

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

**ESTUDO GEOQUÍMICO ORGÂNICO DO PERFIL
ESTRATIGRÁFICO DE CARVÃO FÓSSIL DE CANDIOTA, RIO
GRANDE DO SUL, BRASIL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DARCSON VIEIRA DE FREITAS

PORTO ALEGRE, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DARCSO VIEIRA DE FREITAS

**ESTUDO GEOQUÍMICO ORGÂNICO DO PERFIL
ESTRATIGRÁFICO DE CARVÃO FÓSSIL DE CANDIOTA, RIO
GRANDE DO SUL, BRASIL**

**Dissertação apresentada como
requisito parcial para obtenção do título
de mestre em química.**

**Orientadora: Dra. Maria do Carmo Ruaro
Peralba**

**Co-orientadora: Dra. Tânia Mara
Pizzolato.**

PORTO ALEGRE, 2012

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto/2010 e novembro/2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Maria do Carmo Ruaro Peralba e Co-orientação da Professora Doutora Tânia Mara Pizzolato. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

**Prof. Dr. Marçal José Rodrigues
Pires (PUCRS)**

**Profa. Dra. Dirce Pozzebon
(UFRGS)**

**Profa. Dra. Tania Maria Haas Costa
(UFRGS)**

**Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro
Peralba**

Profa. Dra. Tânia Mara Pizzolato

AGRADECIMENTOS

À professora Maria do Carmo Ruaro Peralba, pela orientação, oportunidade de participar de seu grupo de pesquisa, o que contribuiu significativamente para minha formação acadêmica e exemplo de profissionalismo.

À professora Tânia Mara Pizzolato, pelas contribuições e apoio para a realização deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, pela convivência e oportunidade de crescimento em conjunto.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química, pelas contribuições para minha formação acadêmica.

Aos professores membros da banca de avaliação, desde já agradeço a presença e sugestões.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

RESUMO

O estudo geoquímico orgânico de biomarcadores foi aplicado ao perfil estratigráfico da jazida de carvão fóssil de Candiota, Rio Grande do Sul, proporcionando a determinação do grau de maturação, ambiente de óxi-redução, paleoambiente deposicional, tipo de matéria orgânica constituinte do sedimento e principal classe de plantas que originaram o carvão. Somado a isto, comparações com os dados petrográficos também foram realizadas. Para tal, as amostras foram extraídas com diclorometano em aparelhagem Soxhlet. Os betumes (extratos), de todo o perfil estratigráfico, apresentaram-se ricos em enxofre elementar e compostos aromáticos e polares. Através do emprego das técnicas de cromatografia a gás com detector de ionização em chama (GC-FID) e detector de massas (GC-MS) as frações puras de alifáticos e aromáticos dos betumes foram analisadas, onde foram determinados parâmetros geoquímicos. Os resultados indicaram que todas as amostras estudadas são de baixo grau de maturação, formadas em ambiente altamente oxidante, compostas por querogênio predominantemente do tipo III, paleoambiente deposicional majoritariamente terrestre, com pequena possibilidade de contribuições estuária e de mar aberto e tendo plantas coníferas como principais organismos depositados para sua formação, coincidindo com os dados obtidos por análise petrográfica.

ABSTRACT

The organic geochemical study of biomarkers was applied to the stratigraphic profile of fossil coal from Candiota, Rio Grande do Sul leading to the determination of maturity degree, oxyreduction environment, depositional paleoenvironment, type of organic matter constituent of the sediment and main class of plants that originated the coal. Besides that, comparisons with petrographic data were also carried out. To that purpose, samples were extracted with dichloromethane in Soxhlet extractor. The bitumens (extracts) from the entire stratigraphic profile resulted rich in elemental sulphur and aromatic and polar compounds. Through the use of gas chromatography techniques employing flame ionization detector (GC-FID) and mass detector (GC-MS) the bitumen pure aliphatic and aromatic fractions were analyzed and geochemical parameters were determined. Results indicate that all studied samples present low maturation degree, they were formed in a high oxidant environment, they are composed predominantly by type III kerogen. The depositional environment was mainly terrestrial, presenting low possibility of estuarine and open sea contributions and having conifers plants as principal deposited organisms for their formation. These results obtained were coincident with data from petrographical analysis.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
SUMÁRIO	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
ABREVIATURAS E SIGLAS	XIV
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Carvão Fóssil.....	2
2.1.1 <u>Aspectos econômicos do carvão fóssil</u>	4
2.2 Geoquímica Orgânica.....	7
2.2.1 <u>n-alcanos</u>	8
2.2.2 <u>Isoprenóides</u>	10
2.2.3 <u>Hopanos</u>	11
2.2.4 <u>Esteranos</u>	13
2.2.5 <u>Hidrocarbonetos aromáticos</u>	17
2.3 Jazida de Carvão Fóssil de Candiota, RS.....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1 Área de estudo.....	26
3.2 Caracterização e Preparação das Amostras.....	27
3.2.1 <u>Caracterizações química e petrográfica das amostras</u>	27
3.2.2 <u>Moagem, extração via Soxhlet e fracionamento das amostras</u>	30
3.2.3 <u>Remoção do enxofre elementar</u>	32
3.2.4 <u>Cromatografia Líquida Preparativa</u>	32
3.3 Análise Cromatográfica das Frações F1 e F2.....	35
3.3.1 <u>Análise de n-alcanos e isoprenóides</u>	35
3.3.2 <u>Análise de hopanos e esteranos</u>	35
3.3.3 <u>Análise de hidrocarbonetos aromáticos</u>	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Betumes.....	37

4.2 Cromatografia Líquida Preparativa.....	37
4.3 Análise de <i>n</i> -alcanos e Isoprenóides por GC-FID.....	39
4.4 Análise de Hopanos por GC-MS.....	42
4.5 Análise de Esteranos por GC-MS.....	45
4.6 Análise de Hidrocarbonetos Aromáticos por GC-MS.....	50
4.7 Principal Classe de Plantas que Formaram o Carvão de Candiota, RS.....	58
5 CONCLUSÕES.....	62
6 REFERÊNCIAS.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estágios de maturação do carvão (<i>rank</i>).....	3
Figura 2 – Mina a céu aberto de carvão fóssil da Companhia Riograndense de Mineração, Candiota, RS, cujo destino é a produção de energia elétrica.....	4
Figura 3 – Geração de energia elétrica no mundo por tipo de combustível.....	5
Figura 4 - Localização das principais jazidas de carvão no Rio Grande do Sul e Santa Catarina, com destaque para Candiota, a maior reserva nacional.....	6
Figura 5 – Biomarcadores 4 β (H)-eudesmano (a) e reteno (b), típicos de plantas coníferas	8
Figura 6 – Heptadecano com indicação do local da cisão de um de seus íons de fragmentação característicos em GC-MS.....	8
Figura 7 – Esquema resumido da biossíntese de ácidos graxos em plantas e animais	9
Figura 8 – Estruturas da clorofila a, pristano e fitano.....	10
Figura 9 – Estrutura dos hopanos, seus principais íons de fragmentação e centros quirais (carbonos 17, 21 e 22).....	11
Figura 10 – Estruturas do Ts 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (a) e do Tm 17 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (b).....	13
Figura 11 - Estrutura dos esteranos, seus principais íons de fragmentação e centros quirais (carbonos 5, 14, 17 e 20).....	14
Figura 12 – Estruturas moleculares do colesterol, estero precursor dos esteranos majoritários do zooplâncton (a) e do ergosterol, estero precursor dos esteranos majoritários em fungos (b).....	15
Figura 13 – Diagrama ternário de esteranos que permite estimar o paleoambiente deposicional e tipos de organismos geradores do carvão fóssil.....	16
Figura 14 - Estrutura dos diasteranos e seus centros quirais (carbonos 13, 17 e 20)	17
Figura 15 – Estrutura coplanar do hidrocarboneto aromático fenantreno, em que se observa deslocalização de elétrons π	17
Figura 16 – Estruturas do 2-metil-fenantreno (a), 3-metil-fenantreno (b), 1-metil-fenantreno (c) e 9-metil-fenantreno (d).....	18
Figura 17 – Localização geográfica da Bacia do Paraná.....	21

Figura 18 - Carta estratigráfica simplificada da Bacia do Paraná.....	22
Figura 19 – Classificação do carvão de Candiota.....	23
Figura 20 – Área de estudo e localização do furo de sondagem para coleta de amostras	26
Figura 21 – Dados de análise imediata das amostras em estudo (camadas superiores – S2, S3, S7 e S8 – camada Banco Louco – BL – e camadas inferiores – I1, I4 e I5).....	29
Figura 22 – Dados de refletância da vitrinita ($R_0(\%)$) e composição maceral das amostras em estudo (camadas superiores – S2, S3, S7 e S8 – camada Banco Louco – BL – e camadas inferiores – I1, I4 e I5).....	30
Figura 23 – Fluxograma das etapas para análise das amostras.....	31
Figura 24 – Sistemas de extração Soxhlet para duas amostras em paralelo (a) e detalhe da posição do cartucho de extração (b).....	31
Figura 25 – Cromatografia líquida preparativa das frações de hidrocarbonetos saturados (a), aromáticos (b) e compostos polares (c).....	34
Figura 26 – Percentuais de hidrocarbonetos alifáticos (F1), hidrocarbonetos aromáticos (F2), compostos polares (F3) e massa retida na coluna após fracionamento por cromatografia líquida preparativa das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).....	38
Figura 27 – Razões pristano/fitano (Pr/Fi), índice de preferência de carbono (IPC), razão pristano/ nC_{17} (Pr/ nC_{17}) e razão fitano/ nC_{18} (Fi/ nC_{18}) versus profundidade das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).....	40
Figura 28 – Cromatograma da fração de hidrocarbonetos alifáticos da amostra da camada superior 8 (S8).....	41
Figura 29 – Diagrama binário das razões pristano/ $n-C_{17}$ e fitano/ $n-C_{18}$ para as camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).....	42
Figura 30 – Fragmentograma de massa m/z 191 da fração F1 da amostra da camada superior 2 (S2).....	43
Figura 31 – Razões $22S/(22S+22R)$ para o $17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopano ($C_{31}S/(S+R)$) e para o $17\alpha(H),21\beta(H)$ -bishomohopano ($C_{32}S/(S+R)$) das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1,	

I4 e I5).....	45
Figura 32 – Fragmentograma de massas m/z 191 da amostra da camada superior 2 (S2) e principais compostos identificados.....	46
Figura 33 – Razões $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ e $20S/(20S+20R)$ para o 5 α (H),13 α (H),17 α (H)-24-etil-colestano ($C_{29}S/(S+R)$) das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).....	48
Figura 34 – Diagrama ternário de esteranos para as amostras das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8).....	49
Figura 35 – Diagrama ternário de esteranos para as amostras das camadas Banco Louco (BL) e inferiores (I1, I4 e I5).....	50
Figura 36 – Faixa do cromatograma da fração de hidrocarbonetos aromáticos da amostra da camada inferior 5 (I5) em que estão presentes os metil-naftalenos (a), o fenantreno e seus derivados metilados (b).....	51
Figura 37 – Fragmentogramas de massa m/z 142 das amostras estudadas, exibindo as distribuições dos dimetil-naftalenos ao longo do perfil estratigráfico, para as camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).....	52
Figura 38 – Fragmentogramas de massa m/z 170 das amostras estudadas, exibindo as distribuições dos trimetil-naftalenos ao longo do perfil estratigráfico para as camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).....	54
Figura 39 – Valores da razão de metil-naftalenos (MNR), da razão de dimetil-naftalenos (DNR), do índice de trimetil-naftalenos 1 (TNR-1) e do índice de trimetil-naftalenos 2 (TNR-2) em função da profundidade das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5)..	56
Figura 40 – Valores da razão de metil-fenantrenos (MPR), do índice de metil-fenantrenos 1 (MPI-1) e do índice de metil-fenantrenos 2 (MPI-2) em função da profundidade das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).....	57
Figura 41 – Cromatogramas da fração de hidrocarbonetos aromáticos (F2) do perfil estratigráfico do carvão de Candiota, indicando a presença do composto reteno nas camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).....	59

Figura 42 – Fragmentogramas de massas m/z 109 da fração de hidrocarbonetos alifáticos (F1) do perfil estratigráfico do carvão de Candiota, indicando a presença do composto $4\beta(H)$ -eudesmano nas camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1 e I4) e sua não detecção na camada inferior 5 (I5).....60

Figura 43 – Espectros de massas dos picos cromatográficos correspondentes ao $4\beta(H)$ -eudesmano para as amostras da camada superior 8 (S8 – em que o composto elui isoladamente – a) e camada Banco Louco (BL – em que ele co-elui com outro composto, não identificado – b).....61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I – Comparativo entre recursos energéticos não-renováveis.....	5
Tabela II – Profundidades médias e massas das amostras coletadas e extraídas	27
Tabela III – Dados de análise elementar da fração orgânica das amostras em estudo (camadas superiores – S2, S3, S7 e S8 – camada Banco Louco – BL – e camadas inferiores – I1, I4 e I5). Os valores restantes para o cômputo de 100% referem-se às cinzas.....	28
Tabela IV – Massas dos betumes (extratos) e correspondentes % dos mesmos em relação às massas de carvão extraídas das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).....	37
Tabela V – Compostos hopanóides identificados nos fragmentogramas de massas m/z 191.....	44
Tabela VI – Compostos identificados nos fragmentogramas de massas m/z 217	47
Tabela VII – Compostos identificados nos fragmentogramas de massas m/z 142	53
Tabela VIII – Compostos identificados nos fragmentogramas de massas m/z 170	55

ABREVIATURAS E SIGLAS

BL = Camada Banco Louco.

DNR = Índice de dimetil-naftalenos.

F1 = fração de hidrocarbonetos alifáticos.

F2 = fração de hidrocarbonetos aromáticos.

F3 = fração de compostos polares.

Fi = fitano.

GC-FID = cromatografia gasosa acoplada a detector por ionização em chama.

GC-MS = cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

I1 = Camada Inferior 1.

I4 = Camada Inferior 4.

I5 = Camada Inferior 5.

IPC = índice preferencial de carbono.

MNR = Razão de metil-naftalenos.

MPI-1 = índice de metil-fenantrenos 1.

MPI-2 = Índice de metil-fenantrenos 2.

MPR = Razão de metil-fenantrenos.

PA = padrão analítico.

Pr = pristano.

$R_0(\%)$ = refletância da vitrinita.

S2 = Camada Superior 2.

S3 = Camada Superior 3.

S7 = Camada Superior 7.

S8 = Camada Superior 8.

SIM = *Selected Ion Monitoring*.

TM = 17 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano.

TNR-1 = Índice de trimetil-naftalenos 1.

TNR-2 = Índice de trimetil-naftalenos 2.

TS = 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano.

1 INTRODUÇÃO

O carvão fóssil foi propulsor da Primeira Revolução Industrial e ainda hoje tem destacada importância para a humanidade, principalmente na geração de energia elétrica, que sustenta a vida civilizada do século XXI, baseada em uma estrutura técnico-econômica de consumo intensivo de matérias-primas (sejam de origem mineral ou biológica) e de todas as formas de energia.^{1,2}

Aplicações importantes deste sedimento fóssil na indústria incluem os setores do cimento, petroquímico, papel e celulose, alimentos (secagem de grãos) e cerâmico.² Fica evidente, desta forma, que para o melhor aproveitamento do carvão pela sociedade é fundamental caracterizá-lo química e fisicamente, bem como definir sua origem e características de formação e evolução ao longo do tempo geológico.

Uma ferramenta que vem sendo empregada com êxito no estudo de carvões fósseis, desde os anos 1970, é a geoquímica orgânica.³ A partir de biomarcadores (fósseis moleculares), ela revela importantes informações sobre os materiais de origem do carvão, características ambientais da época de sua formação e detalhes dos processos de transformação sofridos pelo sedimento.⁴ Em conjunto com outras técnicas, como por exemplo a petrografia, ela ajuda a definir as melhores formas de utilização industrial e a viabilidade de exploração de jazidas não mineradas ou parcialmente exploradas.⁵

O objetivo geral desse trabalho é caracterizar o perfil estratigráfico do carvão fóssil da jazida de Candiota, Rio Grande do Sul, Brasil, a maior jazida de carvão fóssil do país, através da geoquímica orgânica. Os objetivos específicos são: analisar os parâmetros geoquímicos (IPC, Pr/Fi, Pr/n-C₁₇, Fi/n-C₁₈, C₃₁S/(S+R), C₃₂S/(S+R), C₂₉αββ/(αββ+ααα), C₂₉S/(S+R), MPR, MPI-1, MPI-2, MNR, DNR, TNR-1, TNR-2) do perfil estratigráfico; determinar o grau de maturação das amostras de carvão correlacionando os parâmetros geoquímicos com os petrográficos; correlacionar o grau de maturação com a profundidade da amostra; determinar características do ambiente deposicional, como possíveis fontes de matéria orgânica e condições redox de formação do sedimento fóssil.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARVÃO FÓSSIL

O carvão fóssil é formado a partir da deposição de matéria orgânica, proveniente de organismos vegetais mortos, em bacias sedimentares.^{5,6} O natural aumento da pressão e temperatura, gerados pelo soterramento, causa transformações nesta matéria. Na ausência de oxigênio, o carvão se enriquece em teor de carbono ao longo do tempo geológico, em um processo conhecido por carbonificação.⁵

A carbonificação pode ser dividida em três estágios principais: diagênese, catagênese e metagênese.⁵ Na primeira, o principal agente de transformação é a atividade microbiana, a qual pode gerar, por oxidação, redução, sulfurização, dessulfurização e reações de rearranjo, uma série de produtos desfuncionalizados parcial ou completamente, que podem ter diferenças isoméricas ópticas ou estruturais.⁶ Estes produtos revelam informações sobre as condições químicas predominantes na sedimentação, como estado de óxi-redução, pH e possibilidade de sítios catalíticos em superfícies minerais, pois são gerados em função delas.⁶ Na diagênese ocorre a condensação de biolípídeos em estruturas maiores, que compõe a fração insolúvel do carvão: o querogênio. Em contraste, a fração solúvel em solventes orgânicos, como diclorometano ou metanol, é denominada betume.³

Ao longo de milhões de anos, o calor geotérmico inicia a catagênese, na qual ocorre degradação térmica do querogênio (material insolúvel em solventes orgânicos) e betume (material solúvel em solvente orgânico). Temperaturas de 50 °C a 150 °C e pressões de até 1500 atm promovem, juntamente com a ação catalítica da matriz mineral, transformações na composição e estrutura do carvão em formação. A metagênese é o estágio final de maturação, quando o carvão sofre mudanças drásticas em sua estrutura.^{2,5}

O melhor aproveitamento do carvão fóssil depende do conhecimento, tanto quanto possível, de sua constituição química, da natureza dos tecidos que o originaram e da interferência dos processos de maturação nele atuantes. A

maturação mede o grau de transformação (*rank* – Figura 1) da matéria orgânica sedimentar, refletindo quanto o material fóssil difere da matéria orgânica de origem.²

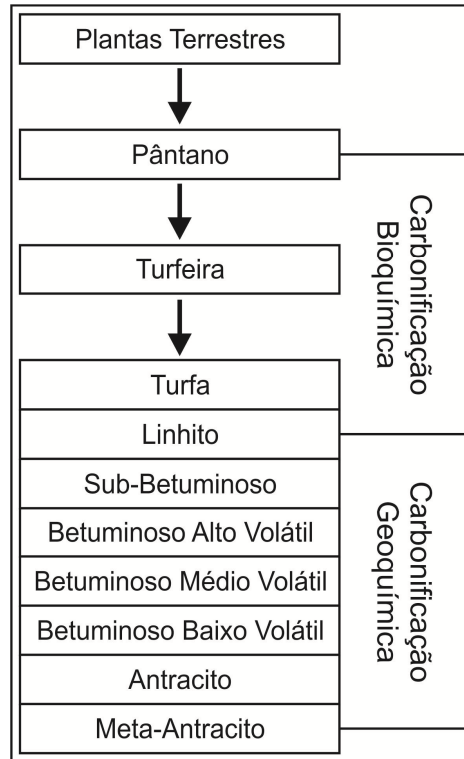


Figura 1 – Estágios de maturação do carvão (*rank*).⁷

O linhito é o estágio mínimo para a utilização industrial do carvão, enquanto que o antracito é o estágio de maior teor em carbono do sedimento.³ Os carvões de baixo *rank* sofrem rápido desgaste, têm poder calorífico inferior aos de alto *rank* e podem abrasar espontaneamente, sendo destinados à geração de eletricidade (Figura 2). O carvão sub-betuminoso é utilizado na produção de cimento e na geração de calor para diversas finalidades industriais, como a secagem de cerâmicas e fabricação de vidros. O carvão betuminoso é o mais comum, porque é o principal combustível utilizado em um alto forno, onde é fundido o minério de ferro, para a produção do ferro metálico e aço; largamente utilizados na sociedade contemporânea. O antracito, normalmente tem uso doméstico, na geração de calor, devido à sua lenta combustão.⁸



Figura 2 – Mina a céu aberto de carvão fóssil da Companhia Riograndense de Mineração, Candiota, RS, cujo destino é a produção de energia elétrica.²

O carbono é o elemento químico mais abundante no carvão mineral. Outros elementos importantes nele presentes são enxofre, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio.⁸ O teor de carbono é importante para a determinação da maturidade geológica deste mineral. A umidade, o poder calorífico, os teores de oxigênio e hidrogênio ou a fluorescência, são parâmetros que permitem estimar o *rank* e, portanto, a utilidade do carvão.⁸

2.1.1 Aspectos econômicos do carvão fóssil

O carvão fóssil foi uma das primeiras fontes energéticas utilizada em larga escala pela humanidade, como um dos pilares da Primeira Revolução Industrial, no século XVIII, na geração de vapor para mover máquinas. No final do século seguinte, sua importância estendeu-se à geração de energia elétrica. Com o passar das décadas, o carvão perdeu espaço na matriz energética global para o

petróleo e o gás natural. Em meados dos anos 1970, o interesse pelo carvão reacendeu-se, mantendo-se em alta até hoje.¹

Atualmente, o carvão ocupa a primeira colocação em perspectiva de vida útil entre os recursos energéticos não renováveis, sendo a longo prazo a mais importante reserva energética mundial, conforme apresentado na Tabela I.⁹

Tabela I – Comparativo entre recursos energéticos não-renováveis.

Recurso	Vida útil estimada
Carvão fóssil	112 anos
Petróleo	54 anos
Gás Natural	63 anos

Além da oferta farta e pulverizada, o comportamento dos preços é outra vantagem econômica do carvão. As cotações do petróleo e derivados têm se caracterizado pela tendência de alta e extrema volatilidade. No caso do carvão, entretanto, observam-se movimentos suaves ao longo dos últimos dez anos, ocorrendo uma tendência de redução de preço a partir de 2005.^{1,9} Na composição da matriz energética global, o carvão fica abaixo apenas do petróleo, porém, especificamente na geração de eletricidade, passa à condição de principal recurso mundial (Figura 3).^{1,2}

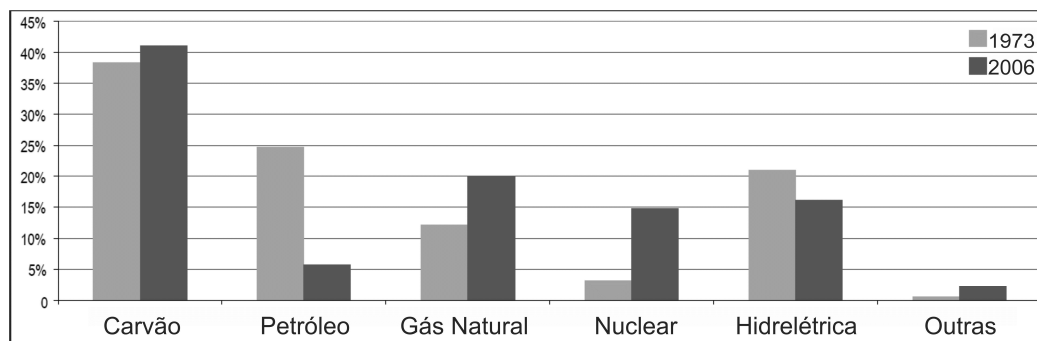


Figura 3 – Geração de energia elétrica no mundo por tipo de combustível.¹

O Brasil possui 36% das reservas de carvão das Américas do Sul e Central, cuja expectativa de uso, a julgar pelo atual consumo, é maior do que 500 anos.⁸ Os principais depósitos de carvão fóssil do país estão situados nos

estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Estes depósitos distribuem-se em oito grandes jazidas, sete das quais no Rio Grande do Sul.²

Em termos de volume de reservas, o estado do Rio Grande do Sul é responsável por 89,25 % da capacidade de produção de carvão, sendo em Candiota o maior depósito no Brasil, com 38 % de toda reserva nacional.¹⁰

As camadas de carvão de todas as jazidas nacionais (Figura 4) são parte integrante da formação Rio Bonito, situada estratigraficamente na porção inferior do pacote de rochas sedimentares da bacia do Paraná.

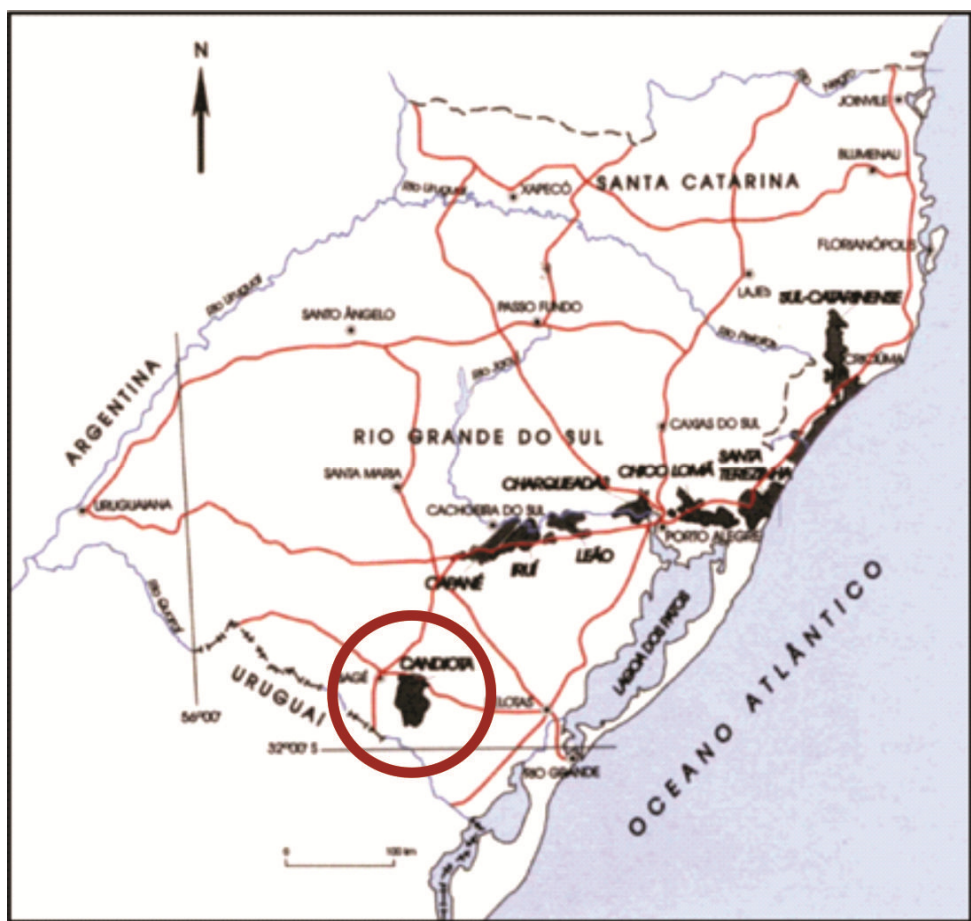


Figura 4 - Localização das principais jazidas de carvão no Rio Grande do Sul e Santa Catarina, com destaque para Candiota, a maior reserva nacional.²

2.2 GEOQUÍMICA ORGÂNICA

Desenvolvida nos anos 1970, a geoquímica orgânica é uma ferramenta a partir da qual se estudam fósseis moleculares, denominados biomarcadores, presentes em sedimentos orgânicos.^{3,4,7} Biomarcadores são compostos orgânicos complexos, originários dos organismos vivos a partir dos quais o carvão foi gerado, que fornecem informações valiosas sobre a origem biológica do sedimento.^{3,5} Eles mantêm preservada a estrutura básica das moléculas originais, que é quimicamente estável nos processos de sedimentação e soterramento, fornecendo informações também sobre a evolução térmica do carvão mineral.^{3,4}

Dos grupos de biomarcadores estudados, com relação a petróleo e carvão, são de alta relevância os hidrocarbonetos acíclicos, cíclicos e aromáticos, visto que parâmetros de correlações geoquímicas são baseados em perfis cromatográficos obtidos para vários destes compostos.⁴ Os parâmetros de correlações geoquímicas são baseados em perfis obtidos para vários destes compostos, por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS). A diversidade estrutural dos biomarcadores permite que sedimentos orgânicos diferentes possam ser associados aos respectivos perfis observados e relacionados às características da matéria orgânica e do ambiente deposicional.^{7,11,12}

Os biomarcadores 4 β (H)-eudesmano e reteno (Figura 5), por exemplo, permitem determinar a presença de plantas coníferas no paleoambiente deposicional de carvões fósseis, pois estes compostos derivam do ácido abiético, presente em grande concentração neste tipo de vegetal.¹³⁻¹⁵

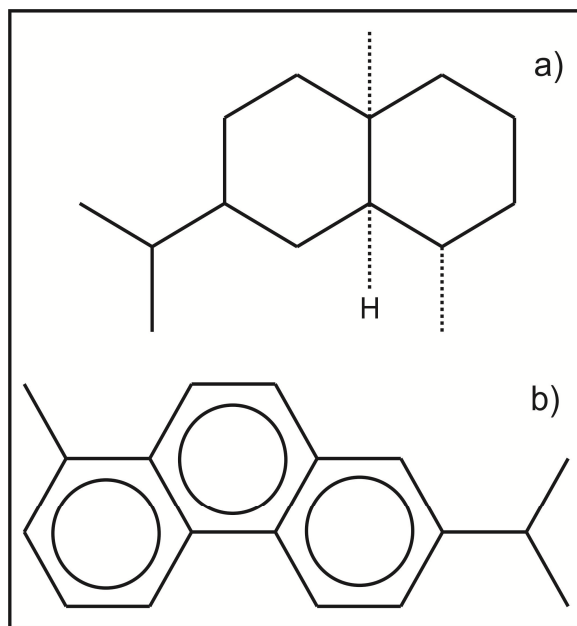


Figura 5 – Biomarcadores 4 β (H)-eudesmano (a) e reteno (b), típicos de plantas coníferas.

2.2.1 *n*-alcanos

A distribuição dos *n*-alcanos, da série homóloga de hidrocarbonetos acíclicos C_nH_{2n+2} (como por exemplo o heptadecano, $C_{17}H_{36}$ – Figura 6), que se originam de vegetais superiores, organismos pelágicos e bentônicos, é utilizada para obter informações sobre a origem da matéria orgânica e seu ambiente deposicional.^{3,4,12} Óleos ligados aos ambientes deposicionais lacustres e marinhos tendem a ter um perfil de distribuição com abundância de *n*-alcanos na faixa de nC_{15} - nC_{19} . Em contraste, óleos com distribuição centrada na região de nC_{26} - nC_{31} , e com predomínio de *n*-alcanos com número ímpar de carbonos, indicam matéria orgânica de origem continental.¹²

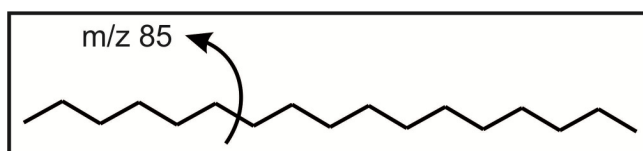


Figura 6 – Heptadecano com o local da cisão de um de seus íons de fragmentação característicos em GC-MS.

O predomínio de hidrocarbonetos lineares com número ímpar de carbonos pode ser medido pelo índice preferencial de carbono (IPC – Equação 1), que indica o grau de maturação do carvão.³ Quanto maior o valor do IPC, menor o grau de transformação, pois o predomínio dos hidrocarbonetos ímpares se deve a uma característica singular da biossíntese de ácidos graxos em plantas e animais (Figura 7), o que evidencia a diminuição do índice com o distanciamento, no tempo geológico, do sedimento com relação aos organismos que o geraram, devido às reações reversíveis de interconversão dos hidrocarbonetos, que gradativamente reduzem o número de estruturas com número ímpar de carbonos.⁴

Equação 1 – Índice preferencial de carbono.¹⁶

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

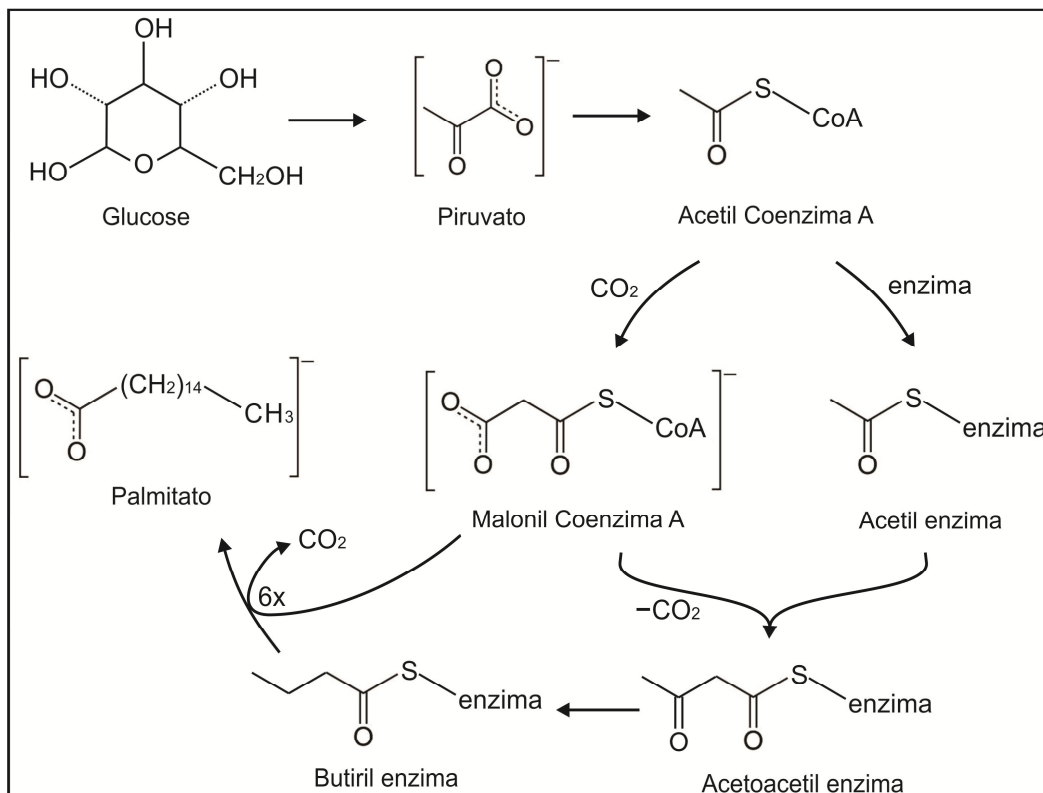


Figura 7 – Esquema resumido da biossíntese de ácidos graxos em plantas e animais.³

A biossíntese de ácidos graxos parte da glicose, na presença de várias enzimas e coenzimas, gerando os produtos pela adição gradativa de unidades acetil (com dois átomos de carbono cada). Isso acarreta na formação de ácidos graxos majoritariamente com número par de carbonos.³ Como os biomarcadores *n*-alcanos provém principalmente dos ácidos graxos e seus derivados (como as paredes celulares fosfo-lipídicas), após desfuncionalizações que promovem perda de um carbono por molécula, fica evidente a razão de ser do IPC.^{3,4}

2.2.2 Isoprenóides

Ainda no grupo de hidrocarbonetos acíclicos, são muito importantes os isoprenóides, formados pela união de unidades isopreno C₅ (com um grupo metil ligado a cada quatro átomos de carbono da cadeia principal).⁵ Os mais estudados são o pristano (C₁₉) e o fitano (C₂₀), provavelmente derivados da cadeia lateral da clorofila (Figura 8), sendo o primeiro formado preferencialmente em ambientes oxidantes e o segundo em ambientes redutores.⁷

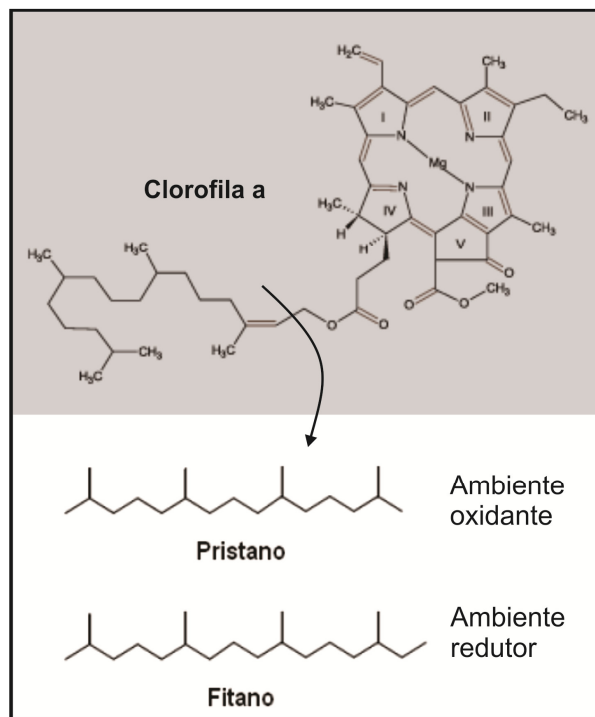


Figura 8 – Estruturas da clorofila a, pristano e fitano.^{7,17}

A razão pristano/fitano é o principal indicador do paleoambiente deposicional.^{4,7} Quando a relação for maior que um indica ambiente oxidante e quando menor, redutor. Já as razões pristano/*n*-C₁₇ e fitano/*n*-C₁₈ indicam o grau de maturação da matéria orgânica, sendo maior que um para extratos imaturos e menor para maduros. Isso se deve ao fato do craqueamento térmico tornar mais abundantes os *n*-alcanos.^{4,7}

Outro dado que se pode obter a partir dos isoprenóide é o tipo de paleoambiente de formação do sedimento, em que a diferença (fitano/*n*-C₁₈) - (pristano/*n*-C₁₇), quando maior do que 0,02, indica formação em turfeira continental (um tipo de solo rico em material de origem vegetal, parcialmente decomposto, encontrado em camadas, geralmente em regiões pantanosas).¹⁸

2.2.3 Hopanos

Hopanos (Figura 9) são um grupo de hidrocarbonetos cíclicos, biomarcadores da classe denominada terpanos pentacíclicos, muito empregados em geoquímica orgânica.^{7,13} Por apresentarem centros quirais, estes compostos têm um grande potencial para formação de derivados com diferentes configurações estereoquímicas, cujas abundâncias relativas permitem estimar o grau de evolução térmica ou nível de biodegradação dos sedimentos.^{3,13}

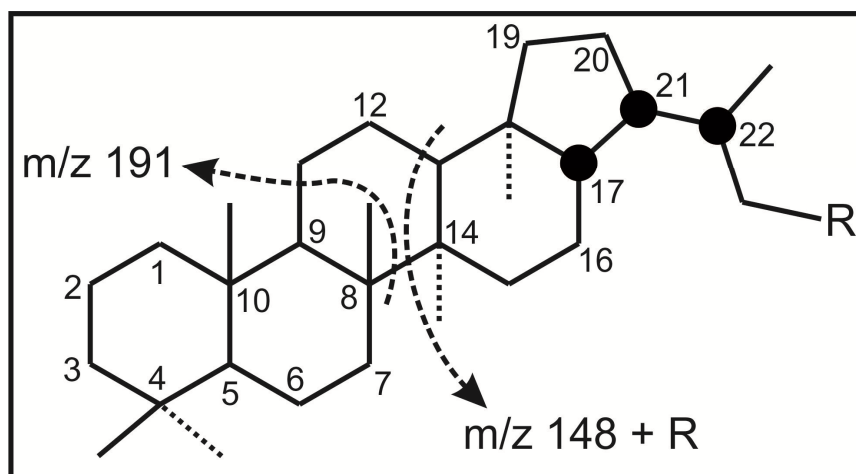


Figura 9 – Estrutura dos hopanos, seus principais íons de fragmentação e centros quirais (carbonos 17, 21 e 22).⁴

Os hopanos são formados por quatro anéis de seis membros e um anel de cinco membros, apresentando entre 29 e 35 átomos de carbono. Derivam principalmente do bacteriohopanotetrol, presente na parede celular de bactérias e cianobactérias, que podem atuar no sedimento fóssil durante a diagênese.⁴ Os mais importantes íons de fragmentação para sua determinação por GC-MS são o m/z 191 e o m/z 148+R, derivados das cisões das ligações entre carbonos C₉-C₁₁ e C₈-C₁₄.

O precursor hopanóide apresenta configuração estereoquímica 17 β (H), 21 β (H), na qual os hidrogênios ligados aos carbonos quirais estão direcionados para a frente da molécula (tendendo-se a representação da Figura 1.9 como referência) e somente a configuração R no carbono 22 dos homólogos C₃₁ e superiores.^{7,19} Com a maturação, estas configurações são gradativamente alteradas para 17 α (H), 21 β (H) e surgem os epímeros R e S na posição C-22. A proporção entre eles pode ser medida pela relação 22S/(22S+22R) para qualquer dos hopanos em que ocorrem (por convenção se empregam o C₃₁ ou C₃₂) e a proximidade dos valores de equilíbrio (entre 0,57 e 0,62) pode ser correlacionada com o grau de maturação.^{4,7}

Outra configuração observada nesta classe de compostos é 17 β (H), 21 α (H), que caracteriza os terpanos denominados moretanos. Sua concentração diminui com a maturação.⁷

Os isômeros hopanóides C₂₇ Ts (18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano – Figura 10a) e Tm (17 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano – Figura 10b) são empregados para avaliar a maturação, pela razão Ts/Tm, que aumenta com o aumento do *rank*, e para diferenciar ambientes sedimentares óxidos de anóxidos, visto que a razão Ts/(Tm+Ts) é maior para o segundo caso.^{3,4,7} A ausência do composto Ts em sedimentos fósseis indica baixo *rank*.⁵

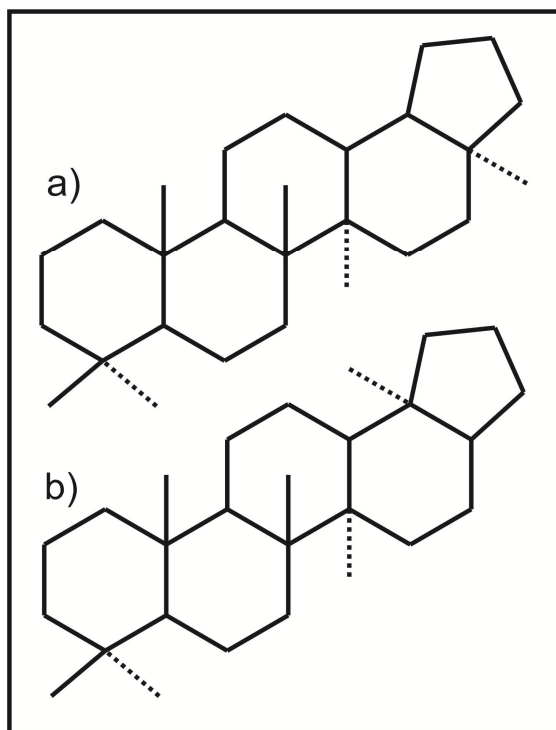


Figura 10 – Estruturas do Ts 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (a) e do Tm 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (b).⁴

2.2.4 Esteranos

Provenientes de esteróis presentes em organismos eucarióticos da diagênese (algas e plantas terrestres), via reações de desidratação e redução, os esteranos regulares (Figura 11) apresentam de 27 a 29 átomos de carbono, em estruturas com três anéis de seis membros e um anel de cinco membros.^{3,4,19}

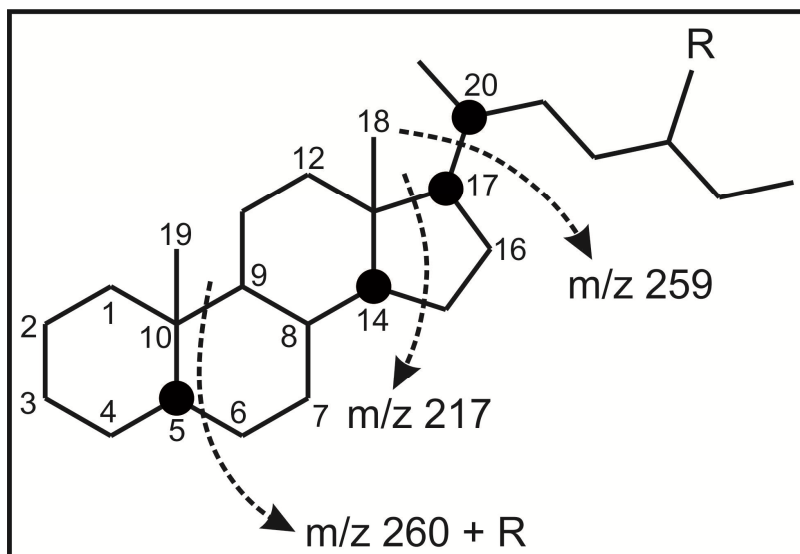


Figura 11 - Estrutura dos esteranos, seus principais íons de fragmentação e centros quirais (carbonos 5, 14, 17 e 20).⁴

Os esteranos biológicos (biosteranos) apresentam configuração estereoquímica 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H), ao passo que os esteranos fósseis (geosteranos) apresentam mudança de configuração para 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H), atingindo o equilíbrio quando há 75 % de conversão.^{7,19} O isomerismo no carbono 20 de esteranos é similar ao do carbono 22 dos hopanos, com a configuração R herdada dos precursores biológicos, dominante nos estágios iniciais da carbonificação, sofrendo epimerização gradativa (ao longo do tempo geológico) para a configuração S, até o equilíbrio quando há conversão entre 50 e 60 %.^{3,4,7}

A distribuição de esteranos com diferentes números de carbonos, em sedimentos de baixa maturação, permite distinguir as contribuições de alguns tipos de organismos.³ O plâncton, em geral, contém esteranos com 27 e 28 carbonos. O fitoplâncton usualmente apresenta predomínio de esteranos C₂₈ (embora diatomáceas possam conter quantidades similares de esteranos C₂₇, C₂₈ e C₂₉), enquanto que o zooplâncton, no qual os crustáceos são a classe dominante (copépodes respondem por cerca de 90 % em massa do zooplâncton) frequentemente contém mais C₂₇, particularmente em função do colesterol (Figura 12a). Em contraste, plantas superiores (angiospermas e gimnospermas) contém predominantemente C₂₉, embora compostos C₂₈ também possam ser significativos para estes organismos. Nos fungos, frequentemente o predomínio é

de esteranos C_{28} , principalmente em função do ergosterol (Figura 12b). Invertebrados terrestres e marinhos, provavelmente, contribuem com uma série de esteranos, do C_{27} ao C_{29} .^{3,4}

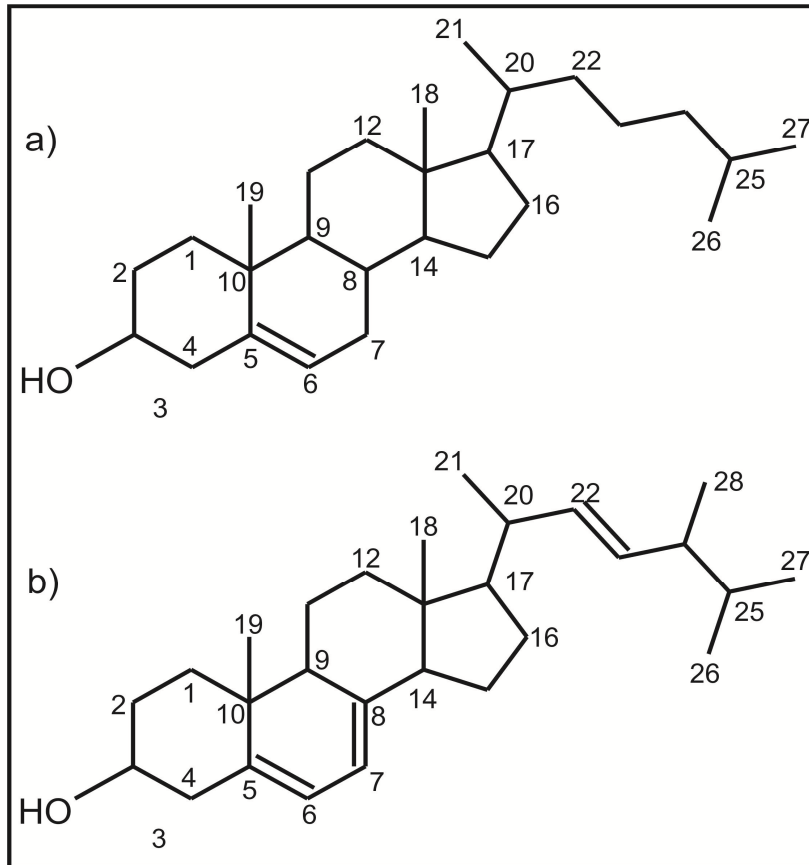


Figura 12 – Estruturas moleculares do colesterol, estero precursor dos esteranos majoritários do zooplâncton (a) e do ergosterol, estero precursor dos esteranos majoritários em fungos (b).

A plotagem em três eixos cartesianos das concentrações de esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} (Figura 13) pode ser usada para se fazer diferenciação entre os ambientes deposicionais marinho, estuário, terrestre e lacustre, com base nas associações características dos organismos contribuintes.^{3,20} Esta correlação é bastante simples e pode não ser totalmente precisa.

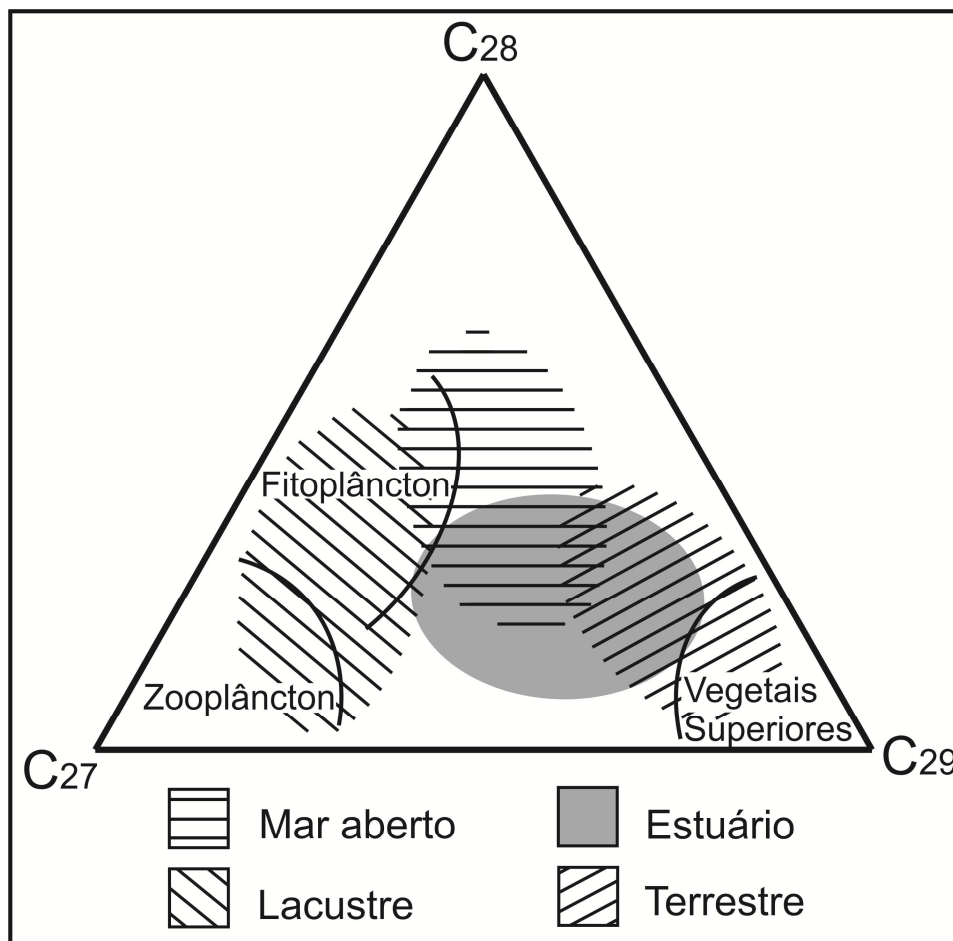


Figura 13 – Diagrama ternário de esteranos que permite estimar o paleoambiente deposicional e tipos de organismos geradores do carvão fóssil.²⁰

Outra classe de compostos importante é a dos diasteranos (Figura 14), formada pela substituição dos hidrogênios ligados aos carbonos 5 e 14 por metilas, e das metilas ligadas aos carbonos 10 e 13 por hidrogênios. Esta transformação ocorre principalmente na diagênese, em reações possivelmente catalisadas por argilas. Desta forma, em ambientes carbonáticos anóxicos, são encontradas baixas razões diasteranos/esteranos.⁴ As estruturas possíveis de diasteranos são α ou β nos carbonos 14 e 17, bem como configurações R ou S no carbono 20.⁷

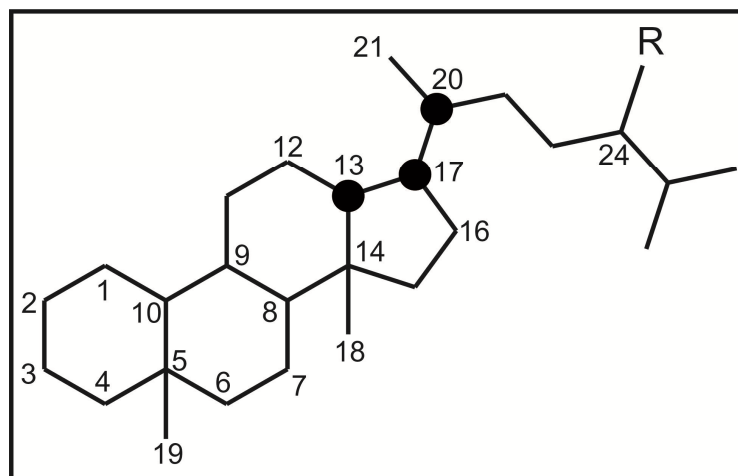


Figura 14 - Estrutura dos diasteranos e seus centros quirais (carbonos 13, 17 e 20).⁷

2.2.5 Hidrocarbonetos aromáticos

Biomarcadores aromáticos contêm um conjunto de átomos ligados covalentemente a sistemas conjugados, contendo elétrons π deslocalizados, e estrutura coplanar, com todos os átomos contribuintes no mesmo plano (Figura 15). Os compostos mais importantes em geoquímica orgânica são os policíclicos mono, di e tri-metilados.^{21,22}

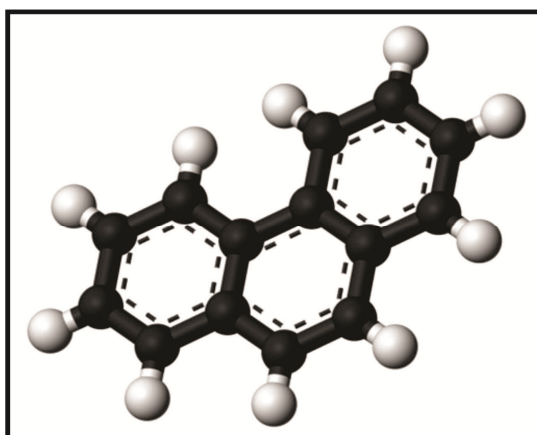


Figura 15 – Estrutura coplanar do hidrocarboneto aromático fenantreno, em que se observa deslocalização de elétrons π .

O grau de maturação do carvão pode ser estimado através de derivados metilados do fenantreno. O índice de metil-fenantrenos 1 (MPI-1 – Equação 2), indica quão acentuada é a transformação dos compostos 1-metil-fenantreno (1MF), 9-metil-fenantreno (9MF) e fenantreno (F), característicos de sedimentos imaturos em 2-metil-fenantreno (2MF) e 3-metil-fenantreno (3MF), termodinamicamente mais estáveis, cuja concentração aumenta até certo ponto da maturação.^{21,22} A maior estabilidade dos compostos substituídos nas posições 2 e 3 é explicada pelos ângulos de 60° formados entre suas metilas substituintes e os hidrogênios vizinhos. Estes ângulos minimizam as repulsões estéricas que instabilizam estruturas moleculares e se manifestam mais intensamente em ligantes vizinhos com eixos carbono-ligante paralelos, como é o caso dos metil-fenantrenos substituídos nas posições 1 e 9 (Figura 16).³

Equação 2 – Índice de metil-fenantrenos 1.²³

$$\text{MPI-1} = 1,5 \left(\frac{[2\text{MF}] + [3\text{MF}]}{[\text{F}] + [1\text{MF}] + [9\text{MF}]} \right)$$

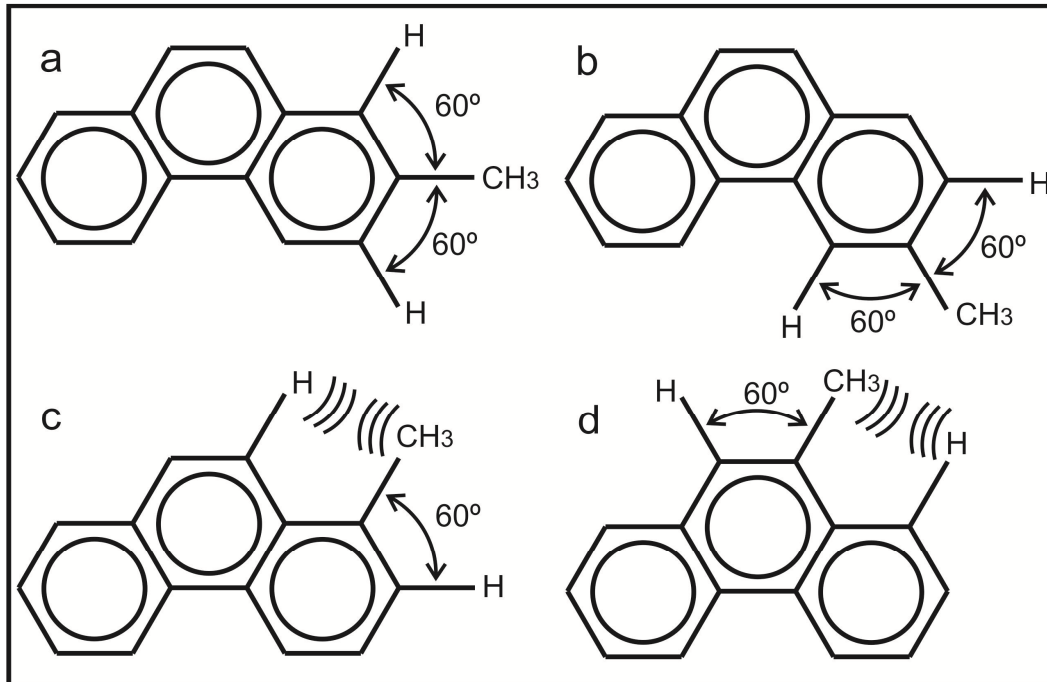


Figura 16 – Estruturas do 2-metil-fenantreno (a), 3-metil-fenantreno (b), 1-metil-fenantreno (c) e 9-metil-fenantreno (d).²²

Outros índices calculados a partir das concentrações relativas de metil-fenantrenos são o MPI-2 (Equação 3) e a razão de metil-fenantrenos (MPR – Equação 4).^{13,20,21}

Equação 3 – Índice de metil-fenantrenos 2.²³

$$\text{MPI-2} = \frac{3x[2\text{MF}]}{[\text{F}]+[1\text{MF}]+[9\text{MF}]}$$

Equação 4 – Razão de metil-fenantrenos.²³

$$\text{MPR} = \frac{[2\text{MF}]}{[1\text{MF}]}$$

De maneira similar aos derivados do fenantreno, mono, di e trimetil-naftalenos podem ser empregados para estimar a maturação do carvão. A razão de metil-naftalenos (MNR – Equação 5), é obtida entre o 2-metilnaftaleno (2MN) e o 1-metilnaftaleno (1MN). O índice de dimetil-naftalenos (DNR – Equação 6), é obtido entre o 2,6-dimetil-naftaleno (2,6-DMN), o 2,7-dimetil-naftaleno (2,7-DMN) e o 1,5-dimetil-naftaleno (1,5-DMN). O índice de trimetil-naftalenos 1 (TNR1 – Equação 7), se dá pela razão entre o 2,3,6-trimetil-naftaleno (2,3,6-TMN), o 1,4,6-trimetil-naftaleno (1,4,6-TMN) e o 1,3,5-trimetil-naftaleno (1,3,5-TMN), enquanto que no índice de trimetil-naftalenos 2 (TMN2 – Equação 8) são empregadas as concentrações do 1,3,7-trimetil-naftaleno (1,3,7-TMN), do 2,3,6-trimetil-naftaleno, do 1,3,5-trimetil-naftaleno, do 1,3,6-trimetil-naftaleno (1,3,6-TMN) e do 1,4,6-trimetil-naftaleno.^{3,5,21} Estes parâmetros são similares ao MPI-1, com a concentração dos compostos termodinamicamente mais estáveis nos numeradores das respectivas equações e os menos estáveis nos denominadores. Assim, com o aumento da maturação, todos os parâmetros tendem a apresentar valores maiores.^{3,13,20,21}

Equação 5 - Razão de metil-naftalenos.^{23,24}

$$\text{MNR} = \frac{[2\text{MN}]}{[1\text{MN}]}$$

Equação 6 - Índice de dimetil-naftalenos.^{23,24}

$$\text{DNR} = \frac{[2,6\text{-DMN}]+[2,7\text{-DMN}]}{[1,5\text{-DMN}]}$$

Equação 7 - Índice de trimetil-naftalenos 1.²⁵

$$\text{TNR-1} = \frac{[2,3,6\text{-TMN}]}{[1,3,5\text{-TMN}]+[1,4,6\text{-TMN}]}$$

Equação 8 - Índice de trimetil-naftalenos 2.²³

$$\text{TNR-2} = \frac{[2,3,6\text{-TMN}]+[1,3,7\text{-TMN}]}{[1,3,5\text{-TMN}]+[1,3,6\text{-TMN}]+[1,4,6\text{-TMN}]}$$

2.3 JAZIDA DE CARVÃO FÓSSIL DE CANDIOTA, RIO GRANDE DO SUL, BRASIL

A região de Candiota, localizada a 380 km de Porto Alegre (capital do estado do Rio Grande do Sul), possui uma área de 430 km². Essa região contempla a maior reserva de carvão fóssil no Brasil, onde foi construída uma usina termo-elétrica (Usina Presidente Médici) localizada a 50 km da fronteira com o Uruguai. O carvão dessa região é do período Permiano (estágios Artinskiano e Kunguriano), tendo entre 270 e 285 milhões de anos, depositado sobre a Bacia do Paraná.²⁶ Esta bacia sedimentar, que se localiza a sudoeste do Escudo Atlântico, pertence à Plataforma Sul-Americana.²⁷ Abrange principalmente o centro-sul do Brasil, desde o estado do Mato Grosso até o Rio Grande do Sul (Figura 17), onde perfaz cerca de 75 % de sua área. Além do Brasil, ela também se distribui no nordeste da Argentina, na porção leste do Paraguai e no norte do Uruguai. É uma depressão ovalada, com o eixo maior norte-sul, e possui uma área de cerca de 1,5 milhões de quilômetros quadrados.^{28,29}

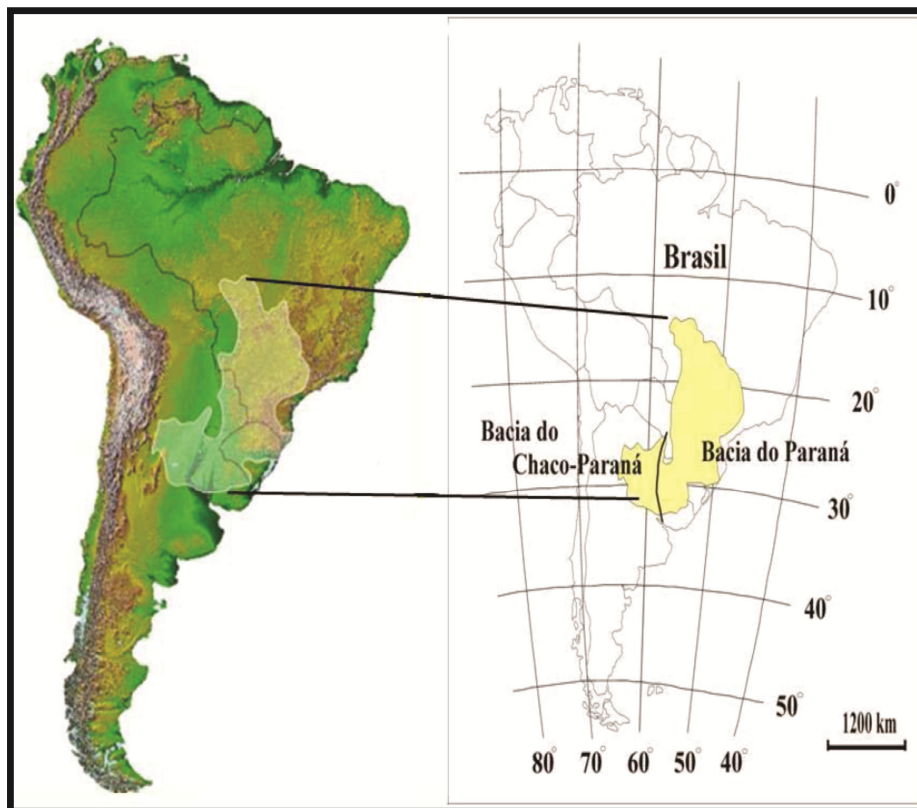


Figura 17 – Localização geográfica da Bacia do Paraná.⁷

A Bacia do Paraná se desenvolveu durante as eras Paleozóica e Mesozóica. Seu registro sedimentar compreende rochas depositadas do Período Ordoviciano ao Cretáceo, abrangendo um intervalo de tempo entre 488 e 65 milhões de anos. Sua espessura máxima é superior a 7000 m na sua porção central e é constituída por rochas sedimentares e ígneas. Ela é rica em fósseis de animais e vegetais. As ocorrências de carvão são atribuídas à Formação do Rio Bonito, da era Permiana recente.²⁸

A coluna sedimentar da Bacia do Paraná foi subdividida em seis unidades alostratigráficas de segunda ordem ou supersequências (Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, II, III e Bauru), separadas por hiatos significativos, causados por eventos erosivos (Figura 18).^{30,31}

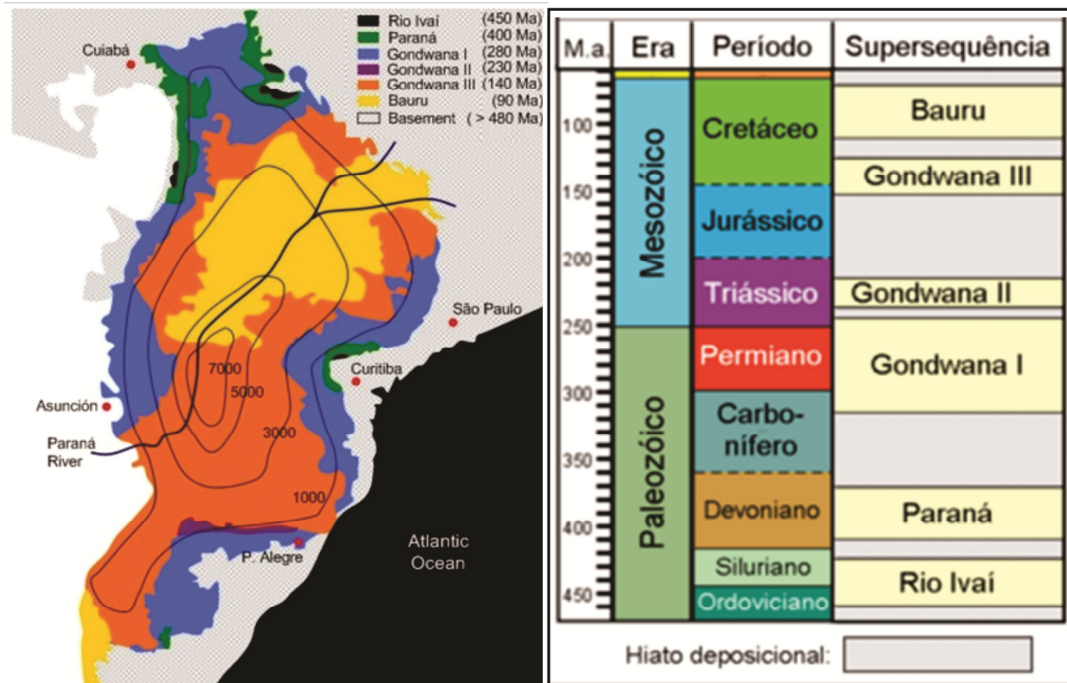


Figura 18 - Carta estratigráfica simplificada da Bacia do Paraná.²⁸

O carvão de Candiota, como a grande maioria dos carvões Brasileiros, é rico em betume volátil com alto teor de cinzas.²⁶ A espessura média da jazida é de 4,5 m. De acordo com análises químicas de concentrado de vitrênio, poder refletor médio das vitrinitas e poder calorífico, o carvão de Candiota, em geral, é classificado como sub-betuminoso C (Figura 19).³²

Rank	Refletância da vitrinita (%)	Matéria Volátil (%)	Carbono Fixo (%)	Umidade (%)	Poder Calorífico (kcal/kg)
Turfa	0,2	62	60	75	
		64			
Lignita	0,3	60			7500
		56			
Sub-C	0,4	52			
Betuminoso B	0,5	48	71	25	9900
C	0,6	44	77	8	12600
		A			
B	0,7	40			
		Betuminoso Alto volátil			
A	0,8	36			
		A			
Betuminoso Médio volátil	1,0	32			
		1,2			
Betuminoso Baixo volátil	1,4	28	87		15500
		24			
Semi-Antracito	1,6	20			
		1,8			
Antracito	2,0	12	91		15500
		8			
Meta-Antracito	3,0	4			

Figura 19 – Classificação do carvão de Candiota.³³

Vários trabalhos científicos vêm sendo realizados com o objetivo de caracterizar bacias sedimentares, depósitos de matéria orgânica e rejeitos de carvão, utilizando parâmetros geoquímicos e petrográficos.³⁴⁻³⁸ A caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras e depósitos de carvão da Bacia do Paraná há muitos anos é considerada de extrema importância, pois permitirá avaliar o potencial energético dessa grande região, bem como contribuir para uma melhor definição do paleoambiente deposicional desse sistema.³⁹

Nos últimos 30 anos, diferentes metodologias para reconstrução paleoambiental da formação de turfa foram feitas no Brasil, incluindo sedimentologia estratigráfica, petrografia, palinologia, paleobotânica e, mais recentemente, geoquímica orgânica.²⁷

A análise estratigráfica de carvão teve avanços significativos nas décadas de 70 e 80, tornando-se uma importante ferramenta para análise das bacias carboníferas, o que facilitou o entendimento dos processos de sedimentação e a evolução de paleoambientes.⁴⁰

Com relação à jazida de carvão fóssil de Candiota, os trabalhos empregando geoquímica orgânica mais significativos foram feitos com amostras das camadas mineradas pela Usina Presidente Médici, da Camada Banco Louco e das Camadas Inferiores.^{5,39,41} Ainda não foram apresentados valores para os principais índices geoquímicos, tanto de maturação como de paleoambientes deposicionais, ao longo do perfil estratigráfico, embora já se tenha um bom conhecimento da maturação dos carvões de cada camada a partir de dados petrográficos.^{33,39}

Os dados petrográficos se baseiam na análise dos macerais, que são componentes microscópicos orgânicos do carvão, com propriedades ópticas semelhantes.³ Os macerais podem ser classificados em três grupos principais: vitrinite (derivada da carbonificação da madeira), liptinite (derivada de resinas, esporos, cutículas e ceras de vegetais) e inertinite (de mesma origem da vitrinite, porém sofreu oxidação antes da deposição).³³ A vitrinite possui um poder refletor característico que pode ser relacionado com a maturação da matéria orgânica, pois ele aumenta pela ação da temperatura, que gera alterações estruturais irreversíveis nas moléculas constituintes deste maceral. Assim, quanto maior o valor da refletância da vitrinite (R_0) em uma amostra de carvão, maior o seu *rank*.

A constituição maceral de um sedimento biogênico também permite classificar sua estrutura insolúvel em solventes orgânicos, denominada querogênio, que pode ser rica em liptinite (querogênio tipo I), exinita (querogênio tipo II), vitrinite (querogênio tipo III) ou inertinite (querogênio tipo IV). Querogênios

do tipo II são típicos de ambientes de sedimentação marinhos e os do tipo III de ambientes terrestres.^{3,20}

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo se localiza em Candiota, RS, próximo à área de mineração da usina termelétrica Presidente Médici (Figura 20). Foi realizado um furo de sondagem para obtenção de amostras com diferentes profundidades, afim de, através do emprego da geoquímica orgânica, estudar as diferenças entre as camadas de ocorrência de carvão fóssil.

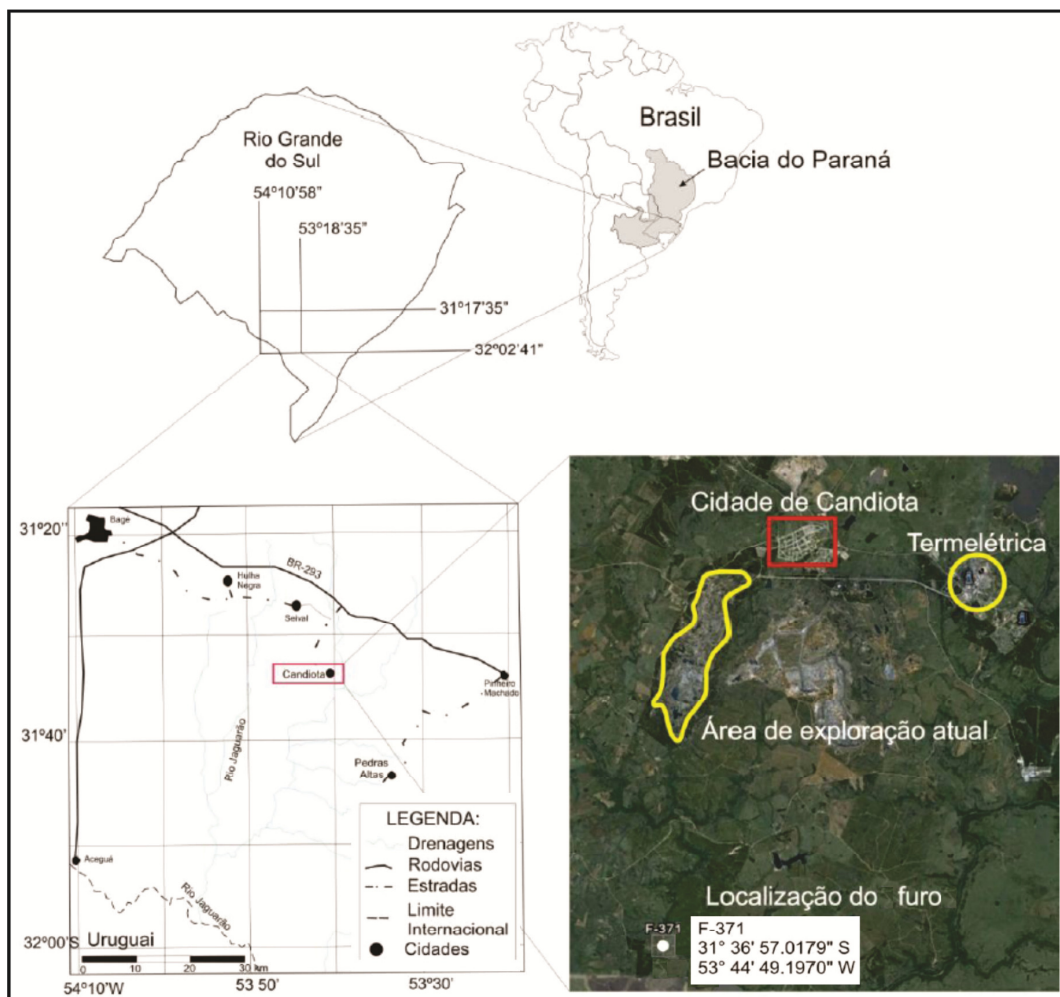


Figura 20 – Área de estudo e localização do furo de sondagem para coleta de amostras.³³

3.2 CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Oito amostras de carvão fóssil foram coletadas mediante o furo de sondagem F-371 da jazida de Candiota, RS, foram coletadas e cedidas pelo Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, coordenado pelo Dr. Wolfgang Dieter Kalkreuth. As amostras, quatro da camada superior (S2, S3, S7 e S8), três da camada inferior (I1, I4 e I5) e uma da camada Banco Louco (BL), foram moídas independentemente em moinho de bolas, peneiradas em peneira com malha de 60 *mesh* e quarteadas. A coleta foi realizada em profundidades entre 33 e 69 metros (Tabela II) e a massa das amostras variou de 28 a 94 gramas.

Tabela II – Profundidades médias e massas das amostras coletadas e extraídas.

Amostra	Sigla	Profundidade
Camada Superior 2	S2	33,5m
Camada Superior 3	S3	36,5m
Camada Superior 7	S7	44,0m
Camada Superior 8	S8	47,0m
Camada Banco Louco	BL	48,5m
Camada Inferior 1	I1	59,5m
Camada Inferior 4	I4	67,5m
Camada Inferior 5	I5	69,0m

3.2.1 Caracterizações química e petrográfica das amostras

As caracterizações química e petrográfica das amostras foram feitas pelo Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.³³ A Tabela III apresenta os valores da análise elementar, que indicam grande predominância do carbono, seguido por oxigênio e hidrogênio, para todas as amostras.

Tabela III – Dados da análise elementar da fração orgânica das amostras em estudo (camadas superiores – S2, S3, S7 e S8 – camada Banco Louco – BL – e camadas inferiores – I1, I4 e I5). Os valores restantes para o cômputo de 100% referem-se às cinzas.³³

Amostra	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)	O(%)
S2	31,56	4,22	0,70	4,71	19,41
S3	28,40	3,71	0,65	1,85	14,39
S7	24,98	3,35	0,59	1,10	14,88
S8	25,79	3,04	0,43	0,77	11,97
BL	30,51	3,51	0,45	0,70	16,73
I1	28,26	3,42	0,56	3,04	11,12
I4	33,53	4,20	0,60	1,27	14,60
I5	35,86	4,24	0,64	2,35	12,91

A Figura 21 apresenta os valores da análise imediata, que torna clara a grande quantidade de cinzas em todas as amostras estudadas, sendo esta uma desvantagem para a utilização do carvão como fonte de energia elétrica, pois reduz seu poder calorífico.³³

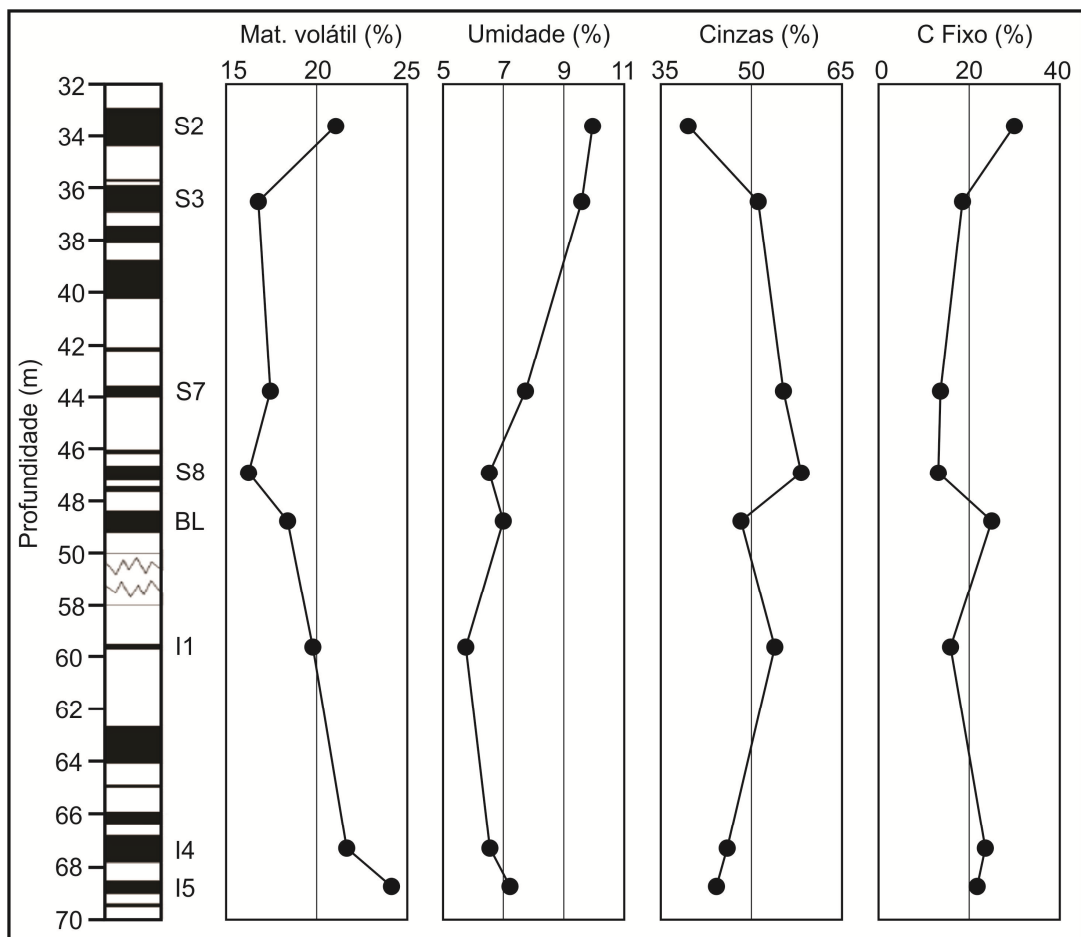


Figura 21 – Dados de análise imediata das amostras em estudo (camadas superiores – S2, S3, S7 e S8 – camada Banco Louco – BL – e camadas inferiores – I1, I4 e I5).³³

A Figura 22 apresenta a variação da refletância da vitrinita ($R_0(\%)$) ao longo do perfil estratigráfico e a composição maceral das amostras em estudo. Os valores de $R_0(\%)$ indicam que todas as amostras são de carvões com baixo grau de maturação e a composição maceral em geral mostra predominância do grupo das vitrinitas, indicando que o material gerador dos carvões provém principalmente de vegetais superiores. Não se observa relação direta entre profundidade e valor de $R_0(\%)$, o que significa que não há variação representativa no grau de maturação das camadas com o aumento da profundidade.

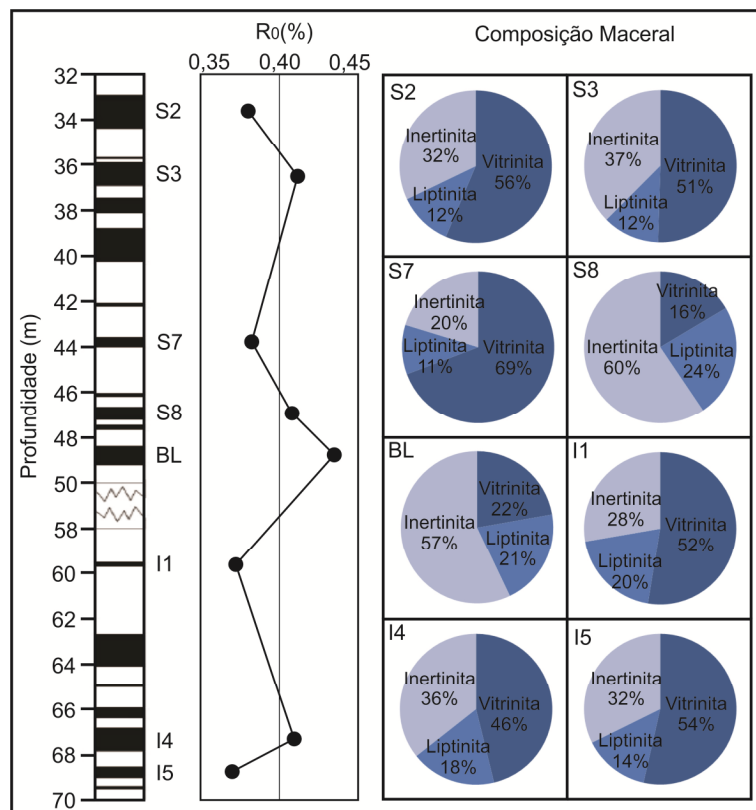


Figura 22 – Dados de refletância da vitrinita ($R_0(\%)$) e composição maceral das amostras em estudo (camadas superiores – S2, S3, S7 e S8 – camada Banco Louco – BL – e camadas inferiores – I1, I4 e I5).³³

3.2.2 Moagem, extração via Soxhlet e fracionamento das amostras

As etapas do tratamento das amostras estão esquematizadas na Figura 23.

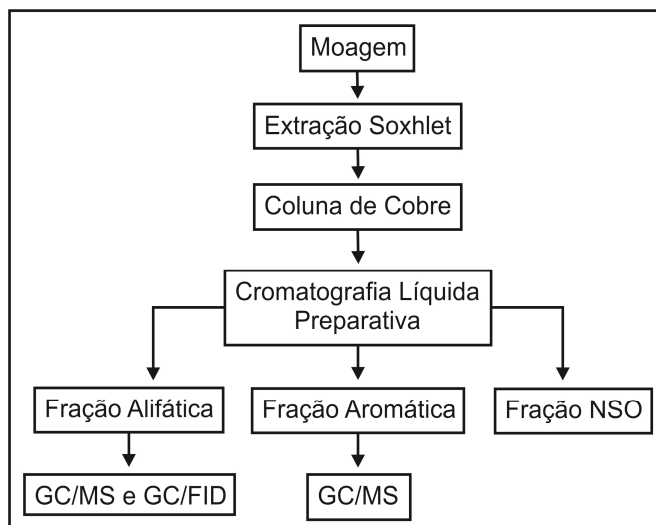


Figura 23 – Fluxograma das etapas para análise das amostras.

A extração Soxhlet foi aplicada a massas de 50 g a 80 g de carvão fóssil e cerca de 300 mL de diclorometano (grau pesticida – Mallinckrodt Chemicals) por um período de extração de no mínimo 24 h, com o extrator envolto por papel alumínio (Figura 24). Em seguida, o extrato foi levado a um evaporador rotatório e concentrado para um volume de aproximadamente 1 mL.

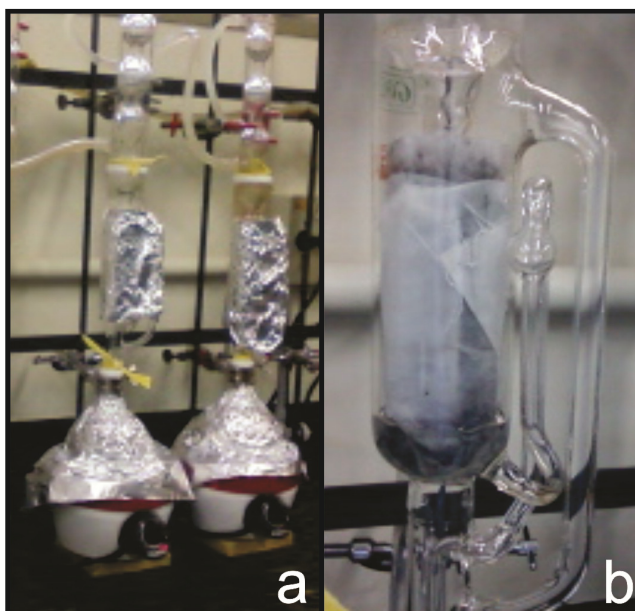


Figura 24 – Sistemas de extração Soxhlet para duas amostras em paralelo (a) e detalhe da posição do cartucho de extração (b).

Todo o material utilizado nas extrações (vidraria e pedras de ebulição) bem como no fracionamento das amostras em coluna preparativa (lã de vidro, sulfato de sódio, alumina e sílica gel) foi previamente submetido a processos de purificação. As pedras de ebulição e lã de vidro foram descontaminadas com diclorometano grau pesticida. A sílica gel 60 (0,063 – 0,200 mm de diâmetro) e a alumina neutra, grau atividade 1 (0,063 – 0,200 mm de diâmetro) foram secas em estufa, por 3h a 200°C e por 3h a 400°C, respectivamente. O sulfato de sódio anidro PA foi seco em estufa por 12h a 400°C.

3.2.3 Remoção do enxofre elementar

A etapa de remoção do enxofre elementar consistiu em submeter a amostra à cromatografia em coluna, utilizando-se cobre metálico granulado, purificado e ativado. A ativação do cobre foi feita tratando-se (em béquer previamente limpo) aproximadamente 10 g de cobre metálico em uma sequência de solventes. As quantidades destes foram suficientes para cobrir todo o cobre contido no béquer, com agitação contínua em um período de 2 minutos, por duas vezes. A sequência foi: 1 – ácido clorídrico concentrado; 2 – metanol; 3 – acetona; 4 – diclorometano.

Uma coluna de vidro foi então preenchida pelo cobre ativado e a amostra oleosa adicionada com o auxílio de uma pipeta *pasteur* sobre o cobre. A presença de enxofre pode ser verificada pelo escurecimento do cobre após a adição do extrato na coluna. Em seguida o extrato foi eluído com diclorometano e recolhido em balão. O mesmo foi levado ao rota-evaporador à temperatura ambiente e concentrado para um volume de aproximadamente 1 mL. O extrato obtido foi vertido para um frasco e o solvente evaporado lentamente à temperatura ambiente, até a obtenção de massa constante.

3.2.4 Cromatografia Líquida Preparativa

O extrato obtido após remoção do enxofre elementar foi transferido quantitativamente para um béquer e secado sob nitrogênio. Aproximadamente

100 mg do extrato foram misturados com cerca de 2 mL de diclorometano e 0,5 g de sílica gel em um béquer, até que todo o extrato fosse adsorvido pela sílica. Após, o solvente foi totalmente removido através de brando aquecimento com ar quente e agitação até a sílica com o extrato ficar totalmente solta, formando uma mistura seca homogênea de coloração castanha escura. Cuidado foi tomado de modo que apenas o solvente fosse totalmente evaporado, impedindo que os compostos de baixo ponto de ebulição evaporassem juntamente com o solvente.

A amostra preparada foi, então, adicionada a uma coluna de sílica/alumina para obtenção das frações puras de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e de compostos polares, conforme método desenvolvido pela Petrobrás, abaixo descrito.

A coluna cromatográfica foi preparada a partir das seguintes etapas:

- 1 - Adição de hexano em quantidade suficiente para completar 75% da coluna de vidro (30 cm, $\varnothing = 1,0$ cm) previamente limpa, com pequena camada de lã de vidro na ponta da coluna e com a torneira fechada;
- 2 - Adição cuidadosa de 1,5 g de sílica gel, para formação da suspensão solvente e sílica, sobre lã de vidro. Para melhor empacotamento da sílica na coluna, leves “batidas” foram feitas na parede da coluna, com o auxílio de um cilindro de papel bastante espesso;
- 3 - Adição lenta de 3,0 g de alumina. Da mesma forma que a sílica, com um auxílio do bastão de papel, a parede da coluna foi “batida” onde foi obtida uma melhor uniformização da alumina na coluna;
- 4 - Adição de aproximadamente 0,5 g de sulfato de sódio anidro na coluna (para remoção de possíveis quantidades de água remanescentes da rota-evaporação), da mesma forma que os sólidos anteriores.

A mistura seca formada pela sílica e o extrato foi transferida para a coluna preparativa, onde foi tratada conforme descrito abaixo (método desenvolvido pelo Centro de Excelência em Geoquímica CEGEQ da PETROBRAS):

- F1: eluição com 20 mL de n-Hexano, para separação de hidrocarbonetos saturados (Figura 25a);
- F2: eluição com uma mistura de 20 mL de n-Hexano (60%) e tolueno (40%), para separação de hidrocarbonetos aromáticos (Figura 25b);
- F3: eluição com uma mistura de 20 mL de tolueno (60%) e metanol (40%), para separação de compostos polares com grupos funcionais contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio (Figura 25c).

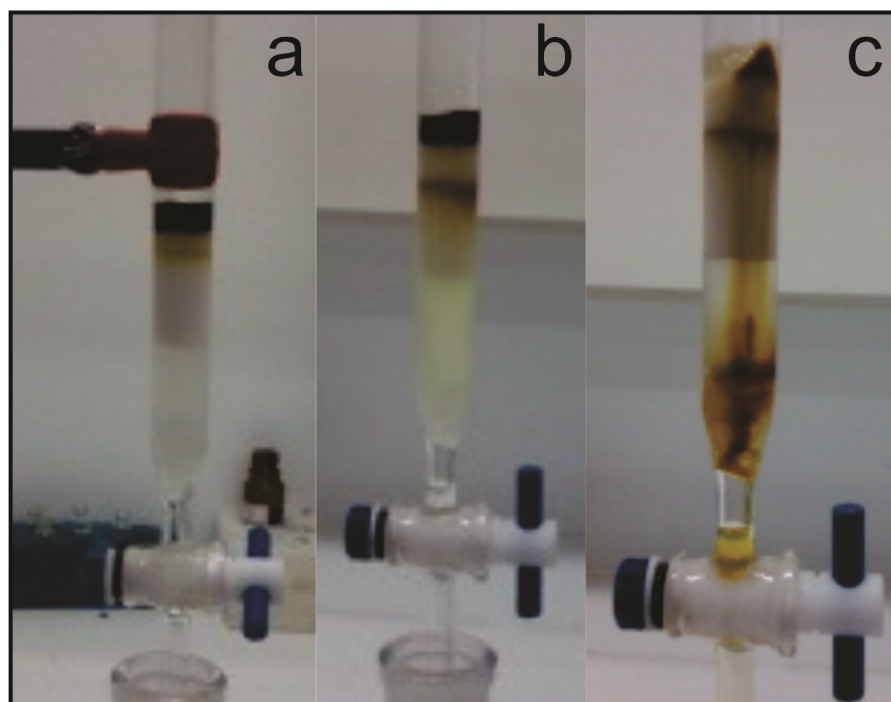


Figura 25 – Cromatografia líquida preparativa das frações de hidrocarbonetos saturados (a), aromáticos (b) e compostos polares (c).

As frações coletadas foram reduzidas a um volume de aproximadamente 1 mL com o auxílio de rota-evaporador e transferidas para *vials* cromatográficos. A solução foi evaporada lentamente até massa constante.

As massas foram determinadas em balança analítica, para se calcular o percentual de cada fração. Posteriormente foram dissolvidas, homegeizadas em hexano e injetadas no GC-FID ou GC-MS para análise.

3.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS FRAÇÕES F1 E F2

3.3.1 Análise de *n*-alcanos e isoprenóides

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

3.3.2 Análise de hopanos e esteranos

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

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

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

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

3.3.3 Análise de hidrocarbonetos aromáticos

A análise dos hidrocarbonetos aromáticos (presentes na fração F2) foi realizada no mesmo equipamento citado no item 3.3.2, porém no modo de monitoramento total de íons (*scan*), visto que a concentração destes compostos é abundante na fração.

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 BETUMES

A Tabela IV apresenta as massas de betume obtidas de cada uma das oito amostras de carvão fóssil de Candiota. Em todas as amostras, verifica-se um pobre teor de matéria orgânica extraída.

Tabela IV – Massas dos betumes (extratos) e correspondentes % dos mesmos em relação às massas de carvão extraídas das amostras das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).

Amostra	m _{betume} (g)	m _{carvão} (g)	%betume
S2	0,102	73,461	0,14
S3	0,073	49,658	0,15
S7	0,052	39,263	0,13
S8	0,047	28,021	0,17
BL	0,078	60,103	0,13
I1	0,108	94,099	0,11
I4	0,096	70,120	0,14
I5	0,108	92,507	0,12

4.2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA

A Figura 26 mostra o percentual das frações de hidrocarbonetos alifáticos (F1), hidrocarbonetos aromáticos (F2), compostos polares (F3) e da massa retida dos betumes, em relação à massa adicionada à coluna.

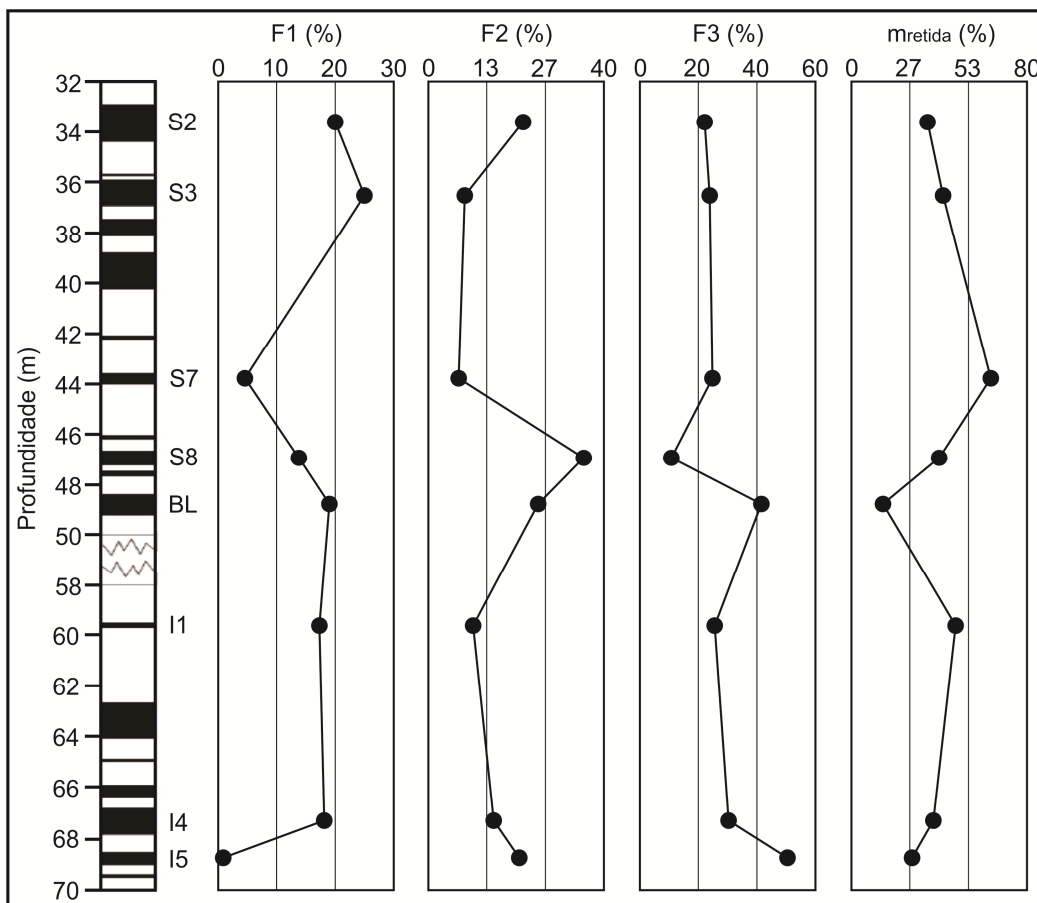


Figura 26 – Percentuais de hidrocarbonetos alifáticos (F1), hidrocarbonetos aromáticos (F2), compostos polares (F3) e massa retida na coluna após fracionamento por cromatografia líquida preparativa das amostras das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).

Segundo a Figura 26, as porcentagens correspondentes às frações F1, foram baixas, variando de 0,9 a 25,0 % do betume total, enquanto que as frações F2 variaram em valores entre 6,8 e 35,3 %. Pode-se observar que as amostras contém um alto percentual de compostos polares (11,2 a 50,9 %) e que quantidade significativa de massa ficou retida na coluna (14,4 a 63,1 %). A massa retida corresponde a compostos de alta polaridade, tais como asfaltóis, necessitando-se de solventes de caráter fortemente polar para a sua remoção, como, por exemplo, tetrahidrofurano.

Os resultados acima apresentados indicam o baixo grau de transformação, visto que há baixo teor da fração alifática, e mais alto teor das frações aromática e polar. Tais dados mostram a baixa desfuncionalização dos compostos, que ocorre com o avanço da maturação da matéria orgânica.

4.3 ANÁLISE DE *n*-ALCANOS E ISOPRENÓIDES POR GC-FID

A caracterização de *n*-alcanos e isoprenóides foi realizada por comparação dos tempos de retenção dos compostos presentes nas amostras com padrões de cada um dos hidrocarbonetos analisados. Foram calculados os valores de IPC (índice de preferência de carbono) e as razões pristano/fitano em todas as amostras. Para melhor avaliação do comportamento destas razões, elas foram representadas graficamente em função da profundidade (Figura 27).

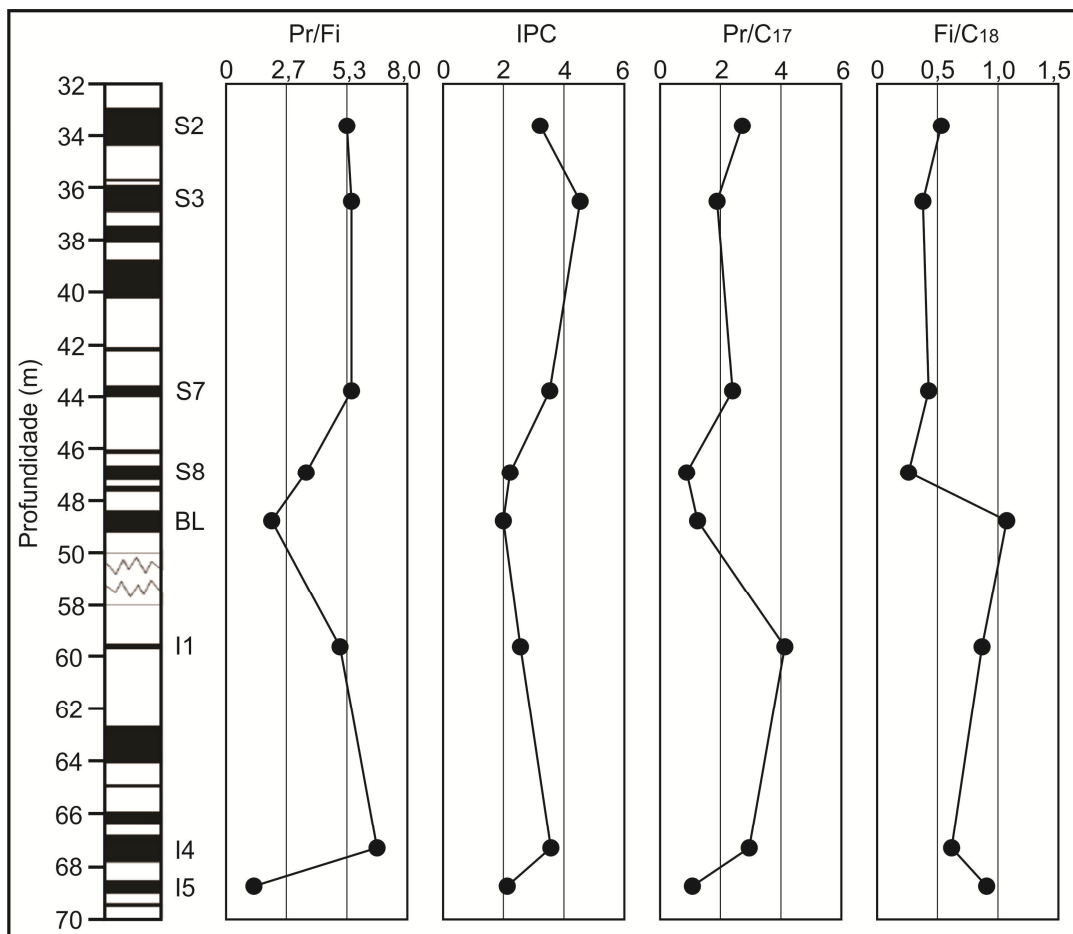


Figura 27 – Razões pristano/fitano (Pr/Fi), índice de preferência de carbono (IPC), razão pristano/*n*C17 (Pr/*n*C17) e razão fitano/*n*C18 (Fi/*n*C18) versus profundidade das amostras das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).

Como pode ser observado na Figura 27, a razão pristano/fitano é maior do que 1,0 para todas as amostras, indicando paleoambiente deposicional oxidante. As razões pristano/*n*-C17 e fitano/*n*-C18, por sua vez, indicam diferentes comportamentos. A primeira leva a crer que os sedimentos são imaturos, pois para seis amostras o valor é superior a 1,0, enquanto que a segunda razão indica o contrário, apesar de se observar uma tendência aparente de crescimento até 1,0 com o aumento da profundidade (as quatro amostras mais profundas tem de duas a quatro vezes maiores valores para a razão). Também pode ser interferente o provável ambiente oxidante, o qual leva a baixas concentrações do fitano, explicando a diferença de comportamento observada e a não fidedignidade da

razão fitano/*n*-C18. Os valores de IPC foram elevados para todas as amostras, indicando que os hidrocarbonetos ímpares predominam sobre os pares e portanto que o sedimento fóssil deve ser imaturo.

A Figura 28 mostra o cromatograma da fração de hidrocarbonetos alifáticos da amostra S8, evidenciando a clara predominância dos hidrocarbonetos com número ímpar de carbono sobre os pares. Tal comportamento foi similar em todas as amostras estudadas.

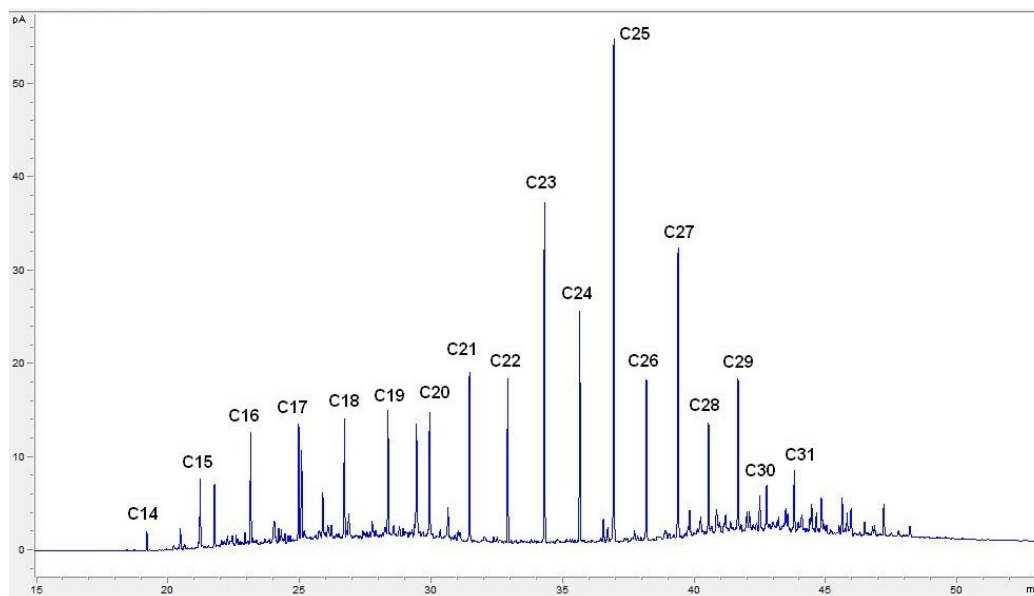


Figura 28 – Cromatograma da fração de hidrocarbonetos alifáticos da amostra da camada superior 8 (S8).

Diagramas binários de pristano/*n*-C17 versus fitano/*n*-C18 são empregados para determinar características do meio sedimentar e o tipo de querogênio no carvão.¹³ A Figura 29 mostra que para seis das amostras estudadas o querogênio é do tipo III, tipicamente de origem terrestre e paleoambiente deposicional oxidante, e para duas é misto, dos tipos II e III.

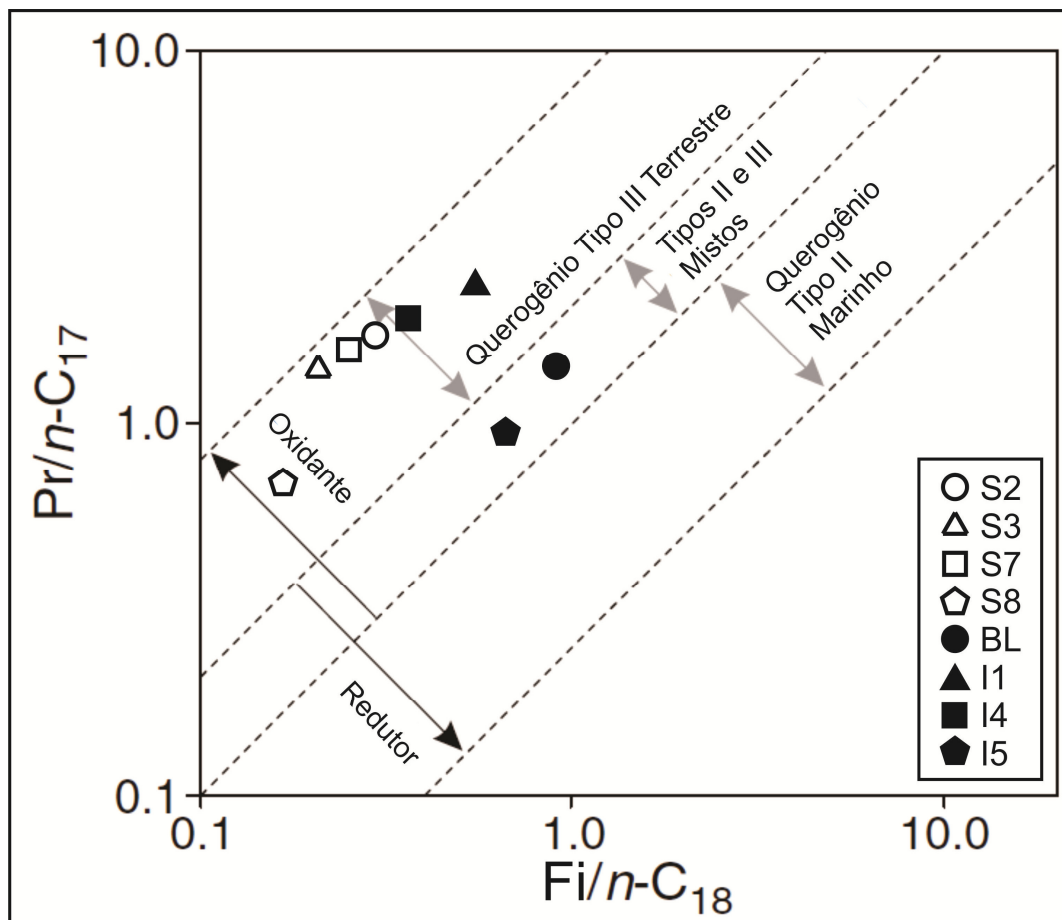


Figura 29 – Diagrama binário das razões pristano/ $n-C_{17}$ e fitano/ $n-C_{18}$ para as amostras das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).

4.4 ANÁLISE DE HOPANOS POR GC-MS

A identificação dos hopanos foi realizada com base na análise do perfil do fragmentograma de massa com a razão m/z 191, típico destes compostos (Figura 30). A identificação dos compostos foi feita pela comparação dos espectros de massa obtidos com dados descritos na literatura e com tempos de retenção em relação a um padrão de hopanos presentes em petróleo. Os principais compostos identificados estão listados na Tabela V. O composto mais abundante em todas as amostras foi o hopano C_{30} , $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopano, e em todas elas houve

ocorrência significativa dos isômeros de configuração $\beta\beta$ dos hopanos C_{29} a C_{33} , indicando baixo grau de maturação.

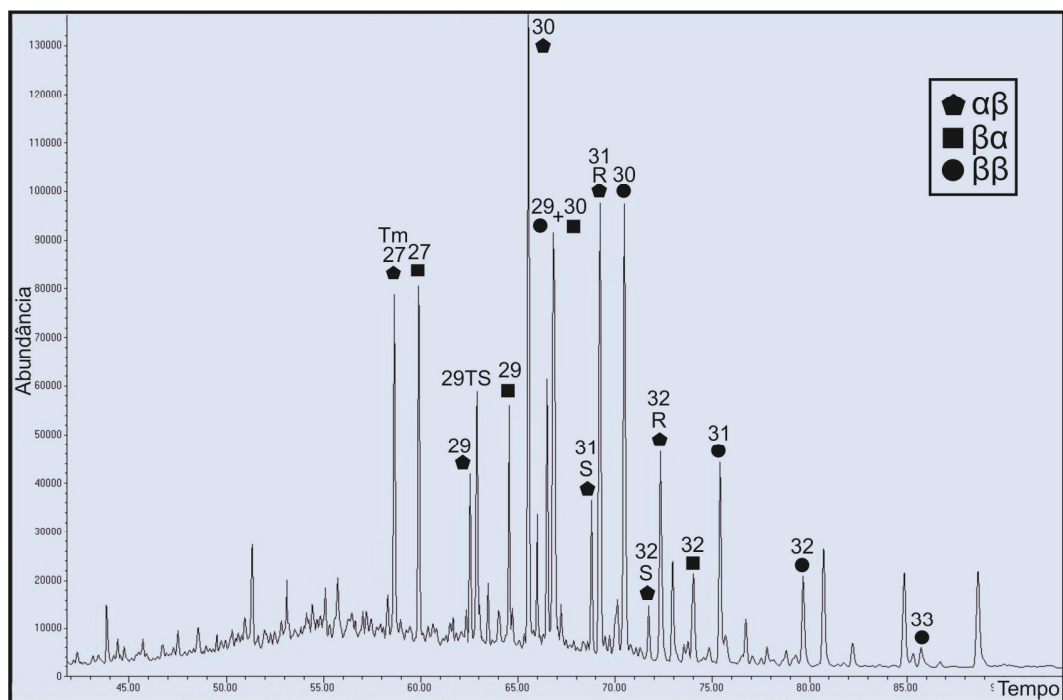


Figura 30 – Fragmentograma de massa com a razão m/z 191 da fração F1 da amostra da camada superior 2 (S2).

Tabela V – Compostos hopanóides identificados nos fragmentogramas de massa com a razão m/z 191.

Identificação	Composto	Íon Molecular
Tm 27 αβ	17α(H)-22,29,30-trisnorhopano	370
27 βα	17β(H),21α(H)-22,29,30-trisnormoretano	370
29 αβ	17α(H),21β(H)-30-norhopano	398
29 Ts	18α(H)-30-norhopano	398
29 βα	17β(H),21α(H)-30-normoretano	398
30 αβ	17α(H),21β(H)-hopano	412
29 ββ	17β(H),21β(H)-30-norhopano	398
30 βα	17β(H),21α(H)-moretano	412
31S αβ	17α(H),21β(H)-homohopano 22S	426
31R αβ	17α(H),21β(H)-homohopano 22R	426
30 ββ	17β(H),21β(H)-hopano	412
32S αβ	17α(H),21β(H)-bishomohopano 22S	440
32R αβ	17α(H),21β(H)-bishomohopano 22R	440
32 βα	17β(H),21α(H)-bishomomoretano	440
31 ββ	17β(H),21β(H)-homohopano	426
32 ββ	17β(H),21β(H)-bishomohopano	440
33 ββ	17β(H),21β(H)-trishomohopano	454

Para determinar quantitativamente o grau de maturação a partir dos hopanos foi calculada a razão $22S/(22S+22R)$ para os hopanos com 31 e 32 carbonos (Figura 31). Todas as amostras indicaram baixo grau de maturação, com o $C_{31}S/(S+R)$ variando de 0,20 a 0,23 e o $C_{32}S/(S+R)$ variando entre 0,15 e 0,19, valores bem abaixo do equilíbrio termodinâmico (de 0,57 a 0,62) entre os isômeros. Há uma aparente tendência de aumento no valor das razões, especialmente para o C_{31} , que pode ser interpretada como maior ação térmica para amostras mais profundas, indicando um ligeiro aumento no *rank*. Os índices não puderam ser calculados para a amostra I5 devido à baixa concentração dos hopanos em seu betume.

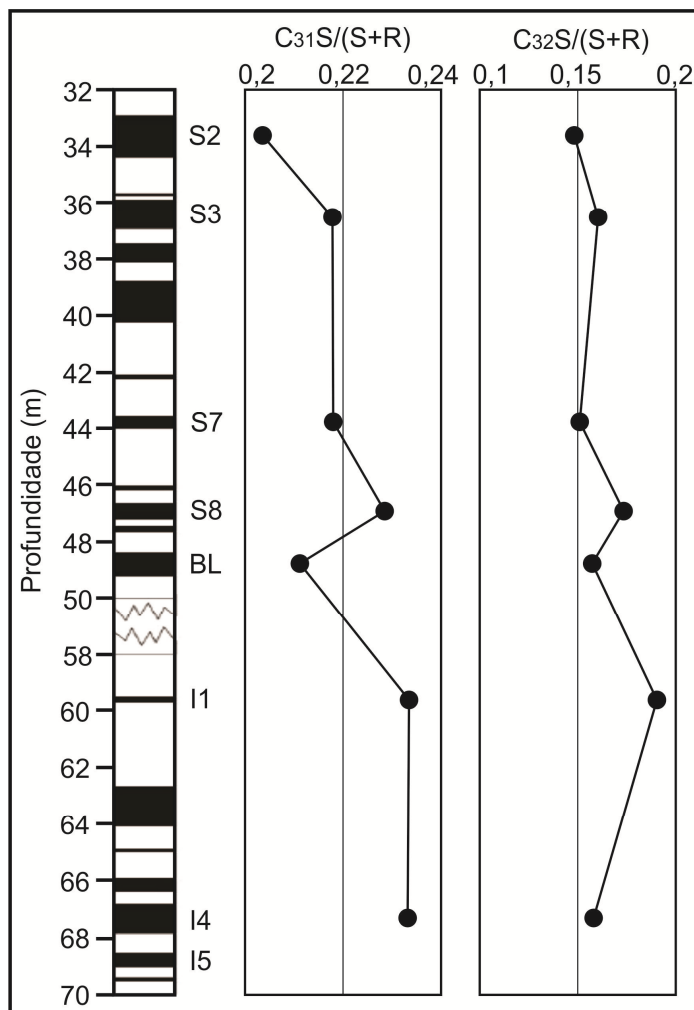


Figura 31 – Razões $22S/(22S+22R)$ para o $17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopano ($C_{31}S/(S+R)$) e para o $17\alpha(H),21\beta(H)$ -bishomohopano ($C_{32}S/(S+R)$) das amostras das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).

4.5 ANÁLISE DE ESTERANOS POR GC-MS

A identificação dos esteranos foi realizada com base na análise do cromatograma de massa com a razão m/z 217, típico destes compostos (Figura 32). A identificação dos compostos foi feita pela comparação dos espectros de massa obtidos com dados descritos na literatura. Os principais compostos identificados estão listados na Tabela VI. O composto mais abundante em todas

as amostras foi o 5 α (H),13 α (H),17 α (H)-24-etil-colestano 20R e em todas elas houve ocorrência significativa dos isômeros de configuração $\alpha\alpha\alpha$, indicando baixa maturação.

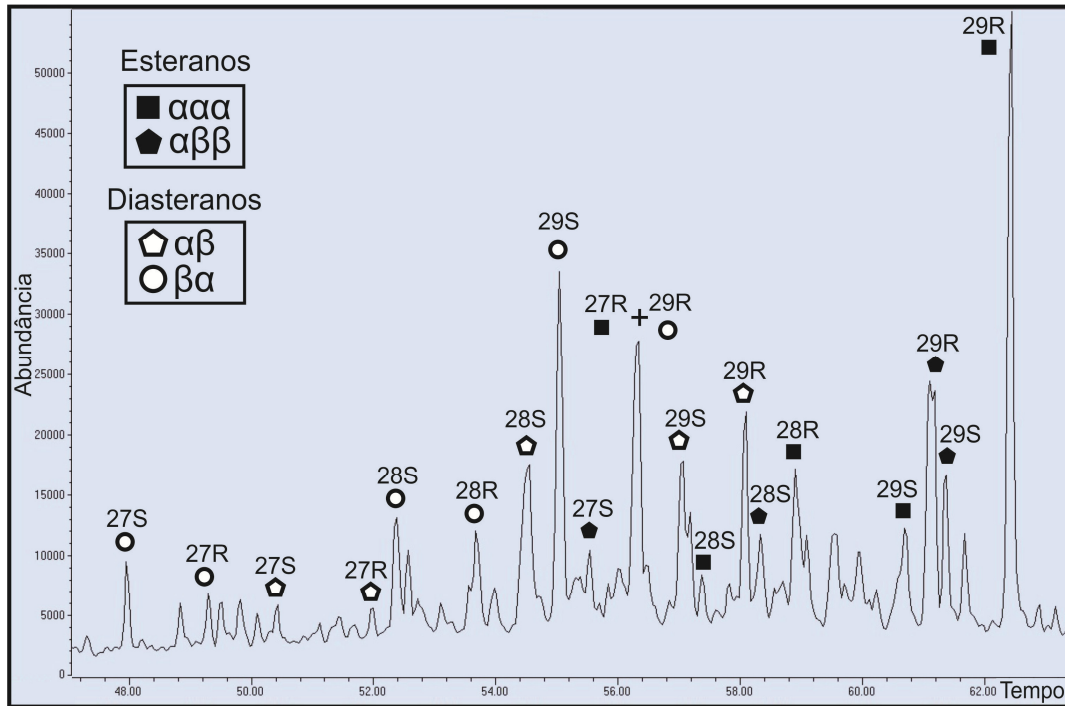


Figura 32 – Fragmentograma de massa com a razão m/z 191 da amostra da camada superior 2 (S2) e principais compostos identificados.

Tabela VI – Compostos identificados nos fragmentogramas de massa com a razão m/z 217.

Identificação	Composto	Íon Molecular
27S βα	13β(H),17α(H)-diacolestano 20S	372
27R βα	13β(H),17α(H)-diacolestano 20R	372
27S αβ	13α(H),17β(H)-diacolestano 20S	372
27R αβ	13α(H),17β(H)-diacolestano 20R	372
28S βα	13β(H),17α(H)-24-metil-diacolestano 20S	386
28R βα	13β(H),17α(H)-24-metil-diacolestano 20R	386
28S αβ	13α(H),17β(H)-24-metil-diacolestano 20S	386
29S βα	13β(H),17α(H)-24-etil-diacolestano 20S	400
29R βα	13β(H),17α(H)-24-etil-diacolestano 20R	400
29S αβ	13α(H),17β(H)-24-etil-diacolestano 20S	400
29R αβ	13α(H),17β(H)-24-etil-diacolestano 20R	400
27S αββ	5α(H),13β(H),17β(H)-colestano 20S	372
27R ααα	5α(H),13α(H),17α(H)-colestano 20R	372
28S ααα	5α(H),13α(H),17α(H)-24-metil-colestano 20S	386
28S αββ	5α(H),13β(H),17β(H)-24-metil-colestano 20S	386
28R ααα	5α(H),13α(H),17α(H)-24-metil-colestano 20R	386
29S ααα	5α(H),13α(H),17α(H)-24-etil-colestano 20S	400
29R αββ	5α(H),13β(H),17β(H)-24-etil-colestano 20R	400
29S αββ	5α(H),13β(H),17β(H)-24-etil-colestano 20S	400
29Rααα	5α(H),13α(H),17α(H)-24-etil-colestano 20R	400

Para medir quantitativamente o grau de maturação a partir dos esteranos foi calculada a razão 20S/(20S+20R) para os compostos 5α(H),13α(H),17α(H)-24-etil-colestano 20S e 5α(H),13α(H),17α(H)-24-etil-colestano 20R (Figura 33), assim como a razão $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$, para os compostos 5α(H),13α(H),17α(H)-24-etil-colestano 20R e 5α(H),13β(H),17β(H)-24-etil-colestano 20S. A variação dos dois parâmetros foi bastante similar, com exceção da amostra S8, que gerou um valor elevado para 20S/(20S+20R) em comparação com $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$. No geral, todos os valores indicam baixa maturação e não se observa uma tendência aparente de aumento ou diminuição destes parâmetros com a profundidade.

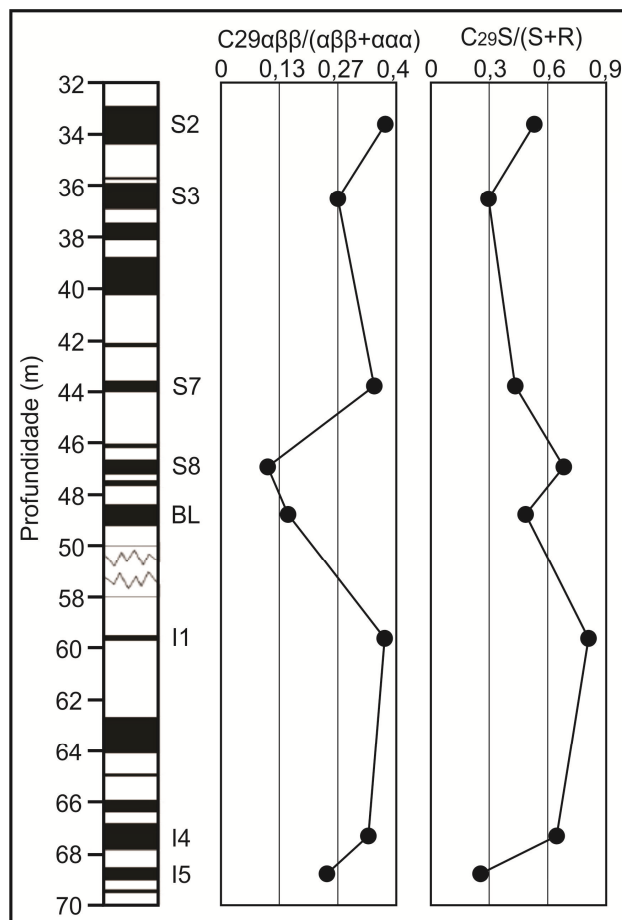


Figura 33 – Razões $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ e $20S/(20S+20R)$ para o $5\alpha(H),13\alpha(H),17\alpha(H)-24$ -etil-colestano ($C_{29}S/(S+R)$) nas amostras das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).

Para determinação do paleoambiente deposicional foi empregado o diagrama ternário de esteranos (Figuras 34 e 35), com base nas concentrações dos compostos $C_{27}R\alpha\alpha\alpha$, $C_{28}R\alpha\alpha\alpha$, $C_{29}R\alpha\alpha\alpha$, $C_{27}S\alpha\beta\beta$, $C_{28}S\alpha\beta\beta$ e $C_{29}S\alpha\beta\beta$.²⁰ A amostra S8 situou-se na área que representa deposição exclusivamente terrestre, admitindo-se contribuição extremamente significativa de vegetais superiores. A amostra I1 situou-se na área que representa deposição terrestre ou estuária, admitindo-se possível deposição característica de mar aberto. Quanto à contribuição de organismos vivos, sua posição ficou mais próxima de vegetais superiores do que de fitoplâncton e zooplâncton. As amostras S2, S3, S7, BL, I4 e

I5 apresentaram as mesmas características segundo o diagrama, denotando deposição terrestre ou estuária, sem admissão de deposição lacustre ou de mar aberto e contribuição mais provável de vegetais superiores do que de fitoplâncton e zooplâncton.

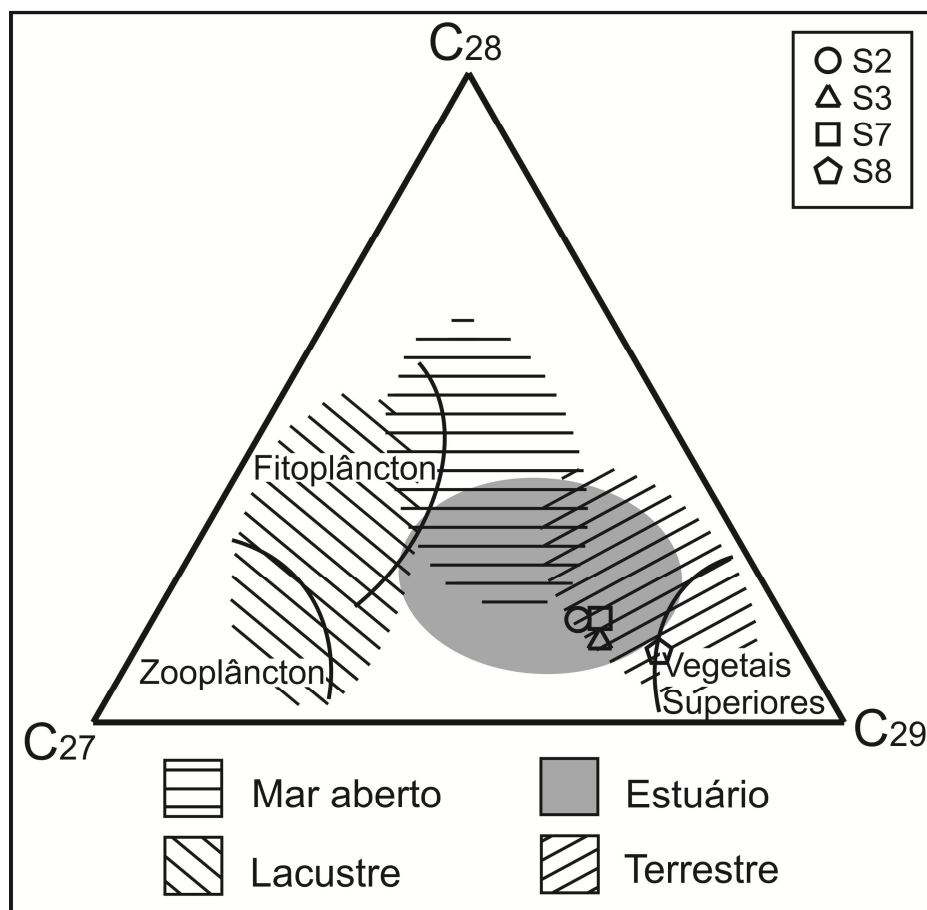


Figura 34 – Diagrama ternário de esteranos para as amostras das amostras das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8).

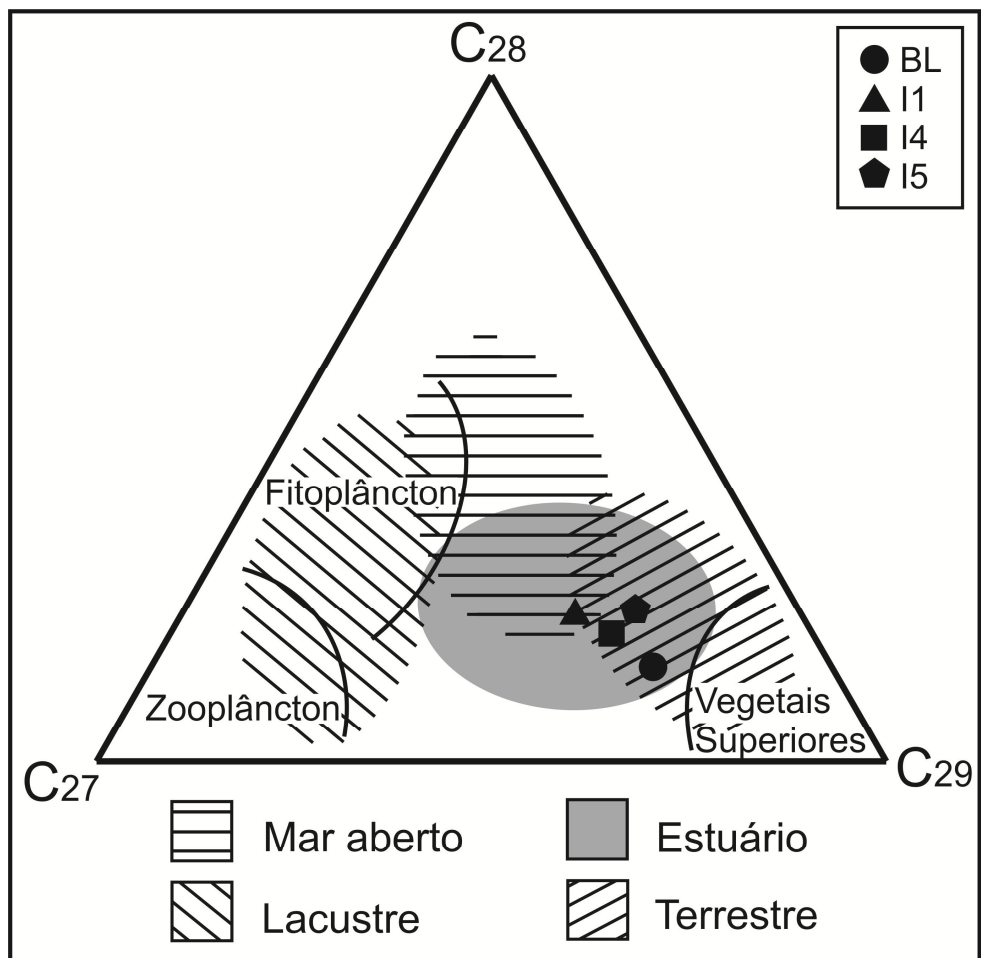


Figura 35 – Diagrama ternário de esteranos para as amostras das camadas Banco Louco (BL) e inferiores (I1, I4 e I5).

4.6 ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POR GC-MS

Os cromatogramas da fração de hidrocarbonetos aromáticos (F2) das amostras em estudo revelaram grande concentração desses compostos, comparativamente aos estudados na fração F1. Para o cálculo dos parâmetros de maturação baseados nos derivados metilados do naftaleno foram extraídos, a partir do cromatograma no modo *scan*, fragmentogramas de massa com as razões m/z 142 e m/z 170, para identificação e quantificação dos dimetil-naftalenos e trimetil-naftalenos, respectivamente. Os metil-naftalenos e metil-fenantrenos foram quantificados diretamente no cromatograma obtido em modo

scan. O comportamento destes compostos foi similar ao longo do perfil estratigráfico e pode ser observado mediante suas respectivas faixas de eluição para a amostra I5 (Figura 36), nas quais fica evidente a presença significativa dos compostos termodinamicamente menos estáveis 1-metil-naftaleno, 1-metil-fenantreno e 9-metil-fenantreno, indicando baixo grau de maturação do carvão.

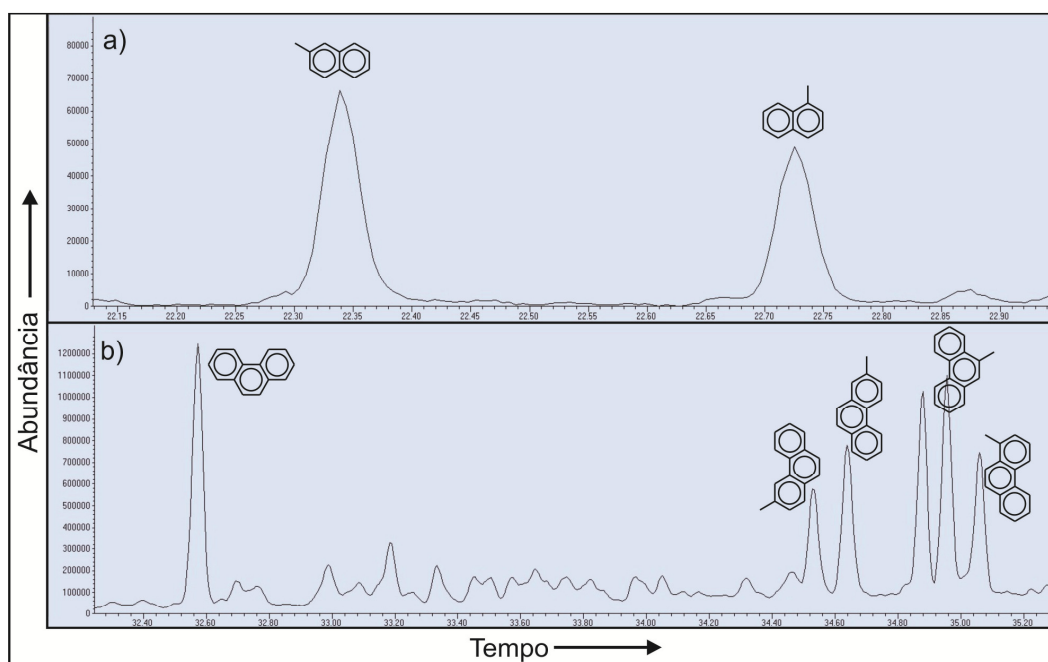


Figura 36 – Cromatograma da fração de hidrocarbonetos aromáticos da amostra da camada inferior 5 (I5) em que estão presentes os metil-naftalenos (a), o fenantreno e seus derivados metilados (b).

A Figura 37 mostra os fragmentogramas de massa com a razão m/z 142 das amostras estudadas e a Tabela VII indica os compostos neles identificados. Percebe-se certa homogeneidade com respeito às concentrações relativas dos compostos, com exceção do predomínio mais acentuado dos compostos 1,4-dimetil-naftaleno e 2,3-dimetil-naftaleno (pico 4) na amostra BL e dos compostos 1,3-dimetil-naftaleno, 1,7-dimetil-naftaleno e 1,6-dimetil-naftaleno (picos 2 e 3) nas amostras das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8) frente às camadas inferiores (I1, I4 e I5).

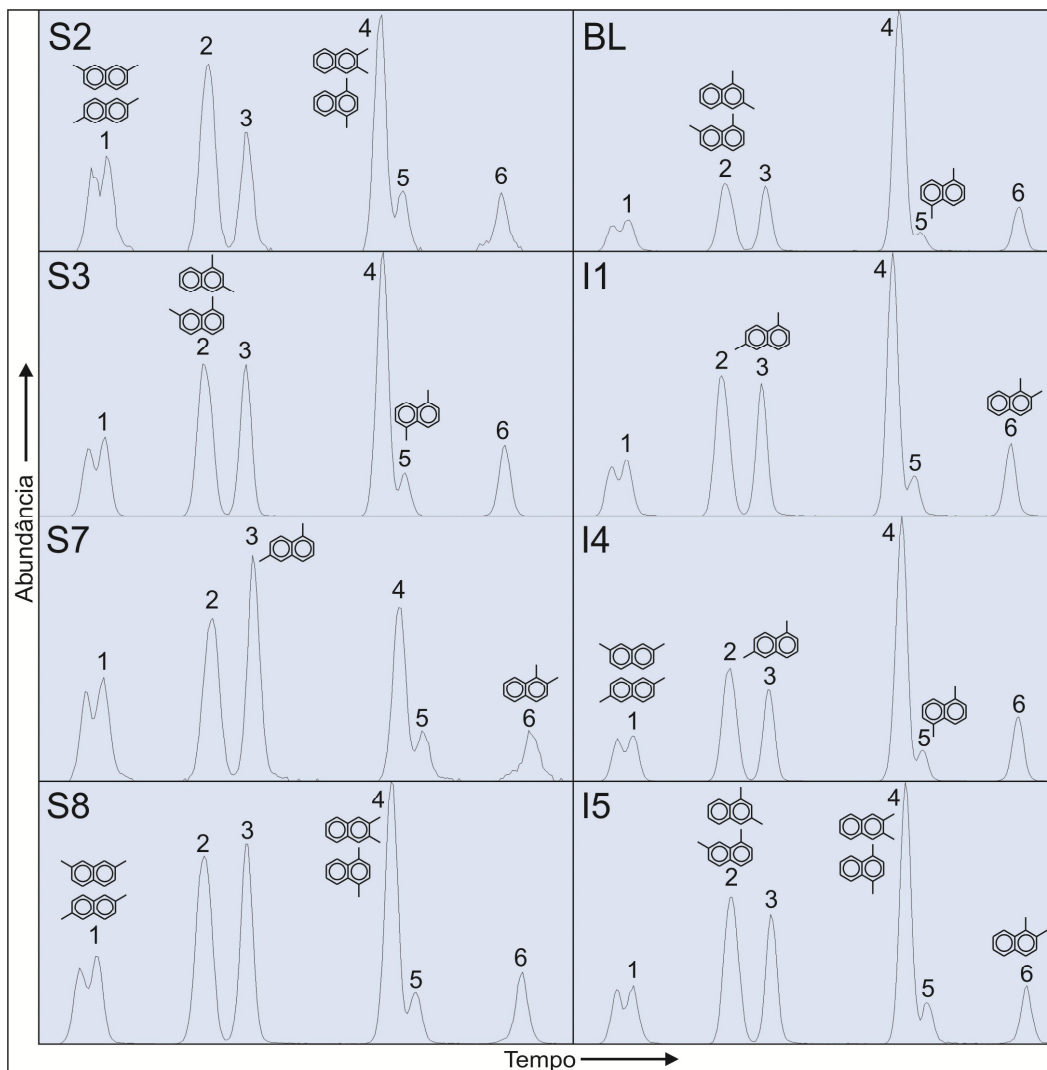


Figura 37 – Fragmentogramas de massa com a razão m/z 142, mostrando as distribuições dos dimetil-naftalenos ao longo do perfil estratigráfico, para as amostras das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).

Tabela VII – Compostos identificados nos fragmentogramas de massa com a razão m/z 142.

Identificação	Composto
1	2,6-dimetil-naftaleno + 2,7-dimetil-naftaleno
2	1,3-dimetil-naftaleno + 1,7-dimetil-naftaleno
3	1,6-dimetil-naftaleno
4	1,4-dimetil-naftaleno + 2,3-dimetil-naftaleno
5	1,5-dimetil-naftaleno
6	1,2-dimetil-naftaleno

A Figura 38 mostra os fragmentogramas de massa com a razão m/z 170 das amostras estudadas e a Tabela VIII indica os compostos neles identificados. Assim como nos dimetil-naftalenos, ocorre homogeneidade nas concentrações relativas dos compostos, com exceção do predomínio mais acentuado do composto 1,6,7-trimetil-naftaleno (pico 6) na amostra BL e dos compostos 1,3,7-trimetil-naftaleno e 1,3,6-trimetil-naftaleno (picos 1 e 2) nas amostras das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8) frente às camadas inferiores (I1, I4 e I5).

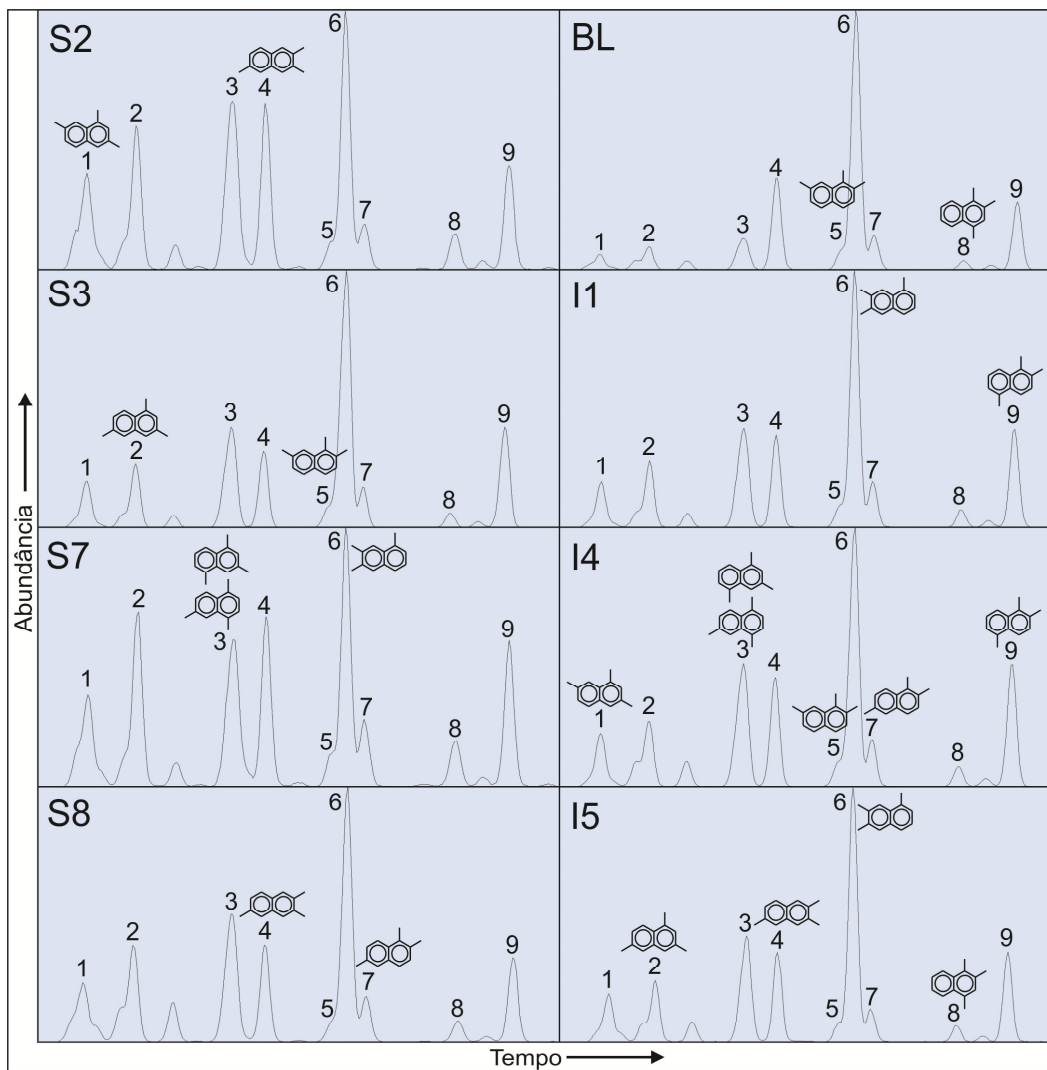


Figura 38 – Fragmentogramas de massa com a razão m/z 170, exibindo as distribuições dos trimetil-naftalenos ao longo do perfil estratigráfico para as amostras das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).

Tabela VIII – Compostos identificados nos fragmentogramas de massa com a razão m/z 170.

Identificação	Composto
1	1,3,7-trimetil-naftaleno
2	1,3,6-trimetil-naftaleno
3	1,4,6-trimetil-naftaleno + 1,3,5-trimetil-naftaleno
4	2,3,6-trimetil-naftaleno
5	1,2,7-trimetil-naftaleno
6	1,6,7-trimetil-naftaleno
7	1,2,6-trimetil-naftaleno
8	1,2,4-trimetil-naftaleno
9	1,2,5-trimetil-naftaleno

As razões de metil-naftalenos (Figura 39) indicam que todas as amostras não sofreram significativa maturação térmica. Os valores encontrados para as amostras em estudo indicam que em nenhum dos casos a concentração do 2-metil-naftaleno é ao menos o dobro do 1-metil-naftaleno. Assim, pode-se afirmar que as amostras não sofreram ação térmica suficiente para alcançar um predomínio do 2MN mais acentuado, e todas as amostras podem ser definidas como de baixa maturação térmica. Os valores da razão de dimetil-naftalenos (DNR), o índice de trimetil-naftalenos 1 (TNR-1) e do índice de trimetil-naftalenos 2 (TNR-2) são maiores para a amostra BL, sugerindo que ela tem maior grau de maturação. Para as demais amostras, os valores são próximos a 1,5 para DNR, 0,8 para TNR-1 e 0,7 para TNR-2, o que indica similar grau de maturação entre elas.^{4,13}

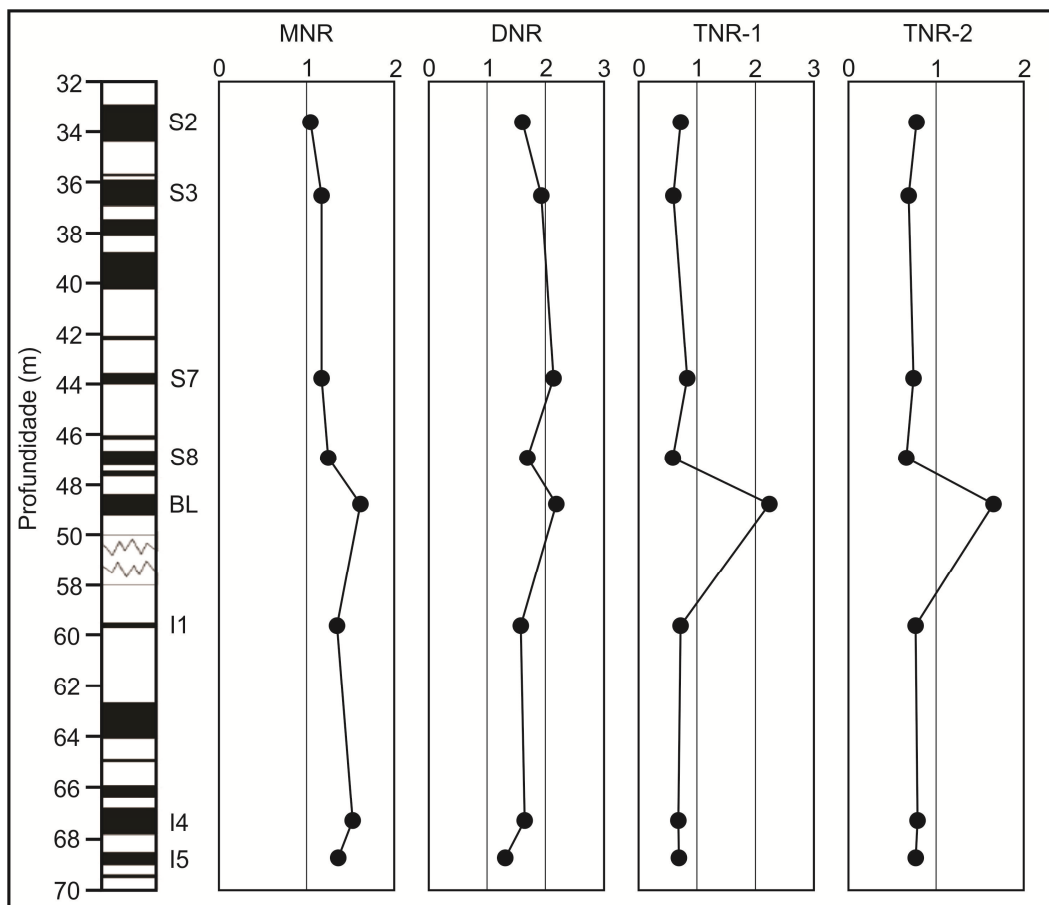


Figura 39 – Valores da razão de metil-naftalenos (MNR), da razão de dimetil-naftalenos (DNR), do índice de trimetil-naftalenos 1 (TNR-1) e do índice de trimetil-naftalenos 2 (TNR-2) em função da profundidade das amostras das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).

Os valores da razão de metil-fenantrenos, do índice de metil-fenantrenos 1 e do índice de metil-fenantrenos 2 são apresentados na Figura 40. Eles são típicos de sedimentos imaturos.^{4,13,19-21,42} Nas amostras das camadas superiores (S2,S3 e S7) os valores das razões são superiores aos das camadas Banco Louco (BL) e inferiores (I1, I4 e I5), o que pode ser interpretado como indicativo de diferença no processo de formação ou no tipo de material depositado abaixo e acima da camada Banco Louco.

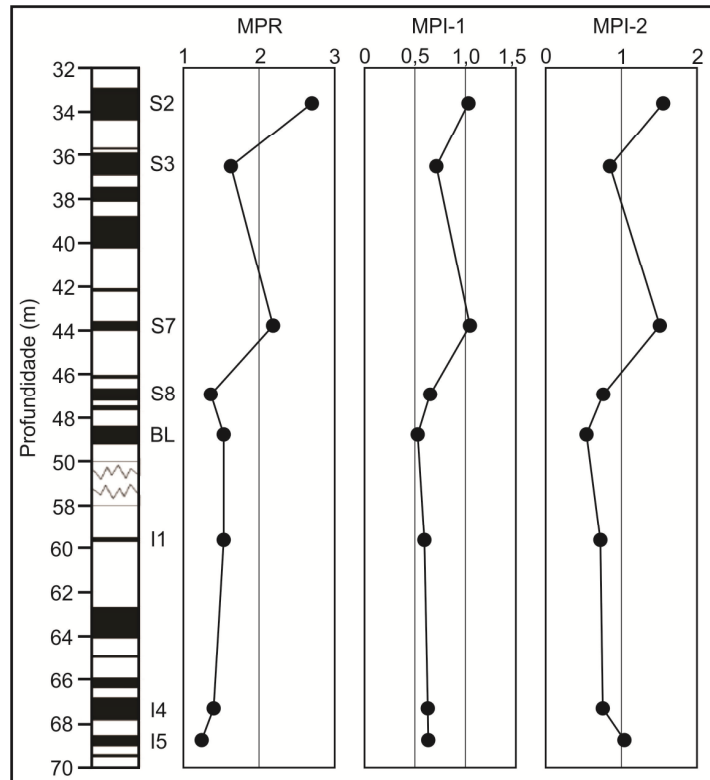


Figura 40 – Valores da razão de metil-fenantrenos (MPR), do índice de metil-fenantrenos 1 (MPI-1) e do índice de metil-fenantrenos 2 (MPI-2) em função da profundidade das amostras das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).

Os parâmetros de maturação dos compostos aromáticos, assim como os hidrocarbonetos alifáticos, isoprenóides, hopanos e esteranos corroboram os dados petrográficos (página 31), que classificam todas as camadas de carvão de Candiota como de baixa maturação térmica. No que tange à correlação entre os parâmetros e a posição das camadas no perfil estratigráfico, não se observaram variações direta nem inversamente proporcionais, o que significa que o aumento da profundidade não está relacionado com aumento mensurável de maturação.

4.7 PRINCIPAL CLASSE DE PLANTAS QUE FORMARAM O CARVÃO DE CANDIOTA, RS

Detalhar todas as classes de organismos vegetais que sedimentaram para gerar carvão é difícil. Porém, grandes concentrações de biomarcadores específicos para certas plantas podem elucidar quais os mais importantes tecidos que originaram o material fóssil. As amostras de Candiota estudadas revelaram a presença do composto reteno, na fração de hidrocarbonetos aromáticos (Figura 41). Para as amostras S2, S3, S7, I4 e I5 este foi o composto de maior concentração na fração F2, indicando grande contribuição de plantas coníferas na formação destas camadas de carvão fóssil.¹⁴ Nas camadas S8, BL e I1 o composto também está presente, porém em menor concentração, sugerindo menor contribuição daquela classe de plantas frente às demais camadas.

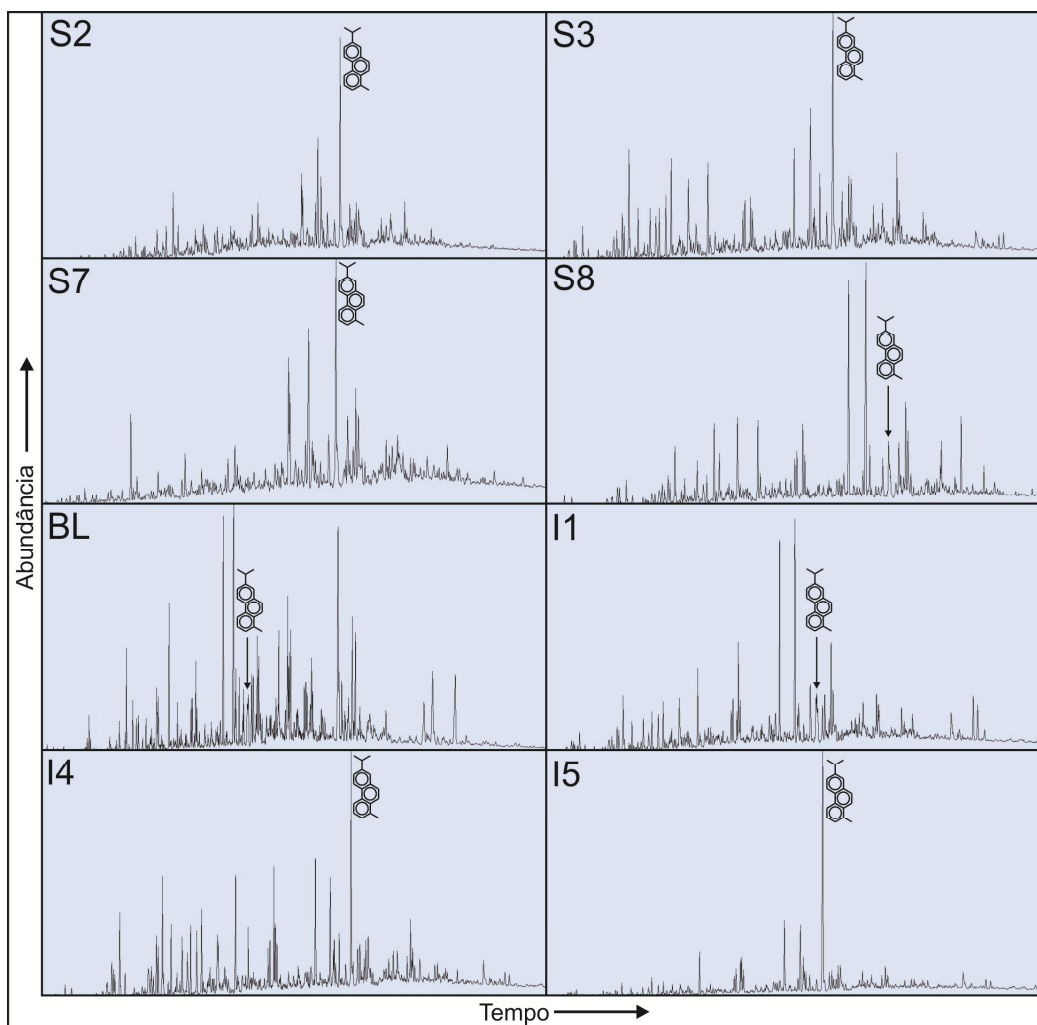


Figura 41 – Cromatogramas da fração de hidrocarbonetos aromáticos (F2) do perfil estratigráfico do carvão de Candiotá, indicando a presença do composto reteno nas amostras das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1, I4 e I5).

Outro fóssil molecular importante para a identificação de coníferas como material de origem do carvão é o 4 β (H)-eudesmano, presente na fração de hidrocarbonetos alifáticos (F1).⁴³ Observado em 7 das amostras estudadas (na camada I5 observou-se concentração baixíssima de todos os compostos na fração F1, não sendo detectado o 4 β (H)-eudesmano, assim como ocorreu com hopanos e esteranos), tal qual o reteno, este biomarcador permitiu afirmar a presença relevante de coníferas na formação do carvão de Candiotá (Figura 42).

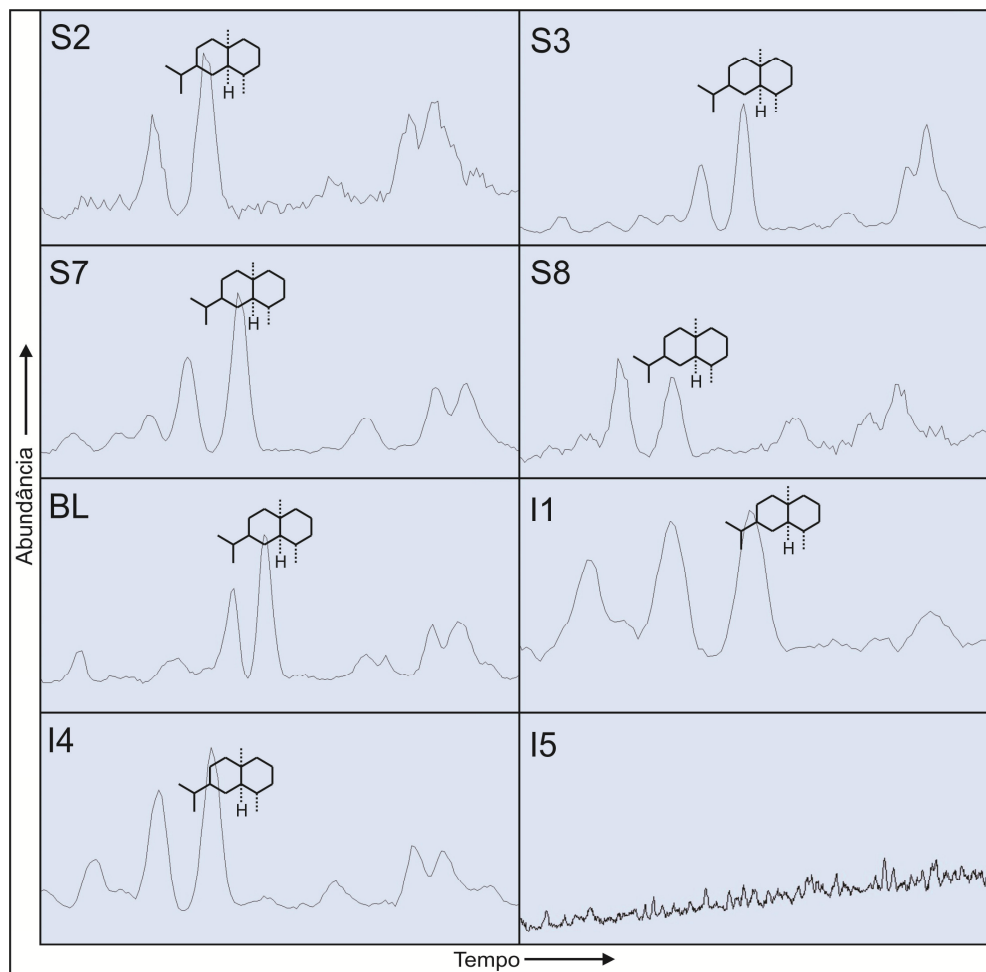


Figura 42 – Fragmentogramas de massa com a razão m/z 109 da fração de hidrocarbonetos alifáticos (F1) do perfil estratigráfico do carvão de Candiota, indicando a presença do composto $4\beta(H)$ -eudesmano nas amostras das camadas superiores (S2, S3, S7 e S8), camada Banco Louco (BL) e camadas inferiores (I1 e I4) e sua não detecção na camada inferior 5 (I5).

Assim como no caso do reteno, a presença do $4\beta(H)$ -eudesmano é maior nas camadas S2, S3, S7 e I4. Na camada Banco Louco (BL) a quantidade do composto é similar a das camadas de preponderância. Porém, o espectro de massa de seu pico cromatográfico (Figura 43) revela um valor anômalo de razão m/z 156, devido à co-eluição do $4\beta(H)$ -eudesmano com um composto não identificado. Nas demais camadas, não ocorreu co-eluição e os espectros de massa dos picos correspondentes ao $4\beta(H)$ -eudesmano foram extremamente fidedignos aos encontrados na literatura.²⁰

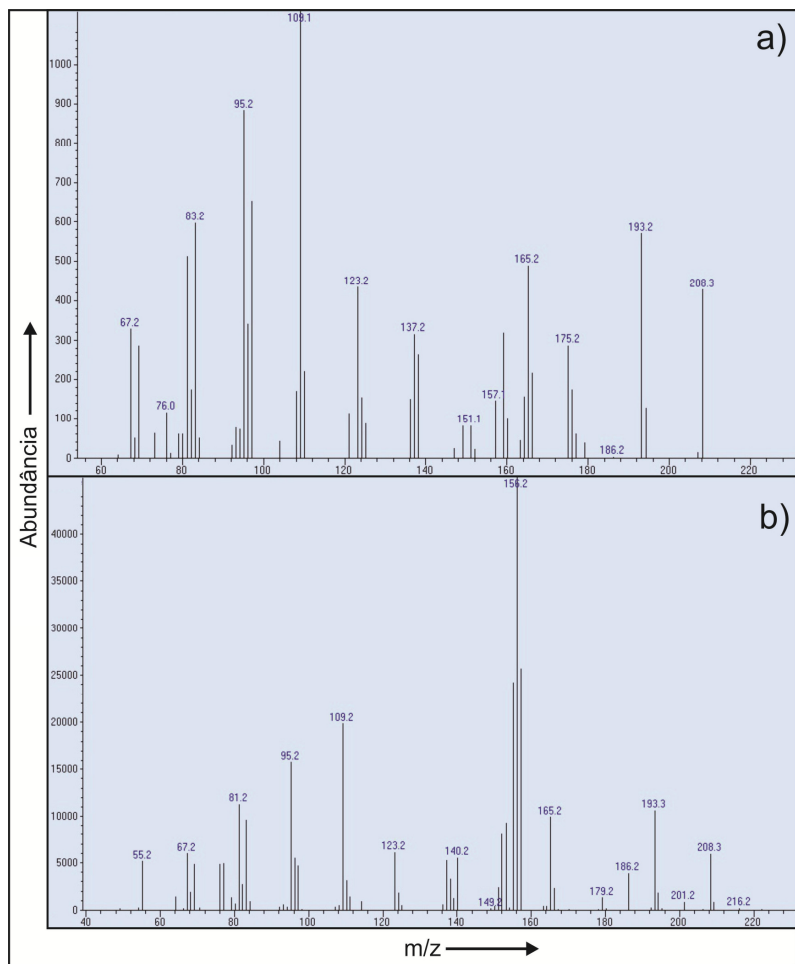


Figura 43 – Espectros de massa correspondentes ao 4β(H)-eudesmano, separado por cromatografia, para as amostras da camada superior 8 (S8 – em que o composto elui isoladamente – a) e camada Banco Louco (BL – em que ele co-elui com outro composto, não identificado – b).

5 CONCLUSÕES

A geoquímica orgânica, através da análise de biomarcadores, se mostrou uma ferramenta eficiente para a caracterização do perfil estratigráfico do carvão de Candiota. A concordância de diferentes parâmetros, determinados a partir de razões entre compostos pertencentes a grupos de distintas identidades químicas, entre si e com dados petrográficos, atesta o sucesso no emprego da técnica.

A maior abundância de compostos encontrados foi na fração correspondente a hidrocarbonetos aromáticos, além de significativa presença de compostos altamente polares. Os índices de maturação térmica, determinados a partir de compostos hidrocarbonetos lineares, isoprenóides, hopanos, esteranos, aromáticos bi e tri-metilados, indicaram baixo *rank* para todas as amostras, o que está de acordo com o dado petrográfico de refletância da vitrinita.

Os parâmetros calculados a partir de biomarcadores, da mesma forma que os petrográficos, não revelaram correlação direta entre o aumento de profundidade das camadas de carvão e a maturação térmica.

As elevadas razões pristano/fitano permitiram determinar que as condições de óxi-redução na formação do material fóssil eram fortemente oxidantes.

O querogênio predominante em todo o perfil estratigráfico foi do tipo III, terrestre, com pequena contribuição do tipo II, marinho, para duas das amostras, verificado em diagramas binários fitano/C₁₈ versus pristano/C₁₇.

O paleoambiente deposicional dos carvões de Candiota é majoritariamente terrestre, com possibilidade, ainda que pequena, de contribuições estuária e de mar aberto, como indicado por diagramas ternários de esteranos.

Especificamente na indicação de organismos vivos geradores dos carvões fósseis analisados, foi possível identificar plantas coníferas, que são especificamente relacionados aos compostos reteno e 4β(H) eudesmano, encontrados nas amostras estudadas.

6 REFERÊNCIAS

1. Aneel; *Atlas de Energia Elétrica do Brasil, 3ª Ed*; Agência Nacional de Energia Elétrica: Brasília; 2008.
2. Gomes, A. P. et al; *Estudos Avançados*; **1998**, 12 (33), 89-106.
3. Killops, S. D.; Killops, V. J.; *An Introduction to Organic Geochemistry*; Longman Scientific & Technical: New York, 1994.
4. Peters, K. E.; Moldowan, J. M.; *The Biomarkers Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*; Prentice Hall, EnglewoodCliffs: New Jersey, 1993.
5. Peralba, M. C. R.; *Caracterização Química dos Hidrocarbonetos de Betumes de Carvões Sulbrasileiros*; Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Instituto de Física e Química de São Carlos; São Carlos, 1989.
6. Brocks, J. J.; Summons, R. E.; *Treatise on Geochemistry*; **2003**, 8, 63-115.
7. Silva, C. G. A.; *Caracterização Geoquímica Orgânica das Rochas Geradoras de Petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química; Porto Alegre, 2007.
8. Rodrigues, A. F. S.; et al; *Economia Mineral do Brasil*. Departamento Nacional de Produção Mineral: Brasília, 2009.
9. British Petroleum; *BP Statistical Review of World Energy 2012*. BP: London, 2012.
10. Galvão, P. G. T. et al; *Anuário Mineral Brasileiro 2010*. Departamento Nacional de Produção Mineral: Brasília, 2010.
11. Azevedo, D. A.; Silva, T. F.; Silva, D. B. *Química Nova*, **2009**, 32, 7, 1770-1776.
12. Silva, T. F.; *Caracterização de Frações Solúveis em n-Heptano Produzidas a Partir da Desagregação Branda de Asfaltenos e Sua Relevância Para o Estudo de*

Sistemas Petrolíferos; Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

13. Sarmiento, M. F. R. et al; *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **2011**, 309, 309–326.

14. Van Aarssen, B.; Alexander, R.; Kagi, R.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2000**, 64: 1417-1424.

15. del Río, J. C. et al; *Organic Geochemistry*, **1994**, 21, 897–909.

16. Bray, E. E.; Evans, E. D.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1961**, 22, 2–15.

17. Lanfer-Marquez, U. M.; *Rev. Bras. Cienc. Farm.* **2003**, 39, 3, 227-242.

18. Li, Y.; *Energy Exploration & Exploitation*, **2011**, 29, 3, 327–336.

19. Kashirtsev, V. A. et al; *Russian Geology and Geophysics*, **2010**, 51, 404–411.

20. Sarmiento, M. F. R.; *Contribution of Molecular Biomarkers to the Knowledge of Terrestrial Plants Development During the Palaeozoic*. Tese (doutorado) – Université Lille 1, 2010.

21. Radke, M.; Welte, D. H.; Willsch, H. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1982**, 46, 1-10.

22. Radke, M.; *Marine and Petroleum Geology*, **1987**, 5, 224-236.

23. Radke, M.; Willsch, H.; Welte, D. H.; *Organic Geochemistry*, **1986**, 10, 51–63.

24. Radke, M.; Willsch, H.; Leythaeuser, D.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1982**, 46, 1831–1848.

25. Alexander, R. et al.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1985**, 49, 385–395.

26. Pires, M.; Querol, X.; *International Journal of Coal Geology*, **2004**, 60, pp. 52-72.

27. Silva, Z. C. C.; *International Journal of Coal Geology*, **2004**, 58, 119– 124.

28. Milani, E.J. et al; *Boletim de Geociências da Petrobras*, **2007**, 15 (2), 265–287.

29. Mori, A. L. O.; Souza, P. A.; *Ameghiniana*, **2010**, 47, 1.
30. Milani, E. J.; *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental*. 2 vol. II. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre. 1997.
31. Zalan, P. V. et al IN: Leighton, M. W. et al; Interior Cratonic Basins. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists (AAPG Memoir 51), **1991**, 707-708.
32. Pacheco, E. T.; *Estudo do beneficiamento a seco do carvão da Mina de Candiota-RS*; Tese (Doutorado) –Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2008.
33. Lunkes, M. K.; *O Carvão das Camadas Superiores e Inferiores da Jazida de Candiota – RS: Uma Contribuição para sua Caracterização Química, Petrológica e Tecnológica Visando seu Potencial na geração de Energia Elétrica*; Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Graduação em Geologia, Porto Alegre, 2010.
34. Yunker, M. B.; Macdonald, R. W.; Snowdon, L. R.; Fowler, B. R.; *Organic Geochemistry*, **2011**, 42, 1109–1146.
35. Ribeiro, J.; Silva, E. F.; Jesus, A. P.; Flores, D.; *International Journal of Coal Geology*, **2011**, 87, 226–236.
36. Zdravkov, A. et al; *Organic Geochemistry*, **2011**, 42, 237–254.
37. Amijaya, H.; Schwarzbauer, J.; Littke, R.; *Organic Geochemistry*, **2006**, 37, 261–279.
38. Sanchez, N. P. et al; *International Journal of Coal Geology*, **2004**, 57, 211–242.
39. Silva, M. B.; Kalkreuth, W.; *International Journal of Coal Geology*, **2005**, 64, 217– 238.

40. Alves, R. G., Ade, M. V. B.; *International Journal of Coal Geology*, **1996**, 30, 231–248.
41. Miranda, A. C. M. L.; Loureiro, M. R. B.; Cardoso, J. N.; *Organic Geochemistry*, **1999**, 30, 1027-1038.
42. van Aarssen, B. K. G. et al; *Organic Geochemistry*, **1999**, 30, 1213–1227.
43. Noble, R. A. *A geochemical study of bicyclic alkanes and diterpenoid hydrocarbons in crude oils, sediments and coals*; Tese (Doutorado) – The University of Western Australia, 1986.