

BIOMARCADORES ALIFÁTICOS E AROMÁTICOS DE CARVÕES JAZIDA CANDIOTA, RS, PERMIANO INFERIOR DA BACIA DO PARANÁ

**MARINA LUIZA JORDÃO MARTINS¹; JONATAS SEBASTIÃO GOMES²; TALITA
CABELERA DA SILVA³; JOSÉ PEDRO SANCHEZ FILHO⁴; MARISTELA BAGATIN
SILVA⁵**

¹Universidade Federal de Pelotas – marinaljm@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – jonat_sgomes@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – talita_c@hotmail.com

⁴Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-Riograndense – pjsans@ibest.com.br

⁵Universidade Federal de Pelotas – maristela.bagatin.silva@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Biomarcadores são compostos moleculares que podem ser extraídos de diversas rochas sedimentares, óleo e carvão (TISSOT; WELTE, 1984). São usados de forma recorrente nos estudos de paleoambientes (e.g. OLCOTT, 2007), pois são derivados de uma série de fontes biológicas que podem ser associados indubitavelmente a uma fonte específica, dando informações do tipo de fauna/flora e do ambiente deposicional (PETERS et al., 2005).

Os estudos de extratos (betume) de carvões são raros. Os realizados na Jazida Candiota, no Rio Grande do Sul, mostram com base na distribuição de n-alcanos, uma predominância de plantas terrestres no ambiente formador das turfeiras (KALKREUTH; SILVA, 2005).

O objetivo do trabalho é a caracterização geoquímica das camadas de carvão encontradas em testemunhos de uma sondagem realizada na área da Malha IV, Mina de Candiota, RS, com enfoque na identificação dos biomarcadores alifáticos e aromáticos e sua correlação com a fonte de matéria orgânica original.

Os carvões da Jazida Candiota são do Permiano Inferior e litoestratigraficamente, ocorrem na Formação Rio Bonito, Grupo Guatá, Supergrupo Tubarão, da Bacia do Paraná.

2. METODOLOGIA

As amostras provêm de testemunhos de uma sondagem cedida pela Companhia Riograndense de Mineração (CRM), cujo código é F – 428. Esta foi realizada na área da Malha IV, na qual, a única camada explotada é a Camada Candiota (Inferior e Superior). Nos testemunhos da sondagem F-428 foram identificadas, da base para o topo, as seguintes camadas de carvão: Candiota Inferior (CI), Candiota Superior (CS), Banco Louco (BL), Superior 3 (S3), Superior 4 (S4) e Superior 5 (S5). A descrição dos litotipos do carvão seguiu a classificação de Diessel (1992). A descrição, britagem e moagem dos carvões foram feitas no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As análises geoquímicas, incluindo a extração por Soxhlet, cromatografia líquida preparativa a pressão atmosférica e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) foram realizadas no Laboratório de Análises de Contaminantes Ambientais (LACA), do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-Riograndense (IF-Sul).

2.1 PREPARAÇÃO E EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas a partir da homogeneização das camadas dispostas no testemunho de sondagem. Os procedimentos de preparação foram adaptados conforme ABNT NBR 8292/83 para o material de trabalho. Assim, foram realizadas: a) britagem em britador de mandíbulas *Plangg J58*; b) britagem em britador de rolo *MAQBRIT*; c) quarteamento em Quarteador Jones de tamanho pequeno, que para uma boa homogeneização, as amostras foram quarteadas 3 vezes, sendo a massa da amostra diminuída em 9 vezes; d) moagem em moinho pneumático *Vibro-Mill-1 Astecma*, cada porção da amostra foi moída durante 5 segundos; e) peneiramento para obtenção de granulometria de 60 mesh em peneiras *Bronzinox*, com tempo para cada amostra de 4 minutos. Após a preparação foi realizado a extração em aparelhagem tipo Soxhlet por 24 horas, com diclorometano (destilado) com agulhas de cobre metálico ativadas para remoção do enxofre e a concentração do extrato (betume) por evaporação do solvente.

2.2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA À PRESSÃO ATMOSFÉRICA

O fracionamento dos extratos orgânicos foi realizado através da técnica de cromatografia líquida preparativa na pressão atmosférica. A coluna de fase estacionária foi preparada da seguinte maneira: a) com a coluna fechada adicionado $\frac{3}{4}$ da mesma de n-hexano; b) adicionado 1,5g de sílica ativada na forma de suspensão em n-hexano; c) adicionado 3,0g de alumina ativada e seca; d) adicionado 0,5g de sulfato de sódio anidro ativado; e) retirou-se cerca de metade de n-hexano da coluna; f) ao topo foi adicionado uma mistura seca composta pelo extrato e 0,5g sílica; g) o extrato foi eluído em três frações, na F1, foi usado 20 mL de n-hexano obtendo os hidrocarbonetos saturados, na F2 foi usado uma mistura de 12mL de n-Hexano com 8mL de tolueno obtendo os hidrocarbonetos aromáticos e na F3 foi usado uma mistura de 12mL de tolueno com 8mL obtendo os compostos polares. As frações após a evaporação dos solventes foram individualmente coletadas com 1mL de diclorometano destilado e transferidas para vials cromatográficos. As massas foram determinadas através da diferença de massas entre o Becker com amostra e sem amostra.

2.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS FRAÇÕES

Para a análise cromatográfica foi injectada os vials contendo as frações (F1) em uma alíquota de 1 μ L de cada extrato no GG-MS no modo splitless. Os hidrocarbonetos foram quantificados usando um GCMS (Shimadzu ultra-QP 2010), com uma coluna RTX 5MS (30 m x 0,25 milímetros ID 0.25 μ L x espessura da película).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme descrição macroscópica dos litotipos do carvão, as camadas CI e CS, que possuem espessuras de 290 e 270 cm, respectivamente, variam sua característica macroscópica entre carvão fosco e carvão fosco bandado; a camada CI é mais contínua que a CS, uma vez que a CS possui duas lâminas de 8 e 6 cm de folhelho carbonoso. A camada BL, com espessura de 95 cm, é caracterizada por carvão fosco e carvão bandado fosco; a continuidade desta camada está interrompida pela ocorrência de camadas de argilito cinza e folhelho carbonoso, de 20 e 15 cm de espessura, respectivamente. A camada S3, de 110 cm de espessura, possui

predominância de carvão fosco. A camada S4, de 10 cm de espessura, é caracterizada pela variação entre carvão bandado e carvão bandado fosco. Na camada S5, que possui 30 cm de espessura, predomina a ocorrência do litotipo carvão bandado. As rochas sedimentares associadas a estas camadas de carvão são, em geral, arenitos finos, argilitos de coloração cinza e folhelhos carbonosos; muitas vezes, as gradações entre argilito cinza, folhelho carbonoso e carvão e entre argilito cinza e carvão são muito sutis, como para as camadas S3 e BL.

Até o momento foram feitas as análises cromatográficas das frações dos hidrocarbonetos saturados dos extratos dos carvões das amostras CI, CS, BL, S3 e S5. Foram identificados os hidrocarbonetos lineares (n-alcanos) e os ramificados (isoprenóides pristano e fitano), que podem fornecer informações sobre a origem da matéria orgânica e as condições redox do paleoambiente deposicional das camadas de carvão estudadas.

As amostras CI, CS, S5 e S3 apresentaram predominância elevada dos compostos com alta massa molecular (C_{25} até C_{33}) comparados aos de baixa massa molecular (C_{15} até C_{17}), além do predomínio do n-alcanos ímpares sobre os n-alcanos pares. A amostra BL apresentou ambos em quantidades próximas. Com base nos resultados obtidos, a predominância de n-alcanos de alta massa molecular sobre os n-alcanos de baixa massa molecular sugere que a matéria orgânica é derivada de plantas terrestres, o que confirma os estudos de Silva; Kalkreuth (2005). A maior quantidade de n-alcanos de baixa massa molecular sugerem influência de elementos relacionados a algas de ambientes aquáticos sob influência de uma lâmina d'água mais elevada na época em que as turfeiras estavam sendo depositadas.

Para a caracterização da fonte original da matéria orgânica e das condições do paleoambiente deposicional é frequente a utilização da razão pristano/fitano. Estes hidrocarbonetos são n-alcanos ramificados originados da cadeia lateral da clorofila de organismos autotróficos e desta maneira a relação pristano/fitano fornece evidências de variações no predomínio da matéria orgânica da flora original e no potencial redox durante os estágios iniciais da decomposição da clorofila.

Valores de $Pr/Fit < 1$ indicam sedimentação em condições anóxicas; $Pr/Fit > 1$ subóxicas; $Pr/Fit > 3$ matéria orgânica sedimentada em condições óxicas (LÓPEZ, 2013). As amostras CI, S3 e S5 apresentaram valores da razão $Pr/Fit > 3$, indicando o predomínio de matéria orgânica de origem terrestre, depositada em condições predominantemente óxicas, enquanto as amostras CS e BL apresentaram valores para as razões $Pr/Fit > 1$, indicando condições predominantemente subóxicas.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados geoquímicos preliminares dos estudos da origem da matéria orgânica dos carvões das camadas CI, CS, BL, S3, S4, S5 sugere-se que a flora formadora dos carvões foi predominante derivada de vegetais superiores com menores influência de elementos associados a algas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) NBR 8292 – **Carvão Mineral: Preparação de Amostra de Carvão Mineral para Análise e Ensaios**, 1983.
- LÓPEZ, L. **Biomarcadores, Aplicaciones en la Geoquímica del Petróleo**. Caracas: Universidad Central de Venezuela, Ediciones de la Biblioteca, 2013.

- OLCOTT, A. N. The utility of lipid biomarkers as paleoenvironmental indicators. **Palaos**, Massachusetts, v.22, n.2, p. 111–113, 2007.
- PETERS, K. E. WALTERS, C.W. MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history**. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- SILVA, M. B. KALKREUTH, W. Petrological and geochemical characterization of Candiota coal seams — implication for coal facies interpretations and coal rank. **International Journal of Coal Geology**, Porto Alegre, v.64, n.3, p. 217–238, 2005.
- TISSOT, B. WELTE D. M. **Petroleum Formation and Occurrence**. Nova Iorque: Springer-Verlag, 1984.
- DIESSEL, C. F. K. **Coal-Bearing Depositional Systems**. Berlim: Springer Verlag, 1992.