

ENSAIOS DE HIDROPIRÓLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS GERADOS DE CARVÕES GONDWÂNICOS

Marleny B. GONZÁLEZ¹; Leandro S. PUTTI²; Simone BARRIONUEVO¹; Ana Maria P. MIZUSAKI¹; Priscila dos S. LOURENZI¹, Wolfgang KALKREUTH¹, Guilherme LUIZ MORAIS¹.

¹ Instituto de Geociências, UFRGS, Rua: Bento Gonçalves 9500, CEP: 91501-970, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil, , marlenybg@gmail.com; leandro.putti@ufrgs.br; simonequimica@yahoo.com.br; ana.mizusaki@ufrgs.br; priscilalourenzi@gmail.com; wolfgang.kalkreuth@ufrgs.br; guilhermeluizmoraes1995@gmail.com

RESUMO

A técnica de hidropirólise foi utilizada como técnica laboratorial para simular a transformação térmica da matéria orgânica em um carvão sub-betuminoso da Formação Rio Bonito, jazida Leão Butiá, camada S2/S3 da Bacia do Paraná e uma amostra de carvão australiano da Bacia de Sydney, camada Blakefield da Formação Malabar, rank alto volátil betuminoso A. Os ensaios de hidropirólise foram realizados sob condições isotérmicas na temperatura de 350°C nos tempos de zero, 5, 20, 50 e 100 horas. Os produtos obtidos (carvão hidropirólizado, betume e óleo expulso) de cada ensaio foram recuperados, quantificados e caracterizados, permitindo estudar o efeito do aumento progressivo da temperatura e tempo sobre o carvão remanescente e sobre a quantidade e distribuição dos hidrocarbonetos gerados durante os ensaios. Os resultados dos ensaios de hidropirólise mostram que o incremento do tempo dos ensaios promoveu uma maior taxa de transformação do carvão em hidrocarbonetos, evidenciado pelo aumento do rendimento dos hidrocarbonetos (betume e óleo expulso). Outros parâmetros geoquímicos e petrográficos, tais como, T_{máx}, IH, S2 e R_r %, mostraram um aumento da evolução térmica da matéria orgânica contida nas amostras, com o aumento do tempo ao qual foi exposta a matéria orgânica na temperatura máxima de 350°C.

Palavras-chave: hidropirólise, Formação Rio Bonito, Formação Malabar, carvão, maturação, óleo.

ABSTRACT

Hydrous pyrolysis was used as laboratory technique to simulate the thermal transformation of organic matter in an immature coal sample (sub-bituminous rank) from the Rio Bonito Formation, Leão Butiá field, S2/S3 seam from Paraná Basin and Australian coal from Sydney Basin, Blakefield seam from de Malabar Formation, High Volatile Bituminous A rank. Hydrous pyrolysis tests were carried under isothermal conditions from 350 °C isotherm in the 0, 5, 20, 50 e 100 hours. Products (pyrolysed coal, bitumen and expelled oil) were recovered quantified and characterized in each test, allowing determining the thermal evolution of remaining coal to study the effect of progressive increased experiment time and temperature on the amounts and distribution of hydrocarbons generated during the tests. The results from hydrous pyrolysis tests showed that by increasing tests time the rate of transformation from coal into hydrocarbons increased, indicated by increase in hydrocarbon yields (bitumen and expelled oil). Geochemistry and petrography parameters applied such as T_{max}, HI, %R_r show a significant increase in maturity related to the time the organic matter was exposed to the maximum temperature applied 350°C

Key-Words: hydrous pyrolysis, Rio Bonito Formation, Malabar Formation, coal, maturation, oil.

1 INTRODUÇÃO

O carvão é considerado uma importante fonte de gás, no entanto, certos tipos de carvão são reconhecidos como rochas geradoras em descobertas de diferentes bacias como a Bacia de

Gippsland (Shanmugam, 1985) da Austrália, a Bacia de Ardjuna e noroeste de Java (Horsfield *et al.*, 1988). As rochas de fontes húmicas dominadas pela vitrinite são particularmente complexas devido à composição heterogênea da matéria orgânica contida nelas. No

entanto, o reconhecimento da capacidade do carvão húmico e do querogênio das rochas geradoras tipo III para gerar e expulsar petróleo tem estimulado a pesquisa, fornecendo novas ideias sobre o potencial gerador de petróleo e as características de geração e expulsão destas rochas (Wilkins e George, 2002).

Vários estudos demonstraram que as condições de deposição influenciam não só a composição orgânica global dos carvões, mas também a composição da huminita/vitrinita, por exemplo, através do aumento do teor de hidrogênio na matéria orgânica húmica. (Diessel, 1992; Kalkreuth *et al.*, 2006; Kalkreuth *et al.*, 2010; Kalkreuth *et al.*, 2016; Petersen e Rosenberg, 1998; Petersen *et al.*, 1996, 1998a,b; Sykes, 2001).

O potencial relativo de petróleo e gás de carvões com diferentes *rank* foram amplamente estudadas por laboratórios através de experimentos de pirólise. Na natureza, a pressão e temperatura são mecanismos para a 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, tenta-se 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.

Apesar das condições de tempo-temperatura serem distintas daquelas encontradas na natureza, o método é uma excelente ferramenta para o entendimento dos processos que regem a transformação da matéria orgânica em petróleo (Lewan, 1985, Lewan *et al.*, 1987; Rondon, 2007; Kalkreuth *et al.*, 2012; Spigolon *et al.*, 2015, González, 2016). Este processo fornece informações significativas a respeito das mudanças físico-químicas durante a geração de petróleo, permite diferenciar o betume gerado e retido na porosidade

da rocha e o óleo expulso da rocha geradora, simulando a maneira como ocorre na natureza nas bacias sedimentares. Fornece informações sobre a maturação do querogênio, suas fases e cinética da geração de petróleo e a geração primária de hidrocarbonetos e sua migração (Behar *et al.*, 1997; Spigolon *et al.*, 2015).

Os carvões da Formação Bonito (camada S2/S3) da Jazida Leão-Butiá e Formação Malabar (camada Blakefield) apresentaram 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 refletância da vitrinita e estabelecimento de um modelo cinético da evolução térmica da matéria orgânica.

O objetivo deste trabalho é a geração e caracterização dos produtos gerados de carvões gondwânicos com baixo *rank* a partir dos ensaios de hidropirólise sob condições de tempo-temperatura compatíveis com o aumento da taxa de transformação da matéria orgânica, visando à comparação com a composição de óleo e gás encontrado na natureza.

2 AMOSTRAS E MÉTODOS

Para este estudo foram selecionadas duas amostras de carvão, uma do Permiano da Formação Rio Bonito da Bacia do Paraná, localizada no estado de Rio Grande do Sul, Mina São Vicente, jazida Leão Butiá, camada S2/S3 e uma amostra de carvão australiano da Bacia de Sydney da camada Blakefield da Formação Malabar (Figuras 1 e 2).

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 plataforma continental sul-americana (Zalán *et al.*, 1990). Também será estudada uma amostra de

carvão australiano da Bacia de Sidney Subgrupo Newcastle Coal Measure da camada Blakefield na Formação Malabar (Figura 2), coletada na Mina de *Mount Thorley Warkwort*.

As amostras foram homogeneizadas, trituradas em moinho, peneirada na granulometria de 1 a 2 cm e quarteada segundo a metodologia padrão utilizada pelo Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras. Antes dos ensaios de hidropiólise, foi calculado o volume máximo de preenchimento do reator para a temperatura de trabalho (350°C), assim mantendo as condições de hidropirólise nos ensaios. Os ensaios foram realizados em reator de 250 ml, utilizando 45 g de amostra e 86 ml de água destilada, de modo que a amostra se mantenha em contato com H₂O no estado líquido durante todo o tempo dos ensaios (Figura 3). A taxa de aquecimento foi de 3,7°C, nos tempos de 0, 5, 20, 50 e 100 horas.

Figura 1 – Localização da Bacia do Paraná na América do Sul e distribuição das jazidas de carvão em Rio Grande do Sul e Santa Catarina.

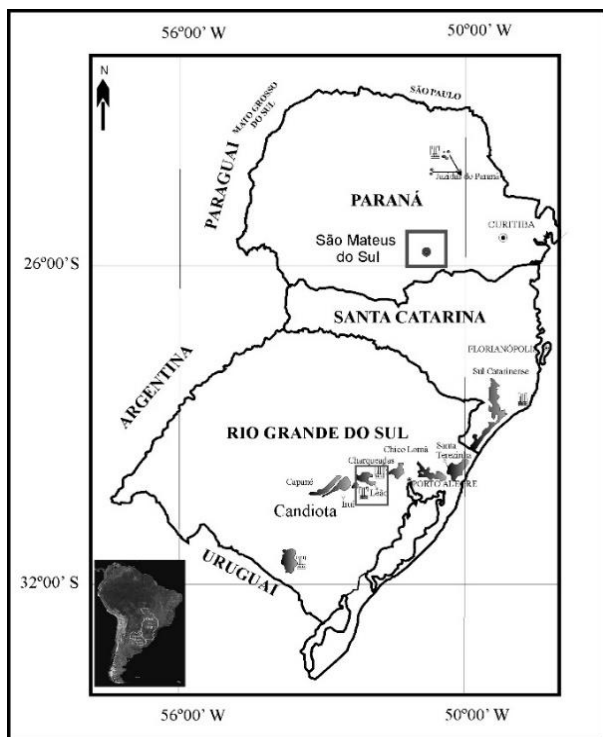
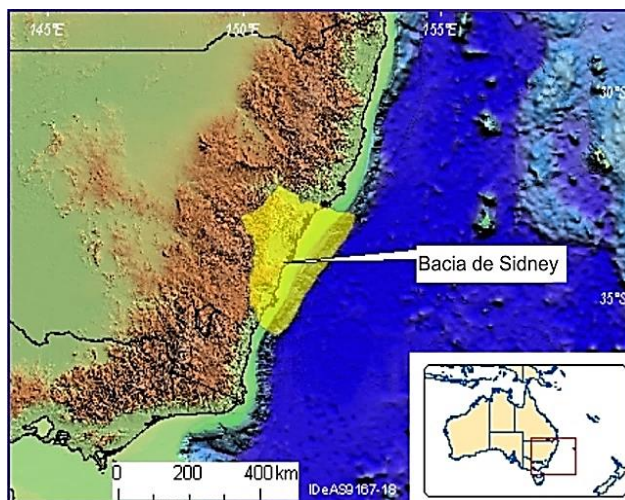


Figura 2 – Localização da bacia de Sidney na Austrália



O equipamento utilizado para a análise da refletância da vitrinita foi um Microscópio Leica DM6000 M com luz refletida, objetiva de 20 x, com uma câmera digital acoplada a um monitor e conectado a um computador utilizando o programa *Diskus Fossil*. O Padrão utilizado foi de *Yttrium - Aluminium - Garnet*, com refletância de 0.895 Rrandom % (ISO 7404/5, 1994).

A amostra residual hidropirolisada foi lavada com diclorometano (remoção do óleo expulso adsorvido em sua superfície) e submetida à extração com solvente diclorometano, em aparelhagem *soxhlet*, por um período mínimo de 24 h. Os rendimentos de betume e óleo expulso (em mg/g COT) foram calculados para cada experimento.

Os extratos obtidos, concentrados em rotaevaporador, foram fracionados em coluna de sílica nas frações puras de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares, sendo as frações de saturados posteriormente analisados por cromatografia a gás com detector de ionização em chama e detector de massas, respectivamente. Nas amostras residuais também foram realizadas as análises de carbono orgânico total, pirólise *Rock Eval* e petrografia orgânica.

As análises de carbono orgânico total (COT) e pirólise *Rock-Eval* foram realizadas no Laboratório da *GeoMark Research LTD* em Texas. Os ensaios de hidropirólise, petrografia orgânica, análises químicas foram realizadas no Núcleo de Estudo de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Figura 3 - Reator de hidropirólise (250 ml) e esquema do procedimento para análise das frações obtidas nos ensaios.



3 RESULTADOS PARCIAIS

3.1 ANÁLISE DE PETROGRAFIA ORGÂNICA DOS CARVÕES ORIGINAIS

As camadas de carvão estudadas apresentam uma composição variável. A vitrinite apresenta um valor de 44 vol%, liptinita de 3 vol%, inertinita 14 vol% e a matéria mineral permeia até 39 vol%. A média da refletância da vitrinite da camada S2/S3 apresenta um valor de 0,45 Rr %, indicando um *rank* sub-betuminoso B (Putti, 2012).

A tabela 1 expõe os resultados da análise imediata (teor de umidade, teor de cinzas, teor de matéria volátil e teor de carbono fixo) das amostras em estudo. Os baixos teores de cinzas definiram a utilização dos carvões para os experimentos de hidropirólise, por apresentar o menor valor em massa de cinza.

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 vitrinite, diferenciando-se do poder calorífico (d.a.f) que indica betuminoso alto volátil C (Putti, 2012).

Tabela 1 - Resultados das análises imediatas (teor de umidade, teor de cinzas, teor de matéria volátil e teor de carbono fixo), análises de macerais e refletância de vitrinite das amostras em estudo.

Análises Químicas				
Amostra	Umid.	Cinza	M.V	C. Fixo
Fm. Rio Bonito	10,7	38,7	20,7	29,9
Fm. Malabar	8,3	8,2	28,6	59,9
A. Macerais				
	V	L	I	MM
Fm. Rio Bonito	72	5	23	39
Fm. Malabar	86,2	1,4	7	5,2
Refletância da Vitrinita				
Fm. Rio Bonito			0,48	
Fm. Malabar			0,64	
V-vitrinita; L- Liptinita; I- Inertinita; MM-matéria mineral. MV – Matéria Volátil				

O carvão da Formação Malabar, camada Malabar apresenta uma composição de vitrinite de 86,2 vol%, liptinita de 1,4 vol%, inertinita 7 vol% e a matéria mineral permeia 5,2 vol%. A média da refletância da vitrinite apresenta um valor de 0,64 Rr %.

A tabela 1 apresenta os resultados da refletância da vitrinite (%) para o carvão hidropirólizado da Formação Malabar, camada *Blakefield* para cada tempo de ensaio. Pode-se verificar que o aumento do tempo da hidropirólise aumentou o valor médio da refletância da vitrinite, indicando a transformação do material orgânico. O nível de maturação durante os ensaios variou de carvão alto volátil betuminoso A para carvão

betuminoso médio volátil no ensaio de 100 horas na temperatura de 350 °C horas.

De acordo com os resultados da análise imediata do carvão original da Formação Malabar podemos classificar este carvão segundo a norma ISO 11760 (2005) como: Médio *Rank*, Alta Vitrinite e Baixa Cinza.

A tendência do aumento da refletância da vitrinite (*Rr* %) usado como indicador de nível de maturação da matéria orgânica pode ser observado nas figuras 4 e 5. A temperatura máxima de pirólise varia de 418 °C (amostra original) para 469° C, sendo que os valores de refletância da vitrinite variam de 0.45 % (amostra original) para 1.14 % *Rr*, indicando a transformação da matéria orgânica para o carvão de Rio Bonito (Tabela 2).

O carvão da camada Blakefield apresentou uma refletância da vitrinite inicial de 0,64 *Rr* % variando para 1,44 *Rr* % com o aumento do tempo. Pode ser observado que nos ensaios de 50 e 100 horas, a refletância permanece constante, sem incremento da mesma.

Em estudos de CBM (*Coalbed Methane*) em carvões da Formação Rio Bonito na jazida de Chico Lomã (RS), mostraram que o efeito das rochas ígneas sobre o carvão pode alcançar até o dobro da espessura da intrusão, afetando as camadas de carvão acima e abaixo da intrusão (Levandowski, 2013) com aumento significativo da refletância da vitrinite (4,42 *Rr*%).

Na tabela 2 observa-se o aumento da média da refletância da vitrinite 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 refletância da vitrinite

aumenta o *rank* até entrar no estágio maduro (janela de geração de petróleo).

Figura 4 - Tendência da refletância da vitrinite (*Rr* %) com o aumento do tempo dos ensaios de hidropirólise a 350°C da amostra da camada S2/S3.

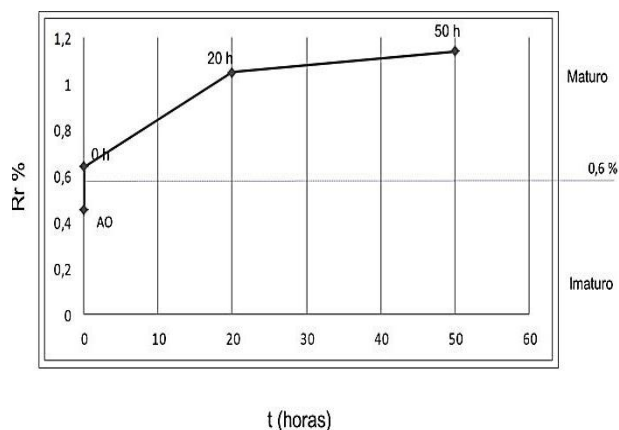


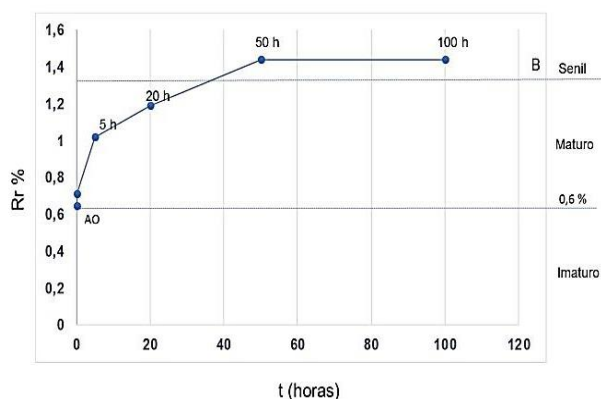
Tabela 2 – Resultados da refletância da vitrinite (*Rr* %) dos carvões em estudo.

Refletância da Vitrinite (<i>Rr</i> %)	
Fm. Rio Bonito	
AO*	0,45
350°C – 0h	0,64
350°C - 20h	1,05
350°C - 50h	1,14
Fm. Malabar	
AO*	0,64
350°C – 0h	0,71
350°C - 5h	1,02
350°C - 20h	1,19
350°C - 50h	1,44
350°C - 100h	1,44
AO – Amostra Original	

As análises dos carvões residuais de Leão-Butiá e *Blakefield* em luz fluorescente mostraram a transformação da matéria orgânica. Na figura 6 (A-D) observa-se o betume impregnando as bordas dos grãos e dos poros do carvão, assim como, o processo de migração primária dentro do carvão (Figura 6 A-D). Observações em luz branca incidente sobre os carvões residuais mostraram que com o aumento do tempo de ensaio sobre os carvões ocorre mudanças nos componentes orgânicos, a formação de bolhas de desvolatilização sobre as partículas de vitrinite,

interpretadas como o resultado da alteração térmica dos carvões com o tempo de aquecimento durante os ensaios de zero e 20 horas a 350°C. Nos ensaios de 50 e 100 horas a transformação dos constituintes orgânicos é evidente em maior proporção. Levandowski (2013) observou a formação de coque nas camadas de carvão da jazida Chico Lomã intrudidas por rocha ígnea. Em estudos realizados por Dias *et al.* (2014) observou a ocorrência deste processo de transformação sobre carvões sub-betuminosos intrudidos por rochas ígneas na Bacia de Illinois, EUA.

Figura 5 - Tendência da refletância da vitrinita (Rr %) com o aumento do tempo dos ensaios de hidropirólise a 350°C da amostra da Formação Malabar.



3.2 MASSA DOS PRODUTOS OBTIDOS (BETUME- ÓLEO EXPELIDO).

Com o aumento do tempo dos ensaios observa-se a transformação da matéria orgânica, refletido no aumento dos rendimentos dos betumes e óleos expulso. Os resultados mostram que a maior quantidade de óleo expulso ocorre em 50 horas 350 °C de ensaio. Os maiores volumes do rendimento do óleo expulso ocorrem em 50h (350°C).

A figura 7A mostra a quantidade de betume e óleo expelido nos ensaios de hidropirólise a 0; 20; 50 horas para o carvão da camada S2/S3, Rio Bonito. O máximo de betume ocorre a 20 h. Já o máximo de óleo expelido é de 0,86 mg HC/g rocha a 350 °C e 50 horas de tempo de ensaio (Tabela 3).

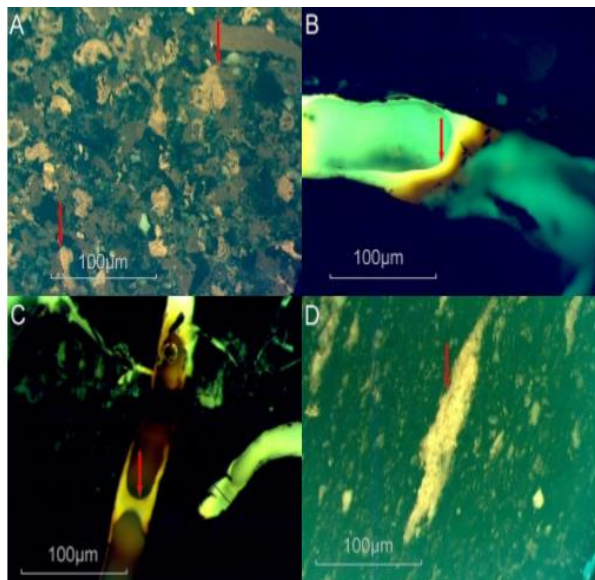
Na Formação Malabar, camada *Blakefield* a geração de betume primário no carvão teria início no experimento realizado a 350°C – zero hora, a quantidade de betume extraído alcançou resultados inferiores ao betume extraído da amostra original (Tabela 3). Mantendo a temperatura máxima de 350 °C e variando o tempo dos experimentos o máximo de geração de betume foi em 20 horas de ensaio (3,35 g). A quantidade de betume e óleo expelido nos ensaios do carvão desta camada foi maior decorrente do maior índice de hidrogênio, do maceral vitrinita e menor teor de matéria mineral (Figura 7B).

No experimento de 350°C - 5 horas observa-se um acréscimo progressivo na geração de óleo para 50 e 100 horas, alcançando o pico máximo de geração de óleo à 50 horas, após o qual diminui a quantidade de óleo expulso aumentando a geração de gás. A tendência de geração de betume – óleo expulso observada na figura 6 mostra um sincronismo na decomposição do betume em óleo/gás sugerindo que a geração e expulsão são dois processos em sincronia, onde a segunda é consequência da primeira (geração e migração primária), Behar *et al.* (1997).

Tabela 3 – Resultado da quantidade de betume retido na rocha e óleo expulso após os ensaios de hidropirólise.

Ensaio	Betume (g)	Óleo Expulso (g)
Camada S2/S3 – AO de 0,45 %		
350°C-0h	0,2	0,23
350°C-20h	0,7	0,61
350°C-50h	0,5	0,86
Camada <i>Blakefield</i> – AO de 0,55 %		
350°C-0h	0,21	0,002
350°C-5h	1,42	0,40
350°C-20h	3,35	0,47
350°C-50h	2,08	1,21
350°C-100h	2,43	0,98
AO – Amostra Original		

Figura 6 – Fluorescência das amostras hidropirolisadas do carvão da camada S2/S3 da Mina São Vicente Norte. (A) Início da transformação da matéria orgânica (0h – 350°C); (B) e (C). Betume retido impregnado nas bordas da partícula de vitrinite (20h – 350°C); (D) Poros preenchidos por óleo (50h – 350°C).



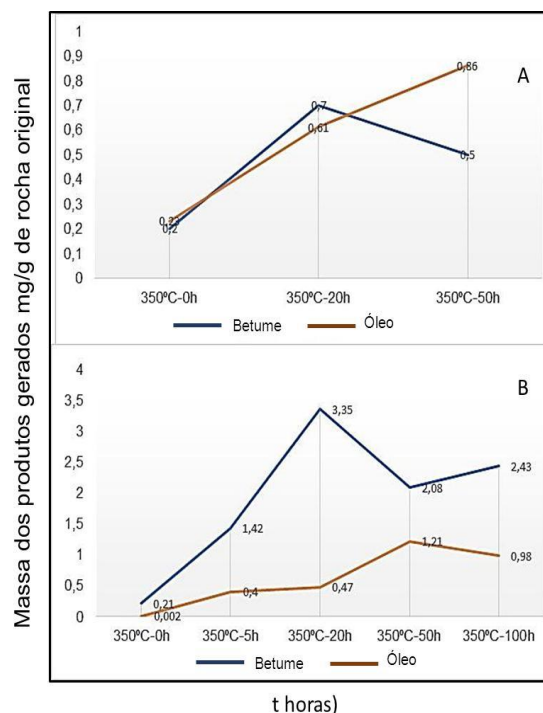
3.3 RESULTADOS DE PIRÓLISE ROCK-EVAL

As análises de COT e Pirólise *Rock-Eval* foram realizadas na amostra original do carvão da camada S2/S3 e da Formação Malabar (sem extração em *Soxhlet*), do carvão hidropirolisado e na amostra original extraída em *Soxhlet* (Tabela 4). A pirólise *Rock-Eval* para a camada S2/S3 mostra um conteúdo de COT de 44,19 % em peso, S1 de 1,08 mg HC/g rocha, o potencial de geração remanescente de hidrocarbonetos é de 75,68 mg HC/g rocha, índice de hidrogênio de 171 mg HC/g COT, índice de oxigênio de 5 mg HC/g COT, Tmax de 418°C. No carvão da Formação Malabar o conteúdo de COT é de 70,40 %, S1 de 1,22 mg HC/g rocha, o potencial de geração remanescente de hidrocarbonetos (S2) é de 148,16 mg HC/g rocha, índice de hidrogênio de 210 mg HC/g COT, índice de oxigênio de 5 mg HC/g COT, Tmax de 440 °C.

Com o efeito da maturação causada pelos ensaios de hidropirólise, observa-se uma diminuição do potencial gerador dos carvões. No carvão da Fm. Rio Bonito os valores de S2 variam de 75,68 mg HC/g

rocha na amostra original para 18,60 mg HC/g rocha, após 50 horas à 350°C. Uma tendência similar foi observada no índice de hidrogênio que mostra a máxima redução à 350°C - 50 horas de duração, com IH de 54 mg HC/g COT (Tabela 4).

Figura 7 – Gráfico da geração de óleo expulso e óleo retido com o aumento do tempo nos ensaios de hidropirólise. A. Fm. Rio Bonito; B. Fm. Malabar.



No carvão da Fm. Malabar os valores de S2 variam de 148 mg HC/g rocha na amostra original para 37,29 mg HC/g rocha após 100 horas a 350°C. O índice de hidrogênio mostra uma redução de 210 para 53 mg HC/g de COT (Tabela 4).

Os dados obtidos pela pirólise *Rock Eval* mostraram um incremento progressivo da temperatura máxima (Tmax °C) com o aumento do tempo dos ensaios, variando de 418 °C à 504 °C (Figura 8).

O aumento da maturação no querogênio mostrou mudanças na composição elementar, tais como, decréscimo no índice de hidrogênio e de oxigênio (Figura 9). O índice de hidrogênio das amostras originais, diminui significativamente seu valor no resíduo dos carvões hidropirolisados para os

ensaios até 100 horas. O mesmo comportamento foi observado para o índice de oxigênio.

Tabela 4 - Resultados de COT e Pirólise *Rock Eval* das amostras de carvão da camada S2/S3 e Formação Malabar.

Amostra Original	Pirólise <i>Rock-Eval</i>						
	COT	S1	S2	Tmax	IH	IO	IP
Camada S2/S3							
AO	44,19	1,08	75,68	418	171	5	0,1
AOE	23,67	0,38	37,70	428	159	9	0,1
Camada Blakefield							
AO	70,40	1,22	148,16	440	210	5	0,1
AOE	66,80	0,73	112,28	441	168	6	0,1
Amostra Hidropirolisada– Fm. Rio Bonito							
0h	33,23	0,34	41,34	427	124	10	0,1
20 h	35,19	0,58	18,77	449	53	6	0,1
50 h	34,18	0,46	18,60	469	54	3	0,1
Amostra Hidropirolisada – Fm Malabar							
0h	68,40	0,60	106,20	443	155	4	0,1
5 h	70,50	0,89	64,85	453	92	3	0,1
20 h	70,20	0,87	56,40	457	80	4	0,2
50 h	70,50	0,72	37,29	504	53	3	0,2
100 h	68,70	0,66	38,20	500	56	3	0,2

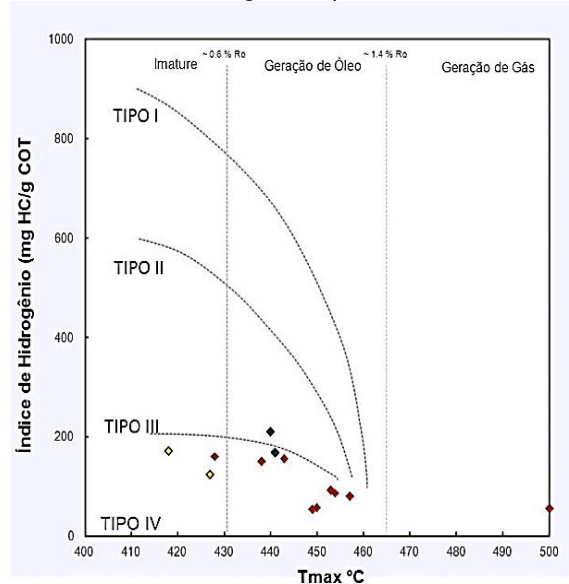
Fm. R.B. – Formação Rio Bonito; Fm. M. – Formação Malabar; AO – amostra original; AOE – amostra original extraída. COT: carbono orgânico total; S1: hidrocarbonetos livres na amostra; S2: Potencial gerador na temperatura máxima de pirólise; S3: representa o CO₂ gerado; Tmax: temperatura na qual a máxima quantidade de hidrocarboneto foi gerada; IH: índice de hidrogênio; IO: índice de oxigênio.

As mudanças observadas nos parâmetros geoquímicos, em ambos os carvões, evidenciam o aumento da taxa de transformação da matéria orgânica (Figura 8).

Os valores obtidos de temperatura máxima de geração de hidrocarbonetos no pico S2 e da refletância da vitrinita (%Rr) em razão dos resultados do índice de hidrogênio, mostram a evolução dos estágios de maturação térmica das amostras original e hidropirolisadas (Figura 8; tabela 2 e 4). Observa-se tendência de evolução similar para o Tmax e a refletância da vitrinita, que evolui do estágio imaturo

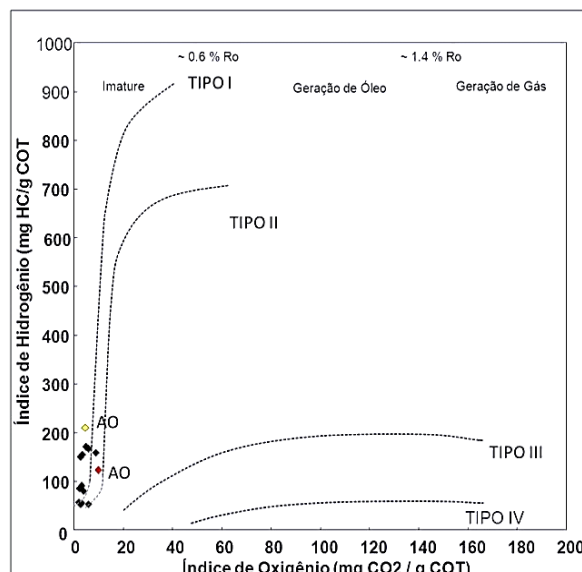
da amostra original, para o estágio maturo (zona de gás úmido).

Figura 8 – Relação Índice de Hidrogênio vs Temperatura máxima de pirólise *Rock-Eval* para os carvões originais e pirolisados.



Os resultados de carbono orgânico total (COT % em peso) não apresentaram variações significativas com o aumento do tempo de ensaio. Os resultados apresentam um pequeno enriquecimento, de forma não linear, de carbono com o aumento do rank (Tissot e Welte, 1984).

Figura 9 – Diagrama tipo *Van Krevelen*, Índice de hidrogênio da pirólise *Rock Eval* vs Temperatura máxima da pirólise *Rock-Eval* para os carvões originais e pirolisados.



A figura 9 mostra o diagrama tipo *Van Krevelen*, mostrando a relação entre os dados de índice de hidrogênio *versus* índice de oxigênio. As mudanças nos parâmetros geoquímicos observadas em ambos os carvões, evidenciam o aumento da taxa de transformação da matéria orgânica.

4. CONCLUSÕES PARCIAIS

A maturação artificial através de ensaios de hidropirólise, promove a maturação da matéria orgânica, refletido nos resultados obtidos dos parâmetros petrográficos (Rr %) e geoquímicos (Tmax, S1, S2, IH) dos carvões residuais. A maior quantidade de betume e óleo expelidos nos ensaios do carvão da camada *Blakefield*, foi em decorrência de apresentar maior índice de hidrogênio e baixo teor de matéria mineral. As amostras da Formação Rio Bonito, camada S2/S3 e Formação Malabar alcançaram a maior quantidade de betume retido na porosidade dos carvões nos ensaios de 20 horas (350°C), e o pico de expulsão dos óleos ocorre a partir dos ensaios de 20 horas com refletância da vitrinite de 1,05 % Rr.

A tendência observada no carbono orgânico total (COT), potencial de geração de hidrocarbonetos (S2) e índice de hidrogênio (IH), sugere que o processo de transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos foi significativo até o tempo de 100h de ensaio.

Nas análises da petrografia orgânica dos carvões residuais ou hidropirólizados observa-se a transformação dos componentes orgânicos em betume e óleo. As mudanças na sua coloração e morfologia são graduais com o aumento da maturação, assim como a variação na estrutura molecular ocorrida durante o processo de quebra das ligações do hidrogênio para liberação de hidrocarbonetos.

5. AGRADECIMENTOS

A autora é grata ao programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil pelo suporte financeiro e analítico dado a esta pesquisa dentro do contexto do Pós-Doutorado. Os autores agradecem ao Dr. Stavros Kalaitzidis por ceder uma amostra de carvão Australiano.

6. REFERÊNCIAS

- 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.
- BÉHAR, F., VANDENBROUCKE, M., TANG, Y., MARQUIS, F. 1997. Thermal cracking of kerogen. In open and closed systems: Determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation, *Organic Geochemistry* 26, (5/6), 321: 339.
- DIAS F.R., LEWAN M.D., BIRDWELL J.E., KOTARBA M.J. 2014. Differentiation of pre-existing trapped methane from thermogenic methane in an igneous-intruded coal by hydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry* 67, 1 - 7.
- DIESSEL, C.F.K., 1992. Coal-Bearing Depositional Systems Springer, Berlin, 721 pp.

- 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.
- GONZÁLEZ B.M., WOLFGANG KALKREUTH, ANA MARIA P. MIZUSAKI, MARIA DO CARMO PERALBA, SIMONE BARRIONUEVO, GIOVANI M. CIOCCARI, 2016. Efeito da maturação térmica em parâmetros geoquímicos obtidos por ensaios de hidropirólise em querogênio Tipo II, Bacia do Paraná. 48o Congresso Brasileiro de Geologia, 9-13 de Outubro, Porto Alegre, ID 4672.
- HORSFIELD, B., Yordy, K.L., Crelling, J.C., 1988. Determining the petroleum-generating potential of coal using organic geochemistry and organic petrology. *Organic Geochemistry* 13, 121– 129.
- 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.
- LEVANDOWSKI, H.J., 2013. Características Petrográficas e geoquímicas das camadas de carvão do poço CBM 001-CL-RS, jazida Chico Lomã, e sua relação com Coalbed associado, Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, UFRGS, 167 p.
- LEWAN, M.D., 1985. Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A315*, p. 123–134.
- LEWAN, M.D., 1987. Petrographic study of primary petroleum migration in the Woodford Shale and related rock units. In: Doligez, B. (Ed.), *Migration of Hydrocarbons in Sedimentary Basins*. Editions Technip, Paris, p. 113–130.
- Hunt, J.H., 1991. Generation of gas and oil from coal and other terrestrial organic matter. *Organic Geochemistry* 17, 673– 680.
- 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., 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., et al., 2012. Ensaios de Hidropirólise em Amostras de Rochas Geradoras de Petróleo. Porto Alegre, 115 p. (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).
- KILLOPS, S.D., FUNNELL, R.H., SUGGATE, R.P., SYKES, R., PETERS, K.E., WALTERS, C., WOOLHOUSE, A.D., WESTON, R.J., BOUDOU, J.P., 1998. Predicting generation and expulsion of paraffinic oil from vitrinite-rich coals. *Organic Geochemistry* 29, 1– 21.
- PETERSEN, H.I., ROSENBERG, P., 2000. The relationship between the composition and rank of humic coals and their activation energy distributions for the generation of bulk petroleum. *Petroleum Geoscience* 6, 137–149.

- PETERSEN, H.I., ROSENBERG, P., 1998. Reflectance retardation (suppression) and source rock properties related to hydrogen-enriched vitrinite in Middle Jurassic coals, Danish North Sea. *J. Pet. Geol.* 21, 247–263.
- PETERSEN, H.I., ROSENBERG, P., ANDSBJERG, J., 1996. Organic geochemistry in relation to the depositional environments of Middle Jurassic coal seams, Danish Central Graben, and implications for hydrocarbon generative potential. *AAPG Bull.* 80, 47–62.
- POWELL, T.G., 1987. Depositional controls on source rock character and crude oil composition. *Proc. 12th World Petroleum Congress*, vol. 2, pp. 31–42.
- PUTTI, L.S. 2012. 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, 102 p.
- RONALD W.T. WILKINS, SIMON C. GEORGE, 2002. Coal as a source rock for oil: a review *International Journal of Coal Geology* 50, 317– 361.
- SHANMUGAM, G., 1985. Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin, Australia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 69, 1241– 1254.
- SPIGOLON, A.L.D, LEWAN, M.D, PENTEAD, L.H.B., COUTINHO, F.C., MENDONÇA FILHO, J.G., 2015. Evaluation of the petroleum composition and quality with increasing thermal maturity as simulated by hydrous pyrolysis: A case study using a Brazilian source rock with Type I kerogen. *Organic Geochemistry* 83-84, p. 27-53
- SYKES, R., SNOWDON, L.R., 2002. Guidelines for assessing the petroleum potential of coaly source rocks using Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry* 33, 1441–1455.
- TISSOT, B.P., WELTE, D.H., 1984. *Petroleum formation and occurrence*, second ed. Springer-Verlag, Berlin.
- ZALÁN, V. P., WOLFF S., CONCEIÇÃO J.C. J., MARQUES A., ASTOLFI, M. A. M., VIEIRA, I. S., APPI V. T., ZANOTTO A. 1990. “Bacia do Paraná”, *Origem e Evolução das Bacias Sedimentares*, Vol único, pp 135-168, Editado pela PETROBRAS, Rio de Janeiro.