruguai. A Bacia tem uma forma ovalada com eixo maior N-S, sendo seu contorno atual definido por limites erosivos (Milani, 2007). Apresenta aproximadamente 1.750 km de comprimento e 900 km de largura, é a maior bacia Paleozóica da América do Sul e registra um intervalo de tempo de sedimentação de 450 a 65 Ma, (Milani & Ramos, 1998). O registro estratigráfico da bacia do Paraná compreende um pacote sedimentar-magmático com uma espessura total máxima em torno de 7 mil metros no seu depocentro (Milani *et al.*, 2007).

O conjunto de rochas sedimentares e vulcânicas que constitui a Bacia do Paraná foi originado pela superposição de seqüências depositadas em diferentes ambientes tectônicos, decorrentes da dinâmica de placas atuante na evolução do Gondwana, (Zalán *et al.*, 1990).

Milani (1997) reconheceu no registro estratigráfico da Bacia do Paraná seis unidades de ampla escala ou superseqüências, materializando cada uma delas intervalos temporais com algumas dezenas de milhões de anos de duração e envelopados por superfícies de discordância de caráter inter-regional: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo), (Fig. 6).

De acordo com Milani (1997), as três primeiras superseqüências são representadas por sucessões sedimentares que definem ciclos transgressivos-regressivos ligados a oscilações do nível relativo do mar no Paleozóico, ao passo que as demais correspondem a pacotes de sedimentitos continentais com rochas ígneas associadas.

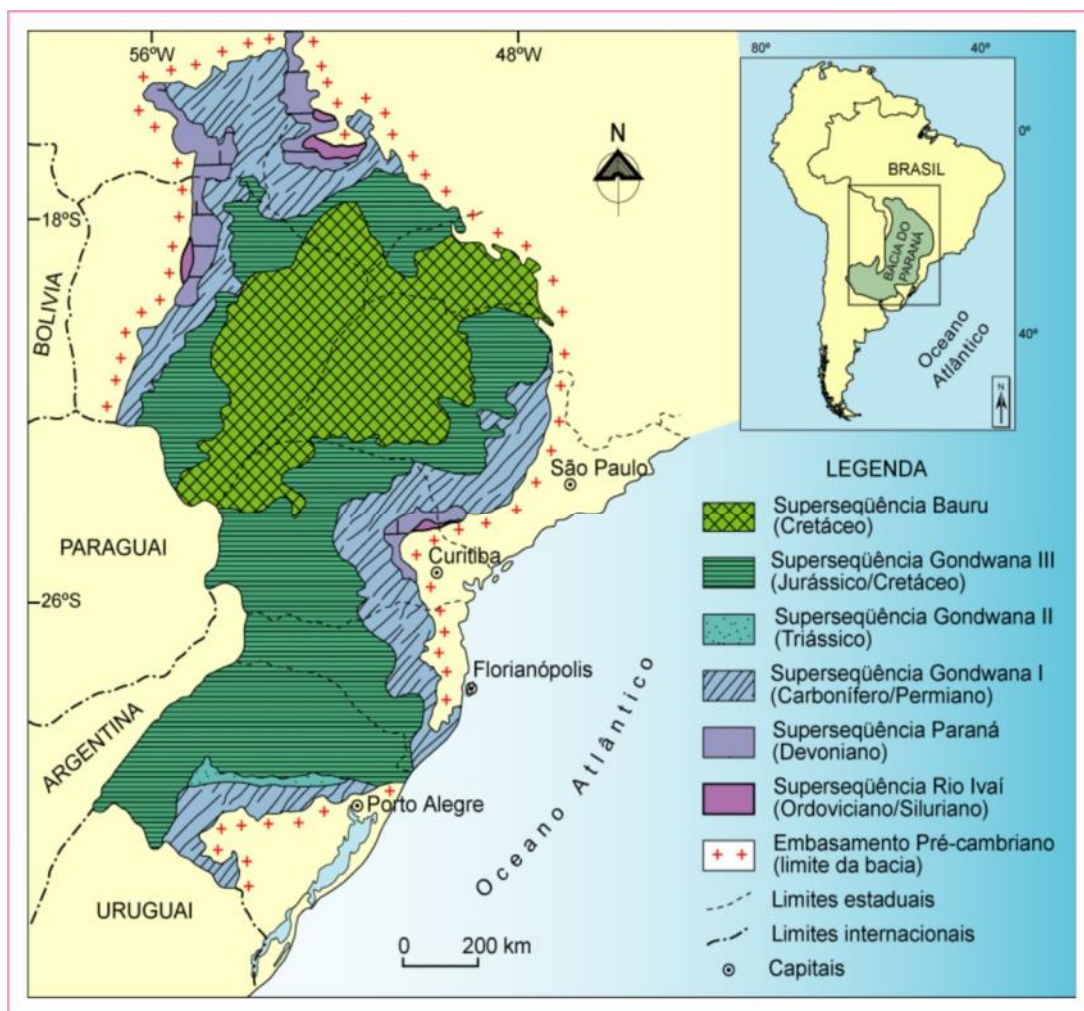


Figura 6. Mapa geológico da Bacia do Paraná. (modificado de Milani, 2000).

2.3 Geologia Local

A área de estudo encontra-se inserida na superseqüência Gondwana I (quadro 2), que segundo Milani (1997) engloba o maior volume sedimentar da Bacia do Paraná, aflorando numa faixa contínua ao longo do perímetro da sinéclise e exibindo, em subsuperfície, uma espessura total máxima da ordem de 2.500 metros.

Esta unidade registra um ciclo transgressivo-regressivo completo, que reflete uma grande variedade de condições deposicionais sucedendo-se no tempo e evoluindo entre um contexto Neocarbonífero de sedimentação, com marcada influência glacial, até um amplo e árido interior continental, com domínio de campos de dunas eólicas já no início do Mesozóico.

Quadro 2. Litoestratigrafia do intervalo de interesse desse estudo e delimitação da Formação Rio Bonito, pertencente ao Grupo Guatá, (Modificado de Kalkreuth *et al.*, 2010).

PERIODO	SEQUENCIA	GRUPO	FORMAÇÃO	MEMBRO	SISTEMA DEPOSICIONAL
Permiano	Gondwana I	Grupo Guatá	Palermo		
			Rio Bonito	Siderópolis	Estuarino/ laguna-barreira/ flúvio-deltaico
				Paraguaçu	Marinho raso
				Triunfo	Estuarino/ laguna-barreira/ flúvio-deltaico

O carvão em estudo pertence ao Membro Siderópolis, da Formação Rio Bonito, que faz parte do Grupo Guatá, da supersequência Gondwana I (Quadro 2).

O perfil total do poço MML-09 é mostrada na figura 7. O poço atingiu a profundidade de 327,15 m, sendo que os primeiros 63 m são areias inconsolidadas. Da profundidade de 63 m até 174 m ocorre a Formação Irati, com argilitos, siltitos e uma intrusão de diabásio, a partir dos 174 m de profundidade ocorre a Formação Palermo com arenitos finos a médios e siltitos. A Formação Rio Bonito encontra-se na profundidade de 239 m, onde ocorrem arenitos finos a médios, siltitos e carvão.

As sete camadas de carvão que foram encontradas na Formação Rio Bonito na sondagem realizada são: Camada Barro Branco, Camada Irapuá, Camada A, Camada Bonito Superior, Camada Bonito Inferior, Camada Pré - Bonito Superior e Camada Pré-Bonito Inferior.

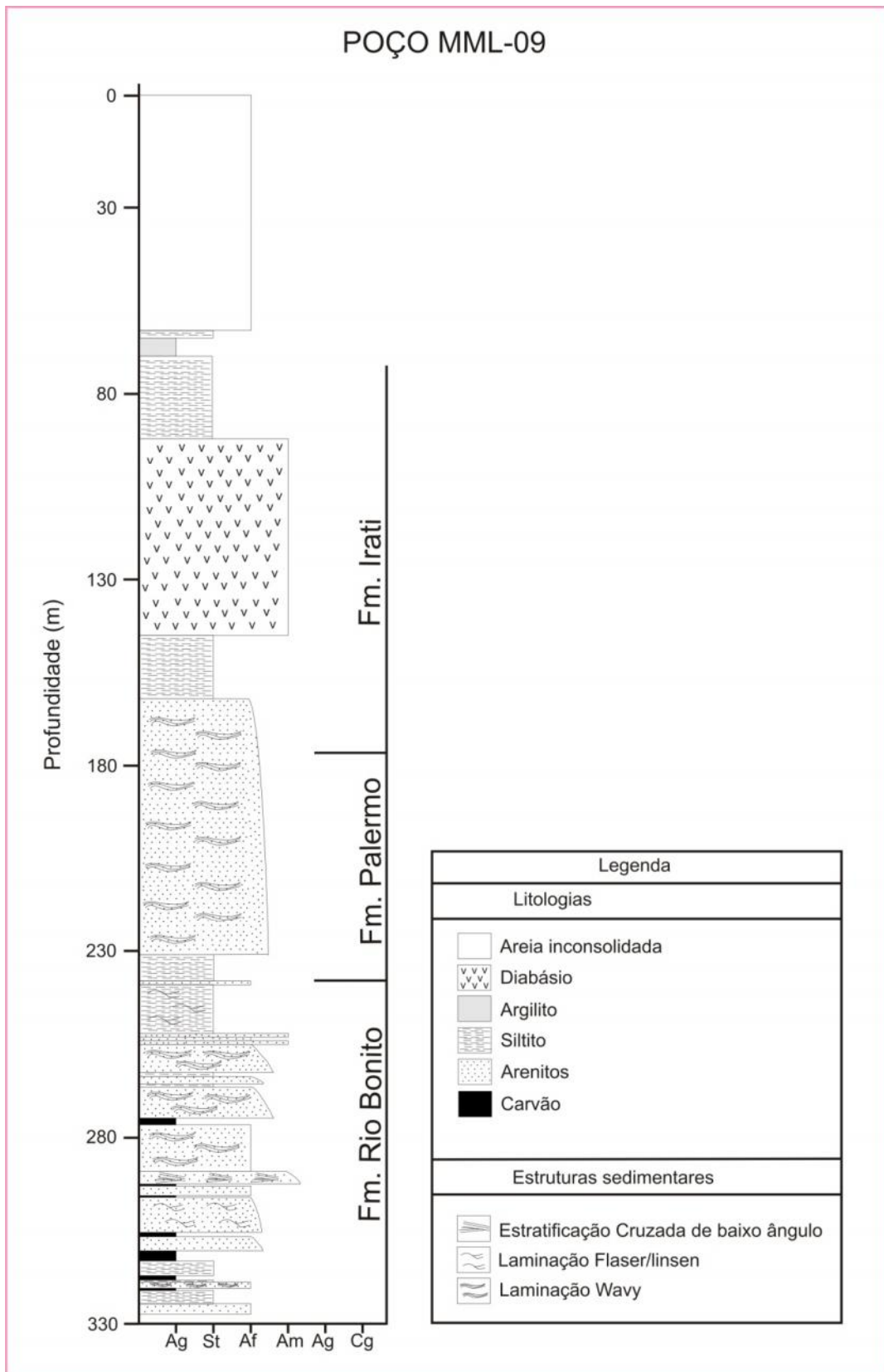


Figura 7. Perfil total do poço MML-09 (ver fig. 5), litologias e estruturas sedimentares encontradas.

3. METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste trabalho constitui-se de três etapas: a etapa pré-campo, etapa de campo e etapa pós-campo.

A etapa pré-campo constituiu-se de uma revisão bibliográfica sobre os principais trabalhos sobre gás natural associado a camadas de carvão (*CBM*), e trabalhos relacionados à geologia da área de estudo, principalmente sobre o carvão.

Na etapa de campo foi realizado o acompanhamento da perfuração de um furo de sondagem (Fig. 8) e coleta de amostras, que está detalhado nos próximos tópicos.



Figura 8. Acompanhamento da perfuração do poço MML -09 no município de Maracajá (SC).

A etapa pós-campo envolveu as medidas de desorção do carvão coletado, preparação das amostras e a realização de análises físico-químicas e petrográficas nas amostras em questão. Todos esses processos serão detalhados nos tópicos seguintes.

3.1 Sondagem

A sondagem MML-09 foi realizada em 11 dias, no período de 13 a 24 de outubro de 2010, e atingiu 327,15 m de profundidade. Para a retirada do carvão e folhelho carbonoso foram necessários dois dias, 21 e 22 de outubro de 2010. O diâmetro dos testemunhos é de 47 mm e estes foram retirados em barriletes de 2 m.

O tipo de sondagem utilizada foi o rotativo a diamante, com avanço hidráulico de amostragem rápida, denominada em inglês de *Wireline core retrieval* (Fig. 9A), que consiste em uma retirada rápida da amostra, com o objetivo de não perder o metano contido nas camadas e leitos de carvão amostrados. Após isso é feita uma lavagem com água (Fig. 9B) e armazenamento dos testemunhos de rocha em caixas de madeira (Fig. 9C), enquanto os testemunhos de carvão e folhelho carbonoso são imediatamente armazenados em cilindros especiais (Fig. 9D) com o objetivo de avaliar corretamente a quantidade de gás metano contido nos carvões, através das medidas de desorção.

Todo processo de retirada dos testemunhos foi cronometrado, sendo que o tempo entre a retirada da amostra na profundidade até a superfície foi de no máximo 5 minutos. O tempo percorrido para armazenar as amostras dentro de cada cilindro foi de 6 a 15 minutos. Esse intervalo de tempo foi considerado e inserido nas tabelas de cálculo para avaliar o volume de gás perdido.



Figura 9. A) Sondagem do tipo rotativo a diamante. B) Lavagem das amostras. C) Armazenagem dos testemunhos de rocha em caixas. D) Cilindro de PVC com 36 cm de comprimento e 7 cm de diâmetro, utilizados para a medida do gás metano em desorção nas amostras de carvão.

No local de sondagem, a Formação Rio Bonito ocorre a partir de 239 m de profundidade, onde foram encontradas sete camadas de carvão (Camada Barro Branco, Irapuá, A, Bonito Superior, Bonito Inferior, Pré-Bonito Superior e Pré-Bonito Inferior) intercaladas com camadas de argilitos, siltitos, siltitos carbonosos e arenitos finos. O topo da primeira camada foi identificado a 274,82 m, e a base da última, a 321,48 m de profundidade, totalizando um pacote carbonoso de 46,66 m (Fig. 10).

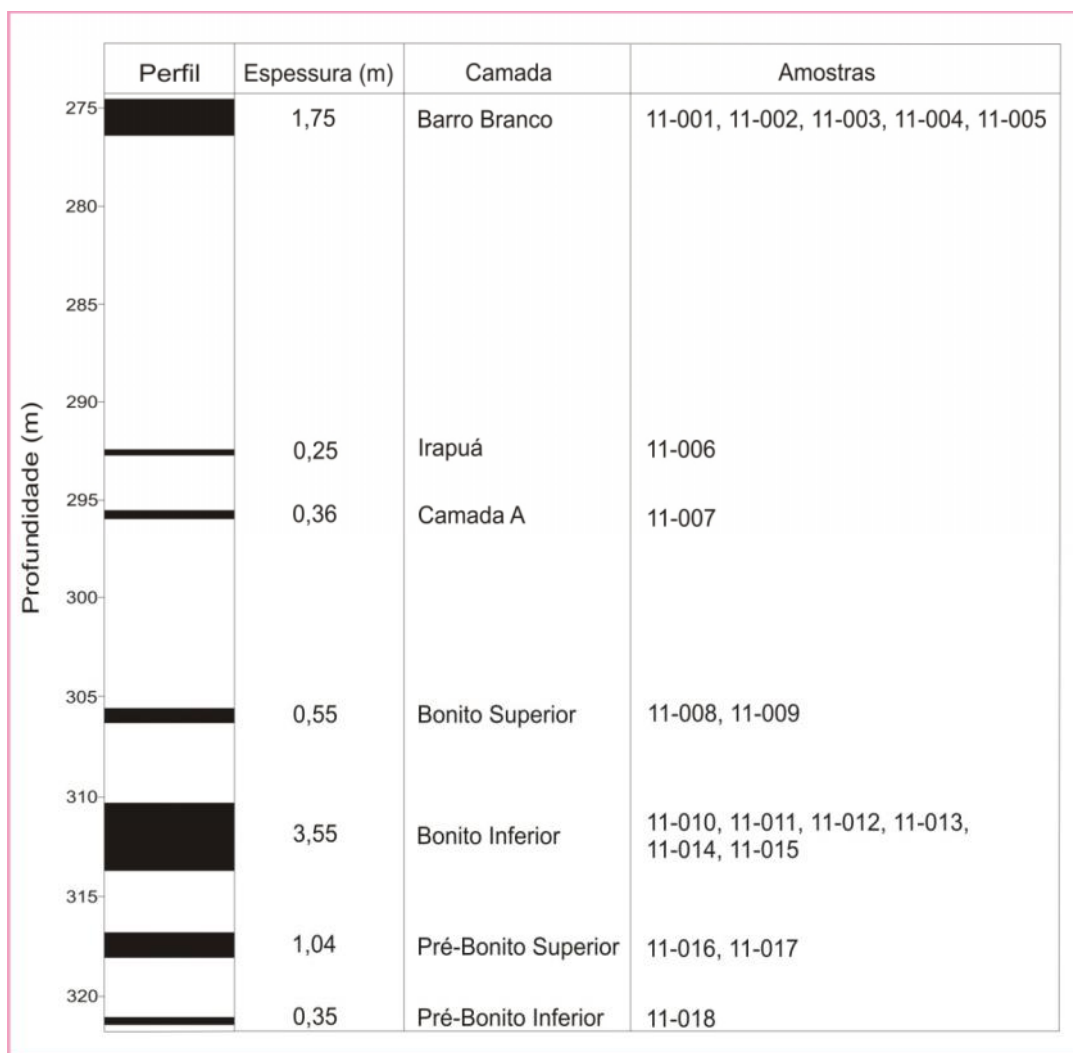


Figura 10. Perfil ilustrando a disposição das camadas de carvão no intervalo da Formação Rio Bonito no local da sondagem MML-09, a espessura das camadas atravessadas e o número de amostras coletadas por camada.

3.2 Laboratório Móvel

Um laboratório móvel foi levado até o local da execução da sondagem para avaliar a quantidade de metano contido nos carvões. Esse laboratório móvel consiste em um *trailer* (Fig. 11A) equipado com instrumentos específicos para esse tipo de estudo, tais como uma caixa contendo os cilindros de armazenamento para as medidas de desorção (Fig. 11B) e um termostato para controlar a temperatura interna da caixa que contém os cilindros (Fig. 11C). Para estimar a temperatura na profundidade de 300m na área de estudo, foram utilizados dados de temperatura (*Bottom-hole-temperature*) de um poço de exploração da Petrobras em Torres (RS) e a temperatura média superficial da cidade de Araranguá (SC). Foi calculado que essa temperatura seria de 28,13°C, sendo assim, a temperatura interna da caixa foi mantida em 28,13°C para simular a temperatura do reservatório durante os ensaios. Um aparelho para medição da pressão e temperatura ambiente também foi utilizado (Fig. 11D).

Os intervalos de folhelhos carbonosos e carvão do testemunho foram colocados em 23 cilindros de PVC de 36 cm de comprimento e 7 cm de diâmetro cada um. Esses cilindros de PVC foram imediatamente fechados com tampas de alumínio e armazenados dentro da caixa. Antes do fechamento de cada cilindro, estes foram pesados vazios e, depois, já com as amostras de carvão, para se obter o peso do material armazenado. Além disso, cada cilindro teve o oxigênio retirado do seu interior por meio da injeção de um gás inerte (Argônio), para evitar a oxidação do material amostrado e acondicionado no recipiente.

As figuras que ilustram em detalhes os intervalos das camadas de carvão armazenados dentro dos cilindros se encontram no Apêndice A.



Figura 11. A) Laboratório móvel (*trailer*). B) Caixa contendo os cilindros. C) Termômetro acoplado para controle da temperatura interna da caixa. D) Aparelho para monitoramento da pressão e temperatura ambiente.

3.3 Medidas de Desorção do Gás

Essa análise é iniciada ainda no local da sondagem, para isso é utilizado um laboratório móvel devidamente equipado para esse tipo de estudo.

As medidas de desorção do gás são iniciadas imediatamente após o fechamento dos cilindros. Foram feitas medidas em intervalos de 2 até 120 minutos no primeiro dia. No segundo dia, foram feitas medidas de 8 em 8 horas, no terceiro dia a cada 12 horas e após isso é feita uma medida diária.

Para calcular exatamente o volume de gás perdido, foram anotados e colocados em tabelas os seguintes dados que se referem aos tempos de: início da perfuração do testemunho, do término da perfuração, do início da retirada do testemunho do furo, quando o testemunho chega à superfície, do fechamento do cilindro, da liberação do gás pelo testemunho, do início das medidas de temperatura, pressão ambiente e peso do cilindro vazio e cheio.

O procedimento de medida do metano desorvido consiste em engatar no cilindro uma mangueira que está conectada a um vidro graduado contendo água (Fig. 12), quando a válvula do cilindro é aberta é possível observar quanto de gás está sendo liberando de dentro do cilindro, conforme a lâmina d'água sobe ou desce dentro do vidro. Juntamente com a medida do gás, a temperatura da caixa que contém os cilindros é anotada em cada medida realizada, assim como a pressão e temperatura ambiente. Essas medidas são realizadas enquanto houver gás saindo dos cilindros. Neste estudo, as medidas foram realizadas de 21 de outubro até 21 de dezembro de 2010.



Figura 12. Coluna de vidro graduada (mm^3) e reservatório de água em vidro borossilicatado utilizado para a medição do volume de gás metano em desorção dos cilindros.

3.4 Preparação das Amostras

O processo de preparação das amostras de carvão consiste na seca gem em estufa com temperatura 40°C, após isso as amostras são passadas por um triturador de mandíbulas e homogeneizadas em uma peneira de malha <4,5 mm. São então quarteadas e reduzidas a sub-amostras. Uma parte dessas sub-amostras é pulverizada até a fração <200 mesh e posteriormente acondicionadas em potes com 20 gramas destinadas a cada uma das análises químicas.

Cerca de 20 gramas de amostra com tamanho de grão entre 0,25 -0,80 mm são utilizadas para o embutimento na confecção de seções polidas em grão, de acordo com as normas estabelecidas pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 1991).

As seções polidas em grão foram confeccionadas a partir da colocação das 20 gramas de amostra no fundo de uma forma de plástico, untada com vaselina. A amostra é misturada com uma resina do tipo Epóxi (Araldite GY279) e Aradur endurecedor (HY951) a um volume de 20% do conteúdo de araldite. Nesta fase, já é colocado o número da amostra dentro do embutimento. As seções polidas ficam secando e endurecendo por 24 horas em temperatura ambiente dentro de uma capela fechada, com exaustor, para evitar a absorção de umidade. Após o endurecimento a amostra é removida das formas plásticas e submetidas ao desgaste de uma das faces em lixadeira manual da marca Prazis APL- 4D, utilizando lixas de granulometria 400 µm, 600 µm e 1200 µm, respectivamente, durante dois minutos em cada lixa.

Após o lixamento, as amostras são submetidas a um banho de ultra -som na *Ultrasonic Cleaner* da marca Unique por dois minutos e são polidas em politrizes DP-10 na marca Panambra com aluminas Teclago de 0,3 µm e 0,05 µm, respectivamente, por dois minutos com cada alumina e com um banho de ultra-som entre elas e outro após a utilização da alumina 0,05 µm para a eliminação de cada tipo de alumina. Depois disso, a seção polida está pronta para ser analisada em microscópio.

3.5 Análises Petrográficas

Com a finalidade de atingir os objetivos propostos, foram realizadas análises petrográficas para definir a composição e o *rank* do carvão das camadas coletadas na sondagem, em termos de constituintes orgânicos. Além de identificar os componentes que formam a matéria orgânica e seu aspecto interior em cada amostra coletada, permitem ainda avaliar certas características genéticas de carvão. Estas características podem nos revelar importantes informações para definirmos o potencial de estocagem e produção de metano *in situ* do carvão analisado. Foram feitas análises quantitativas dos grupos de macerais e a determinação do grau de carbonificação (*rank*) do carvão, utilizando a técnica da reflectância da vitrinita em seções polidas das amostras.

3.5.1 Reflectância da vitrinita

Para se determinar o grau de carbonificação ou *rank* de uma amostra de carvão, é feita uma média aritmética das reflectâncias encontradas. São feitas 100 medidas em partículas de vitrinita (colotelinitas) em cada uma das seções polidas. Esse resultado é então comparado com padrões de reflectância conhecidos e o grau de carbonificação (*rank*) da amostra analisada é determinado.

O equipamento utilizado é um Microscópio *Leica DM6000 M* (Fig. 13) com câmera acoplada e monitor de resolução de 256 pixels, em Luz refletida, objetiva de 20X, em óleo de imersão *Immersol 518 F* e oculares de 20X. As análises foram realizadas no Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências da UFRGS utilizando -se o padrão Yttrium-Aluminium-Granada, com reflectância nominal de 0,895 Rrandom (%) (ISO 7404/5, 1985).

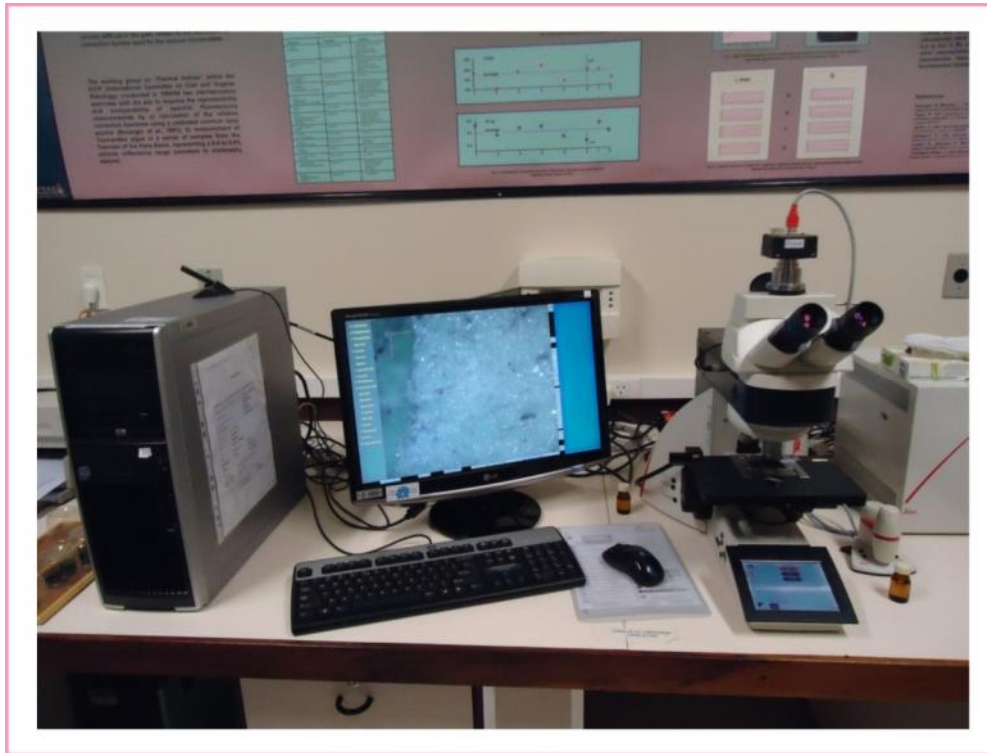


Figura 13. Microscópio utilizado nas análises petrográficas.

3.5.2 *Análise de Macerais*

O equipamento utilizado é o mesmo microscópio descrito anteriormente. É baseada na contagem de 500 pontos (ISO-7404/3, 1985), realizada em linhas regulares e espaços pré-definidos (distância aproximadamente igual à metade do tamanho da partícula) para evitar que mais de um ponto na mesma partícula seja contado. É analisada em luz branca refletida e em luz de fluorescência através de excitação usando uma lâmpada de Hg e um filtro azul, que ajuda na identificação dos macerais do grupo lipitina. A análise petrográfica é expressa em vol% e foi realizada no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, no Instituto de Geociências da UFRGS.

3.6 Análises Químicas

Foram realizadas as seguintes análises químicas: análises imediatas e poder calorífico.

3.6.1 Análise Imediata

É composta por quatro tipos de análises: % de umidade, % de cinzas, % de matéria volátil e de carbono fixo, que serão detalhadas nos tópicos seguintes. Com a análise imediata se obtém a quantidade relativa dos compostos orgânicos leves (matéria volátil) em oposição à matéria orgânica não volátil (carbono fixo). Além disso, é possível determinar a quantidade de umidade no carvão e dos compostos inorgânicos na forma de resíduos ou cinzas deixados quando este é submetido à combustão. Sendo que, os resultados são expressos normalmente em uma base seca. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências da UFRGS.

3.6.1.1 Porcentagem de Umidade

É determinada de acordo com a norma ASTM D 3173-87 (1991) e fornece o percentual de umidade na amostra de carvão. A análise baseia-se no cálculo da perda de peso da amostra quando esta é submetida a um aquecimento sob condições rígidas de controle de temperatura, tempo e atmosfera.

O procedimento consiste em queimar em um forno pré-aquecido com temperatura entre 104°C-110°C, 1,0 g de amostra condicionada em um cadinho de vidro por uma hora, aplicando-se um fluxo de ar seco. No fim, pesa-se a amostra novamente e calcula-se o teor de umidade através da equação:

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

Onde:

A = massa da amostra em gramas (1,0 g)

B = massa da amostra após o aquecimento

3.6.1.2 Porcentagem de Cinzas

As cinzas são os resíduos inorgânicos que permanecem após a ignição da combustão do carvão. Segundo a norma ASTM D 3174 (1991) o teor de cinza é determinado pela pesagem dos resíduos após a queima do carvão sob condições rígidas de controle de peso da amostra, temperatura, tempo e atmosfera. O procedimento consiste em levar a um forno de mufla da marca *Quimis*, inicialmente em temperatura ambiente, 1,0 g de amostra em um cadinho de porcelana, iniciando o aquecimento do forno gradualmente, até atingir uma temperatura de 500°C durante uma hora e 750°C no final da segunda hora, mantendo a essa temperatura por mais duas horas. Durante o aquecimento se mantém uma taxa de fluxo de ar de 2-4 mudanças por minuto do volume relativo do forno. Após isso, a amostra é resfriada e pesada novamente. A porcentagem de cinzas é calculada conforme a equação:

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

Onde:

A = massa do cadinho com tampa + resíduos de cinza (peso depois do aquecimento)

B = massa do cadinho com tampa vazio

C = massa da amostra utilizada antes da queima (1,0 g)

3.6.1.3 Porcentagem de Matéria Volátil

Conforme a norma ASTM D 3175 (1991), esse método determina o percentual de produtos gasosos do carvão, que são liberados sob condições controladas de aquecimento. O conteúdo de matéria volátil é estabelecido pela perda de peso da amostra corrigida para o conteúdo de umidade.

O procedimento consiste em levar 1,0 g de amostra de carvão em um cadinho de platina com tampa a um forno de mufla pré-aquecido a 950°C durante 7 minutos. Durante o aquecimento se mantém uma taxa de fluxo de ar de 2-4 mudanças por minuto. Após isso, deixa-se o cadinho resfriar até atingir a temperatura ambiente e pesa-se novamente a amostra.

A porcentagem de matéria volátil é calculada em duas etapas de acordo com as seguintes equações:

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

Onde:

A = massa da amostra utilizada (1,0 g)

B = massa da amostra após o aquecimento

$$\% \text{ de Matéria Volátil} = C - D$$

Onde:

C = % de perda de peso

D = % de umidade (descrito anteriormente, conforme a norma ASTM D 3173-87).

3.6.1.4 Carbono Fixo

Esse método expressa a quantidade de matéria orgânica não volátil presente no carvão. É calculado pela soma das porcentagens de umidade, cinza e matéria volátil, subtraído de 100, conforme a seguinte equação:

$$\% \text{ de Carbono Fixo} = 100 - (\% \text{ Umidade} + \% \text{ Cinza} + \% \text{ Matéria Volátil})$$

3.6.2 Poder Calorífico

De acordo com a norma ASTM D 2015 (1991), esse método determina o calor produzido pela combustão de uma quantidade unitária de uma substância sob condições específicas. A análise baseia-se na combustão de uma amostra sob atmosfera de oxigênio em uma Bomba Adiabática Calorimétrica (Fig. 14). O procedimento consiste em colocar um cilindro dentro de uma quantidade de água conhecida e com uma temperatura pré-definida. O acréscimo da

temperatura dessa água causado pela combustão é monitorado. O valor real é então comparado com uma amostra de referência (ácido benzóico). Para otimizar o processo de combustão, o cilindro é preenchido com oxigênio puro (99,95%) em uma pressão de 30 bar. O valor do poder calorífico de uma determinada amostra é dado pelo cálculo do acréscimo da temperatura da água no interior da bomba depois que a ignição da combustão da amostra ocorre dentro do cilindro.

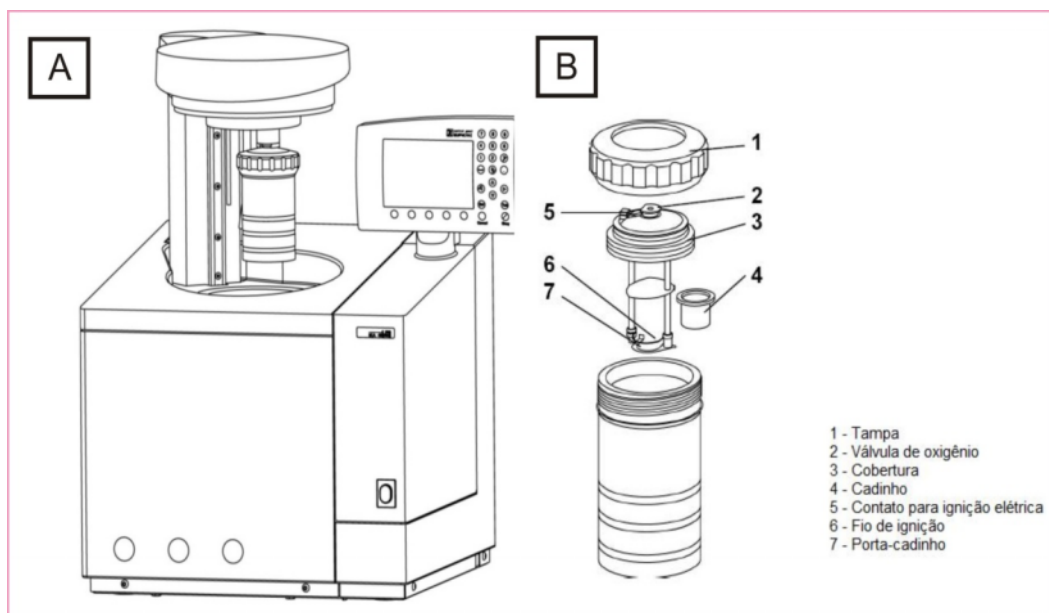


Figura 14. (A) Bomba Calorimétrica com o cilindro acoplado e (B) partes do cilindro. Modificado do Manual IKA WERKE C2000 *basic/control*.

O valor do poder calorífico da amostra é calculado pela seguinte equação:

$$C = \frac{H_{ob}.m}{\Delta T}$$

Onde:

C = Poder Calorífico da amostra.

H_{ob} = Poder calorífico do ácido benzóico.

m = massa da amostra.

T = Aumento da temperatura durante a combustão da amostra.

O equipamento utilizado nessa análise foi uma Bomba Calorimétrica da marca *IKA* modelo *C2000 Basic* do Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, no Instituto de Geociências da UFRGS.

3.7 Difratometria de Raios X (DRX)

A análise de DRX é utilizada para determinar a mineralogia presente nas amostras de carvão das camadas encontradas na sondagem. Raios X são ondas eletromagnéticas acompanhadas por um campo elétrico flutuante, assim um elétron de um átomo é excitado por esse campo influenciado pelos raios X, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas. Segundo Formoso (1984), a combinação coerente dessas ondas chama-se difração.

A análise consiste em um feixe de radiação monocromática que é direcionado em um material cristalino e é observada a reflexão e difração dos raios X em vários ângulos com relação ao feixe primário (Fig. 15B). A relação entre o comprimento de onda do sinal de raios X, λ , o ângulo de difração, 2θ , e a distância entre cada conjunto de planos atômicos do reticulado cristalino, d , é obtida pela equação de Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$, onde n representa a ordem de difração. A partir desta equação podem-se calcular as distâncias interplanares do material cristalino em estudo. Os espaçamentos interplanares dependem somente da dimensão das células unitárias dos cristais enquanto que as intensidades dos raios difratados são função da localização dos átomos na célula unitária. Desta forma, um composto pode ser identificado comparando os espaçamentos interplanares e as intensidades dos picos dos difratogramas da amostra com os padrões de DRX (banco de dados). A figura 15C é um exemplo de um difratograma de difração de raios X.

O método utilizado nesse estudo foi o método do Pó, onde o material a ser analisado é pulverizado e exposto dessa forma aos raios X. As diferentes orientações das partículas asseguram que todos os minerais ou estruturas cristalinas sejam analisados.

As análises são interpretadas pelo programa *DIFFRAC PLUS*, em que os picos são indexados nos difratogramas. O equipamento utilizado foi um

Difratômetro SIEMENS 5000 (Fig. 15A) e a análise foi realizada no Laboratório de Difractometria de Raios X do Instituto de Geociências da UFRGS.

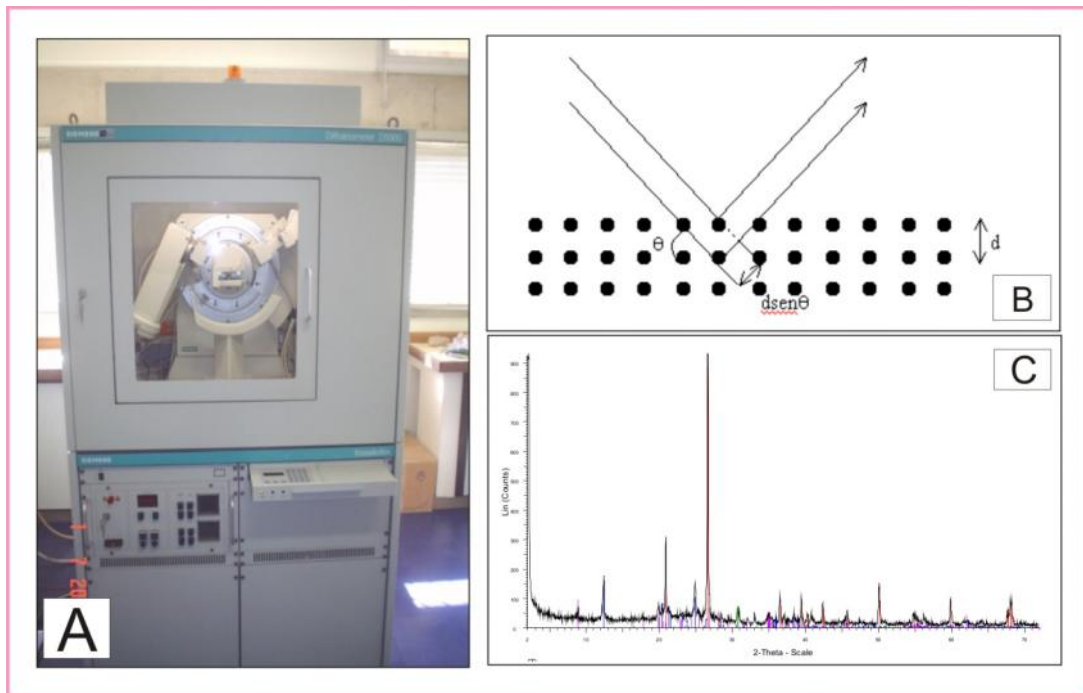


Figura 15. A) Difratômetro utilizado na análise. B) Incidência de um feixe de raios X sobre um cristal. C) Exemplo de um difratograma.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análises Petrográficas

4.1.1 Análise de Macerais sem Matéria Mineral ($V+L+I = 100\%$, em vol%)

A composição petrográfica das amostras (sem matéria mineral) é variável. O range da vitrinita total varia de 19,2 até 84,4%, a liptinita total varia de 0 até 24,5% e a inertinita total de 13 até 55,5% (tabela 1). Pode-se dizer que há uma predominância de vitrinita e inertinita em relação à liptinita nas amostras analisadas.

O diagrama ternário (Fig. 16) dos grupos de macerais mostra uma composição petrográfica variável nas camadas estudadas. Como nas camadas Irapuá, A e Pré-Bonito Inferior foram coletadas somente uma amostra por camada, não é possível visualizar uma variação no conteúdo dos macerais dentro da camada. Nas camadas Bonito Superior e Pré-Bonito Superior foram coletadas duas amostras. A camada Bonito Superior apresenta um baixo conteúdo de vitrinita e um alto conteúdo de inertinita (Fig. 16), dentro da camada observamos uma pequena variação no conteúdo de inertinita e liptinita, onde na amostra da base da camada o conteúdo de liptinita é maior, enquanto que na amostra do topo da camada a quantidade de inertinita é maior (tabela 1), já o conteúdo de vitrinita permanece o mesmo nas duas amostras.

Na camada Pré-Bonito Superior observamos uma grande variação no conteúdo de vitrinita (Fig. 16), onde a amostra da base da camada apresenta um alto conteúdo de vitrinita e pouca inertinita, enquanto que a amostra do topo

apresenta um baixo conteúdo de vitrinita e alto conteúdo de inertinita (tabela 1). Uma explicação para essa variação é o ambiente deposicional, pois a camada Pré-Bonito Superior e Inferior (que apresenta alto conteúdo de vitrinita e baixo conteúdo de inertinita) foram depositadas em um trato de sistema transgressivo (Kalkreuth *et al.*, 2010), onde o ambiente úmido favorece a formação da vitrinita. As camadas depositadas acima destas, foram depositadas em ambiente de trato de sistema de nível alto (camada Bonito Inferior e Superior), portanto o topo da camada Pré-Bonito Superior foi depositado em um ambiente instável, onde a matéria orgânica já estava sendo oxidada e com isso houve um aumento no conteúdo de inertinita no topo da camada.

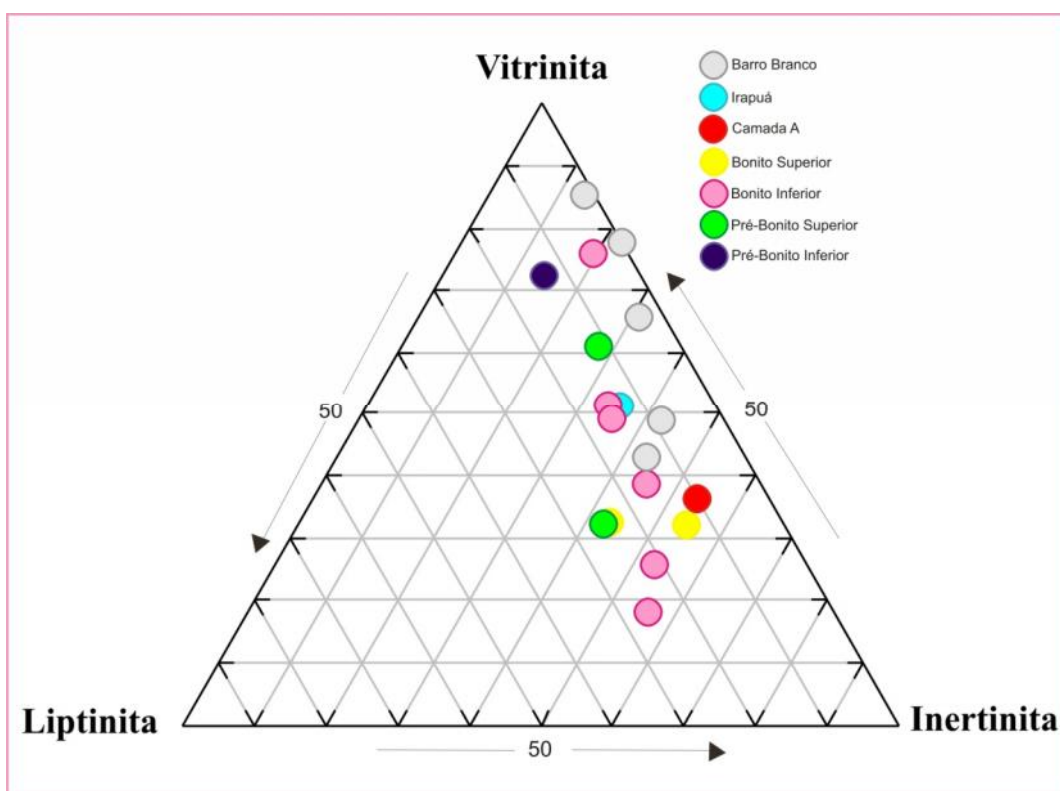


Figura 16. Diagrama ternário mostrando a composição petrográfica (vol%) dos grupos de macerais (sem matéria mineral) das diferentes camadas de carvão estudadas.

A camada Barro Branco, que está no topo do pacote carbonoso, apresenta uma variação interna na quantidade de vitrinita e inertinita (Fig. 17). As amostras do topo da camada mostram um alto conteúdo de vitrinita, chegando a 84,4% e baixo conteúdo de inertinita (15,1%), já as amostras que estão na base, apresentam um conteúdo menor de vitrinita (42,3%) e maior de

inertinita (43,6%). Como a camada Barro Branco e a camada Irapuá foram depositadas em um sistema de trato transgressivo (Kalkreuth *et al.*, 2010), o ambiente pantanoso com nível de água alto, favorece a formação de vitrinita no topo da camada.

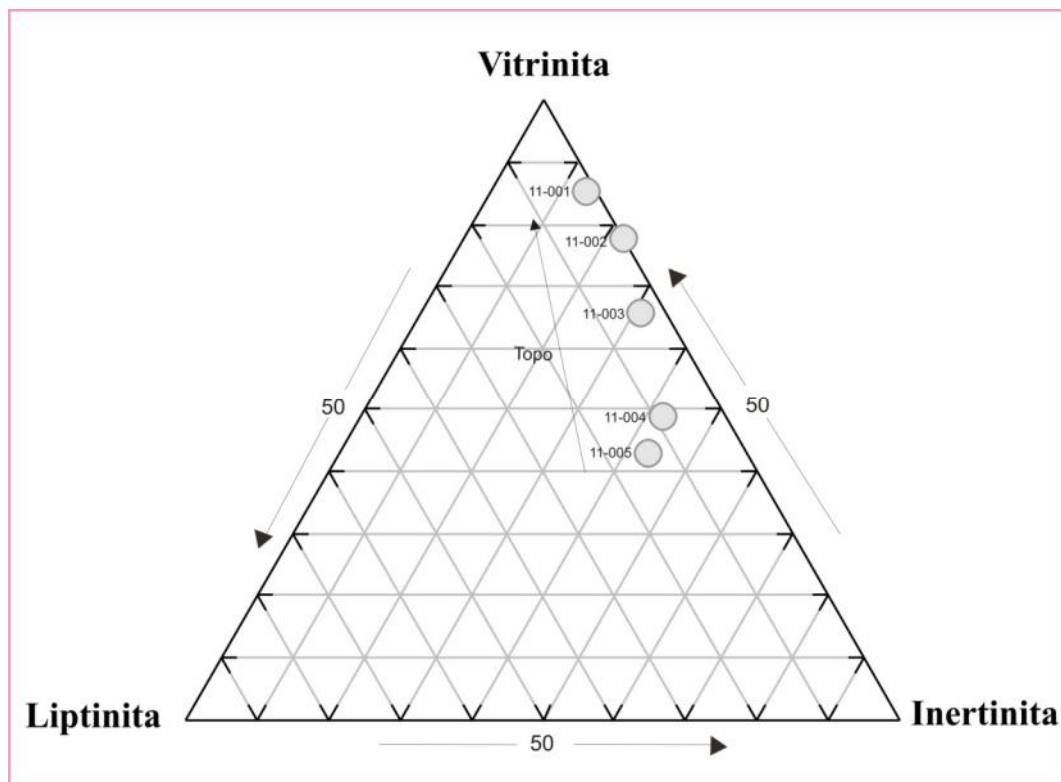


Figura 17. Diagrama ternário mostrando a composição petrográfica (vol%) dos grupos de macerais (sem matéria mineral) da camada Barro Branco, a seta indica a distribuição das amostras de topo e base da camada.

A camada Bonito Inferior também apresenta uma variação interna no conteúdo de vitrinita e inertinita, porém a quantidade de vitrinita aumenta do topo para a base (Fig. 18), enquanto que o conteúdo de inertinita apresenta um aumento significativo nas amostras de topo da camada. Essa camada foi depositada em um trato de sistema de nível alto (Kalkreuth *et al.*, 2010) e com isso a oxidação da matéria orgânica favoreceu a formação de inertinita no topo da camada.

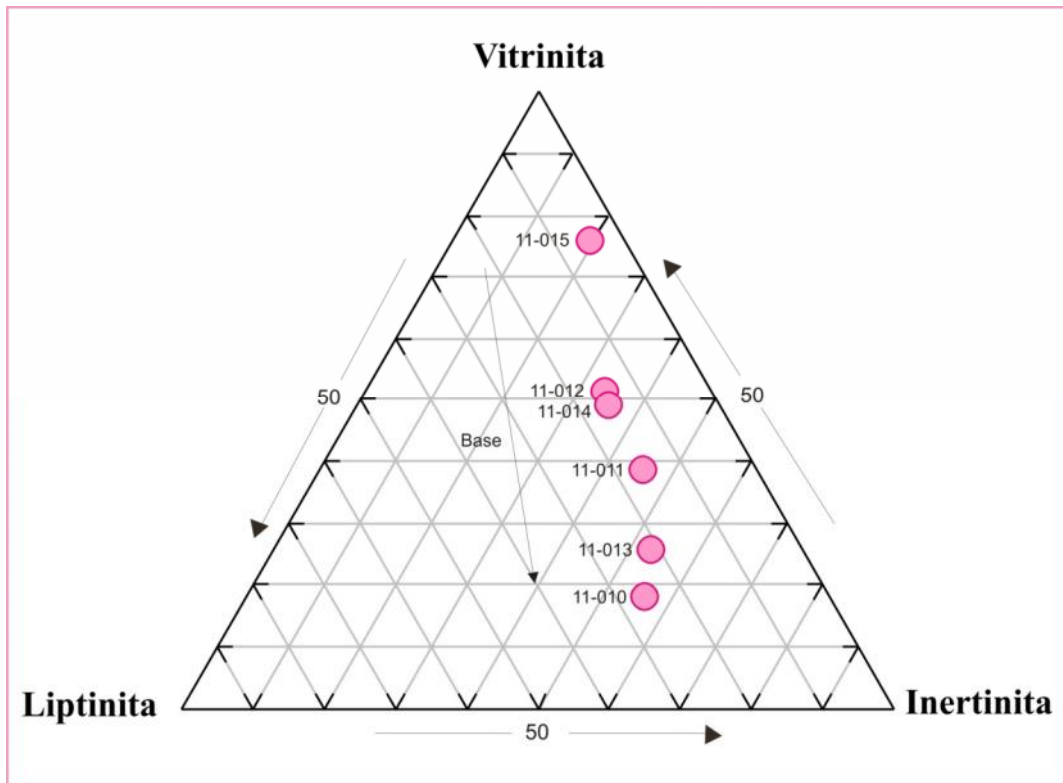


Figura 18. Diagrama ternário mostrando a composição petrográfica dos grupos de macerais (sem matéria mineral) da camada Bonito Inferior, a seta indica a distribuição das amostras de topo e base da camada.

4.1.2 Análise de Macerais com Matéria Mineral ($V+L+I+M.M = 100\%$, em vol%)

Incluindo a matéria mineral, a vitrinita apresenta uma variação de 14 a 66% (tabela 1), sendo que o maceral predominante é a colotelinita, seguido de colodetrinita e vitrodetrinita. A liptinita varia de 0 a 18,4% (com ocorrência somente de esporinita e liptodetrinita). A inertinita varia de 11,8 a 42,4% (com predomínio de inertodetrinita, seguido de semifusinita e fusinita).

A matéria mineral apresenta um range de 7 até 44,2% (tabela 1), sendo que a argila é a mais abundante, seguida de pirita e carbonato. A pirita ocorre em maiores quantidades na camada Barro Branco (máximo de 17,4%), possivelmente devido à influência marinha durante a deposição, que disponibilizou sulfeto para a formação da mesma. A camada que apresenta a menor quantidade de matéria mineral é a Pré-Bonito Inferior, e a camada que apresenta a maior quantidade é a Irapuá (Fig. 19).

Tabela 1. Composição maceral e mineral e macerais recalculados (sem matéria mineral). BB – Barro Branco, I – Irapuá, C.A – camada A, B.S – Bonito Superior, s/ MM – sem matéria mineral, V – vitrinita, L – liptinita, I – inertinita.

Cilindro	2,3	4	5	6	7	8	9	10	11
Camada	B.B	B.B	B.B	B.B	B.B	I	C.A	B.S	B.S
Nº Amostra	11-001	11-002	11-003	11-004	11-005	11-006	11-007	11-008	11-009
Colotelinita (%)	53,6	39,2	48,2	23,6	24,8	19,2	10,2	4,6	6
Colodetrinita (%)	6,2	13,2	8,6	12,6	5,4	5,6	7	7,4	5,8
Vitrodetrinita (%)	6,2	1,2	1,8	4,8	2,2	4,4	3,4	6,8	7,4
Total Vitrinita (%)	66	53,6	58,6	41	32,4	29,2	20,6	18,8	19,2
Vitrinita s/ MM	84,4	78,6	65,1	49,7	42,3	50,7	36,4	32,1	32,2
Esporinita (%)	0,4	0	3,8	7,4	10,8	7,8	6	8	9,2
Liptodetrinita (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	5,4
Total Liptinita (%)	0,4	0	3,8	7,4	10,8	7,8	6	8	14,6
Liptinita s/ MM	0,5	0	4,2	9	14,1	13,5	10,6	13,6	24,5
Fusinita (%)	5,6	5,8	9	7	7,8	5	4,8	10	3,8
Semifusinita (%)	3,4	4	10,2	13,8	10,6	5,4	10,8	7,2	6,8
Inertodetrinita (%)	2,8	4,8	8,4	13,2	15	10,2	14,4	14,6	15,2
Total Inertinita (%)	11,8	14,6	27,6	34	33,4	20,6	30	31,8	25,8
Inertinita s/ MM	15,1	21,4	30,7	41,3	43,6	35,8	53	54,3	43,3
Carbonato (%)	0	2	0,6	2,6	0,2	5	2,6	0,6	0,6
Pirita (%)	13,8	17,4	4,8	0,6	0,6	2,2	1	1,8	1,4
Argila (%)	8	12,4	4,6	14,4	22,6	35,2	39,8	39	38,4
Matéria Mineral (%)	21,8	31,8	10	17,6	23,4	42,4	43,4	41,4	40,4
Total V+L+I (%)	78,2	68,2	90	82,4	76,6	57,6	56,6	58,6	59,6

Tabela 1. Continuação. B.I – Bonito Inferior, P.B.S – Pré-Bonito Superior, P.B.I – Pré-Bonito Inferior.

Cilindro	12	13	14	15,16,17	18,19	20	21,22	23	24
Camada	B.I	B.I	B.I	B.I	B.I	B.I	P.B.S	P.B.S	P.B.I
Nº Amostra	11-010	11-011	11-012	11-013	11-014	11-015	11-016	11-017	11-018
Colotelinita (%)	2	23,4	39,4	14,2	30,6	45,4	6,6	33,2	52
Colodetrinita (%)	2	5,6	3,4	4,6	6,8	8,4	4,4	8,2	8,8
Vitrodetrinita (%)	10	2,8	4,4	2,4	5,6	7	6,8	4	5,2
Total Vitrinita (%)	14	31,8	47,2	21,2	43	60,8	17,8	45,4	66
Vitrinita s/ MM	19,2	39,8	50,7	26,6	49,4	74,9	31,9	61,2	72,7
Esporinita (%)	11,4	8	12,2	13,4	8,8	1,2	5,8	5,4	10,2
Liptodetrinita (%)	7	4,2	2,6	2,6	4,8	3,4	7,8	3,2	2,8
Total Liptinita (%)	18,4	12,2	14,8	16	13,6	4,6	13,6	8,6	13
Liptinita s/ MM	25,3	15,2	15,9	20,1	15,6	5,6	24,4	11,6	14,3
Fusinita (%)	10,6	10,2	9,2	11,8	6,2	2,6	4,4	3	2,2
Semifusinita (%)	7,8	13,2	15,2	22	15	6,6	6,8	6,2	5,2
Inertodetrinita (%)	22	12,6	6,6	8,6	9,2	6,6	13,2	11	4,4
Total Inertinita (%)	40,4	36	31	42,4	30,4	15,8	24,4	20,2	11,8
Inertinita s/ MM	55,5	45	33,4	53,3	35	19,5	43,7	27,2	13
Carbonato (%)	0,6	2,8	1,6	3	2,8	3,6	0,2	0,6	1,2
Pirita (%)	3,2	2,4	1,6	1	0,6	2,8	2,4	1,4	2,4
Argila (%)	23,4	14,8	3,8	16,4	9,6	12,4	41,6	23,8	5,6
Matéria Mineral (%)	27,2	20	7	20,4	13	18,8	44,2	25,8	9,2
Total V+L+I (%)	72,8	80	93	79,6	87	81,2	55,8	74,2	90,8

Na figura 19 é possível visualizar estratigraficamente a variação dos grupos de macerais e matéria mineral dentro das camadas.

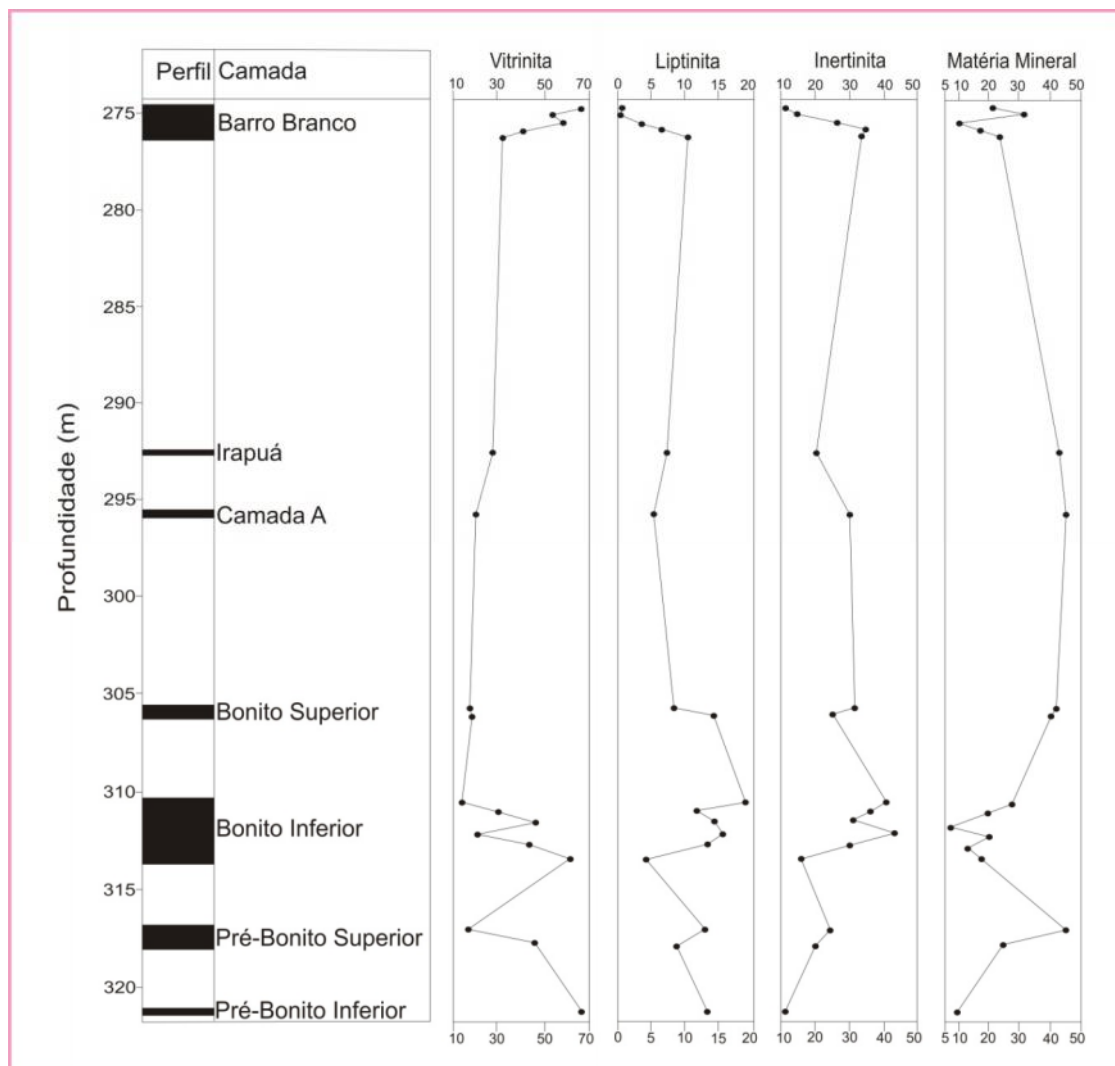


Figura 19. Perfil esquemático mostrando a distribuição das camadas, o percentual dos grupos de macerais e matéria mineral.

Os valores médios de vitrinita das camadas estudadas variam de 19,1 até 66%, a liptinita varia de 4,9 até 14,6% e a inertinita varia de 11,8 a 36,4% (tabela 2). A matéria mineral apresenta um range de 9,2 até 43,4%. De acordo com esses valores a camada Pré-Bonito Inferior é a que apresenta maior quantidade de vitrinita e menor quantidade de inertinita e matéria mineral (tabela 2).

Tabela 2. Percentuais médios (vol%) de vitrinita, liptinita, inertinita e matéria mineral nas camadas estudadas.

	B.B	I	C.A	B.S	B.I	P.B.S	P.B.I
Vitrinita	50,2	29,2	20,6	19,1	30,5	25,9	66
Liptinita	4,9	7,8	6	11,2	14,6	12,1	13
Inertinita	25,7	20,6	30	28,8	36,4	23,2	11,8
Matéria Mineral	19,2	42,4	43,4	40,9	18,5	38,8	9,2

4.1.3 Reflectância da vitrinita

Os resultados mostrados na tabela 3 revelam uma variação entre 0,73 e 0,87 Rrandom (%), com exceção das amostras 11-006 (camada Irapuá) e 11-007 (camada A), que apresentaram valores relativamente baixos se comparados com os valores obtidos para as demais camadas estudadas.

Tabela 3. Valores obtidos de reflectância a vitrinita para cada amostra, valor médio por camada e *rank* da camada.

Amostra	Camada	Rr (%)	Rr (%) médio	Rank da camada
11-001	Barro Branco - Forro	0,83	0,80	Betuminoso alto volátil A
11-002	Barro Branco - Coringa	0,73		
11-003	Barro Branco - Banco	0,80		
11-004	Barro Branco - Banco	0,80		
11-005	Barro Branco - Banco	0,79		
11-006	Irapuá	0,59	0,60	Betuminoso alto volátil C
11-007	Camada A	0,73	0,73	Betuminoso alto volátil B
11-008	Bonito Superior	0,82	0,85	Betuminoso alto volátil A
11-009	Bonito Superior	0,87		
11-010	Bonito Inferior	0,81	0,85	Betuminoso alto volátil A
11-011	Bonito Inferior	0,86		
11-012	Bonito Inferior	0,85		
11-013	Bonito Inferior	0,87		
11-014	Bonito Inferior	0,81		
11-015	Bonito Inferior	0,86		
11-016	Pré-Bonito Superior	0,83	0,84	Betuminoso alto volátil A
11-017	Pré-Bonito Superior	0,85		
11-018	Pré-Bonito Inferior	0,86	0,86	Betuminoso alto volátil A

Os valores de reflectância da vitrinita obtidos indicam um *rank* betuminoso alto volátil C para a camada Irapuá, betuminoso alto volátil B para a camada A e betuminoso alto volátil A, para as camadas Barro Branco, Bonito

Superior, Bonito Inferior, Pré-Bonito Superior e Pré-Bonito Inferior. Os histogramas obtidos para cada amostra analisada estão no Apêndice B.

Na figura 20 podemos observar um pequeno aumento nos valores de Rrandom (%) com o aumento da profundidade, com exceção das camadas Irapuá e A. De acordo com a tabela 1, as camadas Irapuá e A apresentam um alto conteúdo de matéria mineral, o que explica o alto teor de cinza encontrado nas duas camadas, essa pode ser uma das explicações para que o valor da reflectância da vitrinite tenha sido relativamente baixo em ambas as camadas.

Conforme a linha de regressão (Fig. 20) a reflectância da vitrinite aumenta aproximadamente 0,1%/100m, que indica o término do processo de carbonificação antes de eventos tectônicos (Goodarzi, 1983).

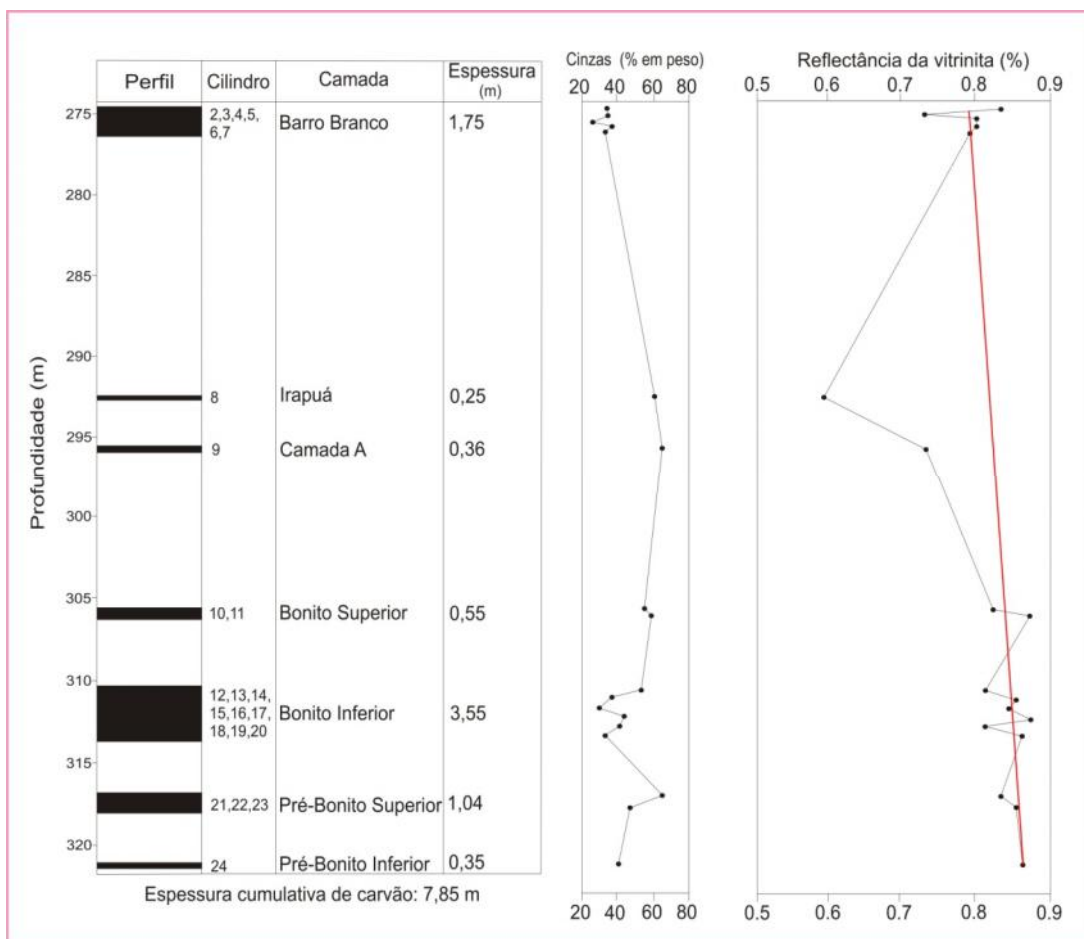


Figura 20. Perfil esquemático das camadas de carvão, cilindros, espessura das camadas, conteúdo de cinzas e reflectância da vitrinite. O traço em vermelho mostra a tendência do aumento do valor de reflectância da vitrinite com o aumento da profundidade.

Os valores relativamente baixos de reflectância da vitrinita das camadas Irapuá e A podem ser explicados também de acordo com Leckie *et al.* (1988), onde os valores baixos de reflectância da vitrinita são influenciados pela espessura da camada de carvão, pois quanto mais espessa a camada, maior o tempo que o calor permanece em seu interior, aumentando assim o *rank*, já em camadas mais finas o calor passaria mais rápido pela camada e com isso o carvão não atinge o grau de carbonificação que camadas mais espessas atingem.

4.2 Análises Químicas

4.2.1 Análise Imediata (valores em peso %)

O percentual de cinzas das amostras mostrou valores de 27,2 a 65,7% (tabela 4), sendo que o menor valor corresponde à amostra 11-003 da camada Barro Branco e o maior valor corresponde à amostra 11-007 da camada A.

Quanto ao percentual de umidade das amostras como recebidas, as camadas Barro Branco e Bonito Inferior mostraram o menor valor (1,9%), nas mostras 11-001 e 11-014, enquanto que a camada Irapuá apresentou o maior valor (3,0%) na amostra 11-006.

A matéria volátil obteve um range de 16,4 a 31,6%. A camada com menor valor de matéria volátil é a camada Pré-Bonito Superior com a amostra 11-016. Quando recalculadas em uma base seca e livre de cinzas (d.a.f – *dry ash free*) o percentual de matéria volátil variou de 40,5 a 63,9 %, sendo que a amostra que mostrou o menos valor foi a 11 -005 da camada Barro Branco. A análise de carbono fixo indicou uma variação desde 11,5 até 38,8% em peso , com a amostra 11-005 da camada Irapuá apresentando o menor valor .

Considerando os valores médios por camada, o teor de cinza varia de 34,9 a 65,7%, sendo que a camada Barro Branco é a que apresenta o menor valor. O percentual de umidade das amostras como recebidas varia de 2,2 a 3,0%, com a camada Barro Branco mostrando o menor valor. A matéria volátil mostrou uma variação de 18,1 a 29,3% , a camada Pré-Bonito Superior obteve

o menor valor. Quando recalculadas em uma base seca e livre de cinzas apresenta uma variação de 42,6 a 63,9%, com a camada Bonito Inferior tendo o menor valor. O percentual de carbono fixo variou de 11,5 a 33,5% (tabela 4).

Tabela 4. Resultados da análise imediata: cinza (%), umidade (%), matéria volátil (%), matéria volátil (d.a.f) e carbono fixo (%). Umid. (%) - Percentual de umidade em amostras como recebidas.

Camada	Cilindro	Prof. Cilin. (m)	Amostra	Espessura (m)	Cinza (%)	Umid. (%)	Mat. Vol. (%)	Mat. Vol (daf)	Carb. Fixo (%)
Barro Branco - Forro	2, 3	274,64	11-001	0,25	36,3	1,9	29,7	47,5	32,1
Barro Branco - Coringa	4	275,26	11-002	0,10	36,7	2,4	30,5	49,4	30,4
Barro Branco - Banco	5	275,62	11-003	0,23	27,2	2,4	31,6	44,5	38,8
Barro Branco - Banco	6	275,98	11-004	0,34	38,8	2,3	28,8	48,2	30,1
Barro Branco - Banco	7	276,34	11-005	0,18	34,6	2,3	25,9	40,5	37,2
B.B - Total				1,10	34,9	2,2	29,3	46,1	33,5
Irapuá	8	292,6	11-006	0,12	61,9	3,0	23,6	63,9	11,5
Camada A	9	295,64	11-007	0,70	65,7	2,8	19,9	59,7	11,6
Bonito Superior	10	305,65	11-008	0,25	56,3	2,6	19,8	46,5	21,3
Bonito Superior	11	306,01	11-009	0,24	59,9	2,2	17,2	43,9	20,7
B.S - Total				0,49	58,1	2,4	18,5	45,2	21,0
Bonito Inferior	12	310,35	11-010	0,22	53,4	2,5	20,1	44,2	24,0
Bonito Inferior	13	310,71	11-011	0,18	38,1	2,2	25,5	42,1	34,2
Bonito Inferior	14	311,07	11-012	0,10	30,2	2,1	29,9	43,8	37,8
Bonito Inferior	15,16,17	311,95	11-013	0,96	42,3	2,6	23,0	40,9	32,1
Bonito Inferior	18,19	313,03	11-014	0,54	41,9	1,9	25,3	44,4	30,9
Bonito Inferior	20	313,75	11-015	0,13	34,7	2,5	28,2	44,3	34,6
B.I - Total				2,13	42,0	2,3	24,1	42,6	31,5
Pré-Bonito Superior	21, 22	316,97	11-016	0,72	65,1	2,7	16,4	48,3	15,8
Pré-Bonito Superior	23	317,69	11-017	0,30	47,6	2,8	22,2	43,6	27,4
P.B.S - Total				1,02	59,9	2,7	18,1	46,9	19,2
Pré-Bonito Inferior	24	321,13	11-018	0,16	41,2	2,6	25,1	43,8	31,1

Os resultados dos teores de cinzas para as 18 amostras de carvão das camadas estudadas estão expostas na figura 21, e mostrou que 33,3% das camadas de carvão podem ser classificadas segundo a norma internacional da Comissão Econômica da Europa para as Nações Unidas como rocha carbonosa, enquanto que 66,6% das amostras podem ser classificadas como carvão de categoria inferior e muito inferior.

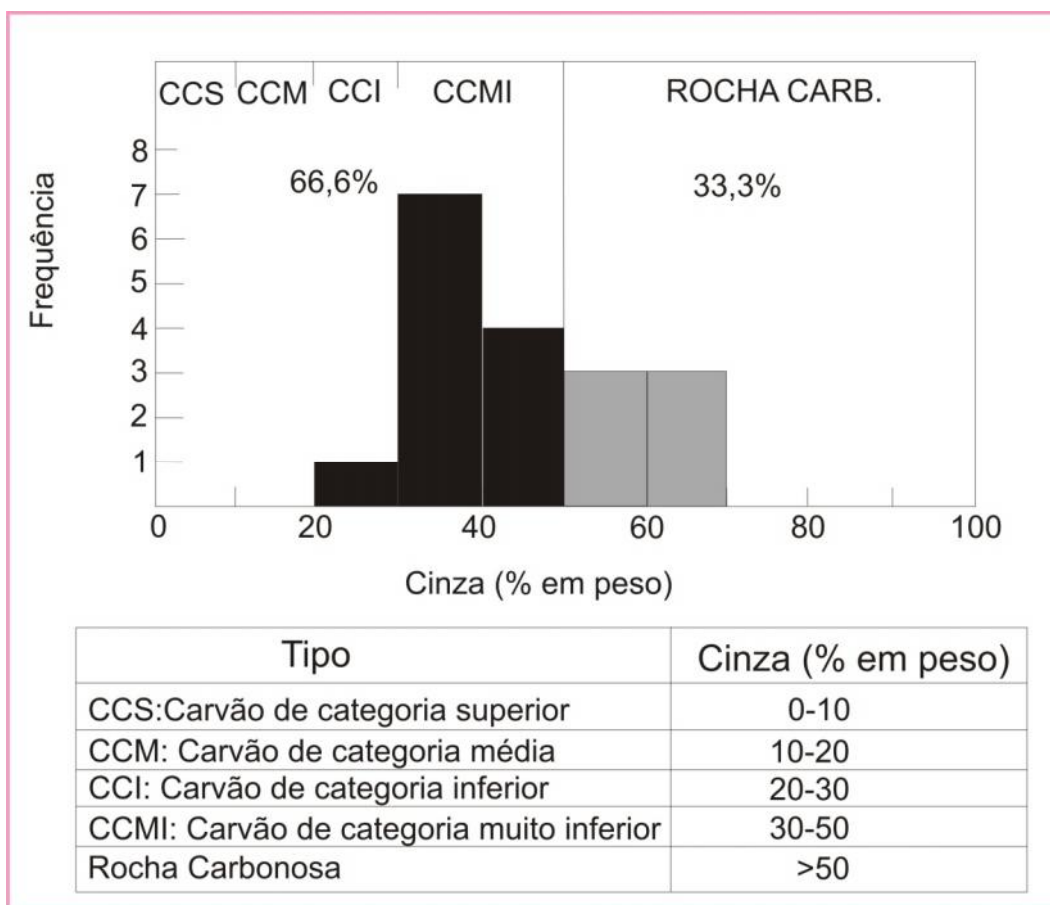


Figura 21. Classificação do carvão segundo o percentual de cinzas. Modificado de *International Classification of in-coal seams*, 1998.

4.2.2 Poder Calorífico

Expresso em Cal/g e em uma base seca e livre de cinzas (d.a.f), obteve-se resultados variando de 5573,0 a 8464,1 Cal/g (tabela 5). Em valores sem desconsiderar o teor de umidade e cinzas, obteve-se resultados variando de 1858 a 6014 Cal/g. Sendo que a amostra que obteve o maior valor de poder calorífico foi a 11-003 da camada Barro Branco, esse alto valor pode ser relacionado com o baixo teor de cinza (27,2%) presente na camada, conforme a tabela 4.

O Diagrama de Taylor *et al.*, (1998) no anexo A mostra a relação dos valores de poder calorífico encontrados com o *rank* das amostras baseados nas medidas de reflectância da vitrinita. Sendo que os valores do poder refletor

da vitrinita (Rrandom %) classificaram o carvão como betuminoso alto volátil A - C, coincidindo com a classificação pelos valores de poder calorífico (d.a.f).

Tabela 5. Resultados do poder calorífico das amostras de carvão analisadas. Resultados em cal/g. PC - poder calorífico, d.a.f - *dry ash free* (base seca e livre de cinzas), bu - base úmida.

Camada	Cilindro	Prof. Cilin. (m)	Amostra	Espessura (m)	PC Cal/g (d.a.f)	PC(bu)Cal/g
Barro Branco - Forro	2, 3	274,64	11-001	0,25	8278,2	5173
Barro Branco - Coringa	4	275,26	11-002	0,10	8350,5	5159
Barro Branco - Banco	5	275,62	11-003	0,23	8464,1	6014
Barro Branco - Banco	6	275,98	11-004	0,34	8074,6	4828
Barro Branco - Banco	7	276,34	11-005	0,18	6507,5	4158
B.B - Total				1,10	7970,9	4911
Irapuá	8	292,6	11-006	0,12	5611,9	2074
Camada A	9	295,64	11-007	0,70	5573,0	1858
Bonito Superior	10	305,65	11-008	0,25	7172,8	3053
Bonito Superior	11	306,01	11-009	0,24	7287,5	2858
B.S - Total				0,49	7228,9	2957
Bonito Inferior	12	310,35	11-010	0,22	7527,2	3420
Bonito Inferior	13	310,71	11-011	0,18	7922,3	4796
Bonito Inferior	14	311,07	11-012	0,10	8334,0	5695
Bonito Inferior	15,16,17	311,95	11-013	0,96	7382,6	4149
Bonito Inferior	18,19	313,03	11-014	0,54	8021,6	4572
Bonito Inferior	20	313,75	11-015	0,13	8291,5	5279
B.I - Total				2,13	7705,3	4377
Pré-Bonito Superior	21, 22	316,97	11-016	0,72	6667,1	2264
Pré-Bonito Superior	23	317,69	11-017	0,30	8130,3	4141
P.B.S - Total				1,02	7097,4	2816
Pré-Bonito Inferior	24	321,13	11-018	0,16	8260,7	4731

4.3 Difração de Raios X

A mineralogia das amostras de carvão estudadas, determinada pela difração de raios X (os difratogramas obtidos para cada amostra estão no Apêndice C), mostrou um predomínio de quartzo e caolinita, mas também ocorrem secundariamente calcita, ilita, plagioclásio, pirita e feldspato alcali no. Sendo que a pirita ocorre em maior abundância na camada Barro Branco, conforme a tabela 6. Esse resultado corrobora o que foi encontrado na análise de macerais, onde a camada Barro Branco foi a que apresentou maior quantidade de pirita, principalmente nas amostras 11-001 (Forro) e 11-002 (Coringa).

Tabela 6. Resultados da análise semi-quantitativa da mineralogia das amostras estudadas (valores em %).

Camada	Amostra	Quartzo	Caolinita	Ilita	Calcita	Plagioclásio	Pirita	K-Feldspato
Barro Branco - Banco	11-001	32	31		16		21	
Barro Branco - Coringa	11-002	29	33		8		14	16
Barro Branco - Banco	11-003	19	27		25		8	21
Barro Branco - Banco	11-004	38	35	19	8			
Barro Branco - Banco	11-005	27	50	20	3			
Irapuá	11-006	18	51	18	13			
Camada A	11-007	27	43	14				16
Bonito Superior	11-008	44	20	11	5	17	3	
Bonito Superior	11-009	46	22	11		21		
Bonito Inferior	11-010	43	15	12	7	11	2	10
Bonito Inferior	11-011	45	19	14	8	11	3	
Bonito Inferior	11-012	42	24		18	16		
Bonito Inferior	11-013	35	15	8	22	11		9
Bonito Inferior	11-014	45	16	11	14	14		
Bonito Inferior	11-015	54	18		14	11	3	
Pré-Bonito Superior	11-016	53	14	10	11	10	2	
Pré-Bonito Superior	11-017	61	12	13		14		
Pré-Bonito Inferior	11-018	55	15	9		16	5	

4.4 Medidas de Desorção do Gás

Foram utilizados 23 cilindros para comportar as amostras do intervalo carbonoso e realizar as medidas de desorção. Para cada um dos cilindros foi gerado um gráfico para avaliar o tempo de retenção e a desorção do gás CBM na amostra. Os gráficos de desorção para cada um dos cilindros de armazenamento utilizados estão no Apêndice D e os valores detalhados do gás cumulativo (gás-c em cm³), gás medido em cada cilindro (gás-m em cm³/g) e a média de gás desorvido por amostra (gás-m* em cm³/g), são apresentados na tabela 7.

Alguns gráficos mostram que inicialmente não houve nenhum volume de gás desorvido, isso se deve ao fato de que o gás liberado levou algum tempo para preencher o volume vazio de dentro do cilindro, somente após isso começou a ser desorvido para fora do cilindro.

Os saltos observados em algumas curvas são devido a mudanças atmosféricas que tem grande efeito nos valores medidos quando o volume de gás é muito baixo.

Tabela 7. Parâmetros de avaliação das amostras e a estimativa de gás CBM desorvido (Gás -m em cm³/g), média de gás desorvido por amostra (Gás-m* em cm³/g) e volume de gás cumulativo (Gás-c em cm³).

Cilindro	Camada	Profundidade (m)	Amostra	Rrandom(%)	Cinza	Gás-c	Gás-m	Gás-m*
2	B.B - Forro	274,54 - 274,90	11-001	0,830	36,3	27,00	0,10	0,11
3	B.B - Forro	274,90 - 275,26				65,00	0,12	
4	B.B - Coringa	275,26 - 275,62	11-002	0,732	36,7	26,00	0,12	0,12
5	B.B - Banco	275,62 - 275,98	11-003	0,802	27,2	12,00	0,02	0,02
6	B.B - Banco	275,98 - 276,34	11-004	0,801	38,8	32,00	0,06	0,06
7	B.B - Banco	276,34 - 276,70	11-005	0,794	34,6	47,00	0,09	0,09
8	I	292,60 - 292,96	11-006	0,599	61,9	31,00	0,06	0,06
9	C.A	295,64 - 296,00	11-007	0,735	65,7	29,00	0,05	0,05
10	B.S	305,65 - 306,01	11-008	0,824	56,3	24,00	0,04	0,04
11	B.S	306,01 - 306,37	11-009	0,874	59,9	27,00	0,05	0,05
12	B.I	310,35 - 310,71	11-010	0,816	53,4	60,00	0,11	0,11
13	B.I	310,71 - 311,07	11-011	0,858	38,1	5,00	0,01	0,01
14	B.I	311,07 - 311,43	11-012	0,849	30,2	10,00	0,02	0,02
15	B.I	311,95 - 312,31	11-013	0,873	42,3	67,00	0,13	0,07
16	B.I	312,31 - 312,67				25,00	0,05	
17	B.I	312,67 - 313,03				17,00	0,03	
18	B.I	313,03 - 313,39	11-014	0,812	41,9	50,00	0,09	0,06
19	B.I	313,39 - 313,75				22,00	0,04	
20	B.I	313,75 - 314,11	11-015	0,865	34,7	34,00	0,06	0,06
21	P.B.S	316,97 - 317,33	11-016	0,834	65,1	7,00	0,01	0,08
22	P.B.S	317,33 - 317,69				80,00	0,15	
23	P.B.S	317,69 - 318,05	11-017	0,857	47,6	23,00	0,04	0,04
24	P.B.I	321,13 - 321,49	11-018	0,864	41,2	8,00	0,02	0,02

Os valores de gás cumulativo desorvido variaram de 5 até 80 cm³, sendo que a camada Bonito Inferior apresentou o menor valor e a camada Pré -Bonito Superior o maior valor.

Os valores medidos de gás desorvido em cada cilindro foram muito baixos, variando de 0,01 até 0,15 cm³/g, os cilindros que mostraram o menor volume de gás (cilindros 13 e 21), são das camadas Bonito Inferior e Pré - Bonito Superior, entretanto o cilindro que mais liberou gás foi o 22, também da camada Pré-Bonito Superior. Quando recalculados por peso da amostra, os valores de gás desorvido variam de 0,01 até 0,12 cm³/g, sendo que a camada Barro Branco que mostrou o maior valor. Como o volume de gás desorvido foi muito pequeno, não foi possível fazer medidas de gás perdido e gás residual.

Quando comparamos os valores de gás desorvido obtidos com os valores encontrados na Jazida de Santa Terezinha (RS) (Kalkreuth *et al.*, 2008), observamos que o volume de gás liberado pelas camadas de carvão

analisadas é muito pequeno. Segundo Kalkreuth *et al.*, (2008), os valores de gás desorvido na Jazida de Santa Terezinha variaram de 0,29 até 2,01 cm³/g, sendo que o valor médio foi de 1,004 cm³/g, enquanto que os valores obtidos nas camadas de carvão analisadas neste estudo são menores que 0,15 cm³/g.

Quando analisamos as propriedades do carvão para avaliar o potencial para a geração de gás, observamos que de acordo com o *rank* obtido (betuminoso alto volátil) houve geração de gás (Karweil, 1969). O gás começa a ser gerado quando o carvão atinge um *rank* betuminoso alto volátil (em uma temperatura de aproximadamente 80°C), e quanto maior o *rank*, maior o volume de gás gerado.

Como os valores de gás desorvido obtidos foram inesperados para o *rank* do carvão estudado, acredita-se que o gás que foi gerado não ficou armazenado devido a pouca espessura de sedimentos depositada acima das camadas de carvão. Na Jazida de Santa Terezinha (RS), a primeira camada de carvão (da Formação Rio Bonito) foi encontrada na profundidade de 605 m (Kalkreuth *et al.*, 2008), enquanto que na Jazida Sul-catarinense (SC) a primeira camada de carvão foi encontrada na profundidade de 274,54 m. A espessura de areia inconsolidada na Jazida de Santa Terezinha (RS) foi de 350 m, enquanto que no poço (MML-09) estudado a espessura de areia inconsolidada foi de 63 m.

No poço MML-09, logo abaixo das areias inconsolidadas foi encontrada a Formação Irati, evidenciando que houve um longo período de erosão ou não deposição.

Acredita-se que o gás gerado nas camadas de carvão da Fm. Rio Bonito da área de estudo escapou através de falhas e fraturas, devido a pouca espessura (aproximadamente 230 m) da coluna de sedimentos acima das camadas. Na Jazida de Santa Terezinha (RS) como a espessura de sedimentos acima do carvão é de mais de 600 m, o gás gerado permaneceu armazenado dentro das camadas de carvão.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises petrográfica e química e a interpretação dos resultados obtidos indicaram que o carvão da Fm. Rio Bonito da Jazida Sul-catarinense tem as características necessárias para a geração de gás. Porém os valores de gás liberado (desorção) obtidos foram muito pequenos, indicando que em algum momento da evolução geológica da jazida houve um escape de gás.

Recomenda-se um estudo para identificar os eventos de soerguimento e subsidência das camadas das formações identificadas no poço MML -09, com o objetivo de determinar quanto tempo as camadas da Formação Rio Bonito ficaram em profundidades relativamente baixas.

Para saber o volume aproximado de gás que estava armazenado no carvão é recomendado a realização de testes de adsorção, pois quando comparados com os valores de desorção podemos obter uma estimativa do grau de saturação de gás da jazida.

Por ser o primeiro poço *CBM* na Jazida Sul-catarinense, sugere-se, para um melhor entendimento dos dados obtidos e posterior comparação, a realização de mais poços, com o objetivo de verificar se em outras áreas da jazida o gás ficou armazenado dentro do carvão, além disso, devido a possibilidade de escape de gás, um estudo mais detalhado das rochas encaixantes é recomendado.

REFERÊNCIAS

- Aramis, J., Pereira, G., Cruz, P.R. & Borges, L.P. 2003. Recursos Minerais Energéticos: Carvão e Urânio. P. In: Bizzi, L. A., Schobbenhaus, C., Vidotti, R. M. & Gonçalves, J.H. 2003. *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*. (eds) CPRM, Brasília, p. 577-601.
- ASTM, 1991. Annual Book of ASTM Standards. Sec 05.05. *Standard Test Methods for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke*. ASTM, D 3173-87, Philadelphia, PA, p. 324-325.
- ASTM, 1991, Annual Book of ASTM Standards. Sec. 05.05 *Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal*. ASTM, D 3174-89, Philadelphia, PA, p.326-328.
- ASTM, 1991, Annual Book of ASTM Standards. Sec 05.05. *Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke*. ASTM, D 3175-89a, Philadelphia, PA, p.329-331.
- ASTM, 1991, Annual Book of ASTM Standards. Sec 05.05. *Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter*. ASTM, D 2015-91, Philadelphia, PA, p.266-273.
- Busch, A., Gensterblum, Y., Krooss, B. & Littke, R. 2004. Methane and carbon dioxide adsorption – diffusion experiments on coal: upscaling and modeling. *International Journal of Coal Geology*, 60: 151-168.
- Butland, C. 2006. *Coal seam gas associations in the Huntly, Ohay e Greymouth Regions, New Zealand*. 163f. Dissertação de Mestrado - Department of Geological Sciences, University of Canterbury, New Zealand.
- Clayton, J. L. 1998. Geochemistry of coalbed gas – A review. *International Journal of Coal Geology*, 35: 159-173.
- CPRM, 2000. *Folha de Criciúma – SH.22-X-B*.
- Crosdale, P. J.; Beamish, B. B. & Valix, M. 1998. Coalbed methane sorption related to coal composition. *International Journal of Coal Geology*, [S.l.], 35: 147-158.
- Fails, T. 1996. Coalbed Methane potential of some variscan foredeep basins. In: Gayer, R. & Harris, I. *Coalbed Methane and Coal Geology*, edited. Geological Society Special Publication, 344p, London, N° 109.
- Formoso, M.L. 1984. Difractometria de Raios X. In: Gomes, C.B. (Coord.). *Técnicas Analíticas Instrumentais aplicadas à Geologia*. São Paulo, Edgard Blücher, p. 1-43.
- Goodarzi, F. 1983. A comparison of optical properties of carbonized sporinite and vitrinite concentrates of coals of the same rank. *Journal of Microscopy*, 132(3):279-288.

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

Ika Werke, 2000. Manual IKA Calorimeter System, C2000 basic/ C2000 contr ol. Operating instructions. USA. www.ika.net

International Classification of in-seam coals. 1998. Economic Commission for Europe, Committee on Sustainable Energy, United Nations, Geneva, 41p.

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

ISO-7404/3. 1985. Methods for the Petrographic Analysis of Bituminous Coal and Anthracite. Part 3. *Methods of determining maceral group composition*. 4p.

Kalkreuth, W., Holz, M., Kern, M., Burger, H., Schauf, A., Prissang, R., Sousa, M. L. & Rodrigrez, C. 2003. The coalbed methane potential of the Paraná Basin. *In: Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás*, 2, Rio de Janeiro, *Anais*, p.1-6, CD ROM.

Kalkreuth, W., Holz, M., Casagrande, J., Cruz, R., Oliveira, T., Kern, M., Levandowski, J. & Rolim, S. 2008. O Potencial de Coalbed Methane (CBM) na jazida de Santa Terezinha – resultados preliminares da modelagem 3D da jazida e do poço de exploração CBM001-ST-RS. *Revista Brasileira de Geociências*, 38 (2): 1–15.

Kalkreuth, W., Holz, M., Mexias, A., Balbinot, M., Levandowski, J., Willet, J., Finkelman, R. & Burger, H. 2010. Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 84: 213-236.

Karweil, J. 1969. Actuelle Probleme der Geochemie der kohle. *In: Advances in Organic Geochemistry*. Oxford, Pergamon Press, p. 59-84.

Kern, M. L. 2002. *Avaliação do potencial gerador de metano das jazidas de Chico Lomã e Santa Terezinha, nordeste do Rio Grande do Sul*. Dissertação de Mestrado, PPGeo/ IG-UFRGS, Porto Alegre, 182 p.

Levandowski, J. 2009. *Petrologia e Geoquímica das camadas de carvão e sua relação com gás natural determinado no poço CBM 001 -ST-RS, Bacia do Paraná*. Dissertação de Mestrado, PPGeo/IG-UFRGS, Porto Alegre, 81p.

Milani, E.J. 1997. *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica Fanerozóica do Gondwana sul -ocidental*. Tese de Doutorado. 225f. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

Milani, E.J. & Ramos, V.A. 1998. Orogenias Paleozóicas no Domínio Sul -Ocidental do Gondwana e os Ciclos de Subsidência da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*. 28(4):473-484.

Milani, E.J. 2000. Geodinâmica Fanerozóica do Gondwana sul-ocidental e a Evolução Geológica da Bacia do Paraná. *In: Holz, M.; De Ros, L.F. (eds) Geologia do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: CIGO/UFRGS. p.275-302.

Milani, E.J., Melo, J.H.G., Souza, P.A., Fernandes, L.A. & França, A.B. 2007. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás*. 15(2):265-287.

MINEROPAR. 1980. Oportunidades empresariais para a exploração de recursos minerais no Paraná. Governo do estado do Paraná, Secretaria da Indústria e Comércio, Minerais do Paraná, S/A. 278p.

MINEROPAR-MINERAIS DO PARANÁ. Curitiba, Paraná. Disponível em: <http://www.mineropar.br.gov.br/>. Acesso em: 10 de maio de 2006.

Murray, D. 1996. Coalbed methane in the U.S.A.: analogues for worldwide development. *In: Coalbed methane and Coal Geology*. Geological Society Special Publication, London, UK, 109: 1-12.

Schneider, R.L., Muhlmann, H., Tommasi, E., Medeiros, R.A., Daemon, R.F. & Nogueira, A.A. 1974. Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 28. *Anais*, Porto Alegre, SBG, 1:41-65.

Schopf, J.M. 1956. A definition of coal. *Economic Geology*, 51: 521-527.

Taylor, G.H., Teichmüller, Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R & Robert, P. 1998. *Organic Petrology*. Berlin, 704p.

Zalán, P.V., Wolff, S., Conceição, J.C.J., Marques, A., Astolfi, M.A., Vieira, I.S., Appi, C.J. & Zanoto, O.A. 1990. Bacia do Paraná. *In: Cabaglia, G.P.R. & Milani, E.J. (Ed.). Origem e evolução das bacias sedimentares*. Rio de Janeiro: Petrobrás. p. 135-168.

APÊNCIDE A

Perfis de detalhe das camadas de carvão armazenados nos cilindros.

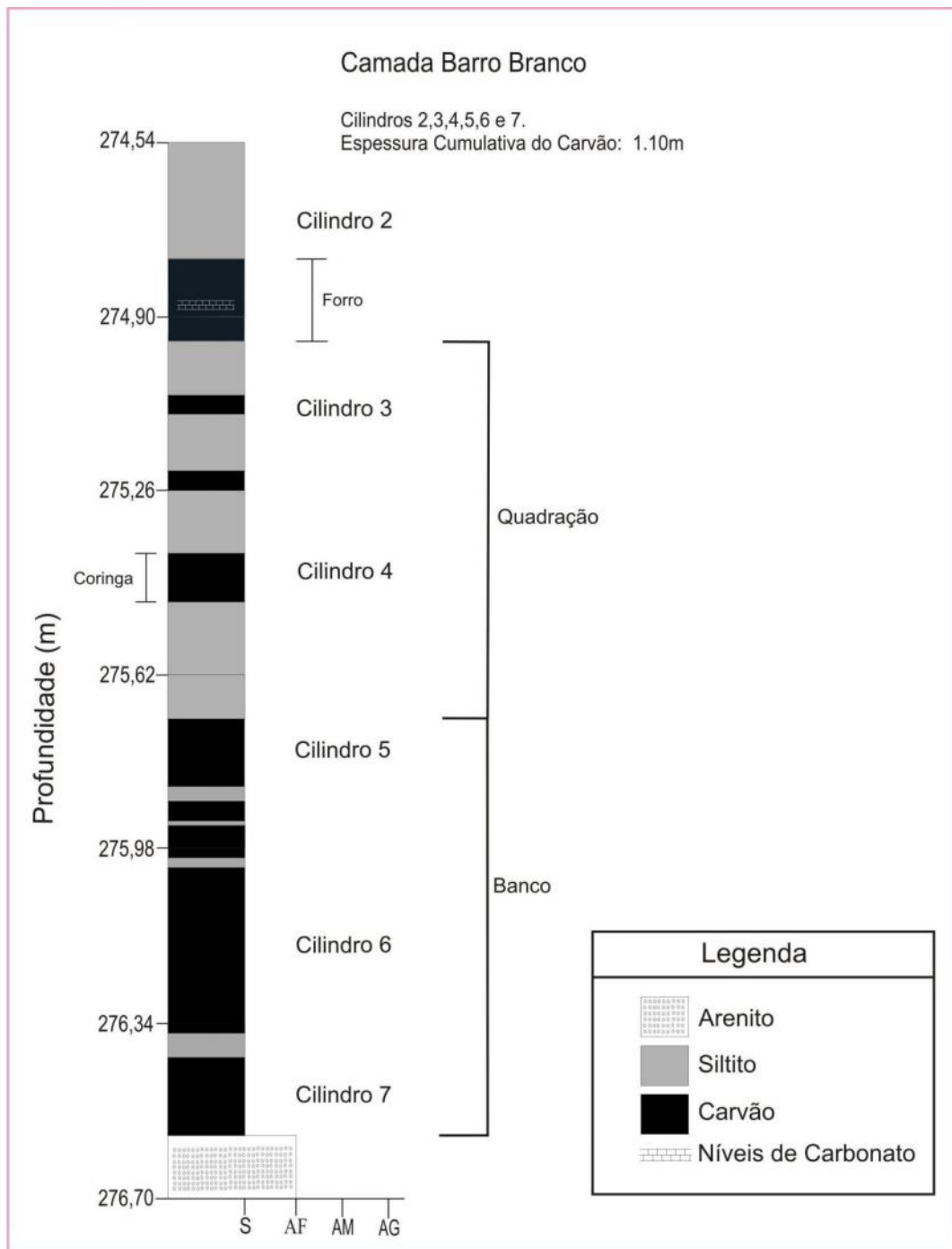


Figura 22. Intervalo de carvão da camada Barro Branco armazenado nos cilindros 2, 3, 4, 5, 6 e 7.

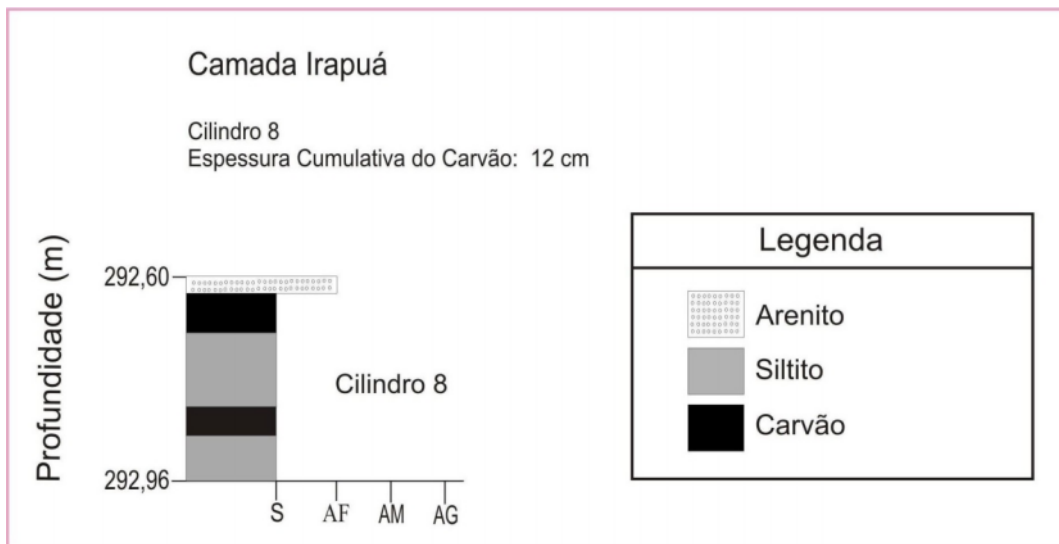


Figura 23. Intervalo de carvão da camada Irapuá armazenado no cilindro 8.

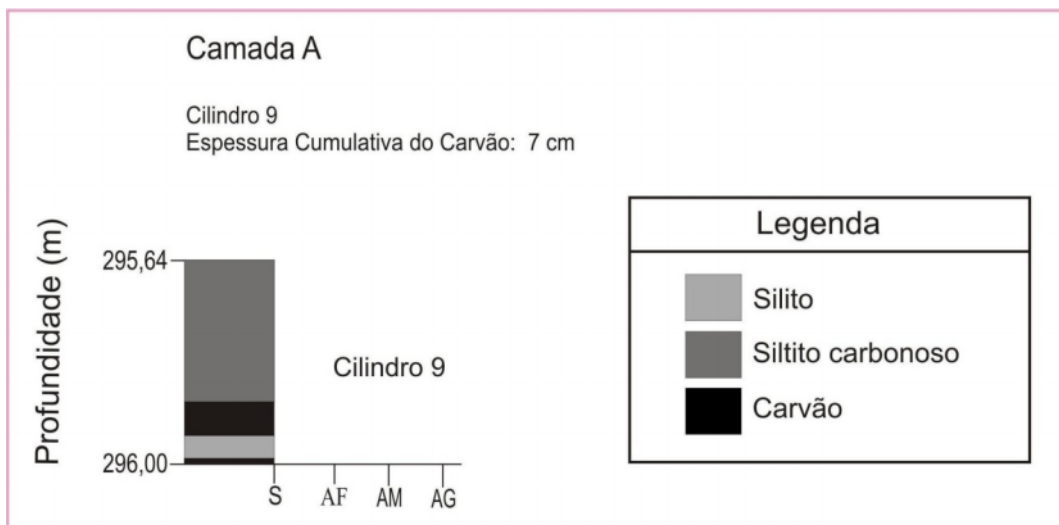


Figura 24. Intervalo de carvão da camada A armazenado no cilindro 9.

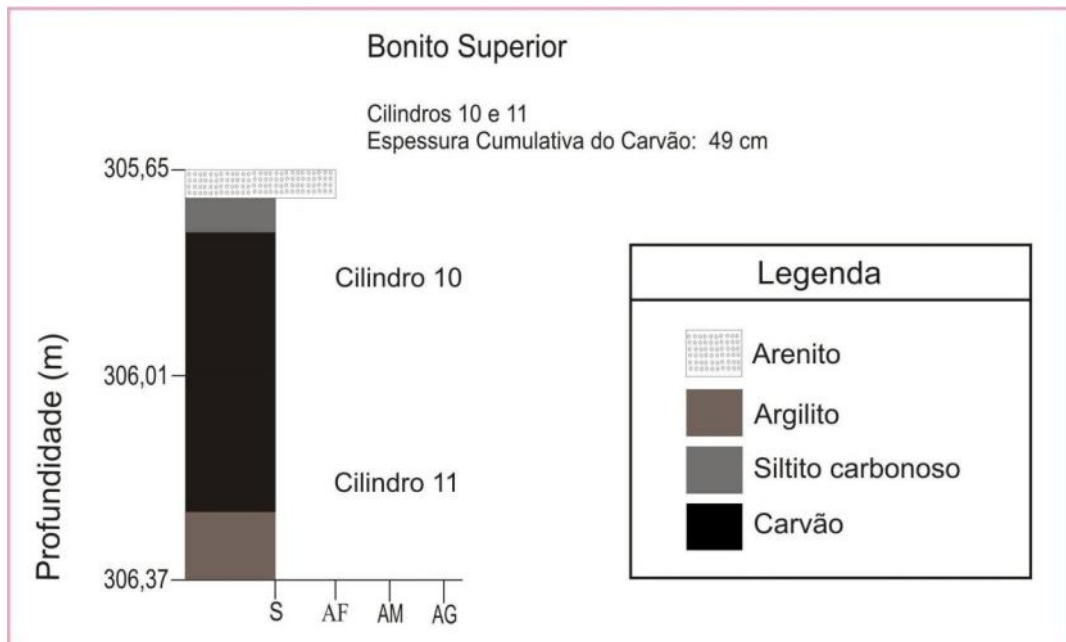


Figura 25. Intervalo de carvão da camada Bonito Superior armazenado nos cilindros 10 e 11.

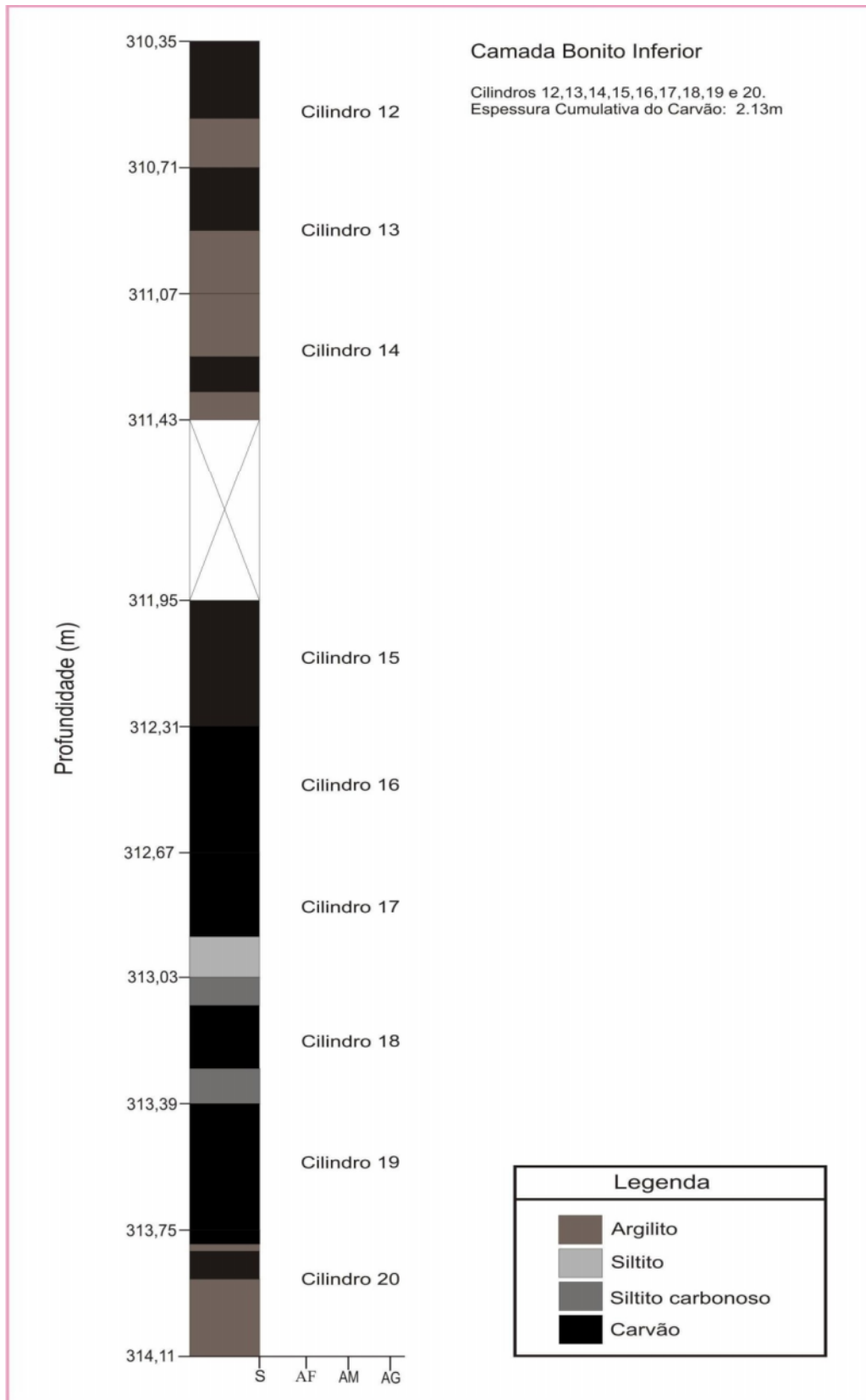


Figura 26. Intervalo de carvão da camada Bonito Inferior armazenado nos cilindros 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 e 20.

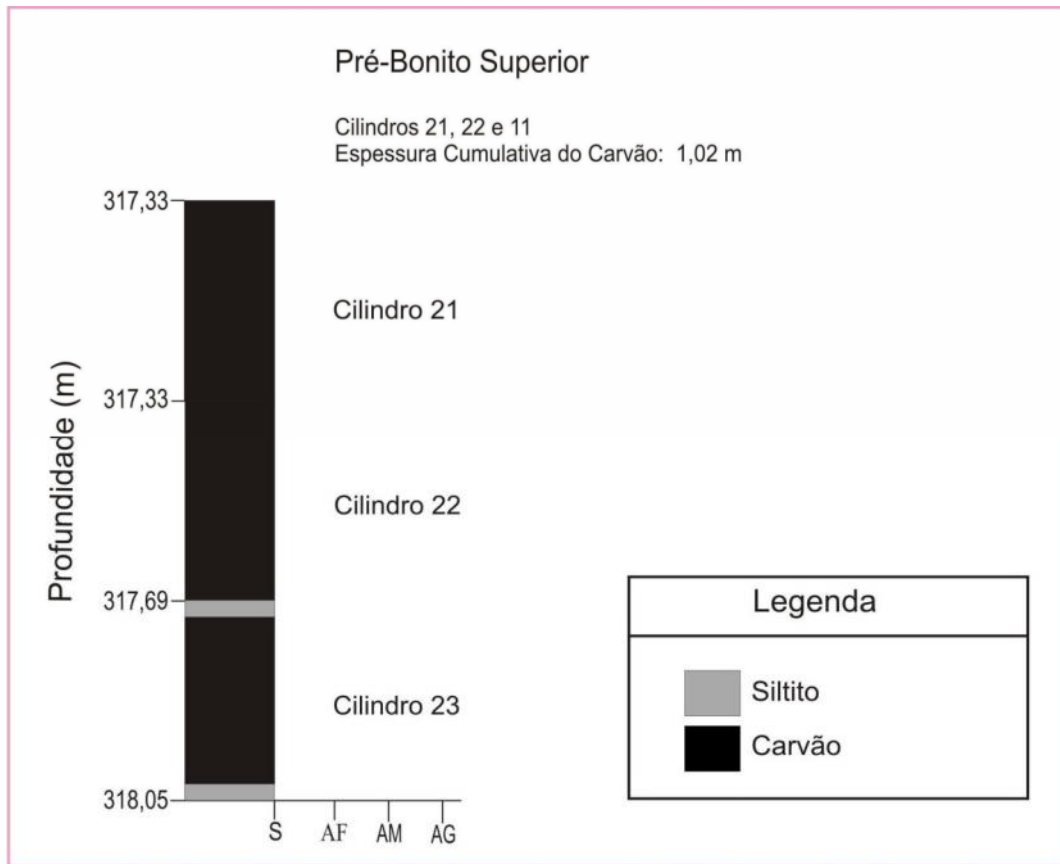


Figura 27. Intervalo de carvão da camada Pré-Bonito Superior armazenado nos cilindros 21, 22 e 23.

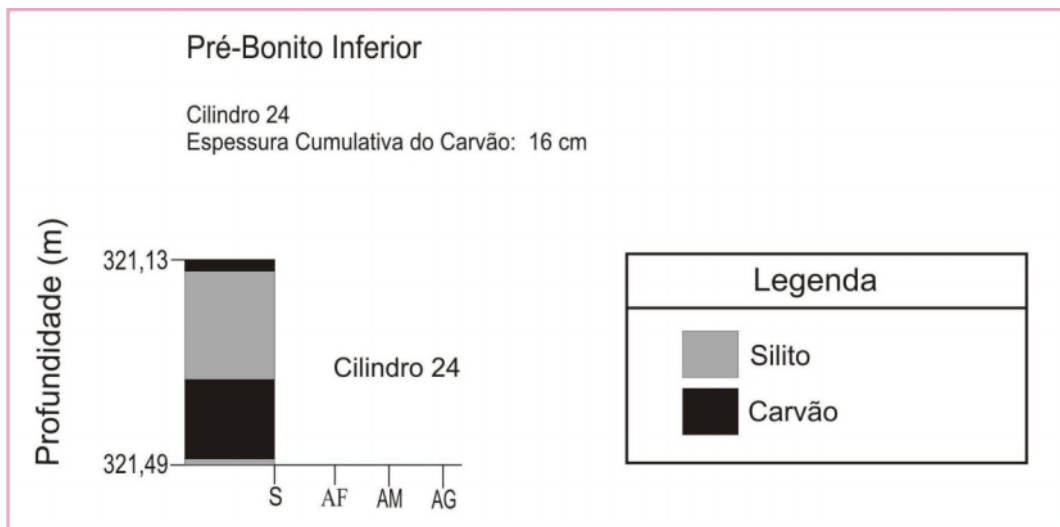


Figura 28. Intervalo de carvão da camada Pré-Bonito Inferior armazenado no cilindro 24.

APÊNCIDE B

Histogramas obtidos na análise de reflectância da vitrinita realizada nas 18 amostras de carvão. Onde o eixo x se refere aos valores de reflectância e o eixo y ao número de pontos.

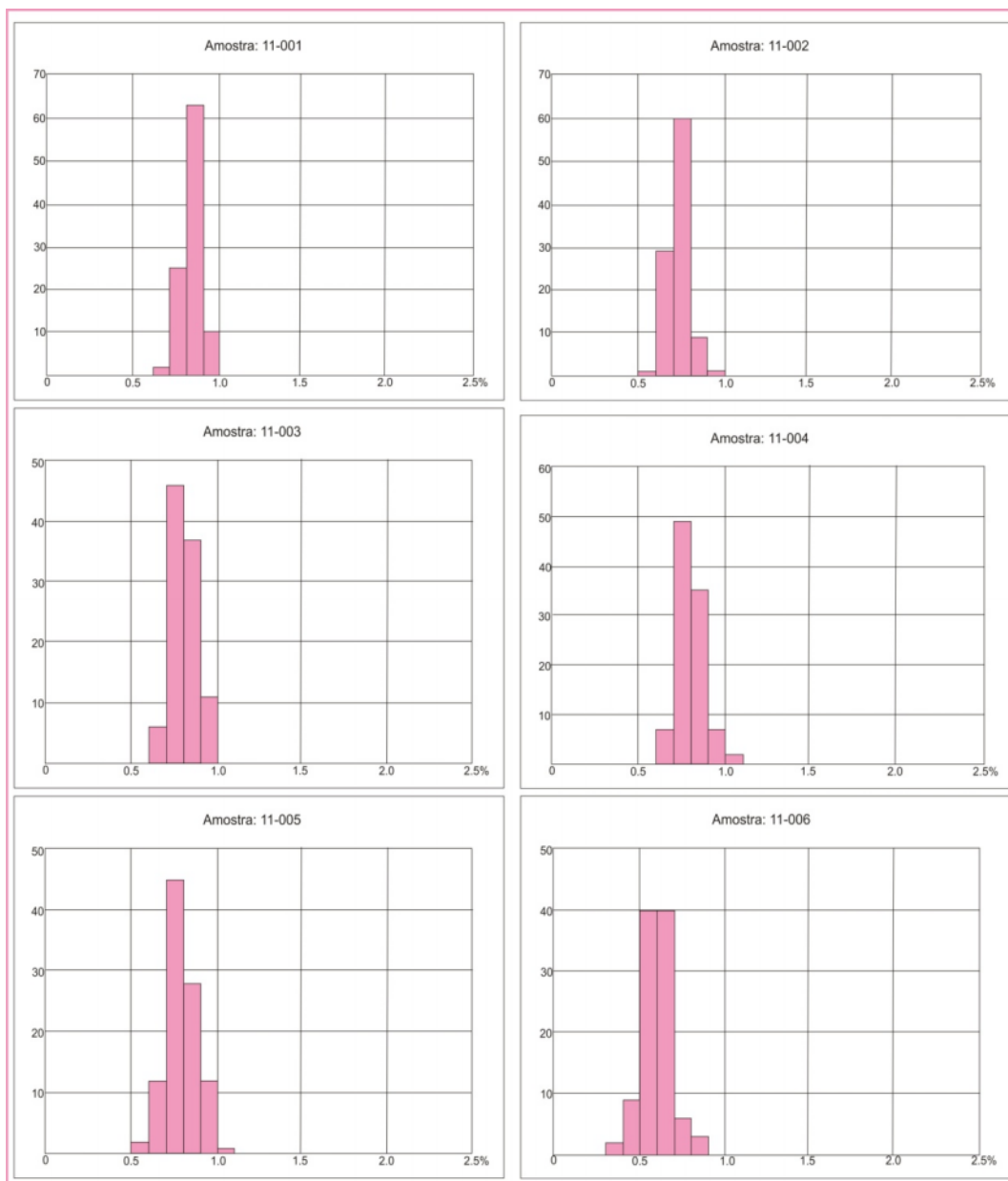


Figura 29. Histogramas referente as amostras da camada Barro Branco (11 -001, 11-002, 11-003, 11-004 e 11-005) e da camada Irapuá (11-006).

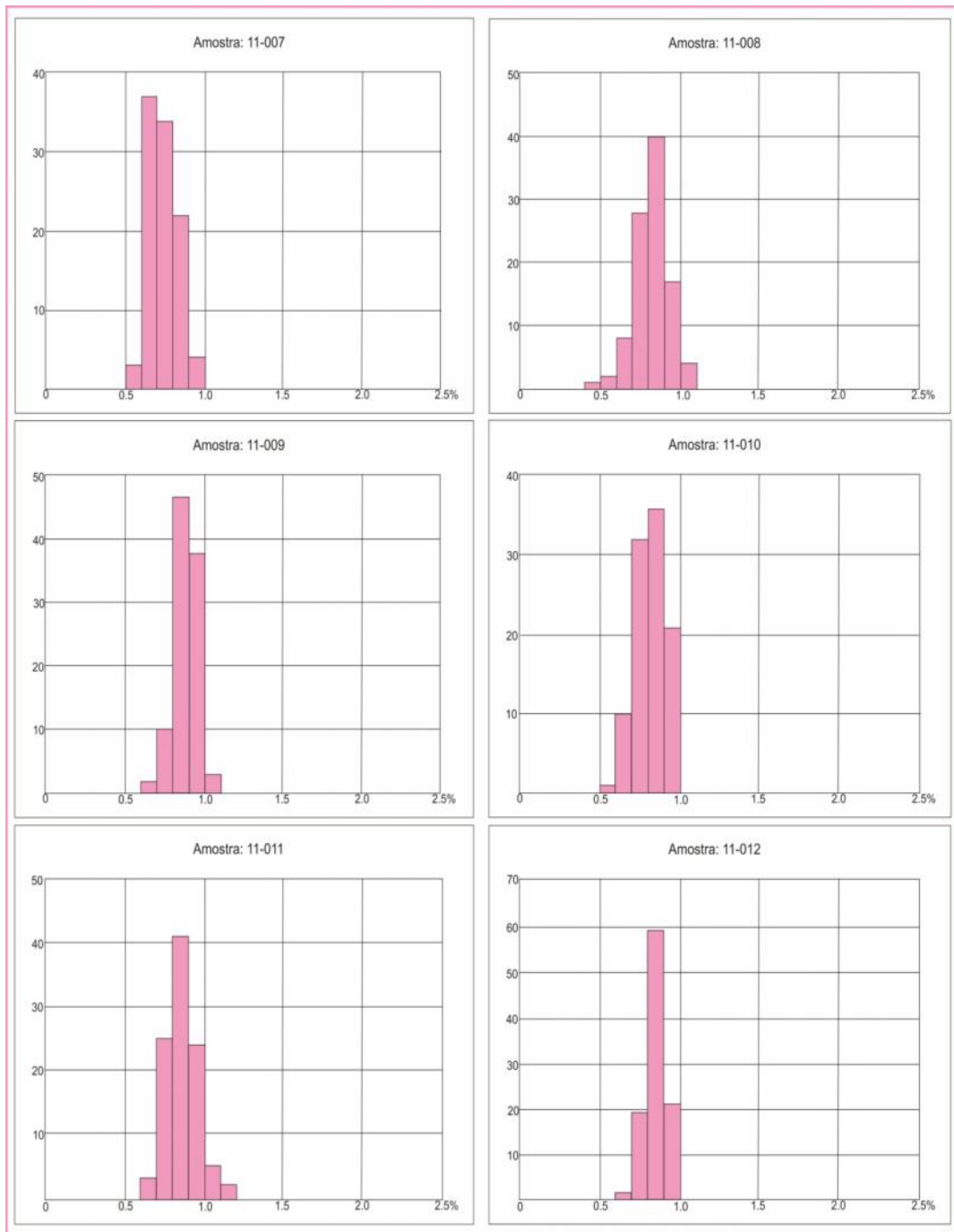


Figura 30. Histogramas referente as amostras da camada A (11-007), camada Bonito Superior (11-008 e 11-009) e Bonito Inferior (11-010, 11-011 e 11-012).

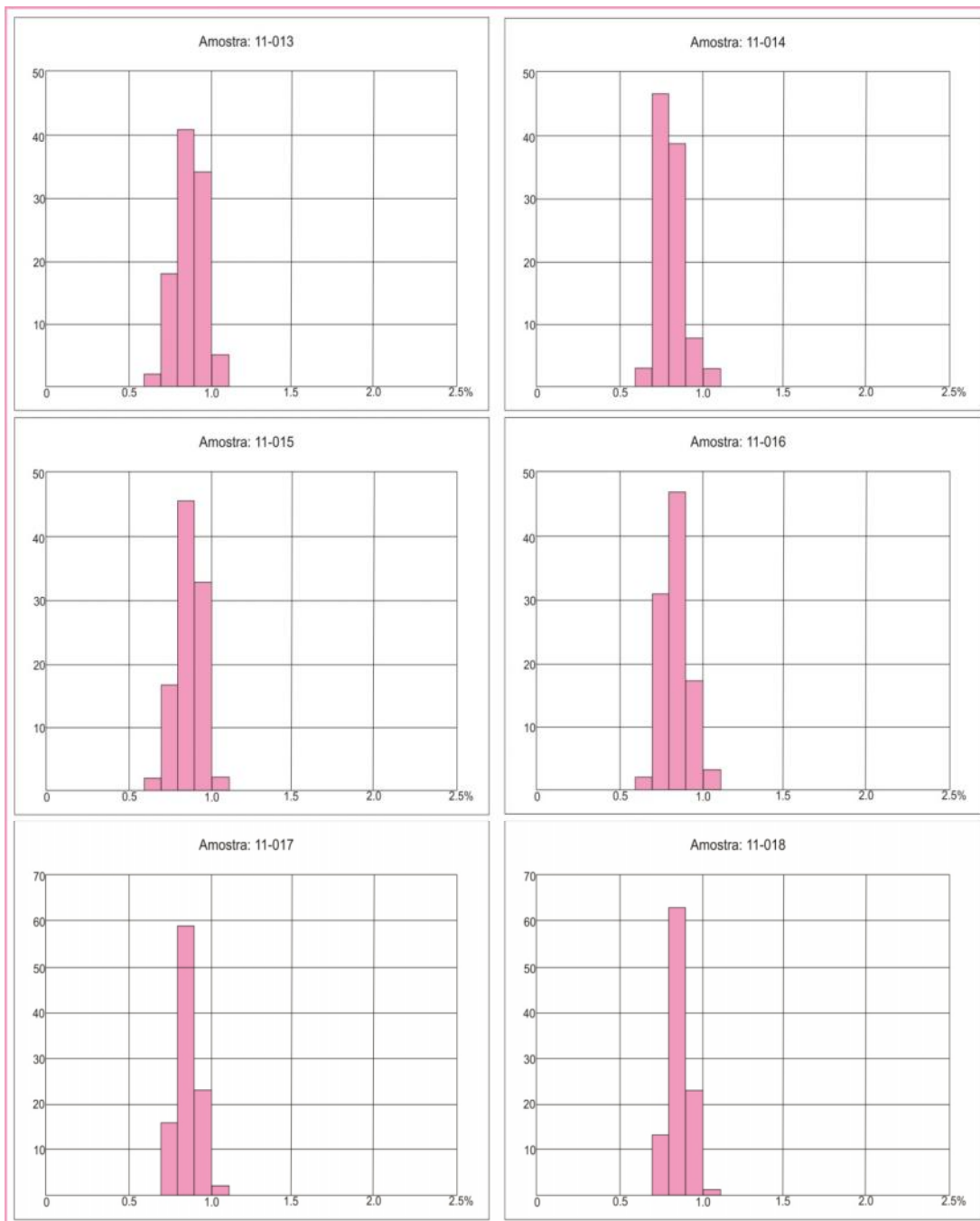


Figura 31. Histogramas referente as amostras da camada Bonito Inferior (11 -013, 11-014 e 11-015), camada Pré-Bonito Superior (11-016 e 11-017) e camada Pré-Bonito Inferior (11-018).

APÊNDICE C

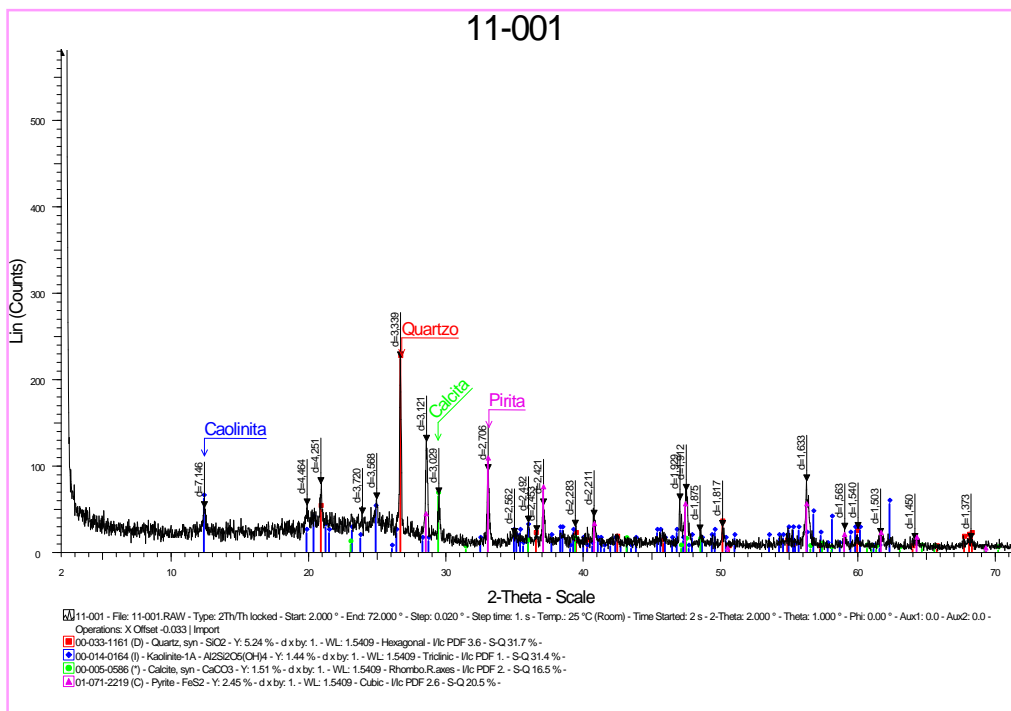


Figura 32. Difratogramas das 18 amostras de carvão obtidos através da análise de difração de raios X.

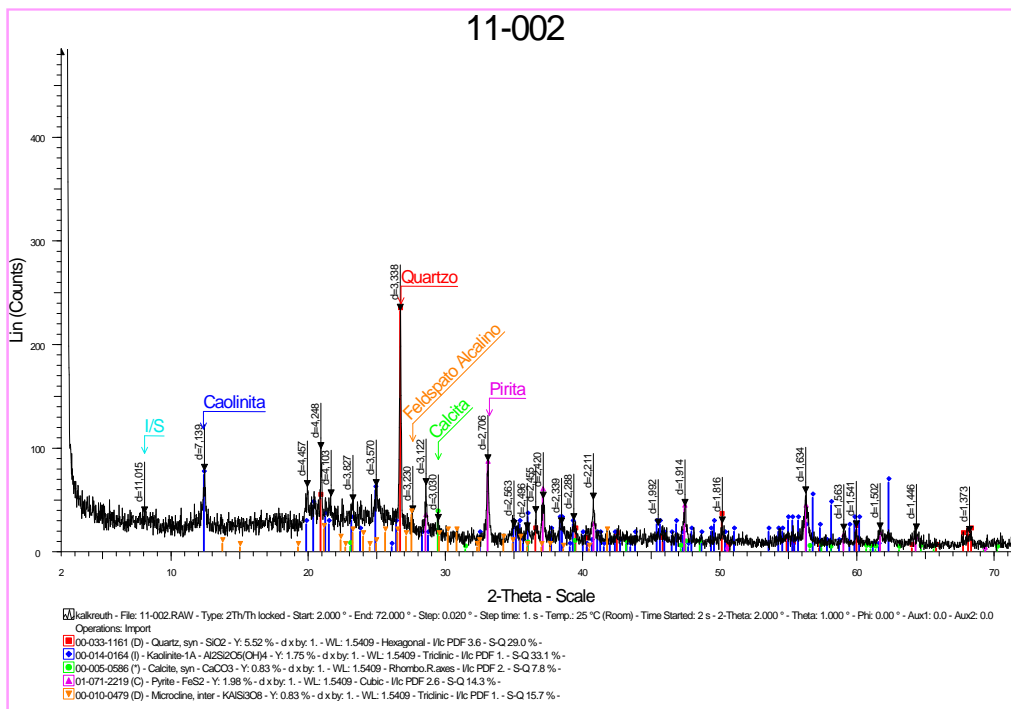


Figura 32. Continuação.

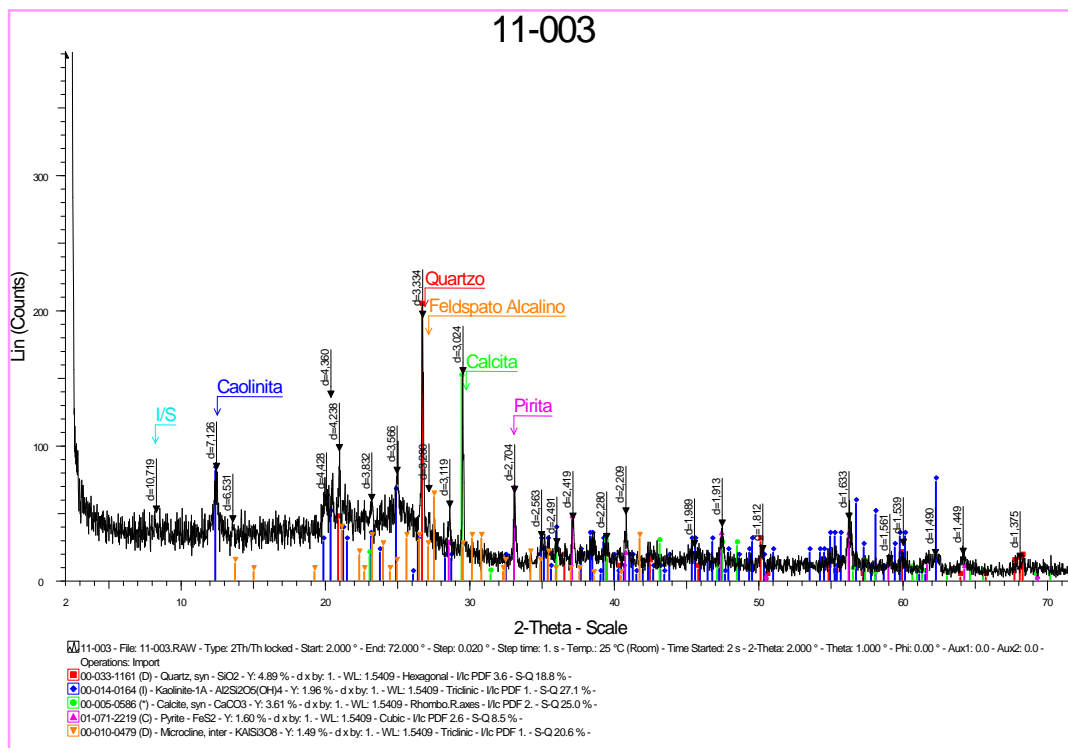


Figura 32. Continuação.

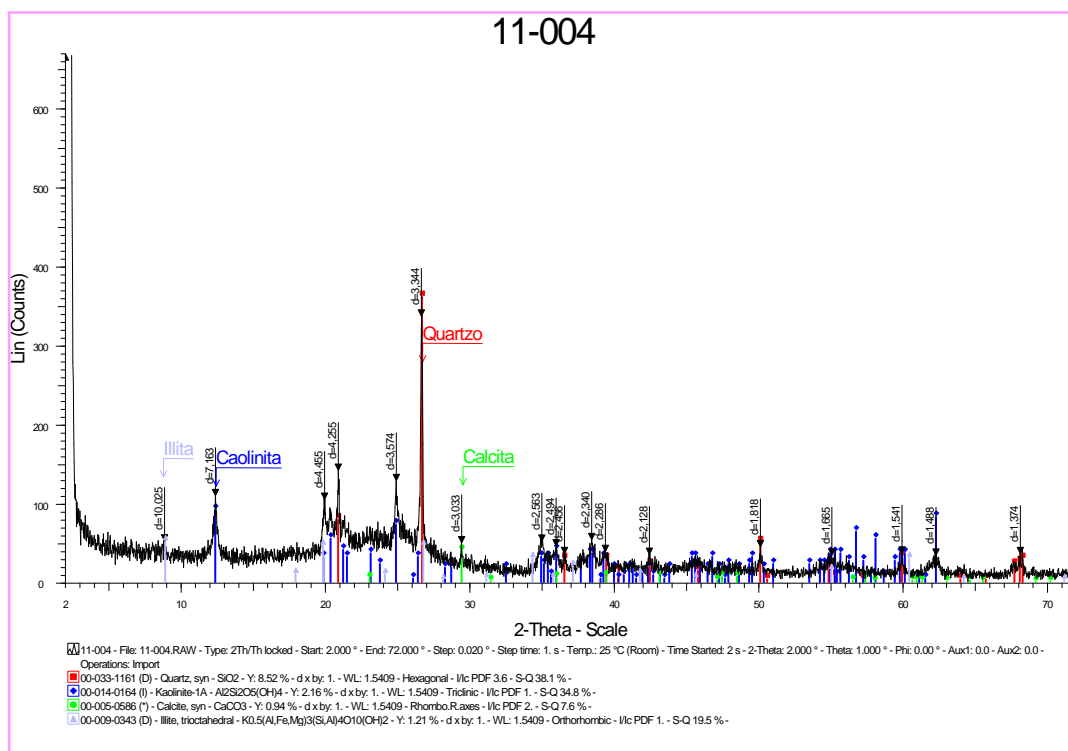


Figura 32. Continuação.

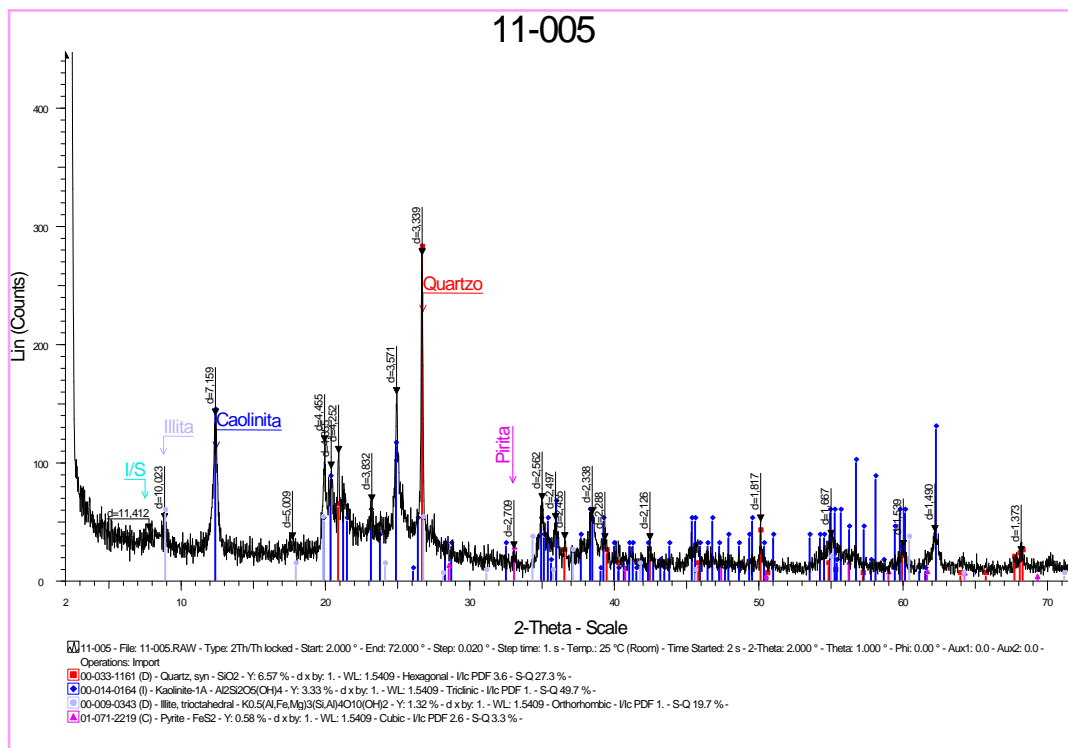


Figura 32. Continuação.

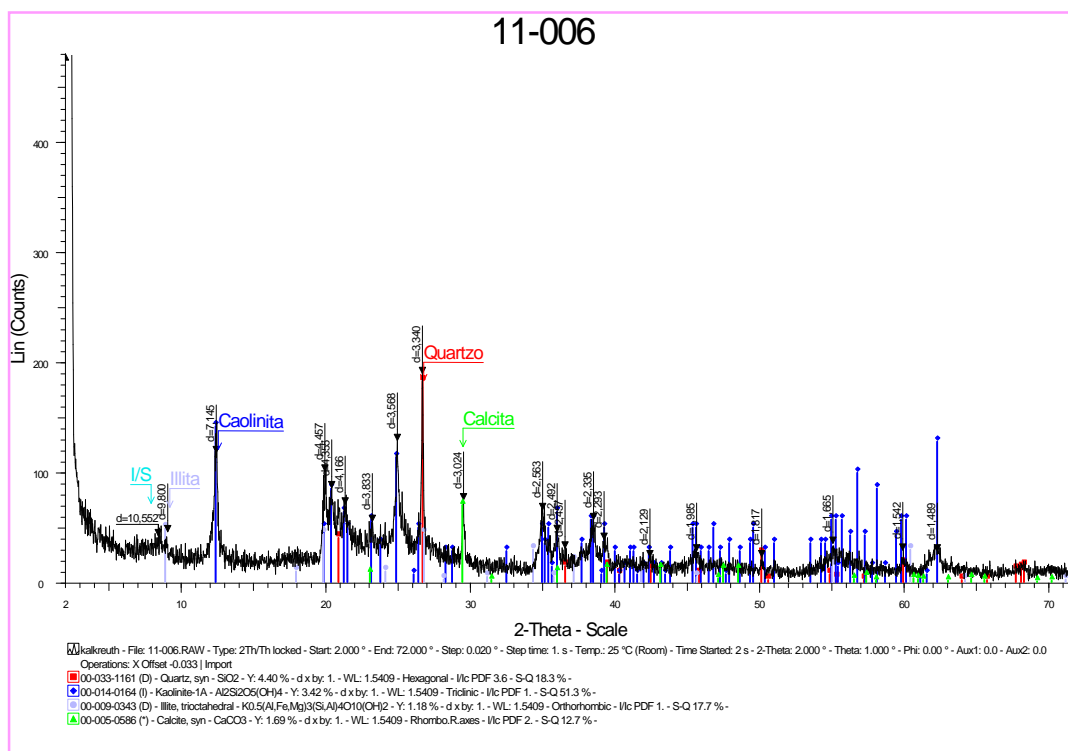


Figura 32. Continuação.

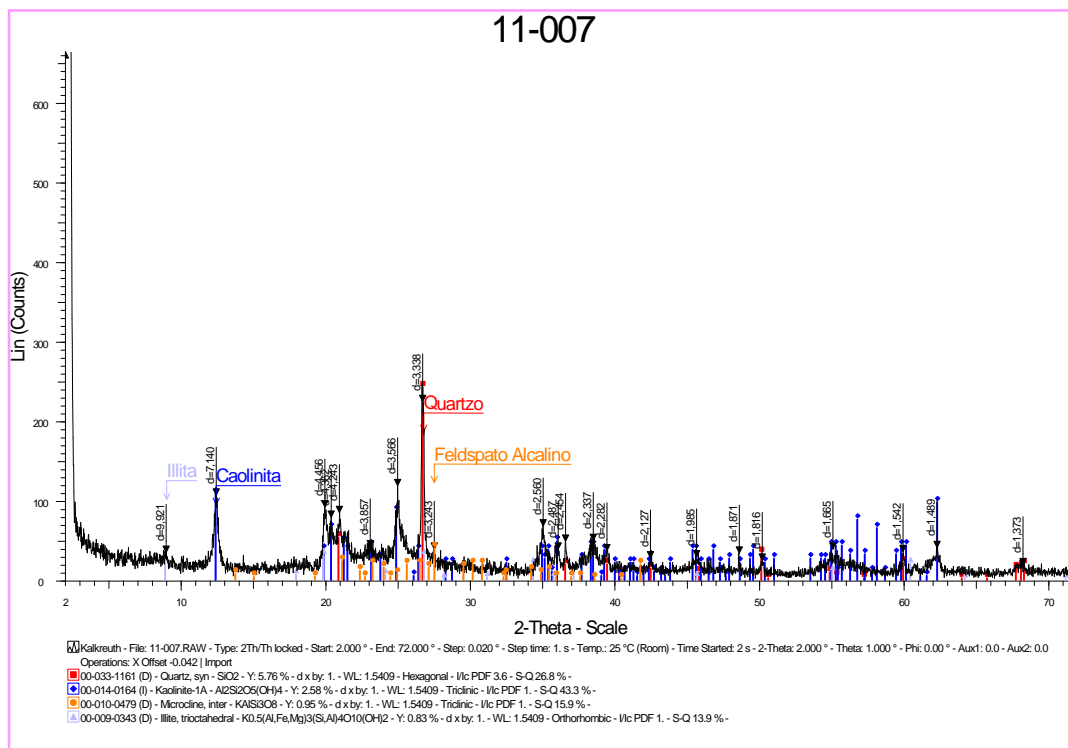


Figura 32. Continuação.

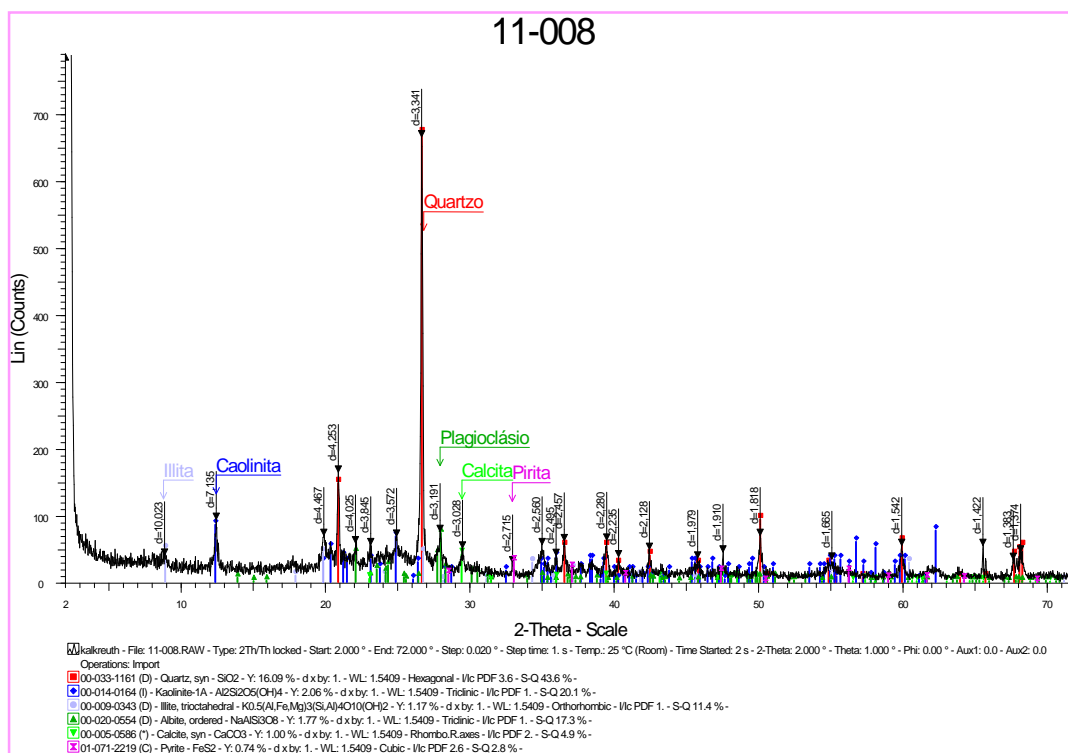


Figura 32. Continuação.

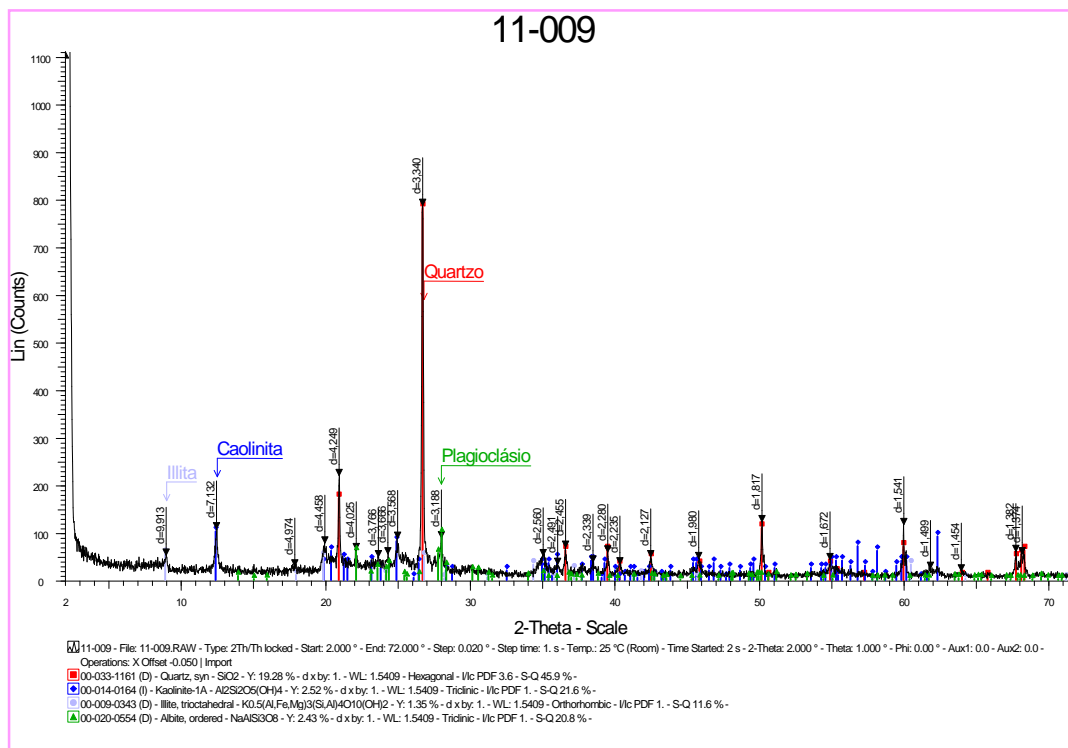


Figura 32. Continuação.

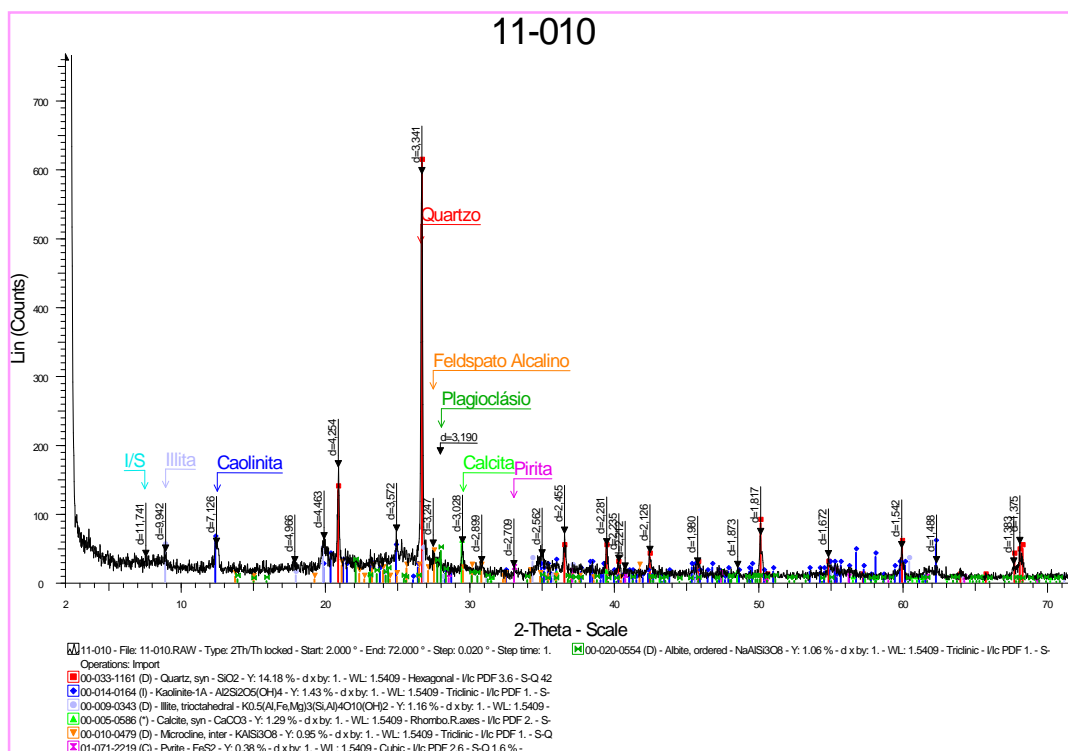


Figura 32. Continuação.

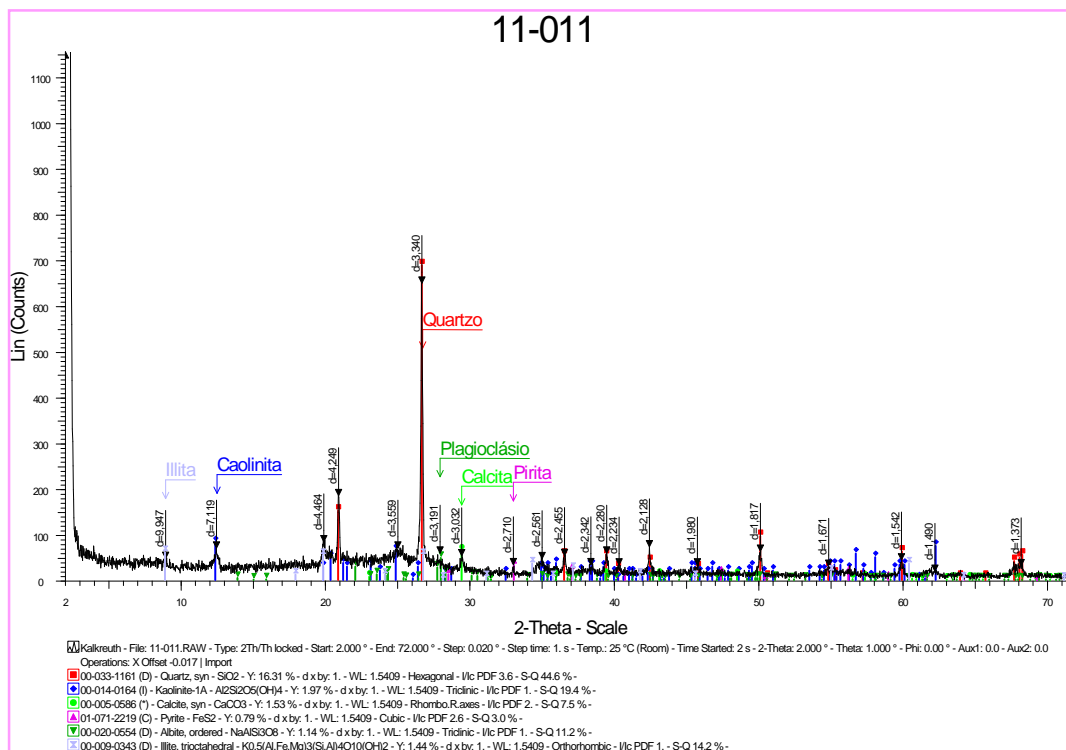


Figura 32. Continuação.

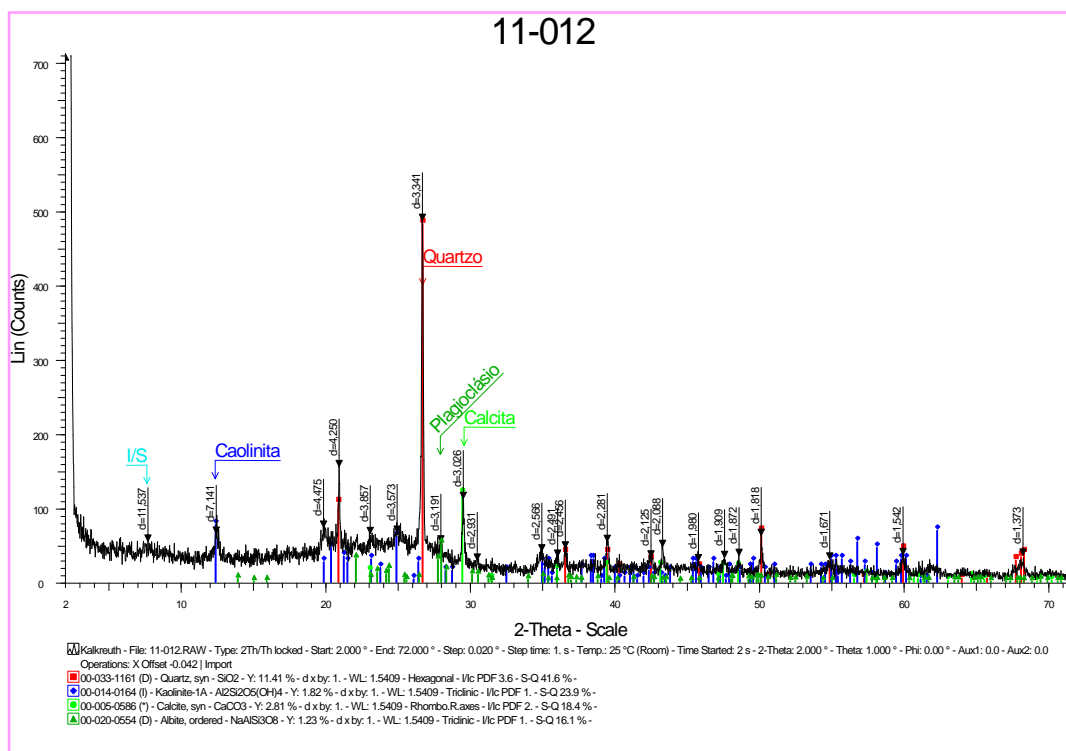


Figura 32. Continuação.

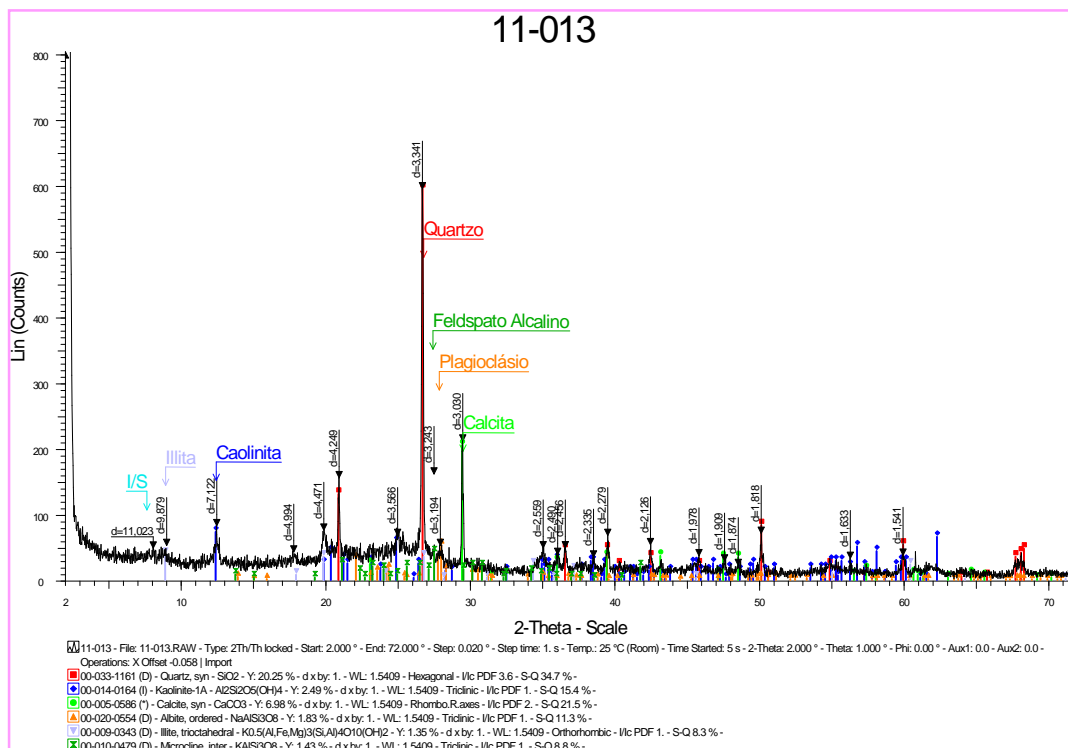


Figura 32. Continuação.

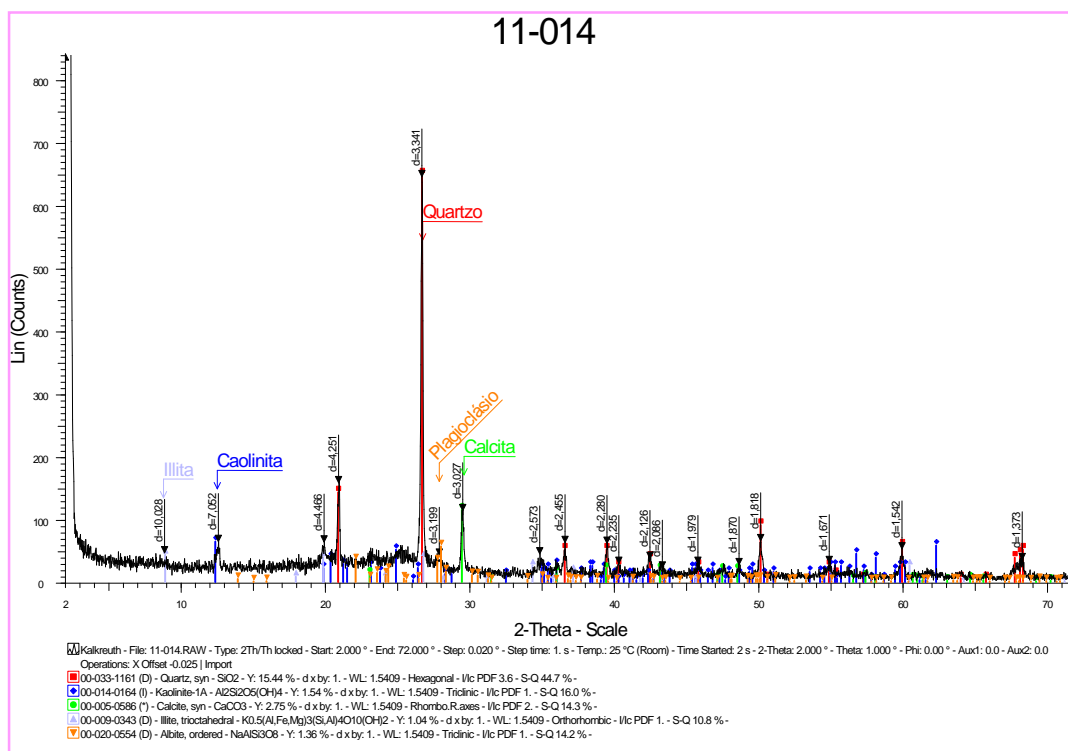


Figura 32. Continuação.

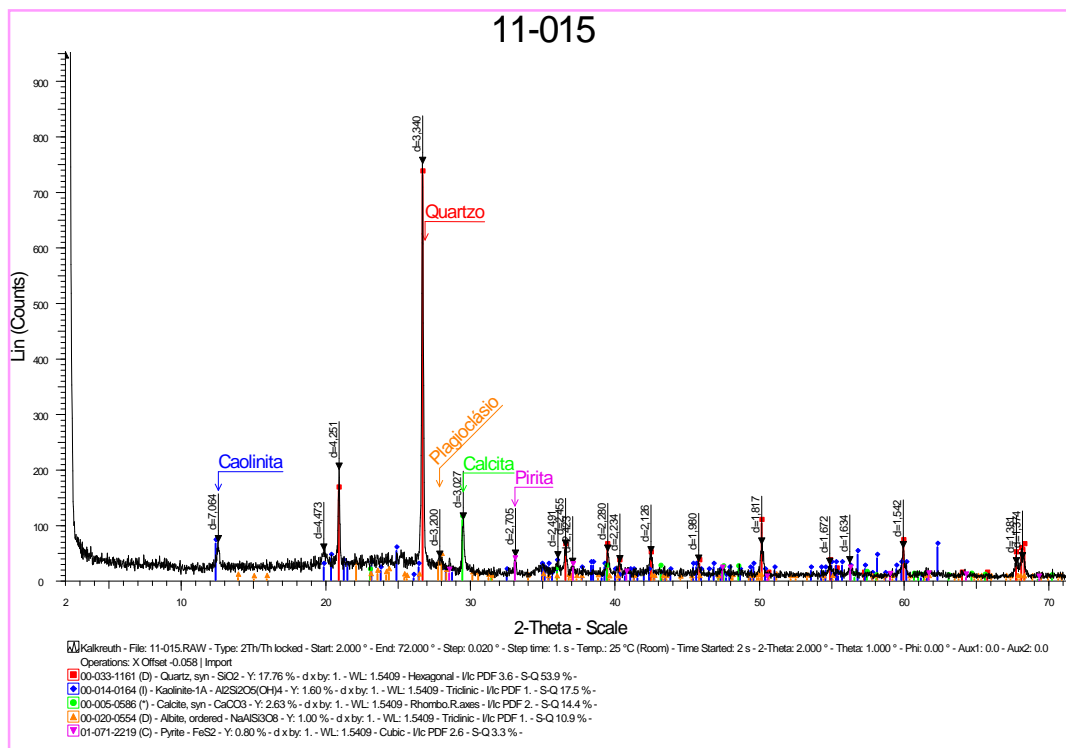


Figura 32. Continuação.

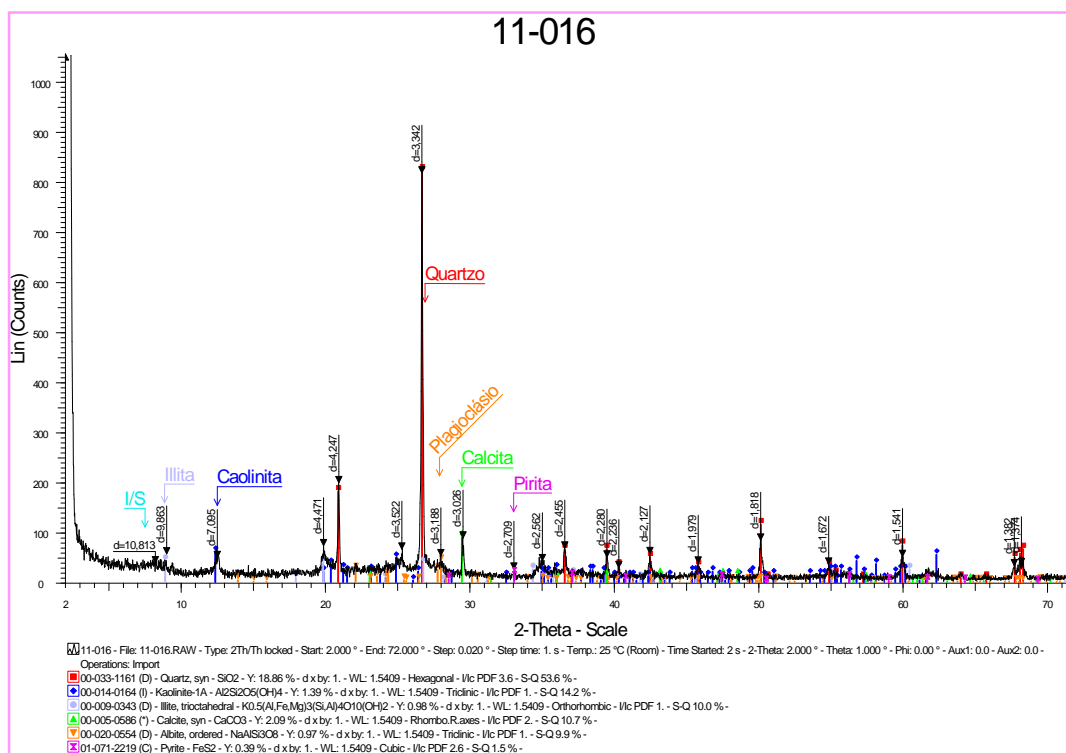


Figura 32. Continuação.

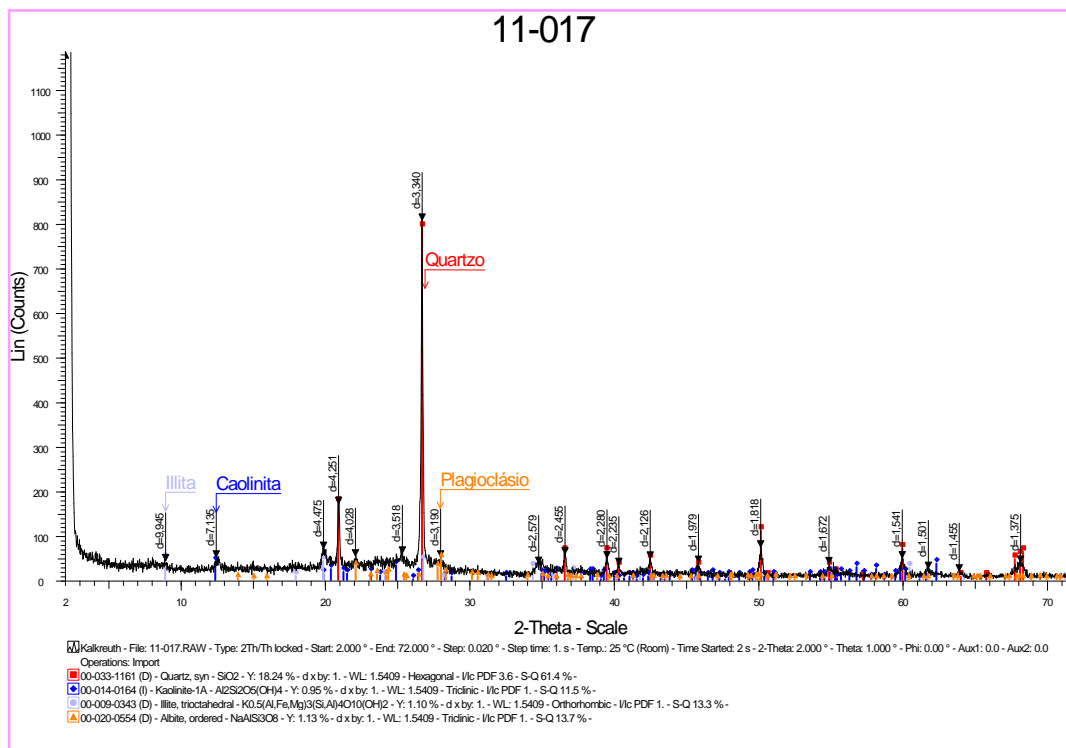


Figura 32. Continuação.

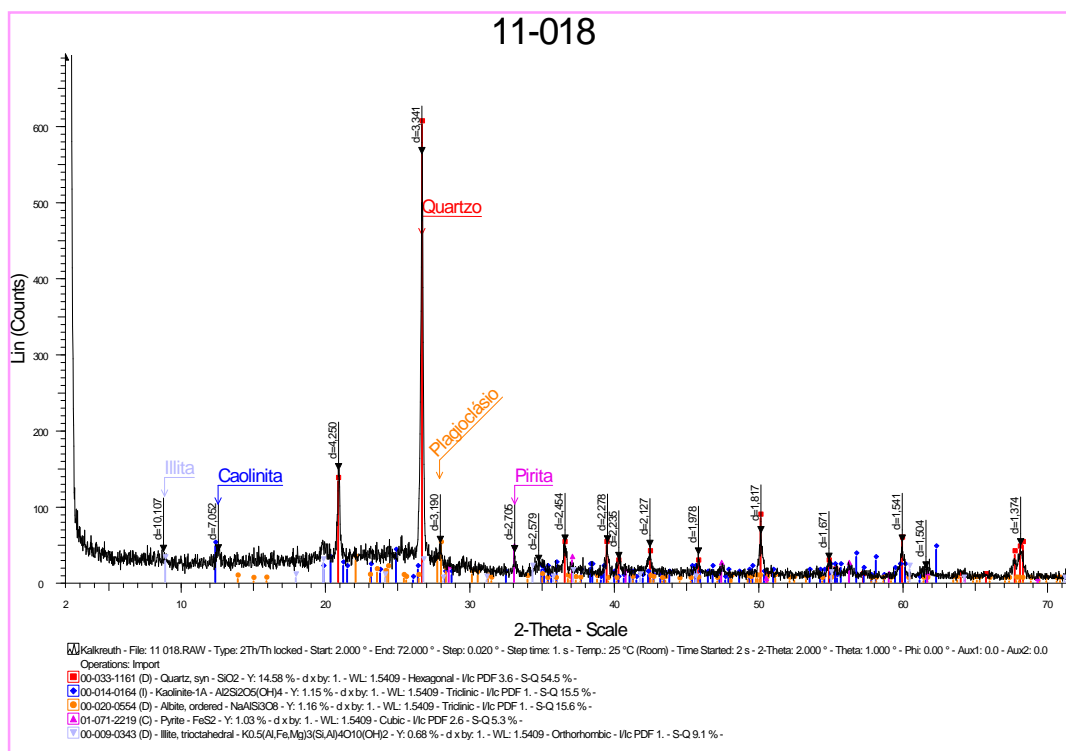


Figura 32. Continuação.

APÊNDICE D

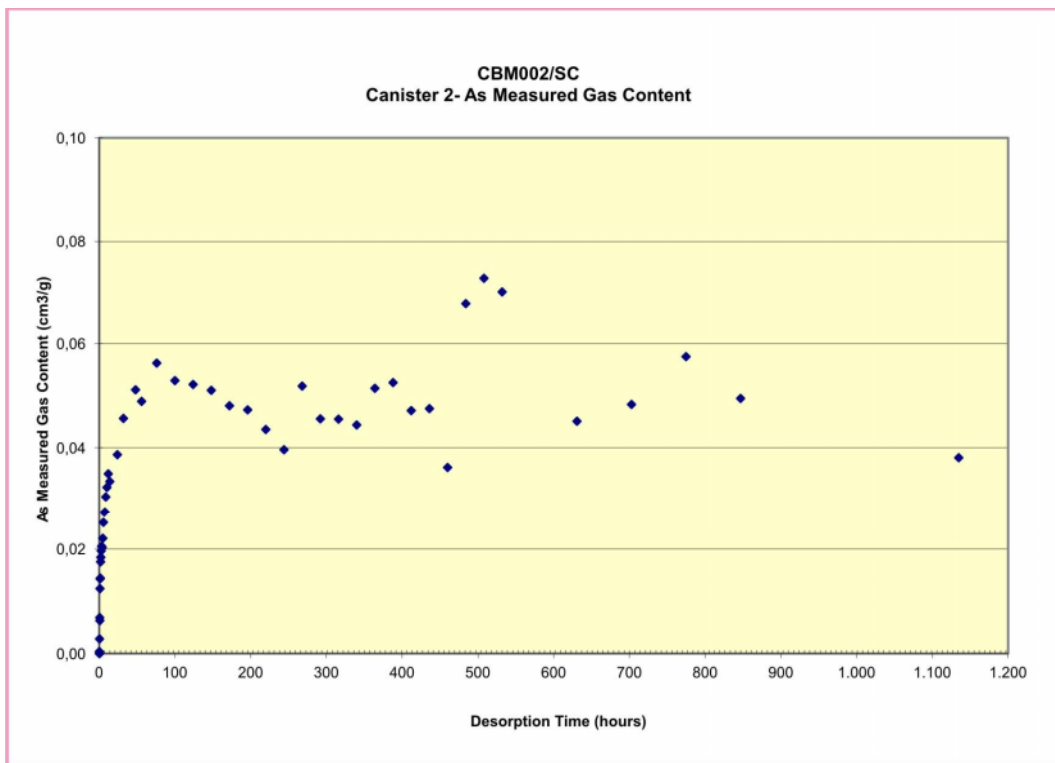


Figura 33. Gráficos dos testes de desorção para os 23 cilindros analisados.

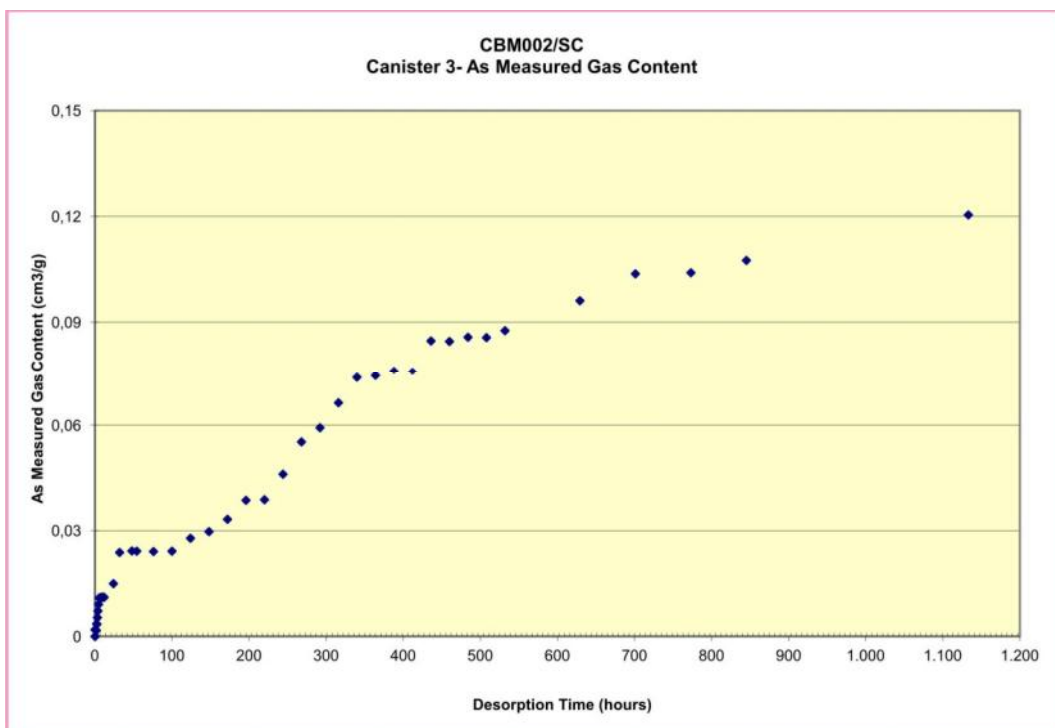


Figura 33. Continuação.

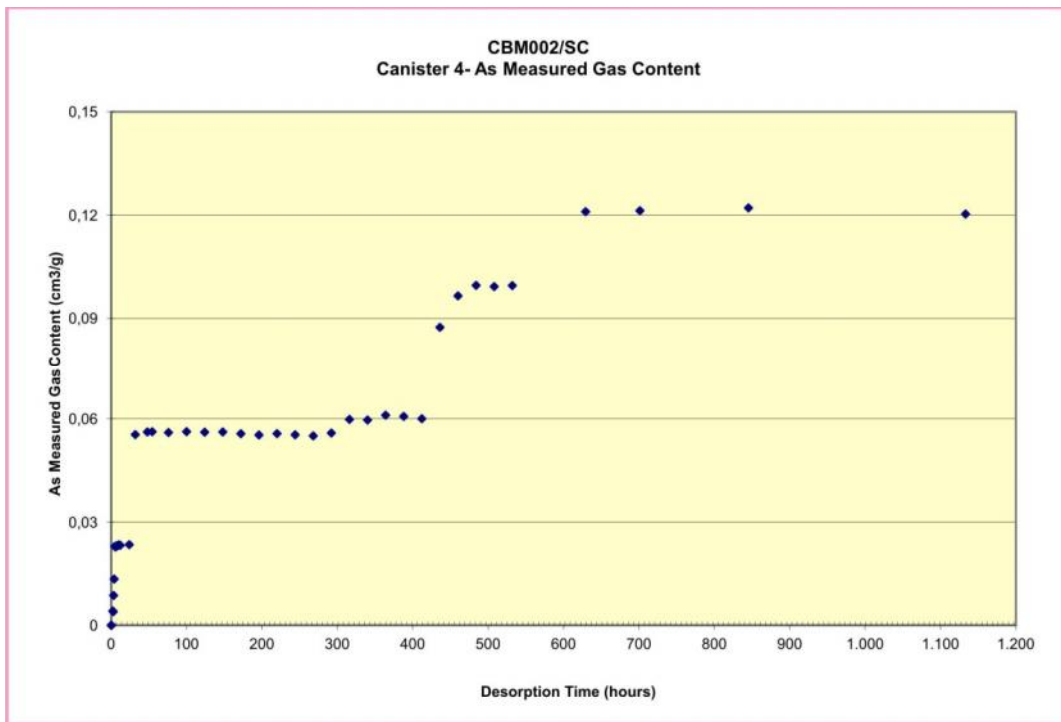


Figura 33. Continuação.

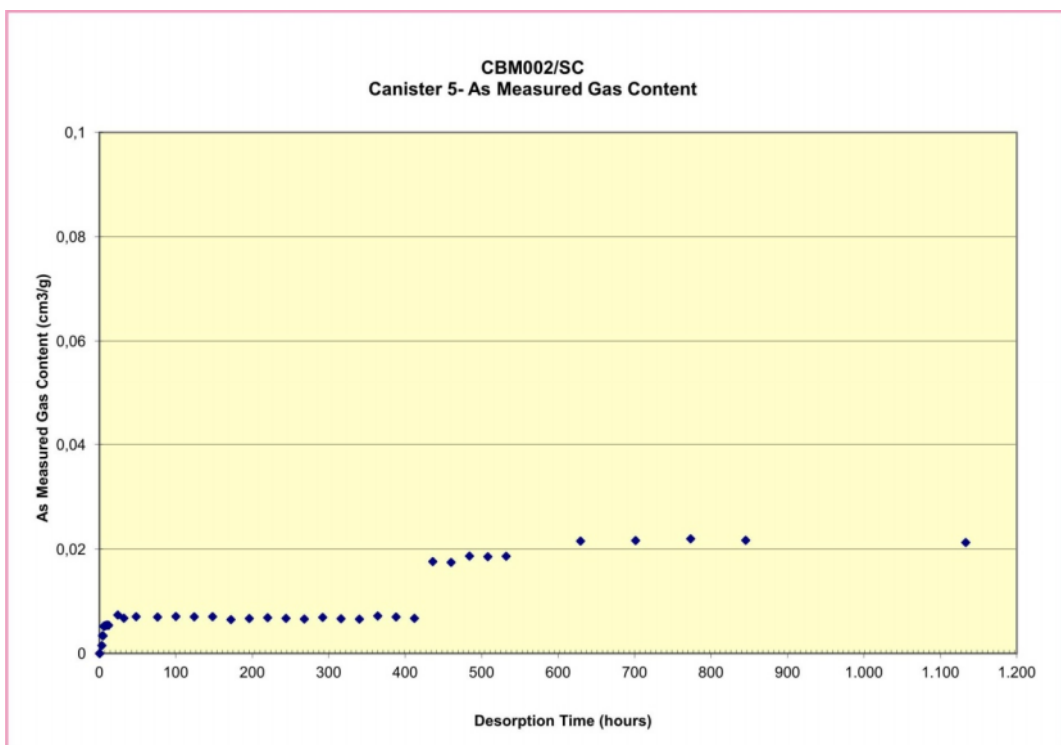


Figura 33. Continuação.

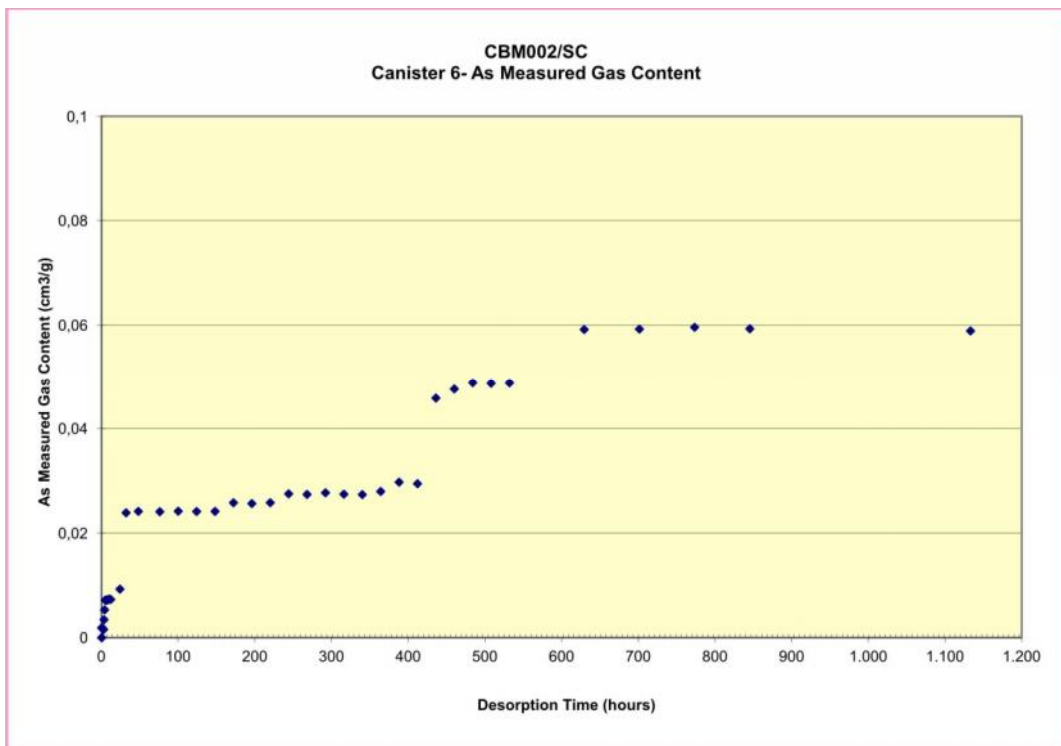


Figura 33. Continuação.

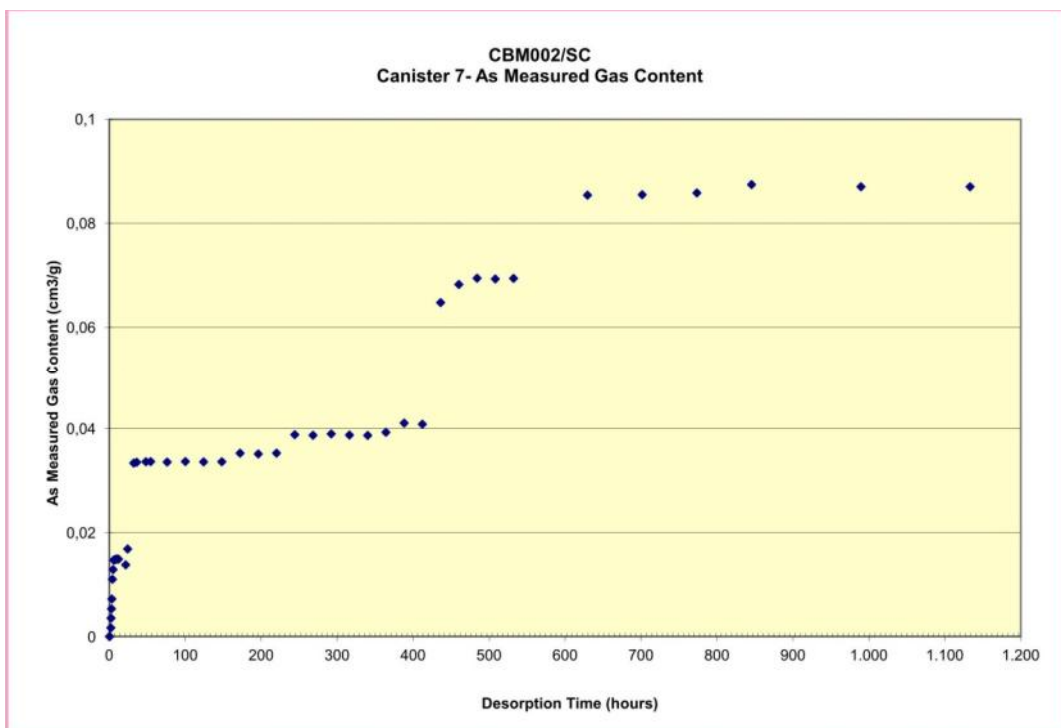


Figura 33. Continuação.

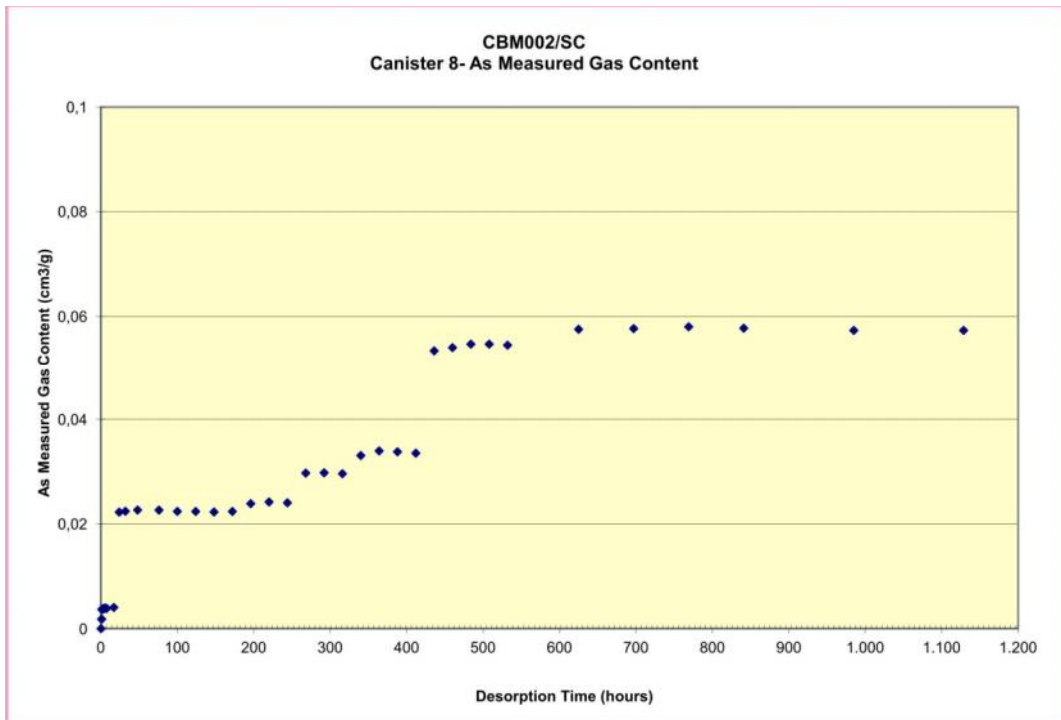


Figura 33. Continuação.

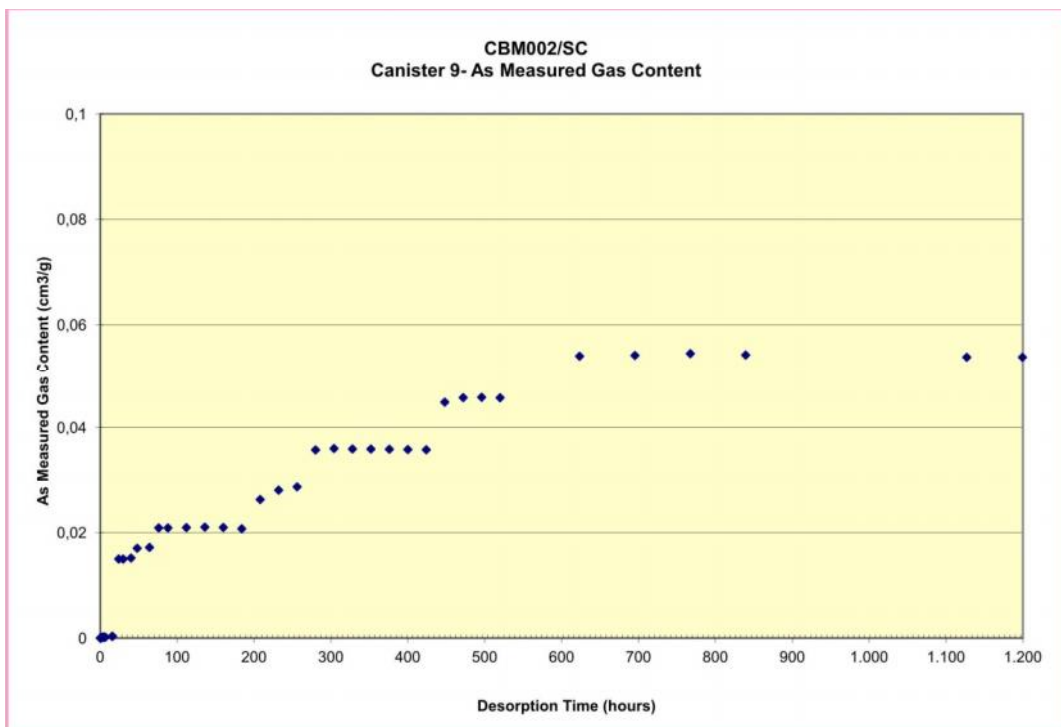


Figura 33. Continuação.

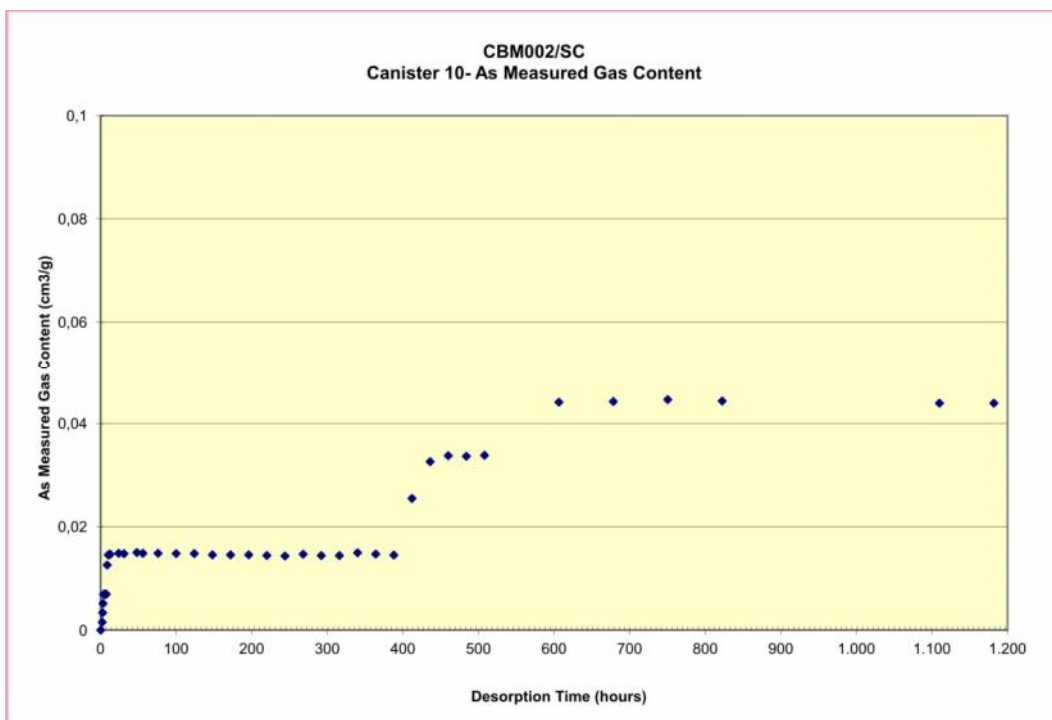


Figura 33. Continuação.

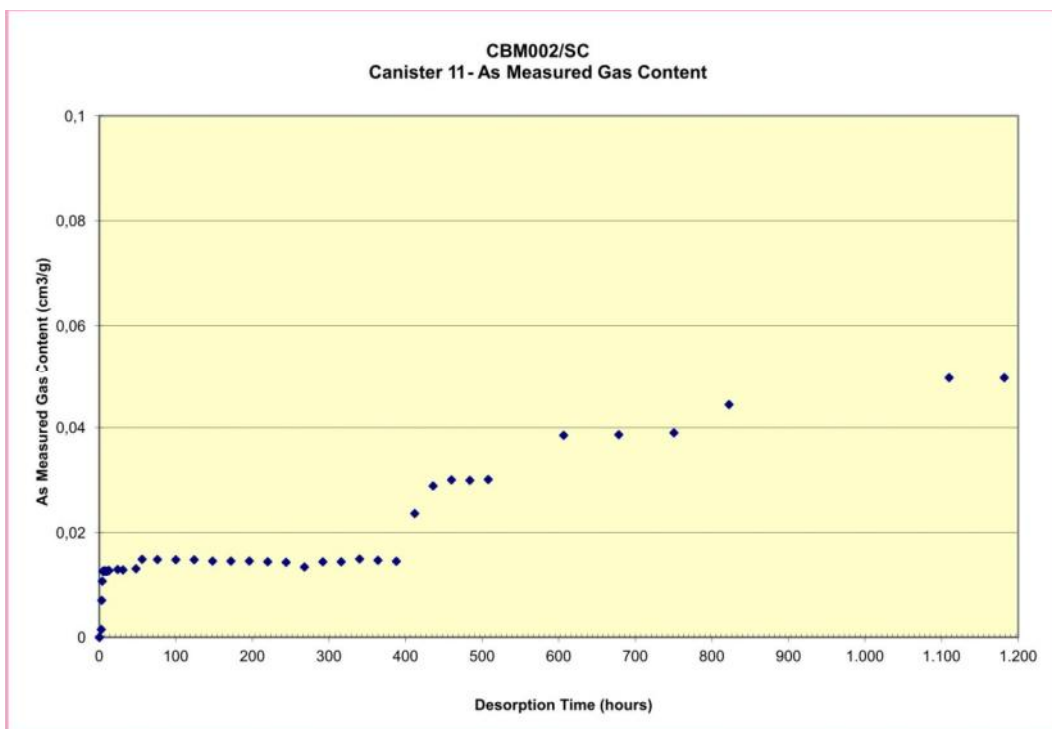


Figura 33. Continuação.

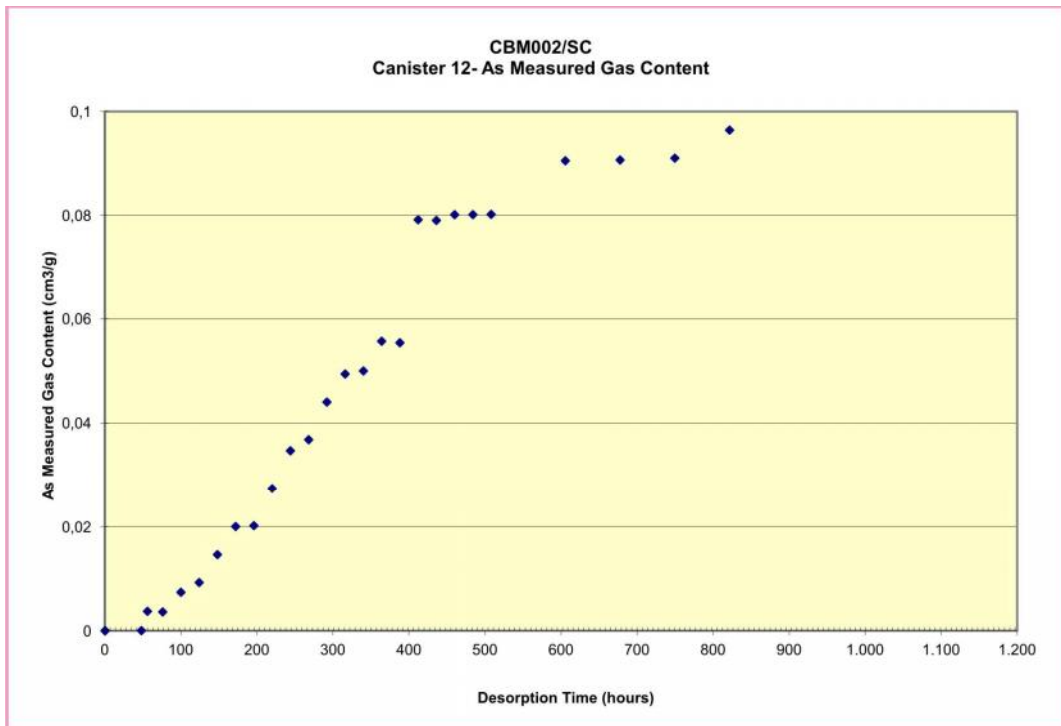


Figura 33. Continuação.

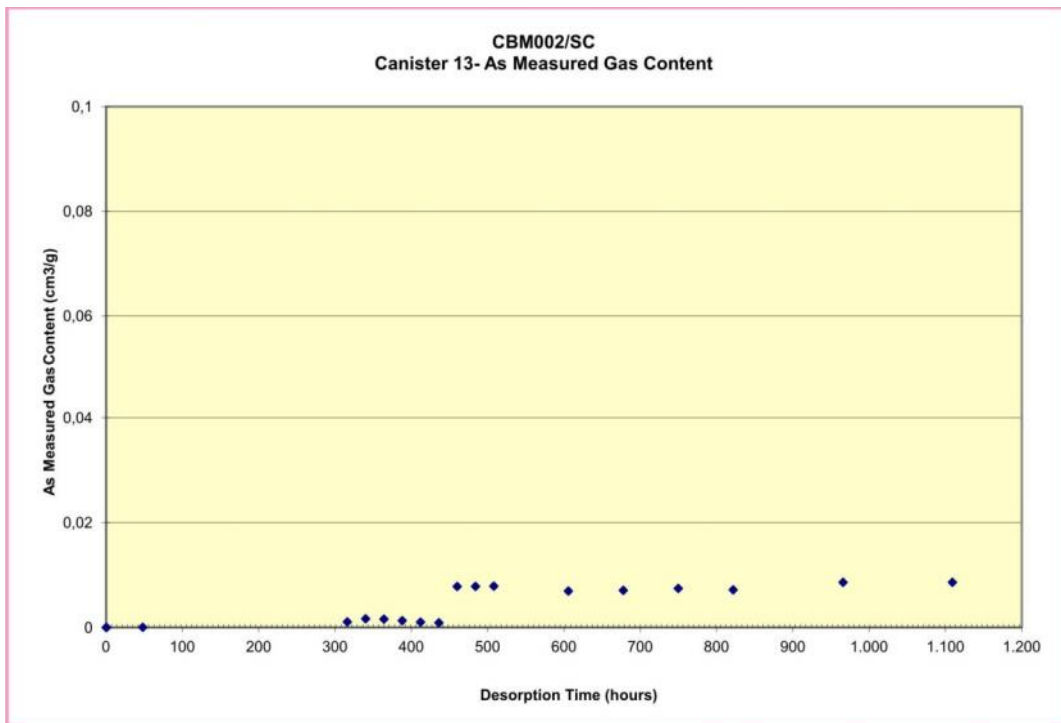


Figura 33. Continuação.

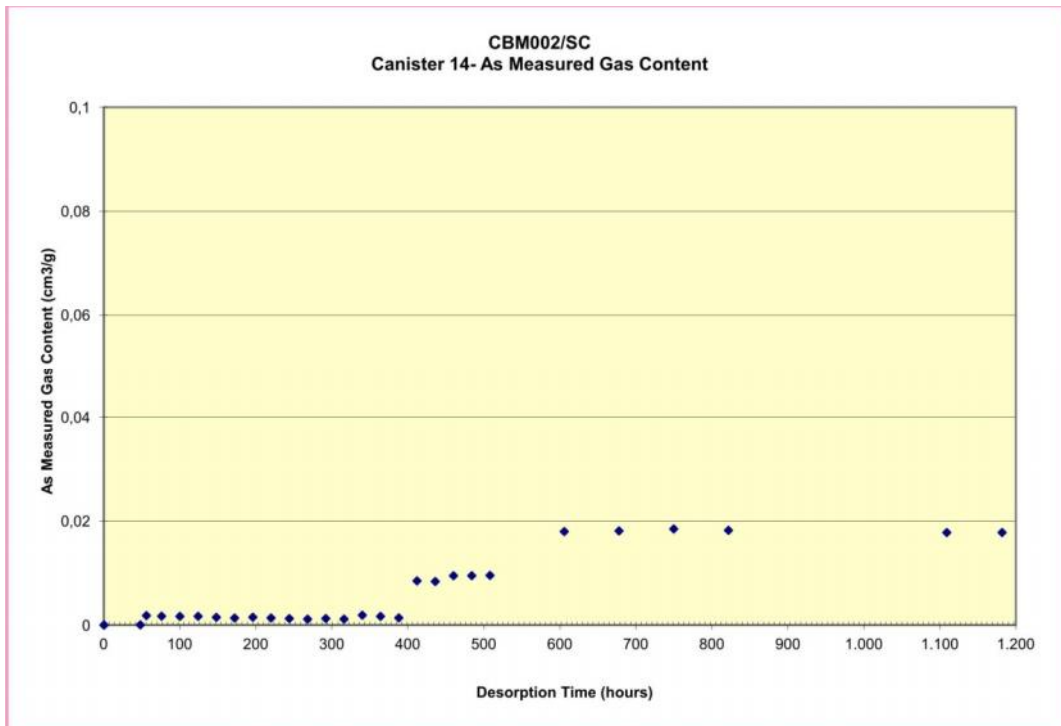


Figura 33. Continuação.

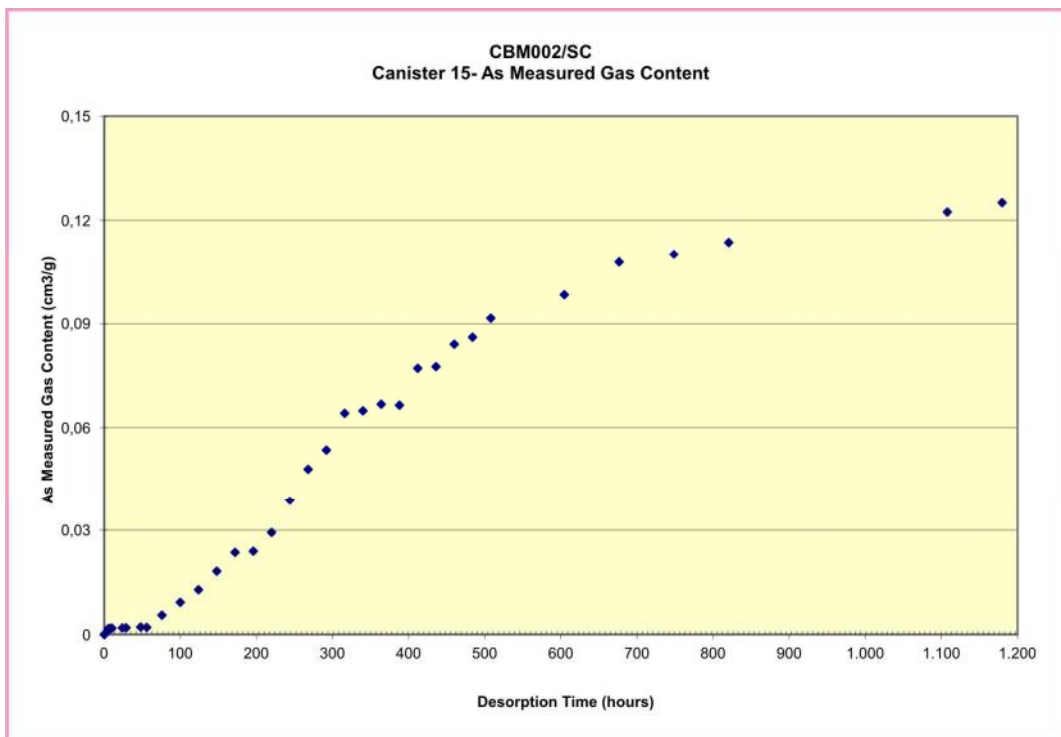


Figura 33. Continuação.

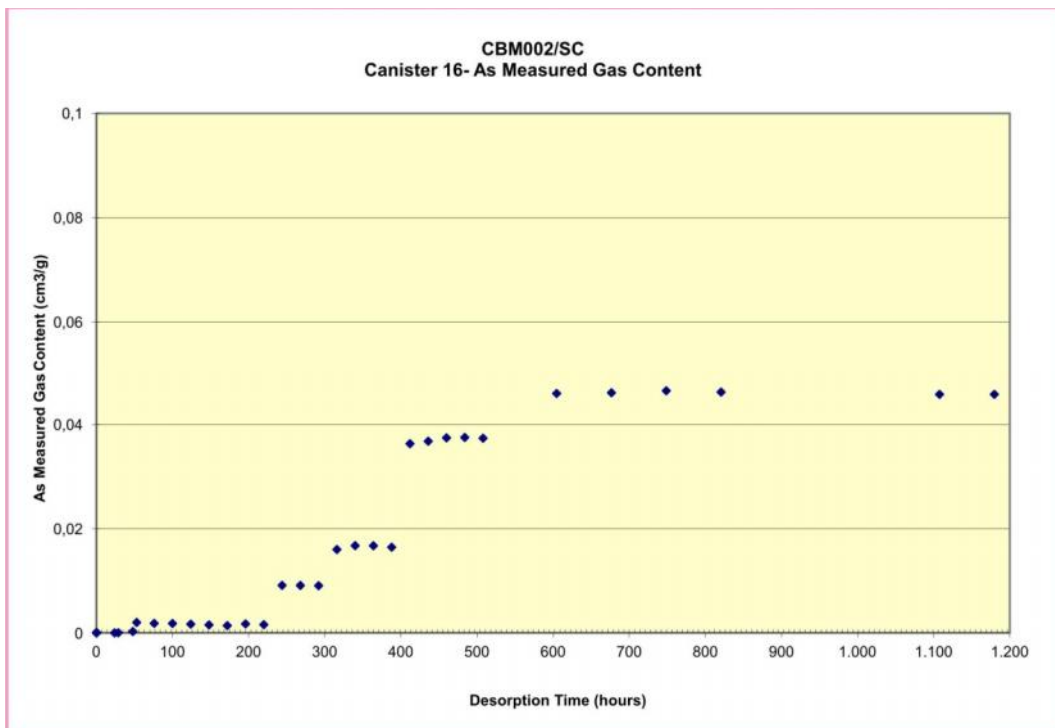


Figura 33. Continuação.

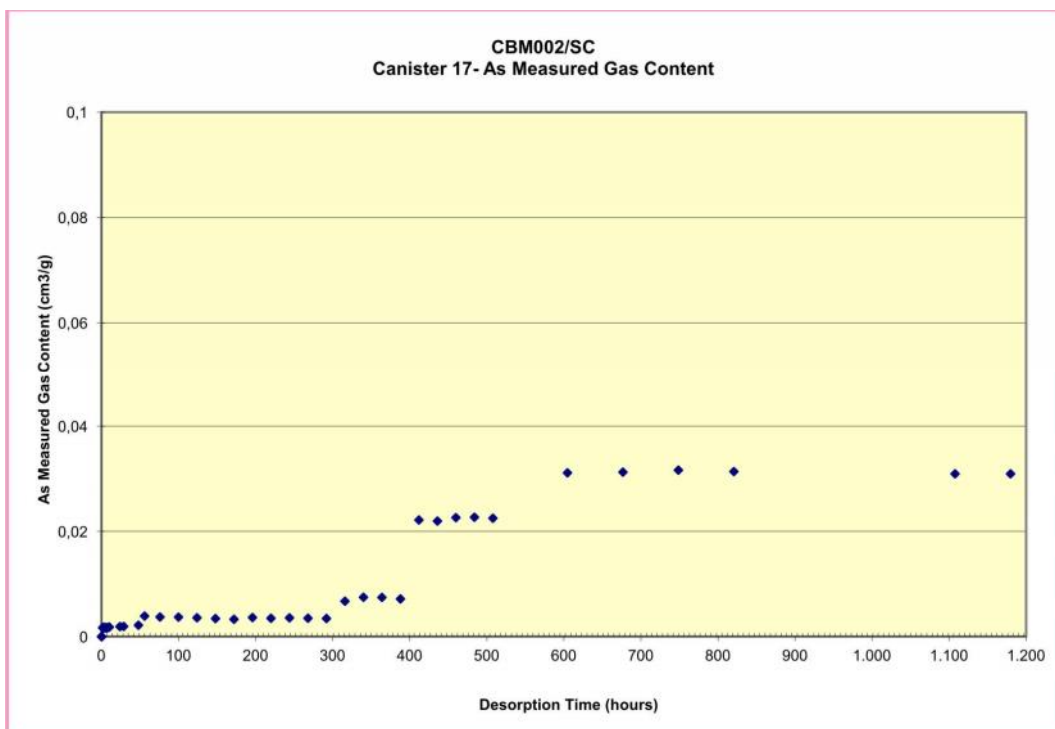


Figura 33. Continuação.

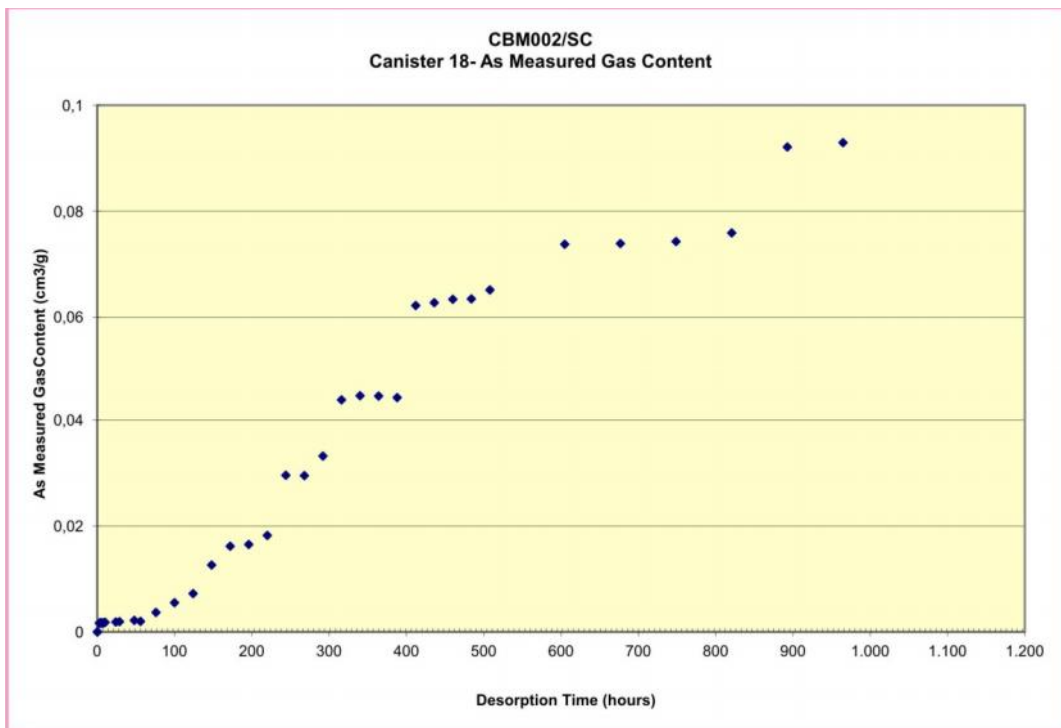


Figura 33. Continuação.

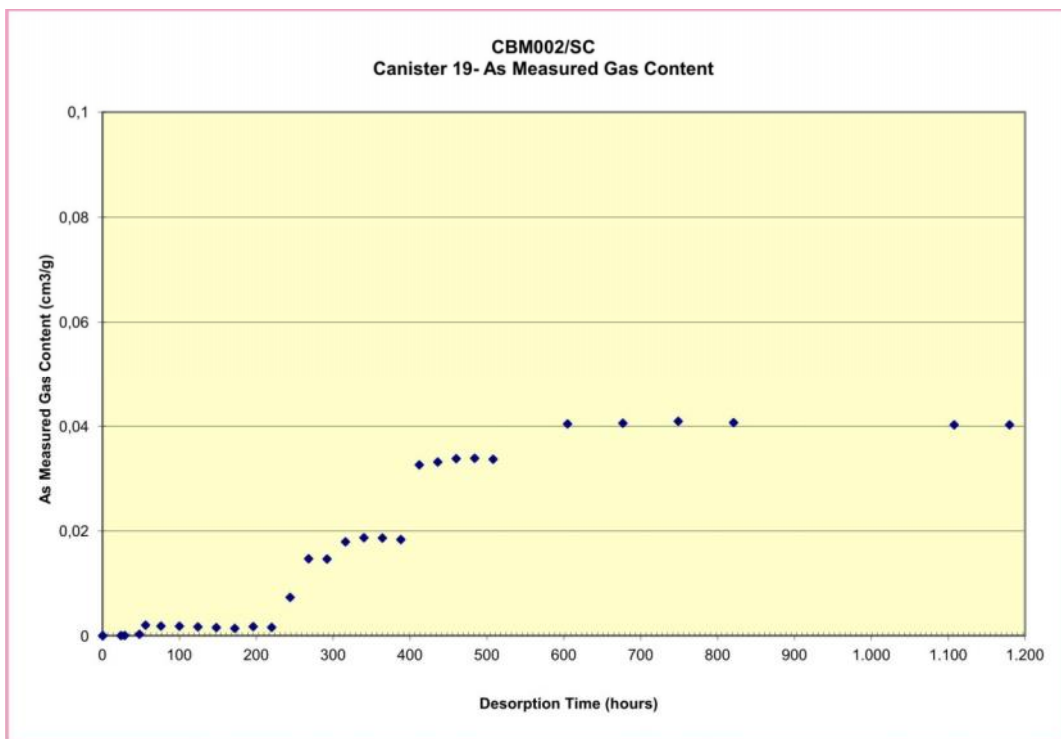


Figura 33. Continuação.

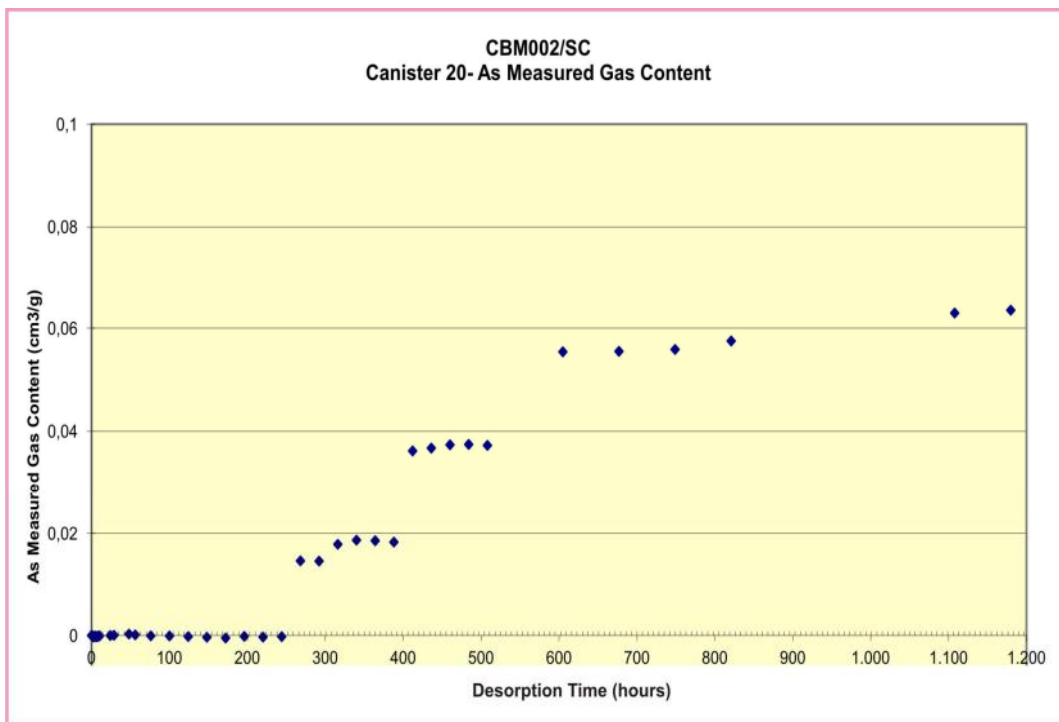


Figura 33. Continuação.

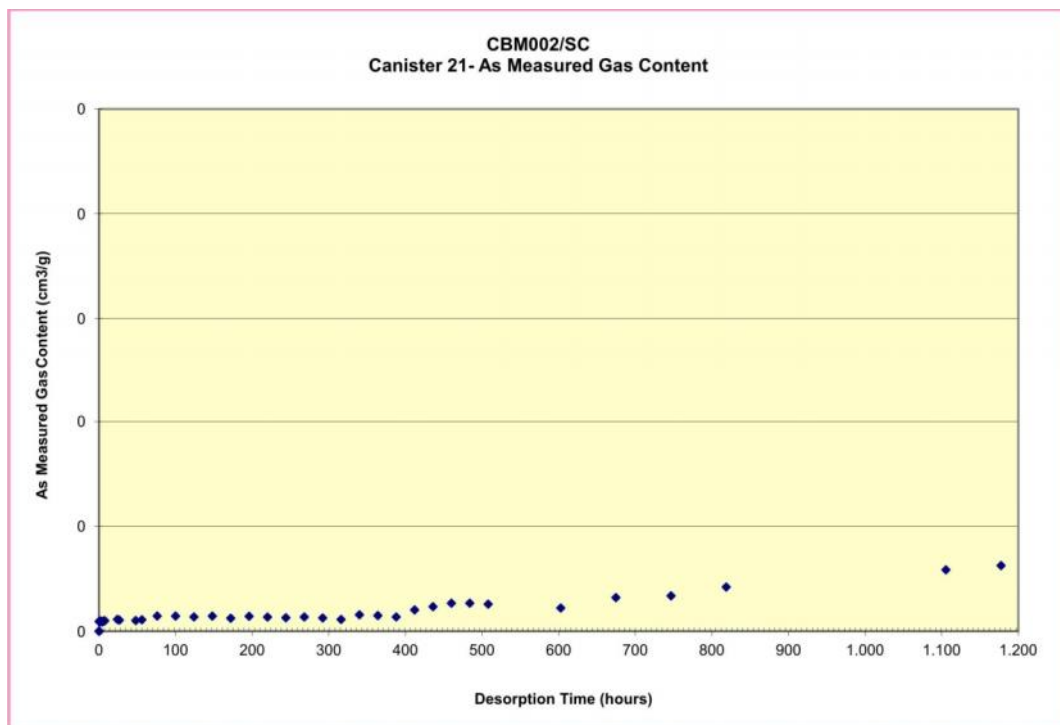


Figura 33. Continuação.

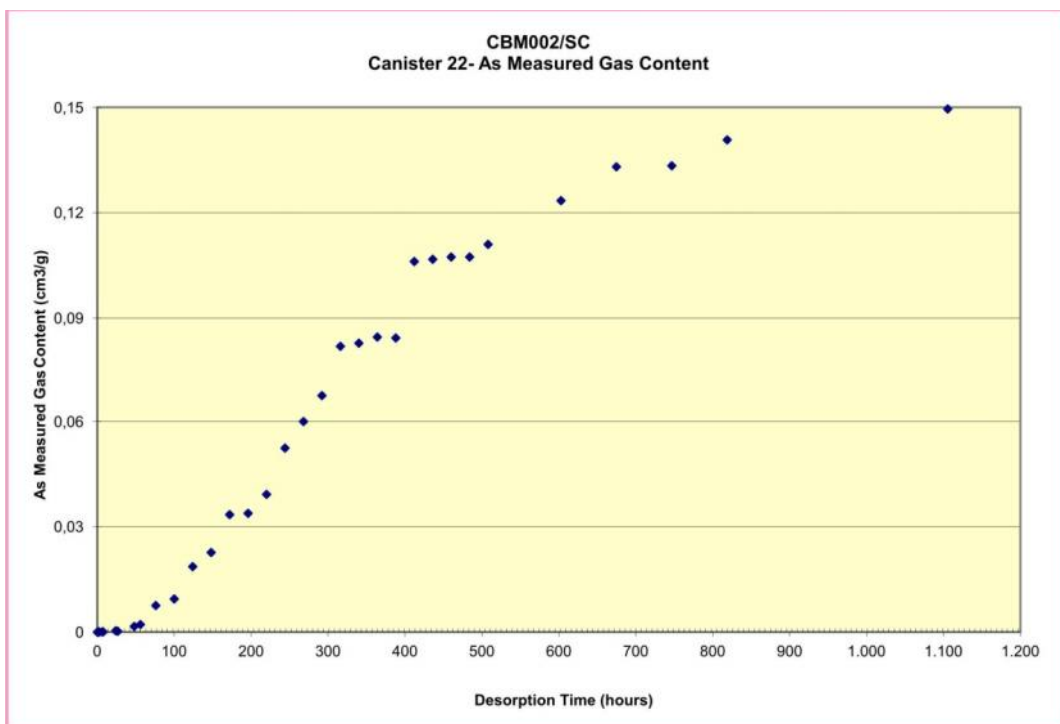


Figura 33. Continuação.

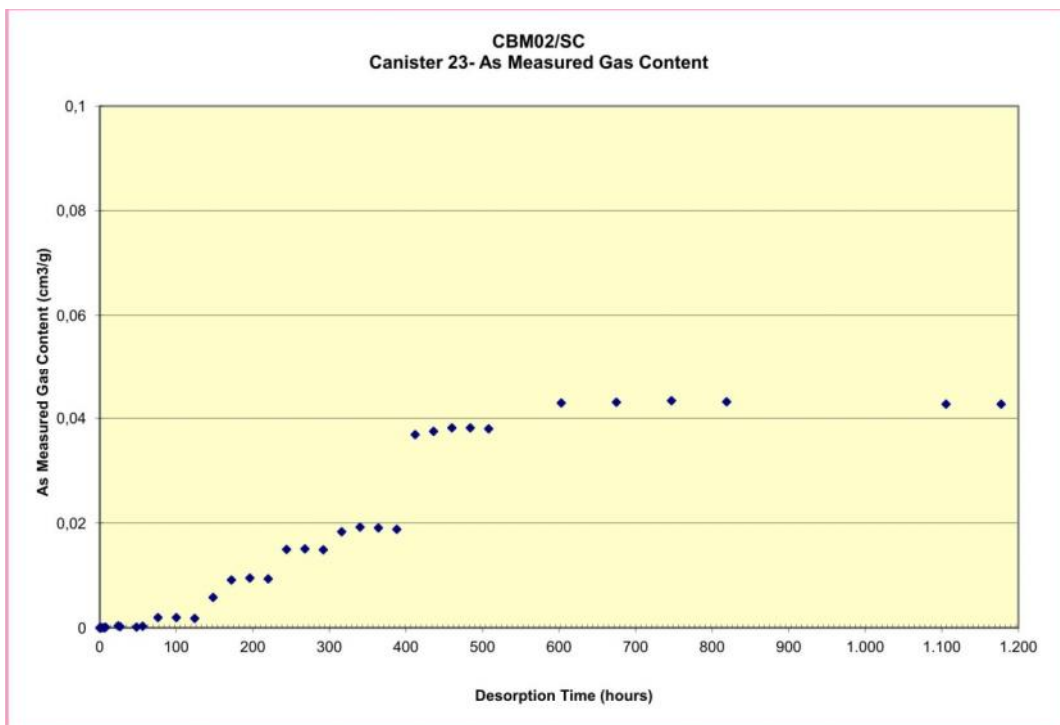


Figura 33. Continuação.

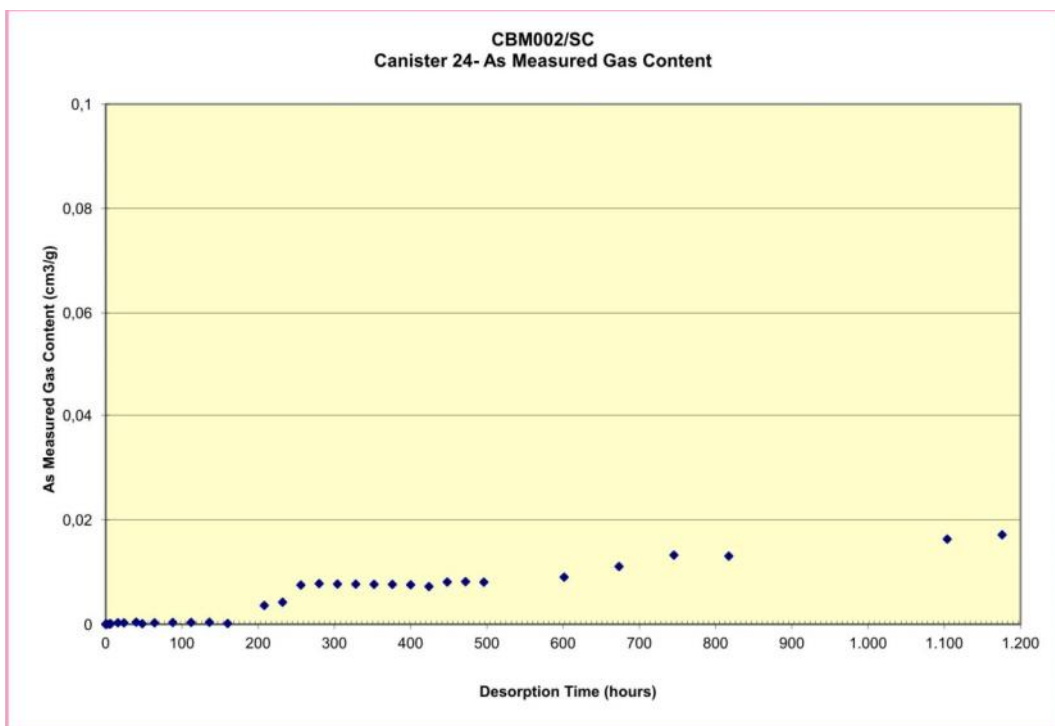


Figura 33. Continuação.

ANEXO A

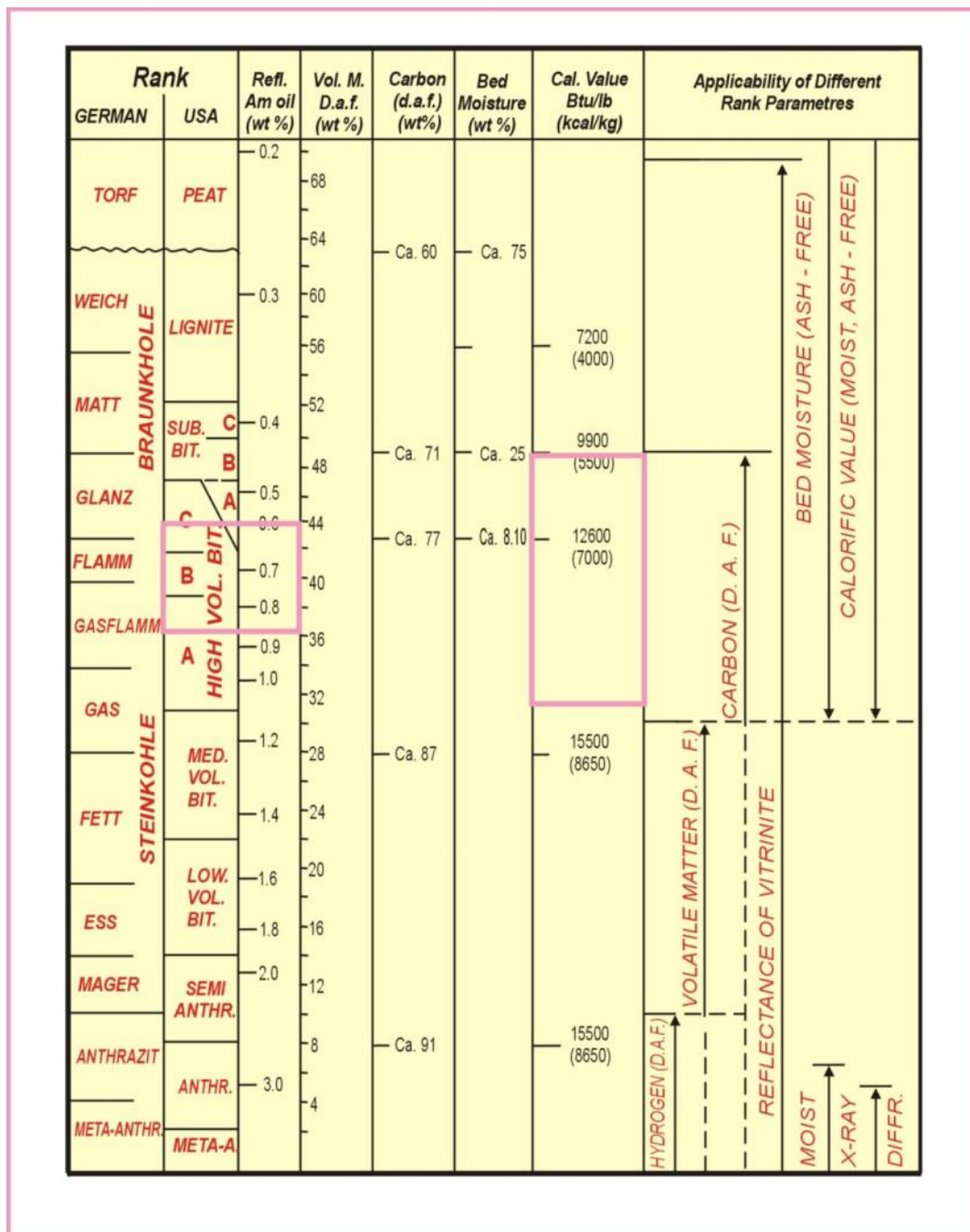


Figura 34. Diagrama de Taylor *et al.* (1998) utilizado para a determinação e classificação do grau de carbonificação das amostras de carvão. Neste trabalho foram utilizados os valores de reflectância da vitrinite e poder calorífico (destacado em rosa) para a comparação do grau de carbonificação