



LEANDRO SOCCOLOSKI PUTTI

**CARACTERIZAÇÃO PETROLÓGICA, GEOQUÍMICA E MATURAÇÃO
ARTIFICIAL DE CARVÃO DA MINA SÃO VICENTE NORTE, JAZIDA
LEÃO-BUTIÁ, FORMAÇÃO RIO BONITO, BACIA DO PARANÁ, RS.**

Porto Alegre, 2012

LEANDRO SOCCOLOSKI PUTTI

**CARACTERIZAÇÃO PETROLÓGICA, GEOQUÍMICA E MATURAÇÃO
ARTIFICIAL DE CARVÃO DA MINA SÃO VICENTE NORTE, JAZIDA
LEÃO-BUTIÁ, FORMAÇÃO RIO BONITO, BACIA DO PARANÁ, RS.**

Trabalho de Conclusão 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 Geólogo.

Orientador: Prof. Dr. Wolfgang Dieter Kalkreuth.

Supervisora: Dra. Marleny Blanco.

Porto Alegre, 2012

Putti, Leandro Soccoloski

Caracterização petrológica, geoquímica e maturação artificial de carvão da Mina São Vicente Norte, Jazida Leão-Butiá, Formação Rio Bonito, Bacia Do Paraná, RS. / Leandro Soccoloski Putti - Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2012.

[106 f.] il.

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2012.

Orientador: Wolfgang Dieter Kalkreuth

1. Carvão. 2. Jazida Leão-Butiá. 3. Manutenção. 4. Óleo. 5. Bacia do Paraná. I. Título.

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

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso **“CARACTERIZAÇÃO PETROLÓGICA, GEOQUÍMICA E MATURAÇÃO ARTIFICIAL DE CARVÃO DA MINA SÃO VICENTE NORTE, JAZIDA LEÃO-BUTIÁ, FORMAÇÃO RIO BONITO, BACIA DO PARANÁ, RS.”** elaborado por LEANDRO SOCCOLOSKI PUTTI, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Comissão examinadora:

Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

Prof^a. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais, principalmente a minha mãe por sempre estar disposta a me ajudar com qualquer coisa, e nunca deixou faltar nada na minha vida.

Ao Roger, Fabio, Cristiano e Valquiria que são grandes amigos, desde o tempo de colégio.

Ao Felipe, Cássio e Vinicius que foram grandes parceiros de campo e amigo de curso.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de me ensinar o ótimo curso de geologia.

Ao meu orientador, Prof. Kalkreuth, pelo tempo investido em mim.

A minha supervisora, Dra. Marleny pela paciência de me ensinar.

Ao pessoal do Lab. de Análises de Carvão, em especial à Carol, Gustavo, Tânia, Rodrigo, Janaína, Priscila, Simone, Joseane, Carina e Débora, que me deram toda a ajuda que eu precisei para realizar meu trabalho de conclusão.

Ao Geólogo Rui Osório, da CRM pelo apoio técnico na obtenção das amostras de carvão.

E todas as pessoas que possibilitaram que esse trabalho acontecesse.

Muito obrigado!

*“Que ninguém se engane,
só se consegue a simplicidade através de muito trabalho.”*

(Clarice Lispector)

RESUMO

A combustão de carvão para produzir vapor e gerar eletricidade representa o principal uso do carvão no mundo. No Brasil a mais importante sucessão sedimentar portadora de carvão ocorre na região sudeste da Bacia do Paraná, Formação Rio Bonito do período Permiano, localizada nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. No Estado do Rio Grande do Sul a maior área de exploração de carvão está localizada na Jazida Leão-Butiá, contendo uma reserva medida em 6 milhões de toneladas de carvão, explorável a céu aberto pela estatal CRM. O objetivo do trabalho é o conhecimento da variabilidade físico-química entre as camadas de carvão que constituem a sequência sedimentar da Mina São Vicente Norte (Jazida Leão-Butiá) e determinar as mudanças na composição química e nos parâmetros petrográficos, através da maturação artificial da matéria orgânica contida na camada de carvão S2/S3, em experimentos de hidropirólise a 350°C nos tempos 0h, 20h e 50h. Foram amostradas seis camadas de carvão e suas subdivisões: camada S1 (S1-A, S1-B e S1-C), camada S2/S3, camada CI, camada I2 (I2-3, I2-2 e I2-1) e camada I3 (I3-A e I3-B). Para o andamento do trabalho, realizaram-se análises petrográficas e químicas. Os resultados petrográficos obtidos indicaram valores médios de 0,39 a 0,48% Rrandom, sugerindo um *rank* de sub-betuminoso C para a camada S1 e sub-betuminoso B para as demais camadas. A análise de macerais mostra uma composição com predomínio de vitrinita. Na análise imediata, as amostras apresentaram um range de 38,7 a 58,6% em massa de cinza. O teor de umidade variou 5,7 a 10,7%. A matéria volátil apresentou resultados que permeiam entre 16,8 a 21,2%. O poder calorífico, recalculado em base seca e livre de cinzas, tem um range de 6253 a 7102 cal/g. A matéria mineral, determinada pela difração de raios X, consiste principalmente de quartzo, caolinita e calcita. Na fluorescência de raios X, os elementos que apresentaram maiores valores em média são silício, alumínio e ferro. O baixo teor relativo de cinzas (38,7%) definiu a utilização da amostra da camada (S2/S3) para os ensaios de hidropirólise incluindo a determinação de carbono orgânico total e pirólise *Rock Eval*. A matéria orgânica contida no carvão é classificada como querogênio tipo III. Com o aumento do tempo nos ensaios de hidropirólise, os rendimentos do betume e óleo expulso aumentaram, encontrando-se o máximo rendimento do óleo expulso em 20h. A reflectância da vitrinita da amostra de carvão residual indica a transformação do material orgânico, onde a amostra original encontra-se imaturo, e com aumento do tempo na hidropirólise, entra no estágio maturo. Observa-se o enriquecimento relativo do óleo expulso e o betume nas frações saturadas e aromáticas com o aumento do tempo nos experimentos, determinada pela cromatografia líquida. Essas diferenças são atribuídas ao processo de migração primária, onde a matriz do carvão tem preferência pela retenção de moléculas mais pesadas.

Palavras-Chave: Bacia do Paraná, Jazida Leão-Butiá, carvão, maturação, óleo.

ABSTRACT

The combustion of coal to produce steam and generate electricity is the main use of coal in the world. In Brazil, the most important coal bearing sedimentary succession occurs in the Permian Rio Bonito Formation, Paraná Basin, located in the states of Rio Grande do Sul and Santa Catarina. In the state of Rio Grande do Sul, a major coal mining area is located in Leão-Butiá Coalfield, containing a reservation as 6 million tons of coal, exploitable the open state by CRM. The objective of this study to determine the physico-chemical variability between the coal seams that constitute the São Vicente Norte Mine, Leão-Butiá Coalfield and to determine changes in chemical composition and petrographic parameters by artificial maturation of the organic matter contained in the seam S2/S3 using hydrous pyrolysis experiments at 350 °C with experiment times ranging from 0 – 50 hours. Six coal seams and were collected from the open pit mine: seam S1 (S1-A, S1-B and S1-C), seam S2/S3, seam S1, seam I2 (I2-3, I2-2 and I2-1) and seam I3 (I3-A and I3-B), followed by petrographic and chemical analyzes. Results from petrographic analyses indicated vitrinite reflectance ranging from 0.39 to 0.48% Rrandom, suggesting a rank of sub-bituminous C for the S1 seam and sub-bituminous B for the other seams. Maceral analysis showed a petrographic composition dominated by vitrinite. As for immediate analysis, the samples showed ash yields ranging from 38.7 to 58.6 wt. %. The moisture content ranged from 5.7 to 10.7%. The volatile matter contents ranged from 16.8 to 21.2%. The calorific value, recalculated on a dry ash free basis, has a range from 6253 to 7102 cal/g. The mineral matter, determined by X-ray diffraction, consists mainly of quartz, kaolinite and calcite. In X-ray fluorescence, the elements that had higher values are silicium, aluminum and iron. The sample selected for hydrous pyrolysis experiments was the S2/S3 seam based on its relatively low ash yield (38.7 wt. %). This seam was also analyzed for total organic carbon content and for parameters obtained from Rock Eval Pyrolysis. Based on Rock Eval pyrolysis results and petrographic analysis the organic matter contained in coal S2/S3 is classified as Type III kerogen. With increasing time of the hydrous pyrolysis experiments, bitumen content and expelled oil volume increased, with the maximum oil yield expelled at 20h experiment time. The reflectance of the vitrinita in the residual coal samples indicated the transformation of the organic material, where the original sample is immature, whereas with increasing time of hydrous pyrolysis experiments, the organic matter enters the mature stage. With increasing time in the experiments a relative enrichment in saturated and aromatic fractions was observed in the expelled oil and bitumen, as determined by liquid chromatography. These differences are attributed to the primary migration process, where heavier molecules are preferably fixed in the coal matrix.

Keywords: Paraná Basin, Leão-Butiá Coalfield, coal, maturation, oil.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Localização da Bacia do Paraná na América do Sul, distribuição das jazidas de carvão no Rio Grande do Sul e Santa Catarina e Litoestratigrafia mostrando a Formação Rio Bonito(*).....18
- Figura 2** – Área de exploração de carvão da Mina São Vicente Norte, RS.....19
- Figura 3** – Carta estratigráfica da Bacia do Paraná, com destaque a formação Rio Bonito (em amarelo), portadora das camadas de carvão.....21
- Figura 4** – Mapa Geológico e coluna estratigráfica da região.....22
- Figura 5** – Perfil Típico da Mina São Vicente Norte, mostrando a Formação Palermo e Rio Bonito, com a identificação das camadas de carvão.23
- Figura 6** – Esquema da carbonificação da matéria orgânica, com mudanças nos parâmetros principais usados na determinação do *rank*: matéria volátil (M.V.%), reflectância da vitrinita (Rrandom%), poder calorífico (PC). (Bet.) = Betuminoso....29
- Figura 7** – Evolução térmica da matéria orgânica e a geração de petróleo e gás. CH: carboidratos, AA: amino-ácidos, AF: ácidos fúlvicos, AH: ácidos húmicos, L: lipídios, HC: hidrocarbonetos, N, S, O: compostos N, S, O (polares), (Ro): reflectância da vitrinita.30
- Figura 8** – Local da coleta das amostras de carvão. (a) vista da Mina São Vicente Norte; (b) limpeza do afloramento para coletar carvão com pouca oxidação; (c) amostragem de carvão pelo método de canal.34
- Figura 9** – Fluxograma simplificado das técnicas utilizadas. DFX: Difração de raios X; FRX: Fluorescência de Raios X; Rrandom%: reflectância da vitrinita; COT: carbono orgânico total.36
- Figura 10** – Equipamento onde são realizadas as etapas de preparação das amostras de carvão; (a) britador; (b) quarteador; (c) peneira; (d) amostra armazenada.....37
- Figura 11** – Equipamentos utilizados para a confecção das seções polidas de amostras. (a) embutidora metalográfica; (b) lixadeira automática38
- Figura 12** – Equipamentos utilizados para as análises de reflectância. (a) Plugues com a superfície polida; (b) Microscópio *Leica DM6000 M* de luz refletida.39
- Figura 13** – Representação da maturidade do carvão em relação aos valores da reflectância da vitrinita..39
- Figura 14** – Forno utilizado para a análise do teor de cinza.41
- Figura 15** – Partes do cilindro e bomba calorimétrica com o cilindro acoplado.43
- Figura 16** – Ciclo de análise e exemplo de registro obtido pela Pirolise *Rock Eval* [modificado de Tissot & Welte, 1984]. (P1) = Pico um; (P2) = Pico dois; (P3) = Pico três.46

Figura 17 – Incidência de um feixe de raios X sobre um cristal. [Fonte: Skoog, 2002 Modificado].	47
Figura 18 – Tubo de raios X.	48
Figura 19 – Reator para ensaios de hidropirólise (capacidade de 250 mL), forno para o reator e controlador de temperatura.	49
Figura 20 – Extrator <i>Soxhlet</i> .	53
Figura 21 – Material utilizado na Cromatografia Líquida. (NSO = heterocomposto)	55
Figura 22 – Exemplos de litotipos de carvão da camada superiores S2/S3. (A) carvão fosco; (B) carvão bandado; (C) carvão brilhante.	57
Figura 23 – Representação do perfil com a identificação dos litotipos da camada superior 1 (S1), da Mina São Vicente Norte, RS. Litotipos: F = carvão fibroso; D = carvão fosco; BD = carvão fosco bandado; BC = carvão bandado; BB = bandado brilhante; B = brilhante.	58
Figura 24 – Representação do perfil com a identificação dos litotipos da camada superior 2 e 3 (S2/S3), da Mina São Vicente Norte, RS. Litotipos: F = carvão fibroso; D = carvão fosco; BD = carvão fosco bandado; BC = carvão bandado; BB = bandado brilhante; B = brilhante.	59
Figura 25 – Representação do perfil com a identificação dos litotipos da camada inferior (I1), da Mina São Vicente Norte, RS. Litotipos: F = carvão fibroso; D = carvão fosco; BD = carvão fosco bandado; BC = carvão bandado; BB = bandado brilhante; B = brilhante.	60
Figura 26 – Representação do perfil com a identificação dos litotipos da camada inferior 2 (I2), da Mina São Vicente Norte, RS. Litotipos: F = carvão fibroso; D = carvão fosco; BD = carvão fosco bandado; BC = carvão bandado; BB = bandado brilhante; B = brilhante.	61
Figura 27 – Representação do perfil com a identificação dos litotipos da camada inferior 3 (I3), da Mina São Vicente Norte, RS. Litotipos: F = carvão fibroso; D = carvão fosco; BD = carvão fosco bandado; BC = carvão bandado; BB = bandado brilhante; B = brilhante.	62
Figura 28 – Gráfico da tendência do aumento do conteúdo de vitrinita com o aumento do conteúdo do litotipo brilhante (%) encontrado em cada camada e subdivisões.	66
Figura 29 – Coluna litológica mostrando a distribuição das camadas e subdivisões, reflectância da vitrinita (Rrandom%), o percentual em massa dos grupos dos macerais e matéria mineral. O traço em cinza mostra a tendência do aumento da reflectância da vitrinita com o aumento da profundidade.	67
Figura 30 – Diagrama ternário mostrando a composição petrográfica (vol%) dos grupos de macerais (sem a matéria mineral) das camadas e subdivisões estudadas.	68
Figura 31 – Classificação segundo o percentual em massa de cinzas no carvão. CCMI = carvão de categoria muito inferior; RC = rocha carbonosa.	69

Figura 32 – Comparação dos resultados do poder calorífico (d.a.f.), com a reflectância da vitrinita (Rrandom%), (vol%) de vitrinita, (vol%) inertinita e (% em massa) de cinzas nas amostras de carvão.	71
Figura 33 – Perfil mostrando a distribuição das camadas de carvão, os teores de cinzas, matéria volátil, carbono fixo e os valores do poder calorífico sem desconsiderar o teor de umidade e cinzas.....	72
Figura 34 – Perfil da T e P ao longo do tempo, até a temperatura de trabalho (350 °C), para o ensaio de hidropirólise da amostra de carvão da camada S2/S3.....	75
Figura 35 – (A) Remoção do carvão hidropirolisado do reator; (B) Óleo expulso dissolvido com diclorometano para limpeza do reator e tubulação do experimento de 0h; (C) Óleo expulso dissolvido com diclorometano para limpeza do reator e tubulação do experimento de 20h.....	76
Figura 36 – Gráfico da geração de óleo expulso e óleo retido com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise.....	77
Figura 37 – Fluorescência das amostras hidropirolisadas de carvão da camada S2/S3 da Mina São Vicente Norte. (A) Início da transformação da matéria orgânica (0 h – 350 °C); (B) e (C) Betume (óleo retido) gerado que ficou impregnado nas bordas do grão de vitrinita (20 h – 350 °C); (D) Poro preenchido por betume (50 h – 350 °C).	78
Figura 38 – Tendência da reflectância da vitrinita (Rrandom%) com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise a 350 °C da amostra da camada S2/S3. 79	
Figura 39 – Comparação da reflectância da vitrinita (Rrandom%) em luz branca refletida, entre a amostra original e hidropirolisadas a 350 °C da camada de carvão S2/S3. (A) amostra original; (B) 0 h; (C) 20 h; (D) 50 h.	80
Figura 40 – Comparação da amostra original e hidropirolisadas, dos resultados do índice de hidrogênio em razão dos valores de temperatura máxima de geração de hidrocarboneto no pico S2 e a reflectância da vitrinita.	82
Figura 41 – Diagrama ternário mostrando a tendência da composição química do betume e óleo expulso da camada S2/S3, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise. NSO = compostos heteroatômicos.	84
Figura 42 – Difratoograma da amostra da camada inferior de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.....	94
Figura 43 – Difratoograma da amostra das camadas superiores 2 e 3 de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.....	94
Figura 44 – Difratoograma da amostra da camada inferior 3, subdivisão B, de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.	95
Figura 45 – Difratoograma da amostra da camada inferior 2, subdivisão 1, de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.....	95
Figura 46 – Difratoograma da amostra da camada inferior 2, subdivisão 2, de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.....	96
Figura 47 – Difratoograma da amostra da camada inferior 2, subdivisão 3, de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.....	96

Figura 48 – Difratoograma da amostra da camada inferior 3, subdivisão A, de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.	97
Figura 49 – Difratoograma da amostra da camada superior 1, subdivisão A, de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.	97
Figura 50 – Difratoograma da amostra da camada superior 1, subdivisão C, de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.	98
Figura 51 – Difratoograma da amostra da camada superior 1, subdivisão B, de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.	98
Figura 52 – 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 para a comparação do grau de carbonificação (em azul).....	102

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação dos litotipos, sistema de ICCP-Stopes-Heerlen (1971).....	35
Quadro 2 – Classificação dos Macerais (ICCP, 1971, 1998 e 2001).....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Identificação das camadas e subdivisões, número da amostra da camada adotado no laboratório (# Lab), profundidade do topo e base, espessura e coordenadas UTM.	57
Tabela 2 – Valores obtidos da reflectância da vitrinita (Rrandom%) e desvio padrão das camadas e subdivisões.	63
Tabela 3 – Composição petrográfica (vol%) dos grupos de macerais e matéria mineral das camadas e subdivisões. () valores sem considerar matéria mineral. ..	64
Tabela 4 – Vol% de vitrinita e os litotipos de carvão (% em espessura) encontrados nas camadas e subdivisões. B = brilhante; BB = bandado brilhante; BC = carvão bandado; BD = carvão fosco bandado; D = carvão fosco.	65
Tabela 5 – Resultados (% em massa) da análise imediata das camadas e subdivisões de carvão.	69
Tabela 6 – Resultados do poder calorífico considerando o teor de umidade e cinzas e em base seca e livre de cinzas (d.a.f).	70
Tabela 7 – Planilha de determinação da quantidade de água no reator para a temperatura de trabalho de 350 °C nos ensaios de hidropirólise. ASME STEAM = propriedades termodinâmicas da Água e Vapor Saturados (anexo A).	74
Tabela 8 – Valores do balanço de massas para os ensaios de hidropirólise. T = temperatura; t = tempo; m _i = massa inicial; m _f = massa final; V _i = volume inicial; V _f = volume final; mT _i = massa total inicial; mT _f = massa total final; Rec = recuperação. * Betume extraído do extrator <i>Soxhlet</i>	76
Tabela 9 – Reflectância da Vitrinita da amostra original e hidropirolisadas da camada S2/S3.	78
Tabela 10 – Resultados de COT e Pirólise <i>Rock Eval</i> das amostras de carvão da camada S2/S3. (ext.): extraída no <i>Soxhlet</i> ; COT: carbono orgânico total; S1: hidrocarbonetos livres na amostra; S2: hidrocarbonetos gerados pela pirólise; S3: representa o CO ₂ gerado; Tmax: temperatura na qual a máxima quantidade de hidrocarboneto foi gerada; IH: índice de hidrogênio; IO: índice de oxigênio e IP: índice de produção.	81
Tabela 11 – Composição química, em função da concentração das frações saturadas, aromáticas e heterocompostos (NSO), do betume original, betume extraído do óleo expulso das amostras da camada S2/S3.	83
Tabela 12 – Composição dos elementos maiores e traços (%) da matéria mineral das amostras de carvão da Mina São Vicente Norte, determinada por FRX.	99
Tabela 13 – Propriedades Termodinâmicas da Água e Vapor Saturados.	101
Tabela 14 – Parâmetros geoquímicos que descrevem o tipo de querogênio e o potencial de petróleo de uma rocha imatura (Peters & Cassa, 1994).	103
Tabela 15 – Parâmetros geoquímicos que descrevem o nível de maturação térmica. (Peters & Cassa, 1994).	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

S2/S3 – Camada superior 2 e 3.

CI – Camada Inferior.

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

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

CRM – Companhia Riograndense de Mineração.

mg– miligramas

g – gramas

HC – Hidrocarboneto

COT – Carbono Orgânico Total.

IH – Índice de Hidrogênio (mg HC/g COT)

IO – Índice de Oxigênio (mg CO₂/g COT)

S1 – Hidrocarboneto livre (mg HC/g rocha)

S2 – Potencial de geração de hidrocarboneto (mg HC/g COT)

S3 – CO₂ gerado pela matéria orgânica contida na rocha (mg CO₂/g rocha)

IP – Índice de Produção[S1/(S1+S2)]

Vol% –Porcentagem em volume.

Bilhões t – Bilhões de toneladas.

EPI – Equipamento de Proteção Individual.

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

cal – Calorias

h – Horas

°C – Graus Celsius

FID – Detector de Ionização por Chama.

mm – milímetros

µm – micrômetros

mL– mililitros

cm³ – centímetros cúbicos.

UTM –Universal Transversa de Mercator.

H/C – Razão Atômica de Hidrogênio e Carbono

O/C – Razão Atômica de Oxigênio e Carbono

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Localização da área de estudo.....	18
1.2. Contexto Geológico e Estratigráfico	19
1.3. Justificativa.....	24
1.4. Problema de Pesquisa	24
1.5. Objetivos	25
1.5.1. Objetivo Geral.....	25
1.5.2. Objetivos Específicos.....	25
2. ESTADO DA ARTE	26
2.1. Matéria Orgânica.....	26
2.2. Carvão	27
2.3. Petróleo.....	30
2.4. Hidropirólise	32
3. METODOLOGIA.....	34
3.1. Atividades em campo	34
3.2. Atividades em Laboratório.....	35
3.2.1. Análises Petrográficas	36
3.2.2. Análises Químicas	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
4.1. Identificação das camadas	56
4.2. Análises Petrográficas.....	63
4.2.1. Reflectância da Vitrinita	63
4.2.2. Análises dos Macerais	64
4.3. Análises Químicas.....	68
4.3.1. Análise Imediata	68
4.3.2. Poder Calorífico	70
4.3.3. Difração de Raios X.....	72
4.3.4. Fluorescência de Raios X	73
4.3.5. Hidropirólise.....	73
4.3.6. Carbono Orgânico Total e Pirólise <i>Rock Eval</i>	80
4.3.7. Cromatografia Líquida	82
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
APÊNDICE A	94
APÊNDICE B	99
ANEXO A.....	101
ANEXO B.....	102
ANEXO C.....	103

1. INTRODUÇÃO

A determinação do potencial de rochas geradoras de petróleo no tempo e no espaço são sistematicamente utilizadas para exploração de petróleo, assim como na correlação desse potencial com a evolução geológica da bacia e na definição das vias de migração do óleo até o reservatório.

Desde os processos de migração do óleo até sua estadia nos reservatórios, os óleos gerados e expulsos sofrem importantes alterações na sua composição, causadas por diversos processos secundários, tais como: lavagem por águas, biodegradação, entre outros. Estes processos dificultam o conhecimento das características originais dos óleos no momento da extrusão.

Para determinar as características originais dos óleos gerados e, principalmente, as características atribuídas ao nível de maturação da rocha, Lewan *et al.* (1979) realizaram estudos que visavam conhecer e compreender melhor os processos de geração e expulsão do petróleo, baseando-se na simulação em laboratório destes processos geológicos. Os produtos recuperados do experimento (amostra residual, óleo retido ou betume, óleo expulso e gás) podem ser quantificados, os quais foram considerados comparáveis aos obtidos na natureza.

A técnica amplamente empregada para simular os processos geológicos de geração e expulsão de óleo e gás a partir de uma rocha geradora imatura é conhecida como hidropirólise. Surge, devido à impossibilidade, até o presente, em se obter de forma natural o óleo expulso

de uma rocha geradora em diferentes níveis de maturação. Nessa técnica, a influência de fatores geológicos, tais como, soterramento e gradiente geotérmico, que atuam sobre a evolução térmica orgânica contida numa rocha geradora, são substituídos por altas temperaturas e tempo de interação amostra/água numa temperatura máxima estabelecida. As variáveis tempo e temperatura permitem elevar o nível de maturação das rochas possivelmente geradoras de maneira artificial, obtendo-se informações sobre os fatores físicos e químicos que influenciam tanto na expulsão do óleo como na variação da composição do mesmo.

A maturação da rocha pode ser diagnosticada pela cinética da reflectância da vitrinita. A vitrinita é um maceral formado mediante a alteração térmica da lignina e produtos intermediários (huminas) das paredes das células vegetais. Com o incremento de temperatura, a vitrinita experimenta reações de aromatização complexas e irreversíveis, o que traduz um incremento da reflectância. A reflectância da vitrinita foi utilizada para determinar maturidade térmica da matéria orgânica contida nos carbonatos. Agora, utiliza-se essa técnica para ajudar os geoquímicos a avaliar a maturidade da matéria orgânica com as condições de temperatura correspondentes às etapas que se estende desde a diagênese até o metamorfismo, incluindo o intervalo de geração, preservação e destruição do óleo nas rochas, incluindo carvão (Senftle & Landis, 1991).

No Brasil, importantes depósitos de carvão ocorrem na região sudeste da Bacia do Paraná. As reservas de carvão mineral são da ordem de 32,26 bilhões de toneladas (bilhões t), sendo que 28,8 bilhões t se encontram nos depósitos no Rio Grande do Sul e 3,35 bilhões t em Santa Catarina, e correspondem, a cerca de 89% e 10% do total, respectivamente (Departamento Nacional de Produção Mineral [DNPM], 2000).

A combustão para produzir vapor para geração de eletricidade representa o principal uso do carvão, (Suarez-Ruiz, 2009), respondendo por 41% do total da energia elétrica gerada no mundo, e se considerarmos sua participação na produção de energia primária, ele responde por 26% (Agência Nacional de Energia Elétrica [ANEEL], 2008). A projeção de uso desse minério terá continuidade nos próximos 30 anos, no entanto, o minério

representa no Brasil, pouco mais de 1,3% da matriz energética (Empresa de Pesquisa Energética [EPE], 2010).

1.1. Localização da área de estudo

A figura 1 mostra a distribuição das jazidas de carvão no Rio Grande do Sul e Santa Catarina, localizadas na borda sudeste da Bacia do Paraná, uma bacia sedimentar, intracratônica, que evoluiu sobre a crosta continental sul-americana (Zalán *et al.*, 1990).

As camadas de carvão em questão pertencem à Formação Rio Bonito, que teve sua gênese durante o Permiano na 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 contatos com diques vulcânicos) na jazida de Santa Terezinha, RS, (Kalkreuth *et al.*, 2010).

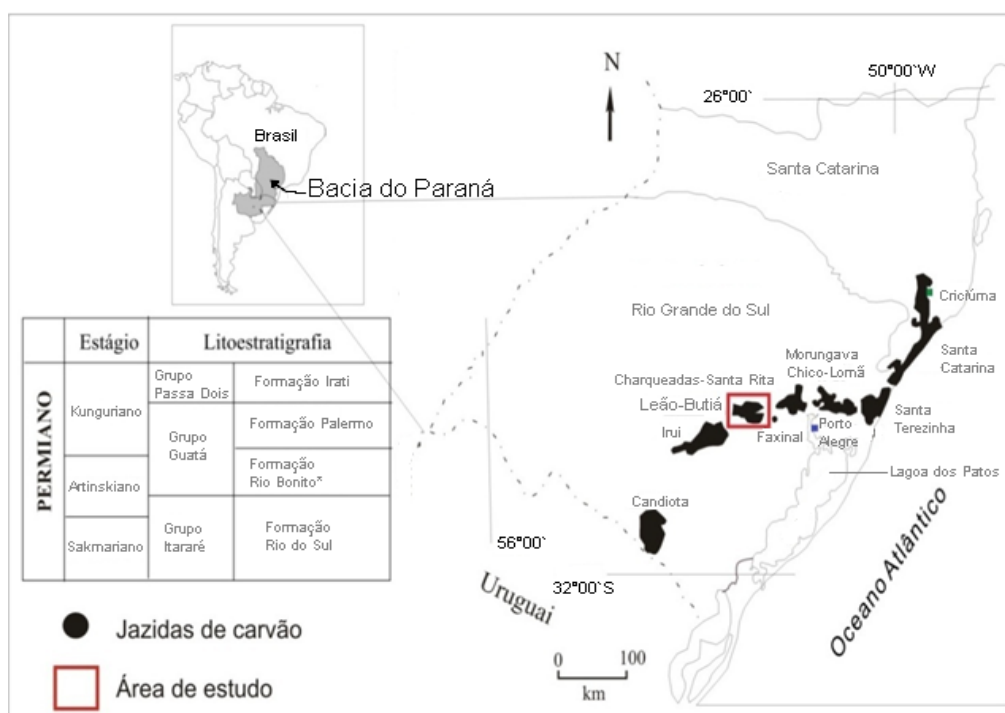


Figura 1 - Localização da Bacia do Paraná na América do Sul, distribuição das jazidas de carvão no Rio Grande do Sul e Santa Catarina e Litoestratigrafia mostrando a Formação Rio Bonito(*). [modificado de KALKREUTH *et al.*, 2006].

Uma importante área de mineração de carvão encontra-se na Mina São Vicente Norte (Jazida Leão-Butiá) município de Minas do Leão, RS,

localizada no Km 18 da BR-290 (figura 2). A exploração da jazida carbonífera é realizada pela Companhia Riograndense de Mineração (CRM). O empreendimento tem reserva de 6 milhões de toneladas do mineral. Estima-se que sejam produzidas de 30 a 40 mil toneladas por mês de carvão beneficiado a fim de atender mercados no Rio Grande do Sul, como a Termelétrica São Jerônimo, e Santa Catarina, a Usina Termelétrica Lacerda (Companhia Riograndense de Mineração [CRM], 2012).

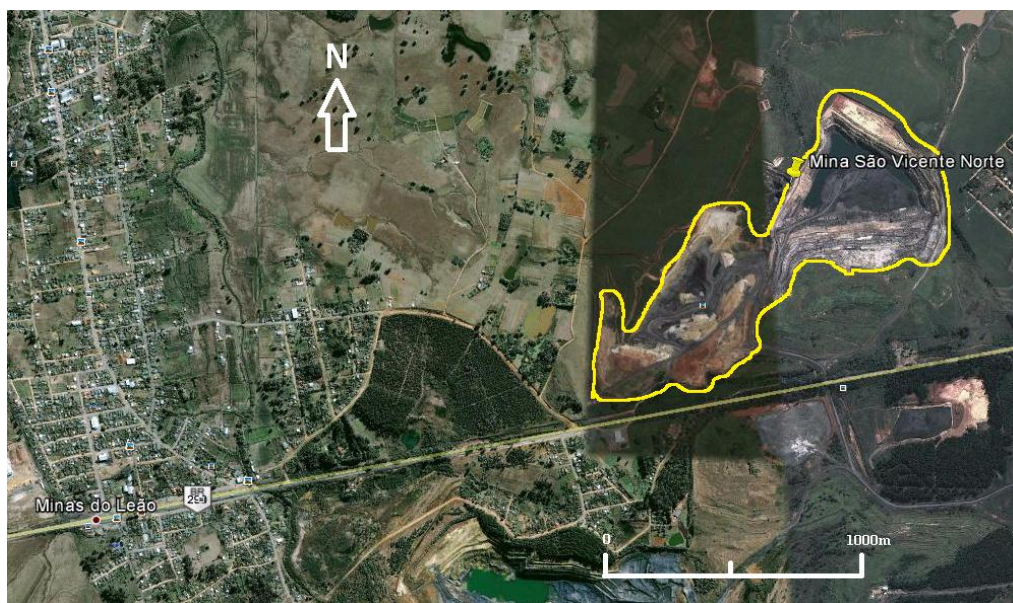


Figura 2 – Área de exploração de carvão da Mina São Vicente Norte, RS (em amarelo).

1.2. Contexto Geológico e Estratigráfico

A Bacia do Paraná é uma bacia intracratônica desenvolvida sobre a crosta continental e preenchida com rochas sedimentares e vulcânicas, com idade que pode variar do Ordoviciano ao Cretáceo (Zalán *et al.*, 1990). Essa bacia está situada na parte centro-leste do Continente Sul-Americano e ocupa cerca de 1.100.000 km² da área brasileira, além de mais de 300.000 km² distribuídos entre os territórios do Uruguai, Paraguai e Argentina (figura 1). A bacia está preenchida no depocentro por aproximadamente 7.000m de sedimentos, paleozóicos, mesozóicos, lavas basáltica e, localmente, rochas cenozóicas (Schneider *et al.*, 1974).

O conjunto de rochas sedimentares e vulcânicas que constituem a bacia representa a superposição de pacotes depositados, no mínimo, em três diferentes ambientes tectônicos decorrentes da dinâmica de placas, que

conduziu à evolução do Gondwana. Os limites da bacia foram muito variáveis no tempo, e por isso sua configuração atual não é o registro daquilo que já foi um grande mar diretamente conectado com o Oceano Pacífico Paleozóico (Zalán *et al.*, 1990).

A figura 3 mostra a carta estratigráfica da Bacia do Paraná, destacando a Formação Rio Bonito do período permiano, ambiente costeiro e sedimentação marinha (Milani *et al.*, 2007).

A Formação Rio Bonito registra inicialmente um trato de sistemas de mar baixo seguido por um trato de sistemas transgressivo, no qual os mais importantes leitos de carvão foram formados. O trato de sistemas transgressivo pode ser dividido em quatro para-sequências: a primeira composta por arenitos que estão em *onlap* sobre o trato de sistemas de mar baixo, a segunda, recobrimo a primeira, formada por tempestitos de um sistema de ilha barreira-laguna onde os carvões das camadas inferiores foram formados, a terceira, que recobre o sistema de ilha barreira-laguna com conjuntos de ciclos tempestíticos, formou as camadas Superiores. Na quarta para-sequência, não houve a acumulação de turfa suficiente para a formação de carvão (Holz & Kalkreuth, 2004).

A análise do paleoambiente deposicional da Formação Rio Bonito, em uma seção de orientação SE-NW ao longo da Jazida do Leão-Butiá (Lopes, 1990), permitiu a identificação de um sistema flúvio-deltaico, associado a um sistema de barreira litorânea que, em determinado momento da evolução da área, foi afogado por um pulso transgressivo, o qual condicionou a transformação de parte da região em uma plataforma rasa sob intensa ação de ondas e tempestades. A repetição das camadas de carvão está relacionada a fatores locais de condicionamento da evolução dos sistemas deposicionais que contribuíram para formação do registro sedimentar, como progradação deltaica e fechamento de lagunas com formação de pântanos atrás de sistemas de barreiras. As rochas características da região estudada, estão representadas por arcósios grossos a conglomeráticos, paraconglomerados, siltitos cinzas a cinzas escuros e carbonosos, carvão e arenitos quartzosos finos a médios (Lopes, 1995).

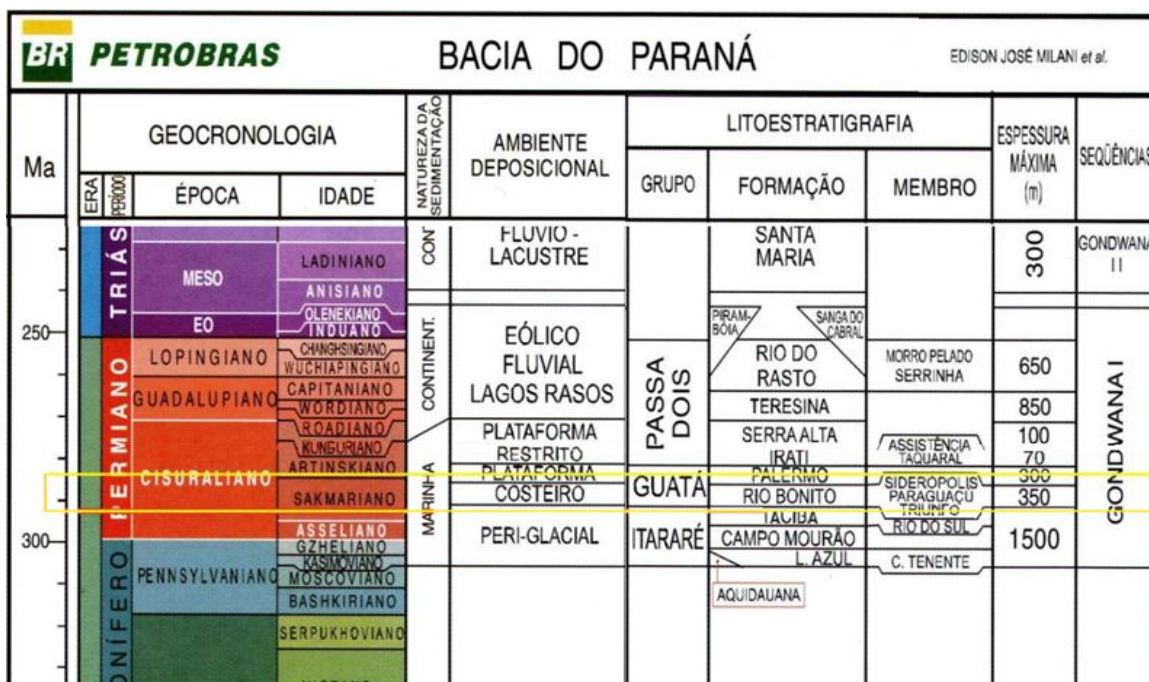


Figura 3 - Carta estratigráfica da Bacia do Paraná, com destaque a formação Rio Bonito (em amarelo), portadora das camadas de carvão. [Fonte: Milani et al., 2007, modificado.]

A bacia carbonífera Leão-Butiá, também referida simplesmente como Leão, possui uma forma alongada segundo a direção SW-NE com uma área de 1070 km² e recursos de carvão na ordem de 2.442 x 10⁶ toneladas. A figura 4 mostra o mapa geológico e a coluna estratigráfica da região, e o perfil típico da Mina São Vicente Norte, pode ser visualizado na figura 5.

O carvão é do tipo betuminoso alto volátil C (Muller et al., 1987 apud Silva 2000)¹, com a média de 56 % em massa de cinza e de enxofre entre 1 e 5%, exibindo, alguns setores da jazida, propriedades coqueificantes.

A seqüência sedimentar que engloba as camadas de carvão é composta, na base por arenito predominante grosseiro originado em ambiente meandrante. Em direção ao topo intercalam-se um espesso pacote pelítico (lacustre), contendo as camadas de carvão de origem palustre. No setor noroeste da jazida, encontram-se preservados as fácies arenosas e um sistema de barreira, que se associou aos pelitos e protegeu as turfeiras. No final do ciclo, passou a dominar a transgressão marinha (Formação

¹ Muller, A. A.; Santos, H. M.; Schmitt, J. C. C.; Maciel, L. A. C.; Bertol, M. A.; César, S. B. 1987. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral. *Perfil analítico do carvão*. Porto Alegre. DNPM. Boletim 6, 140p.

Palermo), que está evidenciada pelo pacote arenoso sobreposto a toda a seqüência (Piccoli *et al.*, 1986 *apud* Silva 2000)².

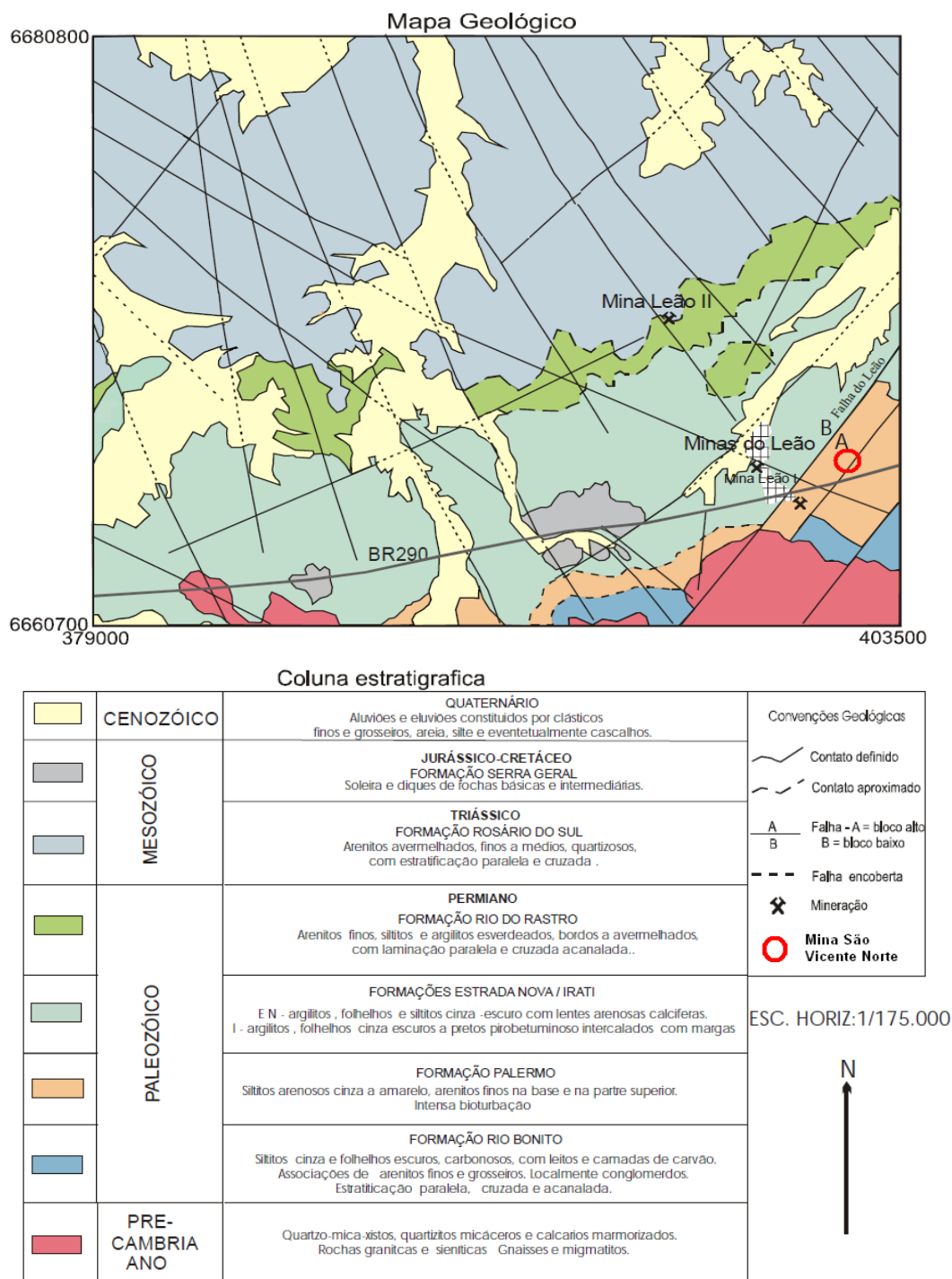


Figura 4 - Mapa Geológico e coluna estratigráfica da região. [Modificado de Lopes, 1986].

²Piccoli, A. E. M., Lopes, R. C. & Camozzato, E. 1986. Análise paleoambiental das jazidas de carvão do Estado do Rio Grande do Sul. Estudos Tecnológicos. *Acta Geológica Leopoldensia*. São Leopoldo, (22): 35-54.

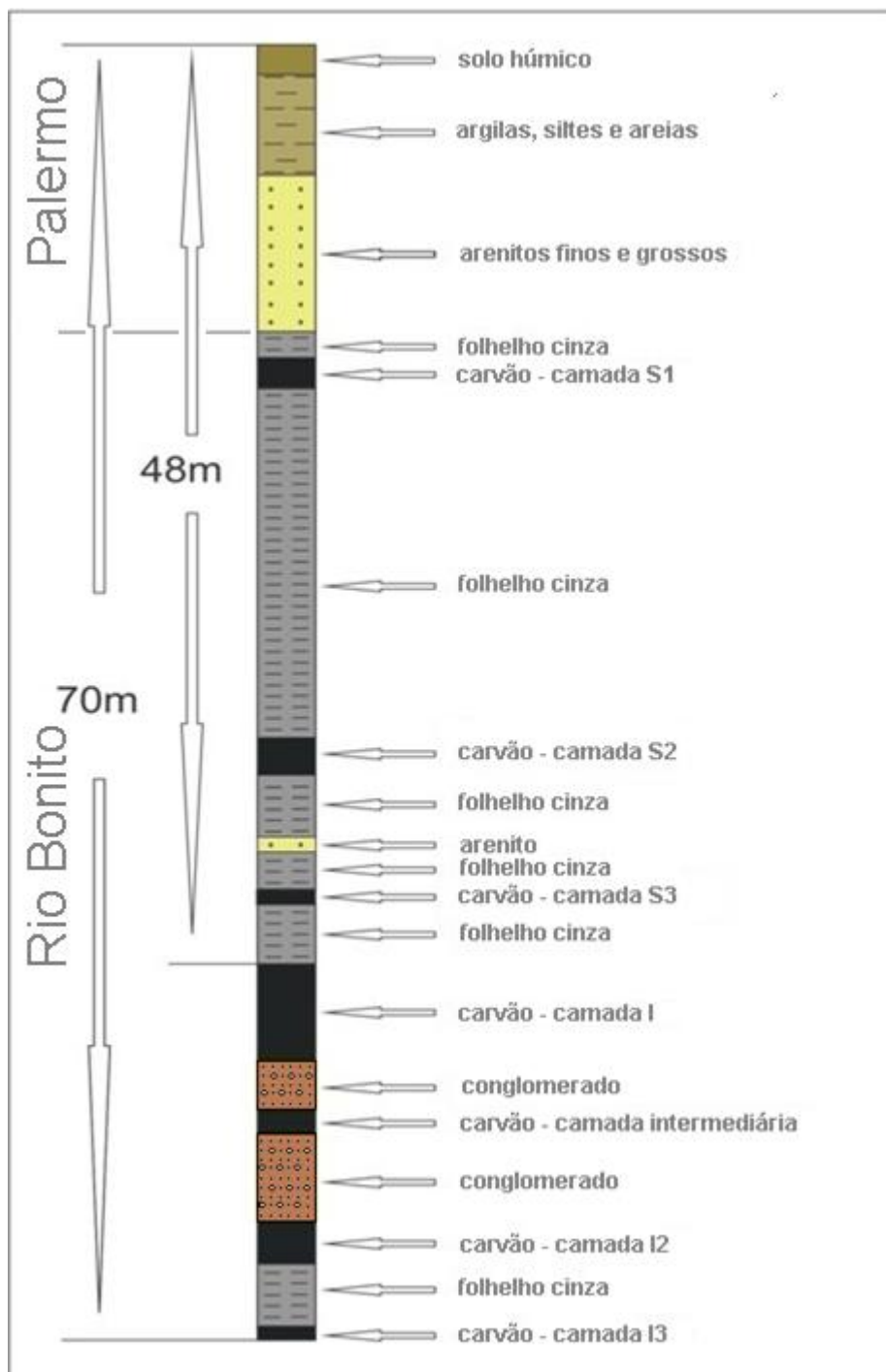


Figura 5 – Perfil Típico da Mina São Vicente Norte, mostrando a Formação Palermo e Rio Bonito, com a identificação das camadas de carvão. [Modificado da Companhia Riograndense de Mineração (CRM).]

1.3. Justificativa

O conhecimento das propriedades do carvão explorado é importante para as empresas que o utilizam, para definir seu uso assim como para prever e planejar procedimentos no sentido de mitigação de impactos ao meio ambiente. Neste sentido, utilizou-se a petrografia e análises químicas para caracterizar as camadas de carvão da Mina São Vicente Norte.

As camadas da Jazida Leão-Butiá apresenta teores elevados de carbono orgânico total e significativa abundância de matéria orgânica lenhosa (típico de carvão húmico). Tais características tornam esse carvão próprio para as medidas de reflectância da vitrinite e estabelecimento de um modelo cinético da evolução térmica da matéria orgânica.

A hidropirólise tem se mostrado uma poderosa ferramenta para o entendimento dos processos que regem a formação e composição do petróleo. Assim, uma parte do estudo, visa à quantificação dos produtos gerados (óleo retido e óleo expulso) e sua avaliação/investigação como indicadores de maturação térmica da camada de carvão que apresentar o menor teor de cinzas, das camadas do depósito.

1.4. Problema de Pesquisa

Na natureza, a pressão e temperatura são mecanismos para maturação da matéria orgânica contida em uma rocha, onde o estágio de maturação depende da taxa de soterramento e do gradiente geotérmico. Portanto, através da técnica de hidropirólise, tentar atingir os diferentes níveis de maturação da matéria orgânica contida no carvão, quando submetido a altas temperaturas e tempo de interação amostra-água, para definir a composição e os estágios de geração de óleo.

Também, faz parte do problema, o conhecimento das variações geoquímicas e petrográficas entre os intervalos de carvão da Mina São Vicente Norte.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é o conhecimento da variabilidade físico-química entre as camadas de carvão que constituem a sequência sedimentar na Mina São Vicente Norte e determinar as mudanças na composição química e nos parâmetros petrográficos, através da maturação artificial da matéria orgânica contida no carvão.

1.5.2. Objetivos Específicos

- Identificar a distribuição dos litotipos nas camadas de carvão da Mina São Vicente Norte.
- Caracterizar as camadas de carvão, utilizando-se as técnicas de reflectância da vitrinita, análise de macerais, análises imediatas, poder calorífico, difração de raios X e fluorescência de raios X.
- Promover o aumento do nível de maturação em uma amostra de carvão (camada que apresentar o menor teor de cinzas) nos tempos de 0h, 20h e 50h (350°C), através dos experimentos de hidropirólise.
- Determinar, através da caracterização das amostras hidropirolisadas, as mudanças no nível de maturação da matéria orgânica pela Reflectância da Vitrinita ($R_{random}\%$) e parâmetros obtidos da análise de Pirólise *Rock Eval*. Também, as mudanças dos valores de Carbono Orgânico Total (COT), com o aumento do tempo nos experimentos.
- Determinar e comparar as variações dos hidrocarbonetos (saturados, aromáticos e heterocompostos ou NOS) entre o betume original, o betume extraído da rocha hidropirolisada e o óleo expulso, com o aumento do tempo nos experimentos.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Matéria Orgânica

A matéria orgânica em rochas sedimentares é formada a partir da acumulação de restos de plantas terrestres, organismos planctônicos e bactérias, em ambientes de baixa energia e anóxicos, que permitem a preservação deste material. Estes locais geralmente correspondem a pântanos, lagos e ambientes marinhos de ressurgência em plataforma continental. Nesses ambientes, a deposição de sedimentos finos, associada à baixa energia, limita o acesso de oxigênio, aumentando a preservação. Durante a deposição da matéria orgânica ocorrem diversas alterações devido ao aumento do soterramento e o conseqüente aumento da temperatura, transformando-a, progressivamente, em querogênio, betume, óleo e gás. Esta evolução térmica reflete as alterações progressivas na estrutura da matéria orgânica devido ao aumento da temperatura, propiciando a sua maturação. Assim, o querogênio pode ser classificado como imaturo, maturo ou senil, dependendo do seu estágio evolutivo (Tissot & Welte, 1984).

O querogênio corresponde à matéria orgânica disseminada nas rochas sedimentares e é, por definição, insolúvel em solventes orgânicos (Stach *et al.*, 1982). A fração solúvel em solventes orgânicos corresponde ao betume, que é a matéria orgânica gerada a partir da degradação térmica do querogênio e corresponde ao óleo retido na rocha, constituído de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos heteroatômicos (Peters & Moldowan, 1993 *apud* Franco, 2007)³.

³Peters, K. E. & Moldowan, J.M. 1993. *The biomarker Guide Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, New Jersey.

O tipo de querogênio depende da origem da matéria orgânica (marinha ou terrestre) e pode ser classificado de acordo com as características da matéria orgânica precursora. O querogênio tipo I é rico em hidrogênio, sendo derivado de restos de algas e tem origem marinha ou lacustre, possuindo o maior potencial para geração de óleo; o tipo II é considerado uma mistura de material de origem terrestre e marinha, podendo gerar óleo e gás; o tipo III é o mais empobrecido em hidrogênio, derivado de plantas terrestres e possui potencial para geração de gás, sendo característico de ambientes pantanosos deltaicos e continentais; e o tipo IV é composto por matéria orgânica retrabalhada e oxidada, sem potencial para geração de hidrocarbonetos.

2.2. Carvão

O carvão é uma rocha combustível que contém mais de 50 por cento da massa e mais de 70 por cento do volume de material carbonáceo, formada por compactação ou endurecimento de plantas remanescentes similar aos depósitos de turfa. Diferenças nos tipos de planta, grau de carbonificação e escala de impureza são características das variedades de carvão (Schopf, 1956).

Os litotipos são as bandas do carvão identificadas macroscopicamente, sobretudo pelo brilho (Stach, 1982). Os litotipos podem refletir o tipo de contribuição da matéria, bem como as variações das condições químicas e físicas sofridas na época da acumulação em turfeiras (Kalkreuth & Leckie, 1989).

Existem dois tipos de depósitos de carvões húmicos (bandados), que representam cerca de 90% dos carvões mundiais: os parálicos e os límnicos. Os depósitos parálicos dão a entender que havia uma conexão hidrológica com o mar no tempo da deposição da turfa. Estes podem ser encontrados ao longo de planícies litorâneas, lagunas de barreira, estuários e deltas. Os depósitos límnicos são os carvões depositados nas regiões entre montanhas, onde o nível de água era controlado através de condições locais em vez de regionais (Bustin *et al.*, 1983).

A transformação do material vegetal em carvão é chamada de carbonificação (*rank*), e é composta por dois estágios: carbonificação bioquímica e carbonificação físico-química. A carbonificação bioquímica consiste da ação de bactérias que vivem na água de pântanos, onde a matéria orgânica está sendo depositada. Estes organismos atacam as substâncias mais facilmente degradáveis, os carboidratos, e posteriormente, os mais resistentes, tais como as cutículas, resinas e ceras. A matéria vegetal, na fase inicial, decompõe-se na presença de uma determinada quantidade de oxigênio e pelas bactérias aeróbicas. À medida que a matéria orgânica é acumulada e soterrada, a degradação ocorre em condições de ausência de oxigênio, e o papel principal é exercido pelas bactérias anaeróbicas. A carbonificação bioquímica termina quando atinge o *rank* de carvão sub-betuminoso e quando substâncias húmicas polimerizam. O segundo estágio é chamado de carbonificação físico-química. O início desta fase é caracterizado pela subsidência gradual da matéria orgânica degradada, onde ocorre um aumento na temperatura e pressão. A influência destes dois parâmetros no carvão é a perda de voláteis e um aumento percentual de carbono. As características e as propriedades de um carvão dependem da matéria orgânica, da maneira como transcorrem os processos bioquímicos e físico-químicos e da sua duração após o soterramento da matéria prima.

O grau de diagênese e metamorfismo que o carvão foi submetido pelo soterramento e efeitos tectônicos determinam o grau de carbonificação (*rank*). Após o soterramento, processos geoquímicos convertem turfa em linhito, e mais tarde a carvão sub-betuminoso, betuminoso e antracita (figura 6). Os parâmetros principais para se medir os estágios do grau de carbonificação de um carvão envolvem: umidade, poder calorífico, matéria volátil, carbono fixo, teor de hidrogênio e reflectância da vitrinita. Uma das classificações é a norte Americana, *American Society for Testing and Materials* (ASTM), que é baseada no poder calorífico, matéria volátil e carbono fixo do carvão.

Os carvões são constituídos de uma mistura complexa de componentes microscópicos orgânicos chamados de macerais e material

inorgânico. Macerais segundo *International Committee for Coal and Organic Petrology* (ICCP) (1971) são remanescentes de plantas carbonificadas as quais representam forma e/ou estrutura ainda preservada no estágio do carvão betuminoso (grau de evolução térmica) ou ainda, produtos da degradação, os quais a origem vegetal não pode mais ser reconhecida.

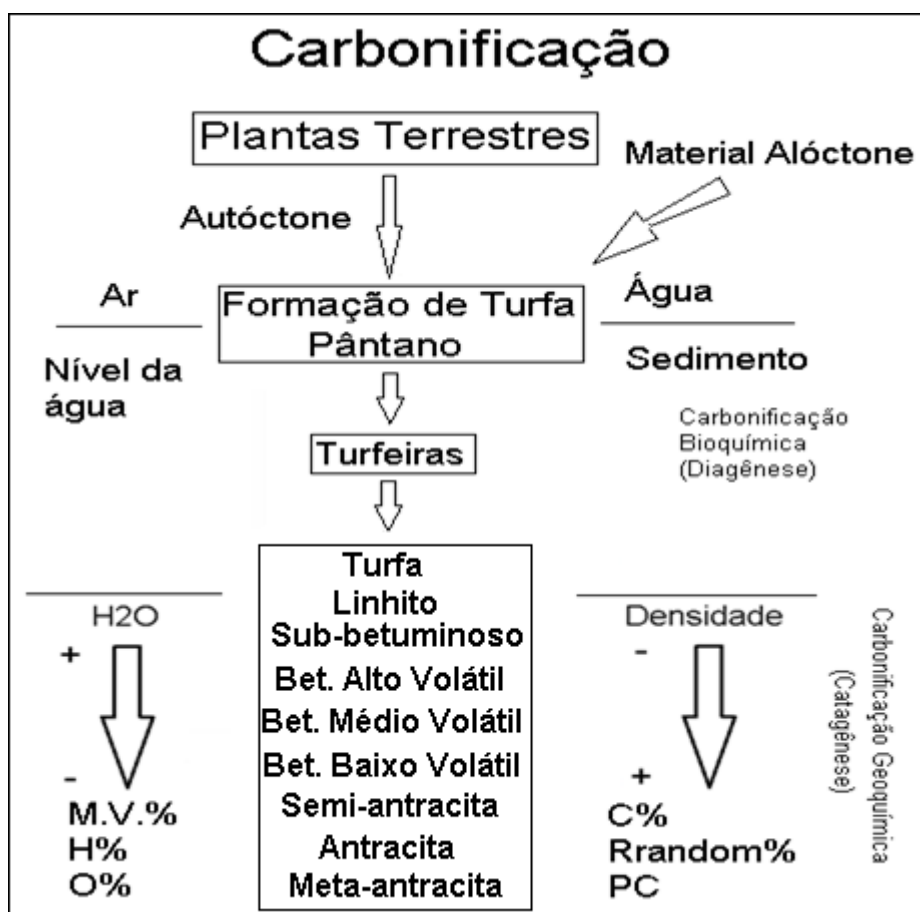


Figura 6 – Esquema da carbonificação da matéria orgânica, com mudanças nos parâmetros principais usados na determinação do *rank*: matéria volátil (M.V.%), reflectância da vitrinita (Rrandom%), poder calorífico (PC). (Bet.) = Betuminoso.

Há três grupos básicos de macerais: a vitrinita derivada da carbonificação do tecido da madeira, a liptinita, derivada de resinas, esporos, cutículas e partes enceradas de vegetais, e a inertinita, que é derivada das mesmas substâncias que formam a vitrinita, porém, submetidas a um processo de oxidação antes da sua deposição em ambiente de pântanos. Os constituintes inorgânicos são principalmente os silicatos, argilo-minerais, carbonatos e sulfetos.

2.3. Petróleo

A formação de petróleo está relacionada à maturação térmica da matéria orgânica e ocorre em três etapas principais, conforme mostrado na figura 7. Estas etapas representam as condições em que ocorre a formação de petróleo e as mudanças causadas na matéria orgânica devido à atividade microbiana (diagênese) e à temperatura (catagênese e metagênese) (Tissot & Welte, 1984).

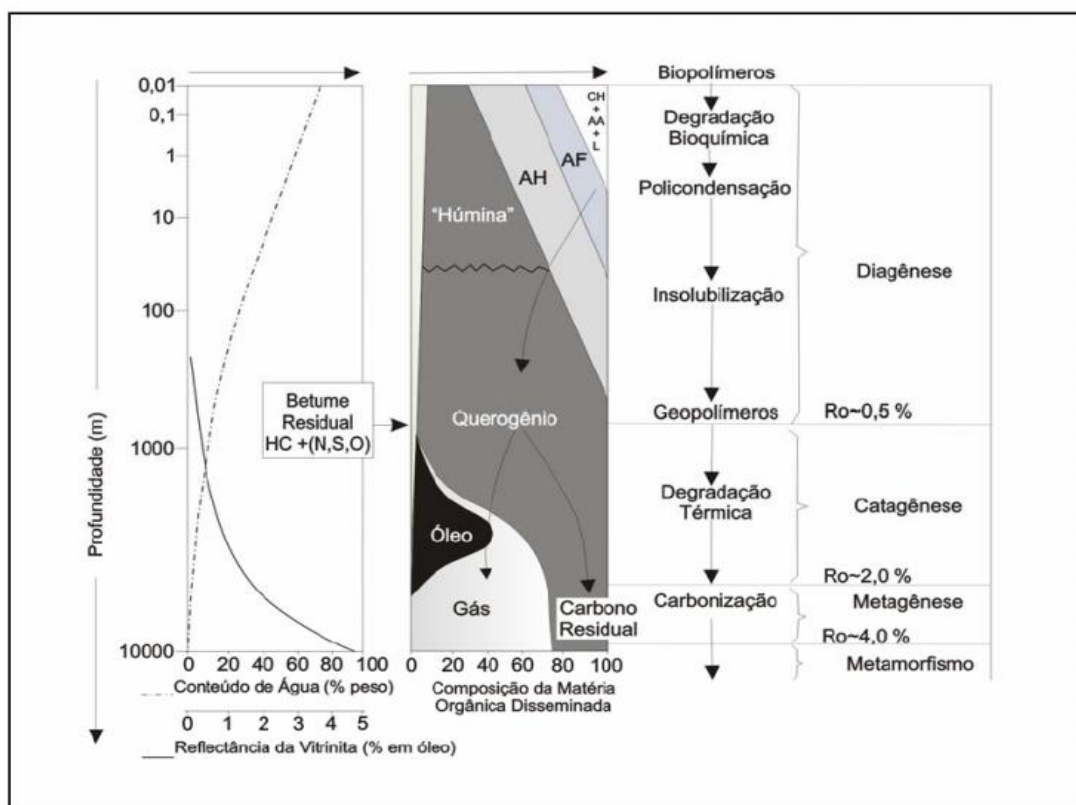


Figura 7 – Evolução térmica da matéria orgânica e a geração de petróleo e gás. CH: carboidratos, AA: amino-ácidos, AF: ácidos fúlvicos, AH: ácidos húmicos, L: lipídios, HC: hidrocarbonetos, N, S, O: compostos N, S, O (polares), (Ro): reflectância da vitrinita [modificado de Tissot & Welte, 1984].

Na diagênese, que ocorre durante e logo após o soterramento, a matéria orgânica sofre alterações sob baixas temperaturas, até 50°C e baixas profundidades, sendo considerada imatura. Sob essas condições, as mudanças são devidas principalmente à atividade de microorganismos, que promovem a destruição ou a transformação dos biopolímeros, gerando como novos constituintes os geopolímeros, que são precursores do querogênio.

Com o incremento da profundidade e da temperatura, ocorrem as primeiras mudanças estruturais nos compostos orgânicos presentes, com a quebra de ligações nos compostos polares. Algumas moléculas sintetizadas por organismos sofrem poucas alterações nesta etapa e preservam sua estrutura original, sendo conhecidas como fósseis geoquímicos ou biomarcadores. No final da diagênese a matéria orgânica é constituída basicamente de querogênio (precursor do petróleo).

A etapa seguinte é a catagênese e corresponde à fase principal de geração de petróleo, sendo também conhecida como “janela de geração de petróleo” (reflectância da vitrinite = 0,6 -1,35%) e corresponde à fase matura da matéria orgânica. Ela ocorre devido ao contínuo incremento na temperatura e subsidência da bacia. O incremento na temperatura (que varia aproximadamente de 50 a 150°C) propicia a quebra de ligações químicas dos compostos polares, gerando hidrocarbonetos cada vez mais simples e de menor massa molecular (aromáticos e saturados). A degradação térmica do querogênio gera óleo e, em estágio mais avançado, gás úmido.

A etapa final de evolução da matéria orgânica é a metagênese, durante a qual a alta temperatura (150 a 200°C) provoca o craqueamento dos hidrocarbonetos líquidos, e a matéria orgânica é representada basicamente por gás seco (metano), sendo considerada pós-matura ou senil.

Os principais elementos que compõe o petróleo são carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio, nitrogênio e traços de outros elementos, como níquel e vanádio. Geralmente, a composição química do petróleo é dada pela proporção de hidrocarbonetos saturados (cadeias simples e anéis de carbono e hidrogênio), aromáticos (cadeias cíclicas de carbono e hidrogênio em menor quantidade que os saturados) e heterocomponentes (compostos formados por outros elementos, além de carbono e hidrogênio, como o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio).

A relação entre a quantidade de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e de heterocomponentes reflete o grau de maturação do óleo ou extrato orgânico. O aumento da maturação térmica propicia a formação de hidrocarbonetos saturados e, portanto, quanto mais maturado estiver o óleo,

maior a sua quantidade de hidrocarbonetos saturados em relação aos aromáticos e heterocomponentes. Da mesma forma, quanto mais imaturo, maior a quantidade da fração mais pesada no óleo (Rohrback, 1983, *apud* Silva, 2007)⁴. Essa relação geralmente é apresentada na forma de diagramas ternários das frações.

2.4. Hidropirólise

A hidropirólise pode ser definida como um experimento hidrotérmico (sistema fechado) no qual amostras são aquecidas em contato com a água em condições específicas de massa de amostra, massa de água adicionada, volume do reator e temperatura de reação, que garantam a fase líquida da água durante o aquecimento (Lewan, 1993).

Usando amostras de querogênio tipo II aquecidas a diferentes temperaturas, Lewan (1983) identificou experimentalmente quatro etapas na formação de petróleo: geração pré-óleo, geração de óleo incipiente, geração primária de óleo e geração pós-óleo, sendo cada uma destas etapas características de um determinado nível de evolução térmica da matéria orgânica contida nas rochas geradoras.

O primeiro estágio na formação de petróleo começa com uma baixa evolução térmica, rocha geradora imatura, no qual a matéria orgânica encontra-se como um sólido insolúvel disperso dentro da matriz da rocha, denominado como geração pré-óleo. À medida que a evolução térmica aumenta o suficiente para iniciar a decomposição do querogênio e formar a matéria orgânica solúvel ou betume, inicia-se o estágio de geração de óleo incipiente. Neste estágio começa uma disseminação do betume gerado ao longo da matriz da rocha. Com um aumento contínuo da temperatura, inicia-se a decomposição parcial do betume em óleo líquido, o qual é enriquecido em hidrocarbonetos saturados. Esse processo de decomposição do betume em óleo promove um aumento de volume do óleo dentro da rocha até chegar ao limite de saturação da mesma, resultando na expulsão do óleo. Todo este processo representa o estágio de geração primária de óleo.

⁴Rohrback, B.J., 1983. *In*: Bjoroy, M. et al (eds). *Advances in Organic Geochemistry*. Wiley Chichester, 39-48p.

O último estágio na formação do petróleo, denominado como geração pós-óleo, ocorre com o residual do óleo não expulso, o qual sofre uma série de reações de craqueamento térmico que resultam na formação de gás.

As mudanças nas características da matéria orgânica, nos diferentes estágios de formação do petróleo, encontradas experimentalmente por Lewan (1983), são semelhantes às características reportadas por Hunt (1995), para a evolução da matéria orgânica durante os processos geológicos de diagênese, catagênese e metagênese, associados à geração de óleo e gás, demonstrando que os processos que ocorrem durante a hidropirólise são semelhantes aos naturais.

Existe a necessidade da presença de água nos ensaios de hidropirólise na fase líquida, devido à ausência das fases de vapor e supercrítica nos processos diagenéticos na natureza. A água comporta-se como um catalisador do processo de hidropirólise e disponibiliza o elemento hidrogênio para reagir com o carbono presente na matéria orgânica. O vapor de água na subsuperfície se encontra limitado aos baixos gradientes geotérmicos, e sua reatividade com os componentes orgânicos e inorgânicos das rochas é muito menor do que da água líquida (Lewan, 1993).

As tendências observadas em experimentos de hidropirólise, para os parâmetros geoquímicos como o conteúdo de carbono orgânico total (COT), potencial de geração de hidrocarbonetos (pico S2), índice de hidrogênio (IH), determinados nas amostras de carvão (Franco, 2007), sugerem que o processo de transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos foi significativo, onde o rendimento máximo de betume ocorre em 6 horas e 30 minutos e o óleo expulso em 36 horas. A partir desses tempos os rendimentos se mantiveram constantes.

Observações semelhantes em experimentos de pirólise a vapor, com folhelho betuminoso (Formação Irati) na presença de vapor de água em temperatura máxima (350°C), onde o conteúdo de carbono orgânico total (COT) decresce significativamente depois de 18 h (Franco *et al.*, 2010).

3. METODOLOGIA

3.1. Atividades em campo

As atividades de campo foram realizadas em três dias. A coleta de carvão seguiu o método de amostragem de canal, da base para o topo, com o objetivo de representar a camada de uma forma homogênea, em uma área próximo à frente de lavra para evitar um carvão muito oxidado (figura 8). As atividades na Mina São Vicente Norte, ocorreu de forma segura e com os devidos equipamentos de proteção individual (EPI).

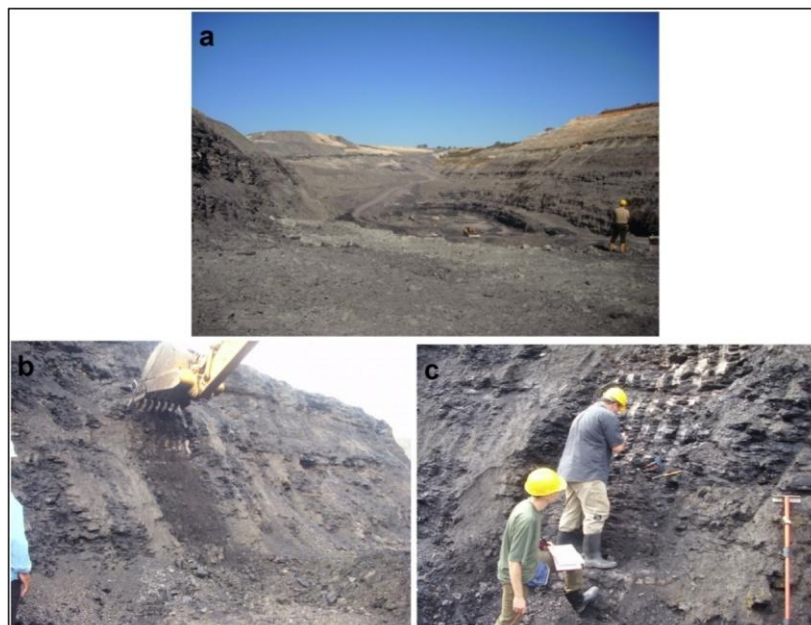


Figura 8 – Local da coleta das amostras de carvão. (a) vista da Mina São Vicente Norte; (b) limpeza do afloramento para coletar carvão com pouca oxidação; (c) amostragem de carvão pelo método de canal.

Neste trabalho, a classificação de Diessel (1965) foi usada na descrição dos litotipos durante a coleta de carvão (quadro 1).

Quadro 1 – Classificação dos litotipos, sistema de ICCP-Stopes-Heerlen (1971), adaptado de Diessel (1965).

ICCP-Stopes-Heerlen (1971)	Sistema da Austrália (Diessel, 1965)	Descrição
Vitrênio	Brilhante (B)	Brilho vítreo a subvítreo com fratura conchoidal; frágil; até 10% de bandas de carvão fosco.
	Bandado Brilhante (BB)	Brilhante, com bandas de carvão fosco que podem variar entre 10 e 40%.
Clarênio	Carvão Bandado (BC)	Bandas de carvão brilhante e fosco que variam entre 40 e 60%.
Durênio	Carvão Fosco Bandado (BD)	Brilho fosco e nunca fratura; pode conter 10% de bandas de carvão brilhante.
	Carvão Fosco (D)	Fosco e não fraturado podendo conter até 10% de carvão brilhante
Fusênio	Carvão fibroso (F)	Friável

3.2. Atividades em Laboratório

Aqui são apresentados os procedimentos de preparação e processamento das amostras e técnicas para a realização das análises petrográficas, químicas e os ensaios de hidropirólise. O fluxograma simplificado da preparação das amostras e análises químicas pode ser visualizado na figura 9.

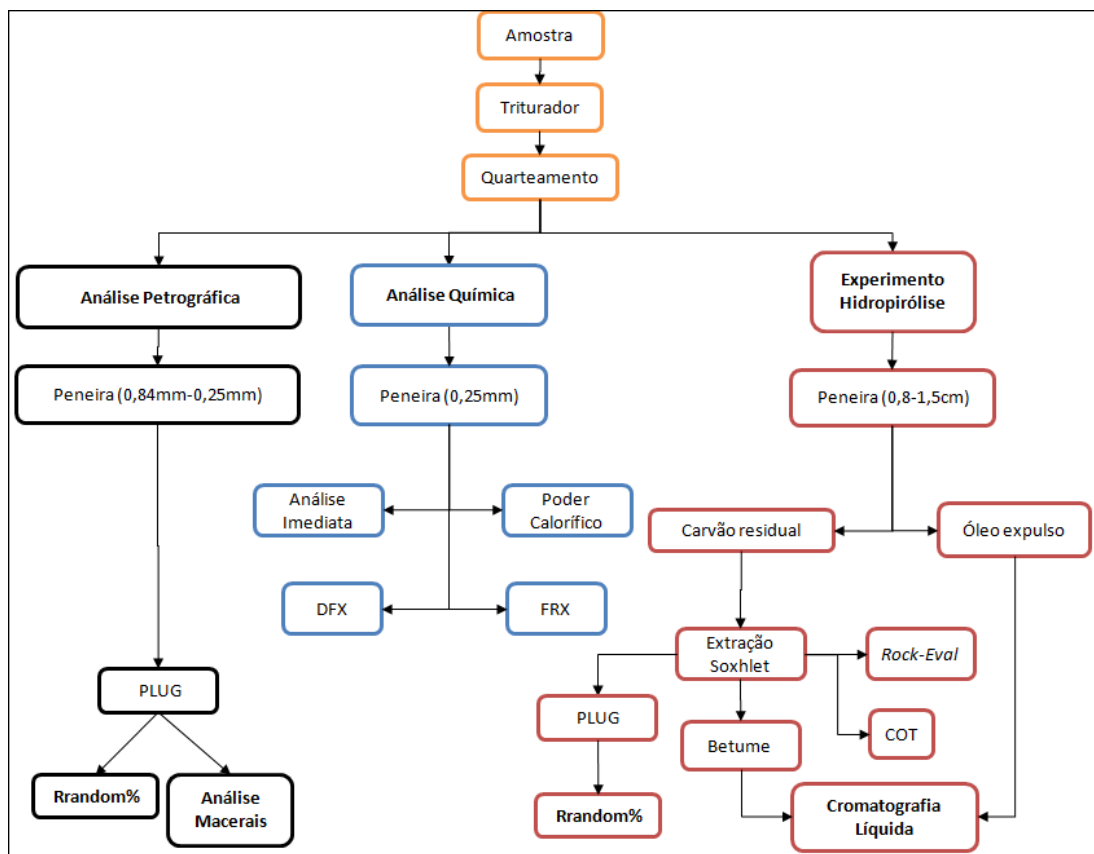


Figura 9 - Fluxograma simplificado das técnicas utilizadas. DFX: Difração de raios X; FRX: Fluorescência de Raios X; Rrandom%: reflectância da vitrinita; COT: carbono orgânico total.

3.2.1. Análises Petrográficas

As análises petrográficas tem como objetivo a caracterização e classificação das camadas de carvão, através da análise quantitativa dos grupos de macerais e determinação do Grau de Carbonificação (*rank*) utilizando a técnica da reflectância da vitrinita em seções polidas das amostras.

Inicialmente as amostras foram registradas no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Posteriormente, foram britadas, quarteadas, peneiradas e armazenadas adequadamente para não haver oxidação (figura 10).



Figura 10—Equipamento onde são realizadas as etapas de preparação das amostras de carvão; (a) britador; (b) quarteador; (c) peneira; (d) amostra armazenada.

As amostras foram reduzidas a uma granulometria inferior a 0,84mm e superior a 0,25mm para confecção de seções polidas em grão, de acordo com as normas estabelecidas pela ASTM, (1991). Estas amostras destinadas à confecção das seções polidas foram preparadas de duas formas: (a) mistura de resina tipo Epoxi (Araldite CYD248) e endurecedor (HYD951) seções dos plugues com 2,54 cm; (b) mistura de amostra e resina acrílica que foi inserida na embutidora metalográfica EMHP 30D (figura 11a), com seções de 3,00 cm. Os plugues foram submetidos a desbaste de uma das faces com lixadeira automática rotativa da marca *Buehler*, com lixas de placas de diamante de 45 μ m e 9 μ m, em ordem decrescente de granulometria (figura 11b). Em seguida, na mesma lixadeira, a amostra foi polida com suspensão de aluminas de granulometria de 0,30 μ m e 0,05 μ m, usando tecidos tipo *texmet* e *texmet* combinado com seda, respectivamente, com banhos em jatos de água seguidos de intervalos de 2 minutos em ultra som, para eliminação da alumina e contaminações.



Figura 11–Equipamentos utilizados para a confecção das seções polidas de amostras. (a) embutidora metalográfica; (b) lixadeira automática

3.2.1.1. Reflectância da Vitrinita

O método consiste na comparação do poder refletor das vitrinitas da amostra analisada, com padrões de reflectância conhecidos, determinando-se o grau de carbonificação do carvão analisado. Existe uma nítida relação entre o poder refletor da vitrinita e seu teor de carbono e/ou matéria volátil, medindo-se sua reflectância em uma superfície polida de um plugue (figura 12a) (Taylor *et al.*, 1998).

Para definição do poder refletor da vitrinita de uma amostra de carvão, consiste na realização de 100 medidas, onde é calculado a média e desvio padrão. O equipamento utilizado é um Microscópio *Leica DM6000 M* de luz refletida (figura 12b), objetiva de 20x, em óleo de imersão *Immersion Oil For Microscopy*, com índice de refração de 1,518 e oculares de 10x com câmera digital acoplada a um monitor e conectado a um computador utilizando o programa *Diskus Fossil*. O padrão utilizado para calibração do microscópio foi de *Yttrium – Aluminium – Garnet*, com uma reflectância nominal de 0,895 Rrandom% (ISO 7404/5, 1994). As análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, Instituto de Geociências, UFRGS.



Figura 12—Equipamentos utilizados para as análises de reflectância. (a) Plugues com a superfície polida; (b) Microscópio *Leica DM6000 M* de luz refletida.

Os estágios de maturidade do carvão em relação à reflectância da vitrinita ($R_{\text{random}}\%$) pode ser visualizado na figura 13.

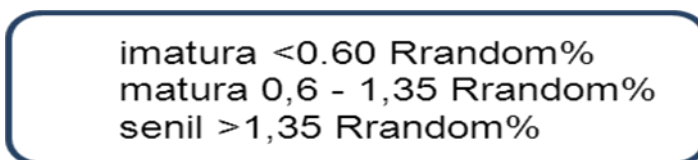


Figura 13 – Representação da maturidade do carvão em relação aos valores da reflectância da vitrinita. [Fonte: Stach *et al.*, 1982, modificado].

3.2.1.2. Análise dos Macerais

Para a identificação e quantificação dos diferentes macerais e matéria mineral contidas na amostra, a análise baseia-se na contagem de 500 pontos em microscópio de luz refletida e pela propriedade da fluorescência através do filtro azul, a qual ajuda na identificação dos macerais do grupo liptinita (ISO-7404/3, 1984). Os resultados da análise petrográfica são expressos em porcentagem do volume (vol%). Utiliza-se um Microscópio *Leica DM6000 M* de luz refletida. As análises foram realizadas no Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, Instituto de Geociências, UFRGS. A classificação utilizada foi do grupo de macerais, pode ser visualizada no quadro 2.

Quadro 2 - Classificação dos Macerais (ICCP, 1971, 1998 e 2001).

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

3.2.2. Análises Químicas

As amostras foram reduzidas em moinho a uma granulometria inferior a 0,25mm, quarteadas e separadas em potes plásticos contendo a quantidade necessária de amostra para análise.

3.2.2.1. Análise Imediata

As medidas dos teores de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo no carvão tem sido usadas em larga escala (Suarez-Ruiz, 2009). No carvão do nível sub-betuminoso, pode ocorrer uma variação significativa entre os valores de matéria volátil, devido à influência do conteúdo mineral contido em cada amostra. Carvões com elevados conteúdos de minerais, ao serem submetidos a temperaturas elevadas (maiores que 750°C), provocam resultados de matéria volátil superestimados. Isto ocorre em função da transformação de minerais, como argilas, carbonatos e os sulfetos, quando submetidos a tais temperaturas.

3.2.2.1.a Porcentagem de Cinzas

Os resíduos inorgânicos que permanecem após a ignição e queima do carvão são denominados de cinzas. Para a determinação do teor de cinzas em uma dada amostra é necessário a pesagem dos resíduos após a queima do carvão sob condições rígidas de controle de massa da amostra, de temperatura, tempo e atmosfera de acordo com a norma ASTM (1991). Para esta determinação, pesa-se 1,0g da amostra em cadinho de porcelana, leva-se para um forno de mufla, da marca *Sanchis* (figura 14) em temperatura ambiente. Inicia-se o aquecimento do forno gradualmente até 500°C durante a primeira hora, e até 750°C no final da segunda hora, em seguida, mantém-se esta temperatura por mais duas horas. Durante o aquecimento, é mantido uma taxa de fluxo de ar de 2-4 mudanças do volume do ar dentro do forno, por minuto. Após as quatro horas de aquecimento, a amostra é resfriada e então pesada. O percentual de cinzas é calculado pela expressão abaixo:

$$\% \text{Cinza} = \left[\frac{A - B}{C} \right] \times 100$$

Onde “A” é a soma da massa do cadinho com os resíduos das cinzas (massa depois do aquecimento), “B” é a massa do cadinho vazio, e “C” é a massa da amostra utilizada antes da queima (1,0g).



Figura 14 - Forno utilizado para a análise do teor de cinza.

3.2.2.1.b Porcentagem de Umidade

Consiste no cálculo da perda de massa da amostra, quando esta é aquecida sob condições rígidas de controle de temperatura, tempo e

atmosfera (ASTM, 1991). É utilizada principalmente para recalculer os outros resultados analíticos em uma base livre de umidade (base seca). O procedimento consiste em pesar 1,0g de amostra em um cadinho e levar para o forno pré-aquecido a uma temperatura entre 104–110°C, durante uma hora aplicando-se um fluxo de ar seco. Ao final, pesa-se novamente a amostra e calcula-se o teor de umidade através da equação:

$$\text{Percentual de Umidade} = \left[\frac{A - B}{A} \right] \times 100$$

Onde “A” é a massa da amostra em gramas (1,0g), e “B” a massa da amostra usada após o aquecimento.

3.2.2.1.c Porcentagem de Matéria Volátil

Determina o percentual de produtos gasosos que é liberada sob condições de aquecimento controladas seguindo a norma ASTM, (1991). Pesa-se 1,0g da amostra em cadinho de platina com tampa, leva-se para um forno de mufla pré-aquecido a uma temperatura de 950°C por 7 minutos. Retira-se o cadinho do forno, após o tempo estabelecido, pesa-se novamente a amostra em temperatura ambiente. O percentual de matéria volátil é calculado em duas etapas pelas expressões abaixo:

$$\text{Percentual de perda de massa} = \left[\frac{A - B}{A} \right] \times 100$$

Onde “A” é a massa da amostra utilizada (1,0g). “B” a massa da amostra após o aquecimento (massa depois do aquecimento).

Então o percentual de matéria volátil é dado pela expressão:

$$\text{Percentual de matéria volátil} = C - D$$

Onde “C” é a porcentagem de perda de massa, e “D” é a porcentagem de umidade, descrita anteriormente.

3.2.2.1.d Porcentagem de Carbono Fixo

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

Percentual de carbono fixo = $100 - (\% \text{ umidade} + \% \text{ cinza} + \% \text{ matéria volátil})$.

3.2.2.2. Poder Calorífico

O poder calorífico está expresso neste trabalho em cal/g (base seca e livre de cinzas, *dry ash free* (d.a.f.)). O valor do poder calorífico de uma amostra não tratada depende principalmente da composição, e é usado como parâmetro do *rank* para classificação menor que médio volátil betuminoso. Portanto, quantificar o calor liberado de uma determinada massa de carvão durante sua queima é de fundamental importância na fixação de preços de determinados carvões para aplicações em combustão (Suarez-Ruiz, 2009).

A quantidade de calor produzido pela combustão de uma quantidade unitária de uma substância sob condições específicas, baseia-se na combustão de uma amostra sob atmosfera de oxigênio em um aparelho chamado Bomba Calorimétrica. Onde um cilindro é colocado em uma quantidade de água conhecida e com uma temperatura pré-definida, posteriormente é monitorado o acréscimo da temperatura dessa água pela parede da bomba calorimétrica, tendo-se o valor de acréscimo da temperatura causado pela combustão. O valor real é então comparado com uma amostra de referência (ácido benzóico) e expresso em cal/g. Para otimizar o processo de combustão, o cilindro (figura 15) é preenchido com oxigênio (99,95%) em uma pressão de 30 bar (ASTM, 1991).

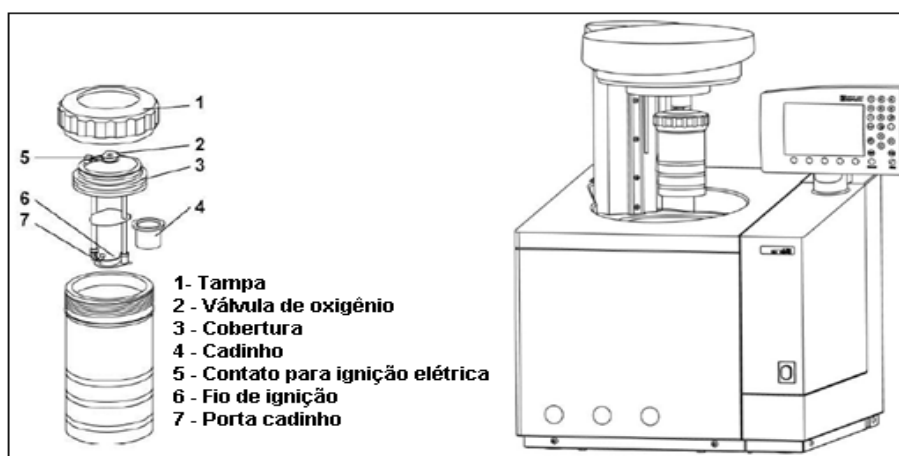


Figura 15 - Partes do cilindro e bomba calorimétrica com o cilindro acoplado. [Fonte: Ika-Werke, 2004].

O valor do poder calorífico de uma determinada amostra é dado então pelo cálculo do acréscimo da temperatura da água no interior da bomba depois que a ignição da combustão da amostra ocorre dentro do cilindro, definido pela equação:

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

Onde:

C = Poder Calorífico da amostra.

H_{ob} = Poder calorífico do ácido benzóico.

m = massa da amostra.

ΔT = Aumento da temperatura durante a combustão da amostra.

O equipamento utilizado foi uma bomba calorimétrica da marca *IKA* modelo C2000 *Basic* do Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, UFRGS.

3.2.2.3. Carbono Orgânico Total

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

A determinação do COT necessita a eliminação dos carbonatos com ácido clorídrico (HCl). Após o processo, a água presente na matéria orgânica é retirada por secagem em forno a vácuo, no qual a amostra é submetida a uma temperatura de 100°C por uma hora. As amostras são queimadas em um analisador de carbono e enxofre não dispersivo, onde as temperaturas alcançam os 1357°C em uma atmosfera livre de oxigênio. Este equipamento possui em detector de infravermelho, que faz uma varredura na amostra e determina, por adsorção, a quantidade de carbono orgânico contido na mesma. Os valores são dados em porcentagem de massa.

3.2.2.4. Pirólise Rock Eval

A Pirólise *Rock Eval* é utilizada para a definição do nível de maturação e do tipo de matéria orgânica presente nas rochas, indicando o

potencial de geração de petróleo. A técnica, apresentada por Epistalié *et al.* (1977), simula o processo de alteração térmica do querogênio na ausência de oxigênio, consistindo em submeter cerca de 100mg de amostra a temperaturas entre 300 e 550°C, a uma taxa de aumento de 25°C/minuto. O processo é automático, com duração de 21 minutos. Um detector de ionização de chama (*FID*) capta o hidrocarboneto e gás carbônico gerado durante a pirólise.

Os principais parâmetros obtidos por esta técnica são S1, S2, S3 e Tmax (figura 16):

- S1 (mg HC/g rocha): representa os hidrocarbonetos livres presentes na amostra, ou seja, a quantidade de hidrocarbonetos gerados na natureza e anteriormente contidos na amostra.

- S2 (mg HC/g rocha): representa os hidrocarbonetos gerados pela pirólise, isto é, o potencial que a rocha ainda tem para gerar hidrocarbonetos se for submetida a condições ideais de temperatura.

- S3 (mg CO₂/g rocha): representa o CO₂ gerado pela matéria orgânica da rocha.

- Tmax (°C): indica a temperatura na qual a máxima quantidade de hidrocarbonetos foi gerada (em S2).

O tipo de matéria orgânica presente é determinada pelo Índice de Hidrogênio (IH), obtido pela relação S2/COT (mg HC/g COT), e pelo Índice de Oxigênio (IO), obtido pela relação S3/COT (mg CO₂/g COT). Estes dois índices correspondem, aproximadamente, às razões H/C e O/C da análise elementar do querogênio (Epistalié *et al.*, 1977), podendo então avaliar o potencial de uma rocha geradora imatura, o caráter dos produtos expelidos e a classificação da matéria orgânica como tipo I, II, III e IV, (Peters & Cassa, 1994).

As análises de pirólise *Rock Eval* e a determinação do conteúdo de carbono orgânico total (COT) foram realizadas tanto na amostra de carvão original e no carvão hidropirrolisado da camada S2/S3, com o objetivo de comparar a alteração dos parâmetros geoquímicos. As amostras foram enviadas para o laboratório Weatherford, Texas, EUA.

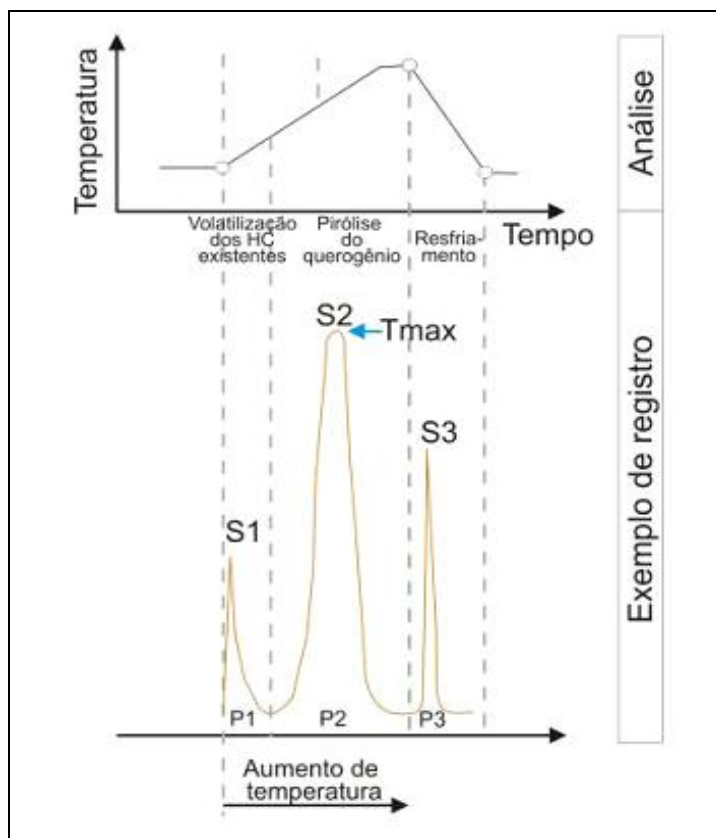


Figura 16 - Ciclo de análise e exemplo de registro obtido pela Pirólise *Rock Eval* [modificado de Tissot & Welte, 1984]. (P1) = Pico um; (P2) = Pico dois; (P3) = Pico três.

3.2.2.5. Difratometria de Raios X

A mineralogia presente no carvão pode ser estimada pela técnica da difração de raios x (Suarez-Ruiz, 2009).

O método consiste em direcionar um feixe de radiação monocromática em um material cristalino e observar a reflexão e difração dos raios-x em vários ângulos com relação ao feixe primário. 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 (figura 17). A partir desta equação podem-se calcular as distâncias interplanares do material cristalino. 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.

A identificação das fases cristalinas presentes na amostra é feita a partir da comparação dos picos observados no diagrama gerado com um banco de dados, denominado “*Power Diffraction File*”, coletado pelo comitê internacional de espectrometria de difração de pó (*International Centre for Diffraction Data ICDD*) e interpretados pelo programa DIFFRAC^{PLUS}, onde os picos são indexados nos difratogramas. O método dificilmente identifica estruturas cristalinas que ocorram em quantidades inferiores a 3% na amostra analisada.

A análise foi realizada pelo método do pó, onde todos os minerais e estruturas cristalinas são analisados. O método consiste em depositar cerca de 1g de amostra, com granulometria menor que 200 mesh (75µm), em um sulco na lâmina de vidro ou porta amostra, procurando-se preservar a desorientação das partículas para assegurar que todos os minerais ou estruturas cristalinas sejam analisados.

O Laboratório de Difractometria de Raios X do Instituto de Geociências, UFRGS, realizou as análises das amostras de carvão com o difratômetro BRUKER-AXS-SIEMENS, modelo D5000, ano 1992.

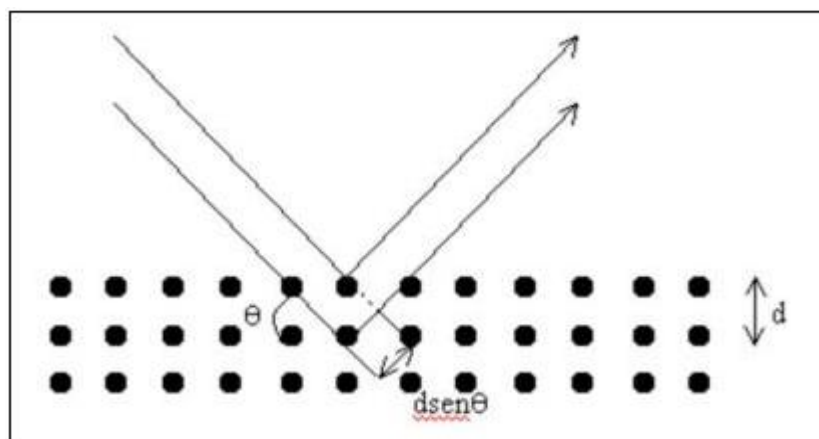


Figura 17– Incidência de um feixe de raios X sobre um cristal. [Fonte: Skoog, 2002 Modificado].

3.2.2.6. Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica irradia a amostra com um feixe de raios X provenientes do tubo de raios X (figura 18), excitando os elementos presentes na amostra pela absorção do feixe primário e provocando a emissão de suas próprias linhas características de fluorescência de raios X (Holler *et al.*, 2009).

Essa irradiação interfere em toda a eletrosfera, desencadeando um fenômeno importante para espectrometria de Fluorescência de Raios X que é a reorganização da eletrosfera depois de os fótons de raios X incidentes terem arrancado um elétron da camada interna. O espaço anteriormente ocupado pelo elétron interno é preenchido por um elétron de camadas mais externas da eletrosfera, sobrando uma quantidade de energia que é ejetada do átomo na forma de um fóton de raios X com energia característica daquele elemento. O número de fótons característicos ejetados é proporcional à concentração daquele elemento na amostra.

A fluorescência de raios X é uma técnica não-destrutiva, em condições adequadas. As radiações produzidas podem ser utilizadas para determinações rápidas e quantitativas da concentração de elementos maiores e elementos traço em amostra de minerais e rochas (Dutra, 1984). O equipamento utilizado é o EDX 720 – *Shimadzu*, onde é necessário 1g de amostra para realizar dois tipos de análises, a qualitativa e quantitativa, todos os elementos existentes na amostra são encontrados e quantificados, gerando um gráfico para cada elemento. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).



Figura 18 – Tubo de raios X.

3.2.2.7. Experimentos de Hidropirólise

Os ensaios de hidropirólise foram realizados no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências, UFRGS.

Os equipamentos empregados para as simulações foram três reatores de 250mL de capacidade, confeccionados pela empresa Castelo, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. A taxa de aquecimento de aproximadamente 3,7°C/min com controlador de temperatura (figura19).

Com o objetivo de observar o processo de transformação da matéria orgânica e as características dos produtos obtidos pela hidropirólise, foram realizados três ensaios com 45g de amostra da camada superior (S2/S3), por apresentar o menor teor de cinzas determinado nas camadas do depósito (tabela 5) (amostras trituradas manualmente e peneiradas a uma granulometria de 0,8 - 1,5cm) na temperatura de 350°C e tempos de zero, 20 e 50 horas.

Todos os ensaios foram realizados de forma padronizada, segundo as diretrizes estabelecidas entre a Petrobras e o Laboratório de Análise de Carvão e Rocha Geradora de Petróleo, conforme os projetos que foram realizados nos últimos anos em cooperação.

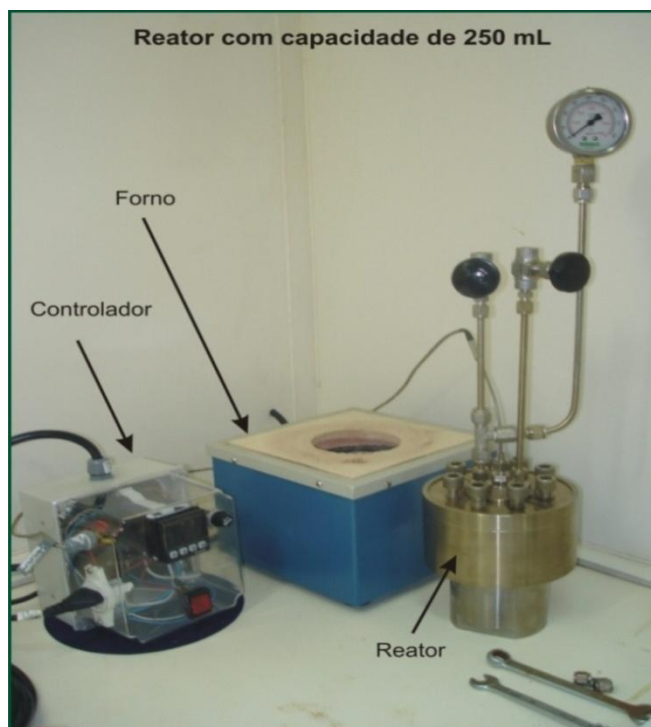


Figura 19 - Reator para ensaios de hidropirólise (capacidade de 250 mL), forno para o reator e controlador de temperatura.

3.2.2.7.a Determinação da densidade da rocha

A densidade da rocha original do carvão foi determinada para estabelecer as massas de água e de amostra que devem ser utilizadas em cada ensaio, de tal forma que a rocha se mantenha submersa na água durante todo o ensaio. Para tal foi seguido o seguinte procedimento:

- a. Adicionar em uma proveta graduada a massa de amostra e pesa-la;
- b. Adicionar água destilada até a marca de uma altura que cubra toda a amostra;
- c. Pesá-la, e por diferença estabelecer a massa de água adicionada;
- d. Calcular o volume da rocha (V_r) usando a Equação 1;

$$V_r = V_t - V_a \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

V_r = Volume da rocha (cm^3);

V_t = Volume total medido (água + rocha, cm^3);

V_a = Volume de água (cm^3).

- e. Calcular a densidade da rocha segundo a Equação 2.

$$\rho_r = \frac{m_r}{V_r} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: m_r = massa da rocha (g) ρ_r = densidade da rocha

3.2.2.7.b Cálculo da quantidade de água a ser utilizada nos ensaios

O cálculo do volume de água na temperatura do ensaio de hidropirólise, foi realizado segundo a Equação 3.

$$V_l^T = \frac{M_w^o \gamma_v^T - V_r - V_s \gamma_l^T}{\gamma_v^T - \gamma_l^T} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

V_l^T = Volume da água líquida em uma dada temperatura (cm^3);

M_w^o = Massa inicial de água (g);

γ_v^T = Volume específico do vapor de água em uma dada temperatura (cm³/g);

V_r = Volume do reator (cm³);

V_s = Volume da rocha (cm³);

γ_l^T = Volume específico da água líquida em uma dada temperatura (cm³/g);

T = Temperatura.

O seguinte procedimento foi seguido:

- a. O estabelecimento da isoterma de trabalho (350°C);
- b. Verificação na tabela de Propriedades Termodinâmicas da Água e Vapor Saturados (anexo A) dos valores de γ_v (volume específico do vapor) γ_l (volume específico da água líquida) na temperatura de trabalho;
- c. Estimativa da massa de água a ser usada de forma que o volume preenchido do reator não exceda 85%. O volume mínimo de água deverá ser aquele em que a rocha fique completamente submersa na água, para que a rocha sempre esteja em contato com água no estado líquido, durante todo o tempo de ensaio de hidropirólise.

Foi calculado o volume máximo de preenchimento do reator, mantendo as condições de segurança. O fator de segurança é imprescindível, visto que caso não haja espaço suficiente no reator para o vapor formado, poderá ocorrer vazamento ou mesmo explosão do sistema.

Estabelecidas as massas de amostra e de água, realizou-se o preenchimento dos reatores segundo o procedimento abaixo descrito.

- a. Adicionar a amostra diretamente no reator;
- b. Adicionar a massa de água destilada calculada;
- c. Limpar o espaço onde é colocada a gaxeta no reator, para retirada de eventual material fino da rocha;
- d. Adicionar a gaxeta e a tampa e fechar com os parafusos;
- e. Fazer vácuo no reator, para retirada de todo o ar. Utilizar gás He para verificação de vazamentos;

f. Iniciar o aquecimento na temperatura e tempo pré-estabelecidos.

Para a abertura dos reatores foram realizados os seguintes procedimentos:

- a. Montar o cilindro de coleta de gás, fazendo vácuo no cilindro e tubulação;
- b. Fazer a leitura da pressão do reator e coleta das amostras de gás (esse procedimento foi realizado, mas o gás não foi contabilizado no balanço de massas);
- c. Retirar, com o reator dentro da capela, o gás remanescente do interior do reator;
- d. Abrir o reator com cuidado para não quebrar a camada superficial de óleo expulso na superfície da água;
- e. Retirar o óleo expulso com uma espátula ou pipeta de Pasteur e transferir para um recipiente de vidro (50 mL) de massa conhecida.
- f. Transferir a água do reator para um funil com torneira e retirar eventual óleo expulso remanescente;
- g. Limpar com espátula o poço do termopar;
- h. Pesar o óleo expulso antes da evaporação da água;
- i. Limpar as espátulas, gaxeta, manômetro, tampa do reator, tubulação com o solvente diclorometano;
- j. Limpar as paredes do reator com diclorometano;
- k. Retirar os fragmentos de rocha do reator e transferir para um vidro de relógio de massa conhecida;
- l. Pesar a rocha antes e depois de seca para calcular a água presente ao retirá-la do reator;
- m. Quantificar o óleo expulso e a rocha residual, secando-os brandamente em capela (evitar perda de voláteis) até massa constante;
- n. Determinar a perda de H₂O para contabilizá-la no balanço de massas.

3.2.2.8. Extração Soxhlet

A extração *Soxhlet* é utilizada no estudo de rochas potencialmente geradoras de petróleo para a separação do betume da rocha original ou

residual, técnica empregada por Franz Von Soxhlet em 1879. Este betume é posteriormente separado em outros compostos, a fim de determinar a composição dos hidrocarbonetos contidos na amostra para identificar a maturação e a origem da matéria orgânica.

No trabalho, o betume foi extraído com o solvente diclorometano (CH_2Cl_2), um solvente orgânico polar no qual o betume é solúvel. As amostras de carvão foram inicialmente acondicionadas em cartuchos, pré-extraídos com diclorometano, e esses cartuchos são colocados no extrator *Soxhlet* (figura 20), no qual foi adicionado o solvente diclorometano. As amostras foram extraídas por um período de 24 horas e o betume resultante foi concentrado em um rota-evaporador. A extração ocorreu no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS.



Figura 20 – Extrator *Soxhlet*.

3.2.2.9. Cromatografia Líquida

Primeiramente, realizou-se a remoção de possíveis traços de enxofre presentes na amostra. Os extratos foram submetidos à cromatografia em coluna, utilizando-se cobre metálico granulado previamente ativado. Realizou-se o tratamento com 5 g de cobre metálico granulado (marca Leco) com ácido clorídrico concentrado, utilizando ácido em quantidade suficiente para cobrir todo o cobre. O ácido clorídrico foi retirado e o cobre lavado, sequencialmente, com duas porções de metanol, três porções de acetona, em quantidade suficiente para cobrir todo o cobre, e finalmente uma porção

de diclorometano, em quantidade suficiente para cobrir todo o cobre. Após a remoção do enxofre, o extrato foi concentrado até a secura em evaporador rotatório.

A cromatografia líquida foi utilizada para separar do óleo expulso e betume (anteriormente extraído), as frações de hidrocarbonetos saturados (parafinas normais, ramificadas, cíclicas), hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, naftalenos) e compostos heteroatômicos (NSO), conforme pode ser visualizado na figura 21. A relação entre a quantidade de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e de heterocomponentes reflete o grau de maturação do óleo ou extrato orgânico.

Material utilizado: coluna de vidro (bureta (25ml) soldada a um balão (50ml)); bastão de vidro; balão de fundo redondo (250ml); Pipeta *Pasteur* e lâ de vidro.

Reagentes:

- Sílica gel (grade 950, 60/200mesh) Davison Chemical. Ativar antes de usar por 3 horas a 200°C;
- Alumina – 70/230 mesh – Merck. Ativar antes de usar por 3 horas a 400°C;
- Cobre coloidal;
- Solvente: n-hexano, tolueno, metanol diclorometano;

Preparação da coluna:

- Colocar a lâ de vidro pressionando com bastão;
- Lavar e encher a coluna com n-hexano;
- Colocar, com agitação constante, para melhor compactação, 3 cm de sílica gel, com a torneira da coluna aberta;
- Colocar, com vibração constante, 3 cm de alumina;
- Colocar de 1 a 2 dedos de Sulfato de Sódio (Na_2SO_4);
- Drenar a coluna até o topo do sulfato.

A técnica para a separação das frações, segundo Peralba, (1989):

- Amostra: máximo 0,1g;
- Solubilizar a amostra em pouca quantidade de n-hexano;
- Transferir a amostra para a coluna com auxílio de uma pipeta *Pasteur*,

- Drenar até o topo do sulfato (Obs: nunca deixar secar o sulfato);
- Lavar com 1 ml de n-hexano da amostra;
- Adicionar 20 ml de n-hexano para solubilizar as parafinas;
- Drenar até o topo da coluna do sulfato;
- Adicionar 20 ml de solução 60% n-hexano, 40% tolueno, para solubilizar os compostos aromáticos;
- Drenar até o topo da coluna do sulfato;
- Adicionar 20 ml de solução 60% tolueno, 40% metanol, para solubilizar as resinas e asfaltenos, recolhendo num balão de fundo redondo.

Obs: Para garantir a total remoção das resinas e asfaltenos, adiciona-se 15 ml de diclorometano, ou mais, variando de acordo com a quantidade de resinas e asfaltenos existentes.

Após o recolhimento das três frações em balão de fundo redondo, concentrou-se cada uma delas em rota-evaporador. Em seguida, transferiu-se o conteúdo dos balões para vidros tarados para evaporar em banho-maria. O processo de cromatografia líquida foi realizado no Laboratório de Química Analítica e Ambiental, junto ao Instituto de Química, UFRGS.

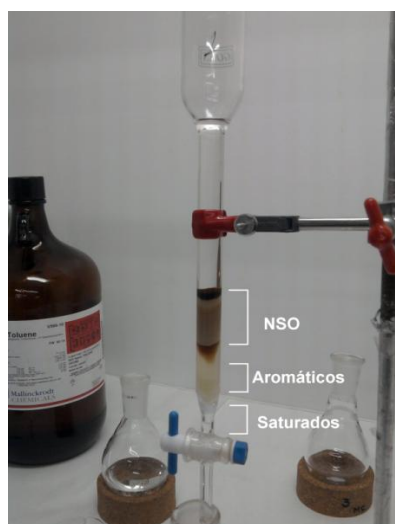


Figura 21–Material utilizado na Cromatografia Líquida. (NSO = heterocomposto)

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Identificação das camadas

Durante o campo, realizou-se a identificação dos litotipos das camadas de carvão na Mina São Vicente Norte, de forma homogênea, da base para o topo, onde seis camadas e subdivisões foram coletadas e identificadas separadamente em um recipiente fechado, as camadas do topo do pacote carbonoso para a base são: camada superior 1 (S1- A, S1- B e S1- C); camada superior 2 (S2); camada superior 3 (S3); camada inferior (CI); camada inferior 2 (I2 - 3, I2 - 2 e I2 - 1) e camada inferior 3 (I3 - A e I3 - B), respectivamente. A tabela 1 identifica a profundidade do topo e base de cada camada, espessura, o número da amostra correspondente adotado no laboratório (# Lab) e as coordenadas UTM (Universal Transversa de Mercator).

As camadas superiores 2 e 3 (S2/S3) foram unidas durante a amostragem no campo, devido à espessura total de 3,33m e a existência de somente uma camada de siltito de 43cm separando as duas.

O levantamento do perfil das camadas na Mina São Vicente Norte apresenta as mesmas litologias (folhelho carbonoso, siltito, arenito, conglomerado e argilito) estudadas na pesquisa da Jazida Leão-Butiá (Silva *et al.*, 2008). A camada I2-3 apresenta a menor espessura com 0,10 m e a camada mais espessa com 1,57 m é a S2. Na camada S2, observa-se a maior espessura de carvão e nódulos de pirita em grande quantidade, possivelmente devido à influência marinha durante a deposição, que disponibilizou sulfeto para a formação da mesma.

Tabela 1 – Identificação das camadas e subdivisões, número da amostra da camada adotado no laboratório (# Lab), profundidade do topo e da base, espessura e coordenadas UTM.

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

A figura 22 mostra alguns exemplos de litotipos de carvão da camada (S2/S3).

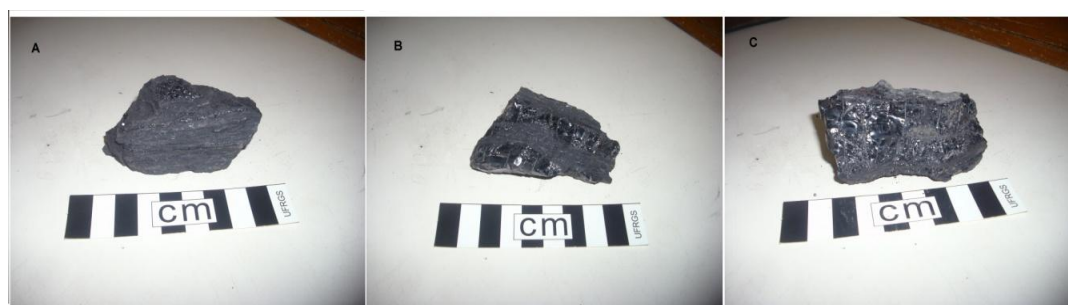


Figura 22 – Exemplo de litotipos de carvão da camada superiores S2/S3. (A) carvão fosco; (B) carvão bandado; (C) carvão brilhante.

Para representar as camadas coletadas foram confeccionados os perfis dos litotipos de carvão da camada superior 1 (S1) (figura 23), camada

superior 2 e 3 (S2/S3) (figura 24), camada inferior (CI) (figura 25), camada inferior 2 (I2) (figura 26) e a camada inferior 3 (I3) (figura 27).

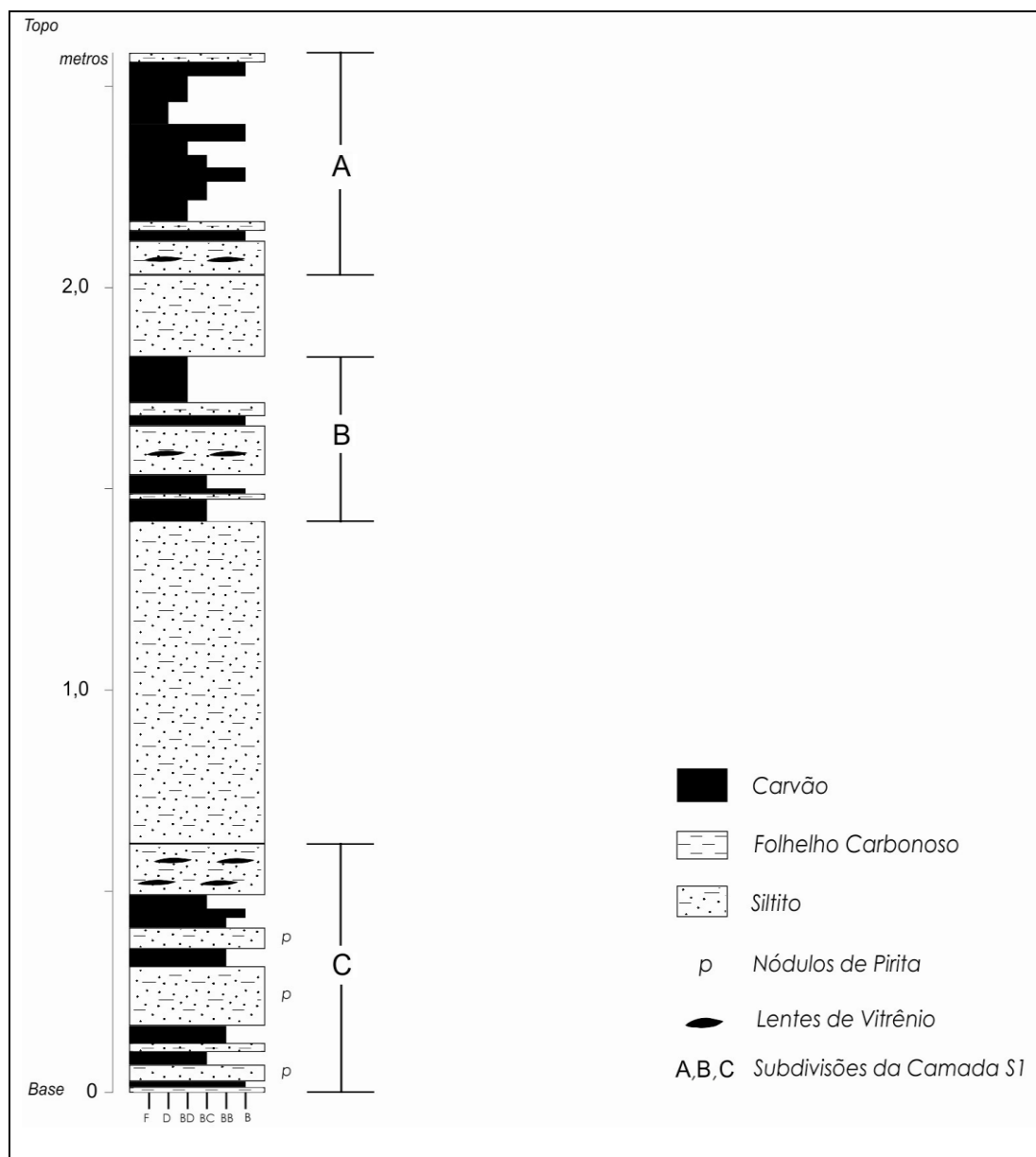


Figura 23 - Representação do perfil com a identificação dos litotipos da camada superior 1 (S1), da Mina São Vicente Norte, RS. Litotipos: F = carvão fibroso; D = carvão fosco; BD = carvão fosco bandado; BC = carvão bandado; BB = bandado brilhante; B = brilhante.

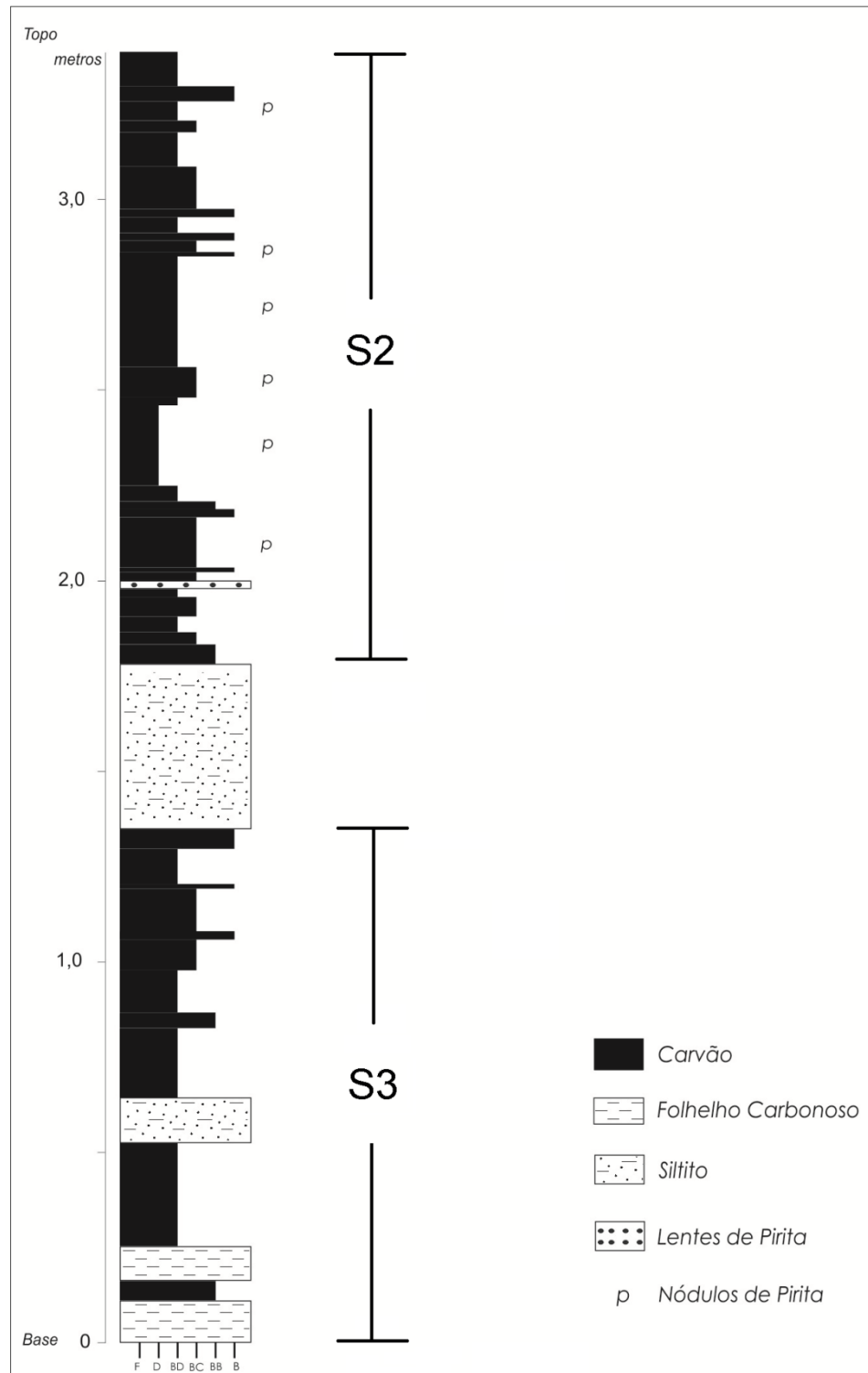


Figura 24 - Representação do perfil com a identificação dos litotipos da camada superior 2 e 3 (**S2/S3**), da Mina São Vicente Norte, RS. Litotipos: F = carvão fibroso; D = carvão fosco; BD = carvão fosco bandado; BC = carvão bandado; BB = bandado brilhante; B = brilhante.

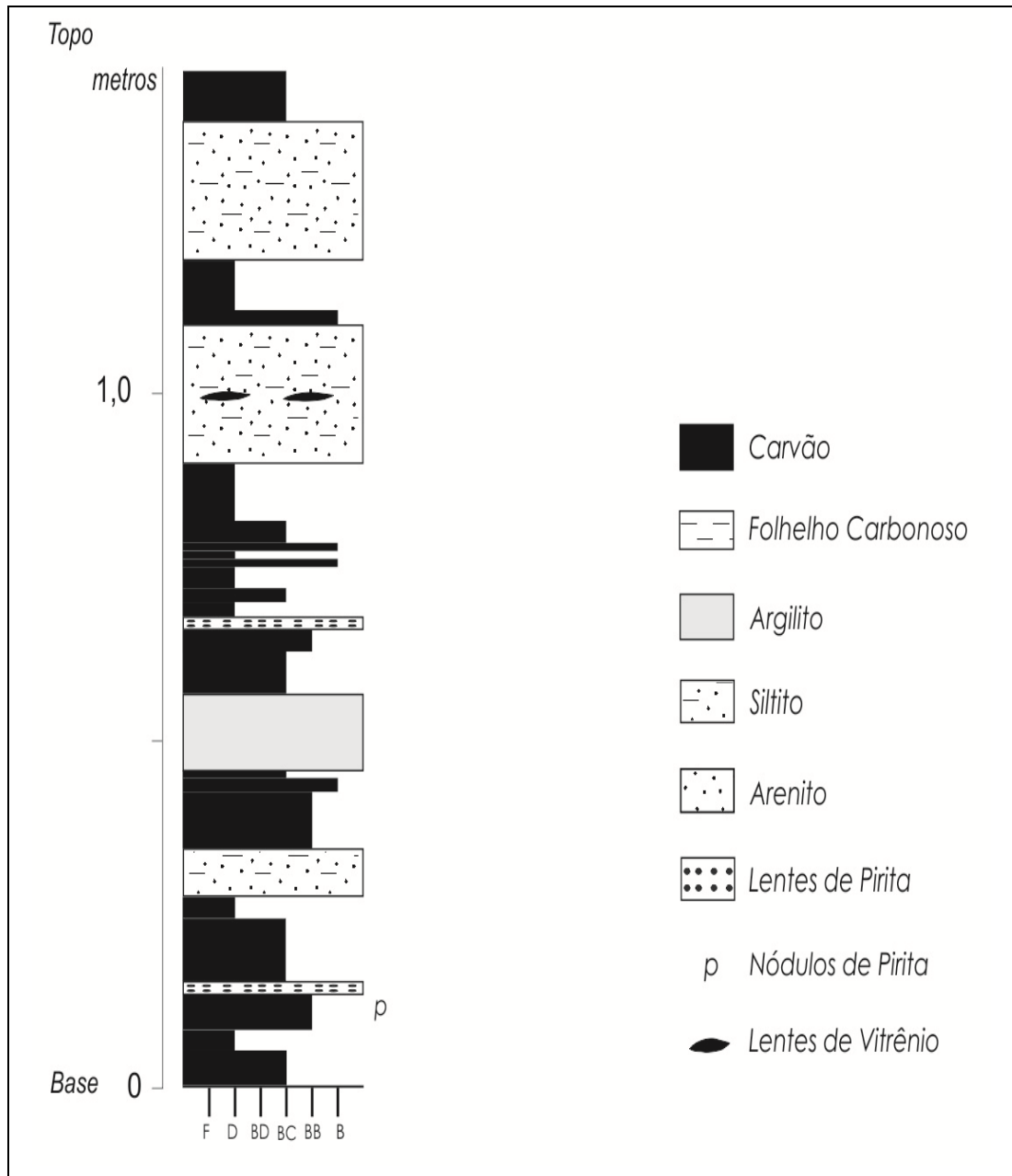


Figura 25 - Representação do perfil com a identificação dos litotipos da camada inferior (CI), da Mina São Vicente Norte, RS. Litotipos: F = carvão fibroso; D = carvão fosco; BD = carvão fosco bandado; BC = carvão bandado; BB = bandado brilhante; B = brilhante.

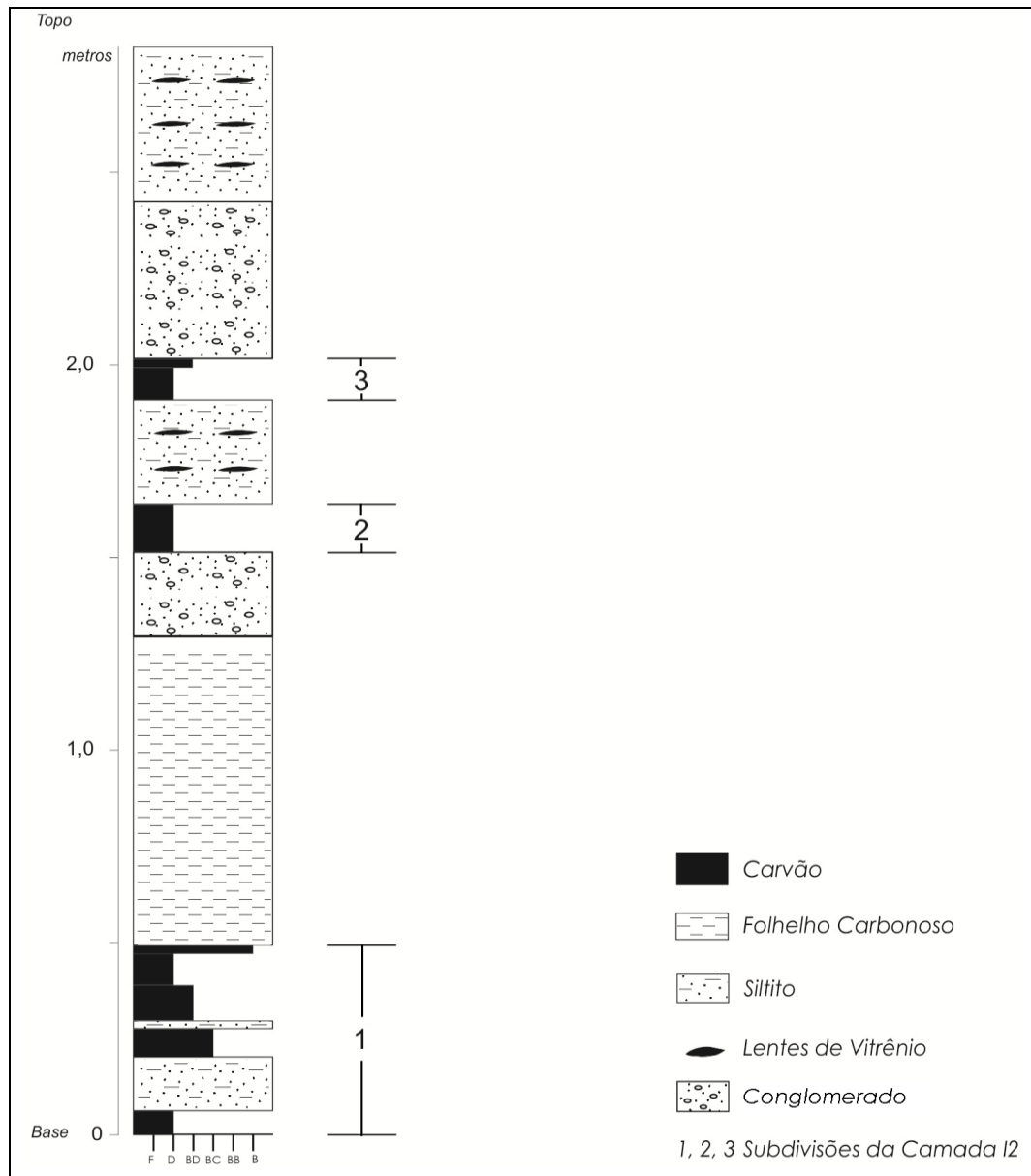


Figura 26 - Representação do perfil com a identificação dos litotipos da camada inferior 2 (I2), da Mina São Vicente Norte, RS. Litotipos: F = carvão fibroso; D = carvão fosco; BD = carvão fosco bandado; BC = carvão bandado; BB = bandado brilhante; B = brilhante.

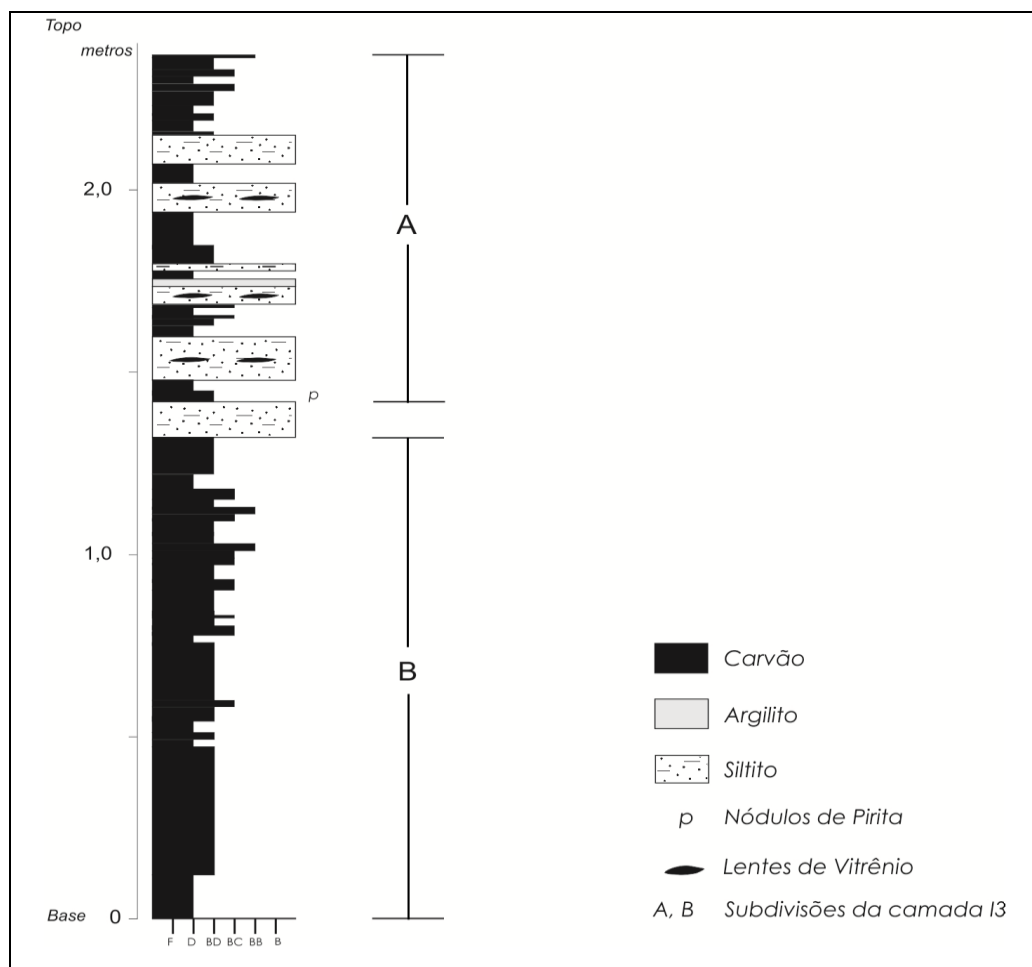


Figura 27 - Representação do perfil com a identificação dos litotipos da camada inferior 3 (I3), da Mina São Vicente Norte, RS. Litotipos: F = carvão fibroso; D = carvão fosco; BD = carvão fosco bandado; BC = carvão bandado; BB = bandado brilhante; B = brilhante.

As camadas de carvão S1-B, S1-C, CI, I2-3 e I3-A apresentam variações durante a acumulação do pacote sedimentar, com grande aporte de argilito, siltito e arenito. Já as camadas S1-A, S2/S3, I2-1, I2-2, e I3-B mostram uma acumulação das turfeiras em um ambiente mais estável. Observa-se, uma tendência da base para o topo, da diminuição do brilho do carvão da camada I2-1, que pode estar ligado com uma menor espessura da lâmina da água no topo da camada durante a deposição.

A tabela 4 mostra a camada S1-A com a maior porcentagem em espessura do litotipo brilhante (pouco oxigênio durante a acumulação, favorecendo a formação de vitrinita) e as camadas I2-3 e I2-2 mostram a maior porcentagem em espessura dos litotipos de carvão fosco bandado e

carvão fosco, indicando um elevado influxo de oxigênio na turfeira (baixo conteúdo de vitrinita e alto conteúdo de matéria mineral, conforme a tabela 3).

4.2. Análises Petrográficas

4.2.1. Reflectância da Vitrinita

Os valores da reflectância da vitrinita revelam uma distribuição homogênea nas amostras das camadas e subdivisões do carvão estudado nesse trabalho, que permeiam entre 0,34 e 0,51 (Rrandom%), nas camadas S1-C e I2-3, respectivamente (tabela 2). Cabe ressaltar que o valor da reflectância da vitrinita da camada S1-C ficou abaixo do esperado. Esse valor pode estar relacionado ao polimento do plugue, que apresentou uma superfície muito arranhada.

Tabela 2 – Valores obtidos da reflectância da vitrinita (Rrandom%) e desvio padrão das camadas e subdivisões.

Camada	Rrandom%	Desvio Padrão
S1-A	0,44	0,044
S1-B	0,40	0,048
S1-C	0,34	0,041
S2/S3	0,45	0,067
CI	0,45	0,057
I2-3	0,51	0,061
I2-2	0,49	0,059
I2-1	0,44	0,041
I3-A	0,47	0,053
I3-B	0,47	0,056

A média da reflectância da vitrinita da camada S1 apresenta um valor de 0,39 Rrandom%, indicando um *rank* sub-betuminoso C. A camada I2 apresenta uma média de 0,48 Rrandom%, indicando um *rank* sub-betuminoso B, o mesmo para as camadas S2/S3, CI e I3. Esses resultados

estão bem próximos dos encontrados no estudo da Mina do Recreio, Jazida do Leão-Butiá (Kalkreuth *et al.*, 2006). Observa-se, pela regressão linear, a existência de um pequeno aumento nos valores da reflectância da vitrinita com aumento da profundidade (figura 29).

4.1.2. Análises dos Macerais

As camadas de carvão estudadas apresentam uma composição variável. A vitrinita apresenta um range de 8 até 47vol%, liptinita de zero até 9vol%, inertinita 4 até 33vol% e a matéria mineral permeia entre 33 até 85 vol% (tabela 3). De acordo com esses valores, a camada S1-A apresenta o maior percentual em volume de vitrinita. Já a camada CI, apresenta o menor percentual em volume de matéria mineral, baseado na análise microscópica.

As camadas da Mina São Vicente Norte apresentam um teor de matéria mineral no mínimo duas vezes maior, e conteúdos de liptinita bem abaixo dos encontrados nos resultados do trabalho desenvolvido na Jazida do Leão-Butiá (Silva *et al.*, 2008).

Tabela 3 – Composição petrográfica (vol%) dos grupos de macerais e matéria mineral das camadas e subdivisões. () valores sem considerar matéria mineral.

Camada	Vitrinita	Liptinita	Inertinita	Matéria Mineral
S1-A	47 (87)	1 (2)	6 (11)	46
S1-B	41 (91)	0 (0)	4 (9)	55
S1-C	40 (89)	0 (0)	5 (11)	55
S2/S3	44 (72)	3 (5)	14 (23)	39
CI	46 (69)	7 (10)	14 (21)	33
I2-3	10 (67)	0 (0)	5 (33)	85
I2-2	8 (50)	0 (0)	8 (50)	84
I2-1	20 (51)	3 (8)	16 (41)	61
I3-A	16 (32)	9 (18)	25 (50)	50
I3-B	15 (27)	7 (13)	33 (60)	45

A tabela 4 detalha a variação do vol% da vitrinita e os litotipos de carvão (porcentagem em espessura) encontrados nas camadas e subdivisões.

Tabela 4 – Vol% de vitrinita e os litotipos de carvão (% em espessura) encontrados nas camadas e subdivisões. B = brilhante; BB = bandado brilhante; BC = carvão bandado; BD = carvão fosco bandado; D = carvão fosco.

Camada	S1-A	S1-B	S1-C	S2/S3	CI	I2-3	I2-2	I2-1	I3-A	I3-B
Vitrinita	47	41	40	44	46	10	8	20	16	15
B	32	14	16	7	8	0	0	6	0	0
BB	0	0	52	6	19	0	0	0	2	3
BC	18	36	32	26	40	0	0	22	9	14
BD	37	50	0	52	0	20	0	28	32	66
D	13	0	0	9	33	80	100	44	57	17

A figura 28 mostra a tendência pela regressão linear do aumento do vol% de vitrinita, em relação ao aumento do litotipo brilhante (%). Essa tendência confirma que as unidades macroscópicas do carvão (litotipos) diferem entre si por suas características físicas, como brilho, tipo de fratura e cor, e fornecem a ideia inicial sobre a composição do carvão, que foi melhor definida através de uma análise microscópica. Segundo Diessel (1992), carvões que exibem um brilho do tipo vítreo sugerem composição homogênea, uma composição formada basicamente de vitrinita.

A distribuição dos resultados da reflectância da vitrinita, porcentagem dos macerais e matéria mineral encontradas nas camadas e subdivisões, em relação à posição estratigráfica, pode ser vista na figura 29. Os valores em conteúdo de vitrinita demonstram dois grupos distintos. As camadas S1, S2/S3 e CI que estão entre 40-47 vol% e as camadas I2 e I3, com valores entre 8-20 vol% de vitrinita. Existe, também, uma tendência de aumento no conteúdo de inertinita e uma diminuição no conteúdo de matéria mineral em direção a base da coluna litológica nas camadas I2 e I3.

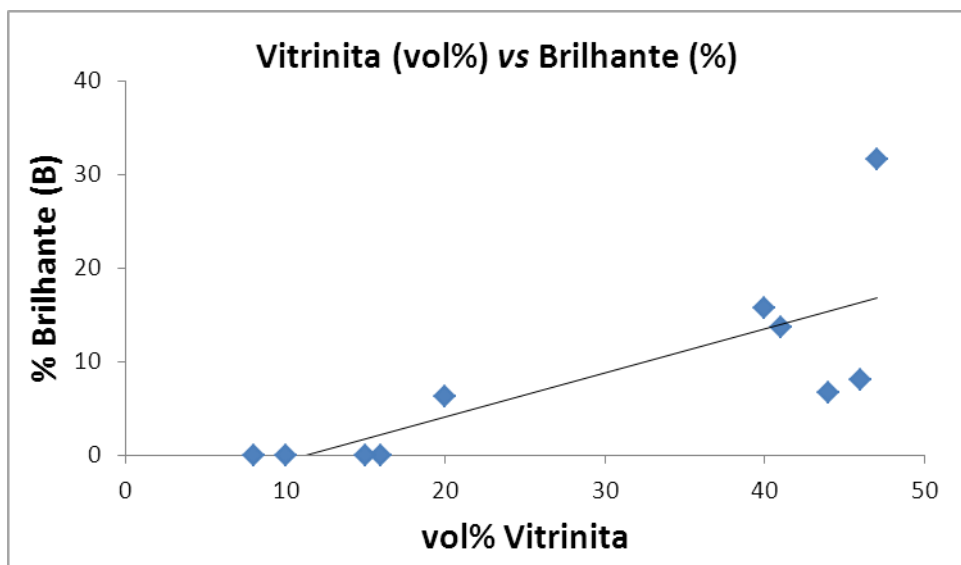


Figura 28 – Gráfico da tendência do aumento do conteúdo de vitrinita com o aumento do conteúdo do litotipo brilhante (%) encontrado em cada camada e subdivisões.

No diagrama ternário do grupo dos macerais (vitrinita + liptinita + inertinita = 100%), fica evidenciado uma composição variável das camadas estudadas (figura 30). Observa-se que há uma predominância da vitrinita e inertinita em relação à liptinita. A camada S1, que está no topo do pacote carbonoso, apresenta um alto conteúdo de vitrinita e um baixo conteúdo de inertinita. Mas esses valores sofrem uma inversão no sentido da camada I3, que está na base do perfil, mostrando uma tendência da diminuição da vitrinita e aumento da inertinita para as camadas inferiores. Essa variação pode estar associada ao ambiente de deposição, onde um ambiente úmido favorece a formação de vitrinita e um ambiente instável (onde matéria orgânica sofre oxidação) favorece a formação de inertinita (Diessel, 2007).

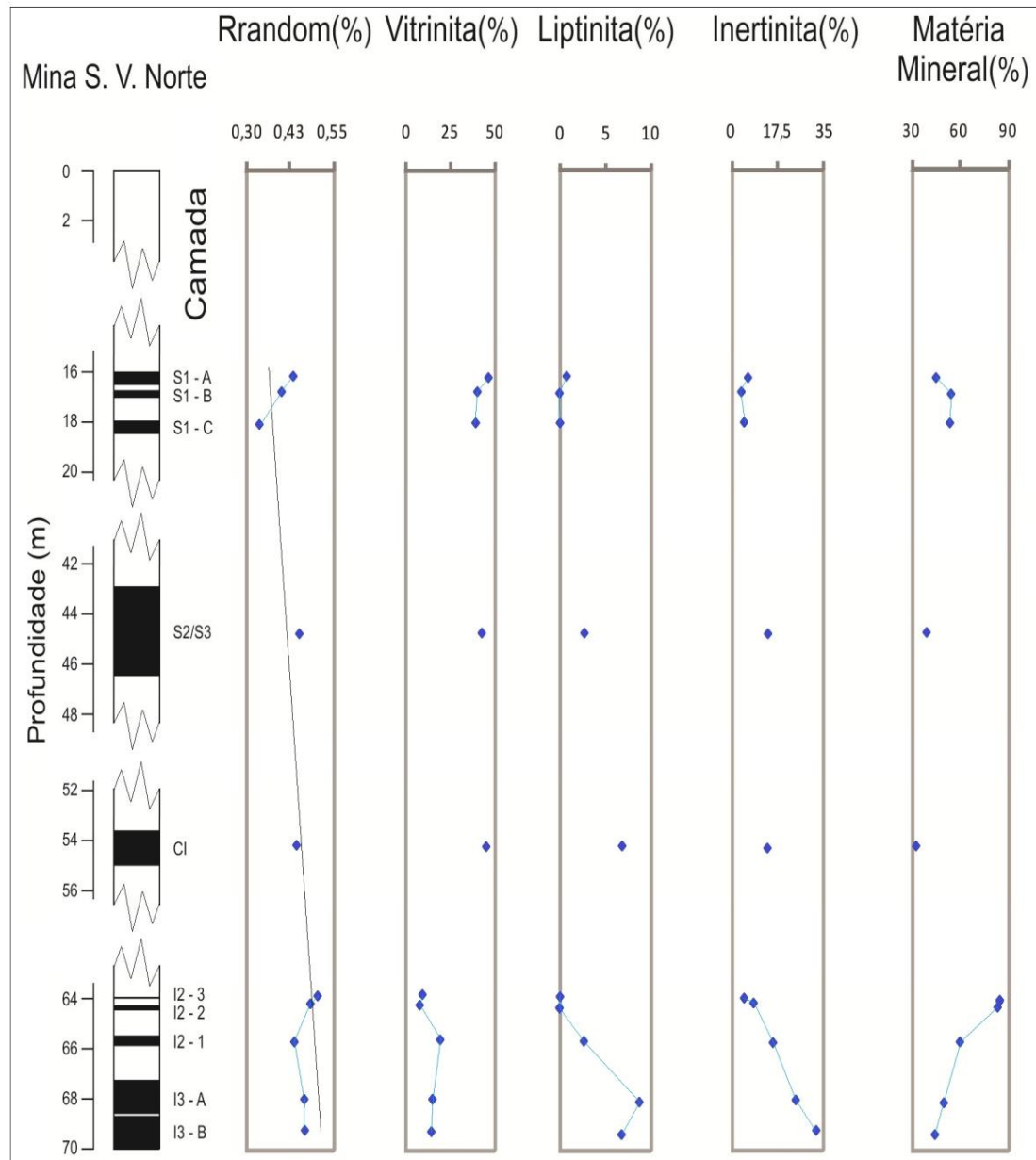


Figura 29 – Coluna litológica mostrando a distribuição das camadas e subdivisões, reflectância da vitrinita (Rrandom%), o percentual em volume dos grupos dos macerais e matéria mineral. O traço em cinza mostra a tendência do aumento da reflectância da vitrinita com o aumento da profundidade.

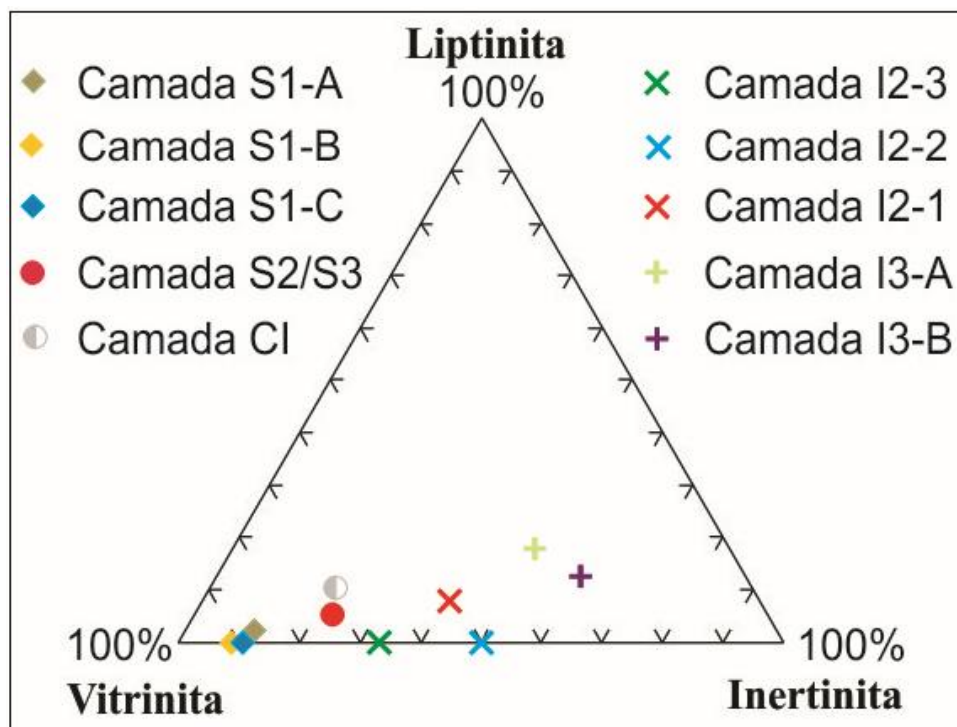


Figura 30 - Diagrama ternário mostrando a composição petrográfica (vol%) dos grupos de macerais (sem a matéria mineral) das camadas e subdivisões estudadas.

4.3. Análises Químicas

4.3.1. Análise Imediata

A tabela 5 expõe os resultados da análise imediata (teor de umidade, teor de cinzas, teor de matéria volátil e teor de carbono fixo) de todas as camadas e subdivisões. Com os resultados dos teores de cinzas, definiu-se a utilização da camada S2/S3 para os experimentos de hidropirólise, por apresentar o menor valor em massa de cinza (38,7%).

Tabela 5 – Resultados (% em peso) da análise imediata das camadas e subdivisões de carvão.

Camada	Umidade	Cinza	Matéria Volátil	Carbono Fixo
S1-A	10	43,2	21,2	25,6
S1-B	9,6	50,4	17,7	22,3
S1-C	8	52,9	18,3	20,8
S2/S3	10,7	38,7	20,7	29,9
CI	8,4	45,3	20,7	25,6
I2-3	7	45,7	19,7	27,6
I2-2	6,2	58,6	16,8	18,4
I2-1	9,7	54,2	18,5	17,6
I3-A	5,7	56,7	18,8	18,8
I3-B	7,6	45,3	19,7	27,4

A classificação segundo a norma internacional da Comissão Econômica da Europa para as Nações Unidas, dos teores de cinzas, pode ser visto na figura 31. As camadas S1-A, S2/S3, CI, I2-3 e I3-B são classificadas como carvão de categoria muito inferior (conteúdo de cinza menor que 50 %) e as camadas S1-B, S1-C, I2-2, I2-1, I3-A são classificadas como rocha carbonosa (conteúdo de cinza maior que 50 %).

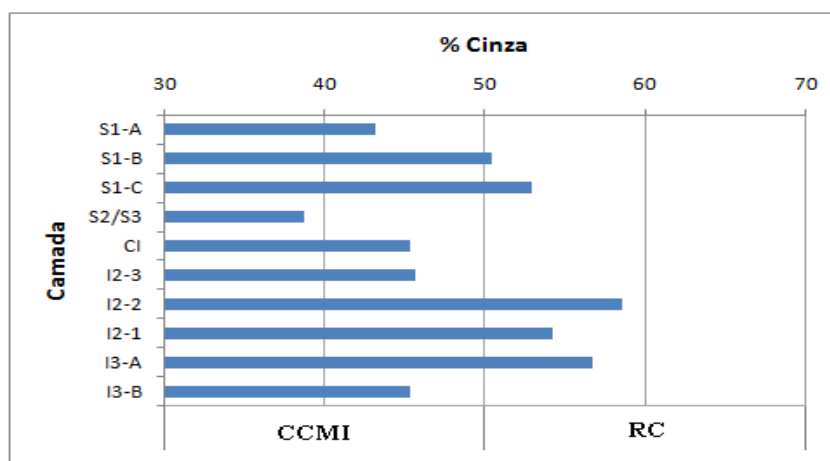


Figura 31 – Classificação segundo o percentual em massa de cinzas no carvão. CCMI = carvão de categoria muito inferior; RC = rocha carbonosa. [Fonte: *International Classification of in-coal seams*, 1998. Modificado].

4.3.2. Poder Calorífico

Em valores normais (sem tratamento da amostra), considerando-se o teor de umidade e cinzas, o poder calorífico obteve resultados variando de 2201 até 3515 cal/g, sendo que a camada que obteve o maior valor foi a S2/S3. Esse resultado pode estar relacionado com o baixo teor de cinzas (38,7%). Em base seca e livre de cinzas (d.a.f) o poder calorífico apresentou resultados variando entre 6253 a 7102 cal/g (tabela 6). A relação do *rank* encontrado nos resultados do poder calorífico e medidas de reflectância da vitrinita (Rrandom%), pode ser visto no Anexo B, de acordo com o Diagrama de Taylor *et al.* (1998). Assim, observa-se que os valores do poder refletor da vitrinita indicam o carvão como sub-betuminoso C e sub-betuminoso B, não coincidindo com o resultado do poder calorífico (d.a.f), betuminoso alto volátil C.

De acordo com Kalkreuth *et al.* (2006), os resultados do poder calorífico da Mina do Recreio, Jazida Leão-Butiá, RS, classificam o carvão como lignito a sub-betuminoso C, diferenciando-se da classificação do carvão estudado (betuminoso alto volátil C).

Tabela 6 – Resultados do poder calorífico considerando o teor de umidade e cinzas e em base seca e livre de cinzas (d.a.f).

Camada	Poder Calorífico (cal/g)	Poder Calorífico (cal/g) (d.a.f.)
S1-A	3231	6904
S1-B	2664	6660
S1-C	2537	6488
S2/S3	3515	6947
CI	3182	6873
I2-3	3186	6736
I2-2	2201	6253
I2-1	2448	6781
I3-A	2556	6798
I3-B	3345	7102

Comparou-se o poder calorífico em uma base seca e livre de cinzas (d.a.f.), com os teores de vitrinita, inertinita, reflectância da vitrinita e o teor de cinzas das amostras de carvão, conforme a figura 32.

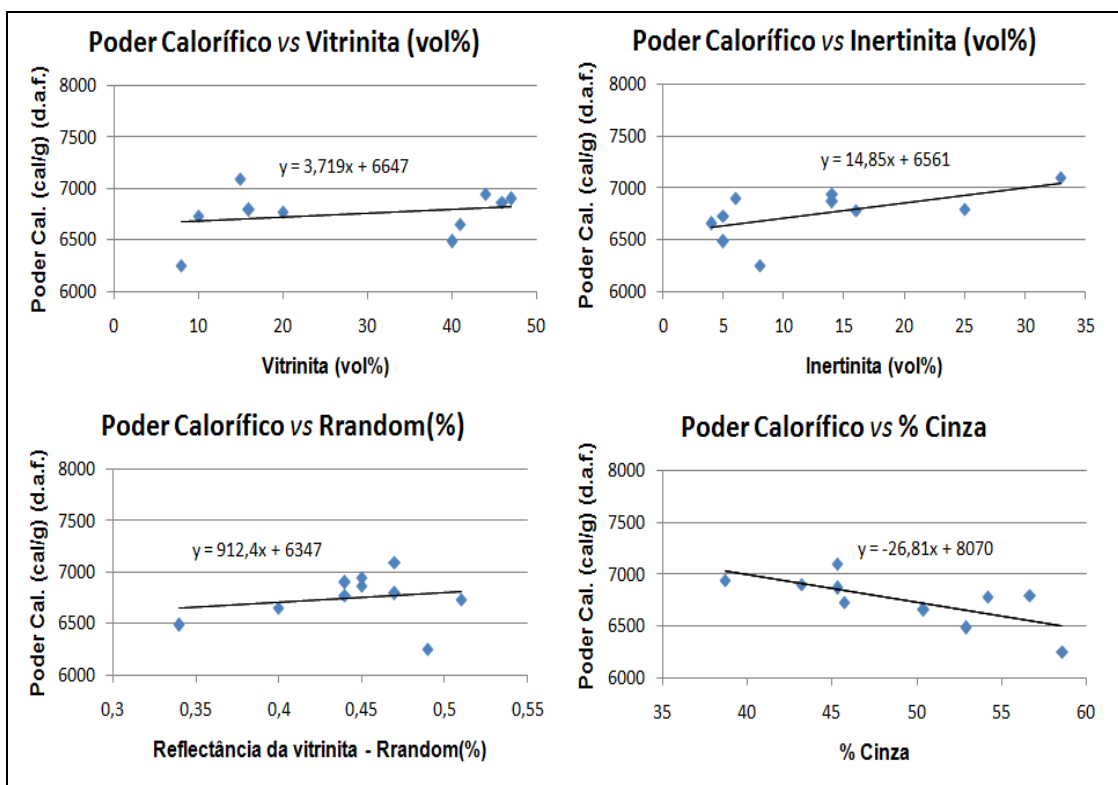


Figura 32 – Comparação dos resultados do poder calorífico (d.a.f.), com a reflectância da vitrinita (Rrandom%), (vol%) de vitrinita, (vol%) inertinita e (% em massa) de cinzas nas amostras de carvão.

Os resultados mostraram uma fraca tendência de aumento do poder calorífico com o aumento da reflectância da vitrinita, (vol%) de vitrinita e inertinita. Já com o aumento do teor de cinzas, observa-se uma tendência de diminuição do poder calorífico.

A figura 33 mostra a integração dos resultados da análise imediata e os valores do poder calorífico (cal/g) sem desconsiderar o teor de umidade e cinzas, no perfil das camadas de carvão da Mina São Vicente Norte. Observa-se que existe o mesmo padrão na distribuição dos teores de carbono fixo e os valores do poder calorífico (cal/g).

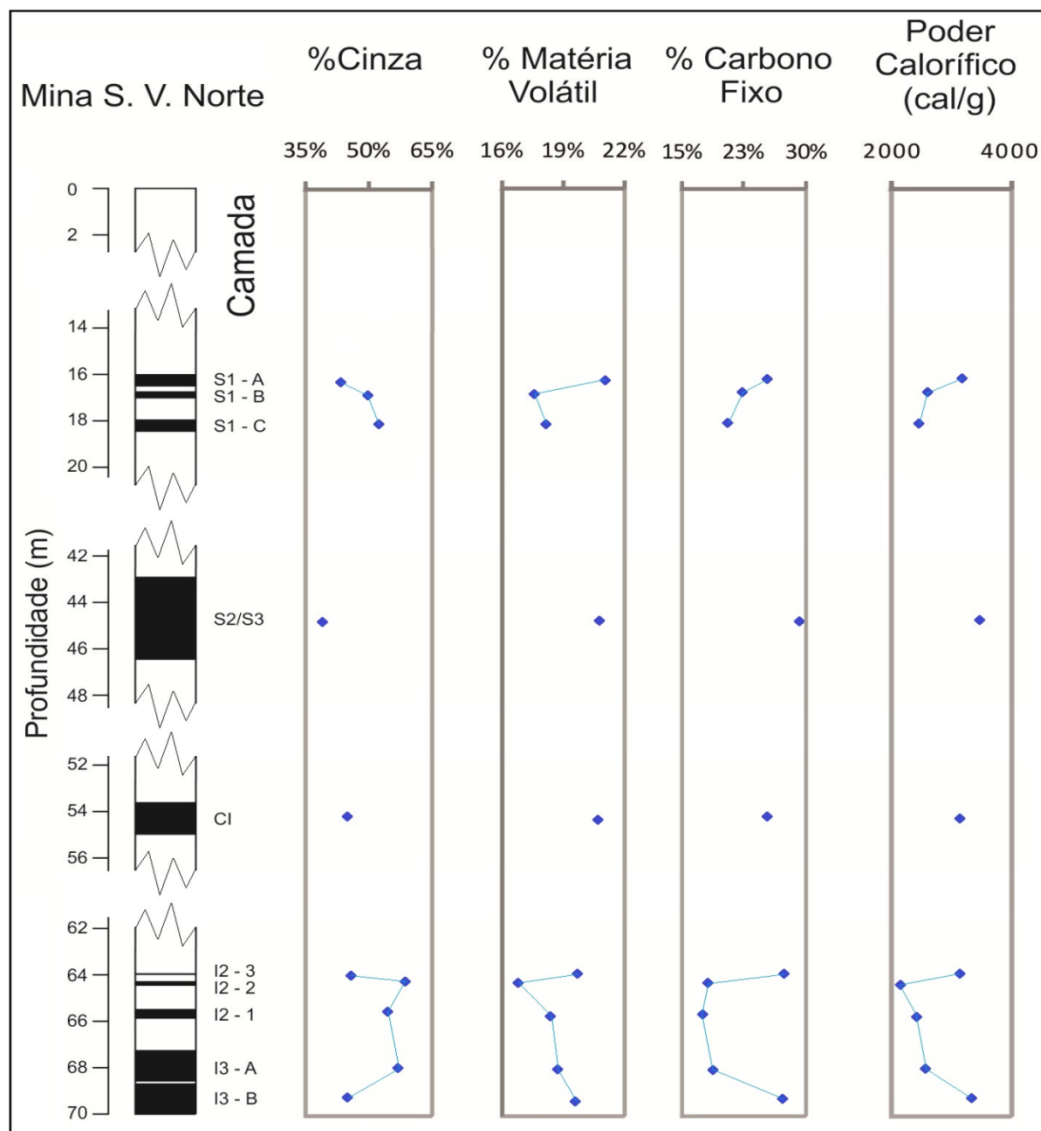


Figura 33 – Perfil mostrando a distribuição das camadas de carvão, os teores de cinzas, matéria volátil, carbono fixo e os valores do poder calorífico sem desconsiderar o teor de umidade e cinzas.

4.3.3. Difração de Raios X

A mineralogia determinada pela difração de raios X, nas amostras de carvão estudadas, mostrou um predomínio de quartzo (SiO_2), caolinita ($\text{AlSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e calcita (CaCO_3), em menor abundância pirita (FeS_2) e sanidina (KAlSi_3O_8). No trabalho realizado na Mina do Recreio, Jazida Leão-Butiá (Kalkreuth, 2006) aparece quartzo e argila em todas as camadas de carvão, ratificando, os minerais encontrados na Mina São Vicente Norte. Os difratogramas podem ser vistos no Apêndice A.

4.3.4. Fluorescência de Raios X

As maiores concentrações em média dos elementos maiores, da matéria mineral contida nas amostras de carvão, foram o silício (41,79%), seguido do alumínio (19,84%) e ferro (16,60%), detalhado no Apêndice B. O alto conteúdo de silício pode estar relacionado ao mineral quartzo, alumínio pela quantidade de caolinita e o ferro pela presença de pirita. Os elementos-traço, os quais, em média, contêm maiores concentrações, e encontrados em todas as camadas, são: Zr, V e Cr. Segundo Palmer *et al.* (1993) *apud* Kalkreuth *et al.* (2006)⁵, esses elementos se associam com silicatos e argilas, aos quais são confirmados pela difração de raios X.

4.3.5. Hidropirólise

Em razão do menor teor de cinzas (38,7%), utilizou-se a amostra de carvão da camada S2/S3 da Mina São Vicente Norte (Tabela 5), nos experimentos de hidropirólise.

Antes dos ensaios, foi calculado o volume máximo de preenchimento do reator para a temperatura de trabalho (350°C), assim mantendo as condições de segurança, evitando-se algum tipo de vazamento no reator (tabela 7).

A figura 34 apresenta o gráfico do perfil da Temperatura e Pressão ao longo do tempo, até alcançar a temperatura utilizada nos experimentos (350 °C) com uma taxa de aquecimento de 4 °C/min. Quando o reator chegou a temperatura de 350 °C, iniciou-se a contagem dos tempos de 0 h, 20 h e 50 h. Após esses tempos, o reator foi desligado para resfriamento e a realização do procedimento de retirada do óleo expulso e o carvão residual.

⁵ Palmer, C.A., Krasnow, M.R., Finkelman, R.B., D'Angelo, W.M., 1993. An evaluation of leaching to determine modes of occurrence of selected toxic elements in coal. *Journal of Coal Quality* 12: 35–141.

Tabela 7 – Planilha de determinação da quantidade de água no reator para a temperatura de trabalho de 350°C nos ensaios de hidropirólise. ASME STEAM = propriedades termodinâmicas da Água e Vapor Saturados (anexo A).

Temperatura de trabalho (°C)	350
ASME STEAM	
Volume específico da água (γ_l)	1,741
Volume específico do vapor (γ_v)	8,805
Variáveis de entrada	
Densidade da rocha (g/cm ³)	1,29
Massa da amostra de rocha (g)	45
Volume do reator (cm ³)	250
Volume de água usada (g)	90
Variáveis calculadas	
Volume da amostra de rocha (cm ³)	34,9
Volume remanescente no reator (cm ³)	215,1
Diferença entre γ_l e γ_v	7,064
Volume interno do reator a (350°C)	142,3
% do volume do reator a ser preenchido	71

Os resultados dos experimentos de hidropirólise para os três tempos mostraram a geração de óleo expulso e óleo extraído da rocha residual no extrator *Soxhlet*. Pode ser visto na figura 35A, a remoção do carvão hidropirólizado do reator para ser pesado antes e depois de seco (para entrar no cálculo do balanço de massas). O óleo expulso em 0h de experimento (figura 35B) apresenta uma cor mais escura que o óleo gerado em 20h (figura 35C). A diferença de cor está ligada a composição do óleo, devido a um menor craqueamento dos hidrocarbonetos no experimento de 0h (hidrocarboneto contendo compostos polares). Já em 20h de ensaio, a cor do óleo fica mais clara, devido ao tempo dos hidrocarbonetos para craquear, assim, aumentando a sua composição em saturados e aromáticos.

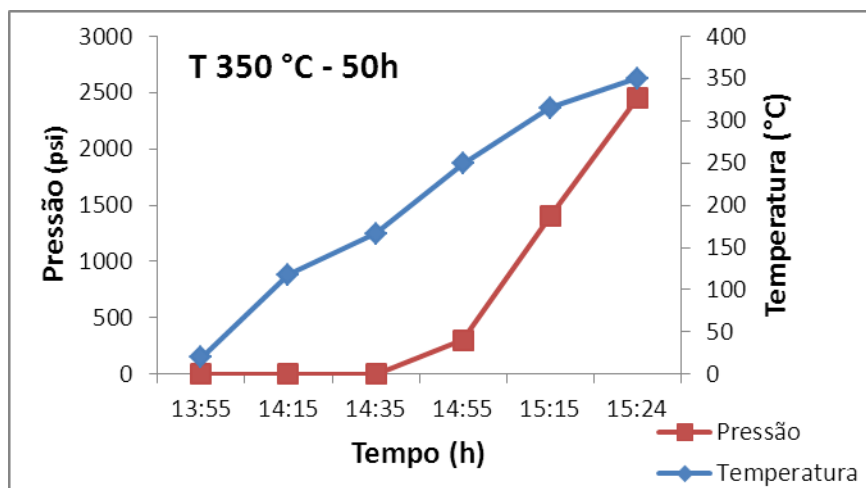
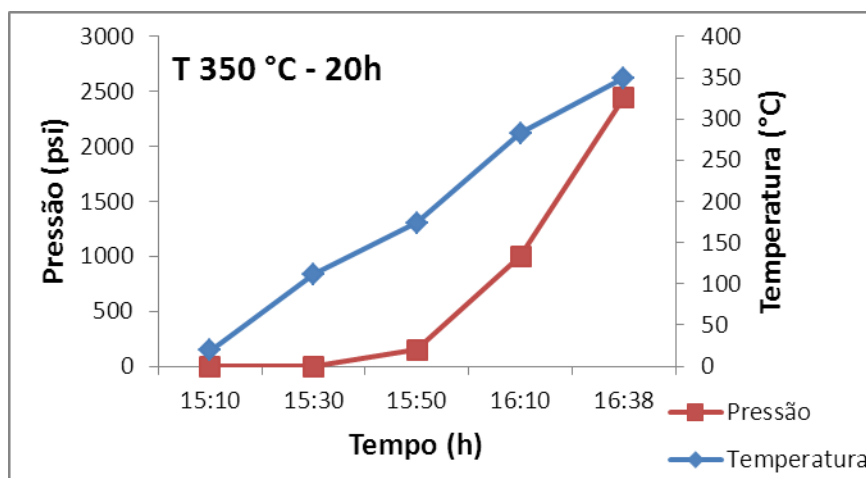
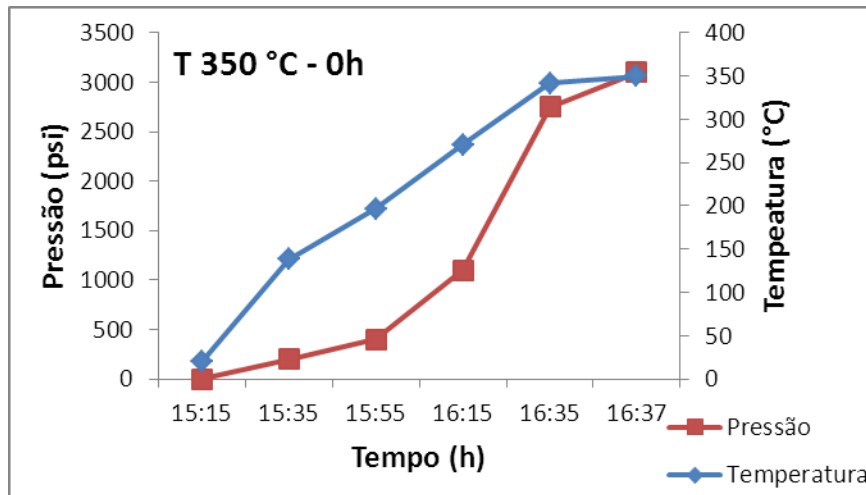


Figura 34 – Perfil da T e P ao longo do tempo, até a temperatura de trabalho (350 °C), para o ensaio de hidropirólise da amostra de carvão da camada S2/S3.

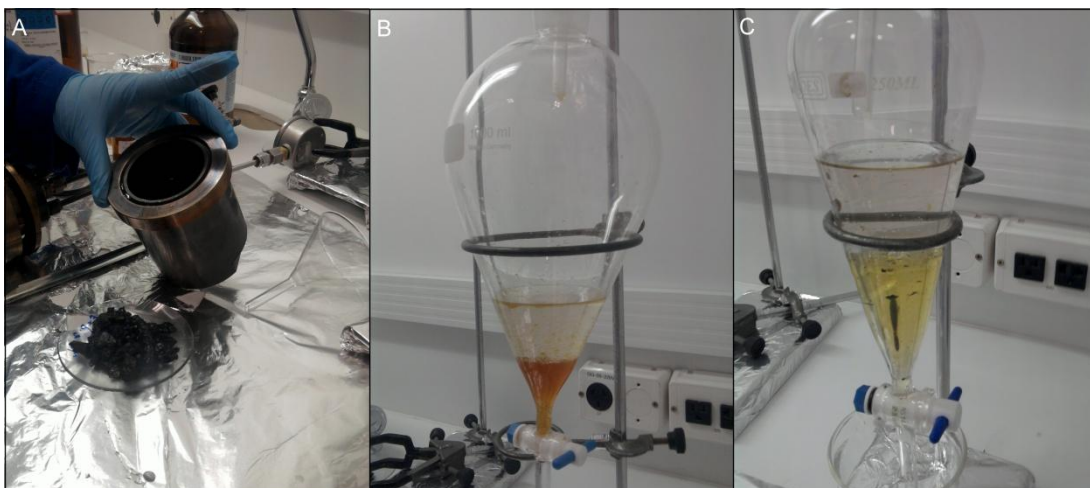


Figura 35 – (A) Remoção do carvão hidropirólizado do reator; (B) Óleo expulso dissolvido com diclorometano para limpeza do reator e tubulação do experimento de 0h; (C) Óleo expulso dissolvido com diclorometano para limpeza do reator e tubulação do experimento de 20h.

Realizou-se o balanço de massas dos experimentos de hidropirólise, conforme detalhado na tabela 8.

Tabela 8 – Valores do balanço de massas para os ensaios de hidropirólise. T = temperatura; t = tempo; m_i = massa inicial; m_f = massa final; V_i = volume inicial; V_f = volume final; mT_i = massa total inicial; mT_f = massa total final; Rec = recuperação. * Betume extraído do extrator *Soxhlet*.

T (°C)	t (h)	m_i (g)	m_f (g))	V_i (mL)	V_f (mL)	Óleo expulso (g)	Óleo extraído (g)*	mT_i (g)	mT_f (g)	Rec (%)
350	0	45	41,5	90	83	0,2	0,2362	135	124,936	92,55
350	20	45	39,2	90	83	0,7	0,6137	135	123,514	91,49
350	50	45	39,2	90	83	0,5	0,8610	135	123,561	91,53

Os valores de recuperação indicam uma variação homogênea, permeiam entre 91,49 a 92,55%, valores considerados bons, visto que não foi contabilizado o gás gerado. A figura 36 mostra a tendência encontrada para o rendimento do betume e óleo expulso na amostra de carvão da camada S2/S3.

Pode ser observado que ocorre a transformação da matéria orgânica com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise, devido ao aumento dos rendimentos do betume e óleo expulso. Encontrou-se o

máximo rendimento do óleo expulso em 20h (350°C), provavelmente em detrimento da geração de gás, que a partir de 20h pode haver um predomínio do processo de craqueamento térmico do óleo (gerando gás).

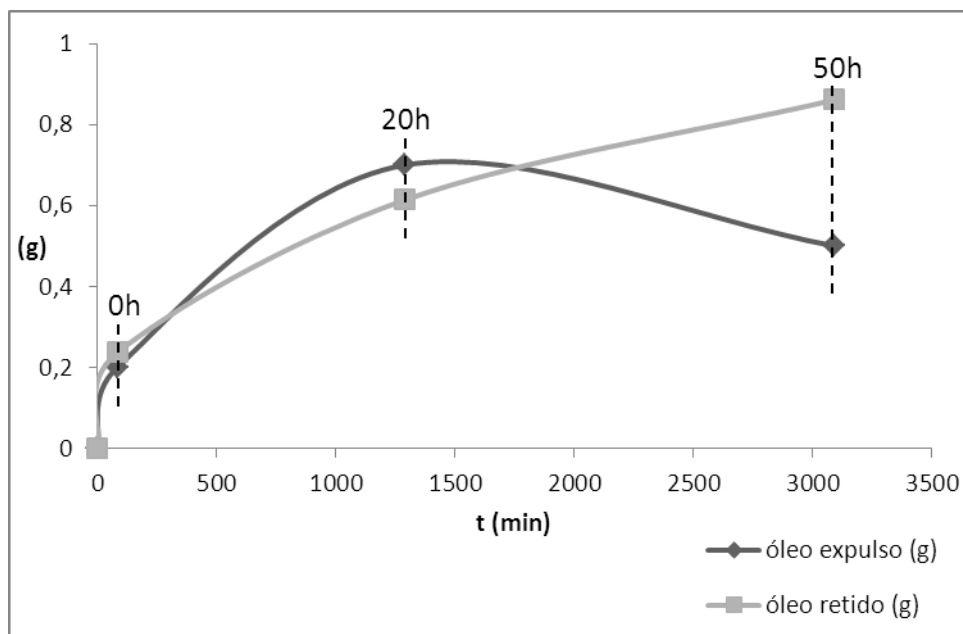


Figura 36 – Gráfico da geração de óleo expulso e óleo retido com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise.

No trabalho realizado com carvão da Bacia de *Puertollano*, Espanha (Franco, 2007) o óleo expulso teve o máximo rendimento em 36h (355°C). Essa diferença pode estar relacionada com a maturidade do carvão, que já se encontra no início da janela de geração de petróleo (0,62 Rrandom%), enquanto a camada de carvão S2/S3 encontra-se imatura (0,45 Rrandom%) uma matéria orgânica que sofreu pouca transformação, não precisando de um tempo maior de experimento para chegar ao rendimento máximo em 20h (350°C). Já no betume, não foi encontrado o máximo rendimento até 50h. No carvão de Candiota, RS (carvão semelhante em termos de *rank*) o rendimento máximo do betume ocorreu no tempo de 50h e foi diminuindo até 100h (350°C) de acordo com os ensaios de hidropirólise (Kalkreuth, 2012).

Foram tiradas algumas fotos das amostras hidropirolisadas em luz azul fluorescente, através de excitação do filtro azul. O início da transformação da matéria orgânica pode ser visualizado na figura 37A. O betume que ficou impregnado nas bordas dos grãos de vitrinita (figura 37B,

37C) e o betume preenchendo os poros do carvão, pode ser visto na figura 37D.

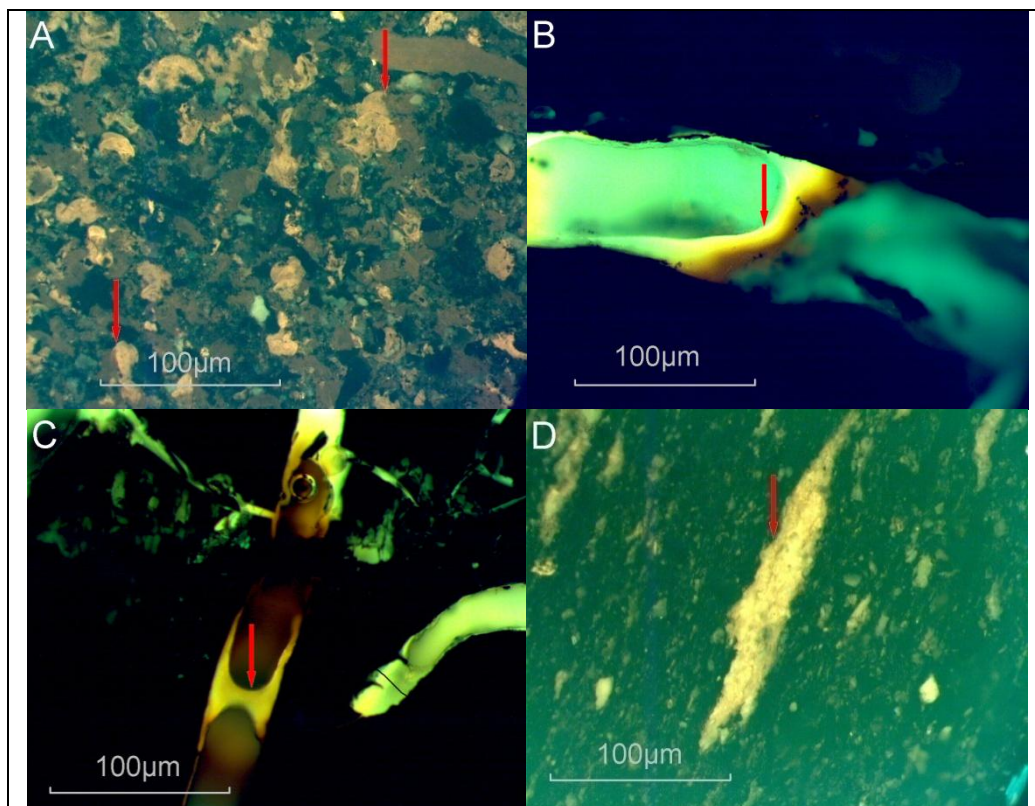


Figura 37 – Fluorescência das amostras hidropirolisadas de carvão da camada S2/S3 da Mina São Vicente Norte. (A) Início da transformação da matéria orgânica (0h – 350°C); (B) e (C) Betume (óleo retido) gerado que ficou impregnado nas bordas do grão de vitrinita (20h – 350°C); (D) Poro preenchido por betume (50h – 350°C).

A tabela 9 apresenta a variação do poder refletor da vitrinita das amostras original e hidropirolisadas da camada S2/S3.

Tabela 9 – Reflectância da Vitrinita da amostra original e hidropirolisadas da camada S2/S3.

Amostra	Temperatura (°C)	Rrandom%
Original	Ambiente	0,45
0h	350	0,64
20h	350	1,05
50h	350	1,14

A tendência do aumento da reflectância da vitrinita (Rrandom%), usado como indicador de nível de maturação da matéria orgânica, pode ser

visualizado na figura 38. Observa-se o aumento da média da reflectância da vitrinita com o aumento do tempo de hidropirólise a 350°C, indicando a transformação do material orgânico. A cinética através desse parâmetro petrográfico, indica que a amostra original de carvão se encontra imatura e com o aumento do tempo nos experimentos, o valor da reflectância da vitrinita aumenta até entrar no estágio maturo (janela de geração de petróleo).

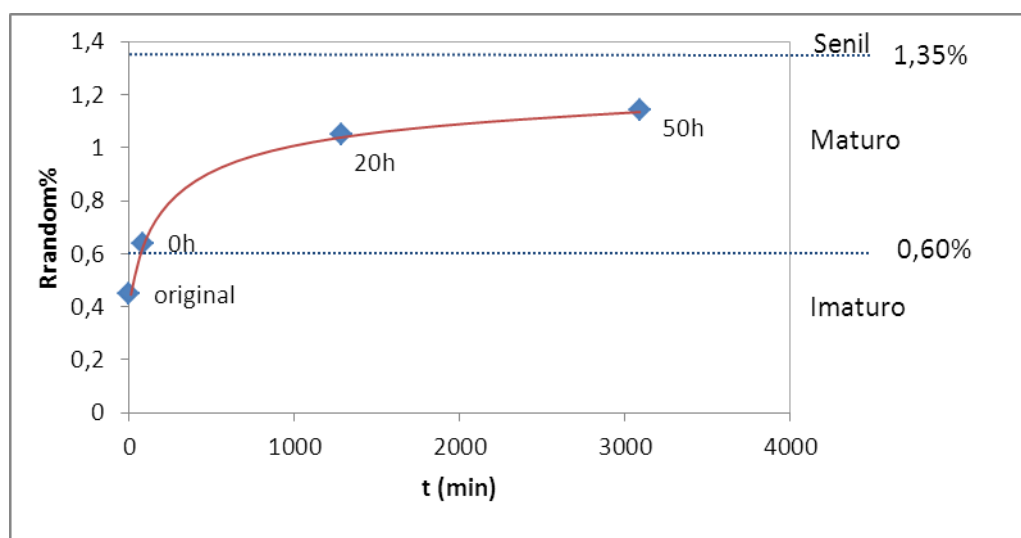


Figura 38 – Tendência da reflectância da vitrinita (Rrandom%) com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise a 350°C da amostra da camada S2/S3.

Utilizando-se os valores de reflectância da vitrinita como índice de maturidade térmica e aplicando o conceito de Lewan (1983), a amostra original da camada S2/S3 está no estágio de geração pré-óleo, no tempo de 0h, pode haver a geração de óleo incipiente, já em 20h a geração de óleo primário e em 50h a geração de pós-óleo ou predominância de gás.

Na figura 39, visualiza-se a diferença do poder refletor da vitrinita, em luz branca refletida, da amostra original e hidropirolisadas a 350°C nos tempos de 0h, 20h e 50h. A vitrinita da amostra original apresenta uma cor cinza escuro (figura 39A), e com o aumento do tempo nos experimentos a vitrinita altera para uma cor branca em 50h (figura 39D). A liptinita (rica em hidrogênio) pode ser vista na amostra original e no tempo de 0h (figura 39A,

39B). Já nos tempos de 20 e 50h a liptinita sofre a transformação total em óleo, não sendo possível a sua visualização (figura 39C, 39D).

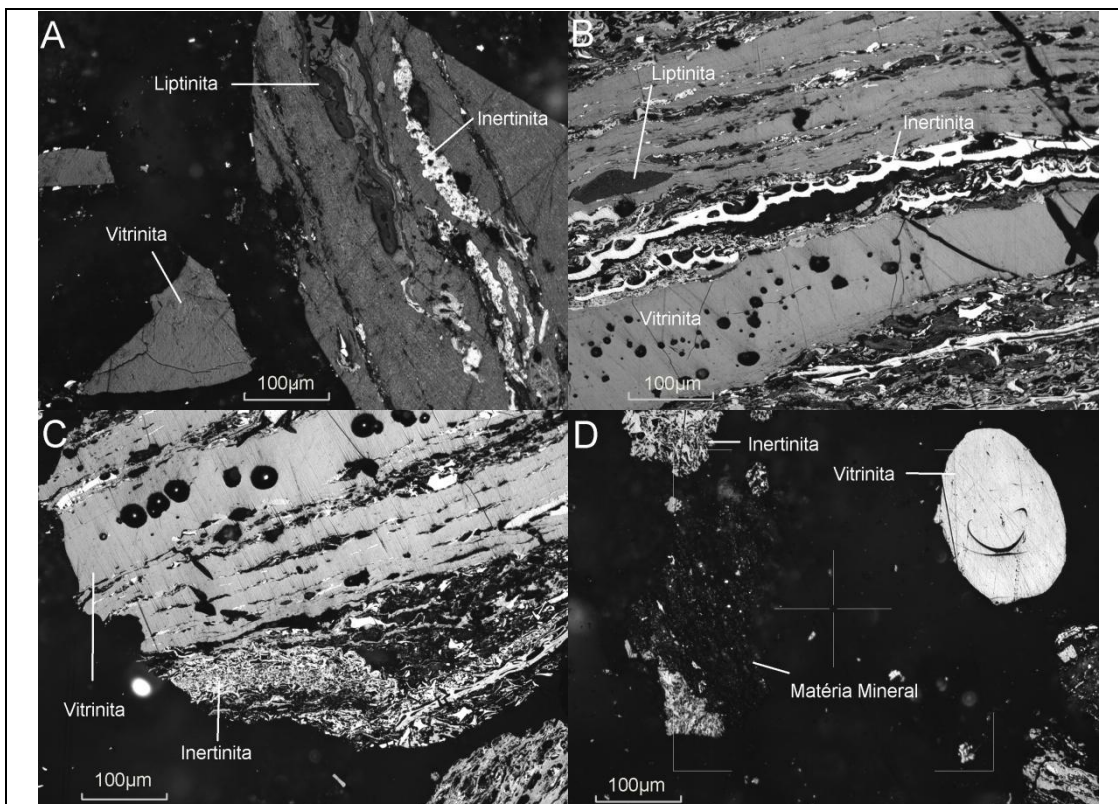


Figura 39 – Comparação da reflectância da vitrinita ($R_{random}\%$) em luz branca refletida, entre a amostra original e hidropirólizadas a 350°C da camada de carvão S2/S3. (A) amostra original; (B) 0h; (C) 20h; (D) 50h.

4.3.6. Carbono Orgânico Total e Pirólise *Rock Eval*

As análises de COT e Pirólise *Rock Eval* foram realizadas na amostra original do carvão da camada S2/S3 (sem extrair no *Soxhlet*), do carvão hidropirólizado e na amostra original extraída no *Soxhlet* (tabela 10).

O resultado do conteúdo de carbono orgânico total, nas amostras de carvão da camada S2/S3, é considerado alto, mas a estrutura molecular do carbono e hidrogênio da matéria orgânica contida no carvão, não propicia a formação de óleo primário.

Os dados obtidos pela pirólise *Rock Eval* foram analisados visando a classificação do tipo de matéria orgânica e o nível de maturação térmica, segundo Peters & Cassa (1994) (anexo C). A razão entre o índice de hidrogênio e o índice de oxigênio classifica todas as amostras como

querogênio tipo III (derivado de planta terrestre), que pode estar relacionado com o baixo conteúdo de liptinita encontrado nas análises petrográficas da amostra original. Os dados do índice de produção (IP) indicam para as amostras um estágio de maturação termal imaturo. Também, pode ser observado que o potencial de geração de hidrocarbonetos (S2) diminui com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise (tabela 10).

Tabela 10 – Resultados de COT e Pirólise *Rock Eval* das amostras de carvão da camada S2/S3. (ext.): extraída no *Soxhlet*; COT: carbono orgânico total; S1: hidrocarbonetos livres na amostra; S2: hidrocarbonetos gerados pela pirólise; S3: representa o CO₂ gerado; Tmax: temperatura na qual a máxima quantidade de hidrocarboneto foi gerada; IH: índice de hidrogênio; IO: índice de oxigênio e IP: índice de produção.

Camada S2/S3	Original	Original (ext.)	0 h (ext.)	20 h (ext.)	50 h (ext.)
COT (% massa)	44,19	23,67	33,23	35,19	34,18
S1 (mg HC/g rocha)	1,08	0,38	0,34	0,58	0,46
S2 (mg HC/g rocha)	75,68	37,70	41,34	18,77	18,60
S3 (mg CO₂/g rocha)	2,07	2,20	3,17	2,01	1,05
Tmax (°C)	418	428	427	449	469
IH (mg HC/g COT)	171	159	124	53	54
IO (mg CO₂/g COT)	5	9	10	6	3
IP [S1/(S1+S2)]	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02

Os valores obtidos de temperatura máxima de geração de hidrocarbonetos no pico S2 e da reflectância da vitrinita (%R_{random}) em razão dos resultados do índice de hidrogênio, mostram a evolução dos estágios de maturação termal da amostra original e hidropirólisadas (figura 40). Observa-se a mesma tendência de evolução tanto para Tmax e a reflectância da vitrinita, que sai do estágio imaturo da amostra original e entra no estágio maturo (zona de gás úmido). Nas amostras hidropirólisadas nos tempos de 20 e 50h, vê-se uma diferença entre o estágio de maturação, onde as amostras indicam um estágio mais maturo pelo poder refletor da vitrinita do que pelo resultado da temperatura máxima de geração de hidrocarbonetos no pico S2.

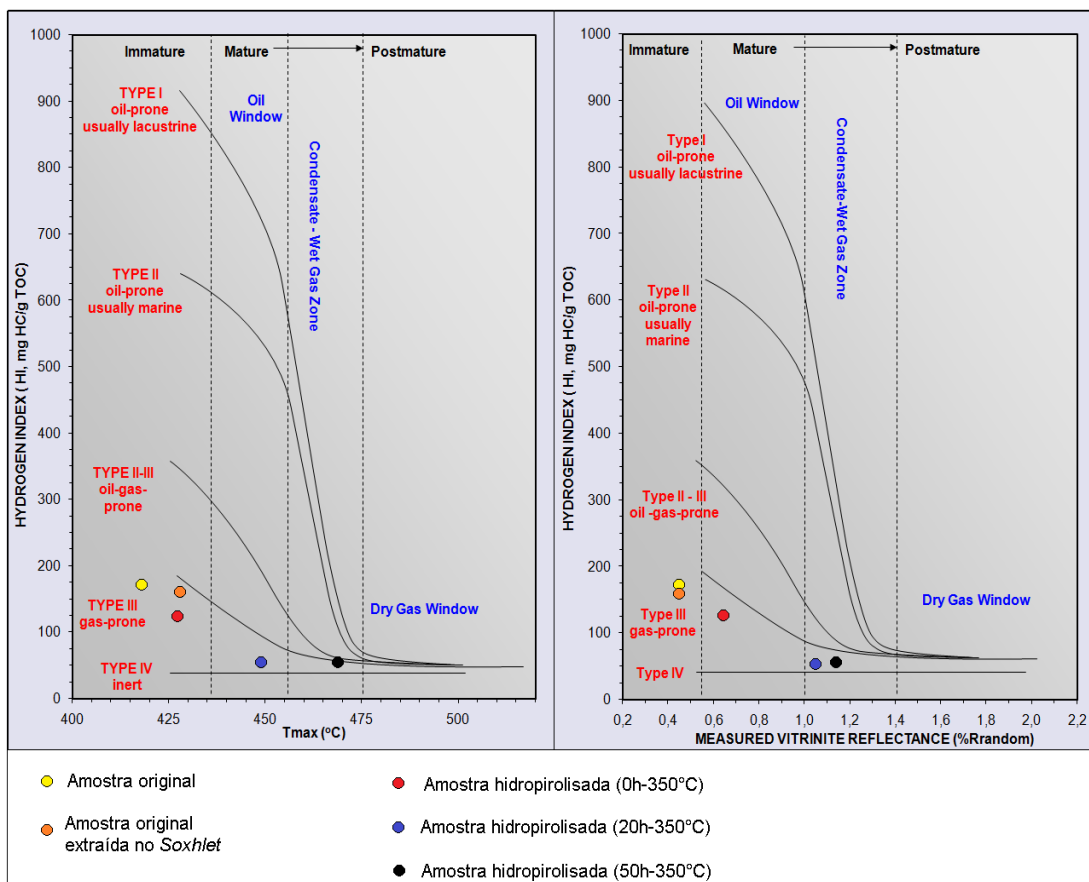


Figura 40 – Comparação da amostra original e hidropirolisadas, dos resultados do índice de hidrogênio em razão dos valores de temperatura máxima de geração de hidrocarboneto no pico S2 e a reflectância da vitrinita.

4.3.7. Cromatografia Líquida

O óleo expulso e o betume extraído (valores mostrados na tabela 8) das amostras hidropirolisadas, e o betume da amostra original (0,0821g ou 0,17% em massa da amostra total extraída) foram submetidas à cromatografia líquida para separação dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (NSO). O percentual em massa da composição e perda de amostra retida na coluna cromatográfica pode ser observado na tabela 11. O extrato de cada amostra apresenta perda de massa (retido na coluna cromatográfica), devido à existência de compostos altamente polares capazes de se aderirem à sílica/alumina. As frações foram calculadas em relação à massa adicionada na coluna (máximo 0,1g).

Tabela 11 – Composição química, em função da concentração das frações saturadas, aromáticas e heterocompostos (NSO), do betume original, betume extraído e do óleo expulso das amostras da camada S2/S3.

Camada S2/S3	%Saturados	%Aromáticos	%NSO	% Perda
amostra original	11,3	28,5	60,1	19,4
óleo expulso 0h-350°C	1,5	1,5	97,0	93,3
óleo expulso 20h-350°C	18,1	22,2	59,6	31,8
óleo expulso 50h-350°C	19,5	14,5	66,0	29,9
betume 0h-350°C	1,8	11,0	87,2	32,8
betume 20h-350°C	8,3	11,4	80,3	21,7
betume 50h-350°C	10,8	15,2	73,9	14,6

No diagrama ternário (figura 41), vê-se um enriquecimento relativo da fração saturada e aromática em função da diminuição na concentração da fração mais pesada (NSO), que foi promovido com o aumento do tempo nos ensaios. Esse enriquecimento na fração saturada e aromática pode ser atribuído ao craqueamento térmico das cadeias alifáticas, ligadas nas macromoléculas da fração mais pesada (NSO), sugerindo que à medida que o tempo dos experimentos aumentou foram craqueadas cada vez mais estas cadeias substituintes.

Nota-se, o óleo expulso mais enriquecido nos hidrocarbonetos saturados (menos na amostra hidropirolisada em 0h), quando comparado com seu correspondente betume. Também, observa-se que os betumes gerados durante a hidropirólise aproximam-se da composição do betume original com a evolução da maturação termal.

Essa diferença na composição química entre betume e óleo, é atribuída à retenção preferencial dos compostos heteroatômicos (NSO) na rocha sob os hidrocarbonetos saturados e aromáticos durante o processo de migração primária.

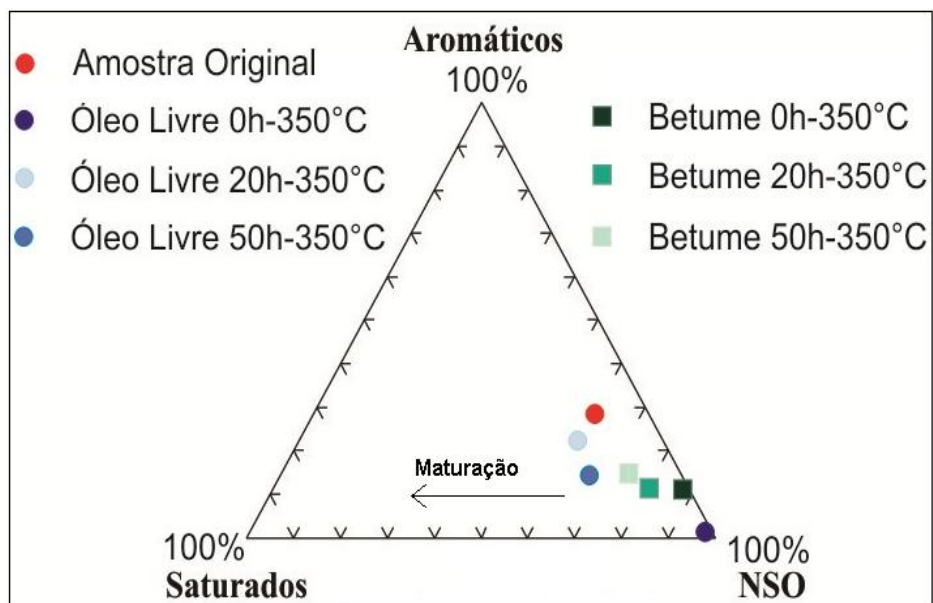


Figura 41 – Diagrama ternário mostrando a tendência da composição química do betume e óleo expulso da camada S2/S3, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise. NSO = compostos heteroatômicos.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A integração da química com a petrografia permitiu a caracterização das camadas de carvão da Mina São Vicente Norte. Os carvões indicam o nível de *rank* como sub-betuminoso C e sub-betuminoso B pelo poder refletor médio da vitrinita, diferenciando-se do poder calorífico (d.a.f) que indica betuminoso alto volátil C.

As camadas de carvão apresentam alto volume de matéria mineral com predomínio de quartzo, caulinita e pirita, ratificando os resultados da fluorescência de raios X, que mostrou o silício, alumínio e ferro como os elementos mais abundantes. O maceral vitrinita prepondera sobre liptinita e inertinita na maioria das camadas.

O poder calorífico está inversamente relacionado com o teor de cinzas, que apresenta uma média ponderada de 45,3% em massa da espessura das camadas da Mina São Vicente Norte, ficando abaixo do teor de cinzas (59%) do carvão da Mina do Leão I (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais [CPRM], 2012).

Os resultados obtidos da simulação da geração expulsão de óleo, através dos experimentos de hidropirólise, sugerem nos parâmetros petrográficos (Rrandom%) e geoquímicos (Tmax), que com o aumento do tempo nos experimentos, promoveu a mesma convergência no nível de maturação da matéria orgânica contida no carvão da camada S2/S3.

A tendência observada no carbono orgânico total (COT), potencial de geração de hidrocarbonetos (pico S2) e índice de hidrogênio (IH), sugere que o processo de transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos foi significativo até o tempo de 50h de experimento.

O craqueamento térmico de compostos mais pesados (NSO) para os menos pesados (saturados e aromáticos) ficou evidenciado pela diferença na composição química do betume e óleo expulso, com o aumento do tempo nos experimentos de hidropirólise.

Recomenda-se:

- análise elementar para determinar os principais elementos contidos na matéria orgânica do carvão (carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio);

- experimentos de hidropirólise com tempos maiores que 50h para estabelecer o máximo rendimento do betume;

- cromatografia gasosa da fração saturada para determinar o ambiente deposicional e o grau de maturação da matéria orgânica;

- cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massas para definir a origem do material orgânico, através da distribuição dos biomarcadores.

Referências Bibliográficas

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. 2008. *Atlas de Energia Elétrica do Brasil*. 3. ed., Brasília, ANEEL.

ASTM. American Society for Testing and Materials. 1991. *Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke From Coal*. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, ASTM, Sec 05.05, 326-328p.

ASTM. American Society for Testing and Materials. 1997. Sec 05.05. *Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke*. In: *Annual, Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels, Gaseous Fuels: Coal and Coke*. American Society for Testing and Materials Book of ASTM. Philadelphia, ASTM. ASTM D 5373-93, 495-462p.

ASTM. American Society for Testing and Materials. 1991. *Gaseous Fuels, Coal and Coke*. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, ASTM, Sec 05.05, 472p.

ASTM. American Society for Testing and Materials. 1991. *Standard Test Methods for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke*. Philadelphia, Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, ASTM, Sec 05.05, 324-325p.

ASTM. American Society for Testing and Materials. 1991. *Standard Test Methods for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter*. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, ASTM, ASTM D 2015-9, 1Sec 05.05, 266-273p.

Bustin, R.M., Cameron, A.R., Gireve, D.A. & Kalkreuth, W.D. 1983. Coal petrology: its principles, methods, and applications. *Victoria, British Columbia: Geological Association of Canada*, 3: 248p.

CPRM. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. 2012. Disponível em: <<http://www.cprm.rs.gov.br/>>. Acesso em: 17 de out 2012.

CRM. Companhia Riograndense de Mineração. 2012. Disponível em: <<http://www.crm.rs.gov.br/>>. Acesso em: 17 de out 2012.

Diessel, C.F.K. 1965. Petrographic features of N.S.W. coals. *BHP Technologic Bulletin*, 9: 2-8.

Diessel, C.F.K. 1992. *Coal-bearing depositional systems*. Berlin: Springer Verlag, 721p.

Diessel, C.F.K. 2007. Utility of coal petrology for sequence-stratigraphic analysis. *International Journal of Coal Geology* 70: 3–34.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. 2000. *Informativo Anual da Indústria Carbonífera. Brasília: Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral*. DNPM. Ano XV, Jul. 2000. 217p. (Ano base -1999).

Dutra, C.V. 1984. A Fluorescência de Raios-X na Geologia. In: GOMES, C.B (Coord.). *Técnicas Analíticas Instrumentais aplicadas à Geologia*. São Paulo, Edgard Blucher, p. 84-120.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2010: Ano Base 2009/Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro. EPE. 276p.

Epistalié, J. Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J. & Boutefeu, F. 1977. Methode rapide de caracterisation des roches meres, de leur potentiel petrolier et de leur degre d'evolution. *Revue Institut Francais Du Petrole* 32: 23–42.

Franco, N. 2007. *Caracterização geoquímica e petrográfica dos produtos da hidropirólise (rocha hidropirolisada, Betume e óleo expulso) em rochas geradoras de petróleo das bacias do Paraná (Fm. Irati), Brasil e Puertollano, Espanha*. Porto Alegre, 189p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Franco, N., Kalkreuth, W. Peralba, M. C. 2010. Geochemical characterization of solid residues, bitumen and expelled oil based on steam pyrolysis experiments from Irati oil shale, Brazil: A preliminary study. *Fuel* 89: 1863 – 1871.

Holler, F. J., Skoog, D. A. & Crouch, S. R. 2009. *Princípios de análise instrumental*. Tradução Celio Pasquini, Jarbas José Rodrigues Rohwedder, Ivo Milton Raimundo Jr., Solange Cadore, Isabel Cristina Sales Fontes Jardim . 6 ed. Porto Alegre, Bookman, 1056p.

Holz, M. & Kalkreuth, W. 2004. Sequence stratigraphy and coal petrology applied to the Early Permian coal-bearing Rio Bonito Formation, Paraná Basin, Brazil. *In: Pashin, J., Gastaldo, R. (Eds.), Sequence Stratigraphy, Paleoclimate, and Tectonics of Coal-bearing Strata, AAPG Studies in Geology, (51): p. 147-167.*

Hunt, J.M. 1995. *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman and Company, New York, 743p.

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

ICCP. International Committee for Coal and Organic Petrology. 1998. *The new vitrinite classification*. *Fuel*, v.77, 349-471p. (ICCP System 1994).

ICCP. International Committee for Coal and Organic Petrology. 2001. *The new inertinite classification*. *Fuel*, [S.1.], v.80, 459-471p. (ICCP System 1994).

Ika – Werke, 2004. *C2000 Basic Ika Calorimeter System Operating Instructions*. 92p. (Manual).

ISO 7404-3. International Organization for Standardization. 1984. *Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 3: Methods of determining maceral group composition*. Genova. ISO. 4p.

ISO 7404-5. International Organization for Standardization. 1994. *Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 5:*

Methods of determining microscopically the reflectance of vitrinite. Genova. ISO. 12p.

Kalkreuth, W & Leckie, D.A. 1989. Sedimentological and petrographical characteristics of Cretaceous strand plain coals: a model for coal accumulation from the North American Western Interior Seaway. *International Journal of Coal Geology*, 12: 381-424.

Kalkreuth, W., Holz, M., Kern, M., Machado, G., Mexias, A., Silva, M.B., Willett, J., Finkelman, R. & Burger, H. 2006. Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 68: 79-116.

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.

Kalkreuth, W. 2012. *Ensaio de Hidropirólise em Amostras de Rochas Geradoras de Petróleo*. Porto Alegre, 115f. (Relatório interno do Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul).

Lewan, M.D. 1983. Effects of thermal maturation on stable organic carbon isotopes as determined by hydrous pyrolysis of Woodford Shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 1471-1479.

Lewan, M.D. 1993. Laboratory simulation of petroleum formation. Hydrous Pyrolysis. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds). *Organic Geochemistry*. New York, Plenum Press, p. 419-442.

Lewan, M.D.; Winters, J.C.; McDonald, J.H. 1979. Generation of oil-like pyrolysates from organic-rich shales. *Science*, 203: 896-899.

Lopes, R.C. 1986. *Mapa geológico da folha sh 22-yb-1*. In: Aborage, A. M. & Lopes, R., C. DNPM/CPRM, 1986. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Projeto Borda Leste da Bacia do Paraná: Interpretação Geológica e Avaliação Econômica*. Porto Alegre. DNPM. 18v. Escala 1:100000. (inédito).

Lopes, R.C. 1990. Estudo paleoambiental da Formação Rio Bonito na Jazida do Leão, RS: uma análise inicial. *Acta Geologica Leopoldensia*, 13(31): 91-112.

Lopes, R.C. 1995. *Arcabouço Aloestratigráfico para o Intervalo "Rio Bonito-Palermo" (Eopermiano da Bacia do Paraná), entre Butiá e São Sepé, Rio Grande do Sul*. São Leopoldo, 254p. Dissertação de Mestrado em Geologia, Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Vale do Rio dos Sinos.

Milani, E.J., Melo, J.H.G., Souza, P.A., Fernandes, L.A. & França, A.B. 2007. *Bacia do Paraná*. In: Boletim de Geociências da Petrobras: cartas estratigráficas. Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p.265-287.

Muller, A. A., Santos, H. M., Schimitt, J.C.C.; Maciel, L.A.C.; Bertol, M.A.; César, S.B. 1987. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral. *Perfil analítico do carvão*. Boletim 6, Porto Alegre, DNPM, 140p.

Palmer, C.A., Krasnow, M.R., Finkelman, R.B. & D'Angelo, W.M.,1993. An evaluation of leaching to determine modes of occurrence of selected toxic elements in coal. *Journal of Coal Quality*, 12: 35–141.

Peralba, M.C.R. 1989. *Caracterização Química dos Hidrocarbonetos de Betumes de Carvões Sulbrasileiros*. São Paulo. 126p. Tese de Doutorado em Físico-Química, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Peters, K.E. & Moldowan, J.M. 1993. *The biomarker Guide Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. New Jersey, Prentice Hall.

Peters, K.E. & Cassa, M.R. 1994. Applied Source Rock Geochemistry. In: Magoon, L.B, and Dow, W.G., *The Petroleum System – from source to trap: AAPG Memoir 60*: 93-120.

Piccoli, A.E.M., Lopes, R.C. & Camozzato, E. 1986. Análise paleoambiental das jazidas de carvão do estado do rio grande do sul. Estudos Tecnológicos. *Acta Geológica Leopoldensia*. São Leopoldo, (22): 35-54.

Rohrback, B.J., 1983. *In*: Bjoroy, M. et al (eds). *Advances in Organic Geochemistry*. Wiley Chichester, 39-48p.

Schneider, R.L., Mühlmann, H., Tommasi, E., Medeiros, R.A., Daemon, R.F. & Nogueira, A. 1974. *Revisão estratigráfica da bacia do Paraná*. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, 1974, Porto Alegre, SBG, v.1, pp.41-66.

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

Senftle J.T. & Landis C.R. 1991. Vitrinite Reflectance as a Tool to Assess Thermal Maturity. *Source and Migration Processes and Evaluation Techniques*. Tulsa: AAPG: 119-125.

Silva, C.G.A., 2007. *Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná*. Porto Alegre, 211p Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Silva, J.L.B. 2000. *Geoprocessamento aplicado à identificação de áreas para rejeitos e estimativa de recurso de carvão na região da mina Leão II*. Porto Alegre, 147p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Sensoriamento Remoto, Centro Estadual de Pesquisa em Sensoriamento Remoto e Meteorologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Silva, M.B. 1999. *Petrologia de carvões nas jazidas do Leão e Candiota, Permiano Inferior da Bacia do Paraná, RS*. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Silva, M.B., Kalkreuth, W. & Holz, M. 2008. Coal petrology of coal seams from the Leão-Butiá Coalfield, Lower Permian of the Paraná Basin, Brazil — Implications for coal facies interpretations. *International Journal of Coal Geology* (73): 331 – 358.

Skoog, D.A. 2002. *Princípios de análise instrumental*. 5.ed. Porto Alegre, Bookman, 836p.

Soxhlet, F. 1879. Die gewichts analytische Bestimmung des Milchfettes. *Dinglers Polytechnisches Journal*, 232: 461-465.

Stach, E. 1982. The lithotypes of humic and sapropelic coals. *In*: Stach, E.; Mackoesky, M.Th.; Teichmüller, M.; Taylor, G.H.; Chandra, D. & Teichmüller, R. (eds.). *Stach's Textbook of Coal Petrology*, 3rd ed. Berlin, Gerbrüder-Borntraeger, p. 171-177.

Suárez-Ruiz, I. & Crelling, J.C., 2009. *Applied coal petrology: the role of petrology in coal utilization*. Estados Unidos, Elsevier, 50-59p.

Taylor, G.H., Teichmüller, Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R & Robert, P. 1998. *Organic Petrology*. Berlin, Schweizerbart science publishers, 282-287p.

Tissot, B.P. & Welte, D.H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2^o Ed. New York, Springer-Verlag, p. 699.

UN-ECE. Committee on Sustainable Energy United Nations. 1998. *International classification of in-seam coals. Economic Commission for Europe*. New York. Document ENERGY/1998/19, 41p.

Van, K.D.W. 1950. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal, *Fuel*, 29: 269-84.

Zalán, P.V., Wolff, S., Conceição, J. C. J., Marques, A., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Appi, C.J. & Zanotto, O.A. 1990. Bacia do Paraná. *In*: Raja Gabaglia, G.P. & Milani, E.J. (Eds), *Origem e evolução das bacias sedimentares*. Rio de Janeiro, Petrobrás/SEREC/CEM-SUD, 135-168p.

APÊNDICE A

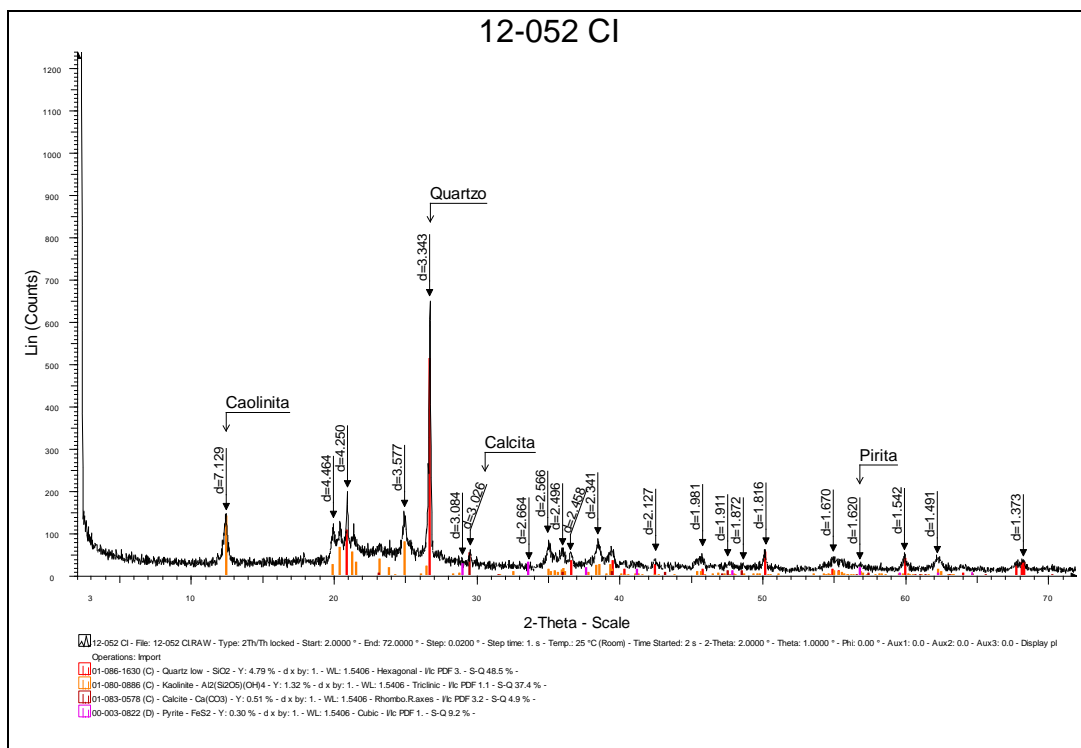


Figura 42 - Difratoograma da amostra da camada inferior de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.

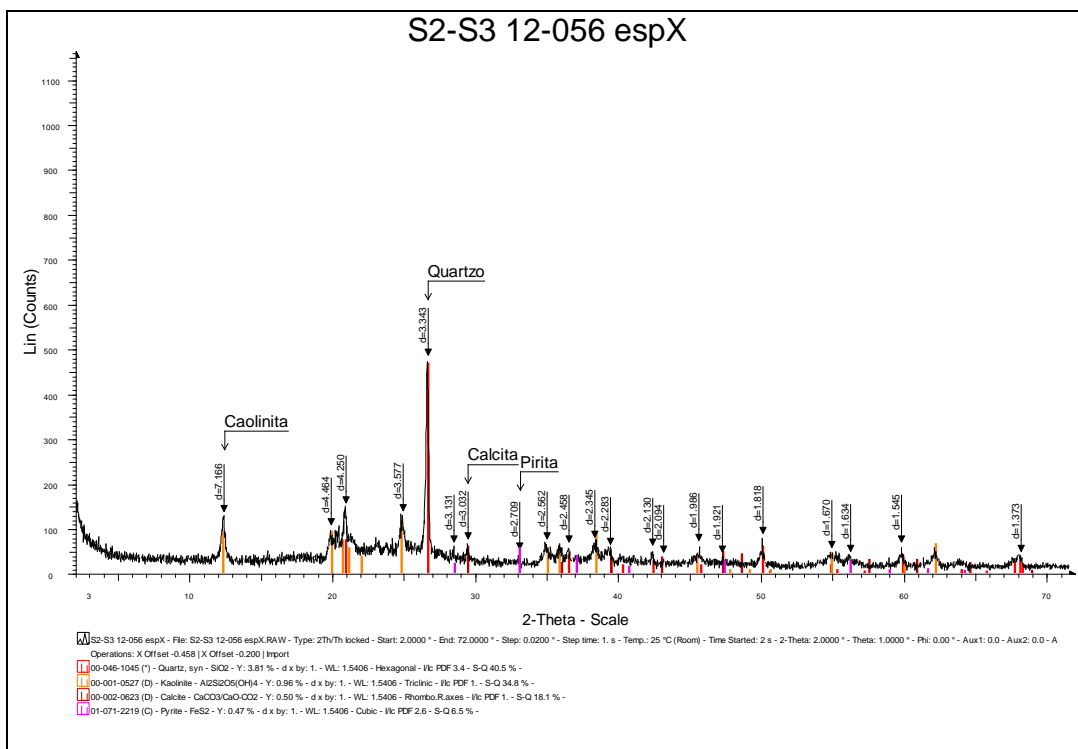


Figura 43 - Difratoograma da amostra das camadas superiores 2 e 3 de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.

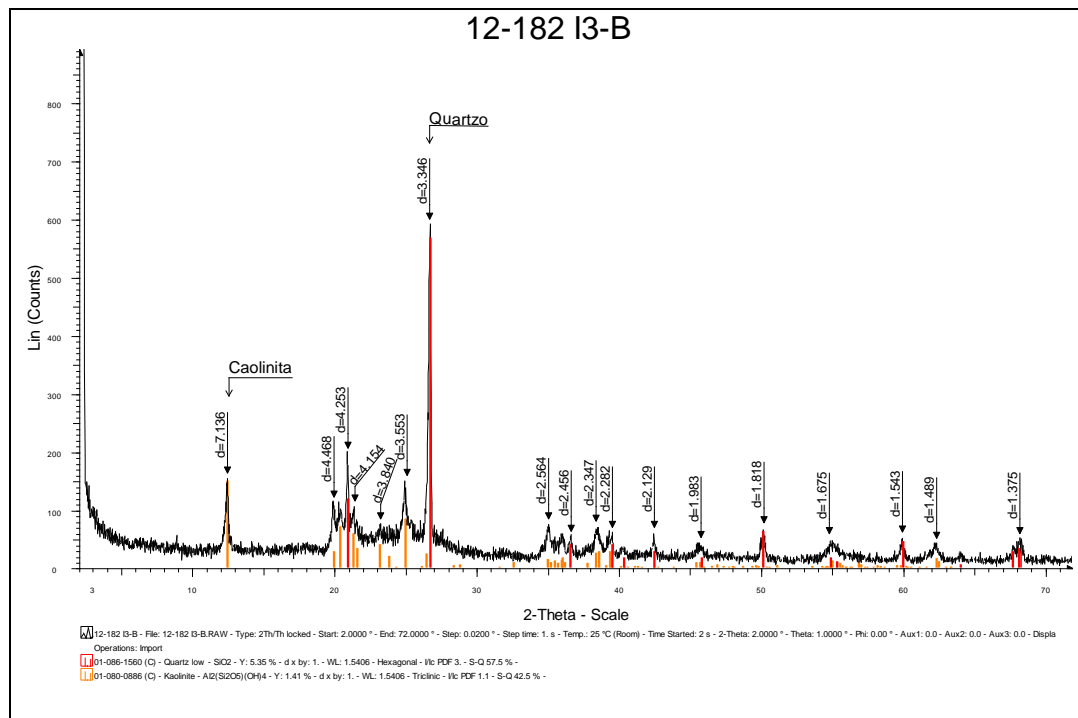


Figura 44 - Difratoograma da amostra da camada inferior 3, subdivisão B, de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.

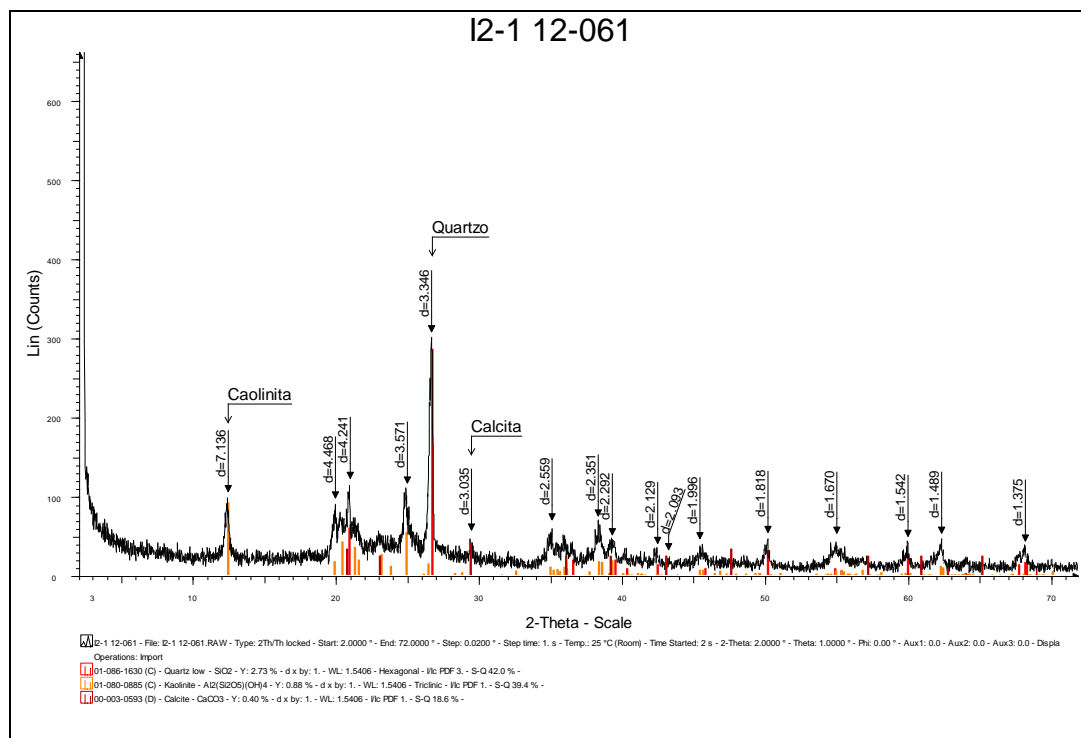


Figura 45 - Difratoograma da amostra da camada inferior 2, subdivisão 1, de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.

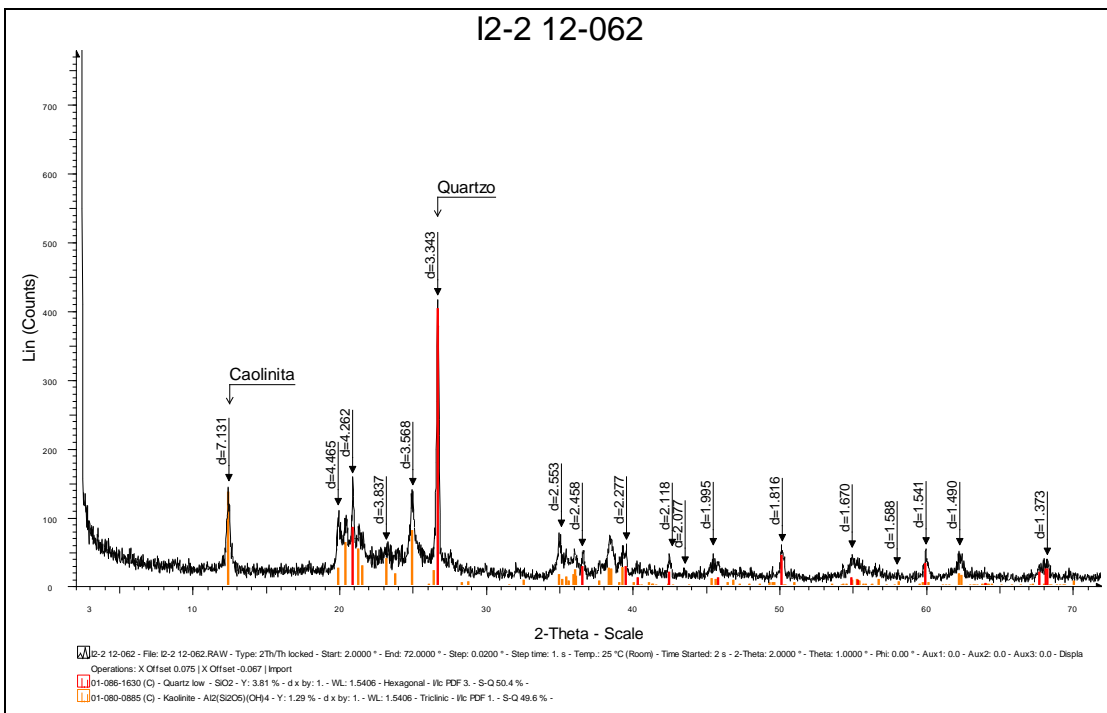


Figura 46 - Difratoograma da amostra da camada inferior 2, subdivisão 2, de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.

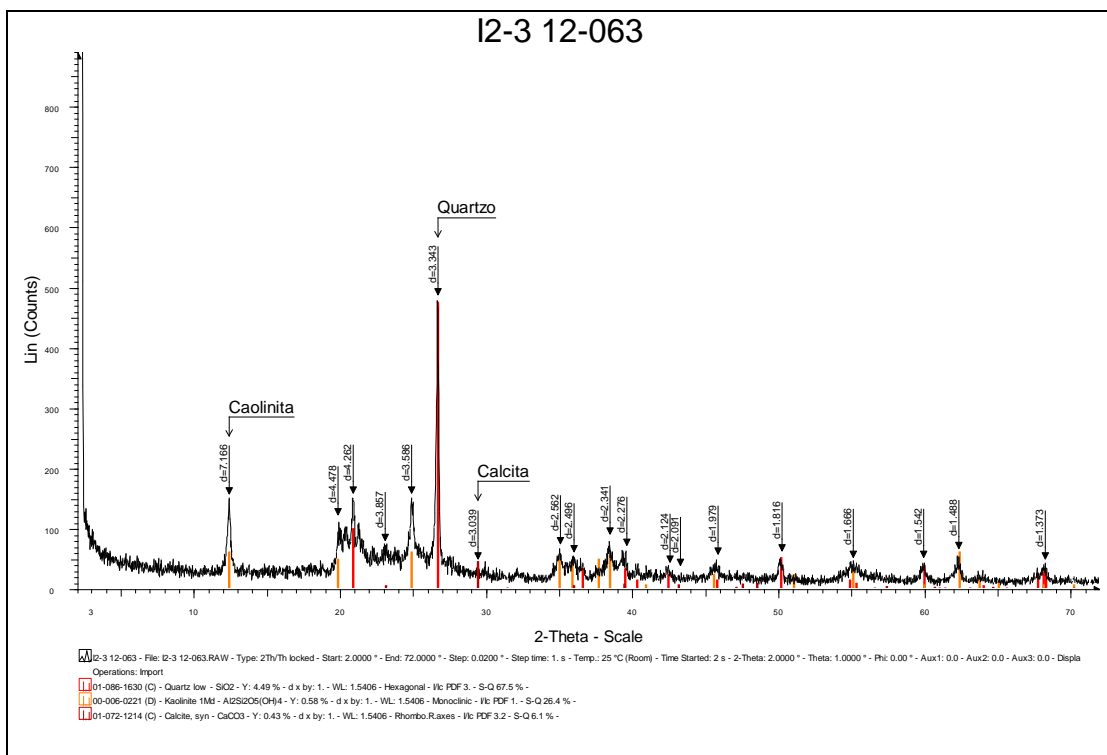


Figura 47 - Difratoograma da amostra da camada inferior 2, subdivisão 3, de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.

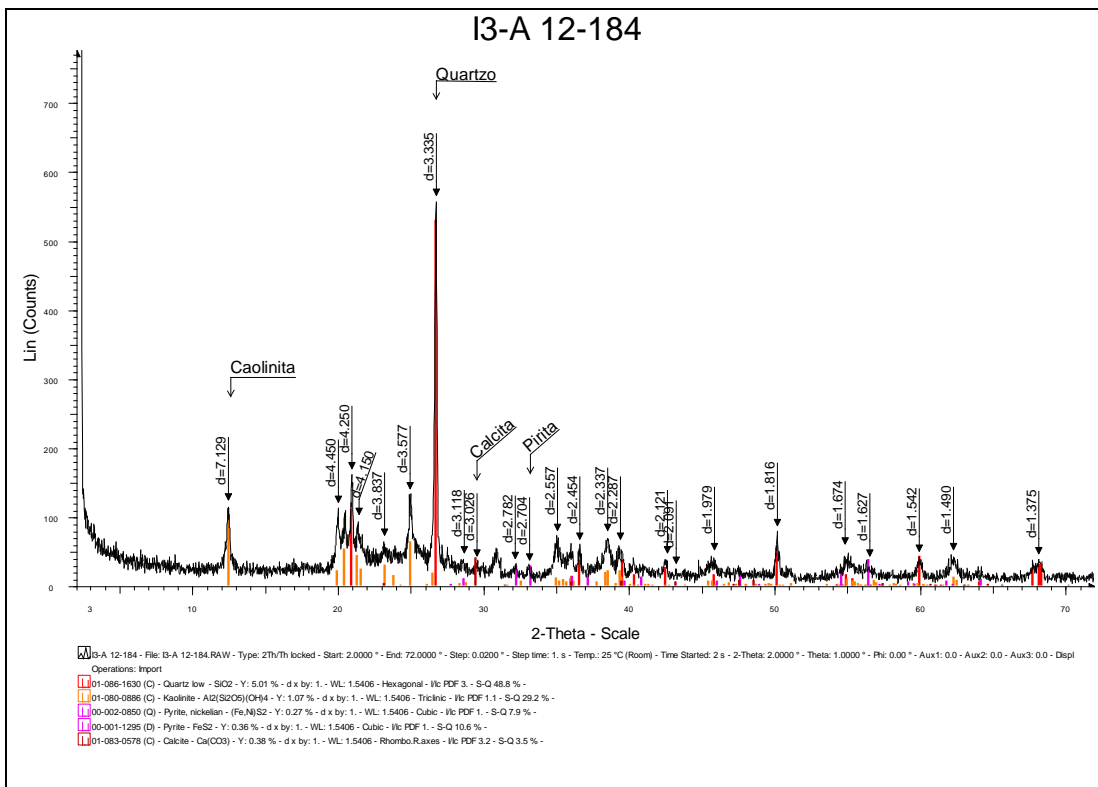


Figura 48 - Difratoograma da amostra da camada inferior 3, subdivisão A, de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.

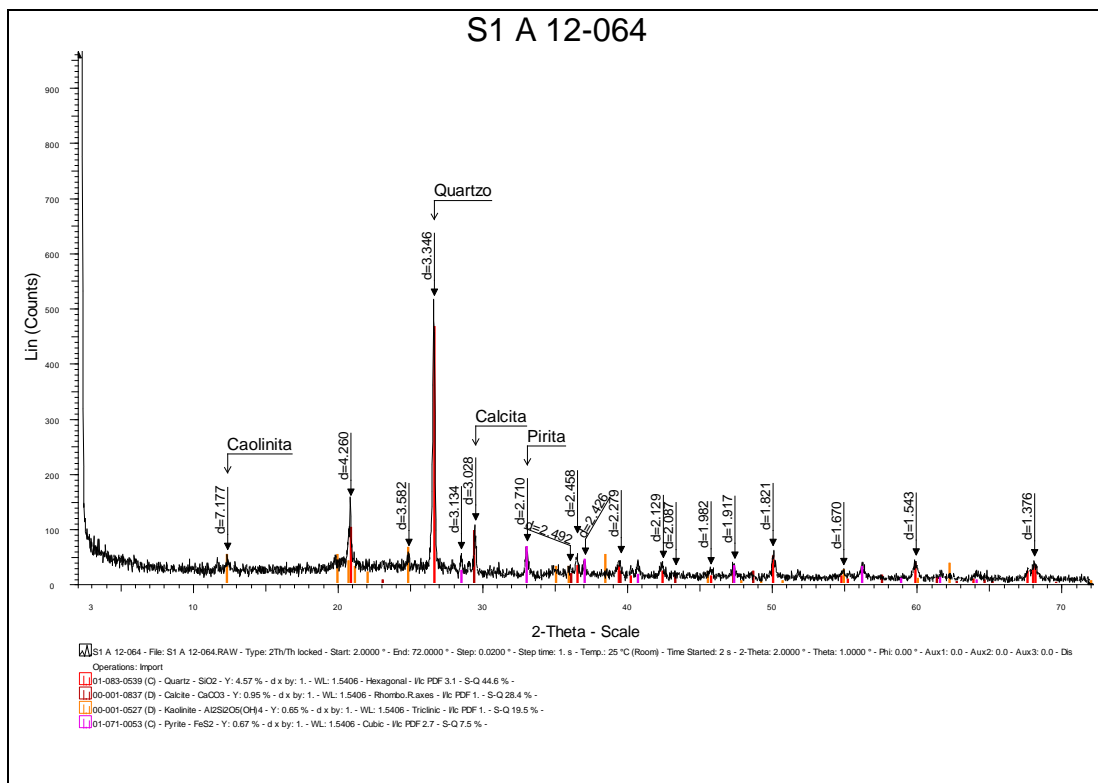


Figura 49 - Difratoograma da amostra da camada superior 1, subdivisão A, de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.

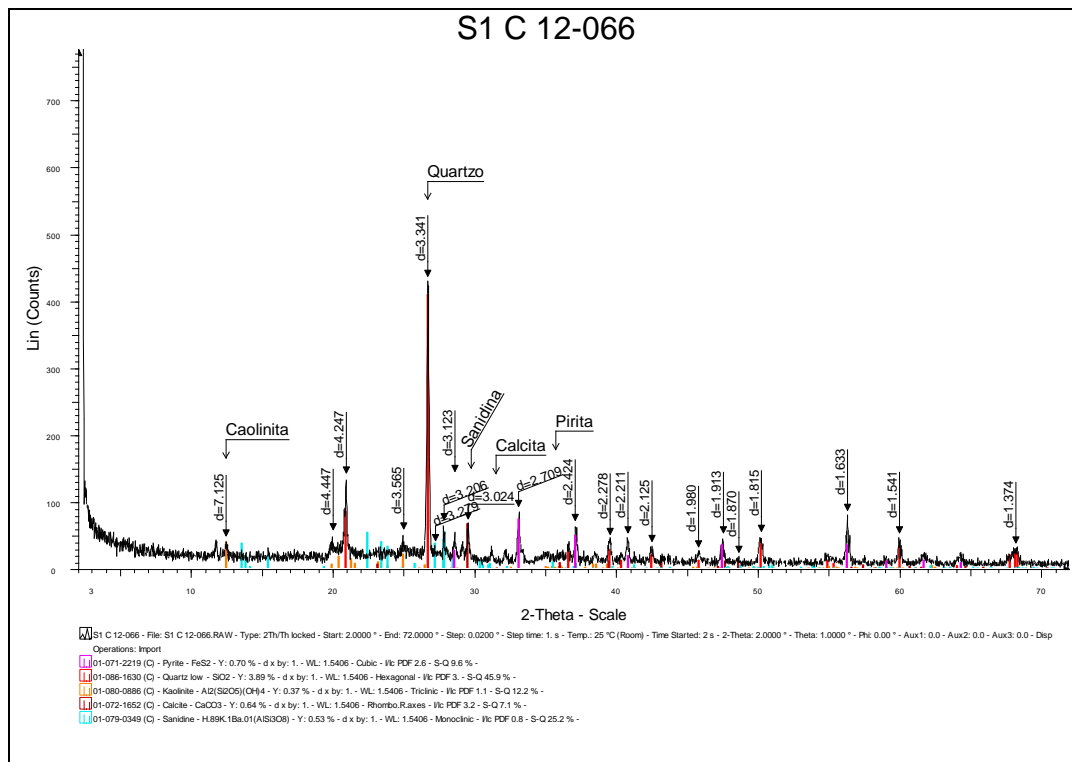


Figura 50 - Difratoograma da amostra da camada superior 1, subdivisão C, de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.

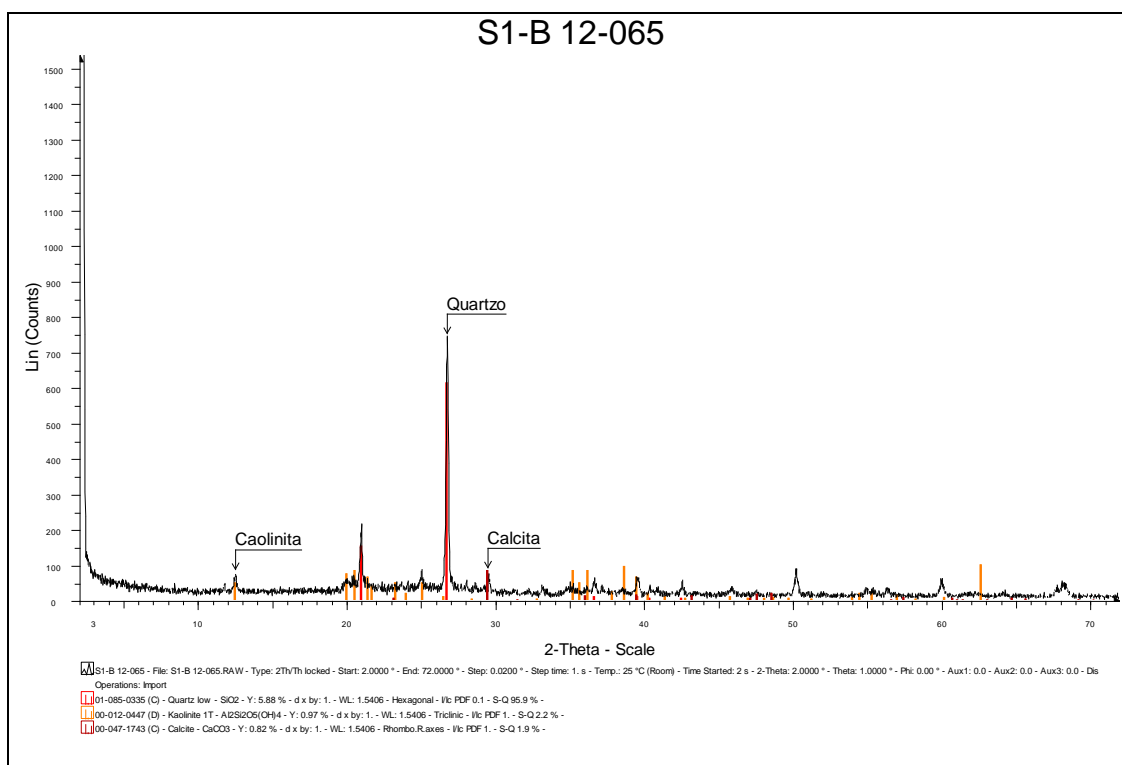


Figura 51 - Difratoograma da amostra da camada superior 1, subdivisão B, de carvão, obtido através da análise de difração de raios X.

APÊNDICE B

Tabela 12 - Composição dos elementos maiores e traços (%) da matéria mineral das amostras de carvão da Mina São Vicente Norte, determinada por FRX.

Amostra	12-064	12-065	12-066	12-056	12-052	12-063	12-062	12-061	12-184	12-182	
Camada	S1-A	S1-B	S1-C	S2/S3	CI	I2-3	I2-2	I2-1	I3-A	I3-B	Média
SiO₂	30,84	40,50	26,53	39,80	45,56	48,10	48,09	45,34	42,14	51,02	41,79
Al₂	6,90	11,66	7,34	21,72	23,31	26,40	27,67	25,47	23,33	24,61	19,84
Fe	33,01	25,74	38,74	14,72	8,14	8,91	8,55	6,87	13,84	7,51	16,60
Ca	10,53	5,26	8,20	6,29	7,95	2,79	1,76	7,64	7,69	2,66	6,07
K	2,89	4,31	2,83	4,53	5,40	6,43	7,44	6,69	5,65	6,64	5,28
Ti	1,14	1,70	0,92	3,51	4,44	3,67	3,67	3,97	2,92	3,75	2,97
S	13,76	10,02	14,82	8,27	4,13	2,62	1,75	2,63	3,53	2,86	6,44
Mn	0,07	0,05	0,08	-	0,08	0,08	0,03	0,10	0,07	-	0,07
Zr	0,12	0,16	0,07	0,22	0,23	0,25	0,22	0,23	0,18	0,17	0,19
V	0,04	0,07	0,04	0,20	0,19	0,22	0,15	0,19	0,14	0,17	0,14
Sr	0,11	0,09	0,08	0,10	0,12	0,08	0,09	0,10	0,15	0,10	0,10

ANEXO B

Rank		Refl. Vitrin. Rr%	Matér. Volátil %	Carb. Fixo (d.a.f)	Umidade %	Poder Calor. btu/lb (kcal/kg)	Applicability of Different Rank Parametres		
GERMAN	USA								
TORF	PEAT	0.2							
		68							
		64		Ca. 60	Ca. 75				
WEICH	LIGNITE	0.3				7200 (4000)			
			56						
MATT	SUB. BIT.	0.4				9900 (5500)			
			48		Ca. 71	Ca. 25			
GLANZ	HIGH VOL. BIT.	0.5				12600 (7000)			
			44		Ca. 77	Ca. 8.10			
FLAMM	B	0.6							
			40						
GASFLAMM	A	0.7							
			36						
GAS	MED. VOL. BIT.	0.8							
			32						
FETT	LOW. VOL. BIT.	1.0							
			28		Ca. 87		15500 (8650)		
ESS	SEMI ANTHR.	1.2							
			24						
MAGER	ANTHR.	1.4							
			20						
ANTHRAZIT	META-ANTHR.	1.6							
			16						
	META-A	1.8							
			12						
		2.0							
		8		Ca. 91		15500 (8650)			
		4							

Figura 52 - 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 vitrinita e poder calorífico para a comparação do grau de carbonificação (em azul).

ANEXO C

Tabela 14 - Parâmetros geoquímicos que descrevem o tipo de querogênio e o potencial de petróleo de uma rocha imatura (Peters & Cassa, 1994).

IH (mgHC/g COT)	Tipo de Querogênio	Principal produto expelido no pico de maturação
>600	I	Óleo
300-600	II	Óleo
200-300	II/III	Mistura de óleo e gás
50-200	III	Gás
<50	IV	nenhum

Tabela 15 - Parâmetros geoquímicos que descrevem o nível de maturação térmica. (Peters & Cassa, 1994).

Tmax (°C)	Rrandom%	Índice de produção IP[S1/(S1+S2)]	Estágio de maturação termal para rocha geradora
<435	0,2-0,6	< 0,10	Imaturo
435-445	0,6-0,65	0,10-0,15	Maturo Inicial
445-450	0,65-0,9	0,25-0,40	Maturo Pico
450-470	0,9-1,35	> 0,40	Maturo Final
>470	>1,35	-	Pós-maturo

GEO-03015 - PROJETO TEMÁTICO EM GEOLOGIA III

Título da Monografia: <i>Caracterização Petroológica, geoquímica e maturação artificial de carvão da Mina São Vicente Norte, jazida Leão-Butia, Formação Rio Bonito, PS.</i>	
Autor: <i>Leonardo Soccoloski Putti</i>	
Orientador(es): <i>Wolfgang Kalkreuth</i>	
Nota Final (1 até 10): <i>9,5</i>	
Examinador: <i>Marina do Carmo Rucio Penalba</i>	Data: <i>14/12/2012</i>

1. O título é informativo e reflete o conteúdo da monografia? *Sim (x). Não (). Em parte ().*
2. O resumo do trabalho informa sobre os tópicos essenciais da monografia?
Sim (x). Não (). Em parte ()
3. As ilustrações são úteis e adequadas? *Sim (x). Não (). Em parte ()*
4. O manuscrito apresenta estrutura organizada? *Sim (x). Não (). Em parte ()*
5. A introdução apresenta os fundamentos para o restante do texto da monografia?
Sim (x). Não (). Em parte ()
6. Os materiais e métodos são descritos adequadamente? *Sim (x). Não (). Em parte ()*
7. Os resultados são de qualidade e mostrados concisamente? *Sim (x). Não (). Em parte ()*
8. As interpretações e conclusões são baseadas nos dados obtidos?
Sim (x). Não (). Em parte ()
9. As referências são convenientes e usadas adequadamente? *Sim (x). Não (). Em parte ()*
10. O manuscrito possui boa redação (digitação, ortografia e gramática)?
Sim (x). Não (). Em parte ().

Comentários:

O manuscrito está muito bem escrito e estruturado, com alguns erros na estrutura de frase. Porém, nada impediu o entendimento do trabalho.

Indicado para a banca de leitura.

GEO-03015 - PROJETO TEMÁTICO EM GEOLOGIA III

Título da Monografia: Caracterização Petrográfica, geoquímica e maturação artificial de carvão da mina São Vicente Norte, Jazida Leão-Butiá, Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná, RS	
Autor: Leandro Soccoloski ütti	
Orientador(es): Wolfgang D. Kalkreuth	
Nota Final (1 até 10): 9,5	
Examinador: Rommulo Vieira Conceicao	Data: 14/12/2012

1. O título é informativo e reflete o conteúdo da monografia? *Sim (x). Não (). Em parte ()*
2. O resumo do trabalho informa sobre os tópicos essenciais da monografia ?
Sim (x). Não (). Em parte ()
3. As ilustrações são úteis e adequadas? *Sim (x). Não (). Em parte ()*
4. O manuscrito apresenta estrutura organizada? *Sim (x). Não (). Em parte ()*
5. A introdução apresenta os fundamentos para o restante do texto da monografia?
Sim (x). Não (). Em parte ()
6. Os materiais e métodos são descritos adequadamente? *Sim (x). Não (). Em parte ()*
7. Os resultados são de qualidade e mostrados concisamente? *Sim (x). Não (). Em parte ()*
8. As interpretações e conclusões são baseadas nos dados obtidos?
Sim (x). Não (). Em parte ()
9. As referências são convenientes e usadas adequadamente? *Sim (x). Não (). Em parte ()*
10. O manuscrito possui boa redação (digitação, ortografia e gramática)?
Sim (x). Não (). Em parte ()

Comentários:
O trabalho tem uma excelente forma escrita, com pouquíssimos erros de português. Tem uma excelente introdução, com uma abrangência boa do estado da arte do assunto abordado e uma excelente descrição da metodologia. Os dados são de excelente qualidade, assim como a sua interpretação.
<i>Indicado para banca de leitura.</i>