

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química



1150055707



IQ  
T/UNICAMP B644e

**Estudo Geoquímico de óleos do Campo de  
Marlim, Bacia de Campos, síntese de  
biomarcadores esteranos aromáticos**

João Eduardo Borin

UNICAMP / IQ  
BIBLIOTECA

**Dissertação de Mestrado**

Orientadora: Dra. Luzia Koike

**Maio/2003**

I

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE	IQ
Nº CHAMADA	711174
	B644e
V	EX
TOMBO BC/	5520+
PROC.	16-124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	17/9/03
Nº CPD	

010-0150740-7

Biblioteca 300073

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

**B644e** Borin, João Eduardo  
Estudo geoquímico de óleos do Campo de Marlim, Bacia de Campos, síntese de biomarcadores esteranos aromáticos / João Eduardo Borin. – Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Luzia Koike.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Geoquímica. 2. Campo de Marlim.  
3. Biomarcadores. 4. Bacia de Campos. I. Koike, Luzia. II. Universidade Estadual de Campinas.  
III. Título.

## **Agradecimentos**

- ◆ A Profa. Dra. Luzia Koike pela excelente orientação durante o desenvolvimento desta dissertação de mestrado e principalmente pela amizade, apoio e confiança que sempre depositou em mim.
  
- ◆ Aos colegas de laboratório: Marcos, Carla, Alexandro, José Luís e Sidney pela amizade.
  
- ◆ Ao corpo técnico do CENPES – PETROBRAS pela parceria, colaboração e liberação das amostras de óleo
  
- ◆ A CAPES pela bolsa de estudos.
  
- ◆ As técnicas Maria Angélica e Janaina pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.
  
- ◆ Aos professores e funcionários do Instituto de Química que através de seus conhecimentos, contribuíram para a realização desta Dissertação.
  
- ◆ A colega Íris Nei de Carvalho por ter iniciado os estudos dos óleos,
  
- ◆ E finalmente a meus pais João Batista e Ivonilde pelo incansável apoio, ajuda e compreensão durante estes anos.

## **CURRICULUM VITAE**

JOÃO EDUARDO BORIN

R. José Bonifácio, 155 – Jardim Bela Vista.

Valinhos – SP – 13276-260

Fone: (019) 3871-1408

e-mail: [jeborin@hotmail.com](mailto:jeborin@hotmail.com)

### **♦FORMAÇÃO**

Pós-Graduação

Mestrado em Química - Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP

Concluído em Maio/2003

Graduação

Bacharelado em Química – Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP

Concluído em Dez/1999

### **♦Projeto**

Desenvolvimento do Projeto de Iniciação Científica PIBIC-SAE-UNICAMP

Projeto: Preparação e caracterização de precursores de substâncias arilnaftalênicas e ariltetralínicas

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Ferreira Fonseca

Período: Ago/1998 a Jul/1999

### **♦Eventos**

-Participação no VII Congresso de Iniciação Científica da UNICAMP

## Resumo

### **Estudo Geoquímico de óleos do Campo de Marlim, Bacia de Campos, síntese de biomarcadores esteranos monoaromáticos**

João Eduardo Borin (orientado)

Profa. Dra. Luzia Koike (orientadora)

Este trabalho compreende o estudo de três amostras de óleos: PCM1, PCM2 e PCM3, todas pertencentes ao Campo de Marlim localizado na Bacia de Campos no Rio de Janeiro, cujas geradoras são de origem lacustre salina.

Esse estudo dos óleos foi realizado utilizando-se a técnica de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC/MS), incluindo padrões sintetizados no próprio laboratório, bem como padrões fornecidos pelo CENPES-Petrobrás.

Os óleos estudados foram divididos em duas frações principais: a fração neutra (hidrocarbonetos) e a fração ácida (ácidos carboxílicos). Na fração neutra foram identificadas importantes classes de biomarcadores até então nunca estudadas nesses óleos como: esteranos monoaromáticos, alquil esteranos monoaromáticos e carotenóides.

A fração ácida destas amostras de óleos também nunca tinha sido objeto de estudo, esta fração foi derivatizada a hidrocarbonetos e estes então foram analisados. As principais classes de biomarcadores ácidos identificados foram: n-alcanóicos, terpanóicos, alquil esteranóicos e alquil esteranóicos monoaromáticos.

Uma outra etapa do trabalho correspondeu à síntese do 12-metil-18-norergosta-8, 11, 13, 22-tetraen-3 $\beta$ -ol, um precursor de biomarcadores derivado do ergosterol, um intermediário chave para preparação de varias classes de biomarcadores inéditos.

## Abstract

### **Geochemistry study of oils from Marlim Field, Campos Basin, synthesis of monoaromatic steranes biomarkers**

João Eduardo Borin (author)

Profa. Dra. Luzia Koike (advisor)

This thesis presents the geochemical study of three oil samples: PCM1, PCM2 e PCM3, all pertaining to the Marlin Field located in the Campos Basin, Rio de Janeiro and were generated by saline lacustrine source rocks.

The crude oils were studied by the gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS technique), and standards were used in this research synthesized in our laboratory or supplied by CENPES-Petrobrás.

The oils were separated into two main fractions, the neutral (hydrocarbon) and acidic fraction (carboxylic acids). In the neutral fraction important classes of biomarkers, which have not been studied, were identified in these oils such as monoaromatized steroids, monoaromatized alkyl steroids and carotenoids

The acid fraction of these oil samples has not been studied. The acids were derivatized into hydrocarbons, and then analyzed. The classes of biomarkers identified were: n-alkanoic, terpanoic, alkyl steranoic and alkyl monoaromatic steranoic acids.

One other stage of the work corresponded to the synthesis of 12-methyl-18-norergosta-8, 11, 13, 22-tetraen-3b-ol, which is a precursor of biomarkers derived from ergosterol, an intermediate for preparation of some classes of biomarkers.

## Abreviações

<b>ccd</b>	Cromatografia em Camada Delgada
<b>DEPT</b>	Incremento sem distorção por transferência de polarização
<b>GC</b>	Cromatografia Gasosa
<b>CG/EM</b>	Cromatografia Gasosa/ Espectrometria de Massas
<b>F</b>	Fitano
<b>IR</b>	Índice de retenção
<b>IV</b>	Infravermelho
<b>m/z</b>	Relação massa carga
<b>M<sup>+</sup></b>	Íon molecular
<b>MA</b>	Monoaromático
<b>NBS</b>	N-bromossuccinimida
<b>P</b>	Pristano
<b>ppm</b>	Parte por milhão
<b>RIC</b>	Cromatograma de íons reconstruídos
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>SIM</b>	Monitoramento Seletivo de íons
<b>TA</b>	Triaromático
<b>TIC</b>	Cromatograma total de íons
<b>TM</b>	Trisnorhopano
<b>TS</b>	Trisnormeohopano
<b><math>\Delta\delta</math></b>	Varição de deslocamentos químicos dos carbonos

## Índice Geral

<b>Introdução</b> .....	1
Formação do Petróleo.....	1
Diagênese, Catagênese e Metagênese da Matéria Orgânica.....	3
<b>Migração</b> .....	6
Migração Primária.....	6
Migração Secundária.....	7
Migração Terciária.....	7
<b>Processo de alteração do Petróleo</b> .....	7
<b>Biomarcadores</b> .....	8
<b>Aspectos Geológicos da Bacia de Campos</b> .....	10
<b>Objetivos</b> .....	13
<b>Parte Experimental</b> .....	14
<b>Resultados e discussões</b> .....	19
Análise da fração Neutra e Ácida dos óleos da Bacia de Campos.....	19
<b>Fração Neutra</b> .....	21
Hidrocarbonetos Lineares.....	21
Alcanos Isoprenóides.....	23
Sesquiterpanos Bicíclicos.....	24
Terpanos Tricíclicos, Tetracíclicos e Pentacíclicos.....	27
Esteranos.....	35
Alquil Esteranos.....	38
Frações Aromáticas.....	40
Esteranos Monoaromáticos.....	40
Esteranos Triaromáticos.....	42
Carotenóides (carotanos e carotenos).....	43



<b>Conclusões da Fração Neutra</b> .....	44
<b>Fração Ácida</b> .....	46
<b>Conclusões da Fração Ácida</b> .....	53
<b>Síntese do Biomarcador 5a</b> .....	53
<b>Parte Experimental</b> .....	66
Estudo do Petróleo.....	66
Fração Neutra.....	66
Fração Ácida.....	67
Preparação do Precursor de Biomarcadores Composto 4c.....	71
<b>Conclusões</b> .....	76
<b>Bibliografia</b> .....	78
<b>Anexos</b> .....	82

### **Índice de Anexos**

<b>Anexo 1:</b> Cromatograma Total de Íons (TIC) do óleo PCM1.....	85
<b>Anexo 2:</b> Cromatograma Total de Íons (TIC) do óleo PCM2.....	85
<b>Anexo 3:</b> Cromatograma Total de Íons (TIC) do óleo PCM3.....	86
<b>Anexo 4:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 71 do óleo PCM1.....	86
<b>Anexo 4a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 71.....	87
<b>Anexo 5:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 71 do óleo PCM2.....	87
<b>Anexo 6:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 71 do óleo PCM3.....	88
<b>Anexo 7:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 183 do óleo PCM1.....	88
<b>Anexo 7a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 183.....	89
<b>Anexo 8:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 183 do óleo PCM2.....	89
<b>Anexo 9:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 183 do óleo PCM3.....	90
<b>Anexo 10:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 123 do óleo PCM1.....	90
<b>Anexo 10a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 123...	91
<b>Anexo 11:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 123 do óleo PCM2.....	91
<b>Anexo 12:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 123 do óleo PCM3.....	92

<b>Anexo 13:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 191 do óleo PCM1.....	92
<b>Anexo 13a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 191...	93
<b>Anexo 14:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 191 do óleo PCM2.....	93
<b>Anexo 15:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 191 do óleo PCM3.....	94
<b>Anexo 16:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 217 do óleo PCM1.....	94
<b>Anexo 16a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 217...	95
<b>Anexo 17:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 217 do óleo PCM2.....	95
<b>Anexo 18:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 217 do óleo PCM3.....	96
<b>Anexo 19:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 231 do óleo PCM1.....	96
<b>Anexo 19a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 231...	97
<b>Anexo 20:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 231 do óleo PCM2.....	97
<b>Anexo 21:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 231 do óleo PCM3.....	98
<b>Anexo 22:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 245 do óleo PCM1.....	98
<b>Anexo 22a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 245...	99
<b>Anexo 23:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 245 do óleo PCM2.....	99
<b>Anexo 24:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 245 do óleo PCM3.....	100
<b>Anexo 25:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 259 do óleo PCM1.....	100
<b>Anexo 25a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 259...	101
<b>Anexo 26:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 259 do óleo PCM2.....	101
<b>Anexo 27:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 259 do óleo PCM3.....	102
<b>Anexo 28:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 253 do óleo PCM1.....	102
<b>Anexo 28a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 253...	103
<b>Anexo 29:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 253 do óleo PCM2.....	103
<b>Anexo 30:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 253 do óleo PCM3.....	104
<b>Anexo 31:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 267 do óleo PCM1.....	104
<b>Anexo 31a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 267...	105
<b>Anexo 32:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 267 do óleo PCM2.....	105
<b>Anexo 33:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 267 do óleo PCM3.....	106

<b>Anexo 34:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 133 do óleo PCM1 e GC/MS do carotenóide diaromático.....	106
<b>Anexo 35:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 125 do óleo PCM1.....	107
<b>Anexo 36:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 125 do óleo PCM2.....	108
<b>Anexo 37:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 125 do óleo PCM3.....	109
<b>Anexo 38:</b> Infravermelho da Fração Ácida do óleo PCM1.....	110
<b>Anexo 39:</b> Infravermelho da Fração Ácida do óleo PCM2.....	110
<b>Anexo 40:</b> Infravermelho da Fração Ácida do óleo PCM3.....	111
<b>Anexo 41:</b> Infravermelho da esterificação da Fração Ácida do óleo PCM1.....	111
<b>Anexo 42:</b> Infravermelho da esterificação da Fração Ácida do óleo PCM2.....	112
<b>Anexo 43:</b> Infravermelho da esterificação da Fração Ácida do óleo PCM3.....	112
<b>Anexo 44:</b> Infravermelho da Redução com $\text{LiAlH}_4$ do éster da Fração Ácida do óleo PCM1.....	113
<b>Anexo 45:</b> Infravermelho da Redução com $\text{LiAlH}_4$ do éster da Fração Ácida do óleo PCM2.....	113
<b>Anexo 46:</b> Infravermelho da Redução com $\text{LiAlH}_4$ do éster da Fração Ácida do óleo PCM3.....	114
<b>Anexo 47:</b> Infravermelho dos hidrocarbonetos obtidos da Fração Ácida do óleo PCM1.....	114
<b>Anexo 48:</b> Infravermelho dos hidrocarbonetos obtidos da Fração Ácida do óleo PCM2.....	115
<b>Anexo 49:</b> Infravermelho dos hidrocarbonetos obtidos da Fração Ácida do óleo PCM3.....	115
<b>Anexo 50:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 71 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM1.....	116
<b>Anexo 50a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 71.....	116
<b>Anexo 51:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 71 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM2.....	117

<b>Anexo 52:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 71 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM3.....	117
<b>Anexo 53:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 191 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM1.....	118
<b>Anexo 53a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 191....	118
<b>Anexo 54:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 191 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM2.....	119
<b>Anexo 55:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 191 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM3.....	119
<b>Anexo 56:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 231 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM1.....	120
<b>Anexo 56a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 231...	120
<b>Anexo 57:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 231 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM2.....	121
<b>Anexo 58:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 231 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM3.....	121
<b>Anexo 59:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 259 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM1.....	122
<b>Anexo 59a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 259...	122
<b>Anexo 60:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 259 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM2.....	123
<b>Anexo 61:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 259 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM3.....	123
<b>Anexo 62:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 253 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM1.....	124
<b>Anexo 62a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 253...	124
<b>Anexo 63:</b> Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM) $m/z$ 267 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM1.....	125
<b>Anexo 63a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 267...	125

<b>Anexo 64:</b> Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 123 do óleo PCM1.....	126
<b>Anexo 64a:</b> Espectro de massas de um composto com íon característico $m/z$ 123...	126
<b>Anexo 65:</b> GC/MS do Acetato de Ergosterol.....	127
<b>Anexo 66:</b> RMN <sup>13</sup> C Acetato de Ergosterol.....	128
<b>Anexo 67:</b> DEPT do Acetato de Ergosterol.....	129
<b>Anexo 68:</b> Infravermelho do Acetato de ergosterol.....	130
<b>Anexo 69:</b> GC/MS do Acetato de Ergosterol Reduzido.....	130
<b>Anexo 70:</b> GC/MS do 5-6 Dihidroergosterol Acetato Purificado.....	132
<b>Anexo 71:</b> RMN <sup>13</sup> C do 5-6 Dihidroergosterol Acetato Purificado.....	133
<b>Anexo 72:</b> DEPT do 5-6 Dihidroergosterol Acetato.....	134
<b>Anexo 73:</b> GC/MS da Reação de Aromatização.....	135
<b>Anexo 74:</b> GC/MS da Reação De Aromatização com Hidrólise do Produto.....	136
<b>Anexo 75:</b> Mecanismo da reação de bromação radicalar.....	138

### Índice de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Solventes utilizados no fracionamento dos óleos.....	20
<b>Tabela 2:</b> Massa das frações obtidas com o fracionamento dos óleos em coluna cromatográfica.....	20
<b>Tabela 3:</b> Fracionamento da Fração F1.....	20
<b>Tabela 4:</b> Fracionamento da Fração F2.....	20
<b>Tabela 5:</b> Biomarcadores e seus íons característicos, em geral mais abundantes (pico Base).....	21
<b>Tabela 6:</b> Monitoramento do íon $m/z$ 71.....	22
<b>Tabela 7:</b> Monitoramento do íon $m/z$ 183.....	24
<b>Tabela 8:</b> Razão Pristano / Fitano.....	24
<b>Tabela 9:</b> Monitoramento do íon $m/z$ 123.....	25
<b>Tabela 10:</b> Monitoramento do íon $m/z$ 191.....	30
<b>Tabela 11:</b> Parâmetros calculados a partir da integração do RIC em $m/z$ 191.....	32
<b>Tabela 12:</b> Monitoramento do íon $m/z$ 217.....	37

<b>Tabela 13:</b> Razão Hopano/ Colestano (20R) + (20S).....	38
<b>Tabela 14:</b> Monitoramento do íon $m/z$ 231.....	39
<b>Tabela 15:</b> Monitoramento do íon $m/z$ 245.....	39
<b>Tabela 16:</b> Monitoramento do íon $m/z$ 259.....	39
<b>Tabela 17:</b> Monitoramento do íon $m/z$ 253.....	41
<b>Tabela 18:</b> Monitoramento do íon $m/z$ 267.....	41
<b>Tabela 19:</b> Monitoramento do íon $m/z$ 125.....	44
<b>Tabela 20:</b> Quadro de Comparação dos parâmetros geoquímicos.....	45
<b>Tabela 21:</b> Massas das frações ácidas obtidas.....	46
<b>Tabela 22:</b> Massa de Hidrocarbonetos obtidas nos óleos.....	47
<b>Tabela 23:</b> Hidrocarbonetos derivados de Ácidos Lineares $m/z$ 71.....	48
<b>Tabela 24:</b> Monitoramento do íon $m/z$ 191.....	49
<b>Tabela 25:</b> Monitoramento do íon $m/z$ 231 na fração ácida.....	51
<b>Tabela 26:</b> Monitoramento do íon $m/z$ 259 na fração ácida.....	51
<b>Tabela 27:</b> Monitoramento do íon $m/z$ 253.....	52
<b>Tabela 28:</b> Monitoramento do íon $m/z$ 267.....	52
<b>Tabela 29:</b> Atribuição dos Carbonos para o Ergosterol (solvente dimetil sulfoxido)...	57
<b>Tabela 30:</b> Atribuição dos Carbonos para o Acetato de Ergosterol (solvente $CDCl_3$ )...	58
<b>Tabela 31:</b> Frações 5-6 Dihidroergosterol Acetato.....	60
<b>Tabela 32:</b> Atribuição dos Carbonos para o 5-6 Dihidroergosterol Acetato (solvente $CDCl_3$ ).....	61
<b>Tabela 33:</b> Massa de fração ácida obtida.....	69
<b>Tabela 34:</b> Massas obtidas na esterificação.....	69
<b>Tabela 35:</b> Massas obtidas na redução.....	70
<b>Tabela 36:</b> Massas dos produtos tosilados obtidos.....	70
<b>Tabela 37:</b> Massas de hidrocarbonetos obtida.....	71

## Índice de Figuras

<b>Figura 1:</b> Ciclo do Carbono.....	2
<b>Figura 2:</b> Etapas na Formação do Petróleo.....	4
<b>Figura 3:</b> Tipos de querogênio, caracterizados em diagrama de Van Krevelen.....	5
<b>Figura 4:</b> Classes de Biomarcadores.....	9
<b>Figura 5:</b> Localização do Campo de Marlim na Bacia de Campos.....	13
<b>Figura 6:</b> Proposta de Fragmentação dos Alcanos lineares.....	22
<b>Figura 7:</b> Procedência do pristano e fitano.....	23
<b>Figura 8:</b> Fragmentação dos Alcanos Isoprenóides.....	24
<b>Figura 9:</b> Compostos Sesquiterpanos bicíclicos.....	25
<b>Figura 10:</b> Mecanismo de fragmentação dos sesquiterpanos bicíclicos.....	26
<b>Figura 11:</b> Terpanos Tricíclicos.....	27
<b>Figura 12:</b> Terpanos Tetracíclicos.....	28
<b>Figura 13:</b> Mecanismo proposto para fragmentação dos terpanos.....	29
<b>Figura 14:</b> Trisnorhopano (Tm) e Trisnorneohopano (Ts).....	31
<b>Figura 15:</b> Origem do Gamacerano.....	32
<b>Figura 16:</b> Hopano e Gamacerano.....	32
<b>Figura 17:</b> Origem dos hopanos desmetilados.....	34
<b>Figura 18:</b> Cromatograma $m/z$ 191.....	35
<b>Figura 19:</b> Cromatograma $m/z$ 177.....	35
<b>Figura 20:</b> Esteranos.....	36
<b>Figura 21:</b> Mecanismo de fragmentação dos esteranos.....	36
<b>Figura 22:</b> Classes de Alquil Esteranos.....	39
<b>Figura 23:</b> Fragmentação dos esteranos e alquil esteranos monoaromáticos.....	41
<b>Figura 24:</b> Série de esteróis triaromáticos.....	42
<b>Figura 25:</b> Carotenóide e $\beta$ -carotano.....	43
<b>Figura 26:</b> Fragmentação dos hidrocarbonetos derivados dos ácidos hopânicos.....	49
<b>Figura 27:</b> Fragmentação do Acetato de ergosterol.....	56
<b>Figura 28:</b> Ergosterol.....	57

<b>Figura 29:</b> Acetato de Ergosterol.....	58
<b>Figura 30:</b> 5-6 Dihidroergosterol Acetato.....	61
<b>Figura 31:</b> Produtos da Eliminação.....	63
<b>Figura 32:</b> Produtos da Eliminação.....	64
<b>Figura 33:</b> Fragmentação do composto 4c.....	64
<b>Figura 34:</b> Coluna cromatográfica de sistema de extração contínua para extração da fração ácida.....	68
<b>Figura 35:</b> Sistema de lavagem.....	73

### **Índice de esquemas**

<b>Esquema I:</b> Fluxograma do Isolamento das Frações Ácidas.....	15
<b>Esquema II:</b> Fluxograma de Derivatização dos Ácidos Carboxílicos.....	15
<b>Esquema III:</b> Fluxograma do Fracionamento da Fração Neutra.....	16
<b>Esquema IV:</b> Rota sintética de obtenção de 5a.....	19
<b>Esquema V:</b> Rota sintética de obtenção de 5a.....	55
<b>Esquema VI:</b> Rota Sintética para obtenção do composto 5a.....	65



## **Introdução**

O estágio atual de conhecimento da geologia do petróleo depara-se com inúmeras barreiras para o entendimento dos fenômenos controladores de acumulações petrolíferas. Uma dessas barreiras reside na compreensão dos processos que interferem na migração dos hidrocarbonetos em bacias sedimentares, partindo das rochas geradoras e chegando, através dos meios permoporosos, aos reservatórios onde hoje podem ser encontrados.<sup>(1,4)</sup>

Um desses processos, alvo de pesquisa na comunidade científica internacional, é a ação dos ácidos orgânicos no meio poroso de modo a melhorar ou danificar a porosidade efetiva, conseqüentemente interferindo no fluxo migratório de fluidos em uma bacia.<sup>(1)</sup> O estudo a nível estrutural dos componentes da fração ácida correlacionando com os componentes da fração neutra em petróleos brasileiros, além de serem pouco explorados, pode influenciar significativamente para o entendimento dos processos que envolvem geração, migração e biodegradação de óleos.<sup>(2,3)</sup>

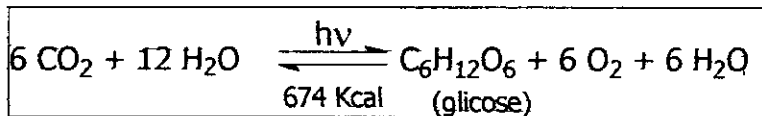
### Formação do Petróleo

Os pré-requisitos para a existência de rochas geradoras de petróleo são a produção, acumulação e preservação de matéria orgânica não degradada, composta de moléculas orgânicas direta ou indiretamente derivadas dos organismos. Depois de sintetizada pelos organismos, a matéria orgânica deve ser depositada e preservada no ambiente deposicional para, em função de eventos geológicos posteriores, vir a se transformar em petróleo.<sup>(4)</sup>

A fotossíntese é a base para a produção da matéria orgânica, pois é um processo de reação do hidrogênio da água com o CO<sub>2</sub> para, com absorção de energia solar, produzir a matéria orgânica na forma de glicose. A glicose, relativamente rica em energia, é sintetizada pelas plantas verdes com a ajuda da clorofila. Este processo transforma a energia luminosa em energia química.<sup>(4)</sup>

A partir da glicose, os organismos autotróficos (organismos que sintetizam a matéria orgânica) podem metabolizar polissacarídeos, tais como celulose e o amido (constituintes necessários para a formação da biomassa), e todos os demais constituintes necessários à própria subsistência.<sup>(4)</sup>

A reação da fotossíntese é dada pela seguinte equação:



A princípio qualquer organismo vivo constitui fonte de matéria orgânica para o petróleo. No entanto, somente os microorganismos tais como constituintes do fito e zooplâncton e bactérias tem importância significativa como fonte de matéria orgânica para formação de rochas geradoras.

Para que o petróleo seja formado a matéria orgânica deve ser preservada e transformada através de reações químicas ao longo de milhões de anos. Apenas 0,1% do carbono presente na matéria orgânica é preservado em sedimentos e poderá ser convertidos em petróleo, os 99,9% restantes são reciclados. A produção e preservação da matéria orgânica na natureza é mostrada através do ciclo do carbono orgânico na natureza (figura 1).<sup>(4)</sup>

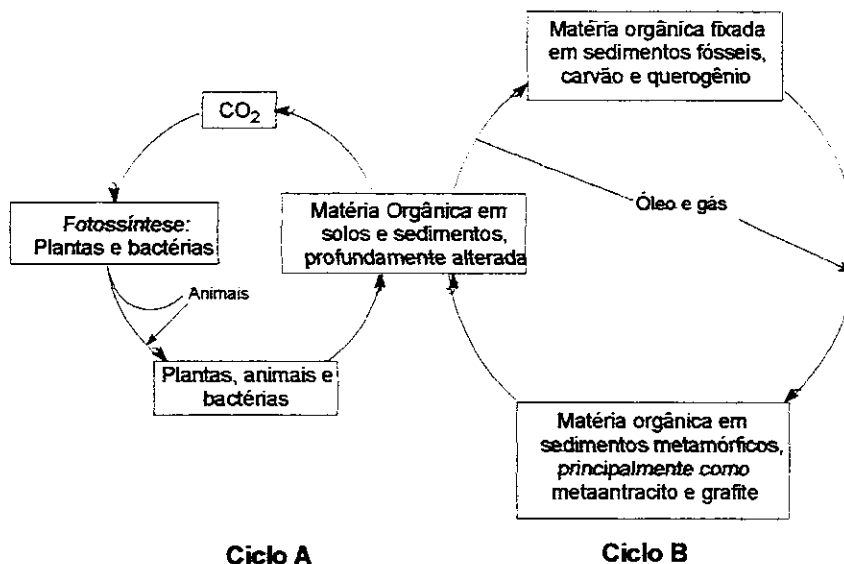


Figura 1: Ciclo do Carbono

O ciclo A apresenta a produção de matéria orgânica através da fotossíntese. Após a morte de plantas, animais e bactérias a matéria orgânica é depositada em sedimentos, sofrendo alterações causadas pela ação química e bacteriana. Dependendo das condições de sedimentação a mesma pode ser totalmente oxidada gerando novamente  $\text{CO}_2$  como ocorre em 99,9% dos casos, ou pode ser preservada sob condições anaeróbicas, em sedimentos na forma de carvão ou querogênio como pode ser observada no ciclo B. Uma vez em sedimentos a preservação da matéria orgânica estará restrita apenas a influência de eventos tectônicos, desta forma sendo exposta ao ar atmosférico ou água e será convertida novamente a  $\text{CO}_2$ . A matéria orgânica que conseguir completar o ciclo B poderá ser convertida em petróleo.<sup>(4)</sup>

Para que a matéria orgânica dos sedimentos não seja oxidada, e convertida a  $\text{CO}_2$  (Figura 1) a mesma deve ser depositada em ambientes livres de oxigênio, são chamados de zonas anóxicas. Dentre os ambientes deposicionais mais propícios à formação dessas zonas anóxicas pode-se destacar: deltas de rios; zonas de ressurgências; fundo de mares fechados, lagos e lagunas; especialmente em zonas tropicais. Portanto, a matéria orgânica acumulada só é preservada em locais onde a presença de oxigênio é muito pequena como nas profundezas de lagos, mares, golfos marinhos e deltas, onde a ação de bactérias e saprófagos bentônicos é muito reduzida.<sup>(4)</sup>

Uma vez depositada e preservada, a matéria orgânica é submetida a três fases principais de evolução: diagênese, catagênese e metagênese.

### **Diagênese, Catagênese e Metagênese da Matéria Orgânica**

Os três principais estágios de evolução da matéria orgânica nos sedimentos são: diagênese, catagênese e metagênese (Figura 2).

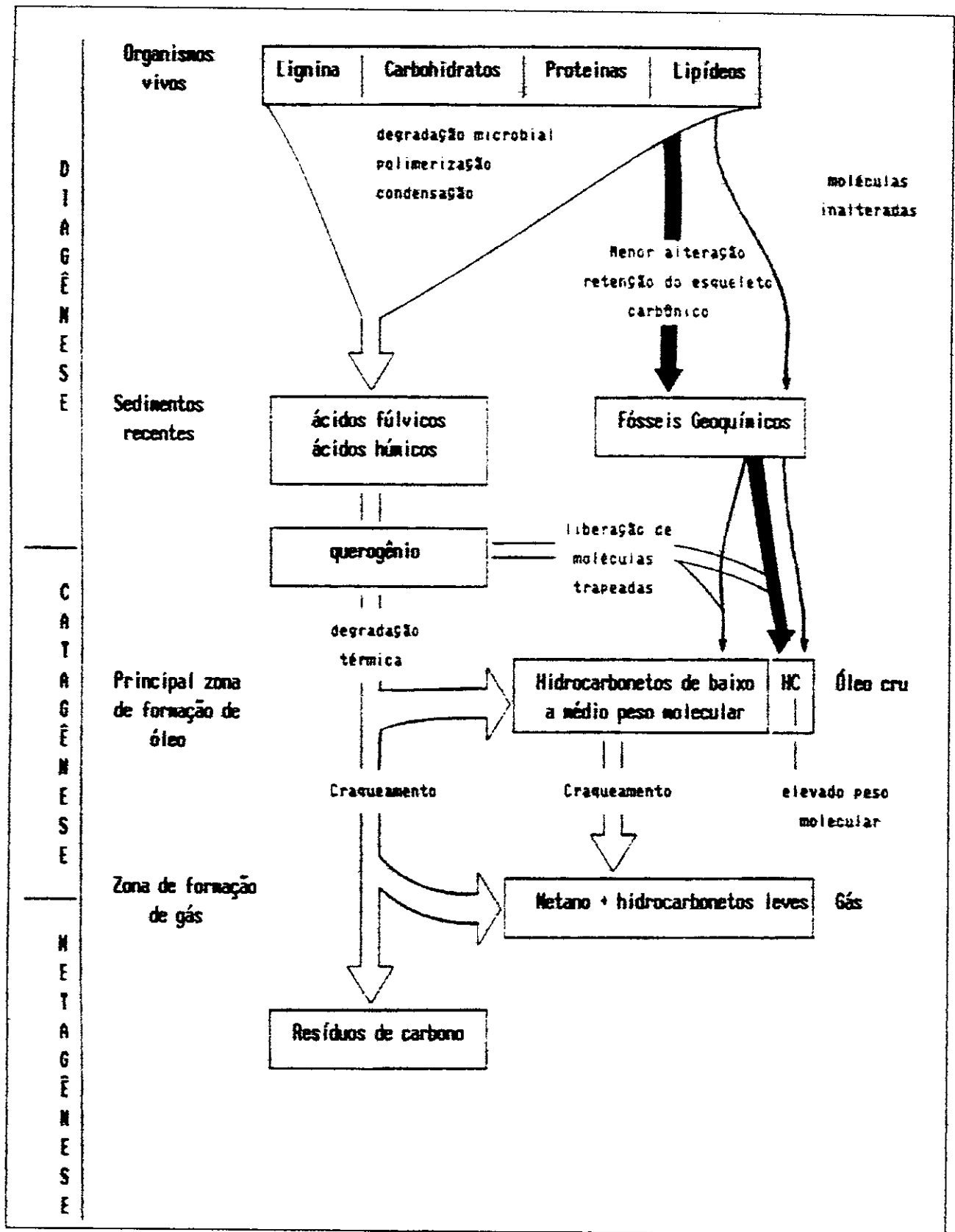


Figura 2: Etapas na Formação do Petróleo<sup>(4)</sup>

A diagênese tem início nos sedimentos recém depositados, onde a atividade microbiana é um dos principais agentes de transformação. Com o soterramento progressivo, ligações heteroatômicas e grupos funcionais são eliminados; dióxido de carbono, água e alguns componentes pesados, como N, S e O, são liberados. Ao final da diagênese, a matéria orgânica consiste, principalmente, em querogênio. Em termos de exploração de petróleo, as rochas geradoras são consideradas imaturas nesse estágio.<sup>(4)</sup>

O querogênio é a fração de matéria orgânica das rochas sedimentares insolúvel nos solventes orgânicos (a parte solúvel é o betume). Existem diferentes tipos de querogênio que podem ser reconhecidos por exame ótico e análises físico-químicas (figura 3). O querogênio do tipo I contém muitas cadeias alifáticas e poucos núcleos aromáticos, neste caso a razão H/C é alta e o potencial de geração de óleo e gás é elevado. O querogênio do tipo II contém maior proporção de anéis aromáticos e poliaromáticos, assim a razão H/C e o potencial de geração de óleo e gás são inferiores ao do querogênio do tipo I. O querogênio do tipo III contém principalmente grupos funcionais poliaromáticos e oxigenados, com poucas cadeias alifáticas, a razão H/C é baixa e o potencial de geração de óleo é insignificante, mas pode ainda gerar gás.<sup>(4)</sup>

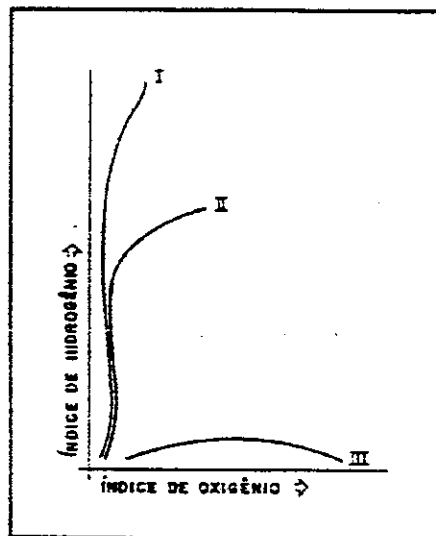


Figura 3: Tipos de querogênio, caracterizados em diagrama tipo Van Krevelen<sup>(5)</sup>

A catagênese resulta do aumento da temperatura durante o soterramento nas bacias sedimentares, proporcionando maturidade às rochas-matrizes. Durante a catagênese, parte do querogênio se transforma em hidrocarbonetos. Assim, se forma o óleo, em primeiro lugar, e em seguida, os hidrocarbonetos gasosos. Esse período corresponde ao principal estágio de formação de óleo e também ao principal estágio de formação do gás úmido.<sup>(4)</sup>

A metagênese somente é alcançada a grandes profundidades, onde se faz o rearranjo das moléculas aromáticas. Estas moléculas, previamente distribuídas de maneira aleatória no querogênio, agora se reúnem para formar agrupamentos relativamente complexos. Neste estágio as rochas geradoras são consideradas supermaturas ou senis, e gera-se apenas gás seco. Este último estágio de evolução da matéria orgânica começa mais cedo do que o metamorfismo da fase mineral.<sup>(4)</sup>

A sucessão dos principais estágios de evolução da matéria orgânica (diagênese, catagênese e metagênese) é comum a todos os tipos de sedimentos. A quantidade de hidrocarbonetos, sua composição e a profundidade de geração do óleo podem, no entanto, variar. Os parâmetros mais importantes são a natureza da matéria orgânica e a relação temperatura *versus* tempo.<sup>(4)</sup>

## **Migração**

Após sua geração o petróleo é expulso da rocha geradora e migra através de rochas porosas e falhas saturadas de água até encontrar uma trapa local onde fica armazenado. A migração do petróleo pode ocorrer em várias etapas: migração primária, secundária e terciária.

### **Migração Primária**

A saída dos componentes do petróleo do querogênio e seu transporte através dos capilares e poros estreitos de uma rocha-fonte de granulação fina

constituem o mecanismo conhecido como migração primária. Tal fato ocorre devido à geração do petróleo causar um aumento de pressão na rocha geradora, levando a expulsão do óleo para rochas mais porosas e permeáveis.<sup>(5)</sup>

#### Migração Secundária

Consiste no movimento do petróleo como uma fase contínua através de rochas saturadas de água (rochas carreadoras) até encontrar uma trapa para se acumular. Neste caso o petróleo migra devido sua menor densidade em relação à água que preenche os poros das rochas carreadoras.<sup>(5)</sup>

Ao encontrar uma trapa o petróleo fica ali armazenado, a trapa é uma armadilha geológica formada por rochas permoporosas que se caracterizam na maioria das vezes pela forma convexa da sua parte superior, estas rochas possuem acima em combinação uma rocha impermeável denominada de rocha capeadora.<sup>(5)</sup>

#### Migração Terciária

Consiste na remobilização do hidrocarboneto trapeado, de uma trapa à outra (remigração). Esta remobilização se deve normalmente a eventos tectônicos, tais como, dobramento, falhamento ou soergimento epeirogenético, que alteram a condição de equilíbrio dinâmico pré-existente.<sup>(6)</sup>

#### **Processo de alteração do Petróleo**

A composição química do petróleo pode ser modificada após a acumulação no reservatório, dentre os processos de alteração estão: o craqueamento térmico, fracionamento evaporativo, "leakage" (vazamento parcial) e a biodegradação.<sup>(5)</sup>

O craqueamento térmico ocorre quando o óleo depositado sofre ação de aumento de temperatura, à medida que a profundidade aumenta ocorre um

aumento significativo da temperatura. Este fenômeno associado ao tempo de residência nesta temperatura torna o óleo menos denso devido às quebras dos compostos pesados a mais leves e gases.<sup>(5)</sup>

A biodegradação de óleos é efetuada por bactérias que podem ser introduzidas na rocha-reservatório pela circulação de águas subterrâneas. Os microorganismos atacam os hidrocarbonetos na seguinte ordem: hidrocarbonetos lineares, ramificados, isoprenóides e cicloalcanos. Tem sido atribuída a processos degradativos a ocorrência de cicloalcanos com esqueletos modificados: triterpanos desmetilados ou com anel seccionado são os mais representativos.<sup>(3, 7)</sup>

### **Biomarcadores**

Biomarcadores ou marcadores biológicos são compostos que ocorrem como misturas complexas em sedimentos e petróleos (figura 4). Esses compostos possuem relação direta com compostos que ocorrem em organismos vivos, desta forma os biomarcadores são capazes de transmitir informações específicas com relação à origem da matéria orgânica sedimentar e sua evolução térmica.<sup>(5)</sup>



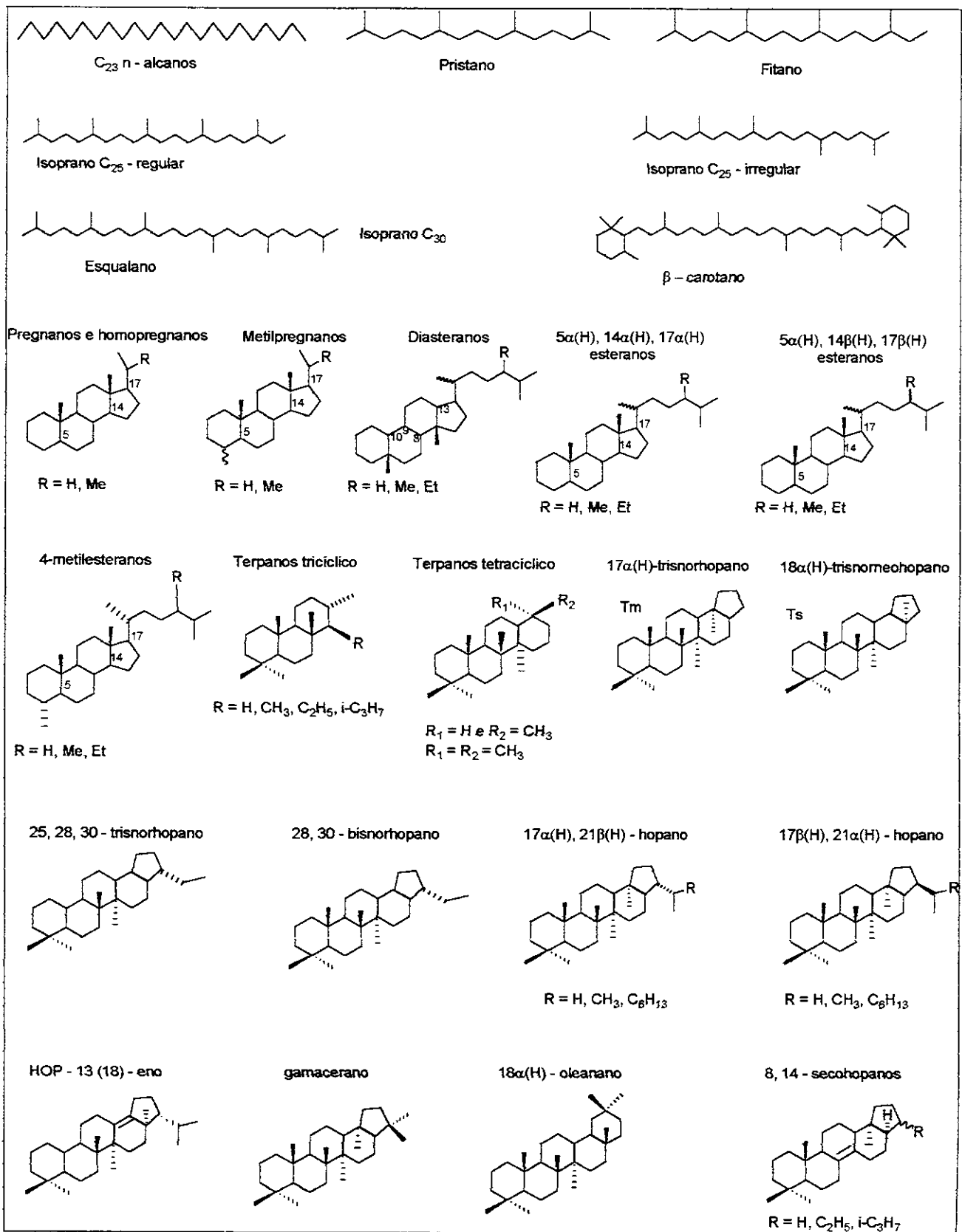


Figura 4: Classes de Biomarcadores

A importância dos biomarcadores na geoquímica orgânica está no fato que algumas classes de compostos presentes nas estruturas moleculares dos organismos quando incorporadas aos sedimentos, sofrem pequenas modificações durante o período de formação do óleo (diagênese e catagênese), preservando desta forma seus esqueletos básicos de carbono. Deve-se lembrar que em condições de temperaturas de aproximadamente 150-200°C os biomarcadores tem suas concentrações severamente reduzida ou zerada, uma vez que as moléculas orgânicas são severamente craqueadas.<sup>(8)</sup>

Na figura 4 pode-se observar as principais classes de biomardores que podem ser encontradas nas análises dos óleos.

### **Aspectos Geológicos da Bacia de Campos<sup>(9,10)</sup>**

A Bacia de Campos, limitada ao norte pelo Alto de Vitória e ao sul pelo Alto de Cabo Frio, é a área sedimentar petrolífera mais prolífica da plataforma continental brasileira. Ocupa cerca de 30.000 km<sup>2</sup> até a cota batimétrica de -200 metros, dos quais apenas 600 km<sup>2</sup> estão na parte terrestre. Levantamentos geofísicos indicam que ela se estende até áreas com lâmina de água superior a 3.000 metros.

A estratigrafia é similar àquela das demais bacias marginais da costa leste brasileira. Sobre um substrato basáltico (aproximadamente 130 milhões de anos), foram depositados sedimentos clásticos, grosseiros a finos e coquinas, tipicamente alúvio-lacustre, representativos da fase "rift". Estes sedimentos são recobertos, em toda a bacia, por rochas clásticas e evaporitos aptianos, cuja possança aumenta para leste-nordeste. Com o rompimento da crosta continental e com o estabelecimento do golfo inicial, instalou-se uma plataforma clássica-carbonática do tipo rampa (Formação Macaé). Esta plataforma foi afogada, no Albo-Cenomaniano, pelo progressivo basculamento da bacia e estabelecimento da fase de oceano aberto. Deste modo, do Cenomaniano até o Paleogeno, foram depositados calcetitos, margas e folhelhos de água profunda, contendo

reservatórios arenosos turbidíticos e seus equivalentes de água rasa transgressiva de sedimentação.

Nesta bacia, uma discordância regional marca a passagem do Cretáceo para o Terciário. Sobre esta discordância, assentaram-se arenitos turbidíticos com grande espessura e ampla distribuição, resultantes da progradação de um conjunto de sistemas deposicionais, formados por leques deltáicos, plataforma carbonática, sedimentos de talude e bacia. Este tipo de sedimentação progradação se estendeu até o fim do Terciário.

Superimpondo a este arcabouço da fase tafrogênica, ocorre outro estilo tectônico que afeta a seção pós-sal, a exemplo das demais bacias da costa leste. Esta estruturação é responsável pela formação de grande número de feições dômicas, alinhadas ao longo de falhamentos lístricos, que morrem nas camadas evaporíticas, nas áreas onde o sal apresentava grande espessura, esta movimentação, iniciada já no Eoalbian, estendeu-se até o Mioneno. Deste modo, a movimentação salífera inicial controlou a distribuição das fases carbonáticas permo-porosa, e posteriormente, durante as falhas de crescimento, determinou a formação das calhas estruturais profundas. Estas últimas, captando os arenitos turbidíticos que estavam sendo lançados na bacia, controlaram sua geometria e continuidade lateral. Onde a halocinese foi menos intensa, a sedimentação destes reservatórios processou-se de forma mais uniforme e extensa, formando corpos do tipo "blanket".

Análises geoquímicas do pacote pelítico da bacia indicam a existência de intervalos de excelente potencial gerador, maduros, na seção "rift" da Formação Lagoa Feia. Outros estudos, bem como evidências geológicas diretas, indicaram que estes geradores alcançaram a "janela de geração do óleo" tão somente no Oligoceno, ou em tempo ainda mais recente.

Deste modo, o óleo, gerado a grande profundidade, após extensa migração vertical e lateral, preencheu as estruturas e outras armadilhas presentes na Bacia de Campos nesta época tornando-a altamente prolífica.

Após dez anos de exploração na Bacia de Campos, foram descobertas 30 acumulações de hidrocarbonetos, as quais estão presentes em praticamente todos os reservatórios da bacia, desde basalto fraturado e coquinas do Neocomiano, até arenitos turbidíticos do Mioceno Inferior.<sup>(2,3)</sup>

O complexo Marlim, o qual contorna o campo gigante (de águas profundas) Marlim "offshore" ao Rio de Janeiro é atualmente a província de óleo mais promissora no Brasil, do ponto de vista tecnológico, em geoquímica e engenharia "offshore". A superfície total é de 350 km<sup>2</sup> e é a maior acumulação de óleo descoberta no Brasil, com uma capacidade estimada de 13,9 bilhões de barris. Os reservatórios do Oligoceno, constituídos por turbiditos do Carpebus, são compostos principalmente de material arenoso fino a médio no vasto sistema submarino.

A porosidade média varia entre 25-30% e o óleo tem aproximadamente 17-25 API. Os valores API geralmente aumentam ao sul do complexo Marlim.<sup>(10)</sup>

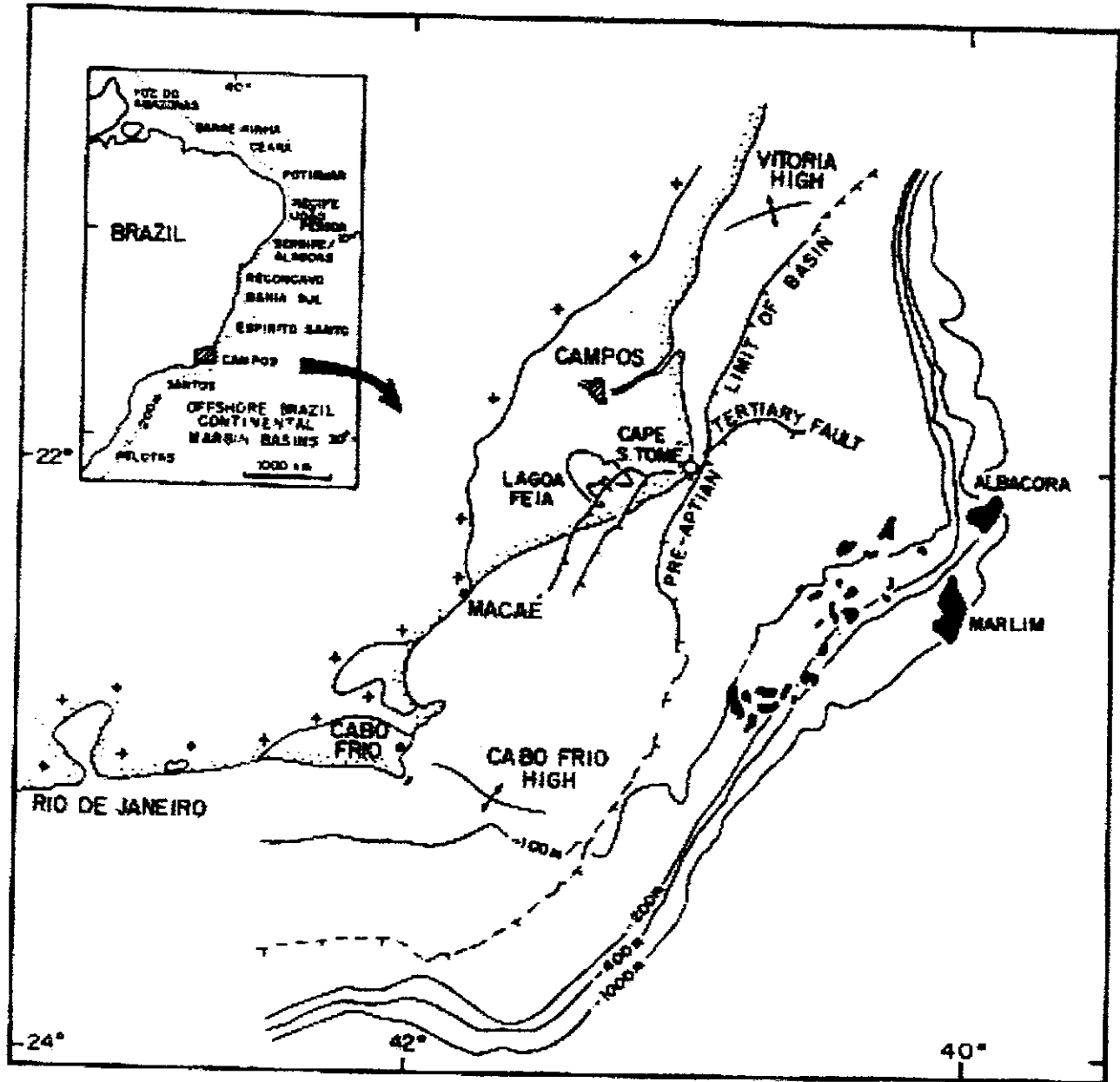


Figura 5: Localização do Campo de Marlim na Bacia de Campos<sup>(9)</sup>

### **Objetivos**

Este projeto se resume no estudo de óleos de três poços do Campo de Marlim, Bacia de Campos. Esta bacia foi escolhida por ser a maior em extensão e em franca atividade. O petróleo desta bacia possui um nível considerável de

biodegradação dando origem a uma fração ácida interessante de ser estudada. A literatura <sup>(11)</sup> mostra que a fração ácida de petróleo é pouco estudada, e por outro lado a fração ácida do petróleo do Campo de Marlim não foi objetivos de estudo anteriores.

Através do estudo em cromatógrafo gasoso com detector seletivo de massas (CG/EM), foi possível explorar as variações de classes de ácidos que constituirão em biomarcadores, e pretende-se relacionar parâmetros que possam fornecer subsídios nos processos de biodegradação, migração e evolução térmica da bacia.

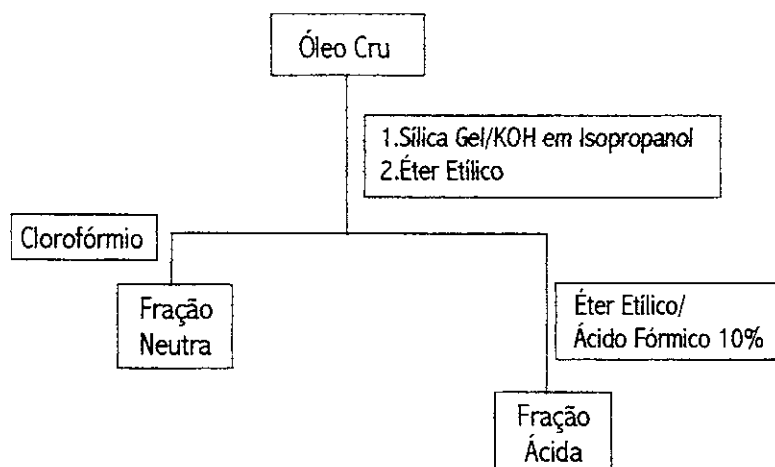
Para a identificação das detecções em CG/EM dos biomarcadores são necessárias as coinjeções com padrões, porém alguns ésteres terpênicos não estão disponíveis no mercado, daí a necessidade de se sintetizar um biomarcador de estrutura básica, o éster 5a (esquema V, página 55) um biomarcador aromático no anel C derivado do ergosterol (1), que foi detectado em outros óleos do tipo marinho evaporítico e lacustre salino em nosso grupo de pesquisa.

Os estudos das frações insaturadas destes óleos foram pouco explorados, neste trabalho pretende-se analisar as frações insaturadas principalmente os compostos aromáticos.

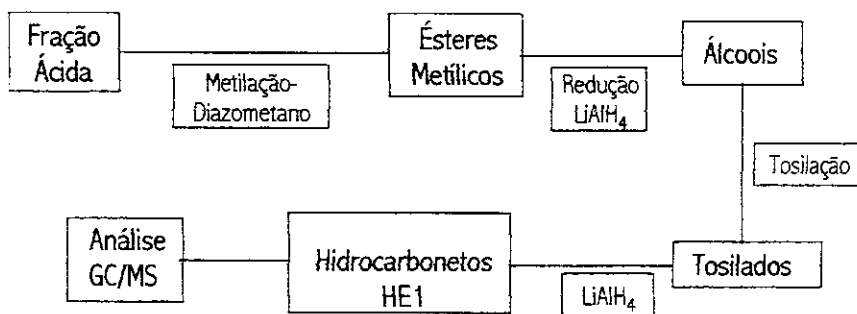
## **Parte Experimental**

As frações neutras dos óleos foram cromatografadas seguindo o esquema III. As frações ácidas dos óleos foram submetidas à extração seguindo o esquema I, derivatizados a ésteres metílicos e serão analisados em CG e CG/EM (equipamento HP5970B- MSD). A seguir serão transformados em seus respectivos hidrocarbonetos, como mostra o esquema II. Os hidrocarbonetos HE1 serão correlacionados entre si e com a fração neutra (F1P1, F1P2, F2P1, F2P2, F2P3 e F2P4) obtidas no esquema III. As principais classes de biomarcadores serão identificadas em cada uma das frações e correlacionadas entre si.

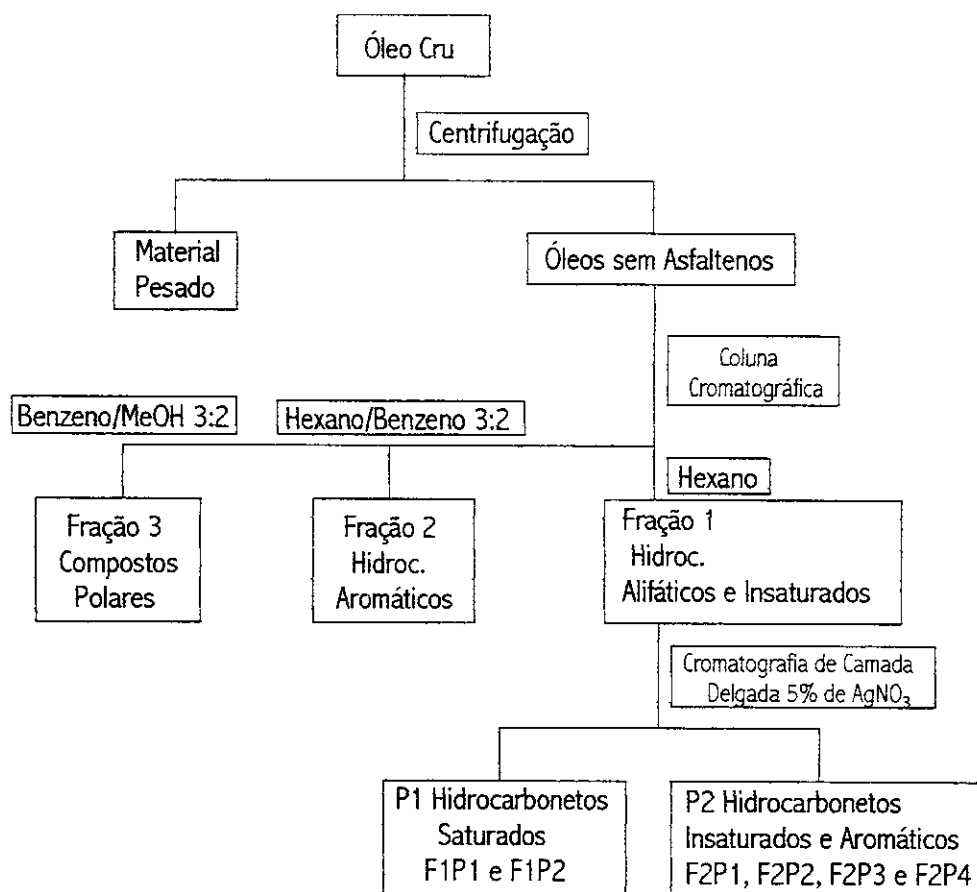
Esquema I: Fluxograma do Isolamento das Frações Ácidas.



Esquema II: Fluxograma de Derivatização dos Ácidos Carboxílicos.



Esquema III: Fluxograma do Fracionamento da Fração Neutra.



As análises por CG/EM das frações neutras e ácidas dos óleos acima mencionados foram realizadas no equipamento HP5970-MSD usando-se a coluna HP5MS-(5% fenilmetilpolisiloxano), pelos métodos de análise:

**Método 1:**

Temperatura do injetor B: 300°C

Temperatura do detector B: 280°C

Tempo de equilíbrio do forno: 0,50 minuto

Temperatura máxima do forno: 300°C

Temperatura inicial: 70°C

Tempo inicial: 2 minutos

Velocidade linear do gás de arraste (He tipo V): 100 mL/min



<i>Programa</i>	<i>Velocidade (°C/min)</i>	<i>Temperatura final (°C)</i>	<i>Tempo final (min)</i>
1	4.00	270	0.00
2	10.00	300	25.00

Tempo total: 77,50 min

Método 2:

Temperatura do injetor B: 300°C

Temperatura do detector B: 280°C

Tempo de equilíbrio do forno: 0,50 minuto

Temperatura máxima do forno: 300°C

Temperatura inicial: 70°C

Tempo inicial: 2 minutos

Velocidade linear do gás de arraste (He tipo V): 100 mL/min

<i>Programa</i>	<i>Velocidade (°C/min)</i>	<i>Temperatura final (°C)</i>	<i>Tempo final (min)</i>
1	30.00	190	0.00
2	1.50	250	0.00
3	2.0	300	20.00

Tempo total: 91,00 min

Análises utilizadas no projeto:

TIC: Cromatograma de corrente iônica total "scan"

RIC: Cromatograma dos íons reconstruídos

SIM: Monitoramento do íon seletivo

Os índices de retenção (IR), foram calculados utilizando a fórmula:

$$IR = 100n + 100\Delta n \frac{tr_i - tr_x}{tr_z - tr_x}$$

n: número de carbonos do n-alcano que elui antes do composto em análise

tr<sub>i</sub>: tempo de retenção do composto em análise

tr<sub>x</sub>: tempo de retenção do n-alcano que elui antes do composto em análise

tr<sub>z</sub>: tempo de retenção do n-alcano que elui após do composto em análise

Os padrões utilizados para os cálculos dos índices de retenção foram: os hidrocarbonetos lineares obtidos de petróleo de origem lacustre salina do próprio grupo e padrões provenientes do CENPES – Petrobrás (terpanos e esteranos) de petróleos de diferentes origens.

Para a identificação dos compostos também se fez uso de um banco de dados, no caso foi utilizada a biblioteca Willey 275 um banco de dados com mais de 275 mil compostos.

### Solventes

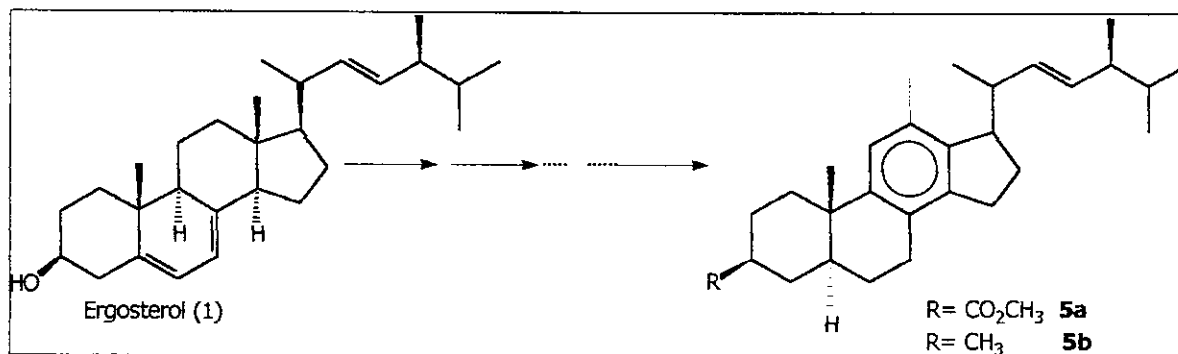
Deve-se lembrar que todos os solventes utilizados no trabalho experimental foram previamente tratados e bidestilados para que houvesse menor interferência de alguma contaminação nos resultados finais.

### Síntese

O uso de padrões associado a índices de retenção e espectros de massa é um protocolo quando se trabalha na identificação de componentes de amostras que contém centenas de compostos.<sup>(8,11)</sup>

Assim sendo, está se trabalhando na síntese de algumas classes de biomarcadores previamente detectados na análise de óleos da Bacia de Campos. O nosso objetivo é a síntese do biomarcador 5a partindo do ergosterol 1, esquema IV página 19.

Esquema IV: Rota sintética de obtenção de **5a** <sup>(12)</sup>



## **Resultados e discussões**

### **Análise da Fração Neutra e Ácida dos óleos da Bacia de Campos**

Os óleos utilizados nas análises foram amostrados na Bacia de Campos, e coletadas por especialistas da PETROBRÁS/ CENPES em três diferentes poços: PCM1, PCM2 e PCM3, óleos que possuem graus API que variam de 17 a 25° API.

A fração neutra foi obtida através do processo de separação em coluna cromatográfica, e posterior purificação em cromatografia de camada delgada preparativa garantindo assim, a predominância de compostos saturados e insaturados.

Os óleos foram submetidos a fracionamento por eluição em coluna cromatográfica [sílicagel 60 de coluna (Merck 9385)], com gradiente de polaridade da mistura de solventes (hexano, benzeno e metanol) sendo as frações separadas conforme o volume de solvente adicionado (tabela 1). Tal fracionamento foi realizado para separação das frações das principais classes, alifáticas (F1), aromáticas (F2) e polares (F3) tendo os resultados observados na tabela 2.

Tabela 1: Solventes utilizados no fracionamento dos óleos

<i>Eluente</i>	<i>Volume (mL)</i>	<i>Fração</i>
n-hexano	120	F1
n-hexano/ benzeno 3:2	120	F2
benzeno/ metanol 3:2	120	F3

Tabela 2: Massa das frações obtidas com o fracionamento dos óleos em coluna cromatográfica

<i>Óleo</i>	<i>Massa fracionada(g)</i>	<i>F1</i>	<i>%</i>	<i>F2</i>	<i>%</i>	<i>F3</i>	<i>%</i>
PCM1	4.0032	0.7615	19.0	1.2070	30.1	1.7200	42.9
PCM2	4,1756	0.6149	14.7	0.8615	20.6	2.6101	62.5
PCM3	4.1254	0.5745	13.9	1.5219	36.9	1.6939	41.1

Em seguida a fração F1 foi separada em F1P1 e F1P2 e a fração F2 separada em F2P1, F2P2, F2P3 e F2P4, através de placas preparativas usando-se sílica PFG (Merck 1.07748) impregnada com 5% de nitrato de prata, para separação dos compostos saturados de aromáticos, objetivando analisar biomarcadores aromáticos. As frações F1 foram eluídas em hexano enquanto que as frações F2 foram eluídas em éter de petróleo. Os resultados são apresentados na tabelas 3 e 4 abaixo.

Tabela 3: Fracionamento da Fração F1

<i>Fração</i>	<i>Massa (g)</i>	<i>F1P1 (g)</i>	<i>%</i>	<i>F1P2 (g)</i>	<i>%</i>
PCM1	0.2256	0.1660	73.6	0.0085	4.0
PCM2	0.2384	0.1434	60.1	0.0645	27.0
PCM3	0.2131	0.1532	71.9	0.0060	3.0

Tabela 4: Fracionamento da Fração F2

<i>Fração</i>	<i>Massa (g)</i>	<i>F2P1(g)</i>	<i>%</i>	<i>F2P2(g)</i>	<i>%</i>	<i>F2P3(g)</i>	<i>%</i>	<i>F2P4(g)</i>	<i>%</i>
PCM1	0.2105	0.0639	30.3	0.0173	8.2	0.0203	9.6	0.0424	20.1
PCM2	0.1647	0.0258	15.6	0.0411	25.0	0.0257	15.6	0.0228	13.8
PCM3	0.2160	0.0648	30.0	0.0218	10.1	0.0107	5.0	0.0098	4.5

Inicialmente as frações foram injetadas no modo "scan" para se obter o cromatograma de corrente iônica total (TIC) após a análise do TIC foi feito o monitoramento dos íons selecionados (SIM) (tabela 5), para análise de terpanos e esteranos foram também monitorados os íons referentes aos pesos moleculares.

Tabela 5: Biomarcadores e seus íons característicos, em geral mais abundantes (pico Base)

<i>Classe do Biomarcador</i>	<i>Íon característico (m/z)</i>
Alcanos Lineares	71, 85, 99
Alcanos Isoprenóides	113, 183, 197
Sesquiterpanos Bicíclicos	109, 123
Terpanos Tricíclicos	191, 123
Tetracíclicos	191, 123
Pentacíclicos	191, 177
Esteranos	217, 218, 231
Esteróis Aromáticos	253
β-Carotano	125, 133

Os índices de retenção (IR) para todos os componentes da fração neutra foram calculados utilizando como padrão uma série homóloga de hidrocarbonetos lineares.

## Fração Neutra <sup>(8)</sup>

### 1. Hidrocarbonetos Lineares

Na análise em CG/EM para os próximos resultados foram utilizados os cromatogramas dos íons reconstruídos (RIC) e SIM dos íons apresentados na tabela 5.

A distribuição dos n-alcanos nos reservatórios refletem a matéria orgânica de origem, a evolução térmica, o processo de expulsão - migração do óleo gerado e a extensão da biodegradação. <sup>(13,14)</sup>

O íon  $m/z$  71 e os íons moleculares em geral são utilizados para análise dos hidrocarbonetos lineares. Os hidrocarbonetos lineares em geral apresentam a fragmentação a seguir:

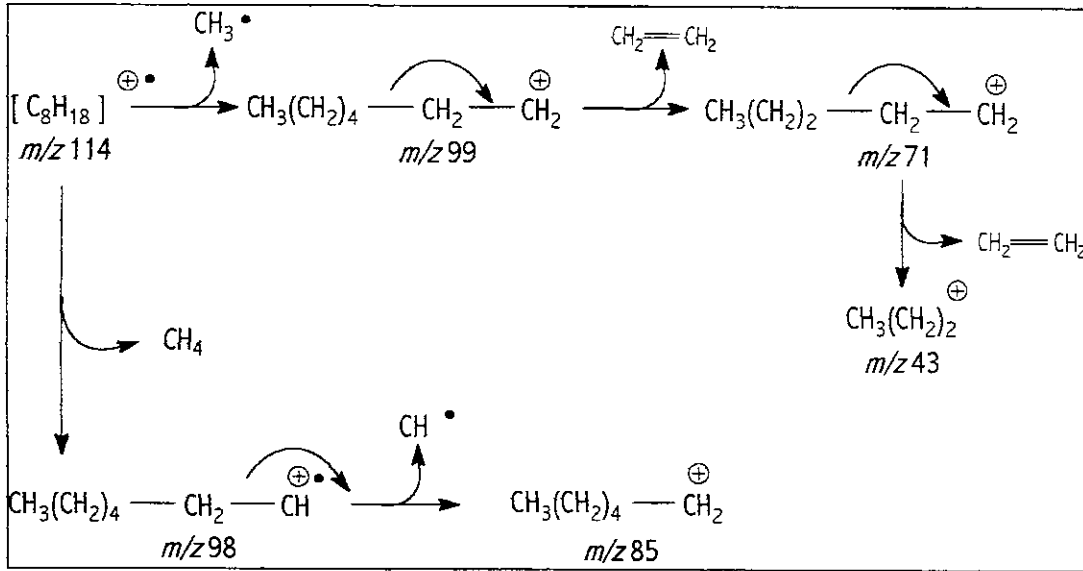


Figura 6: Proposta de Fragmentação dos Alcanos lineares

Os anexos 1-3 apresentam o cromatograma total de íons (TIC) para os óleos enquanto que os anexos 4-6 apresentam o cromatograma reconstituído de íons  $m/z$  71 (RIC- $m/z$  71) para cada óleo em análise. A tabela 6 mostra a análise de hidrocarbonetos lineares detectados com os respectivos índices de retenção.

Observa-se que os óleos PCM1, PCM2 e PCM3 apresentam perfil cromatográfico típico de petróleo com alto nível de biodegradação, ausência de  $n$ -alcanos e presença de poucos alcanos isoprenóides.

Tabela 6: Monitoramento do íon  $m/z$  71

Pico	Composto	$M^*$	PCM1	PCM2	PCM3
1	$C_{14}H_{30}$	198	1465.99	1468.19	1468.16
2	$C_{15}H_{32}$	212	1580.43	1582.41	1582.39

\* IR = Índice de retenção

## 2. Alcanos Isoprenóides

Os alcanos isoprenóides mais conhecidos são os regulares (unidades de isopreno ligados cabeça – cauda), entre eles o pristano ( $C_{19}$ ) (6) e o fitano ( $C_{20}$ ) (7); figura 7; são os mais abundantes. A abundância desses compostos foi relacionada ao ambiente deposicional do óleo, isto é se a relação Pristano/ Fitano for maior que um pode-se dizer que o ambiente deposicional é oxidante, caso esta relação seja inferior a um o ambiente deposicional é redutor, considerando que sejam essencialmente provenientes do fitol ou  $\alpha$ -Tocoferol como observado na figura 7. <sup>(8)</sup>

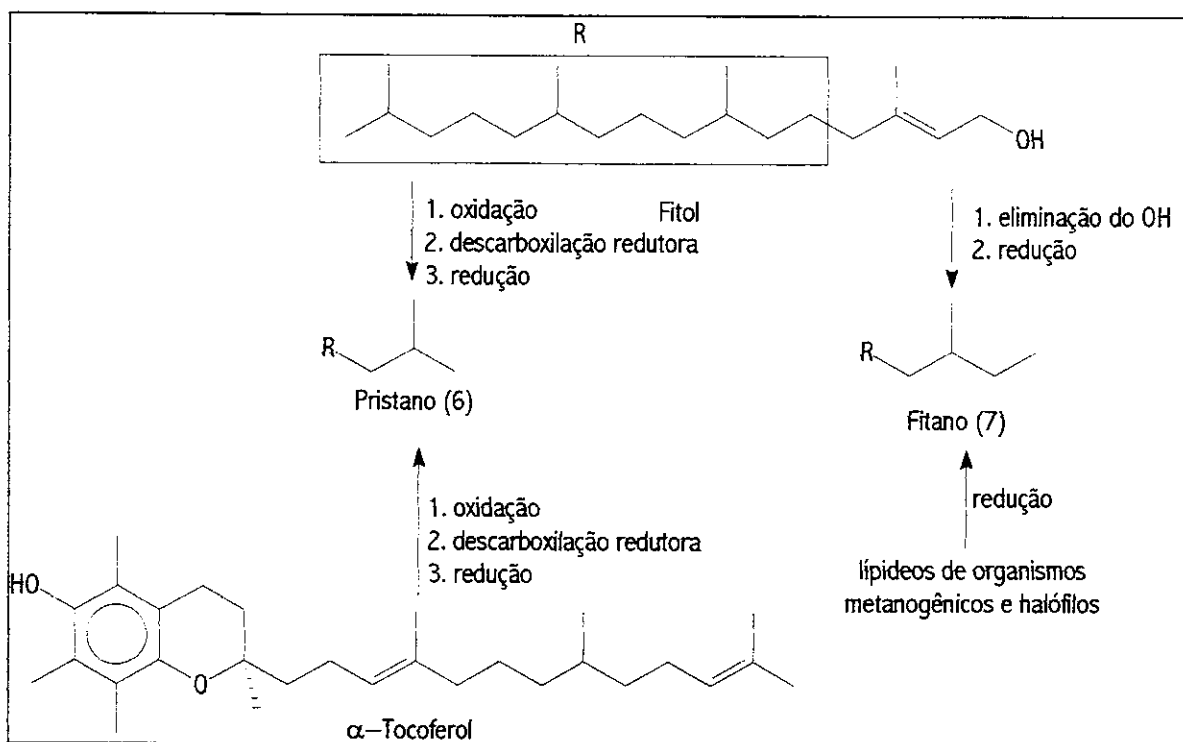


Figura 7: Procedência do pristano e fitano

Analisando os cromatogramas de íons reconstituído (RIC)  $m/z$  183 das amostras em análise (anexos 7-9), e as atribuições que se encontram na tabela 7, pode-se deduzir que o perfil em RIC apresentado é mais um indicativo de que estes óleos sofreram um forte processo de biodegradação pela ausência de

hidrocarbonetos lineares. Além disso, a razão Pristano/ Fitano (Tabela 8), (obtidos através da razão entre as áreas no TIC), indica que as amostras analisadas passaram por um processo oxidativo.

Os hidrocarbonetos isoprenóides em geral apresentam a fragmentação a seguir:

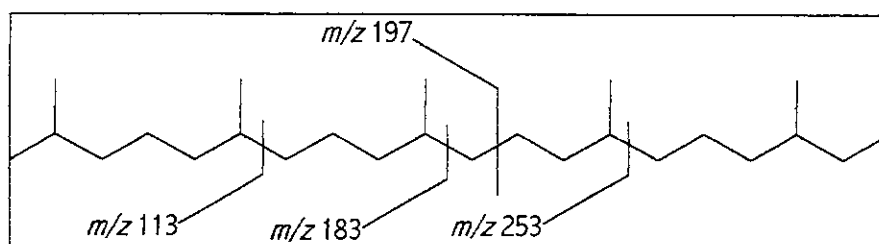


Figura 8: Fragmentação dos Alcanos Isoprenóides

Tabela 7: Monitoramento do íon  $m/z$  183

Pico	Composto	$M^*$	PCM1(IR)	PCM2 (IR)	PCM3 (IR)
1	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212	1436.64	1438.88	1438.88
2	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	1533.48	1535.53	1535.53
3	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240	1640.47	1642.32	1642.32
4	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	1739.32	1735.05	1735.05
5	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> (Pristano)	268	1800.11	1795.77	1795.74
6	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> (Fitano)	282	1906.38	1908.04	1904.75
7	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	296	1995.49	1993.70	2007.06

Tabela 8: Razão Pristano / Fitano

Amostra	Razão Pristano / Fitano
PCM1	3.23
PCM2	2.39
PCM3	3.05

### 3. Sesquiterpanos Bicíclicos

Na literatura há poucos relatos sobre essa classe de compostos que para estes óleos ainda não havia sido analisada. Entre os vários sesquiterpanos bicíclicos



somente a classe dos drimanos (tipo 8), eudesmano ( tipo 10) e labdanos ( tipo 11) puderam ser identificadas nos petróleos.<sup>(14)</sup>

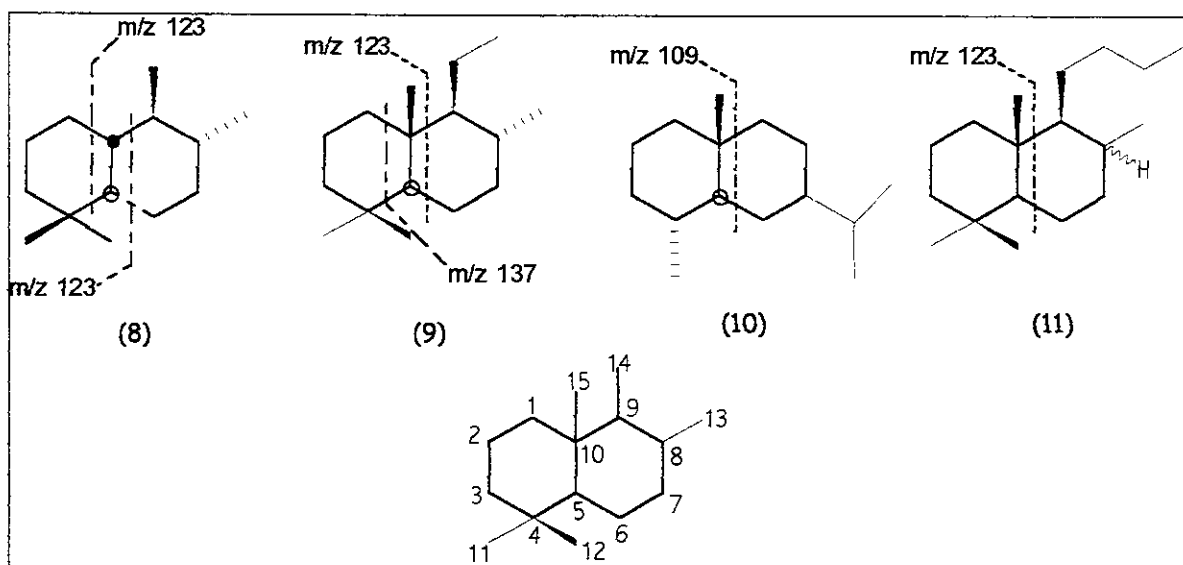


Figura 9: Compostos Sesquiterpanos bicíclicos

No caso dos sesquiterpanos bicíclicos os íons monitorados foram  $m/z$  109 e 123 e os íons moleculares 208 e 222, analisando os TIC  $m/z$  123 dos óleos (anexos 10-12), observou-se à presença do Drimano (8) e homodrimano (9) nos dois óleos, Como estes são do baixo Cretáceo e biodegradados, os sesquiterpanos bicíclicos podem ser provenientes de material recente ou em outra hipótese é que sejam provenientes de biodegração de terpanos tri, tetra e penta cíclicos. A tabela 9 apresenta a identificação desses compostos.<sup>(15,16)</sup>

Tabela 9: Monitoramento do íon  $m/z$  123

Pico	Composto	$M^*$	PCM1 (IR)	PCM2 (IR)	PCM3 (IR)
1	Drimano (8)	208	1546.18	1548.20	1548.20
2	Homodrimano (9)	222	1637.65	1636.68	1636.68

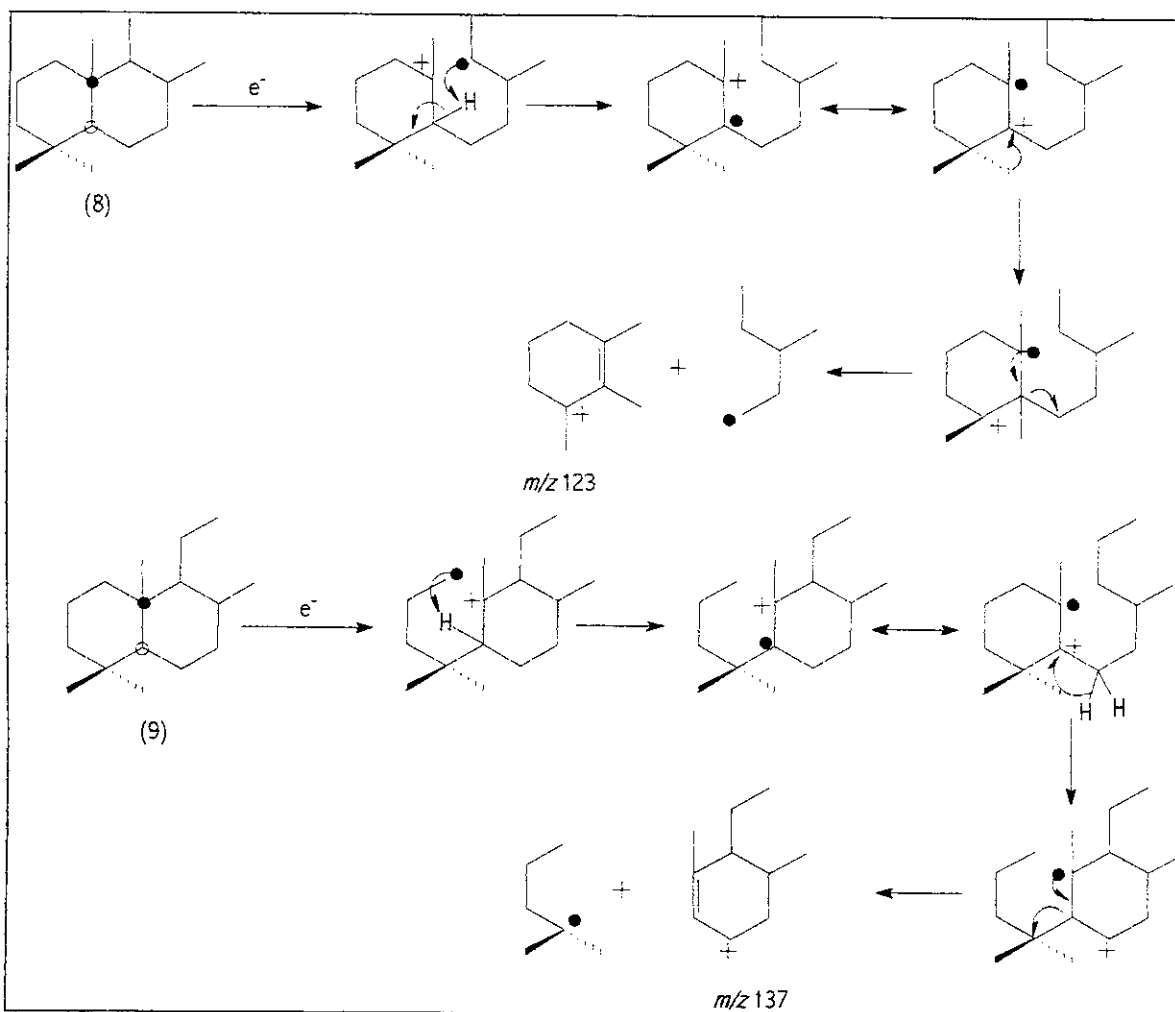


Figura 10: Mecanismo de fragmentação dos sesquiterpanos bicíclicos

Na figura 10 pode-se observar o mecanismo de fragmentação dos sesquiterpanos, neste mecanismo observa-se a ionização da ligação entre os carbonos 9 e 10 e a migração [1, 5] do hidrogênio ligado ao carbono 5 para o carbono 9 seguida da migração da metila localizada no carbono 4 para o carbono 5, formando um carbocátion terciário com uma dupla ligação estabilizada por ressonância com perda do radical  $\bullet\text{C}_6\text{H}_{12}$  e formação do íon alílico *m/z* 123.

Outra possibilidade é o composto 9, sofrer migração [1,2] do hidrogênio ligado no carbono 6 seguido da quebra da ligação 4,5 para dar o fragmento *m/z* 137.

#### 4. Terpanos Tricíclicos, Tetracíclicos e Pentacíclicos

Os compostos tricíclicos do tipo queilantados (12) são os mais freqüentes em petróleos e sedimentos, em  $C_{14}$  inicia-se uma série homóloga que se estende até o  $C_{45}$ , sendo os homólogos até  $C_{26}$  os mais abundantes. Esses compostos em sedimentos ocorrem com os anéis ABC fundido de forma trans – anti – trans predominando a estereoquímica  $13\alpha(H)$  e  $14\beta(H)$ . A partir do aumento da cadeia lateral eles se apresentam como mistura de diastereoisômeros ( $14R^*$  e  $14S^*$ ).<sup>(17)</sup>

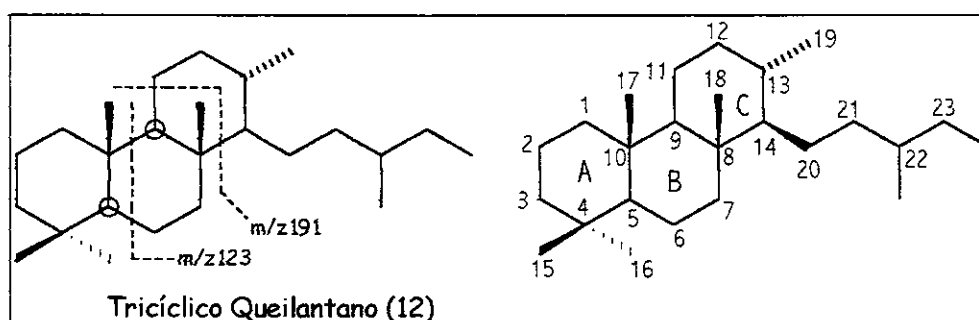


Figura 11: Terpanos Tricíclicos

Os terpanos tetracíclicos (13) com estrutura análoga á dos hopanos em óleos e sedimentos de uma variedade de ambientes deposicionais, compõem uma série restrita de homólogos,  $C_{24}$  e  $C_{27}$ . Acredita-se que a origem desses compostos provem de degradação termocatalítica ou microbiana dos precursores hopânicos com abertura do anel E dos hopanóides (14)<sup>(18)</sup>, há uma abundância relativa maior desses compostos em ambientes lacustre, portanto, podem estar relacionados com organismos aquáticos continentais.<sup>(19)</sup>

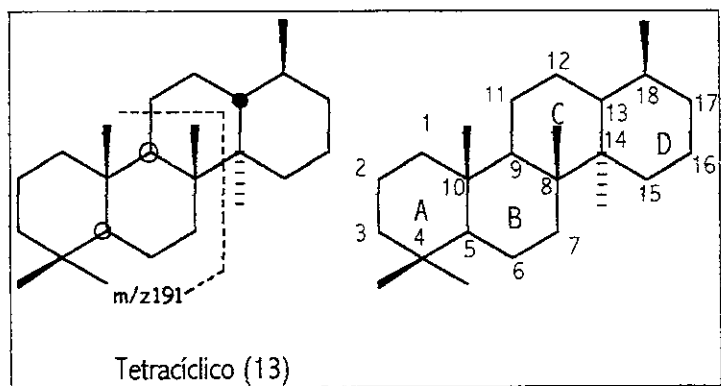


Figura 12: Terpanos Tetracíclicos

Já os terpanos pentacíclicos (Figura 16) correspondem à classe dos hopanos. Tal classe é particularmente importante em razão das informações que a estereoquímica de suas estruturas podem fornecer. Estes compostos são largamente distribuídos em algas e bactérias, normalmente ocorrem com 27 e com 29 até 35 átomos de carbono.<sup>(20)</sup>

Para esta análise, foi feita injeção dos óleos em métodos de cromatografia de corrente iônica total e a seguir no método de cromatografia de íons seletivos (TIC e RIC) em dois programas diferentes, utilizando o íon molecular mais significativo em  $m/z$  191 (anexos 13-15).

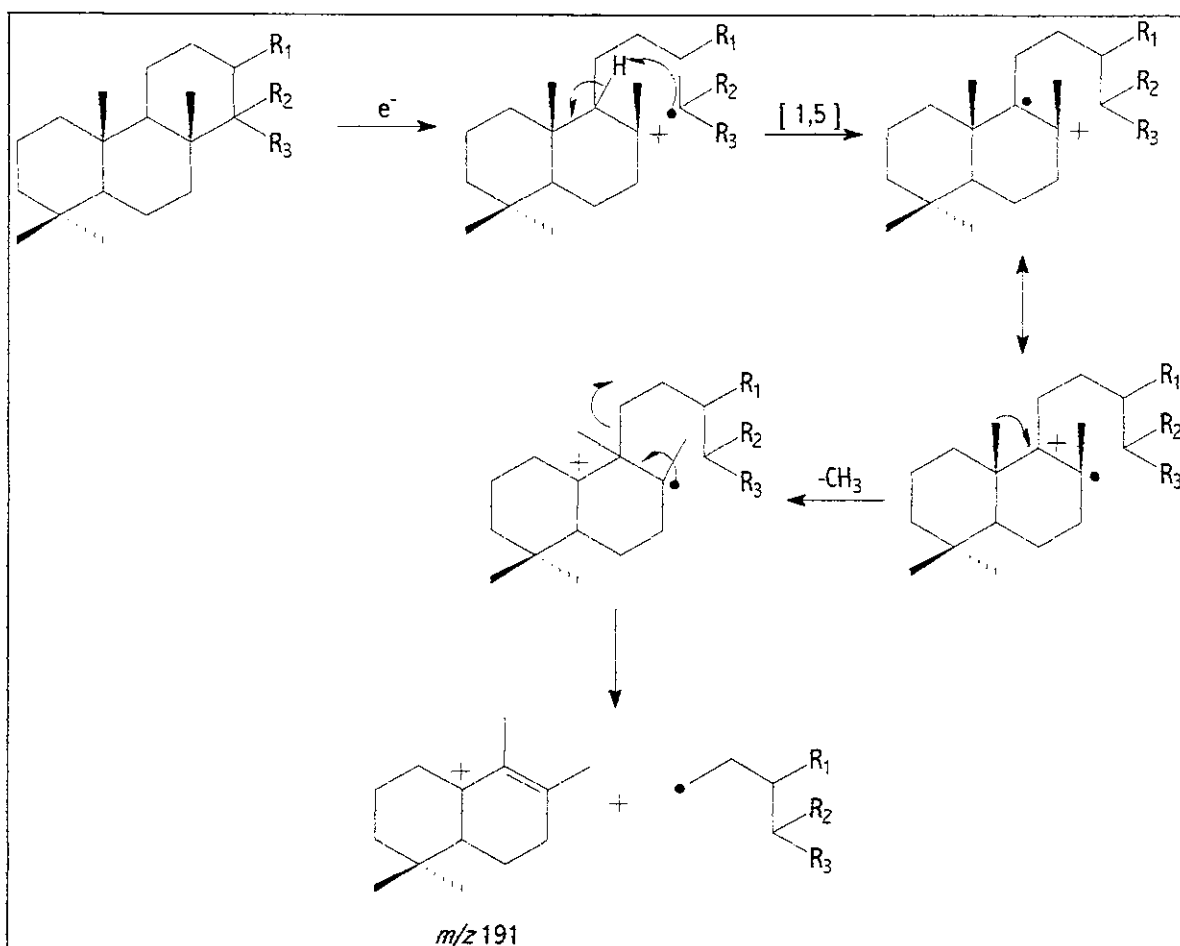


Figura 13: Mecanismo proposto para fragmentação dos terpanos

A figura 13 acima mostra a proposta de fragmentação dos terpanos em geral. Observa-se que com a ionização da ligação entre os carbonos 8 e 14, há uma migração do hidrogênio ligado ao carbono 9 (figura 12) para o carbono 14, seguido da migração do grupo metila ligado no carbono 10 para o carbono 9, originando a formação de uma dupla ligação entre os carbonos 8 e 9 e conseqüentemente o cátion alílico *m/z* 191 estabilizado por ressonância.

Esta análise mostrou para os três óleos distribuição semelhante para os terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos, observa-se também nesses cromatogramas a presença dos compostos tetracíclicos. A detecção e identificação dos componentes da tabela 10 foram feitas por comparação com os espectros da literatura e utilizando padrões provenientes do CENPES/ Petrobrás. Na tabela 10 pode-se observar os compostos identificados nos cromatogramas.

Tabela 10: Monitoramento do íon  $m/z$  191

<i>Pico</i>	<i>Composto</i>	<i>M<sup>*</sup></i>	<i>PCM1 (IR)</i>	<i>PCM2 (IR)</i>	<i>PCM3 (IR)</i>
<b>1</b>	Terpano Tricíclico em C <sub>20</sub>	276	1427.83	1442.35	1429.17
<b>2</b>	Terpano Tricíclico em C <sub>21</sub>	290	1498.88	1502.17	1501.16
<b>3</b>	Terpano Tricíclico em C <sub>22</sub>	304	1588.12	1580.03	1578.47
<b>4</b>	Terpano Tricíclico em C <sub>23</sub>	318	1680.80	1686.16	1684.52
<b>5</b>	Terpano Tricíclico em C <sub>24</sub>	332	1783.71	1751.66	1748.97
<b>6</b>	Terpano Tricíclico em C <sub>25</sub>	346	1901.66	1910.07	1908.81
<b>7</b>	Terpano Tetracíclico em C <sub>24</sub>	330	2022.95	2031.65	2031.18
<b>8</b>	Terpano Tricíclico em C <sub>26</sub> (20S e 20R)	360	2037.29	2046.20	2045.07
			2046.86	2043.70	2054.34
<b>9</b>	Terpano Tricíclico em C <sub>28</sub> (20S e 20R)	388	2413.44	2425.85	2423.38
			2438.41	2451.06	2448.93
<b>10</b>	Terpano Tricíclico em C <sub>29</sub> (20S e 20R)	402	2537.05	2551.00	2548.43
			2571.54	2585.74	2583.28
<b>11</b>	Trisnorneohopano (Ts)	370	2640.22	2655.18	2652.74
<b>12</b>	17 $\alpha$ (H) - Trisnorhopano (Tm)	370	2734.04	2750.65	2747.06
<b>13</b>	Trisnormoretano	370	28.2426	2813.71	2857.33
<b>14</b>	17 $\beta$ (H) - Trisnorhopano	370	2952.04	2982.89	2966.13
<b>15</b>	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - Norhopano	398	3053.56	3030.85	3070.63
<b>16</b>	17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H) - Norhopano	398	3209.60	3235.65	3232.51
<b>17</b>	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - Hopano	412	3320.16	3346.98	3345.20
<b>18</b>	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - Homohopano (22S)	426	3603.49	3617.86	3616.03
<b>19</b>	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - Homohopano (22R)	426	3629.21	3643.64	3642.22
<b>20</b>	Gamacerano	412	3662.57	3677.29	3677.11
<b>21</b>	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - Bishomohopano (22S)	440	3793.83	3810.92	3808.41
<b>22</b>	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - Bishomohopano (22R)	440	3837.12	3854.04	3853.44
<b>23</b>	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - Trishomohopano (22S)	454	4044.19	4060.05	4058.75
<b>24</b>	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - Trishomohopano (22R)	454	4101.44	4116.80	4114.06
<b>25</b>	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - Tetrakishomohopano (22S)	468	4301.14	4315.88	4313.81
<b>26</b>	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - Tetrakishomohopano (22R)	468	4369.35	4384.21	4384.14
<b>27</b>	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - Pentakishomohopano (22S)	482	4550.67	4564.07	4561.34
<b>28</b>	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - Pentakishomohopano (22R)	482	4631.50	4645.15	4642.94

Através da tabela 10 pode –se observar que a partir de compostos com 25 átomos de carbono, queilantano C<sub>26</sub> apresenta misturas 20R\* e 20S\* como, por exemplo, os picos 8, 9 e 10 (tabela 10), além disso, pode-se observar também a

predominância do Trisnorhopano (Tm), pico 12, em relação ao trisnorneohopano (Ts) pico 11, indicando que a migração da metila localizada no carbono 18 do trisnorhopano (produto natural) para a posição 17 no trisnorneohopano (produto geoquímico), esta relação é de 0.43 para o óleo PCM2, de 0.31 para o óleo PCM1 e 0.40 para o óleo PCM3, valores que mostram uma leve maturação dos óleos.

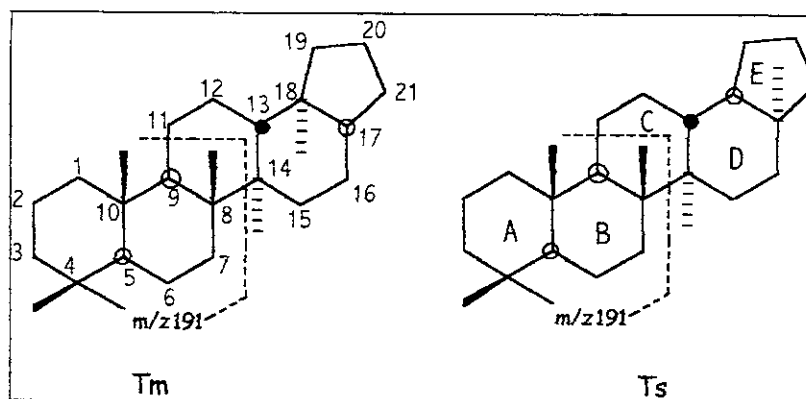


Figura 14: Trisnorhopano (Tm) e Trisnorneohopano (Ts)

Outro composto muito importante encontrado nesta análise foi o Gamacerano (15), este é um terpano pentacíclico não hopanóide que apresenta o mesmo íon molecular e mesmo espectro de massa que o hopano (14), mas com índice de retenção diferente uma alta concentração de Gamacerano (15) é um indicativo de ambiente salino. A única estrutura conhecida do tipo gamacerano é o tetraimanol, um constituinte presente nas membranas de certos protozoários do gênero *TETRAHYMENA*, bactérias fototróficas e possivelmente outros organismos que sobrevivem em condições altamente salinas ou ambientes deposicionais com uma coluna d'água bem definida com estratificação. Portanto através desta análise pode-se dizer que estes óleos foram originados de rochas geradoras depositadas em ambiente salino ou com uma estratificação muito eficiente de coluna d'água.<sup>(8)</sup>

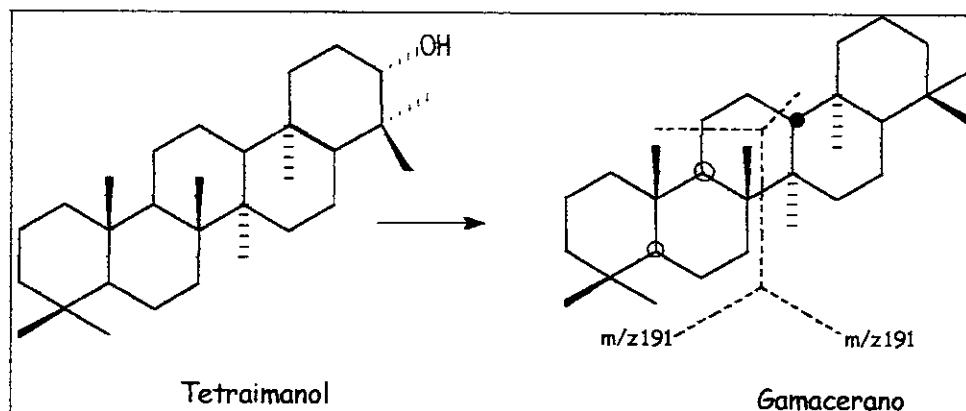


Figura 15: Origem do Gamacerano

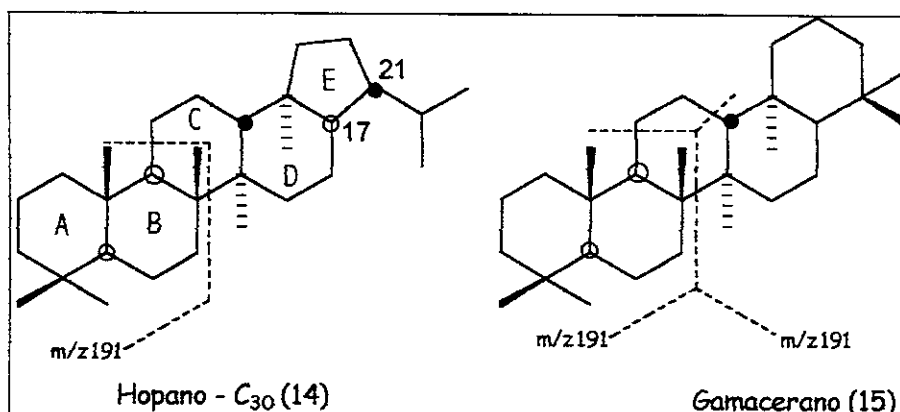


Figura 16: Hopano e Gamacerano

Além da análise de identificação dos compostos pode-se calcular também alguns parâmetros que nos ajudaram na identificação da origem, da maturidade dos óleos a análise dos cálculos desses parâmetros se encontra na tabela 11, este cálculo foram feitos utilizando a integração dos picos na análise de SIM.

Tabela 11: Parâmetros calculados a partir da integração do RIC em  $m/z$  191

Parâmetro	PCM1	PCM2	PCM3
Razão Ts/ Tm	0.31	0.43	0.40
Ts/ (Ts + Tm)	24	30	29
Índice do Gamacerano	24	35	29



A razão  $T_s / (T_s + T_m)$  é um parâmetro que depende da fonte e da maturação da amostra, pois o  $T_s$  é termicamente mais estável que o  $T_m$  sendo um indicador de fonte e o  $T_m$  é sensível ao processo de maturação. Tal razão decresce com a maturação da amostra.<sup>(8)</sup>

Já o índice do Gamacerano (pico 20, tabela 10) é calculado pela relação entre as abundâncias de gamacerano e  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -hopano e é considerado um marcador para ambientes deposicionais salinos ou hipersalinos, e ambientes que tenham tido uma estratificação muito eficiente da lâmina d'água.

Deve-se lembrar que embora o gamacerano possa indicar salinidade, trabalhos mais recentes sugerem que o mesmo indique a eficiência da estratificação da lâmina d'água no ambiente deposicional dos sedimentos enriquecidos em matéria orgânica.

O índice do Oleonano é um parâmetro bastante específico que indica contribuição de plantas superiores (angiospermas) na origem dos óleos. Este parâmetro é calculado pela razão entre as proporções relativas de Oleonano/Hopano- $C_{30}$ . Como o Oleonano não foi detectado em nenhuma das amostras em estudo, pode-se sugerir que óleos não tiveram contribuição de fontes relacionadas às Angiospermas.

Uma outra indicação de que estes óleos são de origem salina é a presença de um terpano tetracíclico (pico 7, tabela 10) tal composto provem da degradação termocalítica ou microbiana de precursores hopanóicos.<sup>(8)</sup>

Durante o processo de biodegradação dos petróleos a metila no carbono  $C_{25}$  ligada ao carbono  $C_{10}$  em hopanos (14) é removida preferencialmente em relação às demais (figura 17). Neste processo os hopanos são convertidos em norhopanos (16) (hopanos desmetilados), desta forma, o fragmento principal que contém os anéis A e B ( $m/z$  191) dos hopanos passa a ser o  $m/z$  177 nos norhopanos.

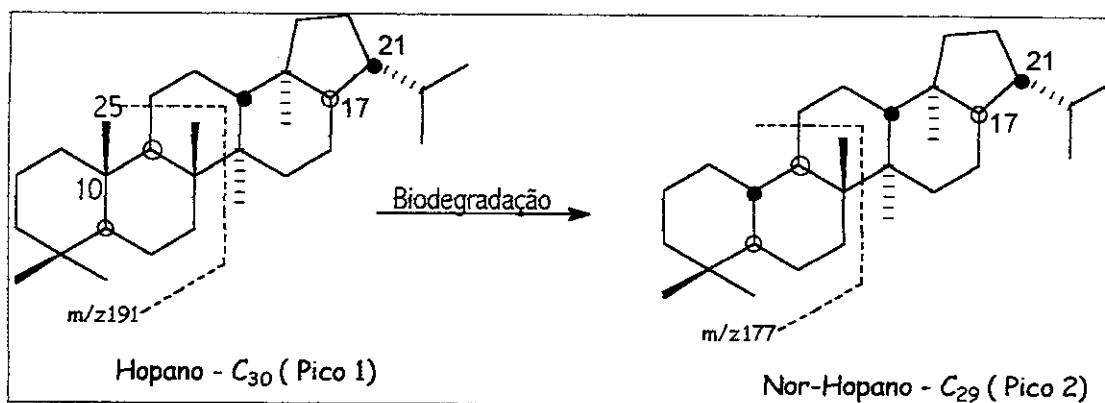


Figura 17: Origem dos hopanos desmetilados

O cromatograma em SIM  $m/z$  177 pode ser observado na figura 19, nesta figura é feita uma comparação entre este cromatograma e o em  $m/z$  191 (figura 18), tal comparação demonstra a biodegradação dos óleos, pois se observa que o pico 2 (correspondente ao  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$  – Hopano) e o pico 1 (correspondente ao  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$  – Norhopano) na figura 18, perdem a metila completamente na figura 19 eluindo a um tempo de retenção menor uma vez que o peso molecular é menor. Esta informação reforça a hipótese de que os petróleos PCM1, PCM2 e PCM3 encontram-se em níveis intermediários de biodegradação (nível 5).<sup>(8)</sup> Portanto as presenças desses norhopanos sugerem que os óleos têm um acentuado nível de biodegradação, estes compostos normalmente são detectados após severa remoção de parafinas e isoprenóides. A relação entre hopanos/norhopanos é alta nestes óleos chegando a 1/3.

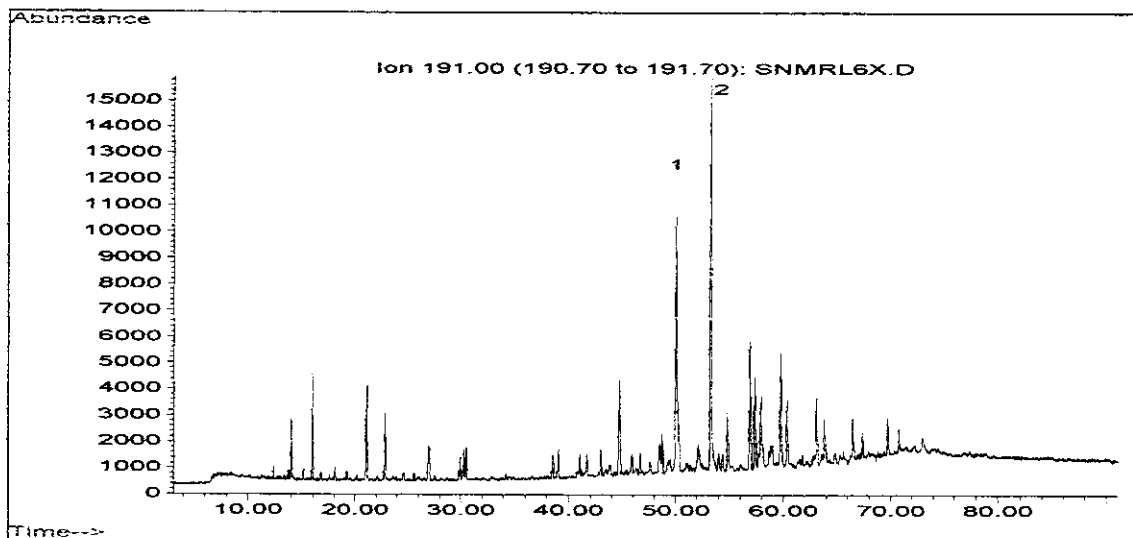


Figura 18: Cromatogramas  $m/z$  191

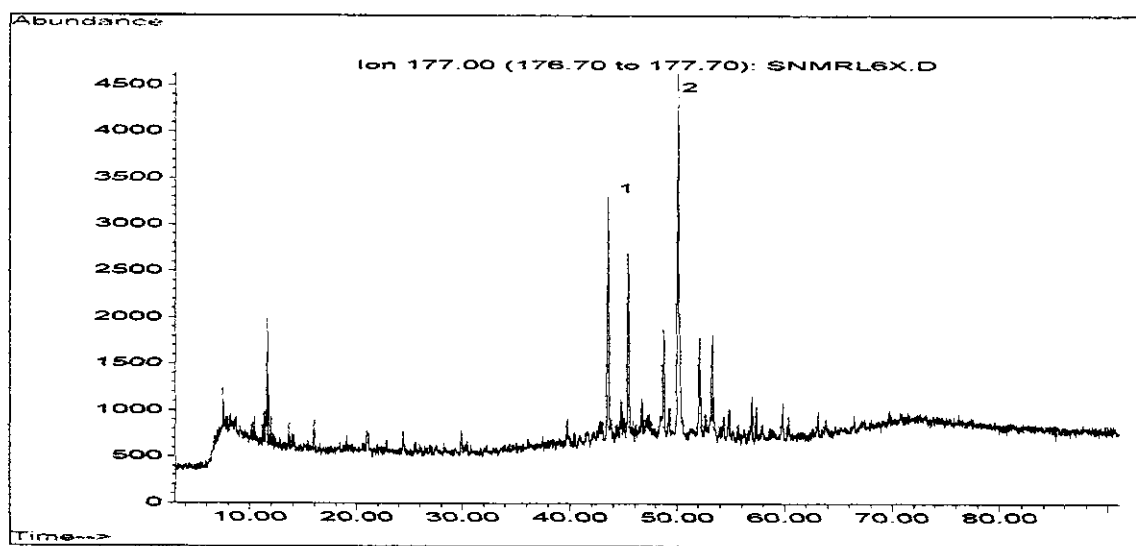


Figura 19: Cromatograma  $m/z$  177

## 5. Esteranos

Os Esteranos são provenientes de esteróis presentes na matéria orgânica que contém organismos eucarióticos, principalmente fitoplâncton e, em menor quantidade em plantas superiores. Os esteranos (17) mais encontrados apresentam de 27 a 29 átomos de carbono e vários centros quirais a abundância relativa de seus componentes são muito utilizados como parâmetros geoquímicos.<sup>(21)</sup>

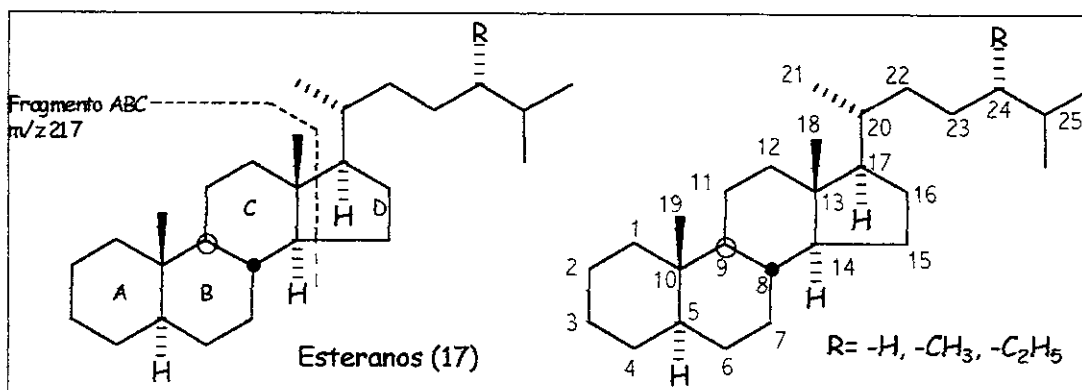


Figura 20: Esteranos

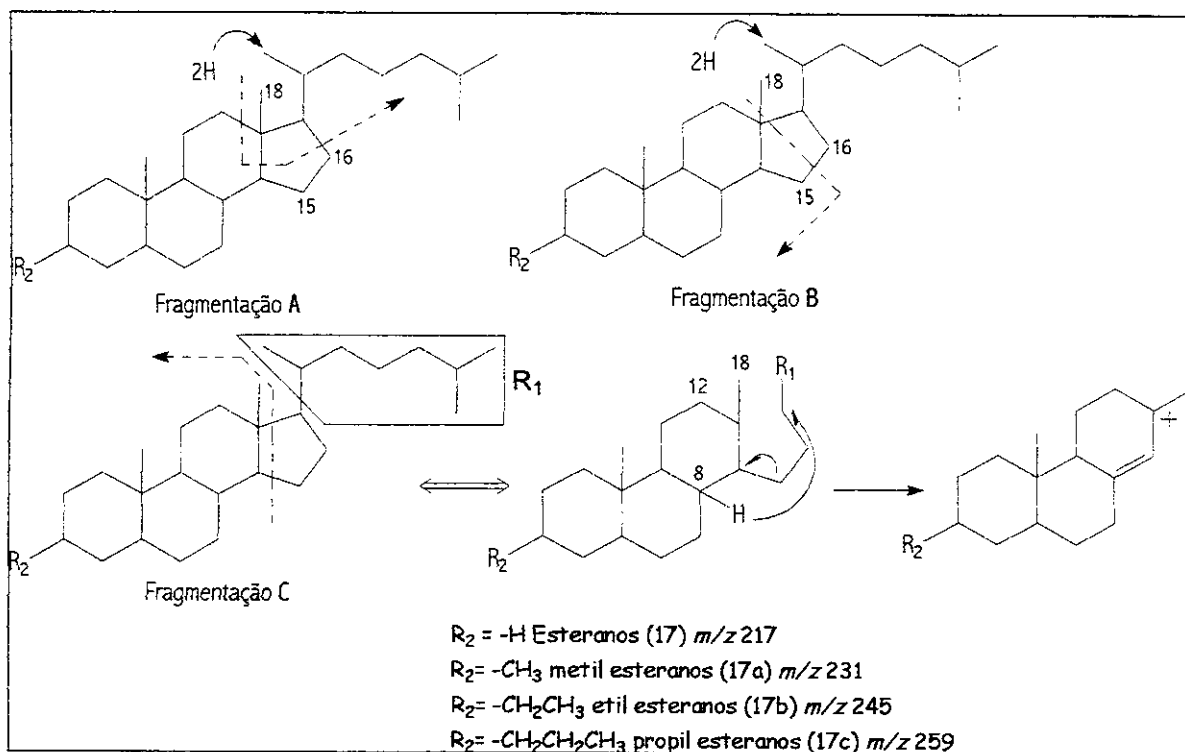


Figura 21: Mecanismo de fragmentação dos esteranos

As fragmentações A e B observados na figura 21 são processos raros em espectrometria de massas devido à clivagem de duas ligações conectadas a um átomo de carbono, tal ocorrência pode estar associada à possibilidade de haver algum rearranjo. A proposta de fragmentação C implica na perda da cadeia lateral

em C17-C20 e uma migração do hidrogênio do carbono C8 durante o processo de quebra de formação do fragmento  $m/z$  217 um íon de carbônico alílico.

A identificação dos constituintes da análise do RIC  $m/z$  217 através do TIC das amostras de óleos (anexos 16-18), abaixo na tabela 12 pode-se observar os compostos identificados no RIC em  $m/z$  217.

Tabela 12: Monitoramento do íon  $m/z$  217

<i>Pico</i>	<i>Composto</i>	<i>M<sup>+</sup></i>	<i>PCM1</i> ( <i>IR</i> )	<i>PCM2</i> ( <i>IR</i> )	<i>PCM3</i> ( <i>IR</i> )
<b>1</b>	13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H) diacolestano (20S)	372	2220.90	2229.82	2224.94
<b>2</b>	13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H) – diacolestano (20R)	372	2342.65	2259.96	2368.90
<b>3</b>	13 $\alpha$ (H), 17 $\beta$ (H) – diacolestano (20S)	372	2416.70	2427.90	2436.13
<b>4</b>	13 $\alpha$ (H), 17 $\beta$ (H) – diacolestano (20R)	372	2460.90	2457.93	24.83.59
<b>5</b>	13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H) – 24-metil diacolestano (20S)	386	2539.47	2582.97	2911.70
<b>6</b>	Provavelmente isômero 24 (R e S)		2634.31	2807.62	2926.20
<b>7</b>	13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H) – 24-metil diacolestano (20R)	386	2896.91	2976.11	2993.64
<b>8</b>	Provavelmente isômero 24 (R e S)		2983.71	3022.04	3014.65
<b>9</b>	13 $\alpha$ (H), 17 $\beta$ (H) – 24-metil diacolestano (20S)	386	3003.42	3138.68	3074.60
<b>10</b>	13 $\beta$ (H), 17(H) diacolestano (20S)	372	3025.26	3175.80	3135.64
<b>11</b>	13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H) – diacolestano (20R)	372	3115.47	3195.80	3169.05
<b>12</b>	13 $\alpha$ (H), 17 $\beta$ (H) – diacolestano (20S)	372	3142.30	3210.55	3182.39
<b>13</b>	13 $\alpha$ (H), 17 $\beta$ (H) – diacolestano (20R)	372	3182.39	3238.49	3210.55
<b>14</b>	13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H) – 24-metil diacolestano (20S)	400	3287.83	3275.61	3272.24

O parâmetro obtido por esta fragmentação sugere o ambiente deposicional do óleo, e pode ser calculada pela razão do Hopano, obtida no cromatograma dos terpanos ( $m/z$  191), pelos compostos 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H) – colestano 20(S) e 20(R), nos cromatogramas dos esteranos ( $m/z$  217) como abaixo:

Razão Hopano/ Colestano (20R) + (20S)
---------------------------------------

Tabela 13: Razão Hopano/ Colestano (20R) + (20S)

<i>Óleos</i>	<i>Razão Hopano/ Colestano (20R) + (20S)</i>
PCM1	7.41
PCM2	5.05
PCM3	4.26

Uma razão Hopano/ Colestano < 4 sugere óleos marinhos, já uma razão > 4 é característica de óleos lacustres. O valor encontrado nas amostras sugere que os óleos, PCM1, PCM2 e PCM3, são de origem lacustre, como anteriormente foram identificados como salinos, pode-se sugerir origem lacustre salina.<sup>(8)</sup>

Um parâmetro muito utilizado para a medida da maturação de um óleo, é a razão do colestano [ $5\alpha(H)$   $14\alpha(H)$   $17\alpha(H)$  20S/ 20S + 20R] que vai de zero até cerca de 0,5 é 0,55 próximo ao pico de geração do óleo, deve-se lembrar nesse caso que o composto 20R é o composto natural e o 20S o de origem geoquímica, calculando-se esses parâmetros para os óleos obteve-se 0,25 para o óleo PCM1 e 0,41 para o óleo PCM3, estes valores sugerem óleos pouco maduros, e 0.60 para o óleo PCM2 um valor que indica um óleo um pouco mais maturo que os outros.<sup>(22)</sup>

## 6. Alquil Esteranos

Além dos esteranos regulares  $m/z$  217 foram analisados outras três séries: a dos 3-metil esteranos (anexos 19-21), que possuem como pico base o íon  $m/z$  231 que esta em maior concentração em relação às outras duas classes; a dos 3-etil esteranos, (anexos 22-24), que possui como pico base o íon  $m/z$  245 e esta em menor concentração nas amostras e a dos 3-propil esteranos série que possui como pico base o íon  $m/z$  259 (anexos 25-27), também em concentração menor que os metil esteranos, nas tabelas 14, 15 e 16 abaixo pode ser visto a atribuição para estas classes de compostos.

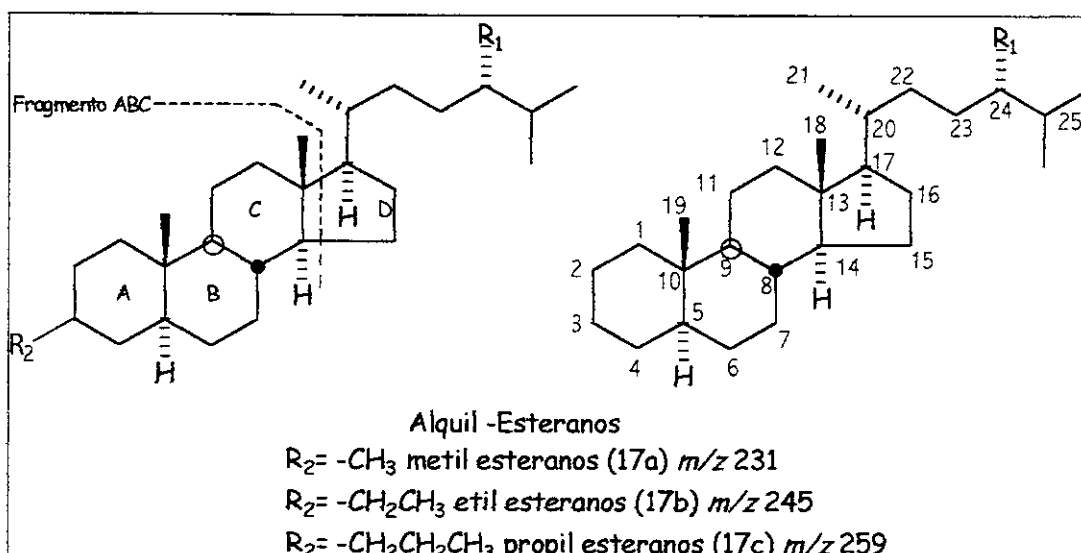


Figura 22: Classes de Alquil Esteranos

Tabela 14: Monitoramento do íon  $m/z$  231

Pico	Composto	$M^*$	PCM1 (IR)	PCM2 (IR)	PCM3 (IR)
1	$C_{28}H_{50}$	386	2213.19	2204.27	2207.99
2	$C_{28}H_{50}$	386	2234.64	2225.69	2227.64
3	$C_{29}H_{52}$	400	2261.40	2254.24	2245.47
4	$C_{29}H_{52}$	400	2272.09	2263.17	2265.07
5	$C_{30}H_{54}$	414	2297.07	2275.66	2298.34

Tabela 15: Monitoramento do íon  $m/z$  245

Pico	Composto	$M^*$	PCM1 (IR)	PCM2 (IR)	PCM3 (IR)
1	$C_{29}H_{52}$	400	1798.73	1794.39	1795.96
2	$C_{29}H_{52}$	400	-	1947.16	1931.64
3	$C_{29}H_{52}$	400	1973.68	1969.01	1948.82
4	$C_{30}H_{54}$	414	1986.15	1981.47	1981.60
5	$C_{31}H_{56}$	428	2317.11	2307.98	2309.94

Tabela 16: Monitoramento do íon  $m/z$  259

Pico	Composto	$M^*$	PCM1 (IR)	PCM2 (IR)	PCM3 (IR)
1	$C_{31}H_{56}$	428	1990.86	1984.60	1986.27
2	$C_{31}H_{56}$	428	2033.95	2027.51	2029.26
3	$C_{31}H_{56}$	428	2037.17	2040.38	2042.09
4	$C_{32}H_{58}$	442	2046.78	2053.22	2054.93
5	$C_{32}H_{58}$	442	2059.65	2058.27	2059.78

A classe de alquil esteranos se encontra em baixa abundância relativa à classe dos esteranos, estes compostos estão associados ao aumento da salinidade do ambiente deposicional, pois pode-se supor que se originam dos dinoflagelados, organismos presentes na maioria dos ambientes aquáticos (marinho e lacustre), sendo assim estas observações estão de acordo com atribuições do meio deposicional como sendo lacustre salino.<sup>(8)</sup>

## Frações Aromáticas

Deve-se lembrar que o estudo da fração aromática e constitui um estudo novo nas amostras PCM1, PCM2 e PCM3 provenientes do Campo de Marlim.

### 7. Esteranos monoaromáticos

Os esteranos aromáticos no anel "C" (18) geralmente são mencionados na literatura como sendo derivados exclusivamente da aromatização do anel "C" de esteranos regulares durante a diagênese<sup>(13)</sup>. Deve-se ainda salientar que com o aumento da oxidação destes esteranos aromáticos no anel "C" são aromatizados nos anéis "A" e "B" envolvendo a perda de um grupo metila originando esteranos triaromáticos, estas classes de compostos não tinha sido analisada nestes óleos.

Os esteranos aromáticos no anel "C" fornecem o íon  $m/z$  253 como pico base, enquanto que os alquil esteranos monoaromáticos apresentam como pico base o íon  $m/z$  267, a proposta para esta fragmentação pode ser vista na figura 23. Para estas análises foram feitos SIM em  $m/z$  253 (anexos 28-30), e outro em  $m/z$  267, (anexos 31-33).

A seguir, na tabela 17 e 18 pode-se observar os compostos identificados nos cromatogramas analisados.



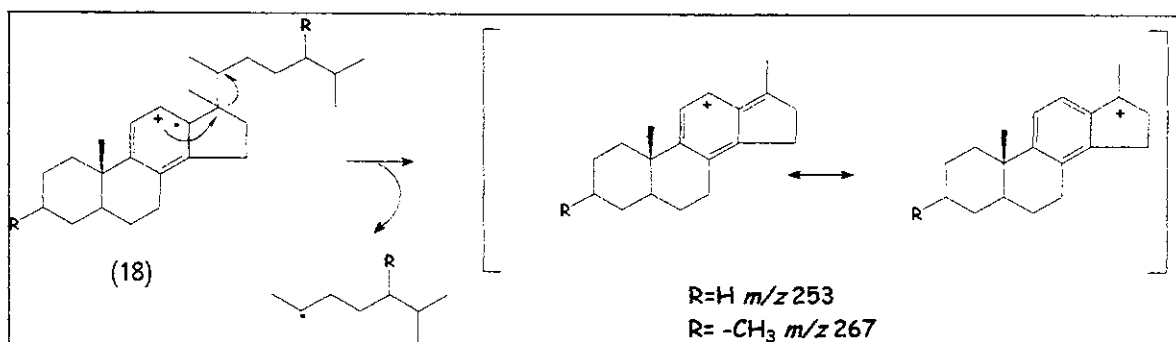


Figura 23: Fragmentação dos esteranos e acil esteranos monoaromáticos

Tabela 17: Monitoramento do íon  $m/z$  253

Pico	Composto	$M^*$	PCM1 (IR)	PCM2 (IR)	PCM3 (IR)
1	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub>	366	1673.54	1673.80	1675.52
2	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub>	366	1807.40	-	1811.77
3	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub>	366	1820.62	-	1825.03
4	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub>	366	1862.60	1866.92	1869.15
5	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub>	366	1902.40	1900.00	1904.71
6	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub>	380	1944.48	-	1946.79
7	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub>	380	1981.88	1979.48	1984.20
8	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub>	394	2067.98	2065.51	2070.35
9	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub>	394	2072.82	2072.62	2075.21
10	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub>	394	2087.25	2084.78	2089.63

Tabela 18: Monitoramento do íon  $m/z$  267

Pico	Composto	$M^*$	PCM1 (IR)	PCM2 (IR)	PCM3 (IR)
1	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub>	380	1736.14	-	1738.27
2	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub>	380	1972.54	-	1974.86
3	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub>	394	2080.01	2079.97	2084.82
4	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub>	394	2168.40	-	2170.93
5	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub>	394	2173.52	2173.48	2178.64

Através das tabelas acima pode-se observar que a séria presente em maior concentração nas amostras analisadas é a que possui como pico base o íon  $m/z$  253 a dos esteranos aromáticos no anel "C", além disso, observou-se total ausência de compostos com pico base  $m/z$  239 referentes aos esteranos aromáticos no anel "C" mas com ausência do grupo metila na posição C10.

## 8. Esteranos Triaromáticos

Como já foi mencionada acima a aromatização dos esteróis monoaromáticos (MA) no anel "C" para esteróis triaromáticos (TA) (19) nos anéis ABC envolve a perda de um grupo metila na junção dos anéis A/B e a perda de vários centros assimétricos como exemplo: C-5, C-3 e C-10 (8, 23, 24 e 25). Os fragmentos mais intensos nos esteróis aromáticos nos anéis "ABC" são  $m/z$  231,  $m/z$  245 e  $m/z$  259 dependendo do substituinte  $R_2$  na série de esteróis aromáticos nos anéis "ABC" como pode-se observar na figura 24 abaixo.

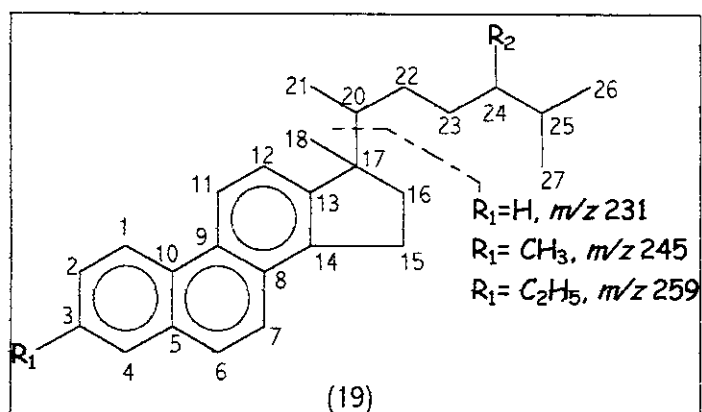


Figura 24: Série de esteróis triaromáticos

Analisando os cromatogramas das amostras não foi detectada esta classe de compostos.

A razão  $TA / (MA + TA)$  é um parâmetro muito empregado para determinação da evolução térmica de petróleos (8), nestes óleos foram detectados somente os esteranos monoaromáticos em baixa concentração, não sendo possível o cálculo.

## 9. Carotenóides (carotanos e carotenos)

Analisando-se as amostras de óleos, pode-se observar a existência de outras classes de compostos, isto é compostos isoprenóides mono, di, tri ou tetra aromáticos substituídos com grupos metilas, e representados através de cromatogramas de massas, com pico base  $m/z$  133. Analisando o cromatograma  $m/z$  133 observa-se um único pico na amostra PCM1 com este fragmento em 69.089 min correspondente ao diaromático carotenóide (figura 25, anexo 34) nos outros óleos não se observa a presença deste composto. Outro composto encontrado nas amostras analisadas foi o  $\beta$ -carotano, que é um alceno bicíclico, derivado dos carotenóides, presente em muitos organismos vivos, este composto está comumente relacionado a ambientes salinos de deposição de matéria orgânica.<sup>(26, 27)</sup> O espectro de massas do  $\beta$ -carotano fornece o íon característico  $m/z$  125 (figura 25). A presença de  $\beta$ -carotano foi confirmada em todas as amostras analisadas conforme pode-se observar na tabela 19 e nos anexos 35-37 (pico 1), tal fato confirma a origem salina dos óleos analisados.<sup>(26, 27)</sup>

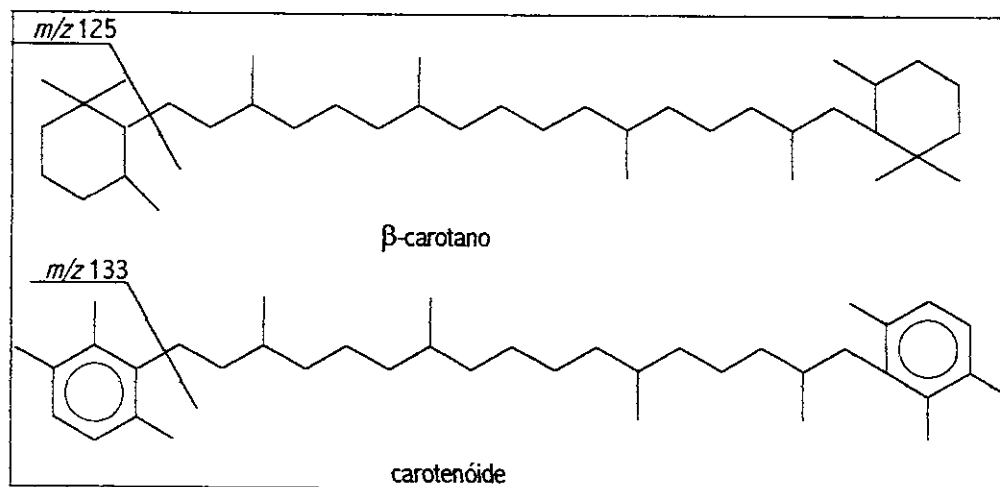


Figura 25: Carotenóide e  $\beta$ -carotano

Tabela 19: Monitoramento do íon  $m/z$  125

Pico	Composto	$M^*$	PCM1 (IR)	PCM2 (IR)	PCM3 (IR)
1	$\beta$ -carotano	544	4186.59	4160.24	4160.24

### Conclusões da Fração Neutra

Analisando-se as frações neutras das amostras de petróleo PCM1, PCM2 e PCM3 pode-se concluir que estas amostras são de origem lacustre salina, pode-se chegar a essa conclusão através dos parâmetros calculados em comparação com os valores de petróleos de diferentes origens, oriundos da literatura <sup>(28)</sup>, como observado na tabela 20, nesta são apresentados óleos de diferentes origens e os parâmetros que normalmente os caracterizam. Observa-se que os parâmetros calculados para os três óleos estudados estão mais de acordo com o óleo de origem lacustre salina.

Além de concluir que o óleo tem origem lacustre salina pode-se concluir também que estes óleos são muito biodegradados devido à baixa presença de hidrocarbonetos saturados e de alcanos isoprenóides, e pelo baixo índice Ts/Tm. Além disso, observa-se a conversão dos hopanos ( $m/z$  191) em norhopanos ( $m/z$  177) através da remoção da metila no carbono C<sub>10</sub> dos hopanos, este fato é muito característico em amostras com alto índice de biodegradação. O índice Ts/Tm e ausência de TA mostra que estes óleos são relativamente de baixa maturidade.

Outra característica presente em óleos e extratos de rochas geradoras de ambiente salinos é a presença de terpanos tricíclicos com cadeia lateral extensa sendo o C23 o componente dominante na maioria dos óleos.<sup>(8)</sup>

Tabela 20: Quadro de Comparação dos parâmetros geoquímicos (28)

Parâmetro	Lacustre de Água Doce	Lacustre Salino	Marinho Evaporítico	Marinho Carbonático	PCM1	PCM2	PCM3
°API	30-39	24-32	20-30	25-30	17	21	19
P/F	>1.3	>1.1	<1	<1	3.23	2.39	3.05
Ts/Tm	>1	<1	<1	<1	0.31	0.43	0.40
Ts/(Tm+Ts)	-	-	20-47	-	24	30	29
Gamacerano	20-40	20-70	70-120	10-20	24	35	29
Hopano/Colestano	>4	>4	<4	<4	7.41	5.05	4.26
Colestano 20S/(20S+20R)	20-40	10-50	6-20	20-30	25	60	41

## Fração Ácida

Para a obtenção da fração ácida foi montada uma coluna cromatográfica com refluxo de solvente. A sílica (sílicagel 60- Merck 9385) usada nesse processo foi ativada a 400°C por 4h, e todos os solventes utilizados neste processo foram bidestilados. A coluna foi montada adicionando-se 10g de sílica ativada a uma solução saturada KOH em isopropanol (proporção: 50g de KOH para 300mL de isopropanol) e após eluiu-se 1L de éter para eliminar o isopropanol.

Foram então colocados 50g de óleo no topo da coluna e extraíram-se os hidrocarbonetos neutros com clorofórmio (refluxo de 24h) e em seguida os ácidos foram extraídos com eluição em aproximadamente 1L de uma solução de éter etílico/ ácido fórmico 10% (refluxo de 24h).

Após a obtenção da fração ácida esta foi purificada em coluna cromatográfica contendo sílica (Carlo Erba  $\phi$  mm 0,05±2.00 RS) e eluída com hexano para extração do restante dos hidrocarbonetos neutros e em seguida com clorofórmio para eluição da fração ácida. As massas das frações ácidas obtidas estão na tabela 21.

Tabela 21: Massas das frações ácidas obtidas

Óleo	Fração Ácida (g)
PCM1	1.5585
PCM2	3.0477
PCM3	1.0686

As frações ácidas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho anexos 38-40, no qual se observa a presença do  $\nu$ OH na região de 3400-2400  $\text{cm}^{-1}$  e a presença do  $\nu$ C=O em aproximadamente 1707  $\text{cm}^{-1}$ .

As frações ácidas dos óleos foram então metiladas com diazometano em banho de gelo, sendo o produto obtido purificado em coluna de alta pressão (usando-se sílicagel Merck, grade 9385, 230- 400 mesh, 60Å) e analisado por espectrometria de infravermelho anexos 41-43, no qual se observa o

desaparecimento das bandas em  $\nu\text{OH}$  na região de  $3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$  e do deslocamento  $\nu\text{C=O}$  em  $1707\text{ cm}^{-1}$  para  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Deve-se salientar que no anexo 41 observa-se uma pequena banda na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  devido ao  $\nu\text{OH}$  proveniente da água presente na cela utilizada, fato confirmado após análise de infravermelho da cela.

Os ésteres obtidos foram reduzidos a álcoois através de uma reação com  $\text{LiAlH}_4$  o produto obtido foi então analisado por espectrometria de infravermelho anexos 44-46, no qual observa-se o desaparecimento das bandas de  $\nu\text{C=O}$  em aproximadamente  $1740\text{ cm}^{-1}$  e do e o aparecimento de  $\nu\text{OH}$  na região de  $3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ .

Estes foram tosilados com cloreto de tosila (cloreto p-tolueno sulfonila) e em seguida reduzidos a hidrocarbonetos numa reação com hidreto de lítio alumínio ( $\text{LiAlH}_4$ ), estas etapas foram acompanhadas por TLC e o produto final analisado por espectrometria de infravermelho (anexos 47-49).

Após a redução os hidrocarbonetos foram purificados através de CCD sendo obtida as seguintes massas (tabela 22):

Tabela 22: Massa de Hidrocarbonetos obtidas nos óleos

<i>Amostras</i>	<i>Massa de Hidrocarbonetos obtida (g)</i>
PCM1	0.0377
PCM2	0.0322
PCM3	0.0258

Os hidrocarbonetos foram então analisados via CG/EM do mesmo modo que a fração neutra, para correlação.

Para análise dos hidrocarbonetos derivados de ácidos lineares monitorou-se o íon  $m/z$  71, anexos 50-52. Os resultados e identificação dos mesmos podem ser vistos na tabela 23, a seguir.

Tabela 23: Hidrocarbonetos derivados de Ácidos Lineares  $m/z$  71

Pico	Composto	$M^*$	PCM1 (IR)	PCM2(IR)	PCM3 (IR)
1	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184	1274.87	1274.87	1275.03
2	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198	1383.21	1383.21	1383.27
3	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212	1491.59	1491.59	1491.66
4	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	1597.07	1597.07	1597.11

Através da tabela 23 acima observa-se que a fração ácida dos óleos analisados apresentam uma faixa de ácidos n-alcanóicos entre C<sub>13</sub> e C<sub>20</sub>, também se observa que o componente nC<sub>16</sub> foi o mais abundante entre os n-ácidos, componente muito conhecido em óleos e sedimentos e o que indica uma alta biodegradação dos óleos analisados.<sup>(29)</sup>

Fazendo-se uma comparação entre os hidrocarbonetos n-alcanos e os ácidos n-alcanóicos na amostras estudadas pode-se afirmar que estas duas classes apresentam padrão de distribuição muito semelhante, pois ambos se apresentam na faixa de C<sub>13</sub> e C<sub>20</sub>, tal semelhança sugere que estas classes podem ter precursores biológicos semelhantes.

Os ácidos isoprenóicos foram identificados na forma de seus derivados hidrocarbonetos, estes se fragmentam no espectrômetro de massas fornecendo como pico base os íons  $m/z$  113, 183 ou 197. Ao monitorar-se estes íons observa-se total ausência dessa classe na fração ácida outro fator que indica uma biodegradação dos óleos estudados.

Vale a pena salientar que a presença de hidrocarbonetos lineares e ausência de isoprenóides pode também mostrar que os hidrocarbonetos lineares derivados de ácidos podem ter sua procedência das bactérias.

Uma das classes muito conhecida e encontradas em amostras de óleos são os ácidos terpanóicos, analisando as amostras de óleos observa-se que esta classe esta presente, sendo os ácidos pentacíclicos triterpanóicos (hopanos) os mais abundantes.

Os ácidos pentacíclicos triterpanóicos (hopanos) foram analisados na forma de seus derivados hidrocarbonetos, estes se fragmentam no espectrômetro de



massas fornecendo como pico base os íons  $m/z$  191, 205 e 219 conforme a figura 26 abaixo:

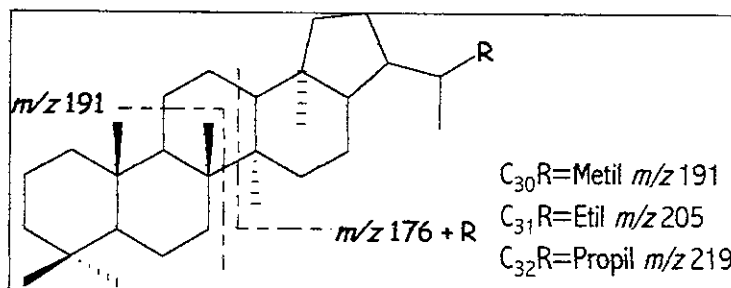


Figura 26: Fragmentação dos hidrocarbonetos derivados dos ácidos hopânicos

Os resultados e identificação dos hidrocarbonetos derivados de ácidos hopânicos  $m/z$  191, anexos 53-55, podem ser vistos na tabela 24, a seguir.

Tabela 24: Monitoramento do íon  $m/z$  191

Pico	Composto	$M^*$	PCM1 (IR)	PCM2 (IR)	PCM3 (IR)
1	Terpano Tricíclico em $C_{20}$	276	1429.17	1409.15	1407.89
2	Terpano Tricíclico em $C_{21}$	290	1447.83	1454.47	1451.87
3	Terpano Tricíclico em $C_{22}$	304	1509.14	1515.77	1513.18
4	Terpano Tricíclico em $C_{23}$	318	1580.05	1573.11	1571.84
5	Terpano Tricíclico em $C_{24}$	332	1642.42	1650.43	1647.81
6	Terpano Tricíclico em $C_{25}$	346	-	-	-
7	Terpano Tetracíclico em $C_{24}$	330	-	-	-
8	Terpano Tricíclico em $C_{26}$ (S e R)	360	1862.16 1872.08	1873.49 1883.39	1869.32 1879.21
9	Terpano Tricíclico em $C_{28}$ (S e R)	388	-	-	2266.15 2293.61
10	Terpano Tricíclico em $C_{29}$ (S e R)	402	2470.51 2505.21	-	2457.89 2477.87
11	Trisnormeohopano (Ts)	370	-	-	-
12	$17\alpha(H)$ - Trisnorhopano (Tm)	370	-	-	-
13	Trisnormoretano	370	-	-	-
14	$17\beta(H)$ - Trisnorhopano	370	-	-	-
15	$17\alpha(H)$ , $21\beta(H)$ - Norhopano	389	-	-	-
16	$17\beta(H)$ , $21\alpha(H)$ - Norhopano	389	-	-	-

17	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) – Hopano	412	2839.12	2859.17	2848.87
18	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) – Homohopano (22S)	426	3068.46	3093.26	3085.94
19	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) – Homohopano (22R)	426	3100.72	3123.03	3115.71
20	Gamacerano	412	-	-	3327.61
21	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) – Bishomohopano (22S)	440	-	-	-
22	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) – Bishomohopano (22R)	440	-	-	-
23	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) – Trishomohopano (22S)	454	3508.47	-	-
24	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) – Trishomohopano (22R)	454	3529.77	-	-
25	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) Tetrakishomohopano (22S)	468	-	-	-
26	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) – Tetrakishomohopano (22R)	468	-	-	-
27	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) – Pentakishomohopano (22S)	482	-	-	-
28	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) – Pentakishomohopano (22R)	482	-	-	-

Alem da análise acima dos componentes C<sub>20</sub>-C<sub>35</sub> dos ácidos hopanóicos foi feita a análise dos componentes C<sub>31</sub> com o monitoramento do fragmento *m/z* 205, pode-se observar a presença muito baixa desses compostos, desta forma pode-se afirmar que os componentes tricíclicos em C<sub>21</sub> e C<sub>24</sub> foram os mais abundantes nas amostras.

Uma comparação entre os perfis cromatográficos *m/z* 191 dos compostos hopanos encontrados nas frações neutras, anexos 13-15, e dos hidrocarbonetos derivatizados dos ácidos hopanóicos, anexos 53-55, mostra que não existe muita similaridade entre os perfis, pois para a fração neutra foram encontrados componentes entre C<sub>29</sub>-C<sub>35</sub> sendo C<sub>30</sub> o mais abundante enquanto que nos hidrocarbonetos derivados da fração ácida o mais abundante encontrado nas amostras foi o componente C<sub>21</sub>, desta forma pode-se afirmar que os derivados ácidos com *m/z* 191 mostram um aumento relativo das quantidades relativas dos tricíclicos biodegradados em relação aos pentacíclicos. Há duas hipóteses que podem explicar este fato a primeira é de os pentacíclicos dão origem aos tricíclicos devido ao processo de biodegradação e uma segunda hipótese é a ocorrência de geocromatografia, processo no qual os biomarcadores e outros compostos migram com razões diferentes dentro da rocha, compostos com pesos moleculares maiores como os pentacíclicos tendem a ficar retidos na rocha geradora em relação a

compostos com pesos moleculares mais leves como os tricíclicos.<sup>(8)</sup> Este processo de geocromatografia já foi observado nas frações neutras desses óleos em estudos anteriores, como na literatura<sup>(3,30)</sup>, porém na fração ácida este fenômeno fica mais claro.

Fazendo-se uma relação entre os pentacíclicos e os tricíclicos observa-se que a razão pentacíclico/ tricíclico nas frações neutras dos óleos está com um valor muito próximo de 5 enquanto que esta relação para as frações ácidas esta em torno de 0.35, demonstrando desta forma uma maior abundancia dos tricíclicos nas frações ácidas do que nas frações neutras.

Considerando o teor da fração ácida bruta perto de 3%, e o estudo correlativo com a fração neutra, a comparação das frações neutras nos cromatogramas  $m/z$  191 e seus correspondentes nos cromatogramas dos derivados hidrocarbonetos das frações ácidas mostraram parâmetros mais claros nesta fração.

A tentativa de análise dos ácidos estaranóicos através dos derivados hidrocarbonetos, que se fragmentam fornecendo o íon  $m/z$  217 mostrou ausência desses compostos, por outro lado à análise dos ácidos esteraniil alcanóicos detectados através dos hidrocarbonetos derivados dos ácidos que fornecem o íon  $m/z$  231 (anexos 56-58) e  $m/z$  259 (anexos 59-61), apresentaram apenas alguns compostos destas classes conforme visto nas tabelas abaixo.

Tabela 25: Monitoramento do íon  $m/z$  231 na fração ácida

	Composto	$M^*$	PCM1 (IR)	PCM2 (IR)	PCM3 (IR)
1	C <sub>30</sub> H <sub>54</sub>	414	2673.55	3295.63	3255.27
2	C <sub>30</sub> H <sub>54</sub>	414	2940.64	3433.74	3424.96

Tabela 26: Monitoramento do íon  $m/z$  259 na fração ácida

	Composto	$M^*$	PCM1 (IR)	PCM2 (IR)	PCM3 (IR)
1	C <sub>31</sub> H <sub>56</sub>	428	3221.78	2490.86	2487.30
2	C <sub>32</sub> H <sub>58</sub>	442	3679.24	2928.75	2922.28

Observando a análise acima pode-se afirmar que foram identificadas 2 séries de ácidos esteran-3-il alcanóicos nos óleos estudados são elas: ácidos esteran-3-il-metanóicos e ácidos esteran-3-il-propanóicos. Uma comparação entre o padrão de distribuição dos ácidos esteran-3-ilalcanóicos e os hidrocarbonetos 3-alquil esteranos mostra que nos hidrocarbonetos detectam-se uma série a mais que os ácidos: 3-metil esteranos, 3-etilesteranos e 3-propil esteranos.

Os ácidos esteranil monoaromáticos foram monitorados através dos seus derivados hidrocarbonetos esteranos monoaromáticos que fornecem o íon  $m/z$  253 como pico base, enquanto que os ácidos esteranil alcanóicos monoaromáticos monitorados por seus derivados hidrocarbonetos apresentam como pico base o íon  $m/z$  267. Para esta análise foi feitos um SIM, analisando os cromatogramas observa-se que apenas o óleo PCM1 apresenta estas classes de compostos  $m/z$  253 (anexo 62) e  $m/z$  267 (anexo 63).

Abaixo nas tabelas 27 e 28 pode-se observar os compostos identificados nos cromatogramas analisados.

Tabela 27: Monitoramento do íon  $m/z$  253

<i>Pico</i>	<i>Composto</i>	<i>M<sup>o</sup></i>	<i>PCM1 (IR)</i>
<b>1</b>	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub>	<b>380</b>	1967.71
<b>2</b>	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub>	<b>394</b>	2057.94
<b>3</b>	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub>	<b>394</b>	2145.48

Tabela 28: Monitoramento do íon  $m/z$  267

<i>Pico</i>	<i>Composto</i>	<i>M<sup>o</sup></i>	<i>PCM1 (IR)</i>
<b>1</b>	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub>	<b>394</b>	2068.14
<b>2</b>	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub>	<b>394</b>	2152.96
<b>3</b>	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub>	<b>394</b>	2159.95

Fazendo-se uma comparação entre os compostos esteranos monoaromáticos, nas frações ácidas e neutras, em relação aos perfis cromatográficos observa-se que a fração neutra apresenta muito mais compostos desta classe do que a fração

ácida. Uma explicação para este fato poderia ser que a concentração dos componentes ácidos sejam mais baixas que os neutros cerca de 30:1.

### **Conclusões da Fração Ácida**

Um fator importante a salientar inicialmente, se concentra no fato que as análises dos componentes ácidos desses petróleos provenientes do Campo de Marlim nunca tinham sido feitos anteriormente.

A partir das análises realizadas pode-se inferir que a fração ácida pode se originar da biodegradação da fração neutra, pois em algumas classes de compostos observados, a fração neutra se correlaciona com a ácida.

Um outro fator que nos chamou a atenção foi o baixo número de compostos pentacíclicos e o alto número de compostos tricíclicos durante a análise do íon  $m/z$  191 nas frações ácidas dos óleos em relação às frações neutras analisadas, tal fato sugere que estes óleos possivelmente possam ter sofrido um fracionamento por geocromatografia. Nesse processo os biomarcadores e outros compostos migram com razões diferentes dentro da rocha. Os compostos com pesos moleculares maiores como os pentacíclicos tendem a ficar retidos ou migrar mais lentamente no caminho em relação a compostos com pesos moleculares mais leves como os tricíclicos.

Em geral a fração ácida apresenta uma quantidade menor de compostos em relação à fração neutra uma vez que corresponde a apenas 3 a 5% do óleo bruto.

### **Síntese do biomarcador 5a**

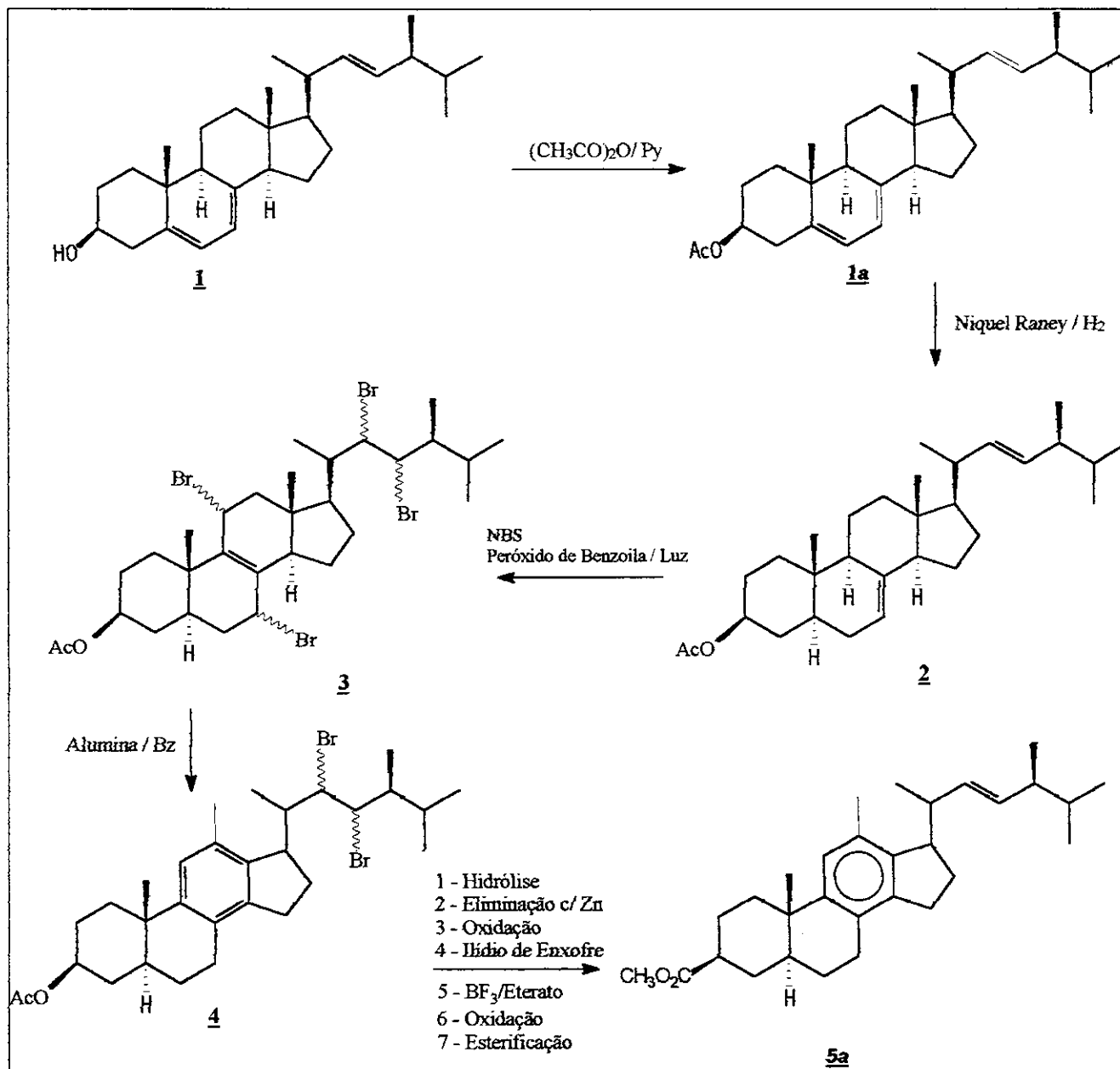
Esteranos aromáticos no anel "C" são compostos presentes em matéria orgânica de origem lacustre salina e marinho evaporítica e são importantes em geoquímica devido a sua aplicação em parâmetros de correlação, biodegradação e migração de óleos.<sup>(31)</sup>

Durante a análise dos compostos neutros e ácidos das amostras provenientes do Campo de Marlim na Bacia de Campos foram encontradas quatro séries de esteranos monoaromatizados no anel C. As séries encontradas compreendem os esteranos, os 3-metil esteranos, 3-etil esteranos, e 3-esteranil propanóicos monoaromáticos.

Apesar das quatro series de ácidos de esteranos aromáticos no anel "C" terem sido detectadas, sua identificação por CG/EM não fica clara, a substituição do anel bem como a aromatização do anel em "B" ou "C" pela falta de padrões para coinjeção.

Portanto a necessidade de um estudo cuidadoso de fragmentação de massas de padrões sintéticos que levassem a comprovação das estruturas sugeridas fez com fossem empreendidos esforços no sentido de se obter uma rota sintética que levasse a compostos esteranos aromáticos no anel "C" assim como de seus possíveis derivados como o composto 5a.

Esquema V: Rota sintética de obtenção de 5a <sup>(8)</sup>



A preparação do biomarcador 5a foi realizada conforme o esquema V, como passo inicial do processo de síntese foi necessária a acetilação do ergosterol com anidrido acético e piridina. O procedimento foi realizado sem maiores problemas com um rendimento de 57%, em seguida esta mesma reação foi realizada acoplado um Dean Stark e usando benzeno como solvente, observou-se um

rendimento de 85%. Para acompanhar a pureza do produto obtido, a reação foi acompanhada com ccd (Cromatografia em camada delgada e espessa) utilizando como solvente hexano/acetato de etila 20% e sílicagel Merck, após foi realizada análise, do cromatograma de CG/EM e do espectro de RMN<sup>13</sup>C.

A análise em CG/EM (Anexo 65) mostrou um pico principal, com peso molecular  $M^+ \cdot 438$  (16.97 min) corresponde ao acetato de ergosterol formado. Nesse espectro observa-se os fragmentos característicos  $m/z$  378 referente à perda de ácido acético e do íon em  $m/z$  363 conseqüente da perda de um grupo metila angular, conforme pode ser observado na figura 27.

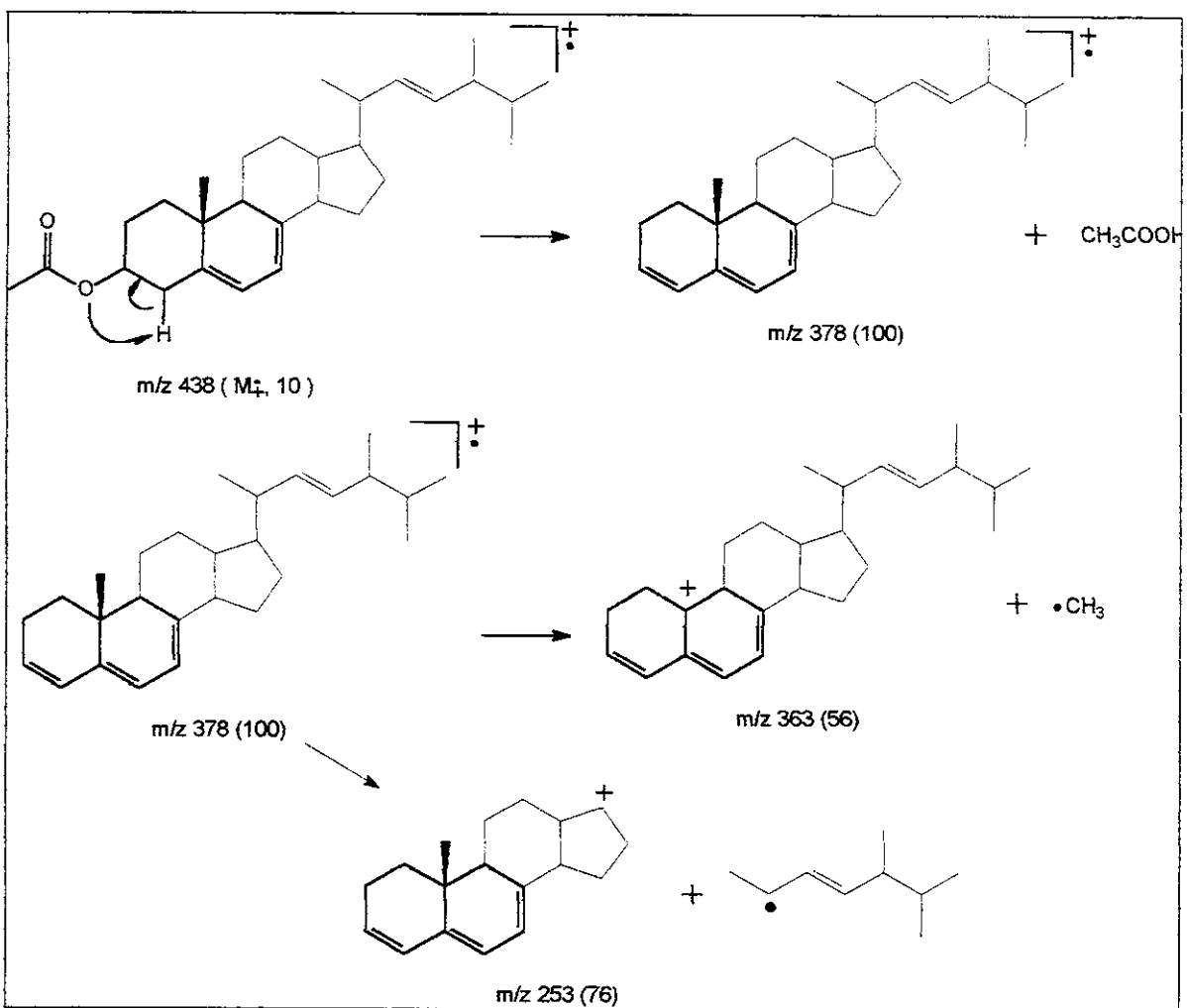


Figura 27: Fragmentação do Acetato de ergosterol



O espectro de RMN<sup>13</sup>C para o ergosterol apresenta os seguintes valores de deslocamento (Tabela 29) segundo a literatura <sup>(32)</sup>:

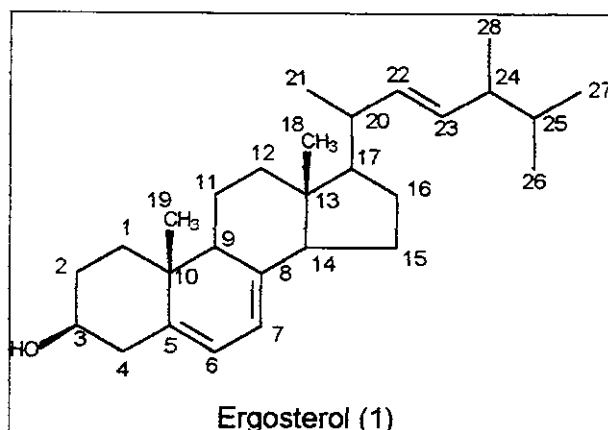


Figura 28: Ergosterol

Tabela 29: Atribuição dos Carbonos para o Ergosterol (solvente dimetil sulfoxido)

<i>Carbono</i>	<i>Deslocamento (ppm)</i>	<i>Carbono</i>	<i>Deslocamento (ppm)</i>
C1	38.8	C15	23.4
C2	32.5	C16	28.6
C3	70.0	C17	56.3
C4	41.4	C18	12.1
C5	140.9	C19	16.3
C6	119.7	C20	40.8
C7	117.0	C21	21.3
C8	141.0	C22	136.3
C9	46.8	C23	132.5
C10	37.5	C24	43.3
C11	21.5	C25	33.5
C12	39.7	C26	19.7
C13	43.3	C27	20.0
C14	54.9	C28	17.7

Atribuição dos sinais dos carbonos observados no espectro de RMN<sup>13</sup>C e DEPT para o acetato de ergosterol 1a (Anexos 66 e 67), foi feita utilizando o ergosterol 1 como modelo o confirmado com a literatura <sup>(32)</sup> embora os solventes utilizados no ergosterol (1) sejam bem polares a variação de  $\Delta\delta$  são muito

pequenos, portanto foi feita a atribuição para o composto 1a, onde os seguintes valores de deslocamento são observados (Tabela 30):

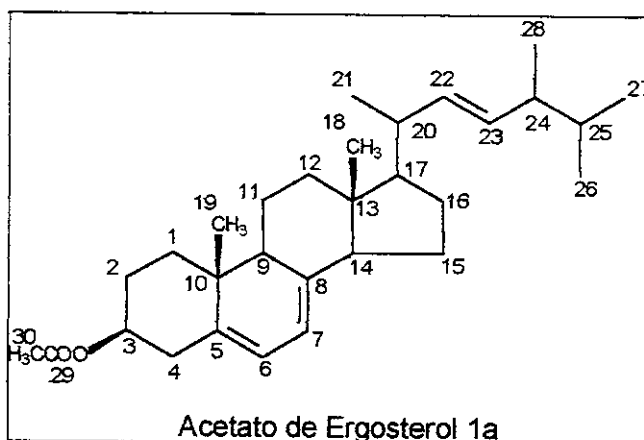


Figura 29: Acetato de Ergosterol

Tabela 30: Atribuição dos Carbonos para o Acetato de Ergosterol (solvente  $\text{CDCl}_3$ )

Carbono	Deslocamento (ppm)	Carbono	Deslocamento (ppm)
C1	37.8	C16	28.2
C2	28.0	C17	55.6
C3	72.7	C18	12.0
C4	36.6	C19	16.1
C5	141.4	C20	40.3
C6	120.1	C21	21.0
C7	116.2	C22	135.5
C8	138.5	C23	131.9
C9	46.0	C24	42.7
C10	37.0	C25	33.0
C11	20.9	C26	19.6
C12	39.0	C27	19.9
C13	42.7	C28	17.5
C14	54.4	C29	21.3
C15	22.9	C30	170.4

O espectro de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  mostrou o sucesso da acetilação, pois quando se compara os dados obtidos na tabela 30 com os da tabela 29 pode-se observar efeito de desproteção  $\beta$  de  $\Delta\delta +2.8$  ppm no carbono C3, uma desproteção de  $\Delta\delta +0.9$  ppm no carbono C5 devido a efeito eletrônico da transformação do álcool em

acetato e uma proteção de  $\Delta\delta$  -4.6 ppm nos carbonos C2 e C4 devido um efeito  $\gamma$  "gauche".

A segunda etapa correspondeu à redução do acetato de ergosterol para se obter o 5-6 Dihidroergosterol Acetato (2), para isto foi necessário à preparação do catalisador Níquel-Raney W6.

O catalisador de Níquel Raney W-6 <sup>(33)</sup> é o de maior atividade e recomenda-se para a redução cinética do dieno no anel B do acetato de ergosterol (1a) para se obter a hidrogenação endo, produzindo o composto 5( $\alpha$ )H, é recomendado que se utilize este catalisador em 7 dias, porém o nosso experimento mostra que deste catalisador é melhor até 72h após preparo, utilizou-se o catalisador em pouco tempo a baixa temperatura 18-20°C para garantir a sua eficiência.

Deve-se lembrar que esta reação de hidrogenação utilizando o catalisador de Níquel Raney com atividade W-6 é uma reação regioseletiva e estereoseletiva, isto porque a entrada do hidrogênio ocorre na dupla ligação localizada entre os carbonos C-5 e C-6 no composto 1a, ocorre preferencialmente na posição endo produzindo principalmente o composto 2.

Deve-se lembrar também que o catalisador de Níquel Raney com atividade W-6 é específico para a hidrogenação da dupla ligação localizada entre os carbonos C5 e C6 do acetato de ergosterol, catalisadores de Níquel Raney com outras atividades poderiam facilmente hidrogenar as demais duplas ligações, como também pelas nossas experiências, isomerizar a dupla localizada entre os carbonos C-7 e C-8 para C-8 e C-14.

A reação foi realizada por um período de uma noite e após o seu tratamento foi feita a análise em CG/EM (Anexo 69) onde se pode observar a presença de três picos principais o pico 1 (21.56min) com peso molecular  $M^{+}$  440 referente ao isômero 5 $\beta$ (H) do 5-6 Dihidroergosterol Acetato, o pico 2 (22.94min) com peso molecular  $M^{+}$  440 referente ao isômero 5 $\alpha$ (H) do 5-6 Dihidroergosterol Acetato e o pico 3 (23.83min) com peso molecular  $M^{+}$ 442 referente ao acetato de ergosterol hidrogenado nos carbonos C5 - C6 e C22 - C23, baseado no fragmento  $m/z$  255, indicando que não houve adição de duas moléculas de hidrogênio no anel B.

Observando as intensidades dos picos do TIC mencionados, observa-se que o pico 2 tem uma intensidade relativa de 80% em relação aos demais, considerando a reação de controle cinético e que o produto formado seja o 5 $\alpha$ (H), tal fato ocorre devido à atuação do catalisador de Níquel-Raney-W6. O isômero 5 $\alpha$ (H) foi o principal produto da reação de redução do acetato de ergosterol. Este foi purificado em placas preparativas PFG/AgNO<sub>3</sub> 5% e eluídas em éter de petróleo / éter etílico 1,5%, após testes de vários sistemas de solventes <sup>(34)</sup>, bem como diferentes adsorventes em ccd, das placas foram extraídas três frações.

Tabela 31: Frações 5-6 Dihidroergosterol Acetato

<i>Frações</i>	<i>Massa</i>
F1	0.0960g
F2	0.2172g
F3	0.0598g

As frações acima foram analisadas em CG/EM onde se observou que a F2 a que deve conter o isômero 5 $\alpha$ (H) do 5-6 Dihidroergosterol Acetato.

Este produto purificado foi então submetido à análise por CG/EM e RMN<sup>13</sup>C, o cromatograma de CG/EM (anexo 70) mostra a presença de um pico predominante em 13.21 min com peso molecular M<sup>\*\*</sup> 440.

Atribuição dos carbonos observados no espectro de RMN<sup>13</sup>C e DEPT para o acetato de ergosterol reduzido (Anexos 71 e 72), foi feita e confirmada com a literatura <sup>(9)</sup>, e os seguintes valores de deslocamento do produto obtido são observados na tabela 32.

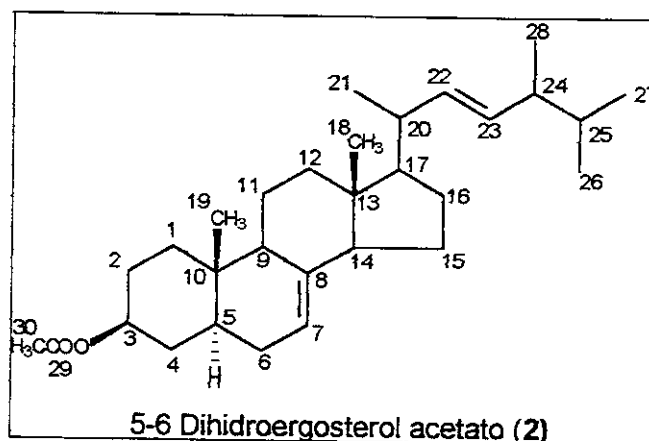


Figura 30: 5-6 Dihidroergosterol Acetato

Tabela 32: Atribuição dos Carbonos para o 5-6 Dihidroergosterol Acetato  
(solvente  $\text{CDCl}_3$ )

Carbono	Deslocamento (ppm)	Carbono	Deslocamento (ppm)
C1	36.8	C16	28.1
C2	27.5	C17	55.9
C3	73.4	C18	12.1
C4	33.8	C19	12.9
C5	40.1	C20	40.4
C6	29.5	C21	21.1
C7	117.1	C22	135.4
C8	139.3	C23	131.7
C9	49.2	C24	42.8
C10	34.2	C25	33.1
C11	20.5	C26	19.7
C12	39.4	C27	20.0
C13	43.3	C28	17.7
C14	55.0	C29	21.5
C15	22.9	C30	170.5

Analisando os dados obtidos na tabela 32, observa-se a ausência de duplas ligações entre os carbonos C5 e C6 e o aparecimento dos carbonos  $\text{CH}_2$  em C6 (29.545 ppm) e CH em C5 (40.062 ppm).

A terceira etapa da síntese foi à preparação do acetato de tetrabromo ergosterol a partir do 5-6 Dihidroergosterol Acetato (2) utilizando a reação de bromação alílica. O composto 2 (figura 30), possui três posições alílicas, em C-6,

C-9 e C-14, como também a dupla ligação em C-22 e C-23 que pode sofrer reação de adição de bromo. A bromação desta dupla em C-22 e C-23 não impediria a obtenção do produto final, pois estes bromos são eliminados utilizando-se zinco.

A reação de bromação pode ser dividida em duas etapas: uma primeira etapa correspondente a uma reação alílica radicalar com a entrada de um bromo na posição 7, o que induz a migração da dupla ligação em C-7 e C-8 para a posição C8–C9 ou C8-C14, sendo a migração C8-C9 preferencial; enquanto que a segunda etapa da bromação compreende uma outra reação de bromação alílica radicalar, tendo C11 e C14 como posições alílicas a dupla ligação em C8-C9, sendo à entrada do bromo preferencial na posição C11 (Anexo 75).

A literatura <sup>(35)</sup> mostra que o composto 4 foi obtido e caracterizado através da análise de raios-X, várias tentativas de preparação deste composto foram realizadas no laboratório. Foram feitas modificações nos procedimentos tais como: purificação dos reagentes, mudança de temperatura, intensidade de luz 300W e 500W a reação que apresentou melhor foi a descrita a seguir: reagiu-se o composto 2 com a N-bromosuccinimida e peróxido de benzoíla como catalisador, esta reação foi realizada fazendo-se refluxo por 2h ou utilizando-se luz 300W para ativação da reação, a reação fotoquímica apresentou melhores resultados e conseqüentemente maior rendimento 78% enquanto a reação de refluxo apresentou 57%.

O produto da reação foi tratado e filtrado em uma coluna de alumina para eliminação do bromo alílico e aromatização do anel C, a seguir, sem purificação, foram feitas duas reações de eliminação dos bromos: primeiro refluxo com uma solução metanólica 3% de KOH e em seguida reação de redução refluxando o produto em solução de etanol/éter 3:2 e zinco. A mistura obtida nestas reações foi purificado em placas preparativas sendo posteriormente analisado em CG/EM (anexo 73) onde se pode observar a presença de dois picos principais, sendo os picos 1 (30.63 min) com peso molecular  $M^{**}$  436 e 2 (31.27 min) com peso molecular  $M^{**}$  438 correspondente respectivamente aos compostos 4a e 4b, há uma certa dificuldade na fragmentação desta molécula 4a (pico 2), pois se nota

claramente a presença de sinais semelhantes à presença de bromos (438, 436 e 312, 310), dubletos no espectro de massas desses compostos, isto ocorre porque possivelmente durante a reação de bromação alílica pode ocorrer à entrada de bromos em outras posições não alílicas que no injetor do CG/EM se decompõem não produzindo íon molecular. O composto 4b foi detectado sem a dificuldade do pico 1

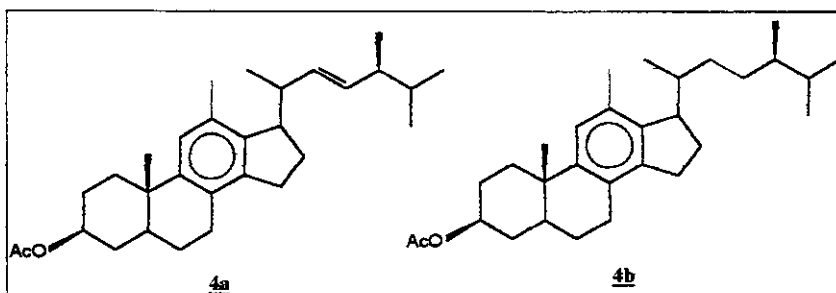


Figura 31: Produtos da Eliminação

Estas seqüências de reações acima mencionadas foram realizadas várias vezes e pode-se notar a hidrólise do produto durante as reações de eliminação com a saída do grupo acetato, isto pode ser observado no anexo 74, no qual pode-se observar a presença de quatro picos, um em 28,12 min (pico 1) com peso molecular  $M^{+}$  394 referente ao composto 4c, nesse espectro observa-se os fragmentos característicos  $m/z$  269 referente à perda da cadeia lateral e subsequente perda de  $H_2O$  gerando o fragmento  $m/z$  251, conforme pode ser observado na figura 33. Além do pico 1 em 28,12 min, pode-se observar mais três picos o pico 2 em 28.60 min com peso molecular  $M^{+}$  392 referente ao composto que não sofreu total aromatização do anel C (composto 4d), o pico 3 em 28.92 min com  $M^{+}$  398 referente ao produto inicial que não reagiu, mas que sofreu hidrólise (composto 4e) e o pico 4 em 31.26 min  $M^{+}$  440 referente ao acetato de ergosterol reduzido que não reagiu.

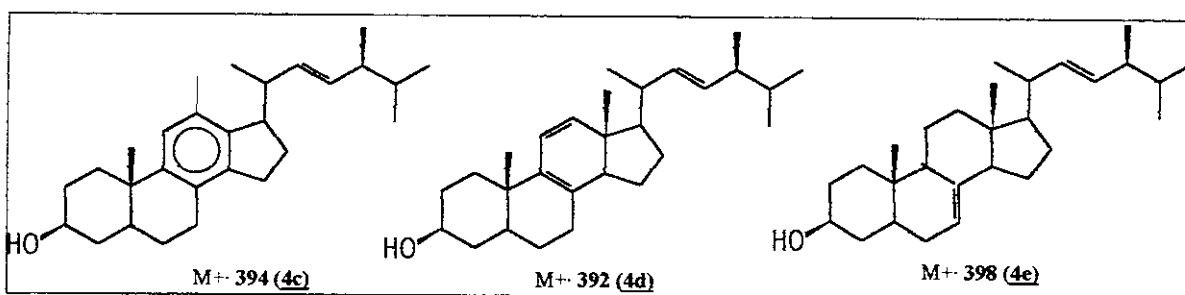


Figura 32: Produtos da Eliminação

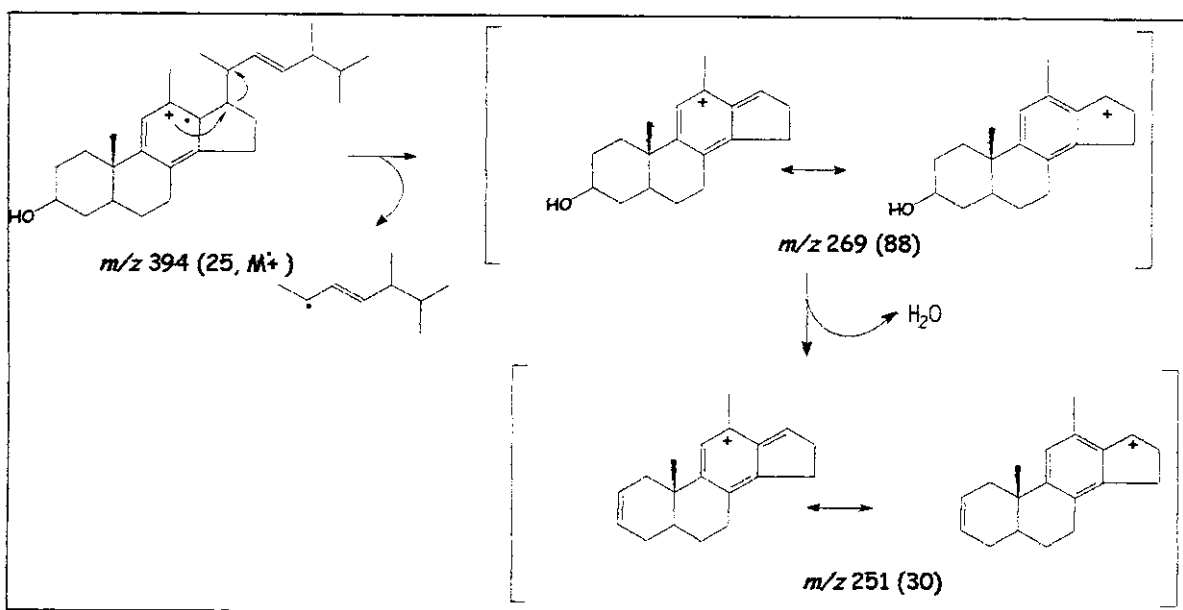


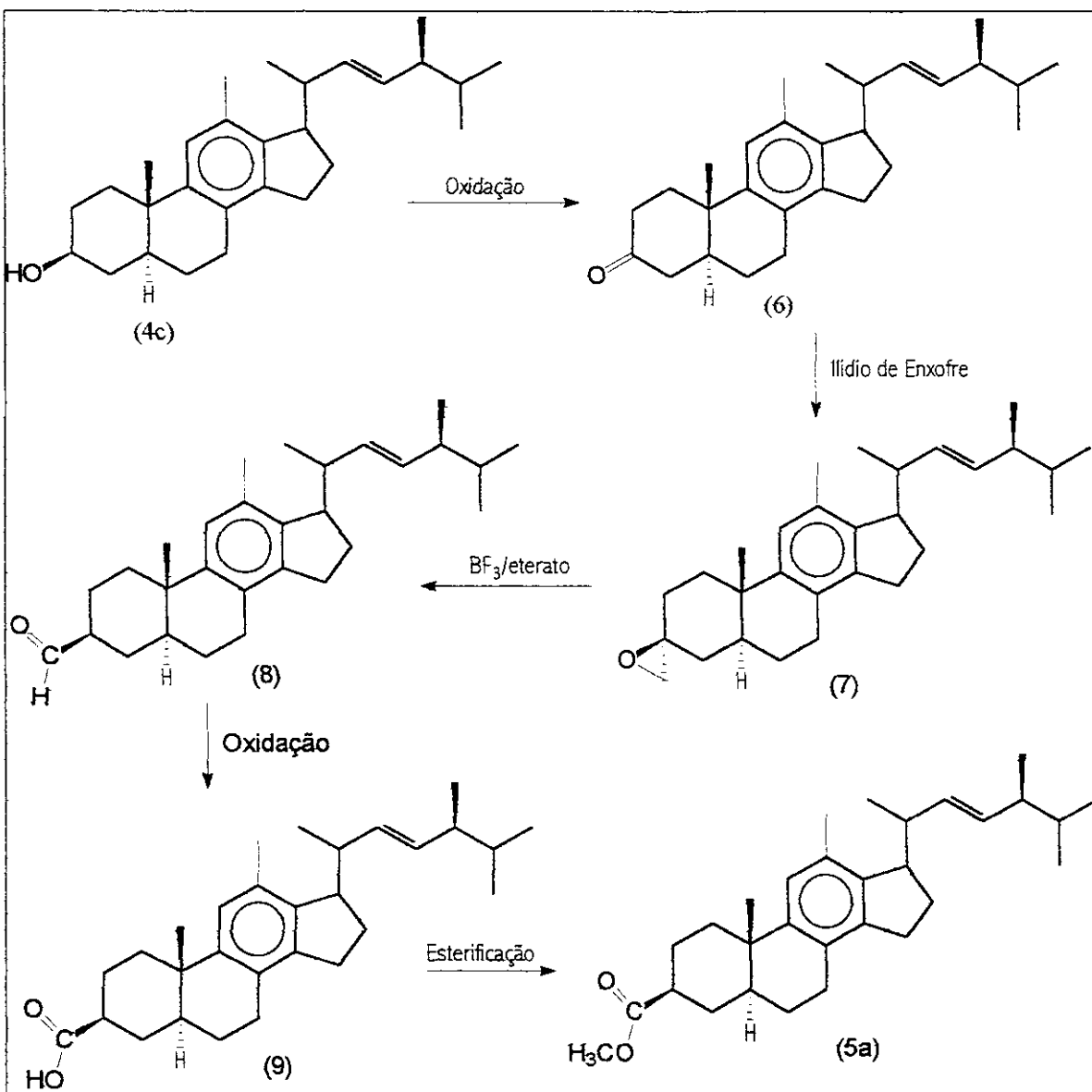
Figura 33: Fragmentação do composto 4c.

O produto obtido na síntese foi o composto 4c que é um precursor do composto 5a que a princípio desejava-se sintetizar e não foi concluído. Deve-se lembrar que se partindo do composto 4c seguindo o esquema VI página 65 e a seguinte ordem de reações: oxidação, reação com Ilídio de enxofre e esterificação pode-se chegar ao composto 5a.

Vale a pena mencionar que o composto 4c é um precursor do biomarcador 5a que após a oxidação produzindo o composto 6, uma cetona que é um importante intermediário para sínteses de uma série de biomarcadores que são detectados nos petróleos.



Esquema VI: Rota Sintética para obtenção do composto 5a



### Trabalhos Futuros

- ◆ Continuação das análises das frações derivatizadas (hidrocarbonetos dos ácidos carboxílicos) e análise da fração ésteres metílicos
- ◆ Síntese dos alquil esteranos nas posições 2, 3 e 4; aromatizados no anel "C".

## **Parte Experimental**

### **Estudo do Petróleo**

Para evitar contaminações foram utilizadas algumas precauções para o tratamento e análise do petróleo. O algodão utilizado foi extraído com clorofórmio em aparelho Soxhlet. A sílica utilizada foi reativada por aquecimento em mufra a 400°C por aproximadamente 4h e armazenada em dessecador. Evitou-se ao máximo o contato de materiais de borracha e plástico com o material.

### **Fração Neutra**

#### 1) Coluna Cromatográfica

A partir da amostra de petróleo foi feita uma coluna cromatográfica de 2,5 cm de  $\phi$  interno, utilizando-se sílicagel 60 ativada. A coluna foi montada com a adição de hexano e compactada. A amostra foi adsorvida em sílicagel com clorofórmio tratado numa proporção amostra:sílica de 2:30.

Foram feitas 3 eluições: inicialmente adicionando 120 mL de hexano para solubilizar as parafinas (F1), em seguida foi adicionado 120 mL de solução hexano:benzeno (3:2) para solubilizar os compostos aromáticos (F2) e finalmente foram adicionados 120 mL de solução benzeno:metanol (3:2) para solubilizar as resinas e asfaltenos (F3).

#### 2) Cromatografia em camada delgada

As frações F1 e F2 de cada amostra foram submetidas a uma outra separação cromatográfica por placa preparativa. A separação em placa preparativa foi realizada utilizando-se camada de sílicagel PFG impregnada com nitrato de prata 5% com 1mm de espessura, em placas de vidro de 20 x 20 cm. Aplicou-se

um máximo de 100 mg de cada fração em cada placa e efetuou-se a eluição em hexano para a fração F1 e em éter de petróleo para a fração F2. A fração F1 deu origem a novas duas frações F1P1 e F1P2 enquanto que a fração P2 deu origem a quatro novas frações F2P1, F2P2, F2P3 e F2P4.

Após a separação das frações os compostos foram extraídos da sílica utilizando-se clorofórmio/metanol 20%.

## **Fração Ácida**

### 1) Preparação da sílica

A sílica foi preparada de acordo com o seguinte procedimento: 50g de KOH e 300 mL de isopropanol bidestilado foram agitados a temperatura ambiente até completa dissolução do KOH em seguida foi adicionado 100 g da sílicagel ativada. Após a homogeneização a mistura foi transferida para a coluna cromatográfica de sistema de extração contínua (figura 34). Os excessos de KOH e isopropanol foram lavados com éter etílico.

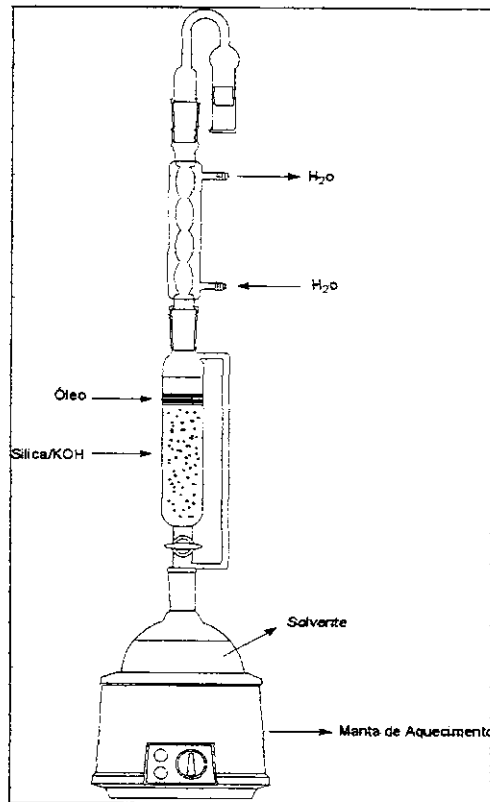


Figura 34: Coluna cromatográfica de sistema de extração contínua para extração da fração ácida

## 2) Coluna cromatográfica

No topo da coluna cromatográfica contendo a sílica preparada foram colocados 50 g do óleo dissolvido em diclorometano. A fração neutra foi então eluída continuamente com 1000 mL de clorofórmio seco, mantido sob refluxo durante 4h. A seguir a coluna foi eluída continuamente com 1000 mL de solução de éter etílico/ácido fórmico 10%, mantido sob refluxo por uma noite.

## 3) Purificação da fração ácida

No topo de uma coluna cromatográfica contendo aproximadamente 30g sílica ativada, foi colocada a fração ácida extraída anteriormente. Foram eluídos o restante dos hidrocarbonetos neutros com 400 mL hexano, seguindo a eluição dos

ácidos com 400 mL de clorofórmio. As frações foram monitoradas por cromatografia em camada delgada (c.c.d.), utilizando-se benzeno como eluente. Após foi obtido o espectro de infravermelho de cada óleo analisado. (Anexos: 38-40)

Tabela 33: Massa de fração ácida obtida

<i>Óleo</i>	<i>Óleo colocado na coluna (g)</i>	<i>Fração ácida purificada (g)</i>	<i>Porcentagem da Fração ácida no óleo</i>
PCM1	51.76	1.47	3%
PCM2	51.05	3.10	6%
PCM3	50.90	1.07	2%

Anexo 38: IV (filme)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3422.6 ( $\nu$  OH); 3000-2850 ( $\nu$  CH); 1707,3 ( $\nu$  C=O); 1264,3 ( $\nu$  C-O).

#### 4) Esterificação da Fração Ácida

As frações ácidas foram dissolvidas em éter etílico e em seguida uma solução etérea de diazometano foi adicionada em 3 porções, a 4°C. Esta reação foi monitorada por c.c.d, após a esterificação executou-se uma purificação dos ésteres, eluindo-os por uma coluna cromatográfica de sílica com hexano/acetato de etila 5%. Foram obtidos os espectros na região do infravermelho para cada óleo. (Anexos: 41-43)

Tabela 34: Massas obtidas na esterificação

<i>Óleo</i>	<i>Massa da fração ácida para reação (g)</i>	<i>Massa bruta obtida (g)</i>	<i>Massa de éster obtida após purificação (g)</i>
PCM1	1.10	1.25	0.35
PCM2	1.23	1.30	0.29
PCM3	1.02	1.07	0.29

Anexo 41: IV (filme)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3100-2850 ( $\nu$  CH); 1740,9 ( $\nu$  C=O); 1310.5 ( $\nu$  C-O).

## 5) Redução dos ésteres a álcoois

Os ésteres obtidos anteriormente foram dissolvidos em THF anidro e em seguida adicionou-se  $\text{LiAlH}_4$  em excesso. A mistura foi mantida sob refluxo por 4h, após a reação adicionou-se solução de HCl 1%, gota a gota, até completa destruição do hidreto. Efetuou-se a extração da fase orgânica com diclorometano, a fase orgânica foi seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , e o solvente foi evaporado em rotaevaporador. Esta reação foi monitorada por c.c.d e foram obtidos os espectros na região do infravermelho para cada óleo. (Anexos 44-46)

Tabela 35: Massas obtidas na redução

<i>Óleo</i>	<i>Massa de éster para reação (g)</i>	<i>Massa de álcool obtido (g)</i>
PCM1	0.31	0.26
PCM2	0.24	0.18
PCM3	0.21	0.18

Anexo 44: IV (filme)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3370.2 ( $\nu$  OH); 3100-2850 ( $\nu$  CH); 1376,6 ( $\nu$  C-O).

## 6) Tosilação dos álcoois

Aproximadamente 100 mg da fração dos álcoois foi dissolvida em 10 mL de piridina a  $0^\circ\text{C}$ , a seguir adicionou-se 300 mg de cloreto de tosila. A reação foi deixada sob agitação durante 4h e em seguida deixada na geladeira por uma noite. A seguir a fração orgânica foi extraída com diclorometano, lavada com solução de HCl 1:1, água destilada e seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Esta reação foi monitorada por c.c.d.

Tabela 36: Massas dos produtos tosilaos obtidos

<i>Óleo</i>	<i>Massa de álcool para reação (g)</i>	<i>Massa de produto tosilaado obtido (g)</i>
PCM1	0.14	0.09
PCM2	0.10	0.09
PCM3	0.10	0.07

## 7) Redução dos compostos tosilados com LiAlH<sub>4</sub>

O produto tosilado obtido anteriormente foi dissolvido em THF anidro e em seguida adicionou-se LiAlH<sub>4</sub> em excesso. A mistura foi mantida sob refluxo por 4h, após a reação adicionou-se solução de HCl 1%, gota a gota, até completa destruição do hidreto. Efetuou-se a extração da fase orgânica com diclorometano, a fase orgânica foi seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e o solvente foi evaporado em rotaevaporador. Esta reação foi monitorada por c.c.d e foram obtidos os espectros na região do infravermelho para cada óleo. (Anexos 47-49)

Tabela 37: Massas de hidrocarbonetos obtida

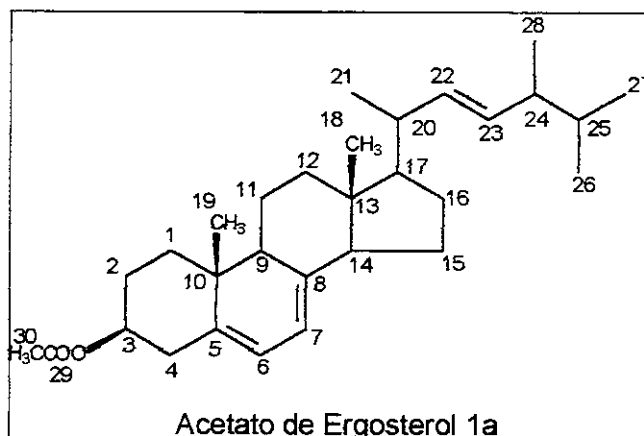
<i>Oleo</i>	<i>Massa de tosilado para reação (g)</i>	<i>Massa de hidrocarbonetos obtida (g)</i>
PCM1	0.09	0.04
PCM2	0.09	0.03
PCM3	0.07	0.03

Anexo 47: IV (filme)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3100-2850 ( $\nu$  CH); 1640.0 ( $\nu$  C=C); 1455.2 ( $\delta$  CH<sub>2</sub>)

## Preparação do Precursor de Biomarcadores Composto 4c

### 1) Acetilação do Ergosterol

Em um balão foram adicionados 15mL de anidrido acético, 2g de ergosterol e 20 mL de piridina seca mantendo-se a agitação por uma noite. A mistura então foi aquecida a refluxo (102°C) durante 2h e utilizou-se um dean-stark para que toda água formada fosse retirada do processo. A fase orgânica foi extraída com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, lavada com soluções: primeiramente de 10% de HCl até que toda piridina fosse removida, após com 10% de NaOH até pH=7 e em seguida com água destilada, seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e concentrada em rotaevaporador. Rendimento obtido: 1.87g (85%).



CG/EM (EI)  $m/z$  (%): 438 (10,  $M^+$ ); 378 (100); 363 (56); 253 (76). (Anexo 65)

RMN<sup>13</sup>C (75MHz, CDCl<sub>3</sub>) junto com DEPT 135 e 90°  $\delta$  = 12.0 (+) (CH<sub>3</sub>, C18); 16.1 (+) (CH<sub>3</sub>, C19); 17.6 (+) (CH<sub>3</sub>, C28); 19.6 (+) (CH<sub>3</sub>, C26); 19.9 (+) (CH<sub>3</sub>, C27); 20.9 (-) (CH<sub>2</sub>, C11); 21.1 (+) (CH<sub>3</sub>, C21); 21.3 (C, C29); 22.9 (-) (CH<sub>2</sub>, C15); 28.0 (-) (CH<sub>2</sub>, C2); 28.2 (-) (CH<sub>2</sub>, C16); 33.1 (+) (CH, C25); 36.6 (-) (CH<sub>2</sub>, C4); 37.1 (C, C10); 37.9 (-) (CH<sub>2</sub>, C1); 39.0 (-) (CH<sub>2</sub>, C12); 40.4 (+) (CH, C20), 42.8 (C, C13); 46.0 (+) (CH, C9); 54.5 (+) (CH, C14); 55.7 (+) (CH, C17); 72.8 (+) (CH, C3); 116.3 (+) (CH, C7); 120.2 (+) (CH, C6); 131.9 (+) (CH, C23); 135.5 (+) (CH, C22); 138.5 (C, C8); 141.5 (C, C5); 170 (+) (CH<sub>3</sub>, C30). (Anexos 66-67)

IV (filme)  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>): 3100 – 2870 ( $\nu$  CH ); 1731.3 ( $\nu$  C=O ); 1372.9 ( $\delta$  CH<sub>3</sub> gem ); 1250.9 ( $\nu$  C-O ). (Anexo 68)

## 2) Preparação do Catalisador de Níquel-Raney W6

Em um erlenmeyer equipado com termômetro e agitador magnético são colocados 96mL de água destilada e 25.6g de NaOH, esta solução é agitada e são adicionados 20g da liga de Níquel – Alumínio em pequenas porções durante o período de 30min, sendo neste período a temperatura mantida em 50°C. Após adição da liga, a suspensão é digerida por 50 min a 50°C com suave agitação e lavada com 300ml de água destilada. Em seguida o catalisador é transferido para



um tudo de lavagem que é acoplado ao sistema de lavagem (figura 35) sob atmosfera de hidrogênio. Após o catalisador é transferido para um tudo de centrifuga e lavado com etanol 95%.

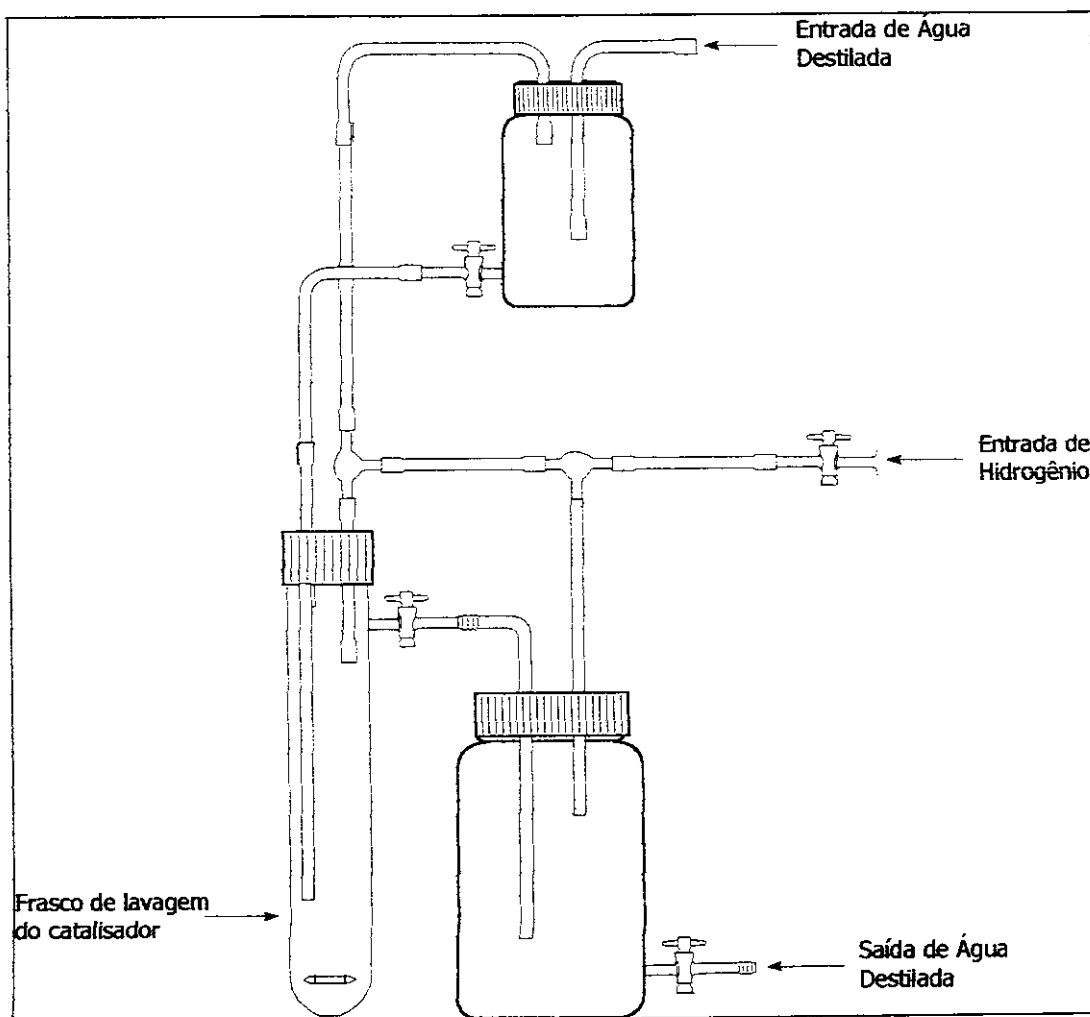
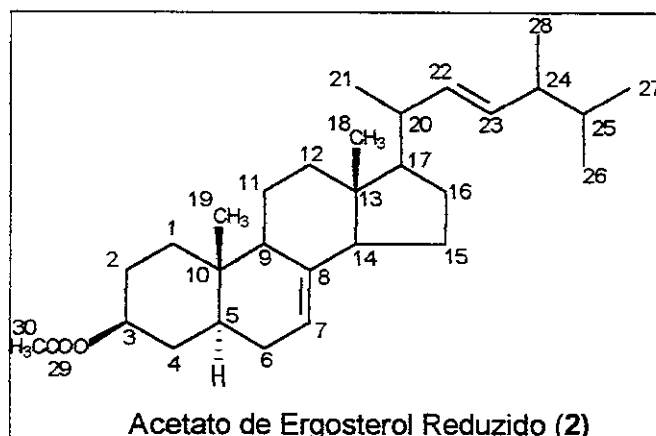


Figura 35: Sistema de lavagem

### 3) Hidrogenação do Ergosterol Acetilado

Em um balão contendo 0,5g do ergosterol acetilado em benzeno a 15°C sob atmosfera de hidrogênio foram adicionado sob agitação pequenas quantidades do Catalisador de Níquel Raney W6. A solução foi mantida sob agitação durante uma noite. A solução é então introduzida numa coluna filtrante de sílica gel e

lavada com diclorometano sendo em seguida concentrada em rotaevaporador.  
Rendimento obtido: 0.42g (83%)



CG/EM (EI)  $m/z$  (%): 440 (5,  $M^+$ ); 342 (7); 313 (55); 288 (11); 255 (43); 81 (50); 43 (100). (Anexo 70)

RMN<sup>13</sup>C (75MHz, CDCl<sub>3</sub>) junto com DEPT 135 e 90°  $\delta$  = 12.1 (+) (CH<sub>3</sub>, C18); 12.9 (+) (CH<sub>3</sub>, C19); 17.6 (+) (CH<sub>3</sub>, C28); 19.7 (+) (CH<sub>3</sub>, C26); 20.0 (+) (CH<sub>3</sub>, C27); 20.5 (-) (CH<sub>2</sub>, C11); 21.2 (+) (CH<sub>3</sub>, C21); 21.5 (C, C29); 22.9 (-) (CH<sub>2</sub>, C15); 27.5 (-) (CH<sub>2</sub>, C2); 28.1 (-) (CH<sub>2</sub>, C16); 29.5 (-) (CH<sub>2</sub>, C6); 33.1 (+) (CH, C25); 33.8 (-) (CH<sub>2</sub>, C4); 34.2 (C, C10); 36.8 (-) (CH<sub>2</sub>, C1); 39.4 (-) (CH<sub>2</sub>, C12); 40.1 (+) (CH, C5); 40.5 (+) (CH, C20), 43.3 (C, C13); 49.2 (+) (CH, C9); 55.0 (+) (CH, C14); 55.9 (+) (CH, C17); 73.4 (+) (CH, C3); 117.2 (+) (CH, C7); 131.7 (+) (CH, C23); 135.5 (+) (CH, C22); 139.3 (C, C8); 170.5 (+) (CH<sub>3</sub>, C30). (Anexos: 71-72)

#### 4) Reação de Bromação Alílica e aromatização do anel 'C'

Em um balão com 100mg de acetato de ergosterol reduzido em tetracloreto de carbono foram adicionados 0.063g de N-bromosuccinimida e 2mg de peróxido de benzoila. Tal mistura foi colocada sob uma lâmpada de 500W mantendo-se leve

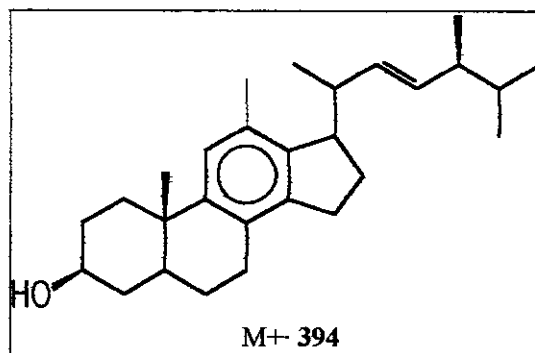
agitação. Em seguida a solução foi introduzida numa coluna de alumina lavando-se com  $\text{CHCl}_3$ /Metanol 5%. Rendimento obtido: 70mg (78%)

#### 5) Reação de Eliminação

O composto 4 solubilizado em benzeno foi concentrada e a esta adicionada uma solução metanólica com 3% de hidróxido de potássio, a solução foi mantida sob agitação e refluxo por aproximadamente 1h. Após esse período a fração orgânica foi extraída com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e concentrada.

#### 6) Redução com Zinco

O produto obtido na reação de eliminação em uma mistura de etanol:éter 3:2 foi tratado com zinco em pó (ativado por lavagem com cloreto de amônia) adicionado de uma só vez. A mistura é então agitada e colocada sob refluxo durante 2h, filtrada em coluna de sílica. O resíduo é lavado com água destilada, extraído com éter etílico e seco com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e concentrada. Como esta reação foi um teste o seu rendimento não foi calculado.



CG/EM (EI)  $m/z$  (%): 394 (25,  $\text{M}^{++}$ ); 361 (14); 269 (88); 251 (30); 69 (72); 55 (100). (Anexo 74)

## Conclusões

Analisando as amostras de petróleo PCM1, PCM2 e PCM3 pode-se concluir que as mesmas são de origem lacustre salina, como sugerem os parâmetros calculados:  $T_s/T_m$ , índice do gamacerano dentre outros e dos íons monitorados durante a análise. Tal conclusão foi possível também devido a uma série de fatores: presença de terpanos tetracíclicos no monitoramento de íon  $m/z$  191, compostos característicos de óleos de origem lacustre; presença do gamacerano que pode indicar ambiente lacustre salino ou uma estratificação eficiente da coluna d'água no ambiente deposicional da geradora e a presença de poucos esteranos.

Deve-se lembrar que os óleos estudados apresentam características similares quanto os biomarcadores o que sugere uma origem, evolução térmica e biodegradação parecidas.

Pode-se concluir também que os óleos estudados foram biodegradados devido à baixa presença de hidrocarbonetos saturados e de alcanos isoprenóides, e pelo baixo índice  $T_s/T_m$ . Além disso, observa-se a conversão dos hopanos ( $m/z$  191) em norhopanos ( $m/z$  177) através da remoção da metila no carbono  $C_{10}$  dos hopanos, este fato é muito característico em amostras com índice de biodegradação intermediário.

Um outro fator que nos chamou a atenção foi o baixo número de compostos pentacíclicos e o alto número de compostos tricíclicos durante a análise do íon  $m/z$  191 nas frações ácidas dos óleos em relação às frações neutras analisadas, tal fato é um indicativo de que estes óleos podem possivelmente ter sofrido um processo de geocromatografia, processo no qual os biomarcadores e outros compostos migram com razões diferentes dentro da rocha, compostos com pesos moleculares maiores como os pentacíclicos tendem a ficar retidos no caminho em relação a compostos com pesos moleculares mais leves como os tricíclicos

Durante a síntese do biomarcador 5a teve-se muita dificuldade na purificação e controle de reação de bromação alílica, embora tenham sido obtidos os produtos 4a e 4b observou-se que estes apresentavam coeluição com compostos que não

sofreram eliminação dos bromos, pois estes haviam sido adicionados em várias posições alílicas durante a bromação o que dificulta muito a eliminação. Observou-se também que quando foi usada a reação fotoquímica, com uma lâmpada de 300W, a reação de bromação apresentou melhores resultados. Deve-se salientar que varias vezes durante a reação de eliminação ocorreu a hidrólise do produto o que desta forma nos levou ao composto 4c, infelizmente não foi possível purificar os compostos 4a, 4b e 4c, porem foi dado um passo importante na síntese de esteranos aromatizados no anel "C", obtendo um intermediário funcionalizado no C3, que poderá fornecer outras classes de biomarcadores como, por exemplo, os alquiliados no anel "A".

## **Bibliografia**

1. Surdam, R.C, Boese, S.W., and Crossey, L.J., 1984, "The chemistry of secondary porosity, Clastic Diagenesis: American Association of Petroleum Geologists", Memoir 37, p. 127-149.
2. Figueiredo, A. M. F.; "Geologia das Bacias Brasileiras", Avaliação de Formações no Brasil, (1985), Schlumberger, 1,30-32.
3. Koike, L., Rebouças, L. M. C., Reis, F. de A. M., Marsaioli A. J., " Naphthenic Acids from Crude Oils of Campos Basin", *Organic Geochemistry*, (1992), 18 (6), 851.
4. Tissot, B.P; Welte, D. H.; "Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration"; Springer-Verlag Berlim Heidelberg; New York; (1978)
5. "Geoquímica do Petróleo", Centro de Pesquisa e desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES); Divisão de exploração – setor de geoquímica - Petrobrás
6. Chang, H.K.; "As atividades de Exploração e Produção de Petróleo" – Volume 1- Conceitos Básicos de Geologia de Petróleo – Apostila do curso de Geologia do Petróleo
7. Restle, A; "Etude Nouveaus marqueurs Biologiques dans des Petroles Biodegrades: cas Naturels et Simulations in Vitro"; A L' Universite Louis Pasteur de Strasbourg - Pour Obtenir le grade de Docteur en Sciences. 1983
8. Kenneth, E. P.; Moldowan, J. M., "The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1993.
9. Guardado, L. R., Gamboa, L. A. P.; Lucchesi C. F.; " Petroleum Geology of the Campos Basin, Brazil, a Model for Producing Atlantic Type Basin; Petrobrás, Rio de Janeiro, Brasil , Relatório Interno.
10. Mello, M. R.; Maxwell, J. R.; "Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments

- in the Brazilian continental margin", in B. J. Katz, ed, Lacustrine basin exploration – case studies and modern analogs: AAPG Memoir 50, (1990), p. 77-99
11. Seifert, W. K., Carboxylic Acids in Petroleum and Sediments" Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe, Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, Wien Springer- Verlag, New York, (1975), 32, 1-49
  12. Stevenson A. R., Spring F. S., "Steroids Part II", J. Chem. Soc., (1952), 2901-2906.
  13. Philp, R.P. "Fossil Fuel Biomarkers Applications and Spectra", Elsevier, New York (1985)
  14. Milles, J.A. "Illustrated Glossary of Petroleum Geochemistry", Oxford Science Publications, Oxford, (1988)
  15. Weston, R.J.; Philp R.P.; Sheppard, C.M.; Woolhouse, A.D.; "Sesquiterpanes, diterpanes and other higher terpanes in oils from the Taranaki Basin of New Zeland, Org. Geochem, 14, 405 (1989)
  16. Alexander, R.; Kagi, R.I.; Noble, R.; "Identification of the bicyclic sesquiterpenes drimane and eudesmane in petroleum"; J. Chem. Soc. Chem. Commun, 226 (1983)
  17. Alquino Neto, F.R.; Trendel, J.M.; Restlé, A.; Connan, J.; Albrecht, P. A.; "Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum", Advances Organic Geochemistry J. Wiley and Sons, (1981), N.Y., 659-676
  18. Trendel, J.M.; Restle, A.; Connan, J. e Albrecht, P.; "Identifications of a novel series of tetracyclic terpanes (C<sub>24</sub>- C<sub>27</sub>), J. C. S. Chem Comm; (1982), 304 – 306
  19. Mello, M.R.; Telnaes, N.; Gaglianone, P. C.; Brassell, S. C.; Maxwell, J.R.; "Geochemical and biological marker assessment of depositional environment using Brazilian offshore oils", Marine and Petroleum Geology, (1988), 5, 205
  20. Ensminger, A.; Van Dorsselaer, A.; Spyckrelle, C.; Albrecht, P.; Ourisson, G.; "Pentacyclic triterpenes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers:

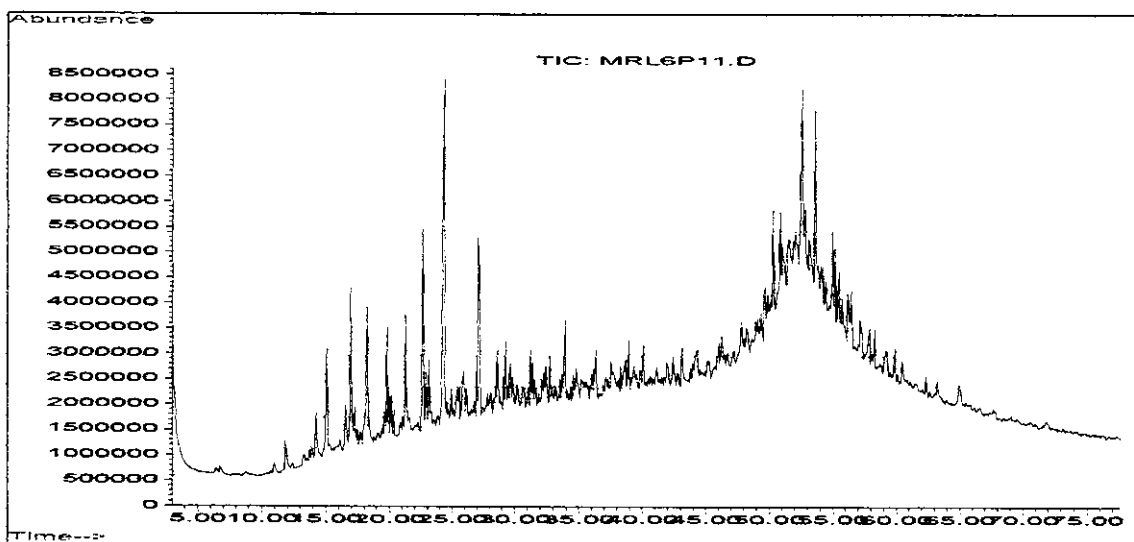
- Origin and significance", *Advances in Organic Geochemistry*, (1973), Editions Technip., Paris, 245- 260
21. Mackenzie, A. S.; Brassell, S. C., Eglinton, G., Maxwell, J. R.; "Chemical fossils: the geological fate of steroids", (1982), *Science*, 217, 491- 504
  22. Seifert, W.K; Carlson, M.K. e Moldowan, J. M. "Advances in Organic Chemistry". Edited by Bjoroy et John Wiley & Sons Limited, NY 1981. *Org. Geochem*, 1983, 710.
  23. Ludwig, B; Hussler, G; Wehrung, P. and Albrecht, P.; "C<sub>26</sub> – C<sub>29</sub> triaromatic steroid derivatives"; *Tetrahedron Letters*; 22; (34), 3313 – 3316 (1981)
  24. Shaefle, J.; Ludwig, B.; Albrecht, P. and Ourisson, G.; "Aromatic hydrocarbons from geological sources, VI New aromatic steroid derivatives in sediments and crude oils", *Tetrahedron Letters*; 43; 4163- 4166 (1978)
  25. Fan Pu; Philp, R. P.; Zhenxi, L. and Guangguo, Y.; "Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils and source rocks from different sedimentary environments", *Org. Geochem*; 16; (1- 3); 427- 435; (1990)
  26. Requejo, A. G.; Allan, J.; Creaney, S.; Gray, N., R.; Cole, K.S.; "Aryl isoprenoids and diaromatic carotenoids in Paleozoic source rocks and oils from the Western Canada and Williston Basins"; *Org. Geochem.*; Vol 19; 245 –264; (1992)
  27. Requejo, A. G.; Allan, J.; Hartgers, W. A., Hayes, J. M.; Ling, Y.; Xie, T. M.; Primack, J.; Leeuw J. W.;" A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids"; *Org. Geochem*; Vol 22; 703 – 725; (1994)
  28. Apostila: "Workshop on practical applications on biological markers in petroleum exploration" – Petrobrás by Marcio Rocha Mello
  29. Mackenzia, A.S.; Woff, G.A. e Maxwell, J.R. "Advances in Organic Geochemistry" Edited by Bjoroy M. et al. 1983, 637.
  30. Soldan, A.L.; Cerqueira, J.R.; Ferreira, J.C.; Trindade, L.A.F.,; Scarton, J.C.; Corá, C.A.G., "Giant deep water oil fields in Campos Basin: a geochemical



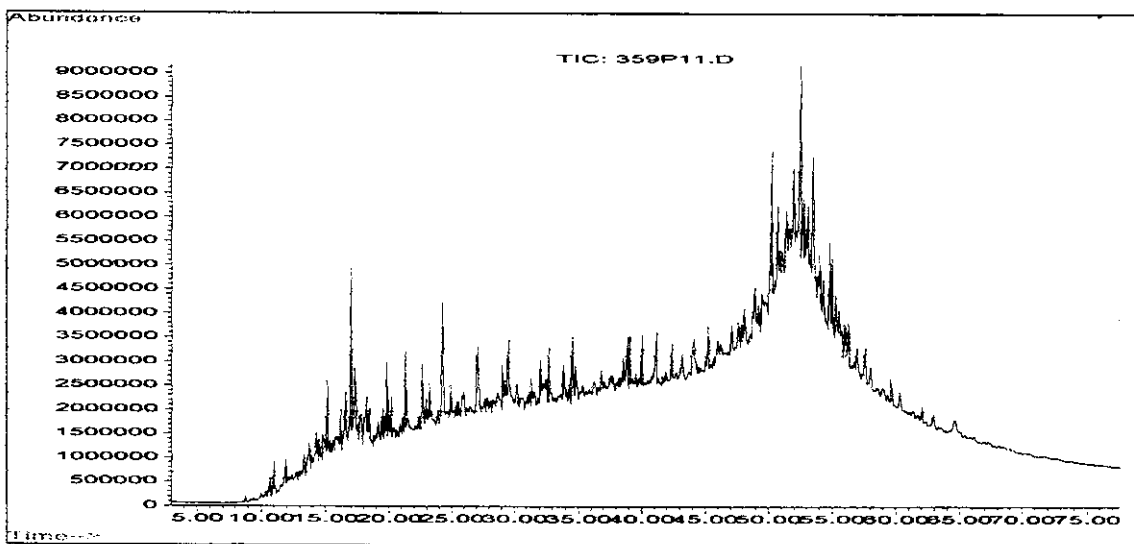
- approach", *Revista Latino-Americana de Geoquímica Orgânica*, (1995), v. 1, n. 1, p 14-27.
31. Moldovan, J.M.; Fago, F.J.; "Geochim. Cosmoch. Acta"; (1986), 50, 342
  32. Blunt J.W., Stothers J. B., "<sup>13</sup>C N. M. R. Spectra of Steroids- A survey and commentary", *Organic Magnetic Resonance*, Vol 9, no. 8, (1977), 442-455.
  33. Billica, H.R.; Adkins,H.; "W-6 Nickel Raney Catalyst", *Organic Syntheses Collective Volume 3*, 176- 180
  34. Stahl, E. "Thin – Layer Chromatography – A laboratory Handbook", Springer – Verlag Berlin – Heidelberg – New York, 1969, pág.400
  35. Margulis, T.N.; Hammer, C. F.; Stevenson; "The crystal structure of 22,23-Dibromo-12-methyl-18-norergosta-8,11,13-trien-3 $\beta$ -yl Acetate, a novel Benzenoid Steroid"; *J. Chem. Soc.*, (1964); 4396.

# **ANEXOS**

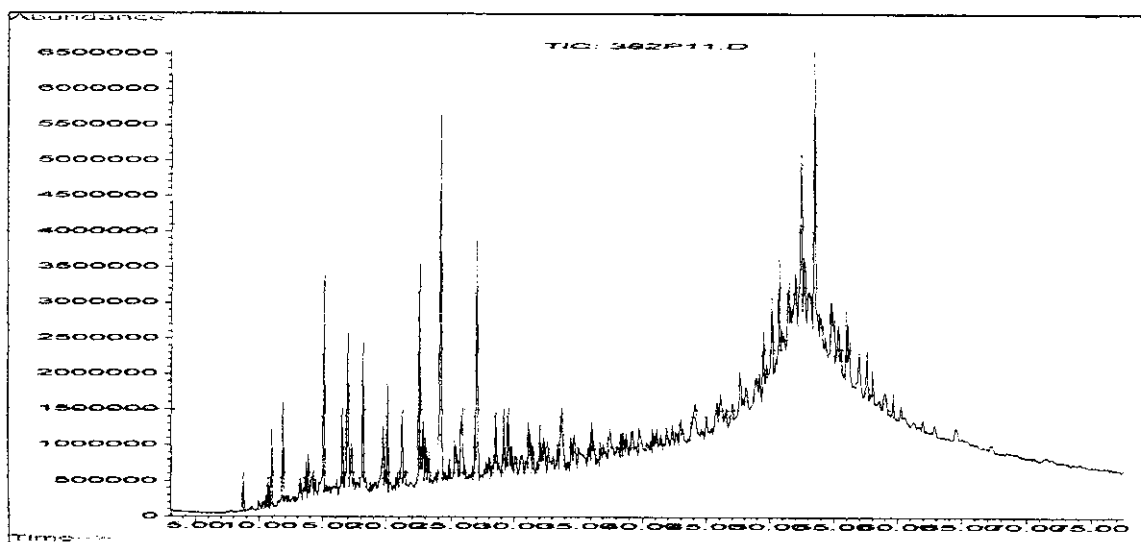
Anexo 1: Cromatograma Total de Íons (TIC) do óleo PCM1



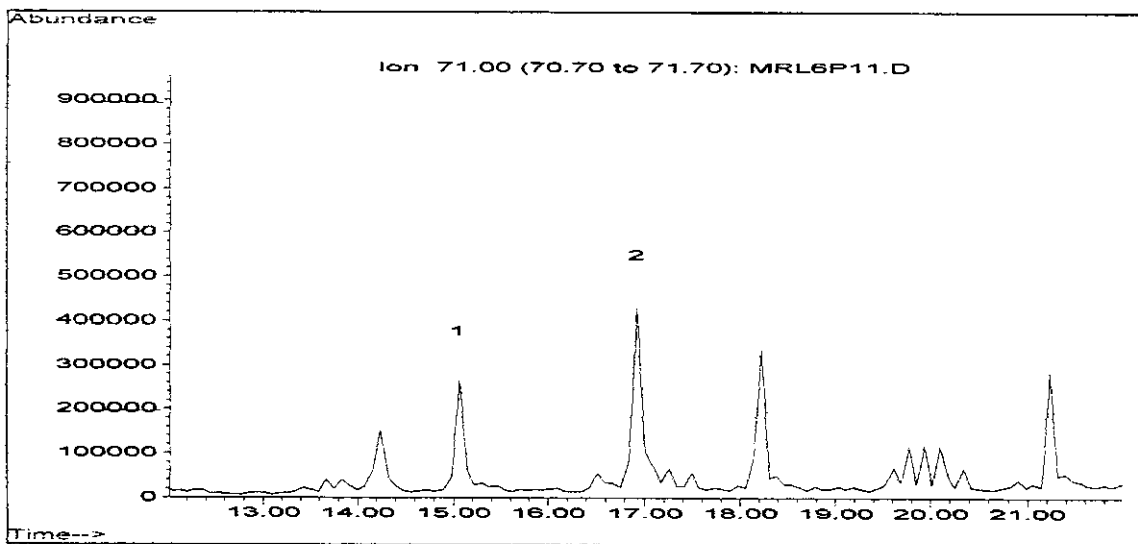
Anexo 2: Cromatograma Total de Íons (TIC) do óleo PCM2



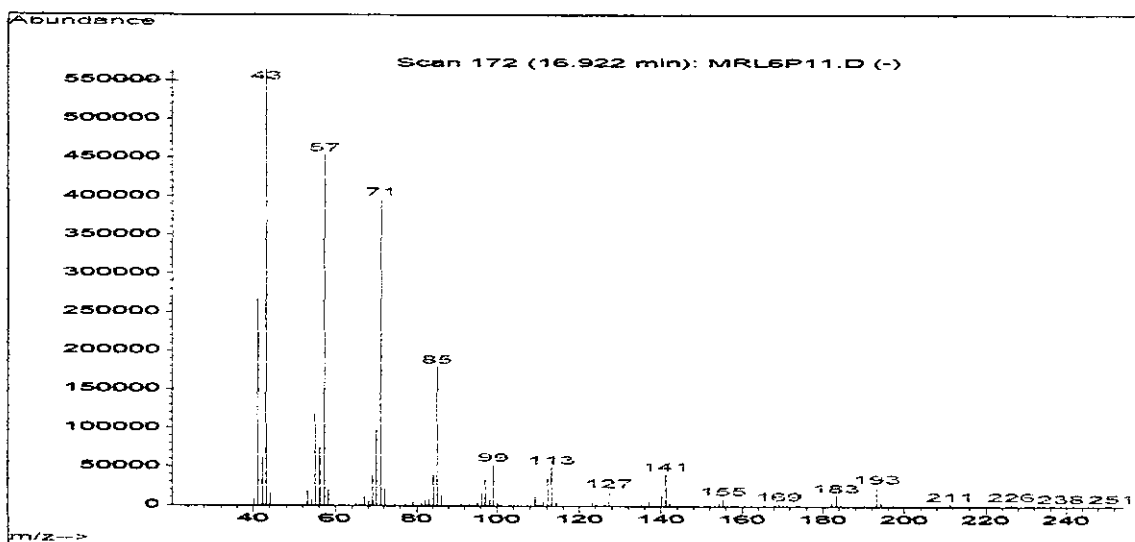
### Anexo 3: Cromatograma Total de Íons (TIC) do óleo PCM3



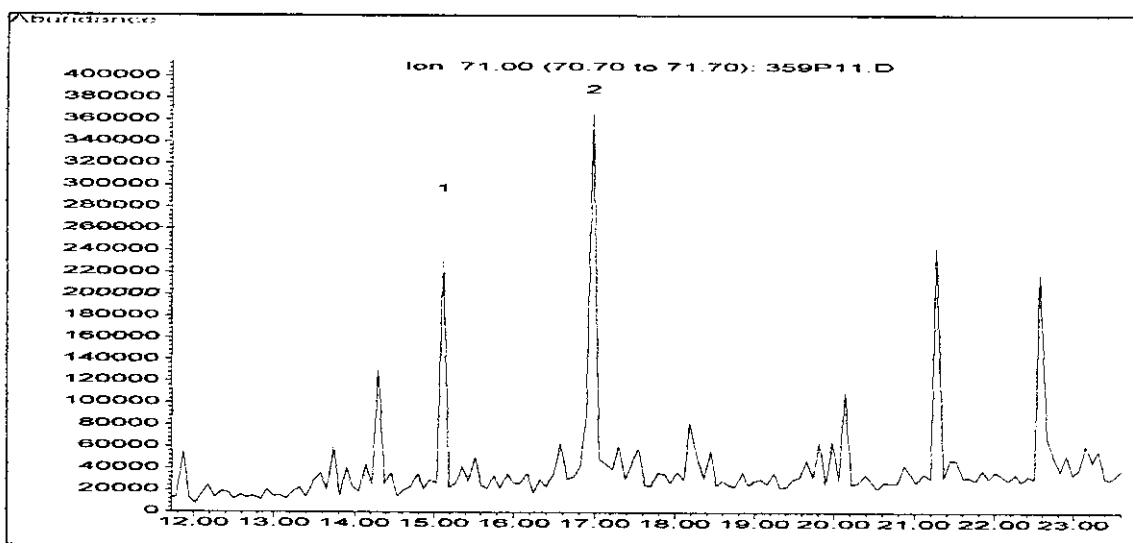
### Anexo 4: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 71 do óleo PCM1



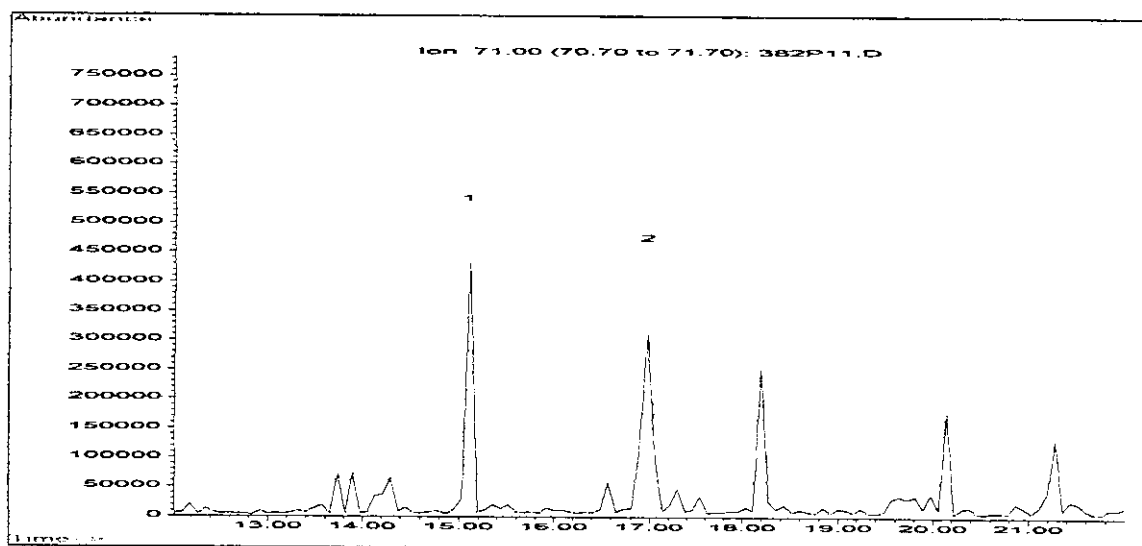
Anexo 4a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  71



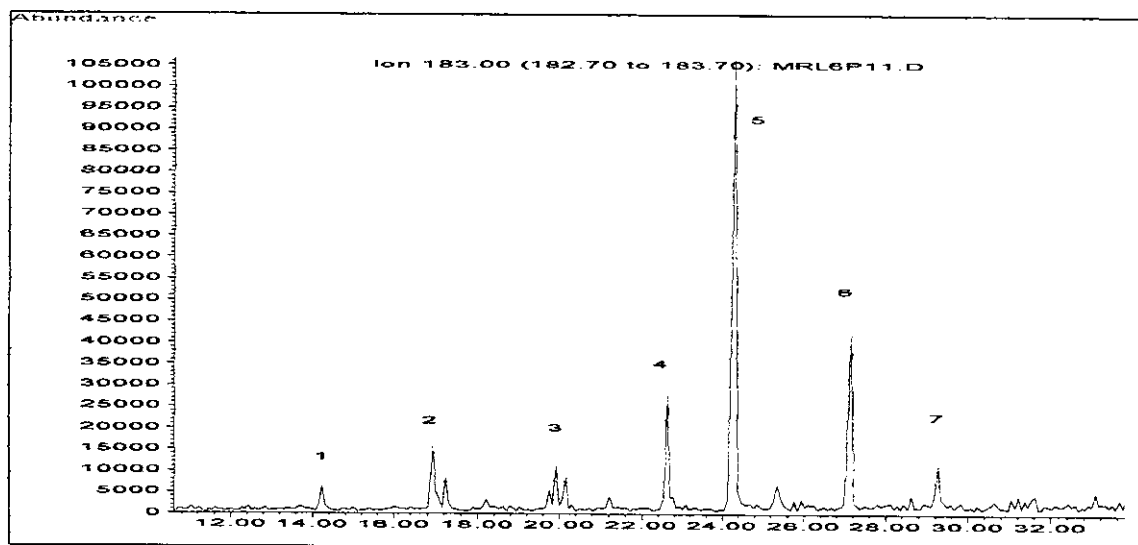
Anexo 5: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  71 do óleo PCM2



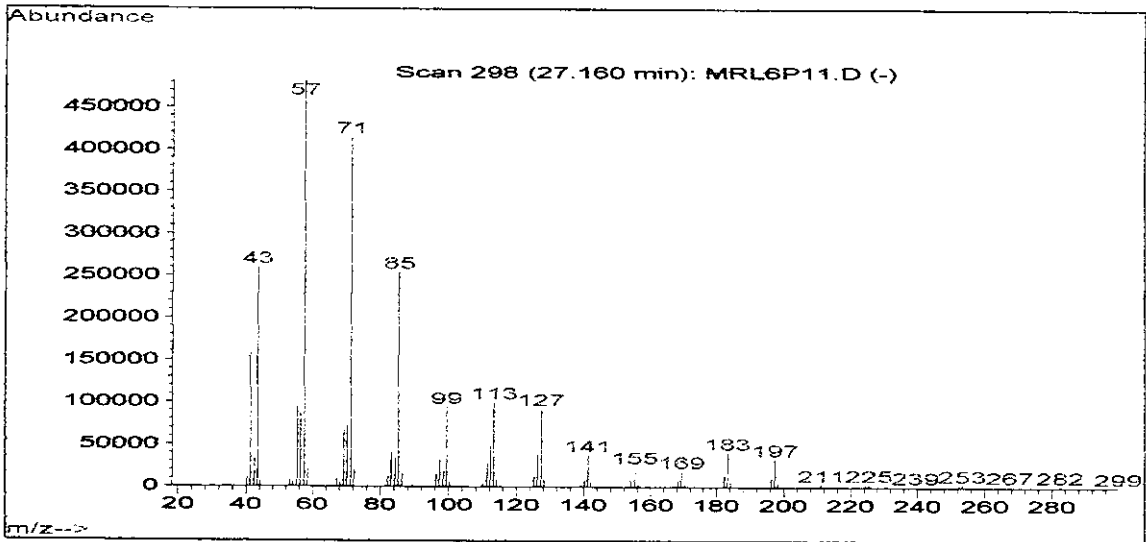
### Anexo 6: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 71 do óleo PCM3



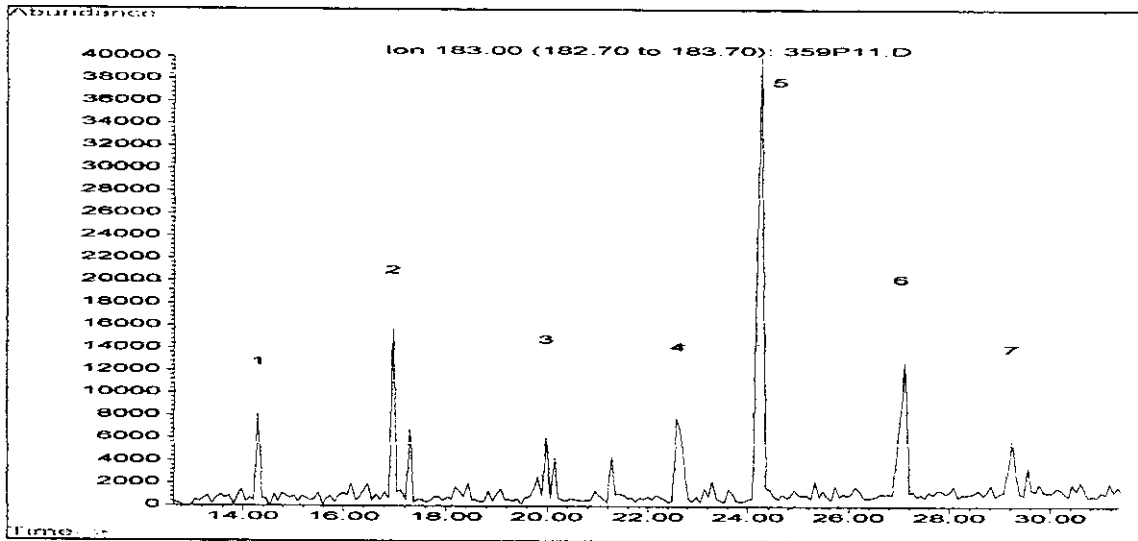
### Anexo 7: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) $m/z$ 183 do óleo PCM1



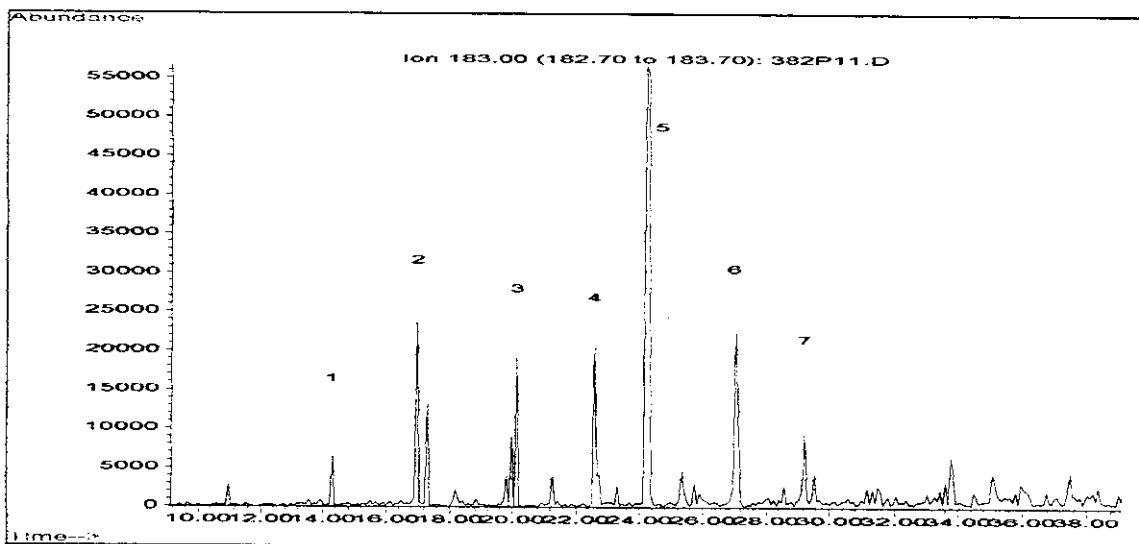
Anexo 7a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  183



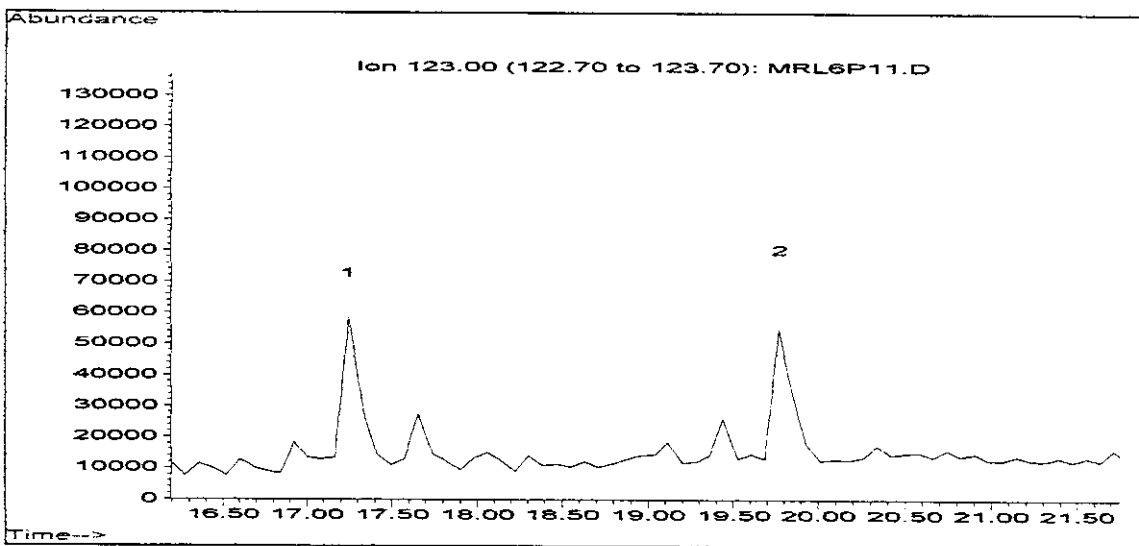
Anexo 8: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  183 do óleo PCM2



Anexo 9: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  183 do óleo PCM3

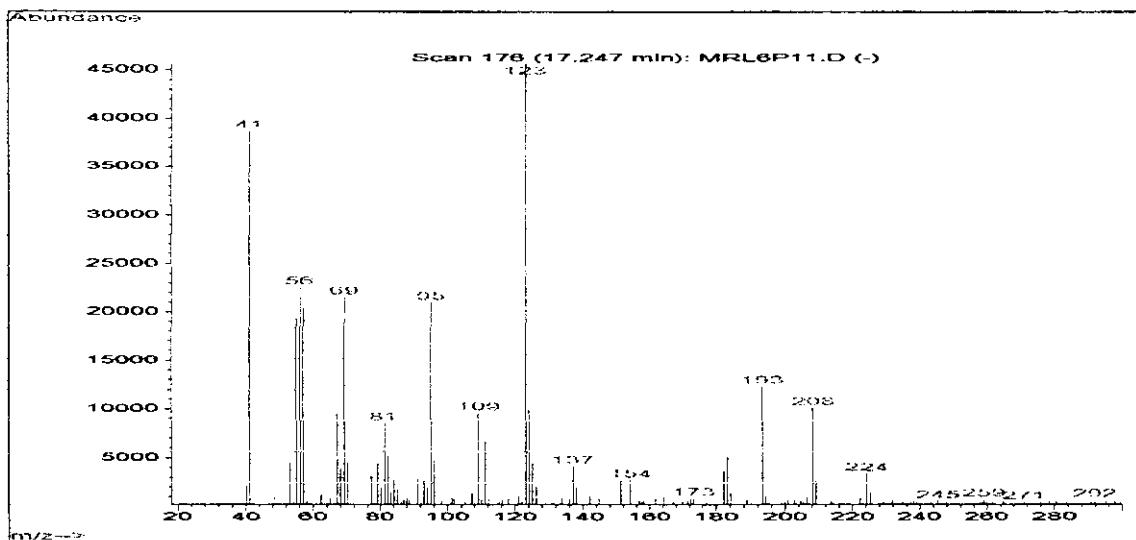


Anexo 10: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  123 do óleo PCM1

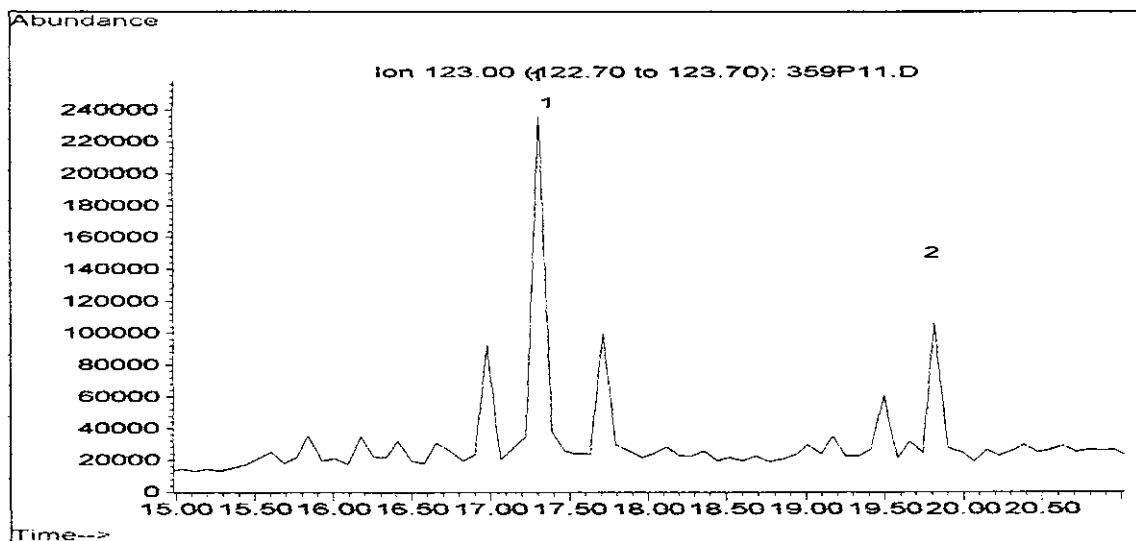




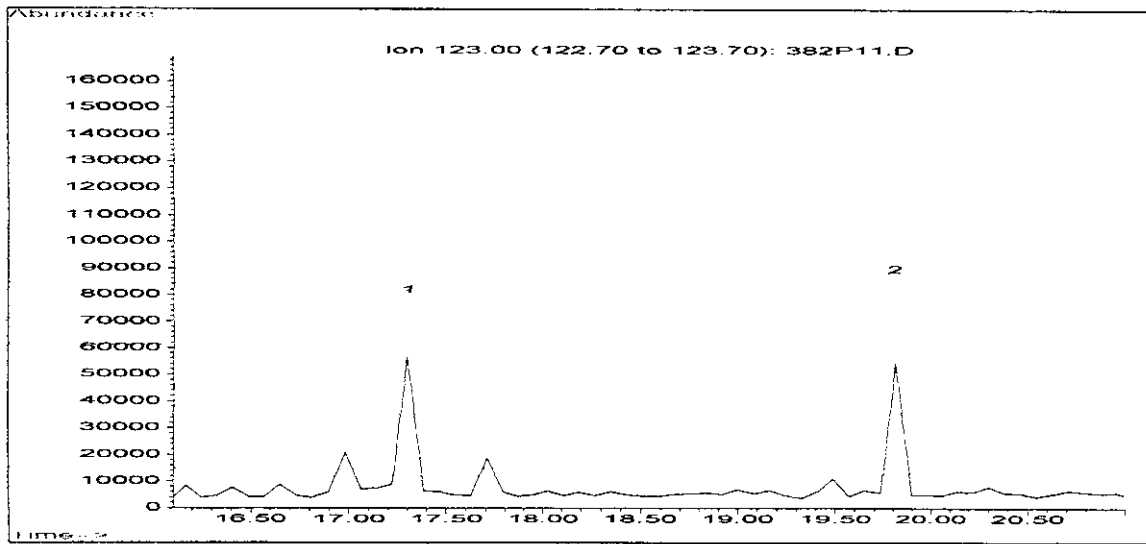
Anexo 10a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  123



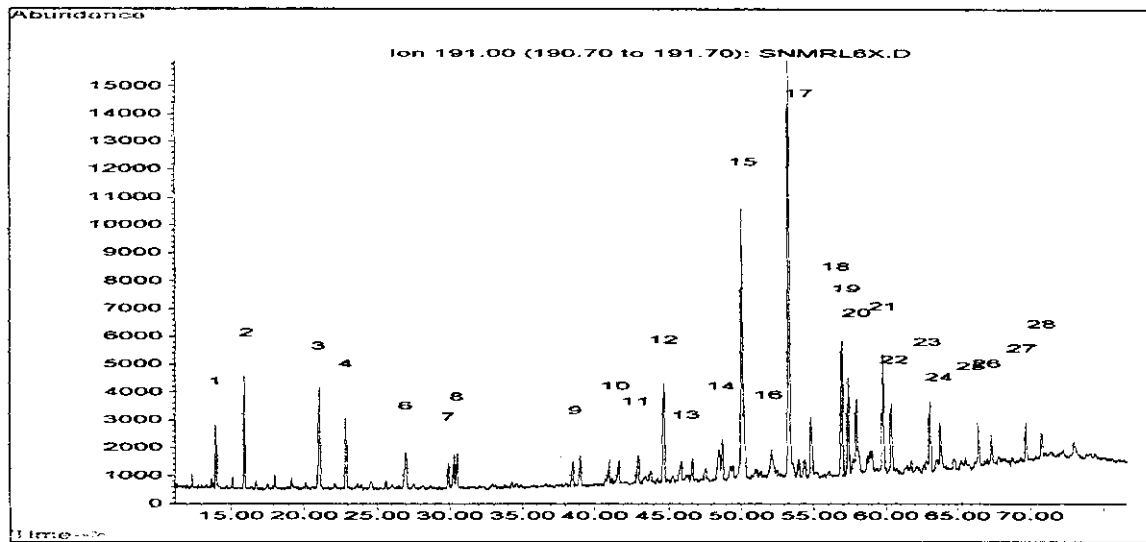
Anexo 11: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  123 do óleo PCM2



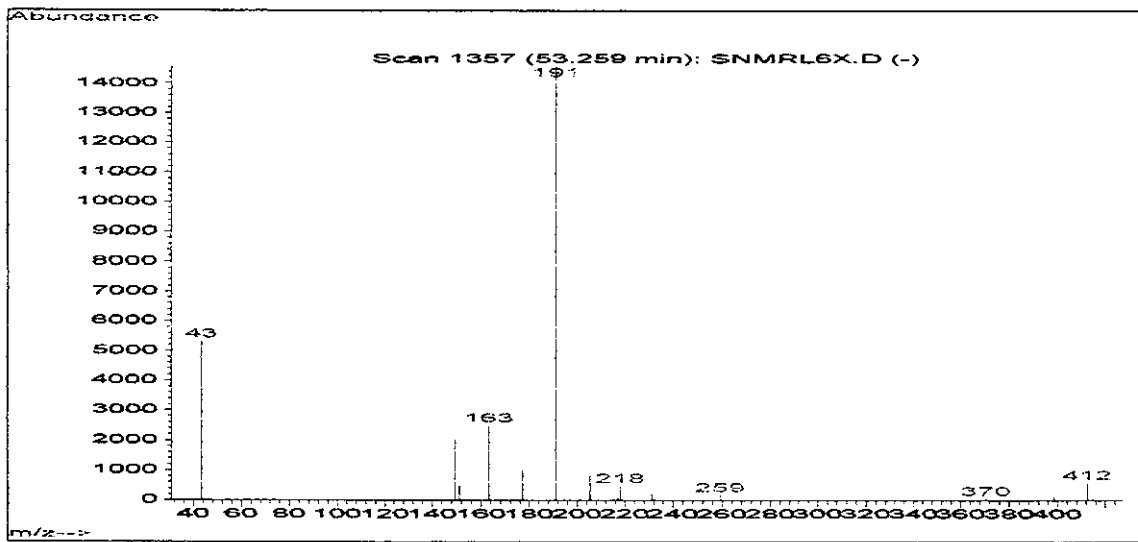
Anexo 12: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  123 do óleo PCM3



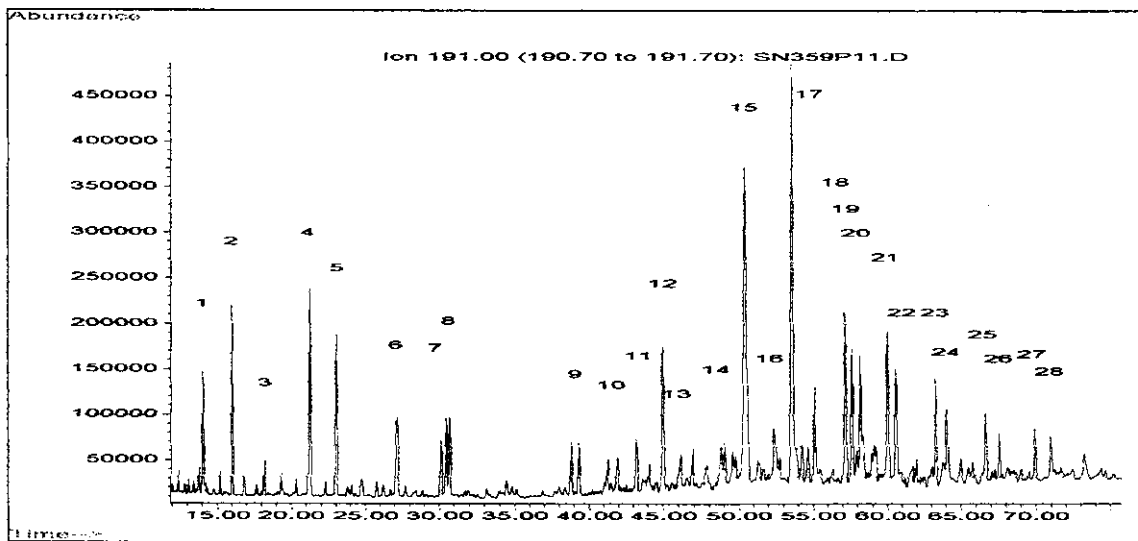
Anexo 13: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  191 do óleo PCM1



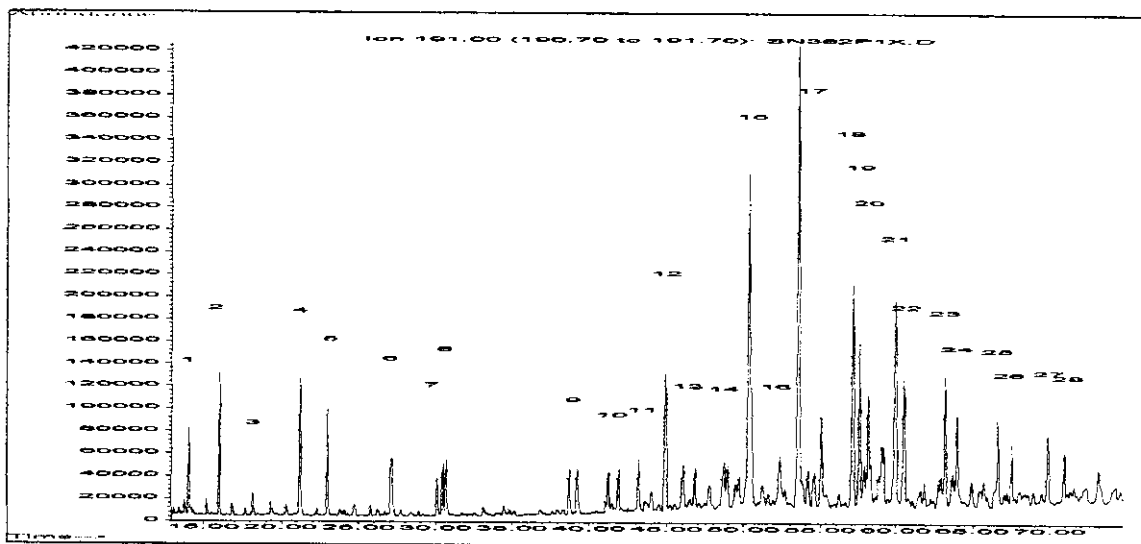
Anexo 13a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  191



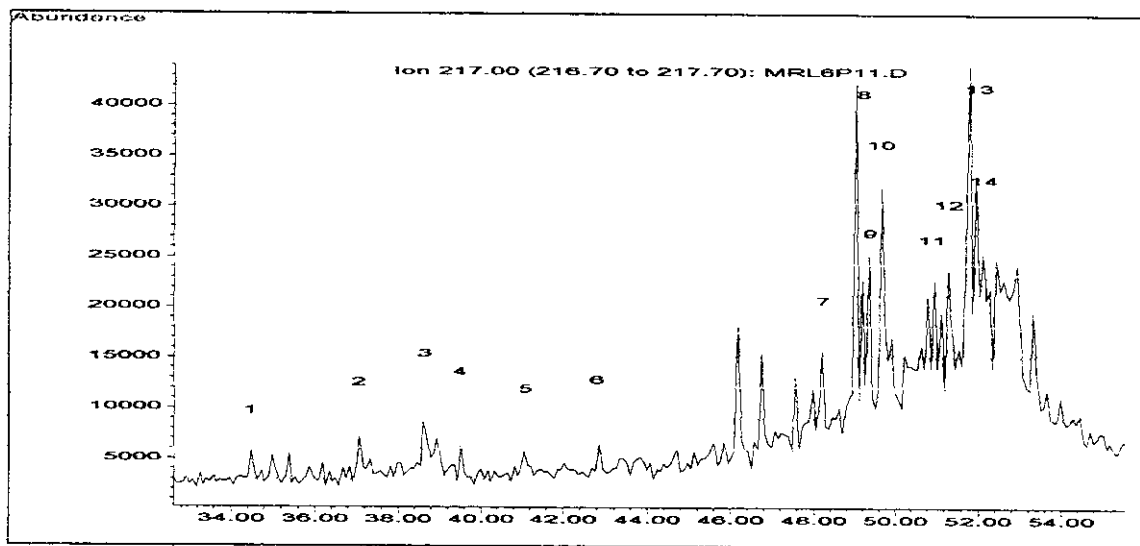
Anexo 14: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  191 do óleo PCM2



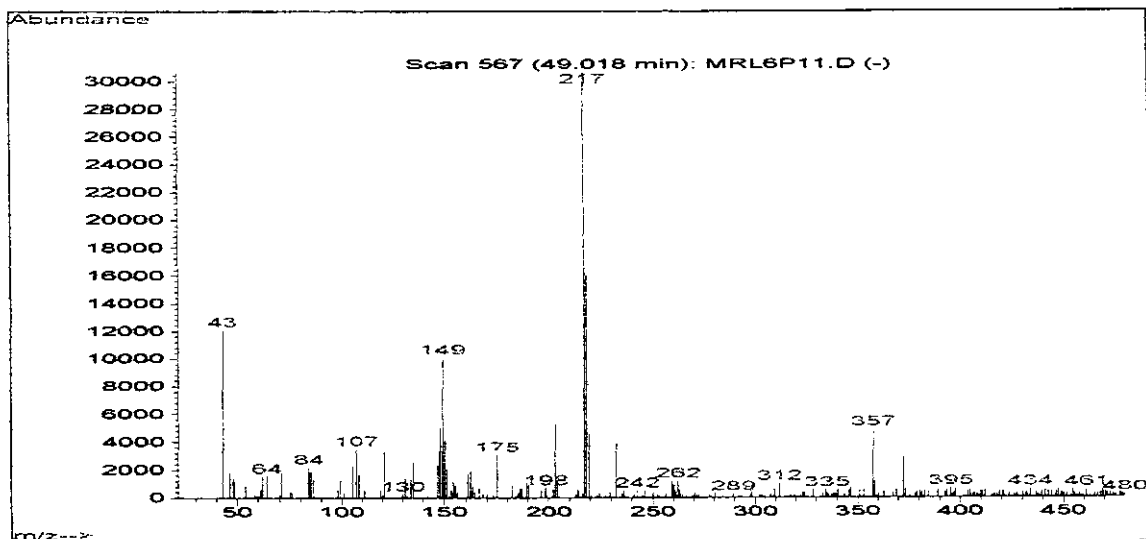
Anexo 15: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  191 do óleo PCM3



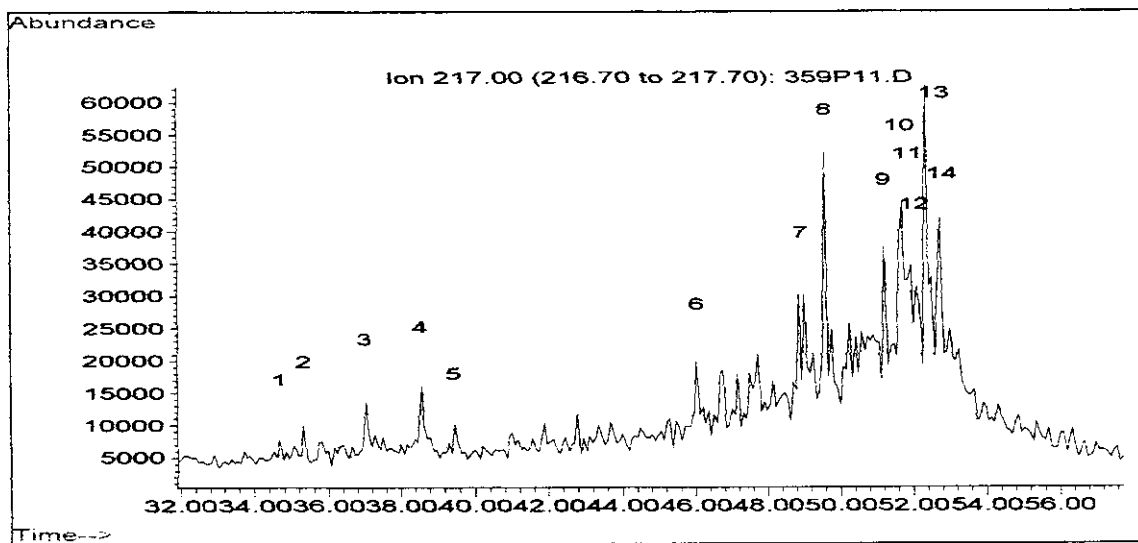
Anexo 16: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  217 do óleo PCM1



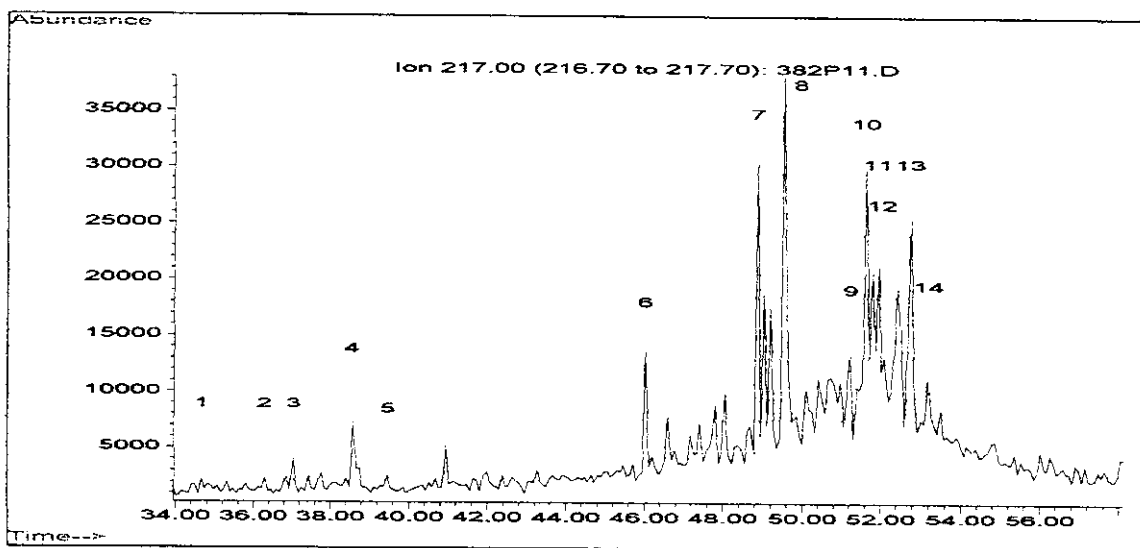
Anexo 16a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  217



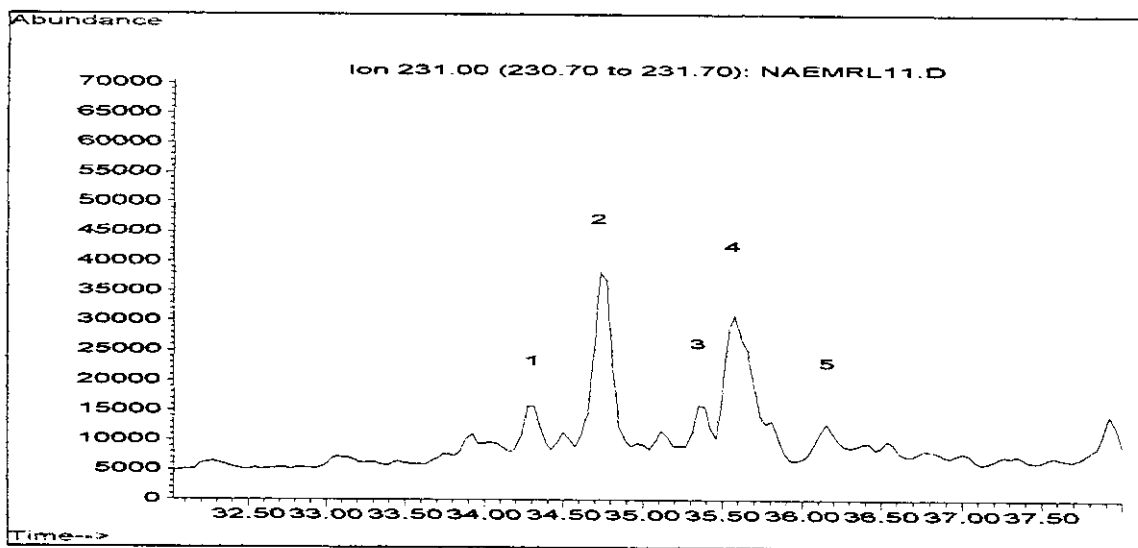
Anexo 17: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  217 do óleo PCM2



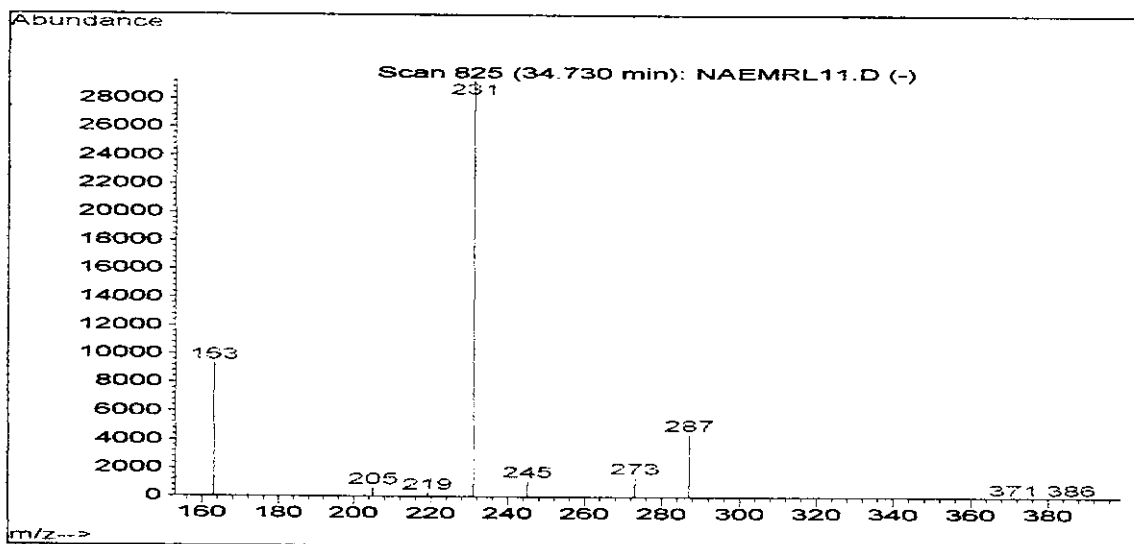
Anexo 18: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  217 do óleo PCM3



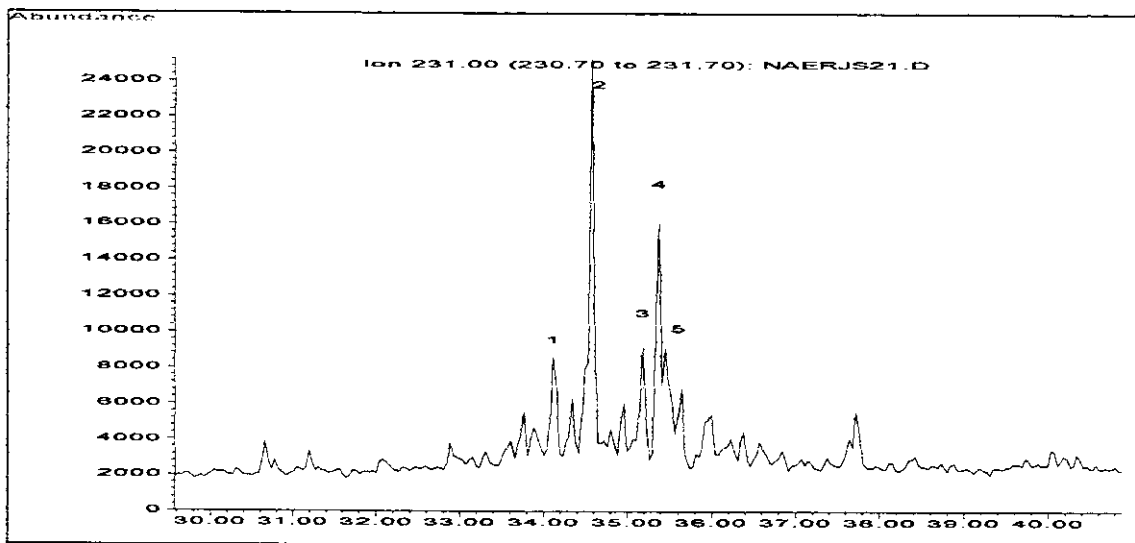
Anexo 19: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  231 do óleo PCM1



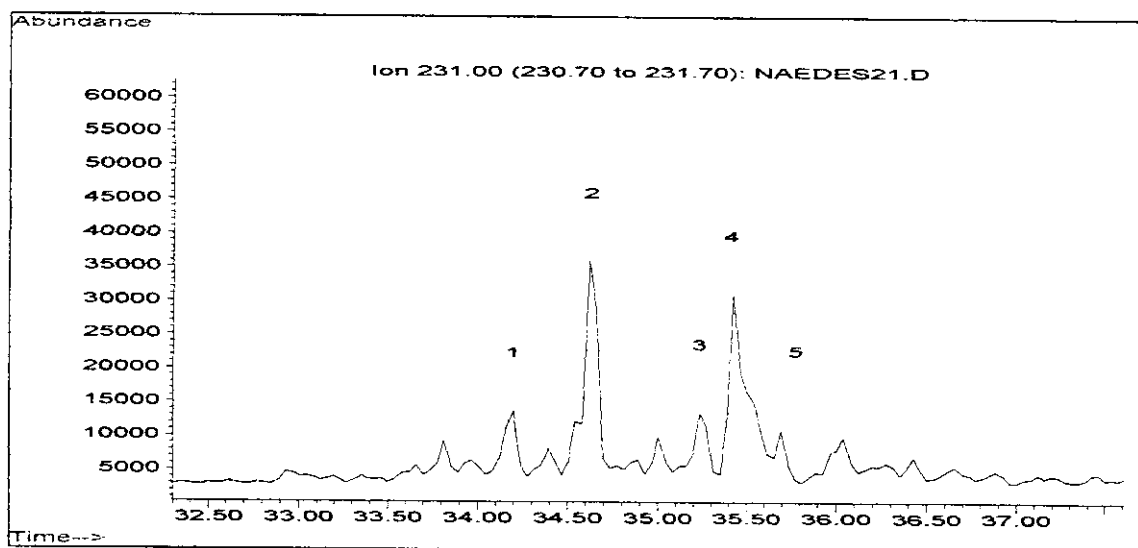
Anexo 19a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  231



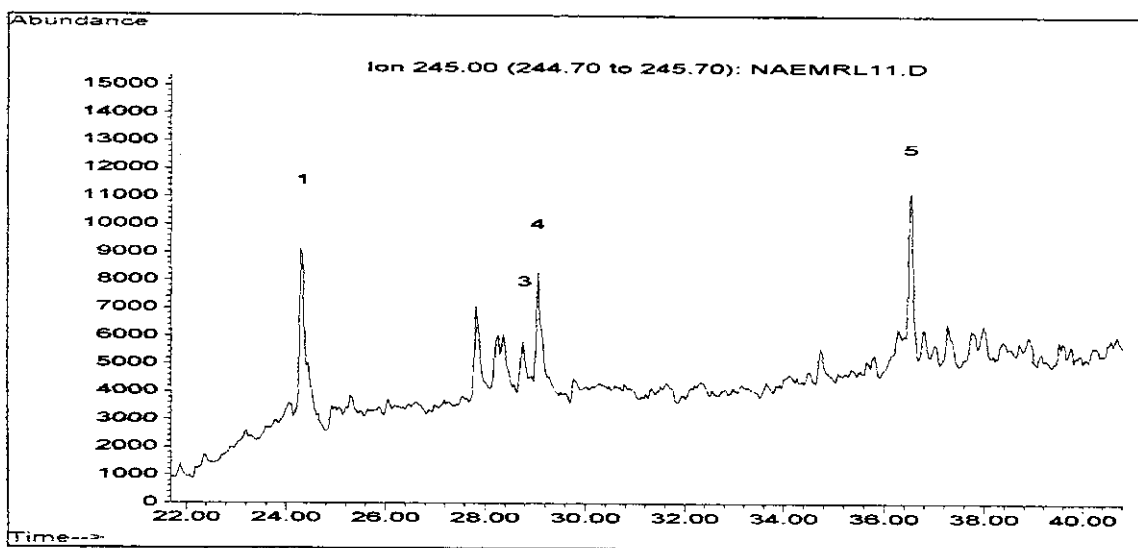
Anexo 20: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  231 do óleo PCM2



Anexo 21: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  231 do óleo PCM3

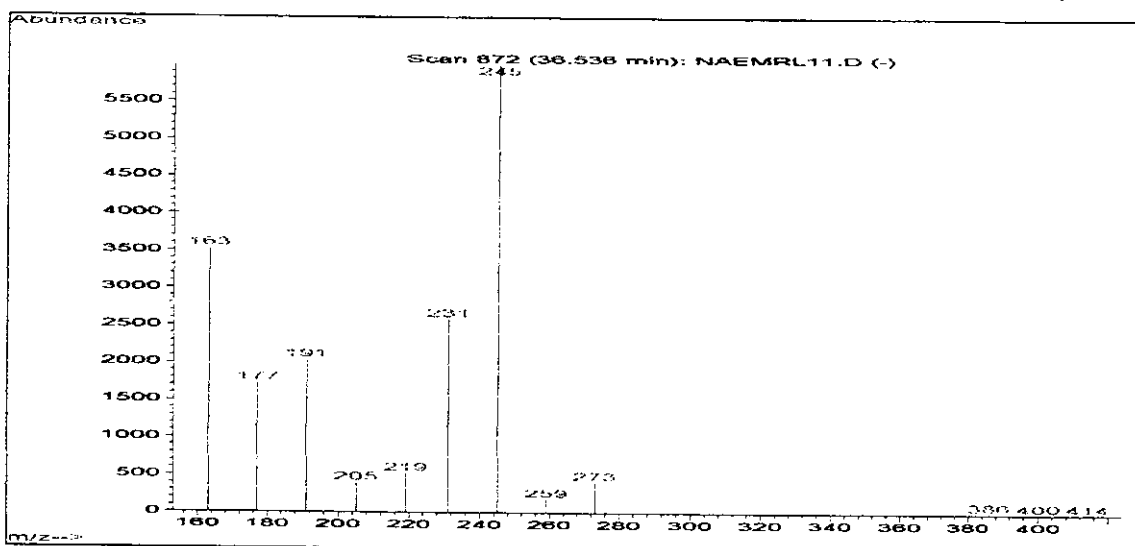


Anexo 22: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  245 do óleo PCM1

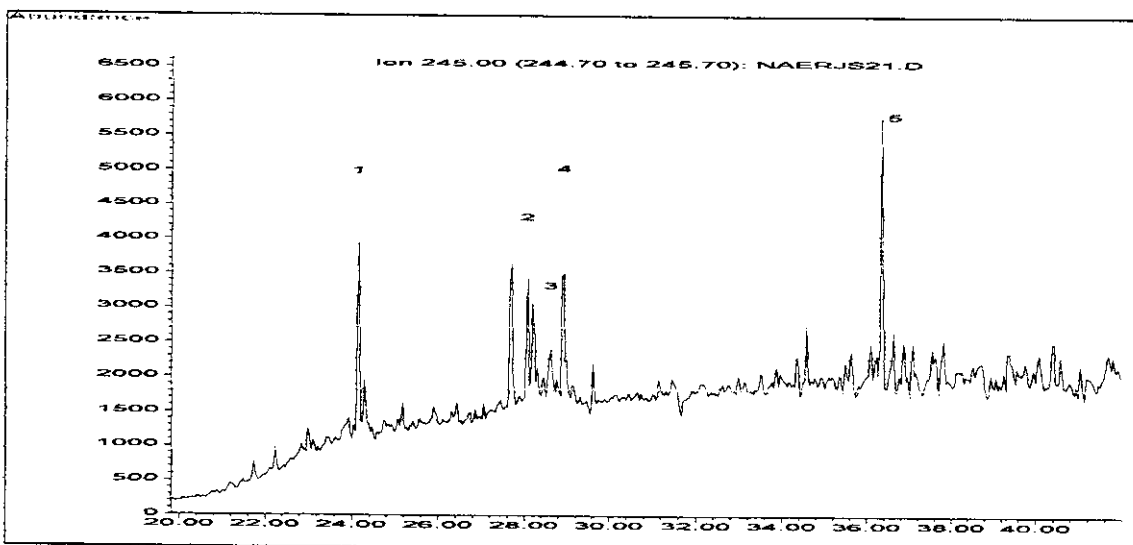




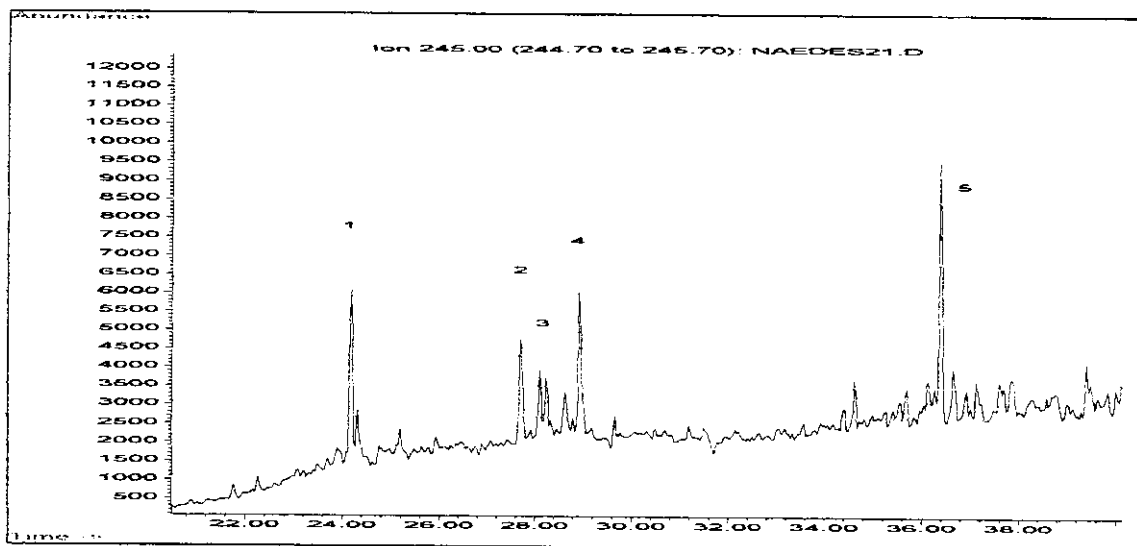
Anexo 22a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  245



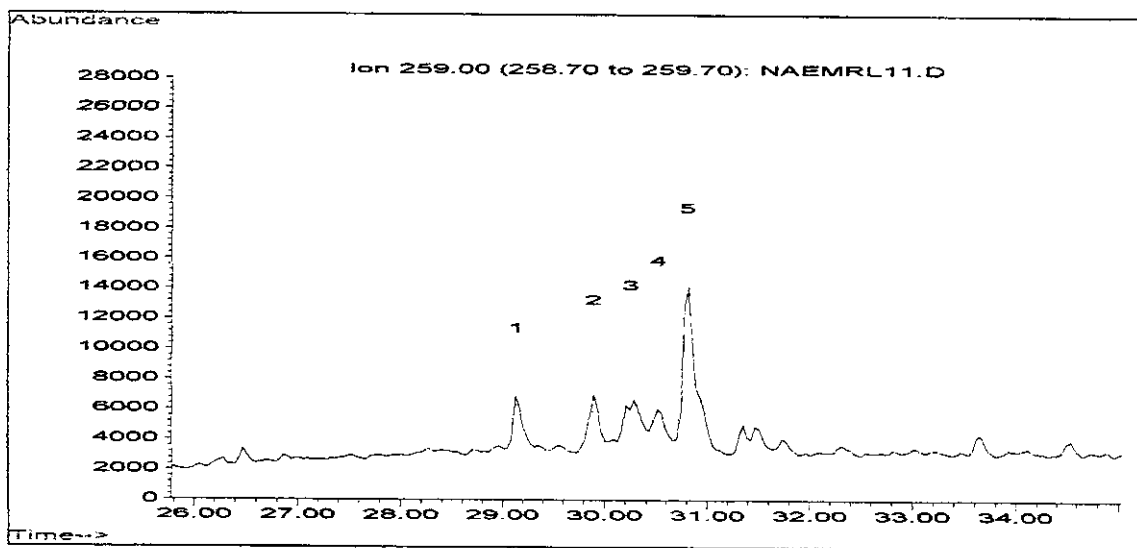
Anexo 23: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  245 do óleo PCM2



Anexo 24: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  245 do óleo PCM3

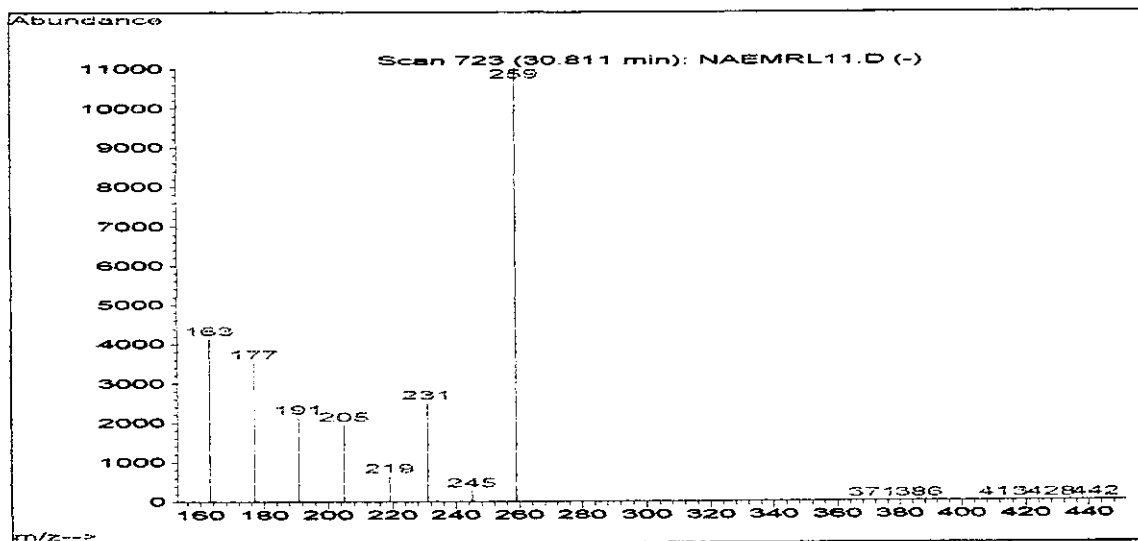


Anexo 25: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  259 do óleo PCM1

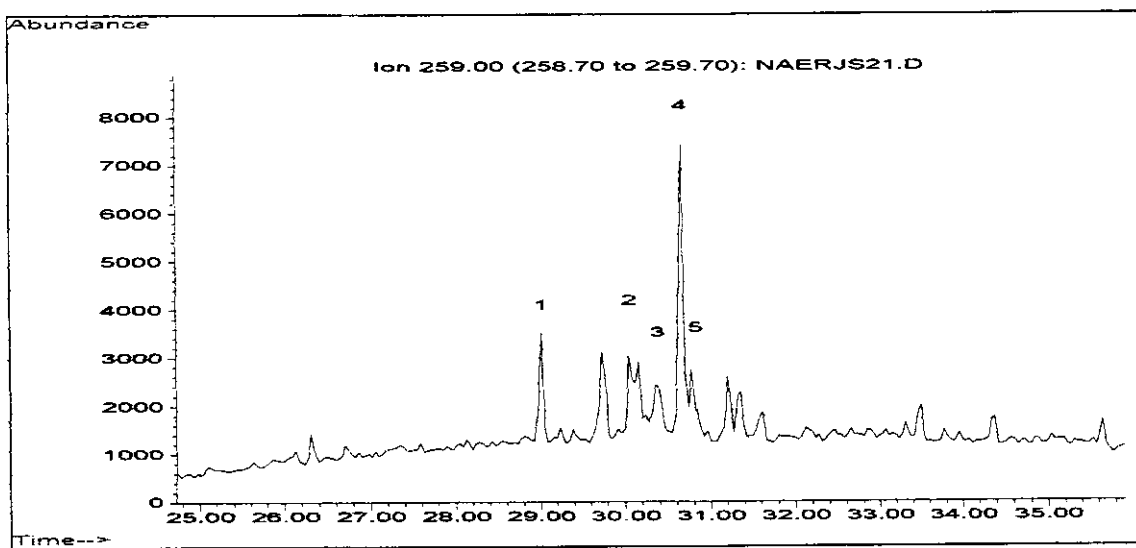


UNICAMP / IQ  
BIBLIOTECA

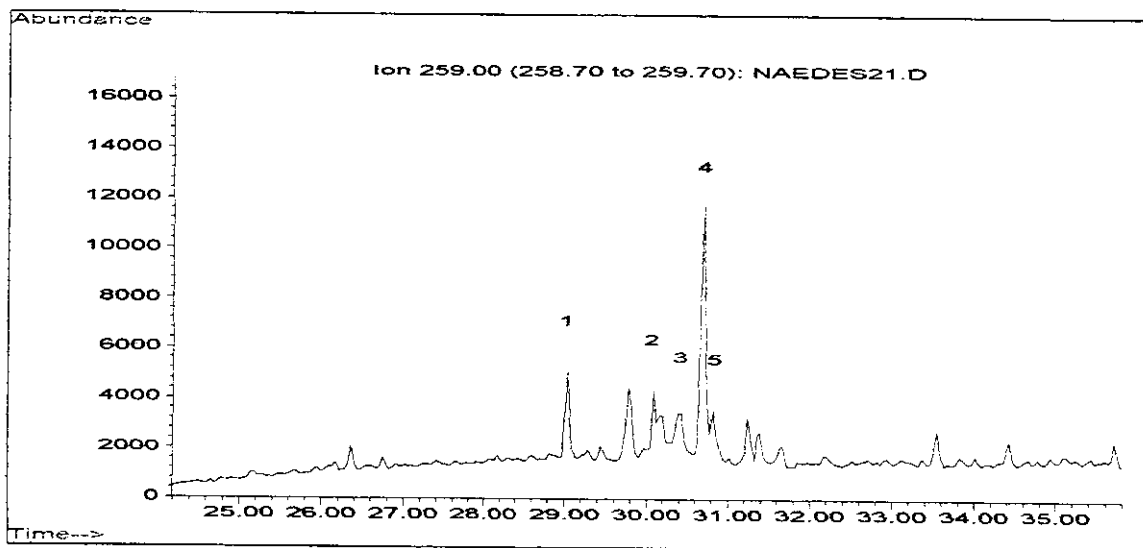
Anexo 25a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  259



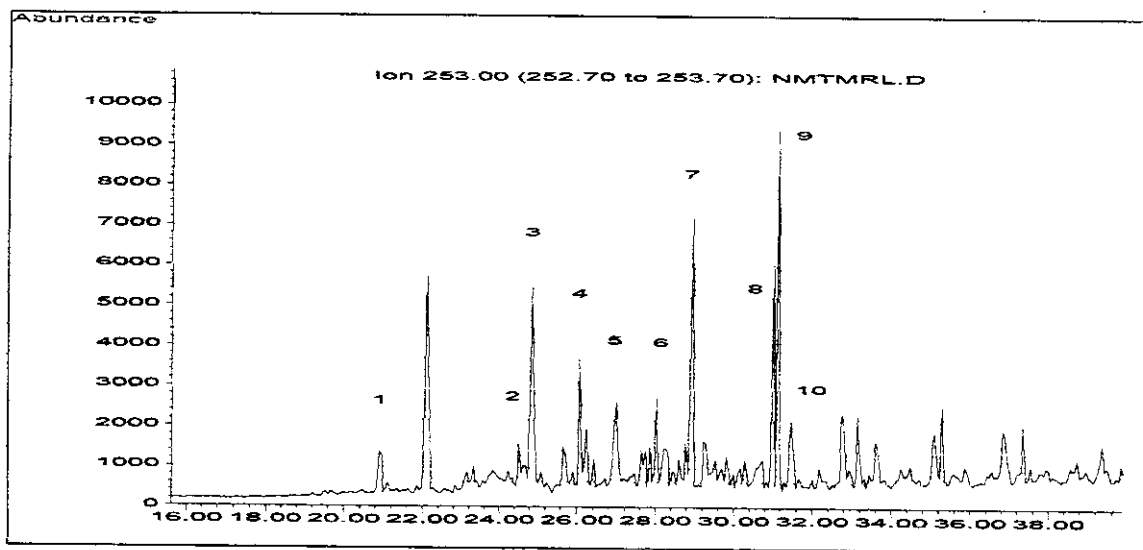
Anexo 26: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  259 do óleo PCM2



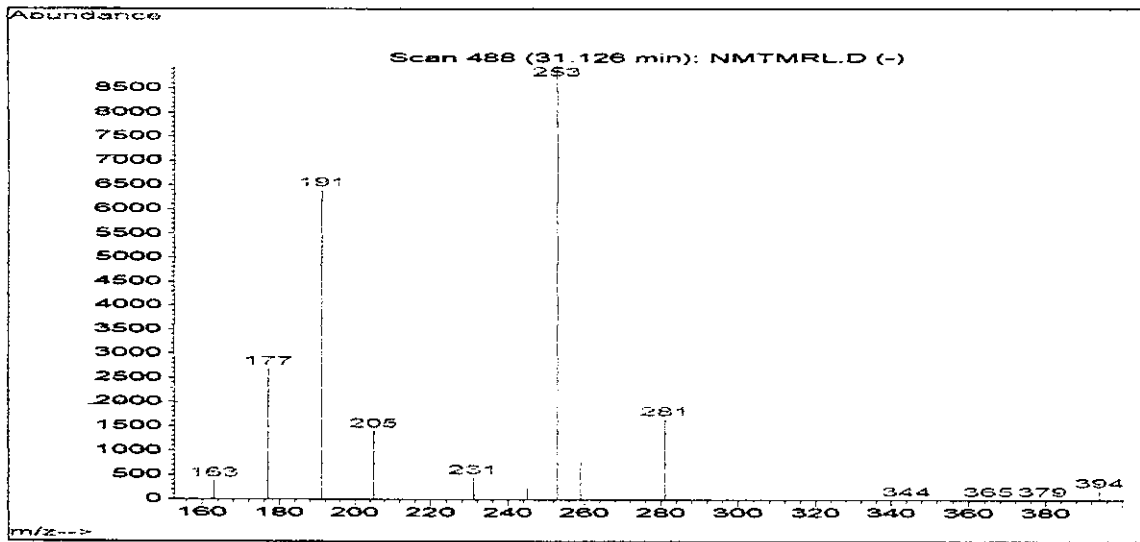
Anexo 27: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  259 do óleo PCM3



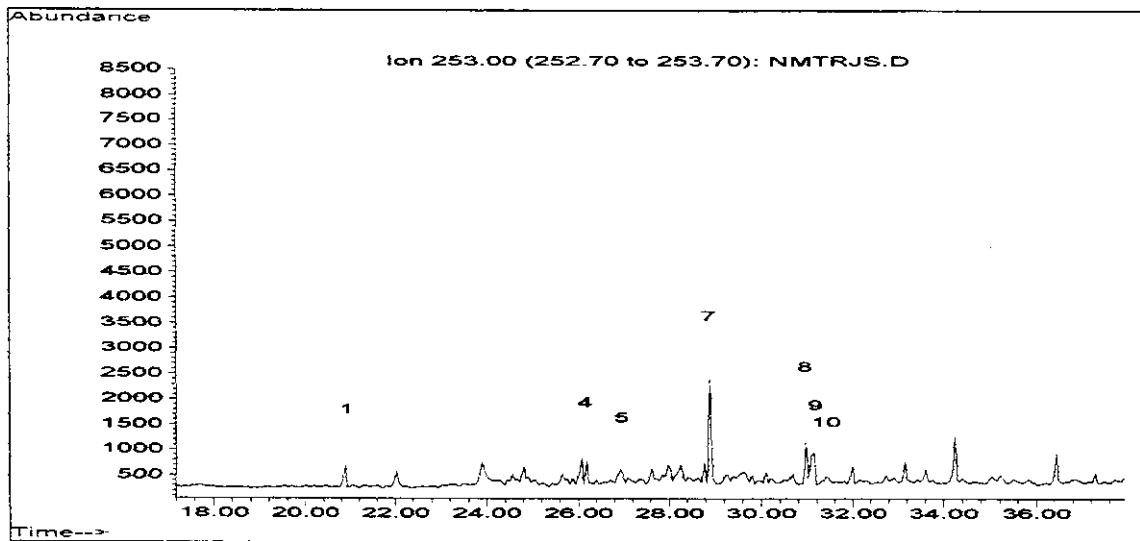
Anexo 28: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  253 do óleo PCM1



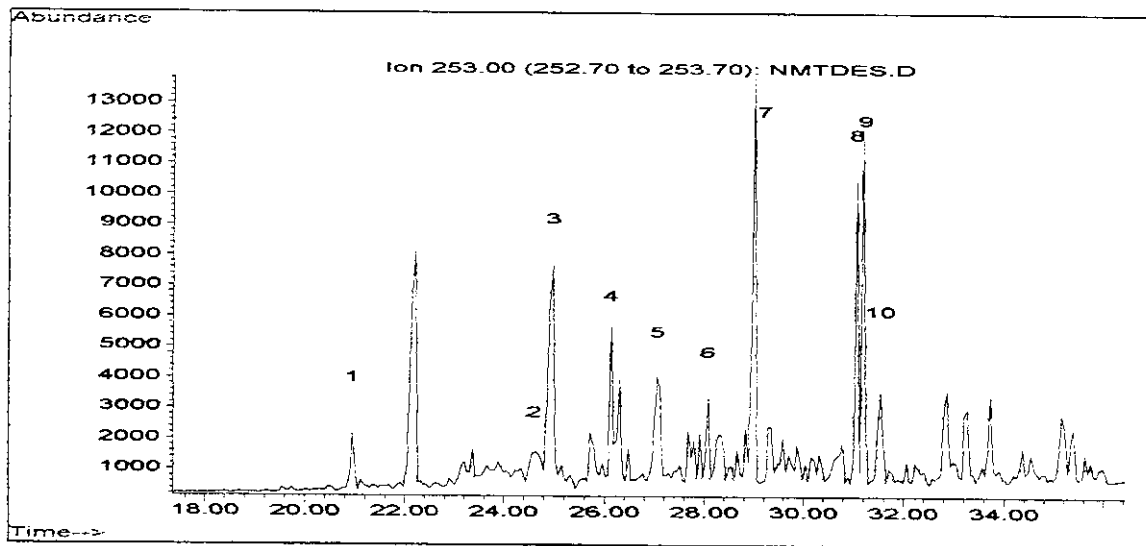
Anexo 28a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  253



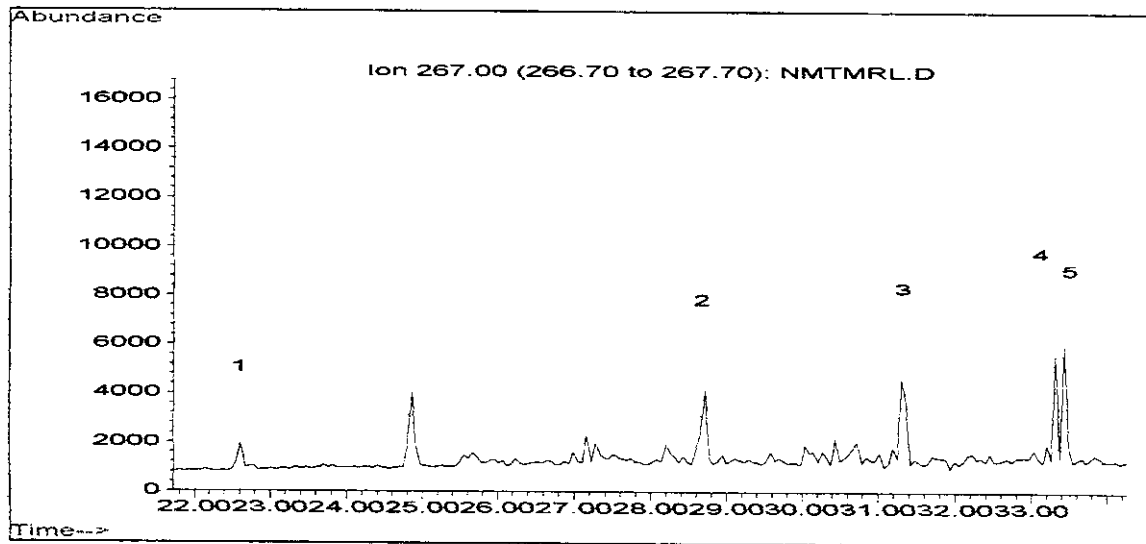
Anexo 29: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  253 do óleo PCM2



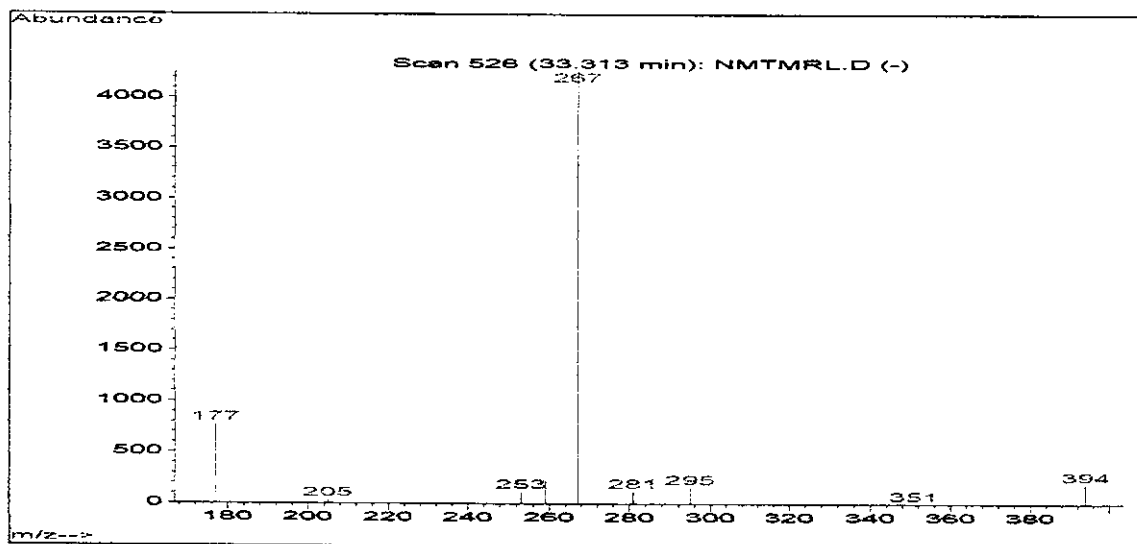
Anexo 30: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  253 do óleo PCM3



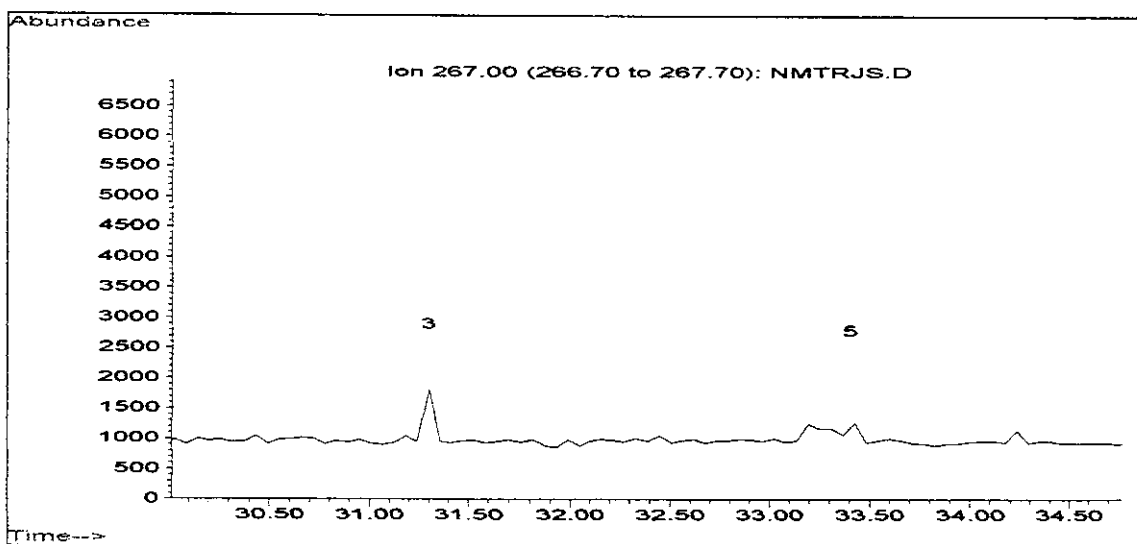
Anexo 31: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  267 do óleo PCM1



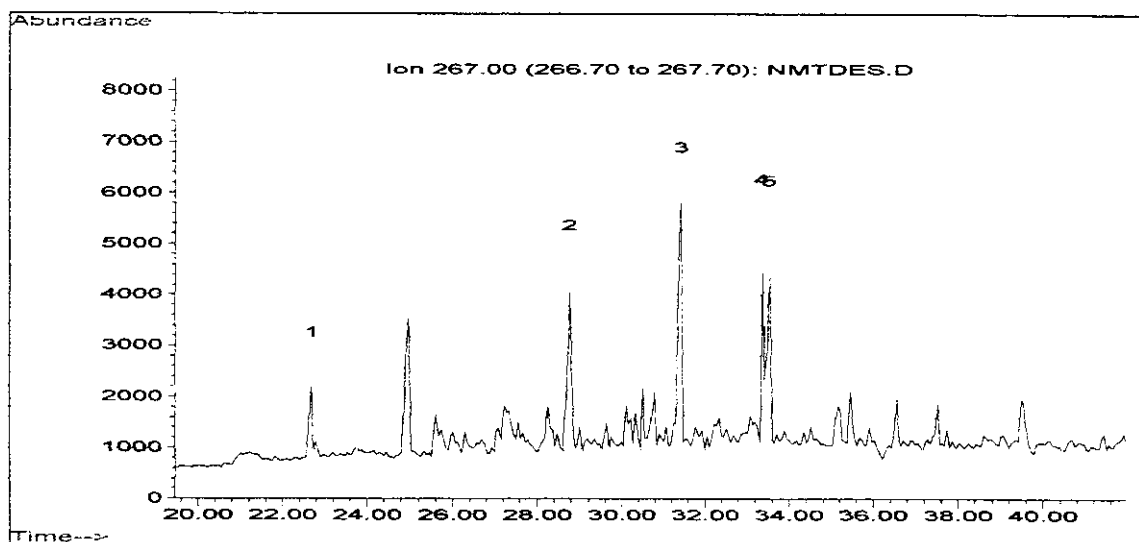
Anexo 31a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  267



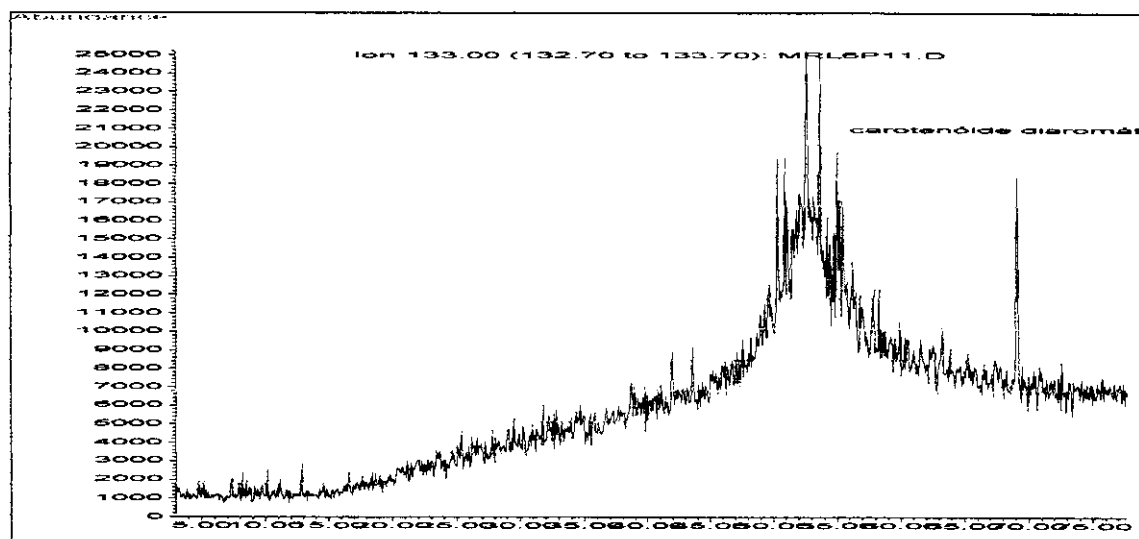
Anexo 32: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  267 do óleo PCM2



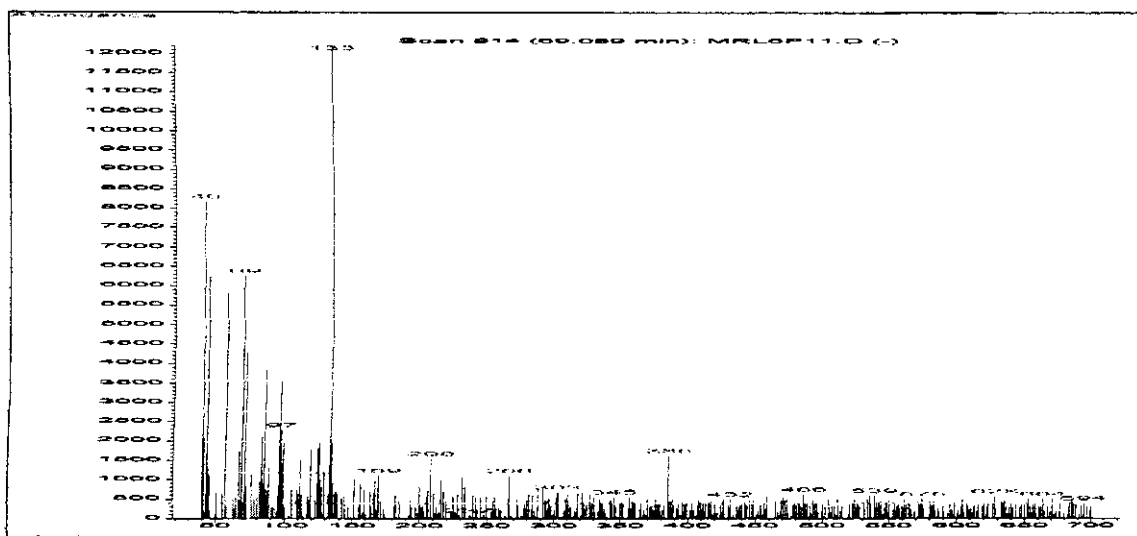
Anexo 33: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  267 do óleo PCM3



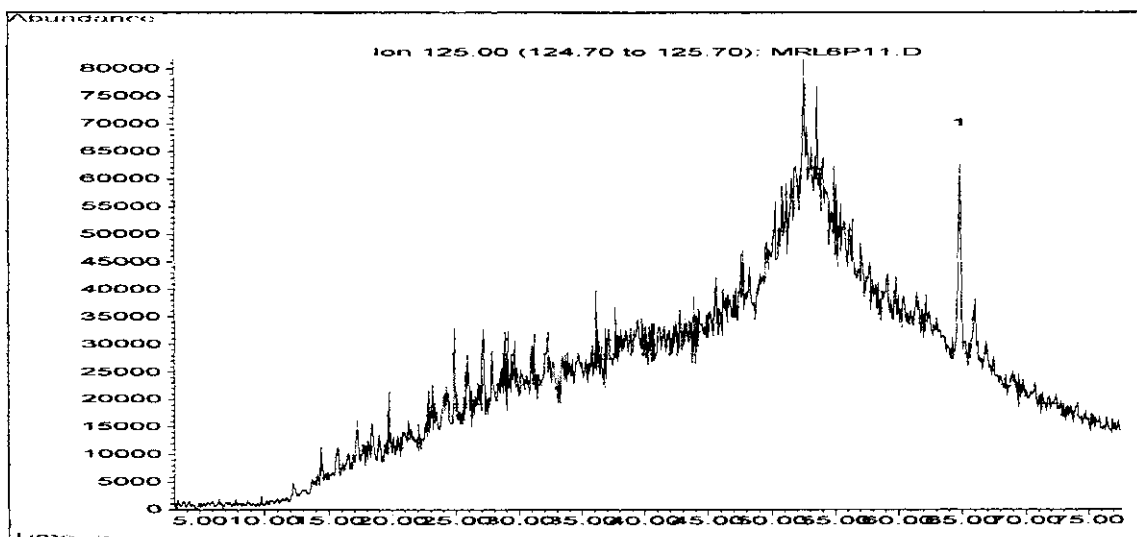
Anexo 34: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  133 do óleo PCM1 e CG/EM do carotenóide diaromático

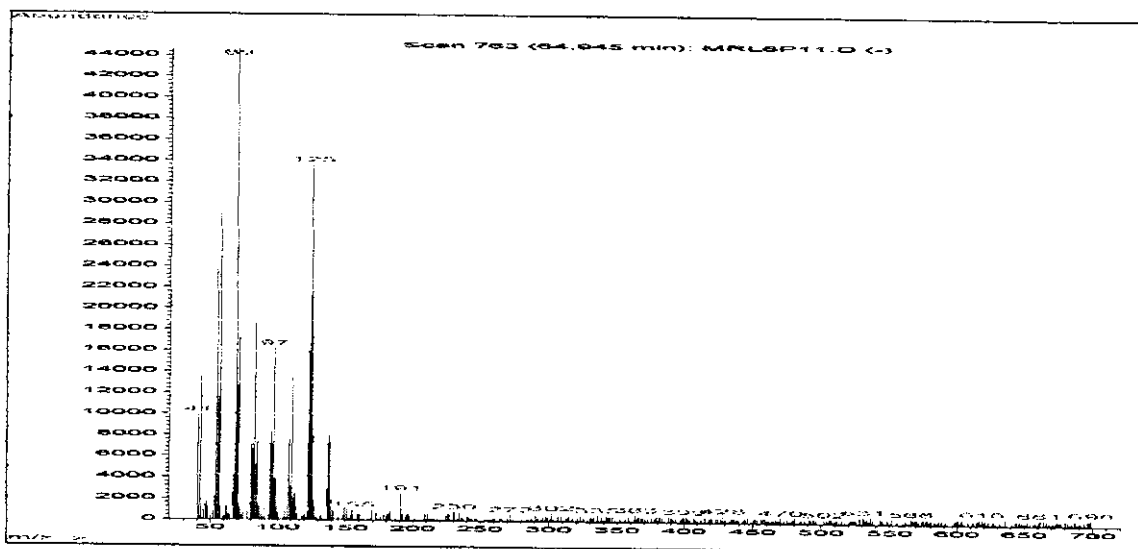




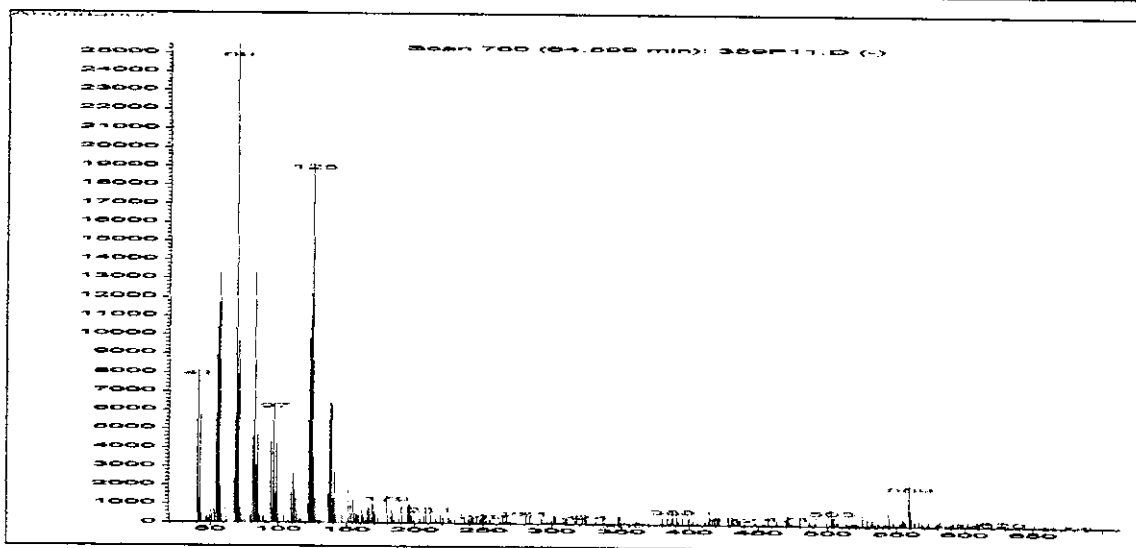
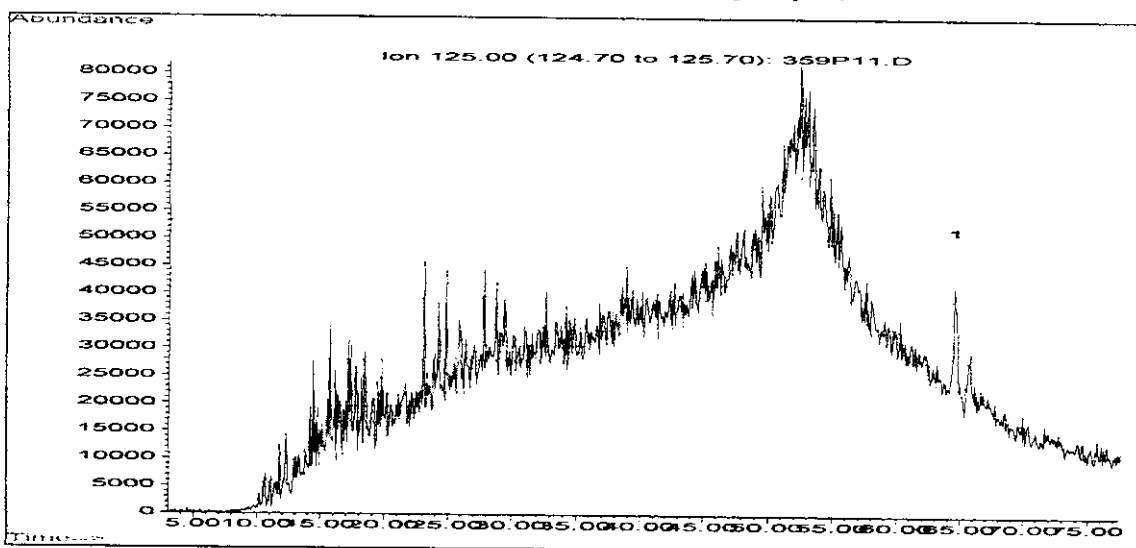


Anexo 35: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  125 do óleo PCM1

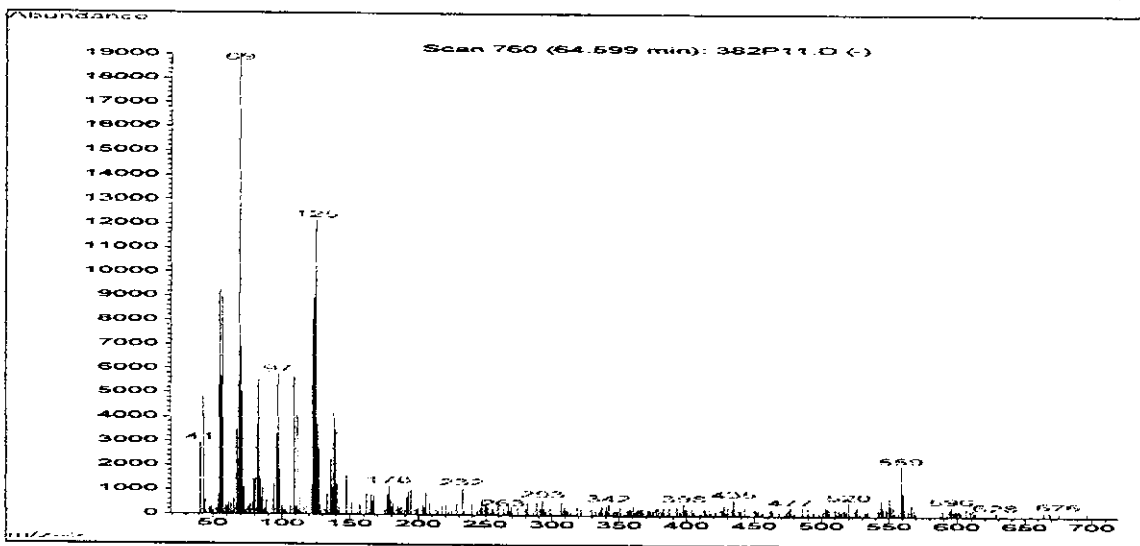
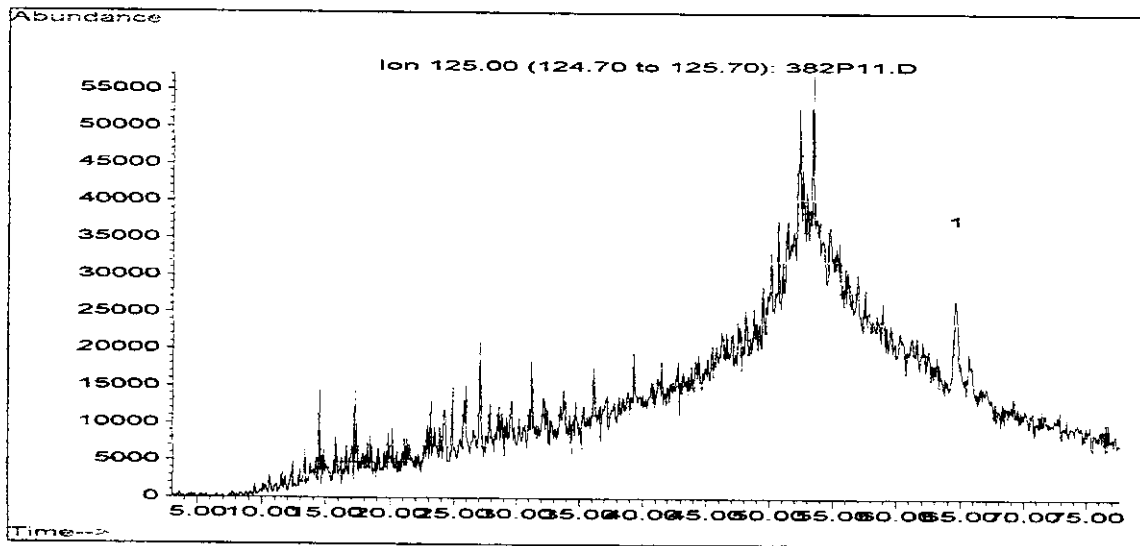




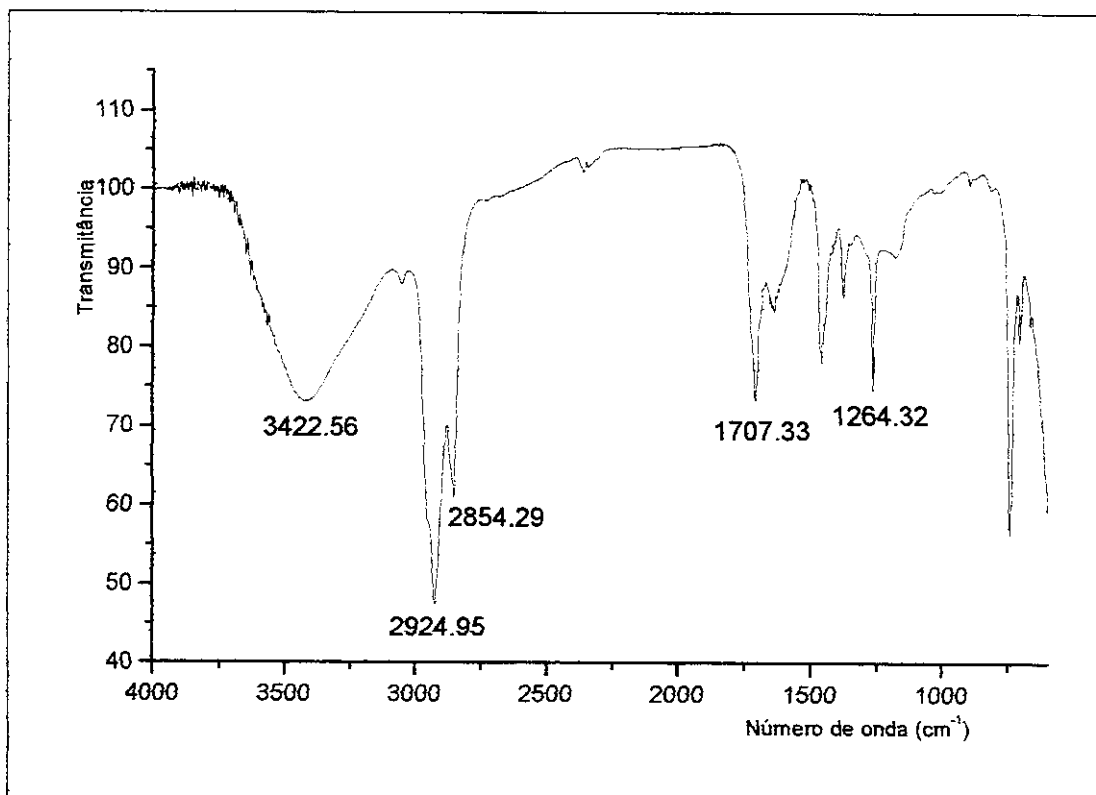
Anexo 36: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  125 do óleo PCM2



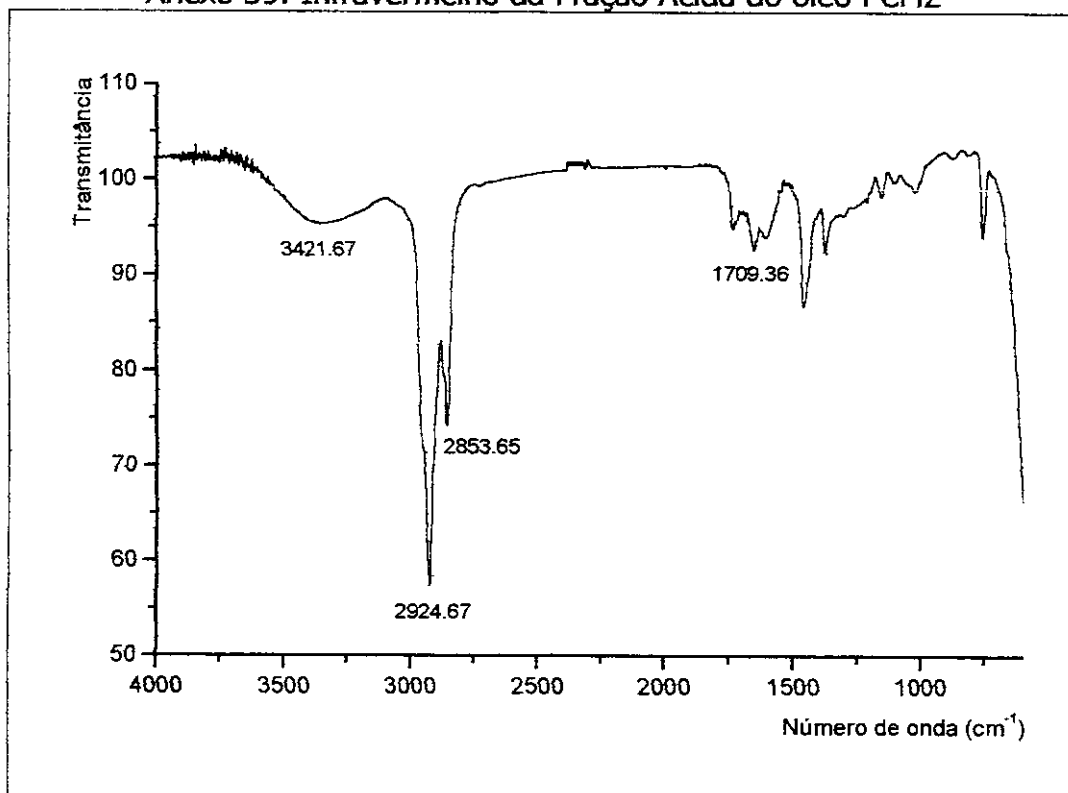
Anexo 37: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  125 do óleo PCM3



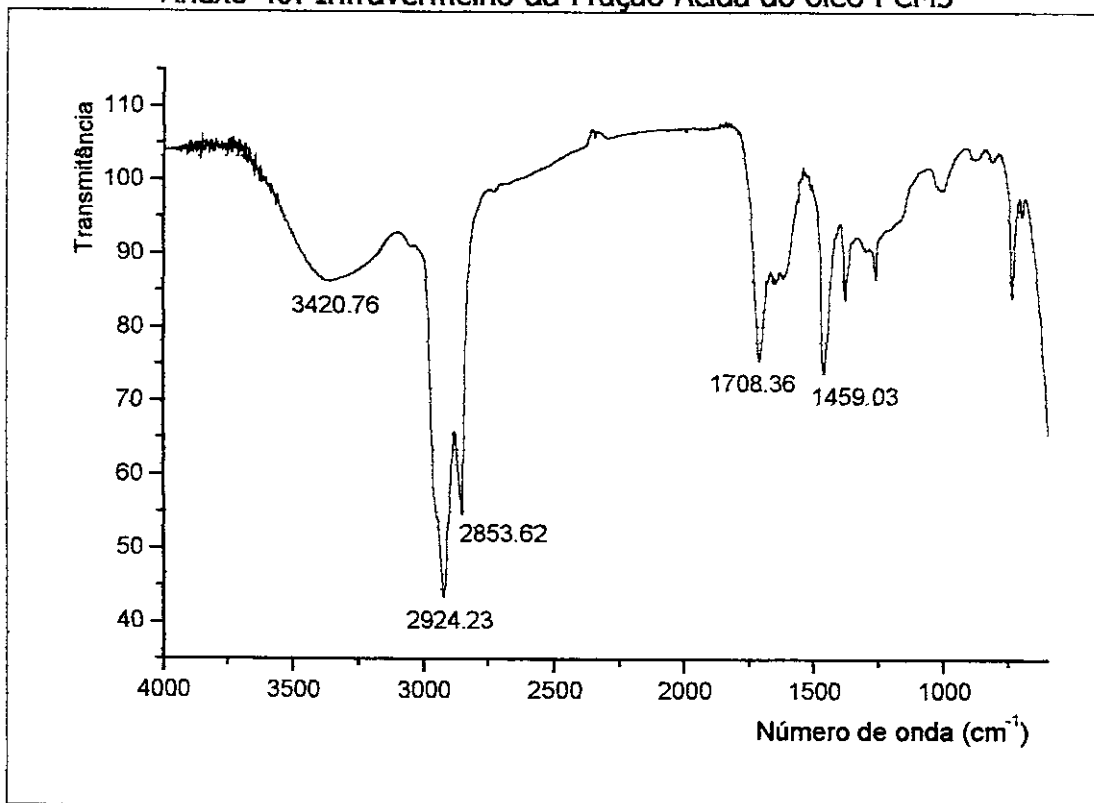
### Anexo 38: Infravermelho da Fração Ácida do óleo PCM1



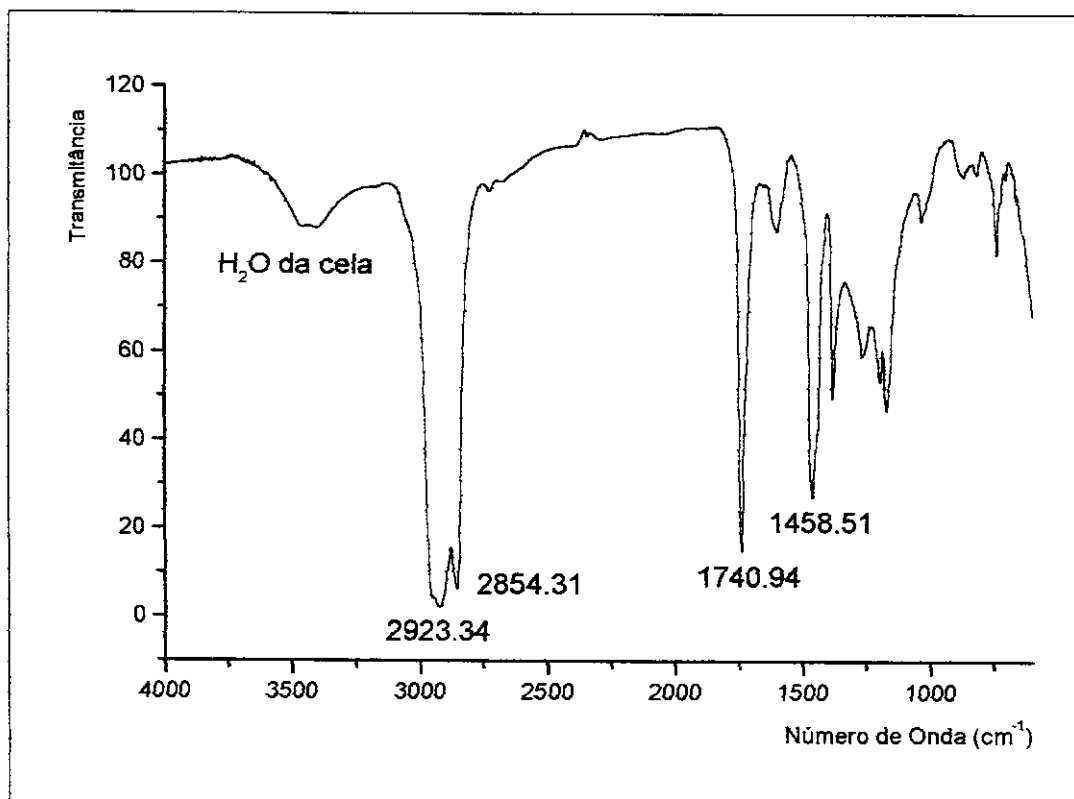
### Anexo 39: Infravermelho da Fração Ácida do óleo PCM2



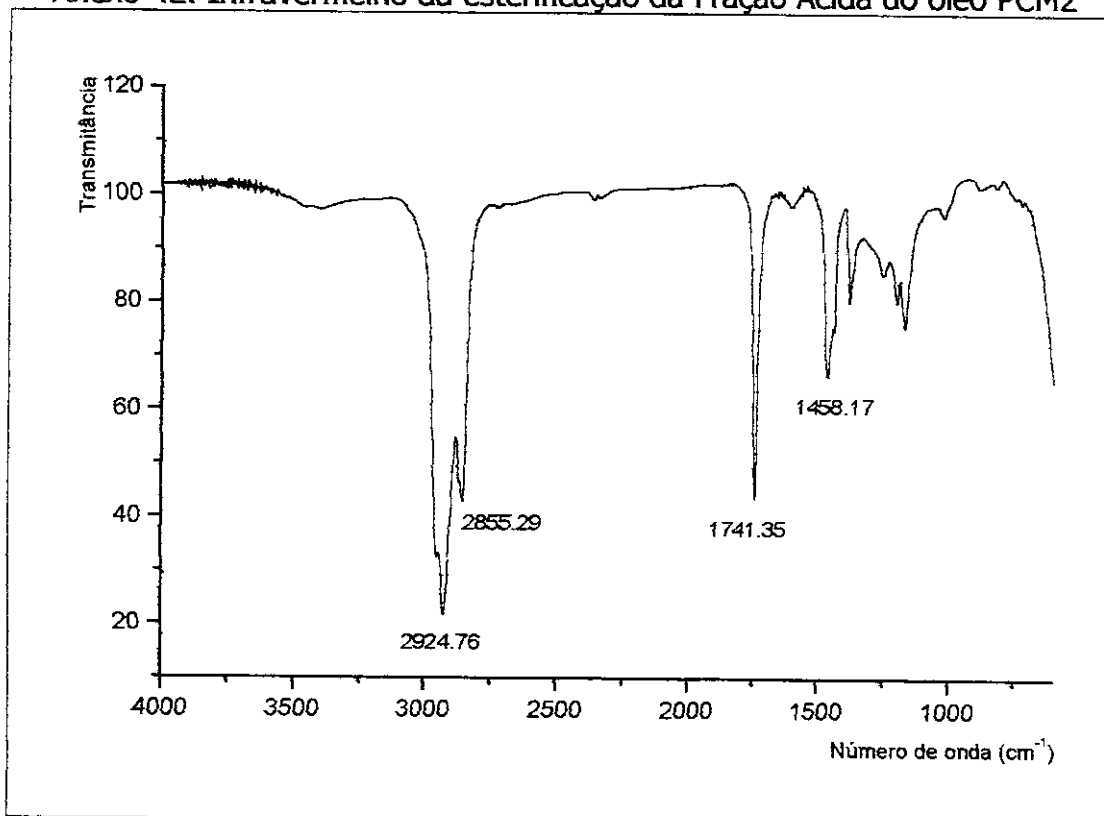
Anexo 40: Infravermelho da Fração Ácida do óleo PCM3



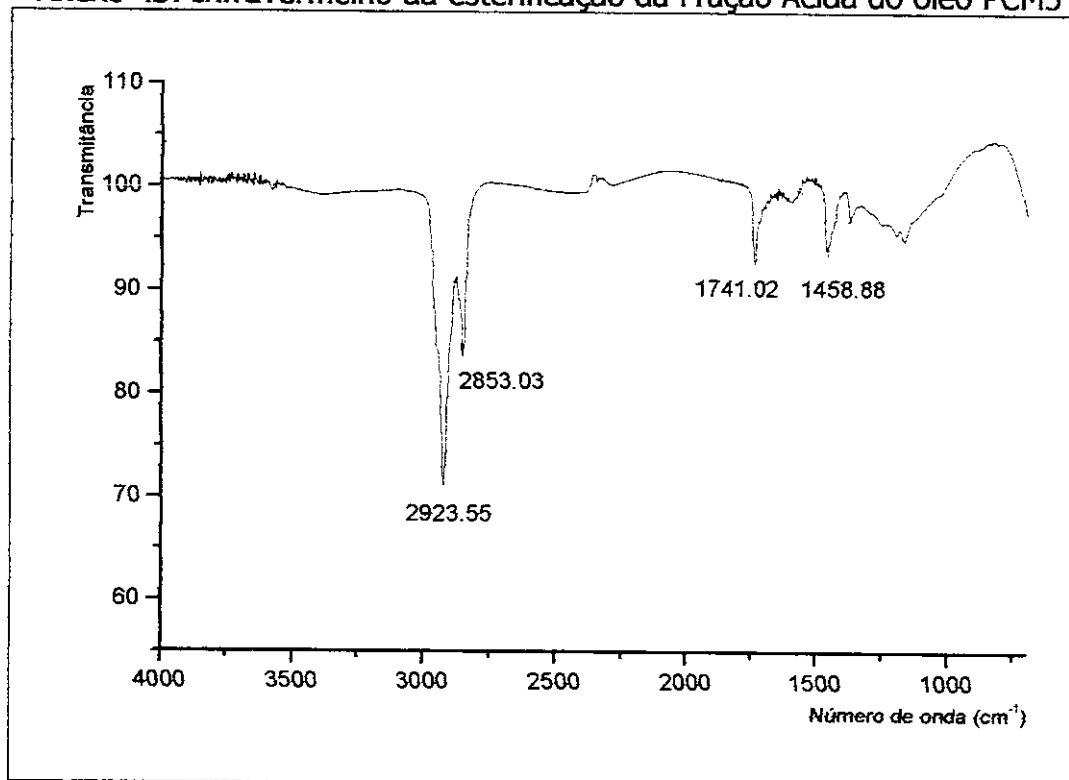
Anexo 41: Infravermelho da esterificação da Fração Ácida do óleo PCM1



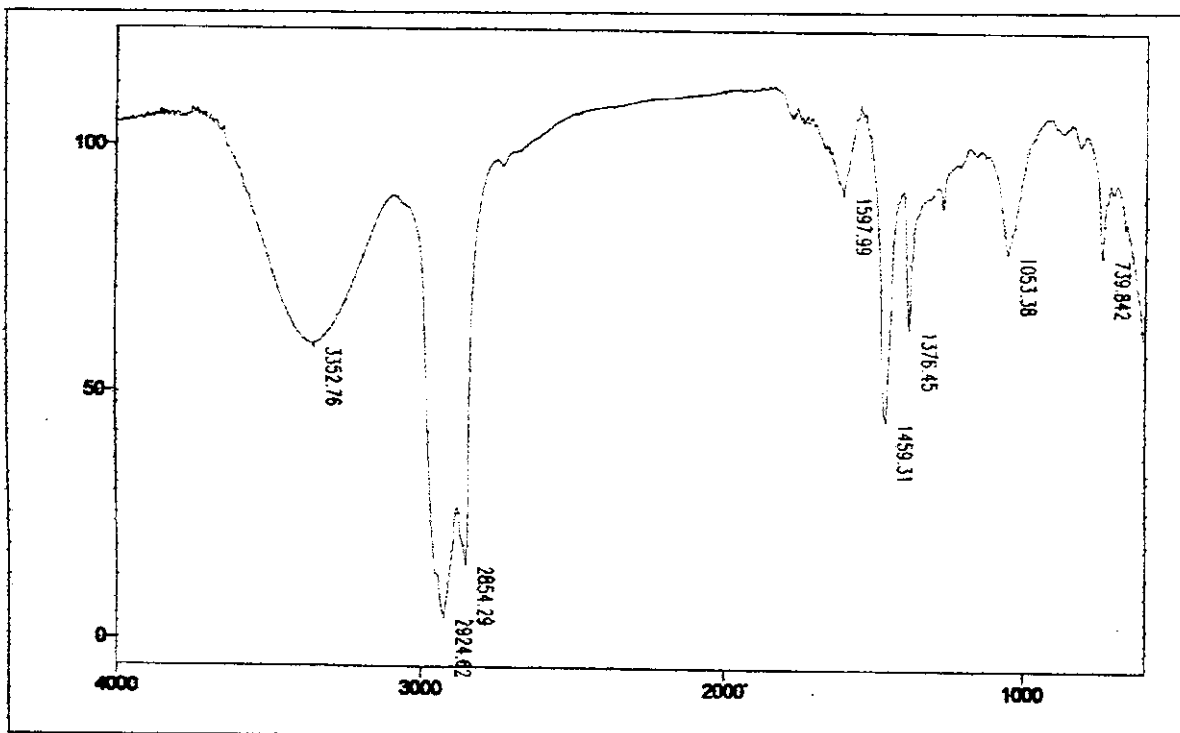
### Anexo 42: Infravermelho da esterificação da Fração Ácida do óleo PCM2



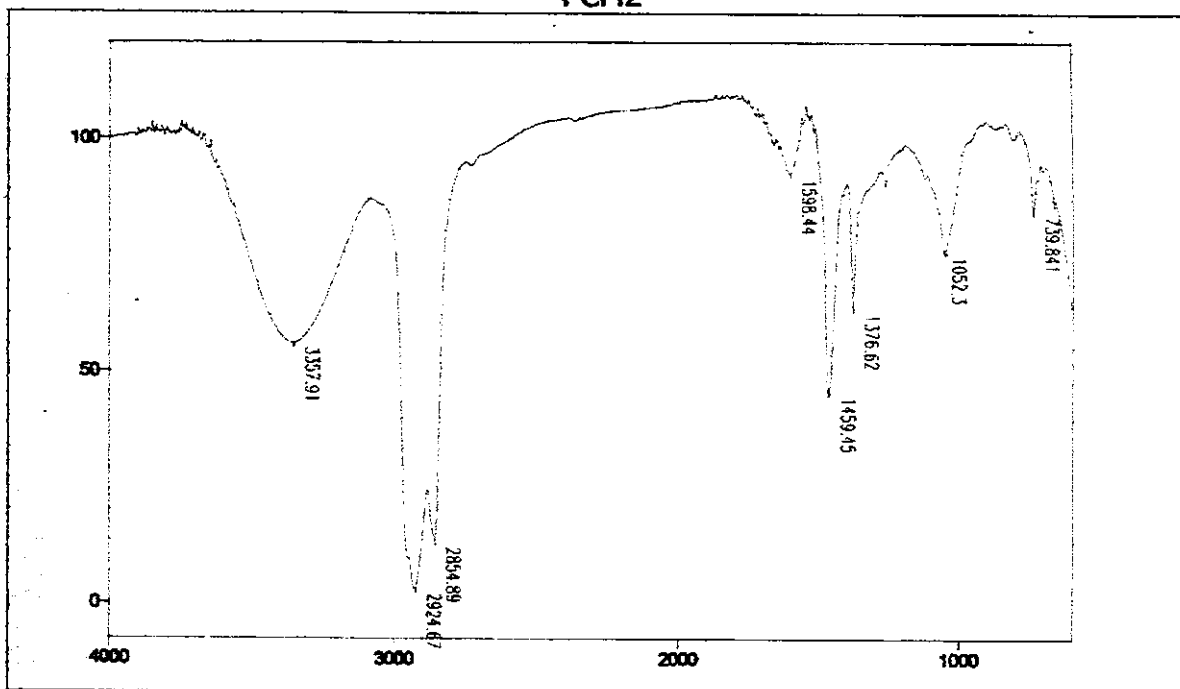
### Anexo 43: Infravermelho da esterificação da Fração Ácida do óleo PCM3



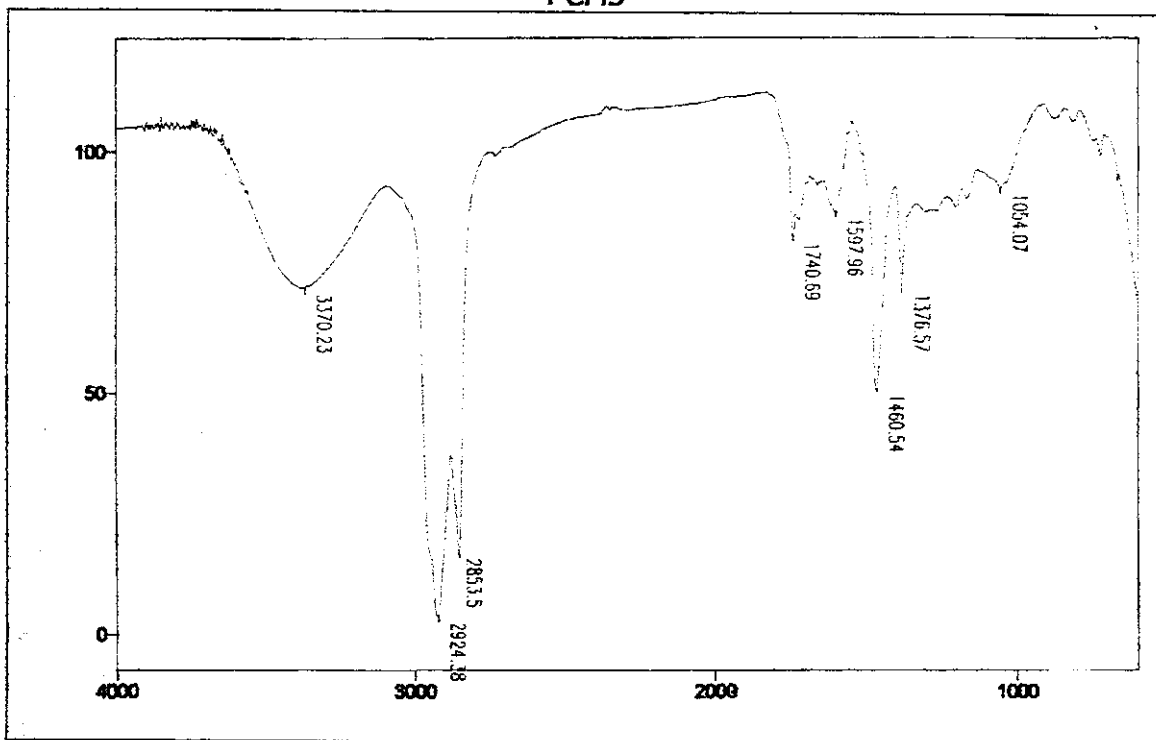
Anexo 44: Infravermelho da Redução com  $\text{LiAlH}_4$  do éster da Fração Ácida do óleo  
PCM1



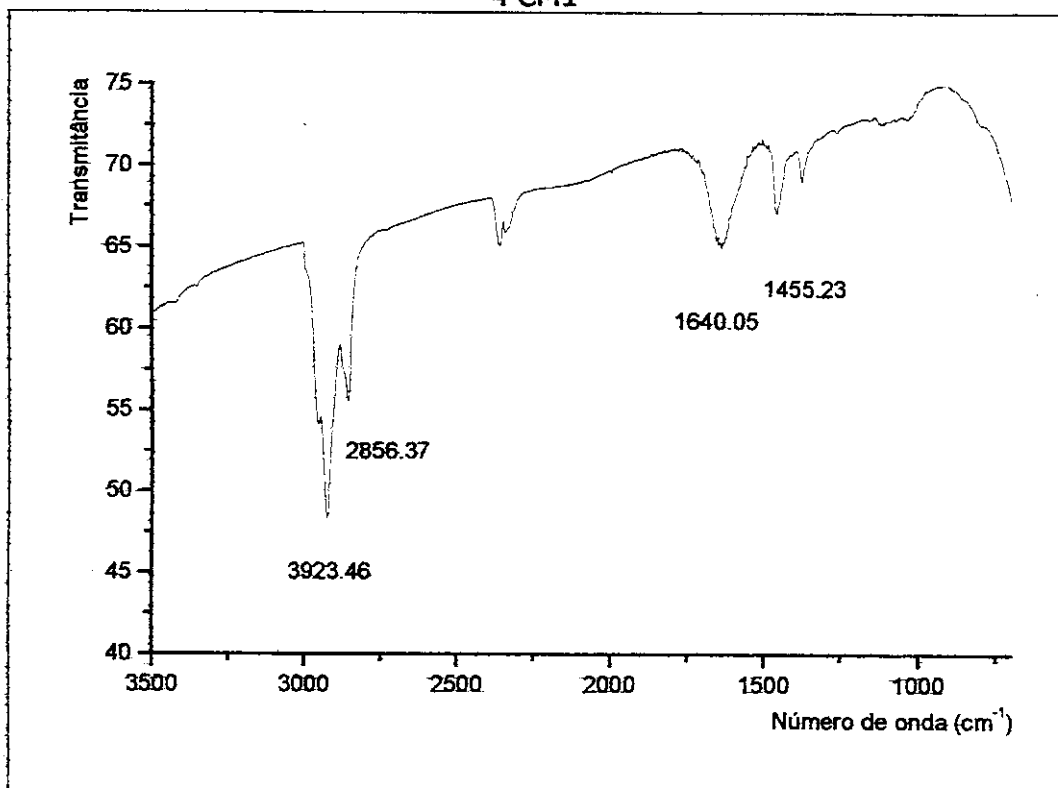
Anexo 45: Infravermelho da Redução com  $\text{LiAlH}_4$  do éster da Fração Ácida do óleo  
PCM2



Anexo 46: Infravermelho da Redução com  $\text{LiAlH}_4$  do éster da Fração Ácida do óleo  
PCM3

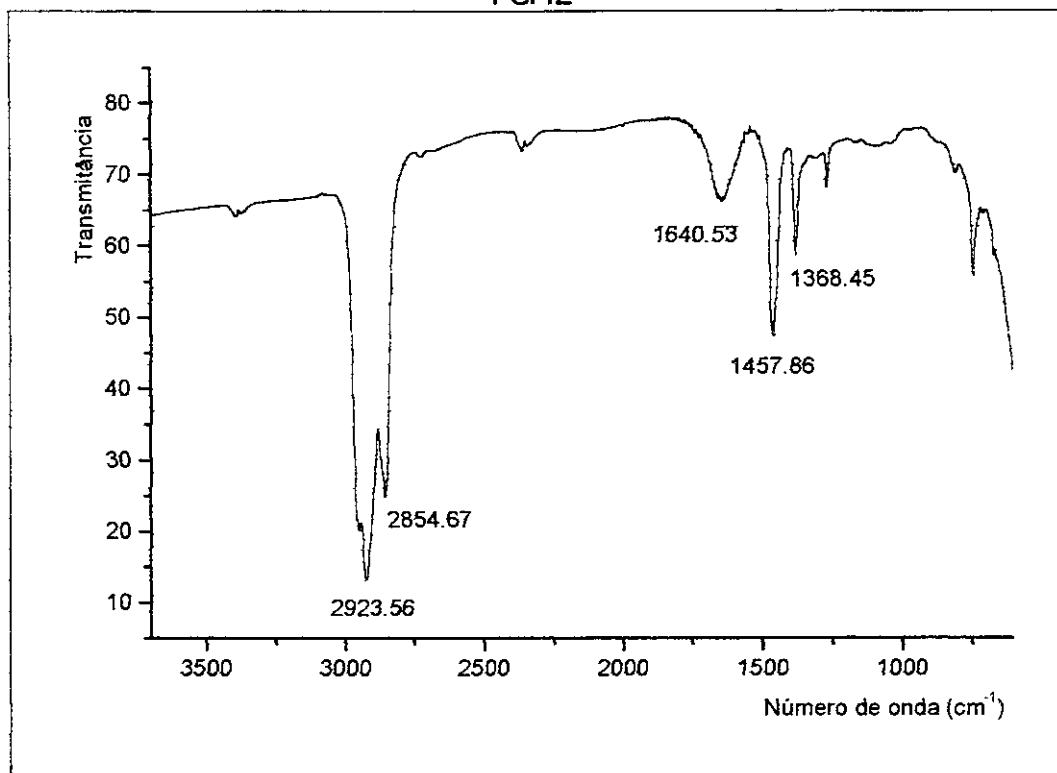


Anexo 47: Infravermelho dos hidrocarbonetos obtidos da Fração Ácida do óleo  
PCM1

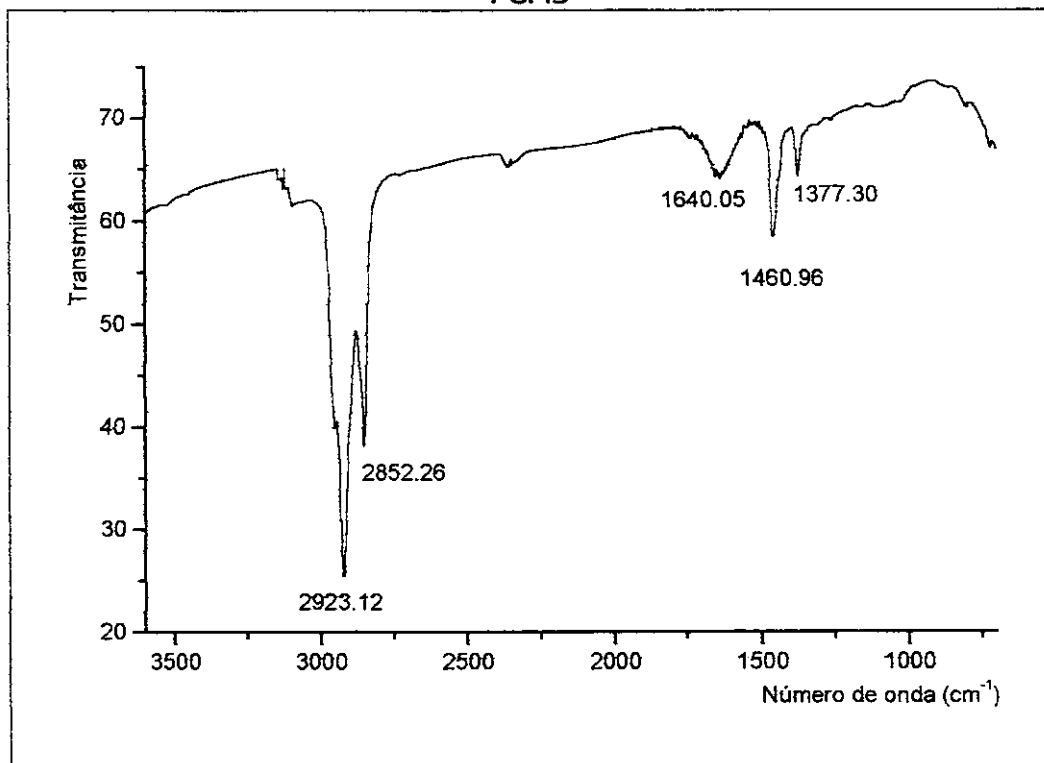




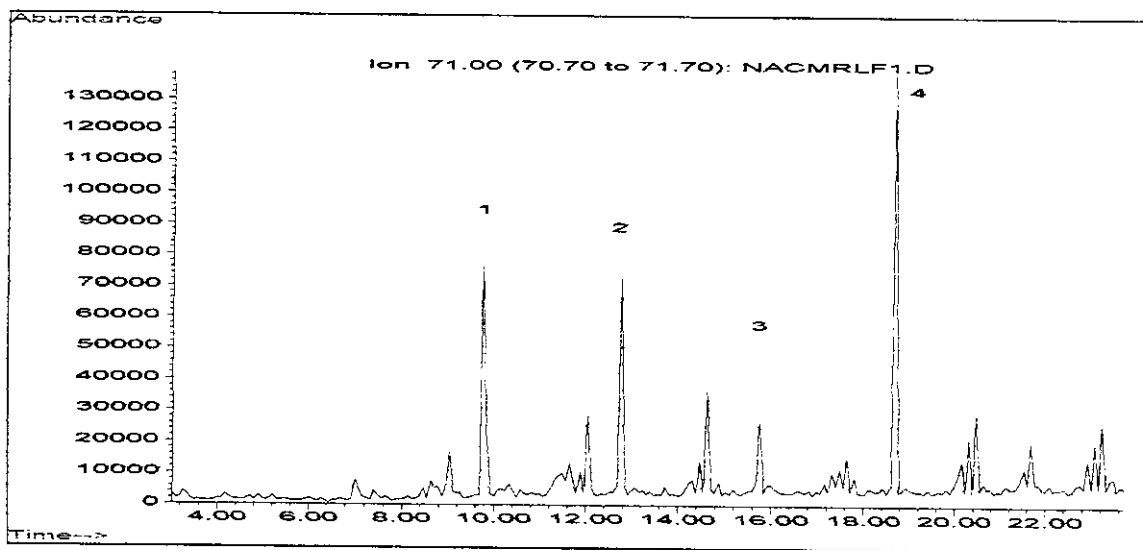
Anexo 48: Infravermelho dos hidrocarbonetos obtidos da Fração Ácida do óleo  
PCM2



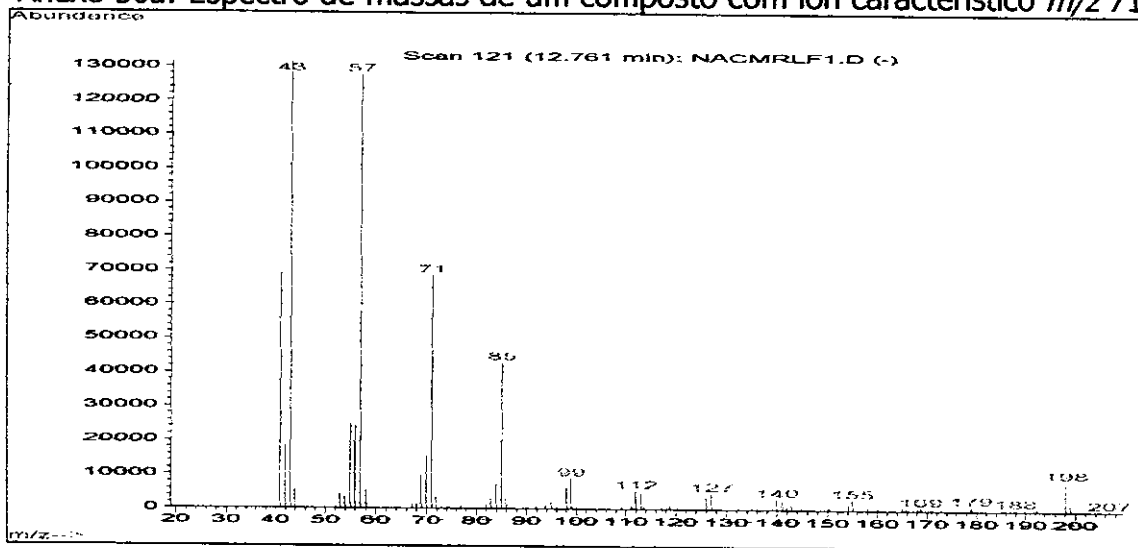
Anexo 49: Infravermelho dos hidrocarbonetos obtidos da Fração Ácida do óleo  
PCM3



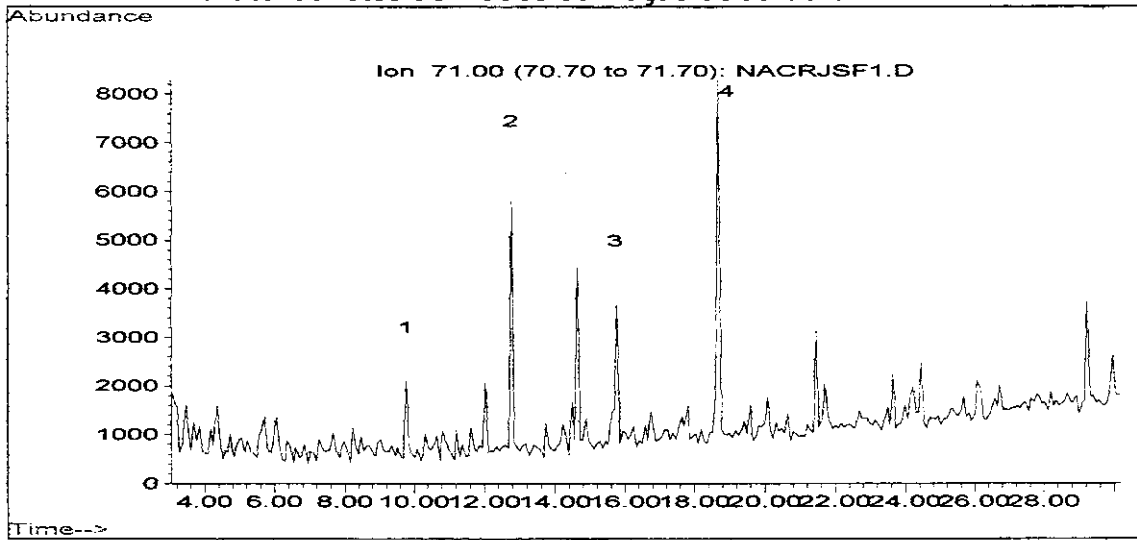
Anexo 50: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  71 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM1



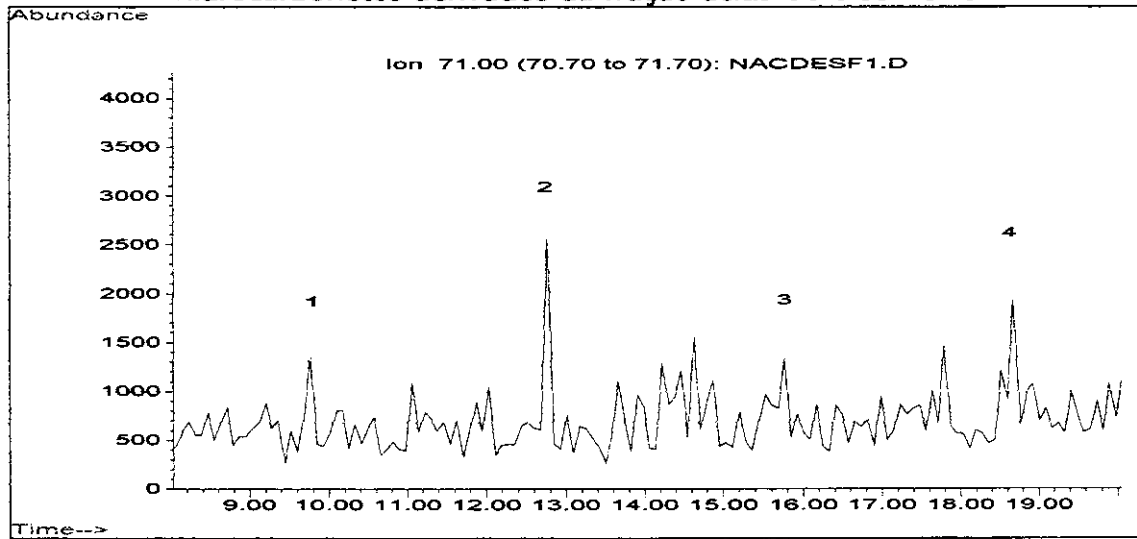
Anexo 50a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  71



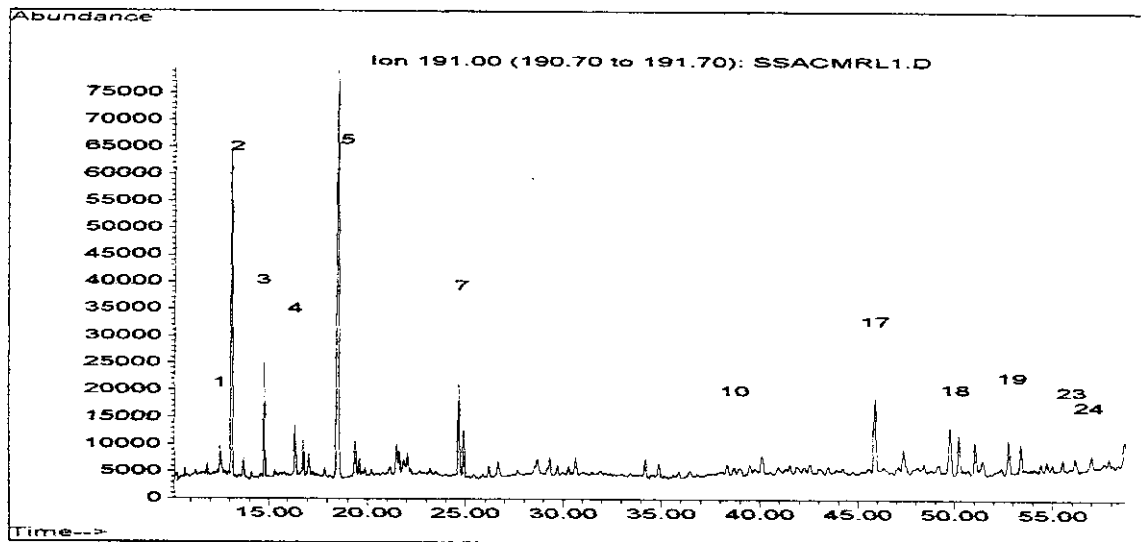
Anexo 51: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  71 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM2



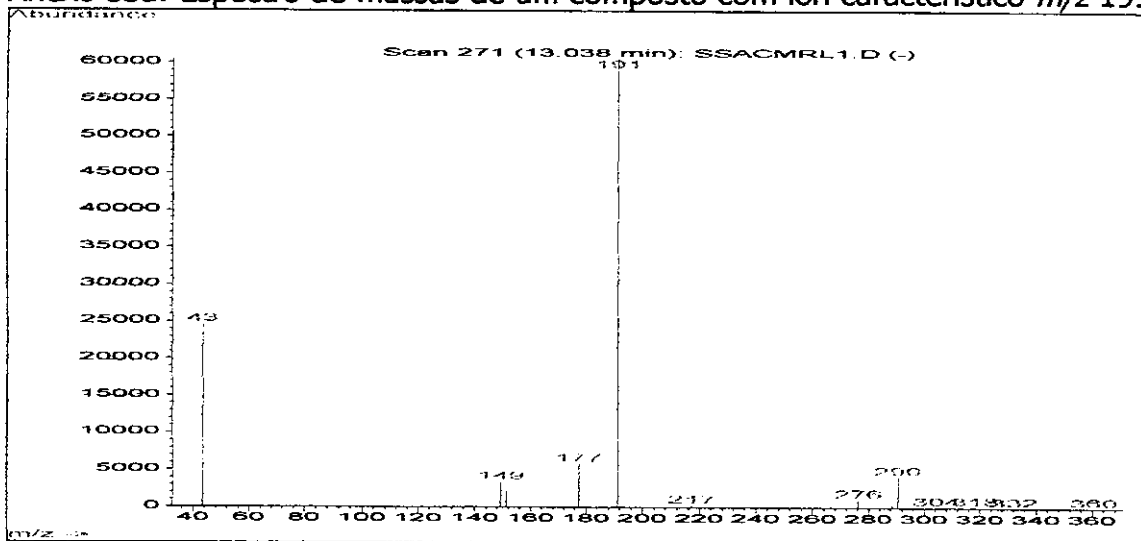
Anexo 52: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  71 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM3



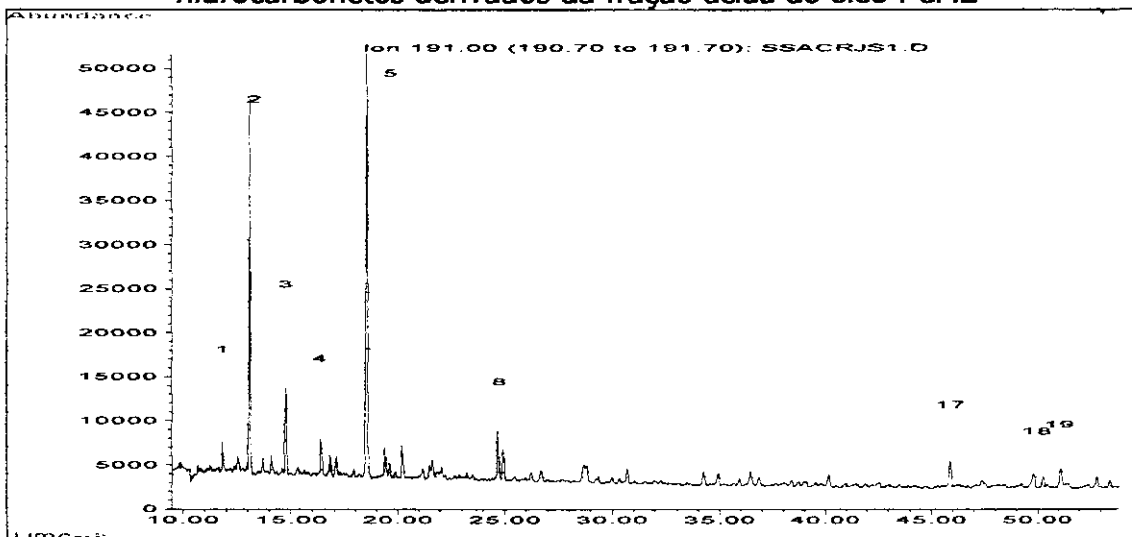
Anexo 53: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  191 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM1



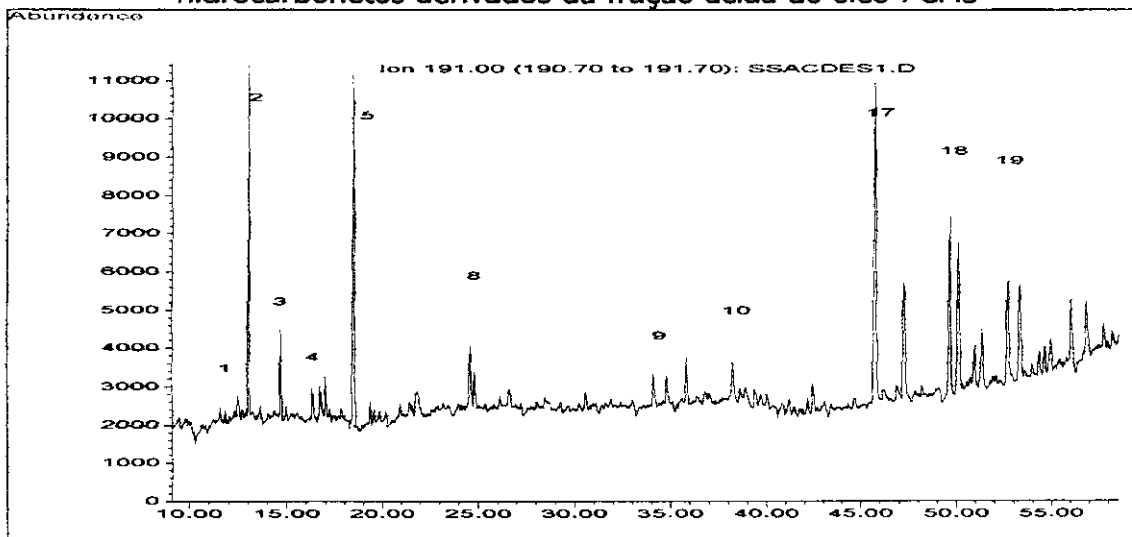
Anexo 53a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  191



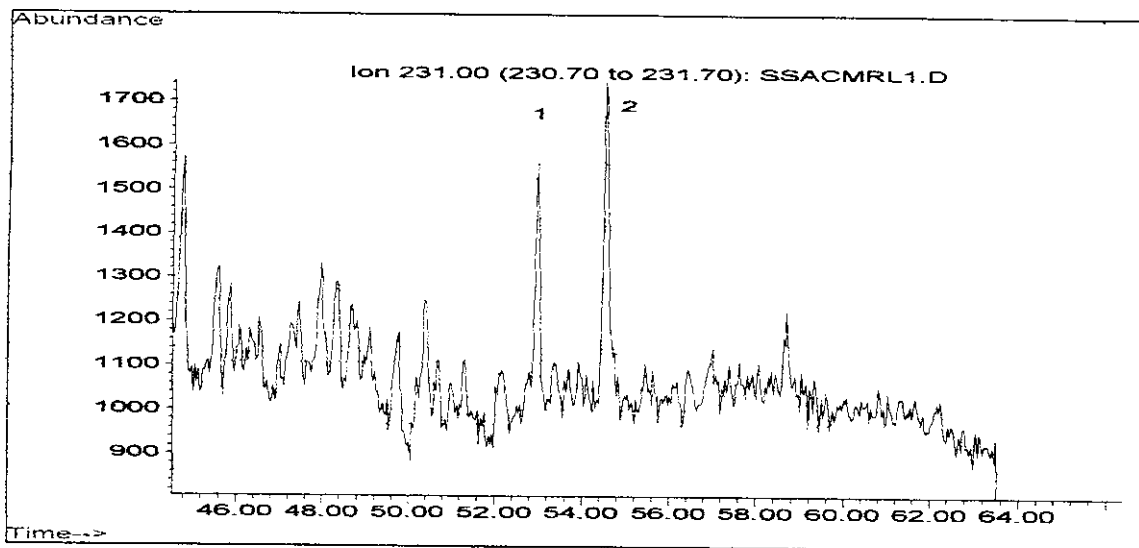
Anexo 54: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  191 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM2



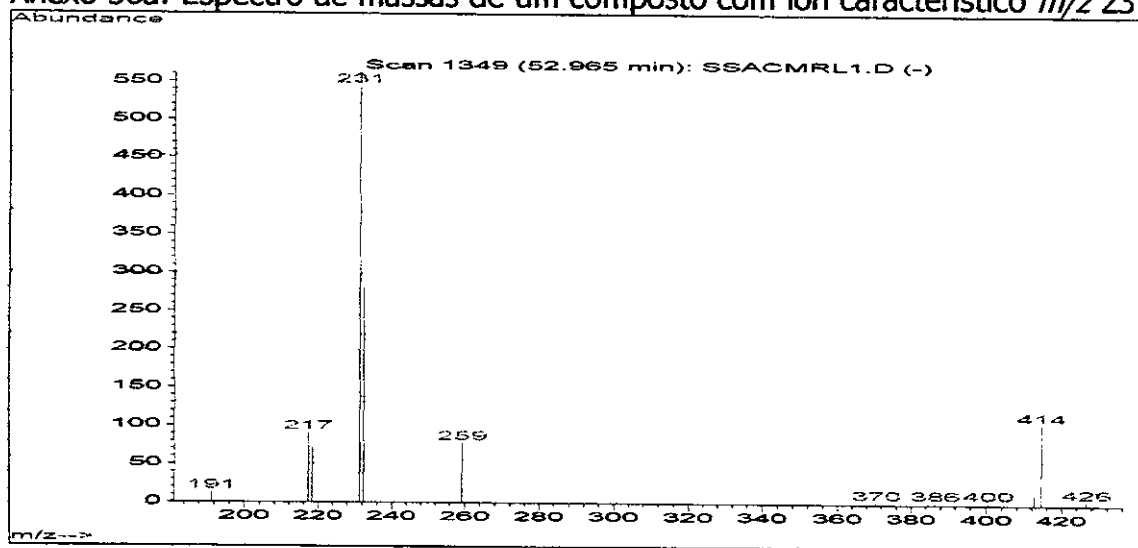
Anexo 55: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  191 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM3



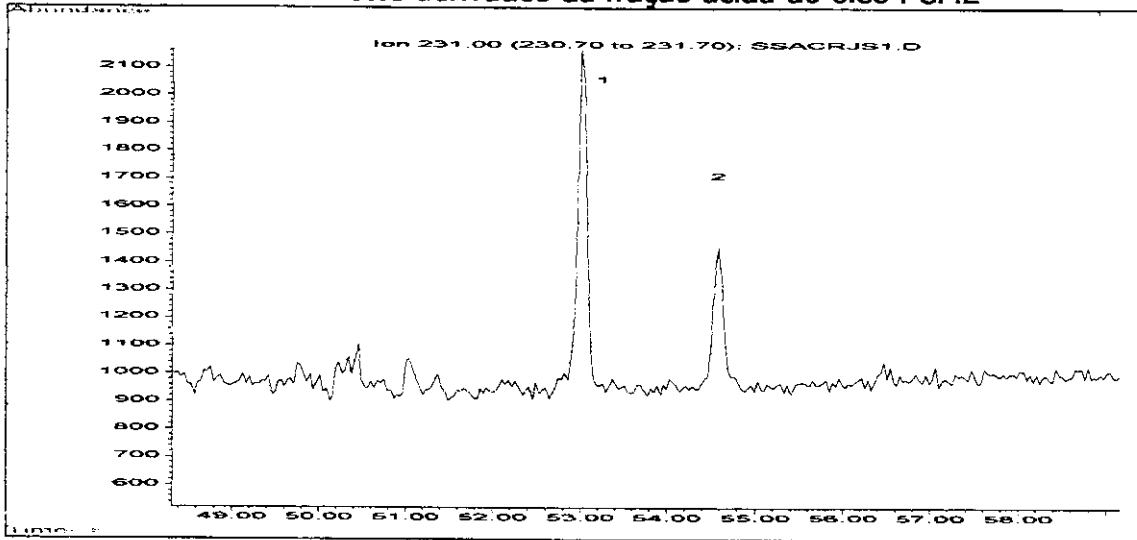
Anexo 56: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  231 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM1



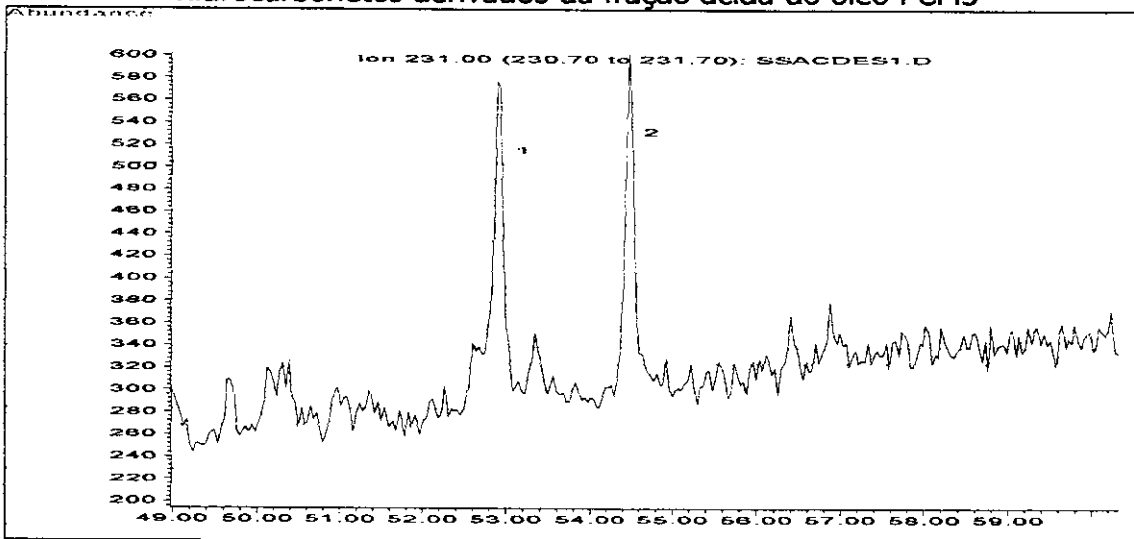
Anexo 56a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  231



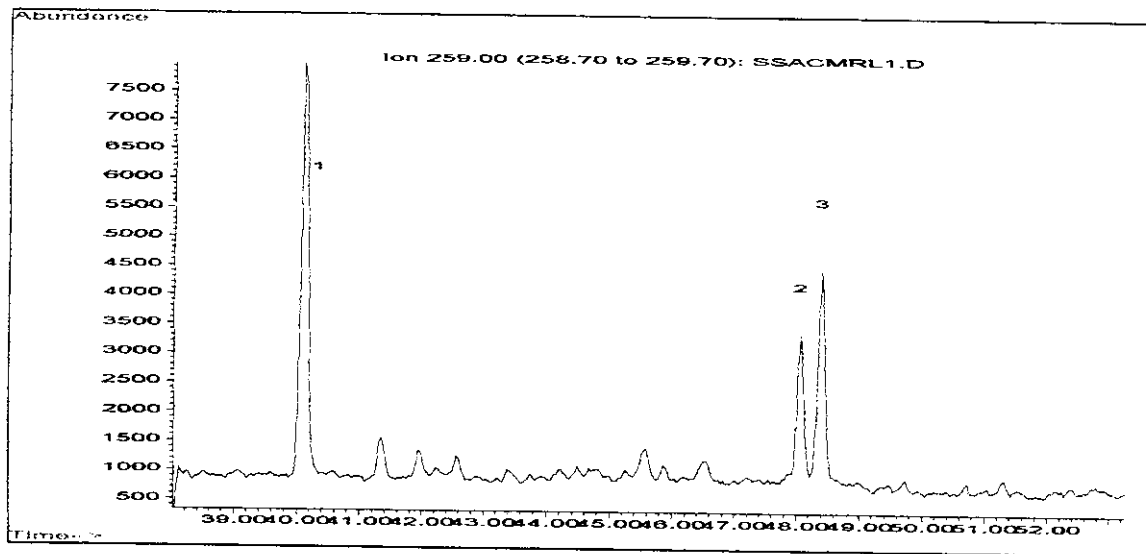
Anexo 57: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  231 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM2



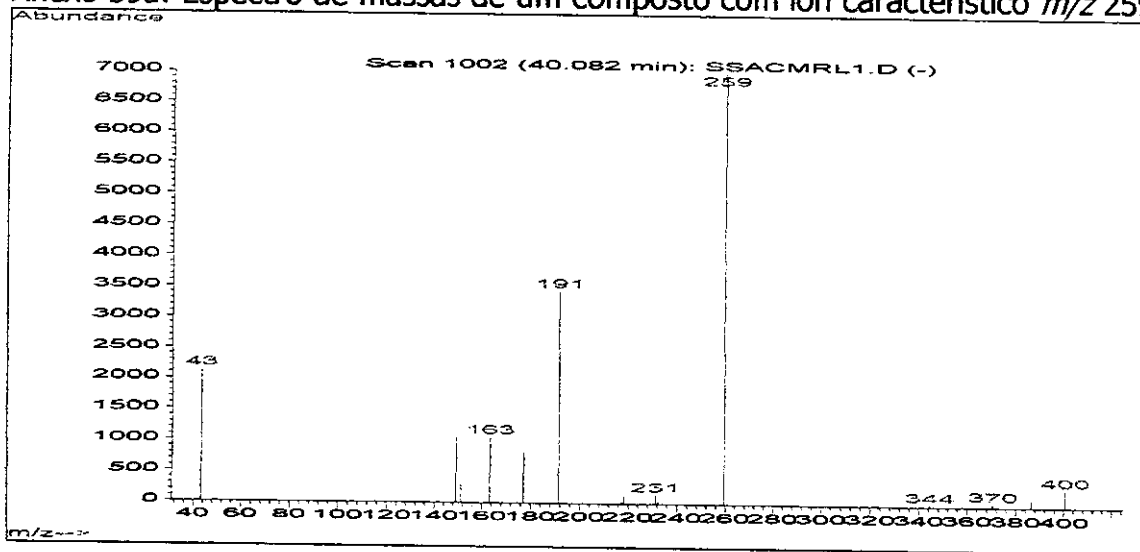
Anexo 58: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  231 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM3



Anexo 59: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  259 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM1

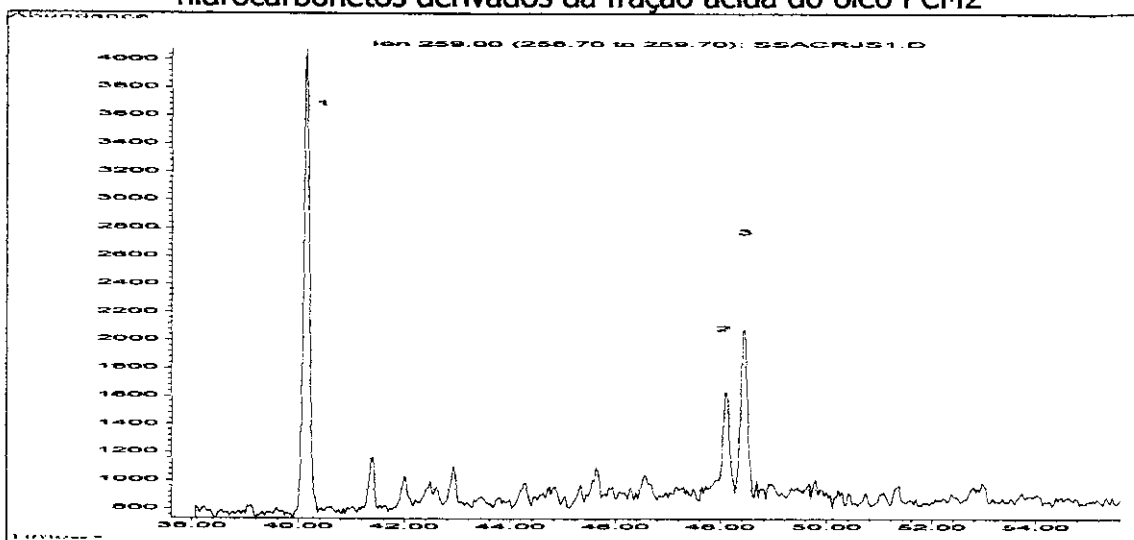


Anexo 59a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  259

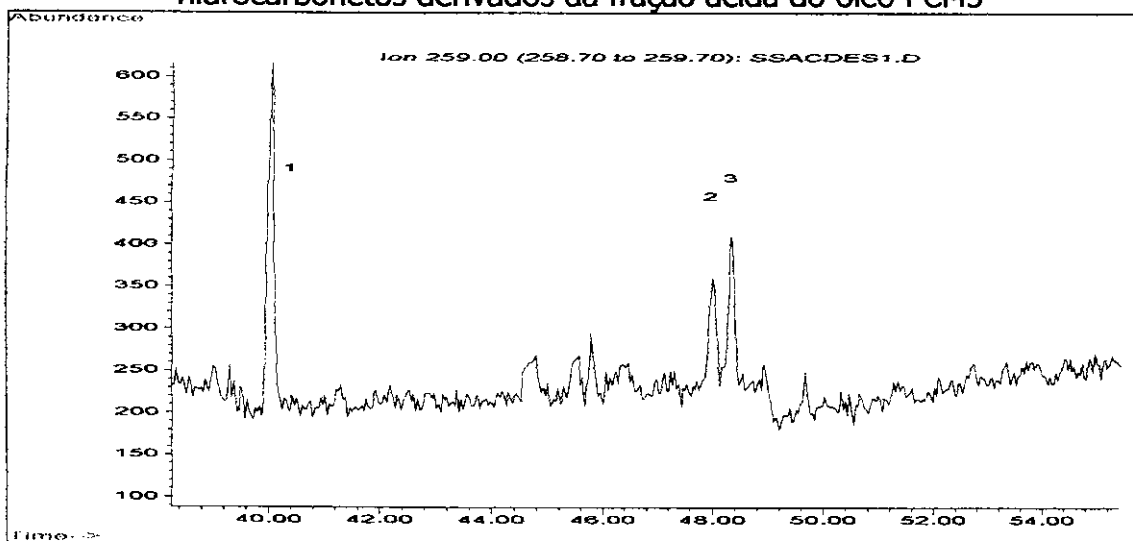




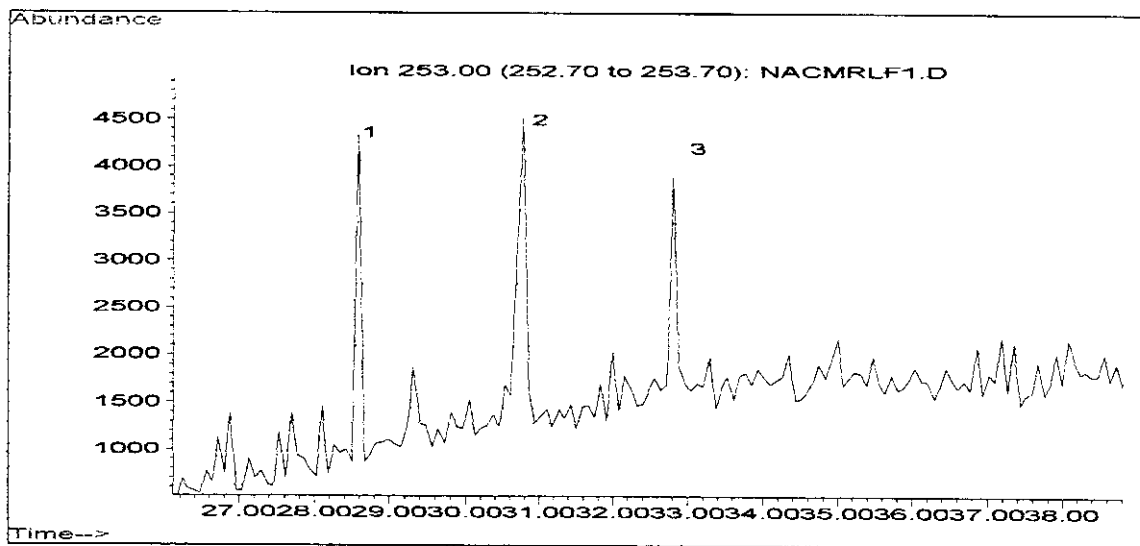
Anexo 60: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  259 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM2



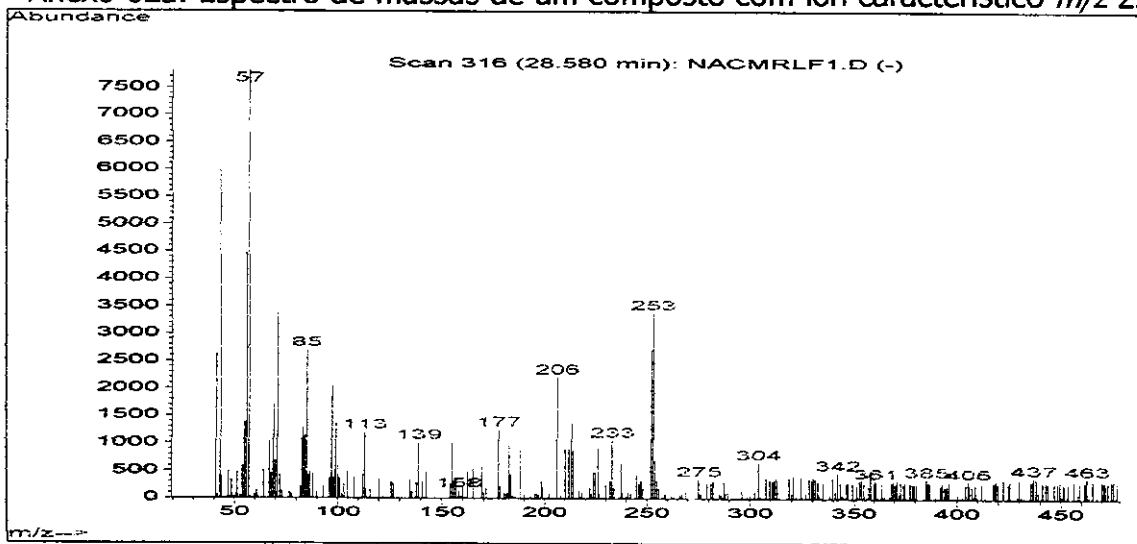
Anexo 61: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  259 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM3



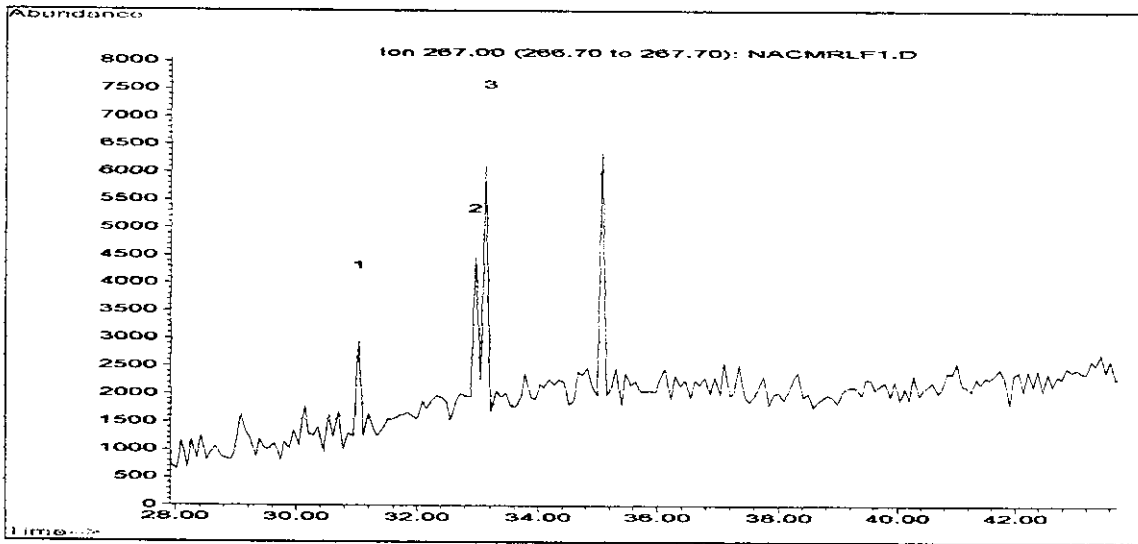
Anexo 62: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  253 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM1



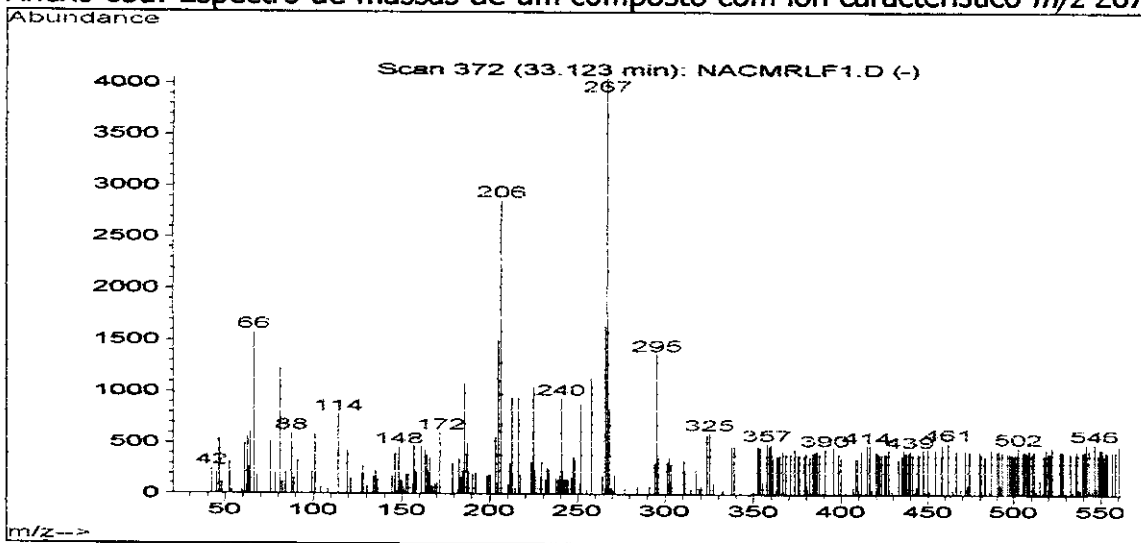
Anexo 62a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  253



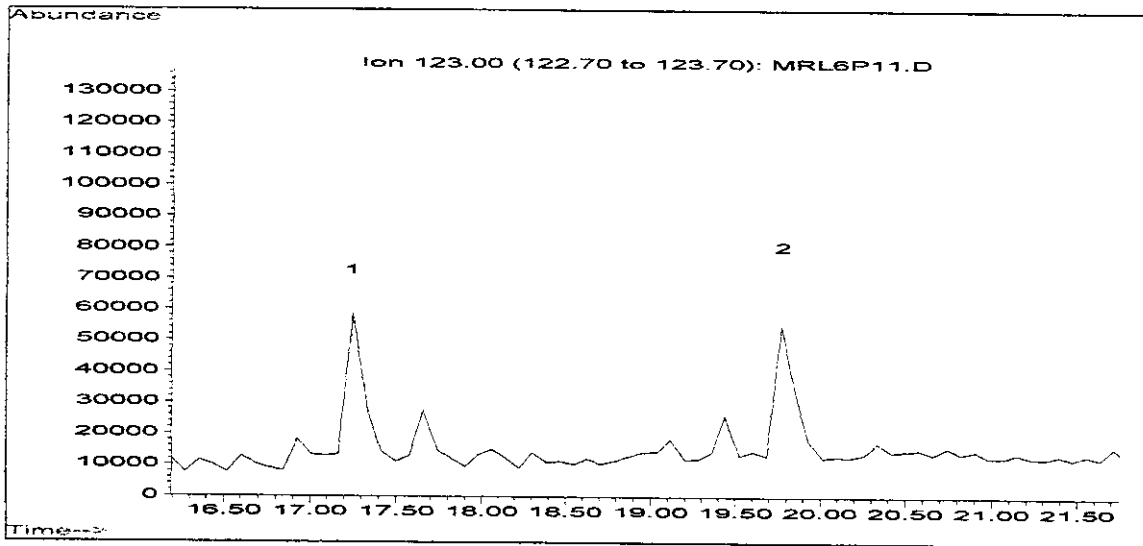
Anexo 63: Cromatograma dos Íons Seleccionados (SIM)  $m/z$  267 dos hidrocarbonetos derivados da fração ácida do óleo PCM1



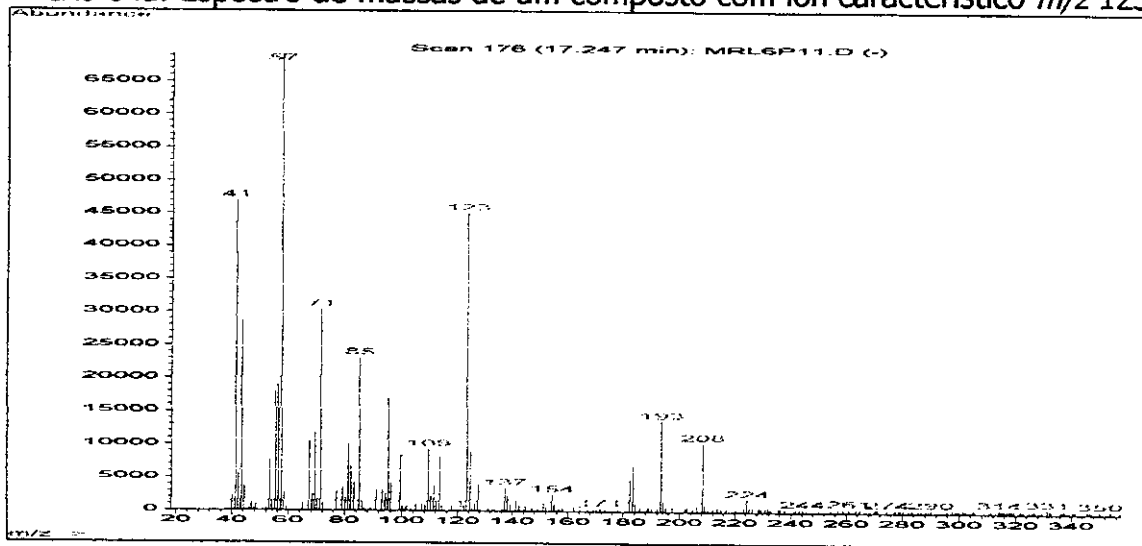
Anexo 63a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  267



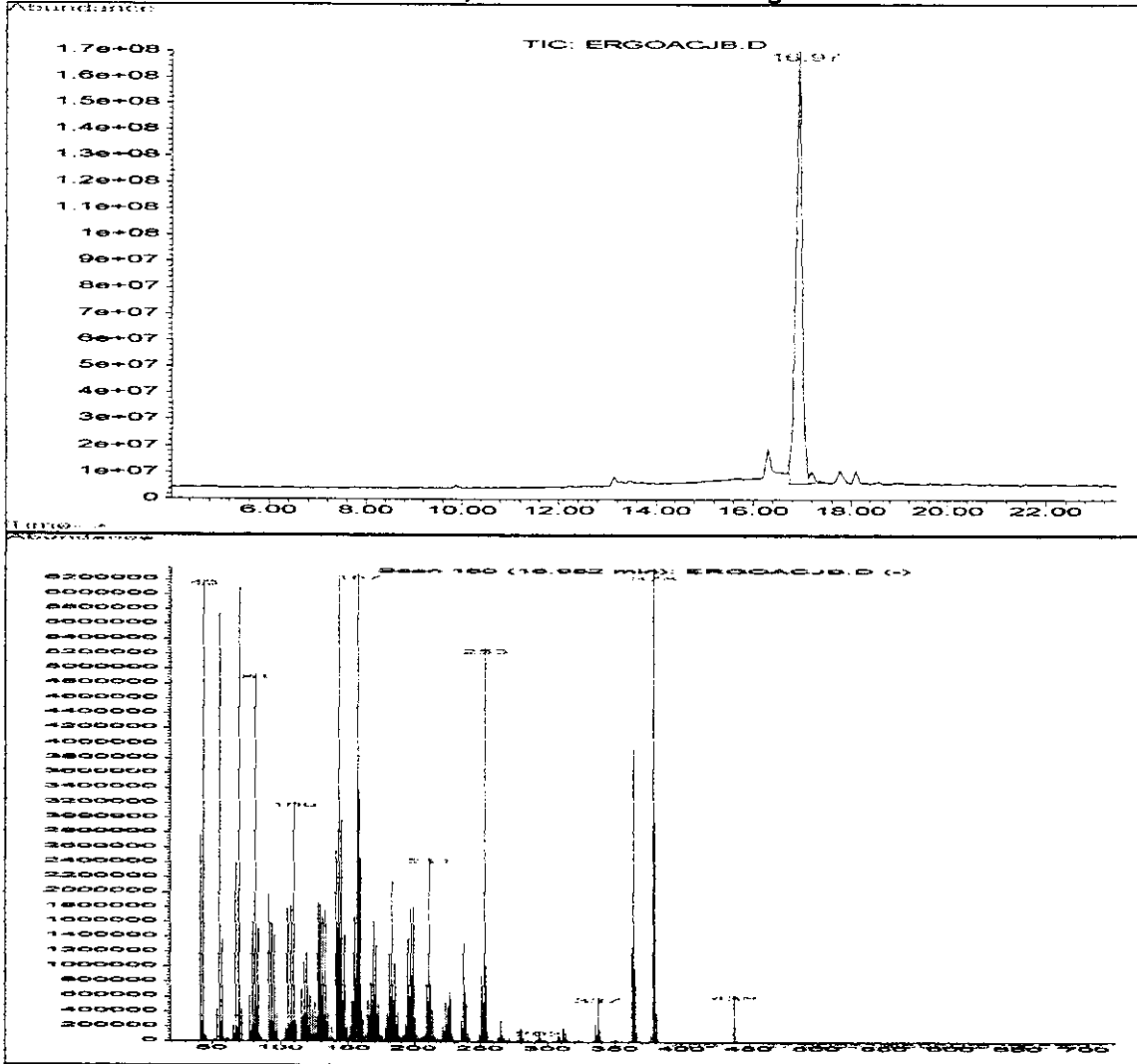
Anexo 64: Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC)  $m/z$  123 do óleo PCM1



Anexo 64a: Espectro de massas de um composto com íon característico  $m/z$  123



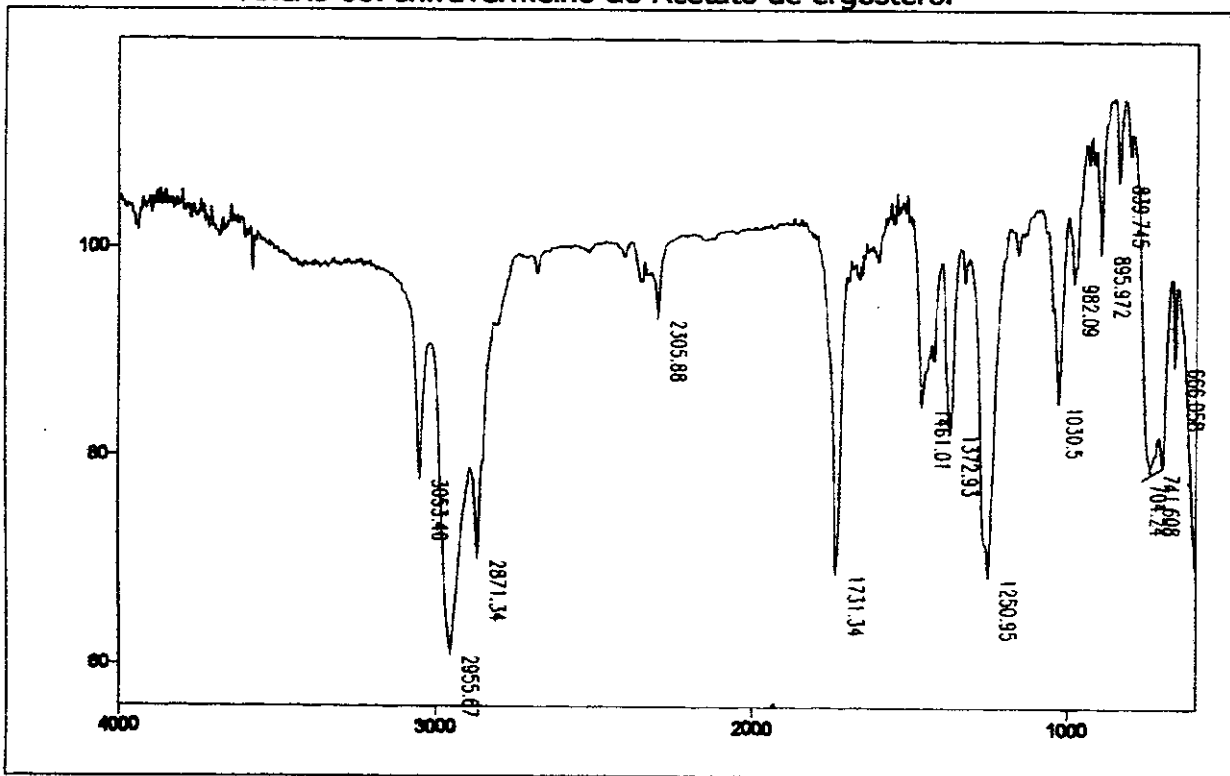
# Anexo 65: CG/EM do Acetato de Ergosterol



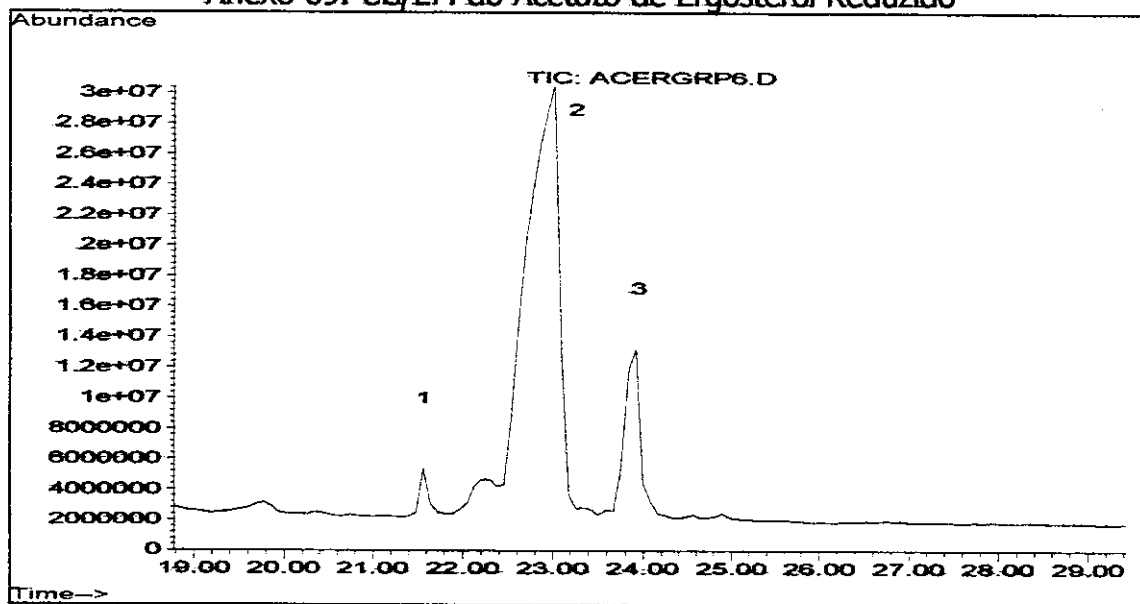




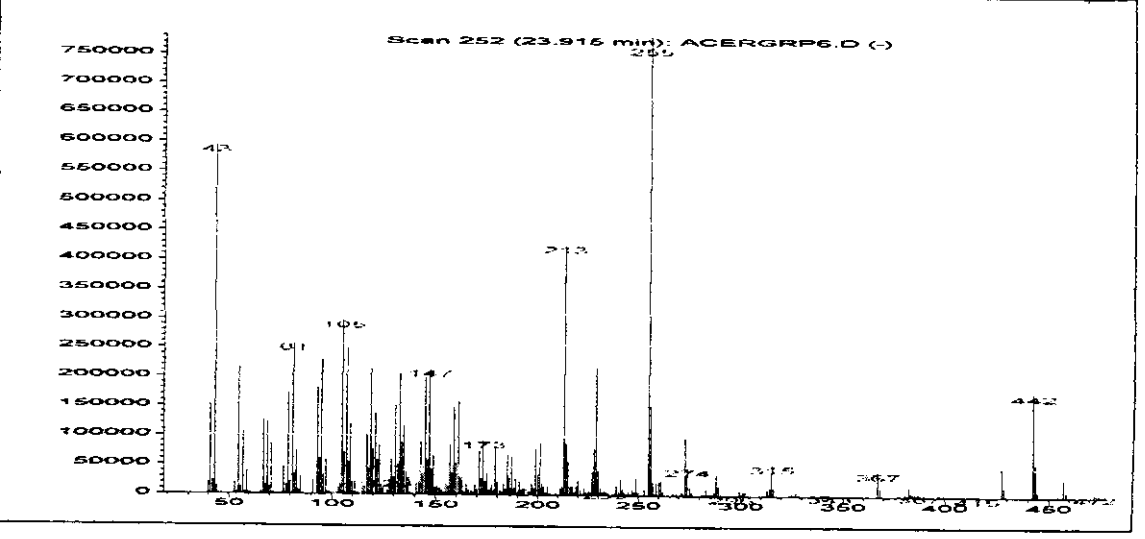
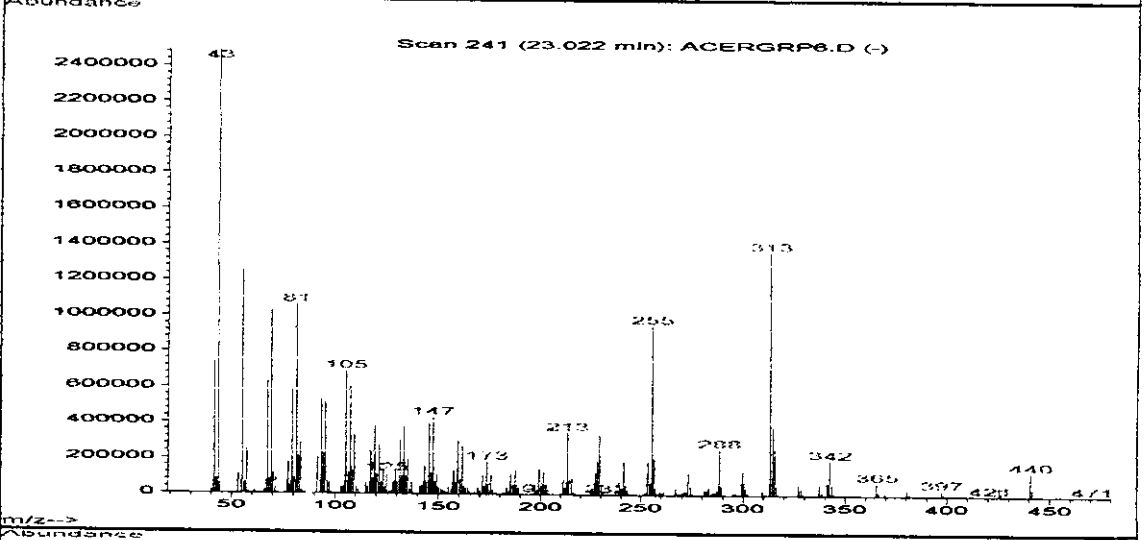
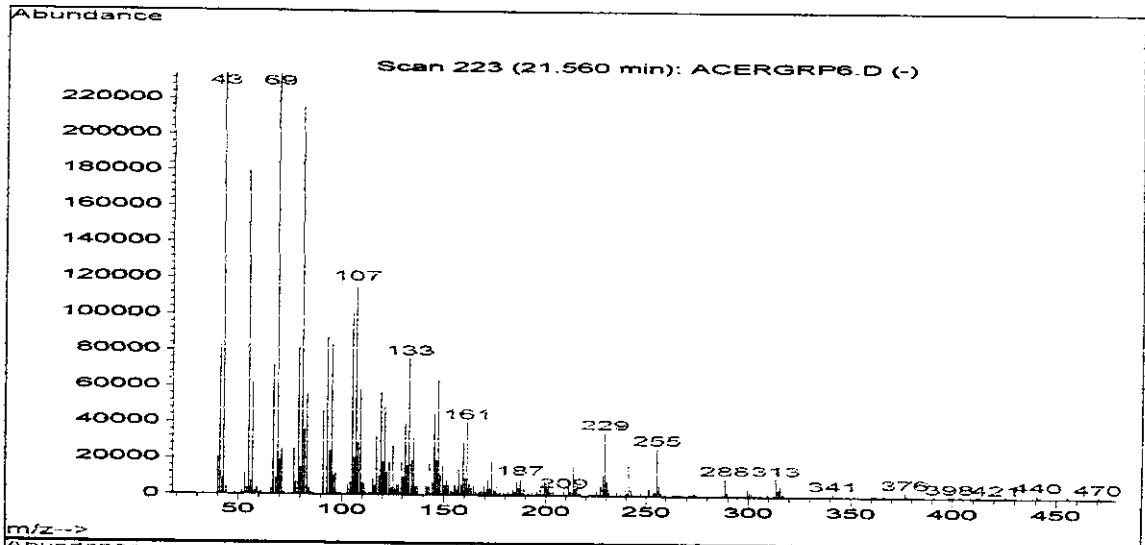
### Anexo 68: Infravermelho do Acetato de ergosterol



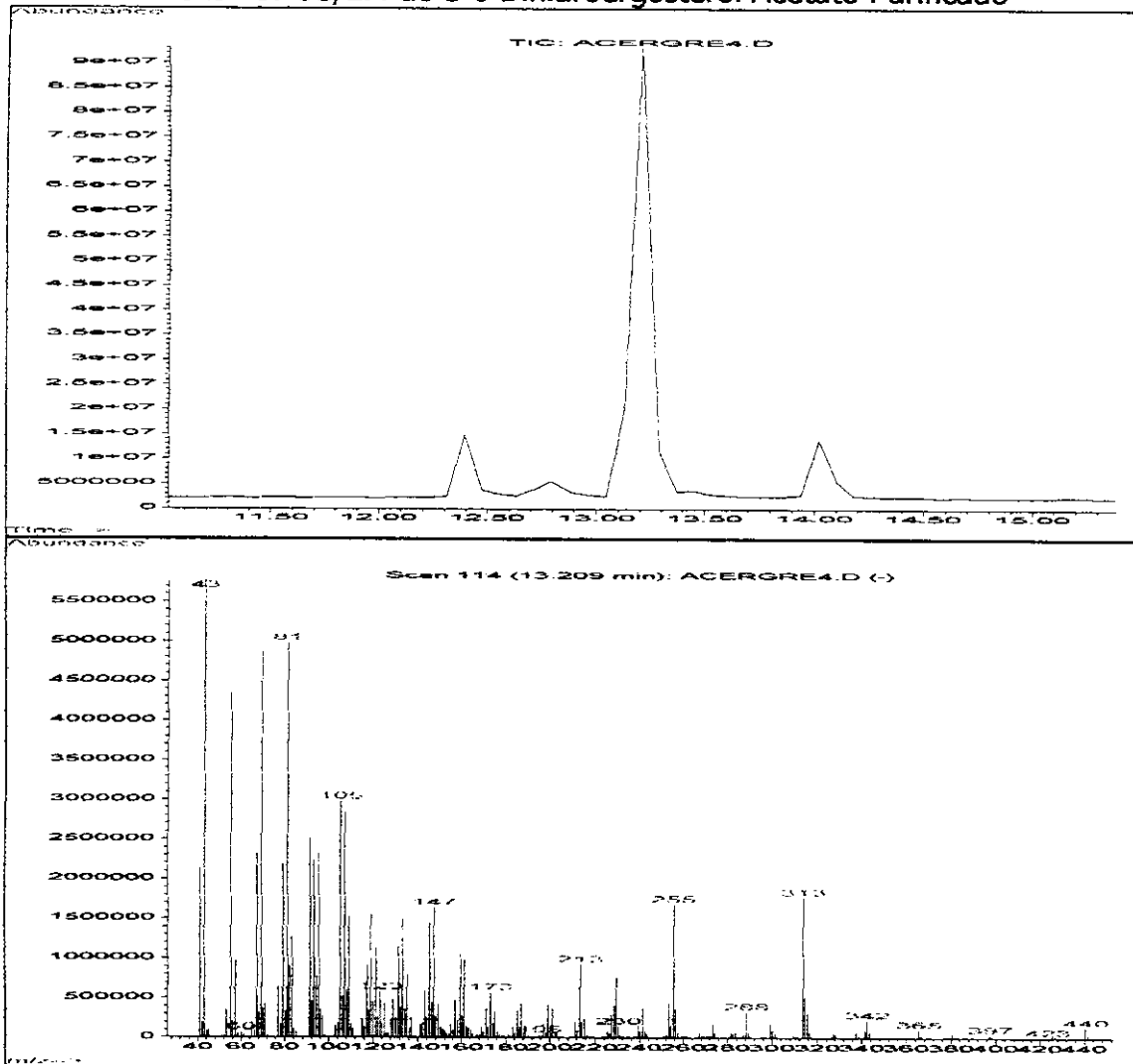
### Anexo 69: CG/EM do Acetato de Ergosterol Reduzido





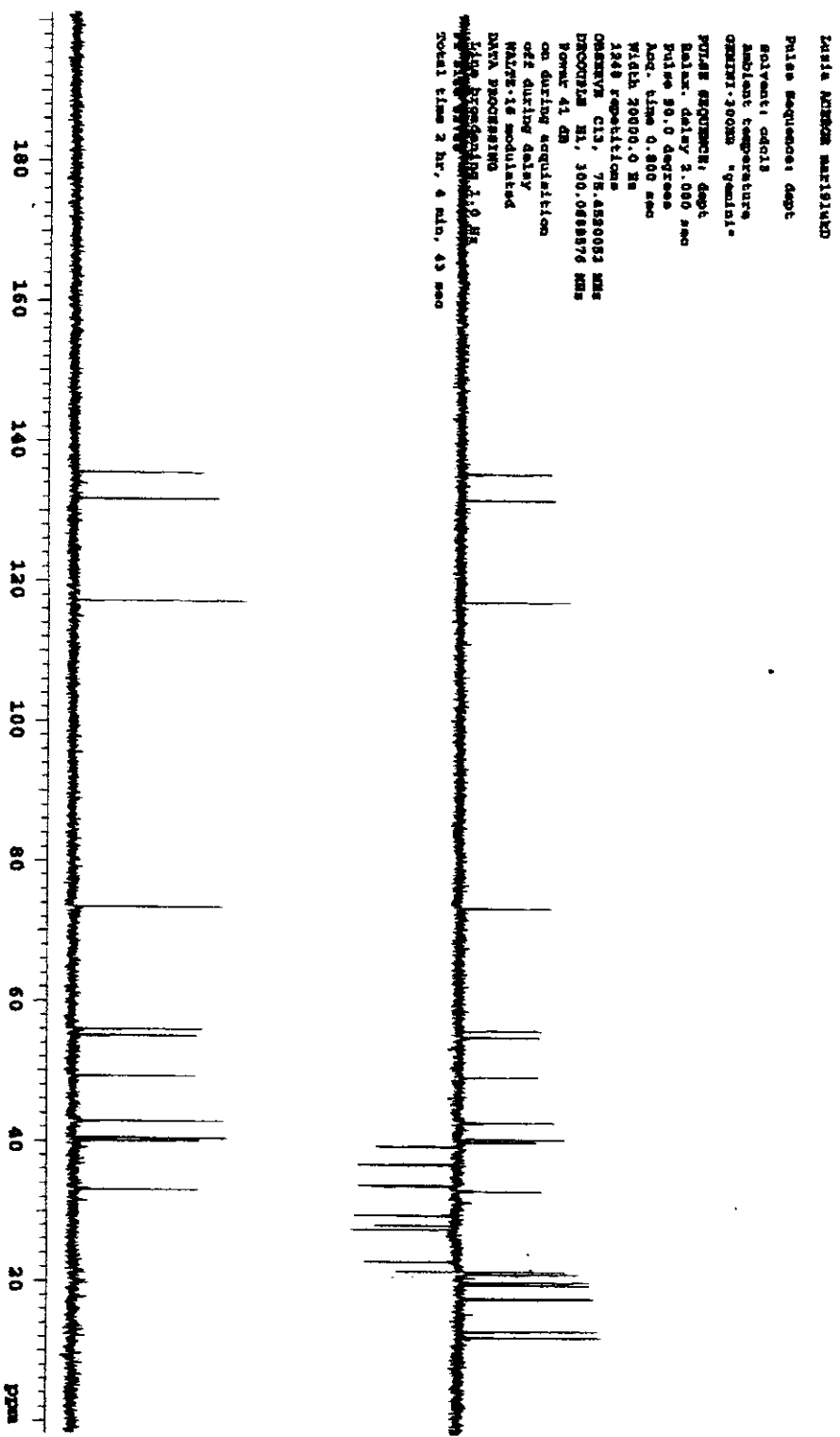


Anexo 70: CG/EM do 5-6 Dihidroergosterol Acetato Purificado



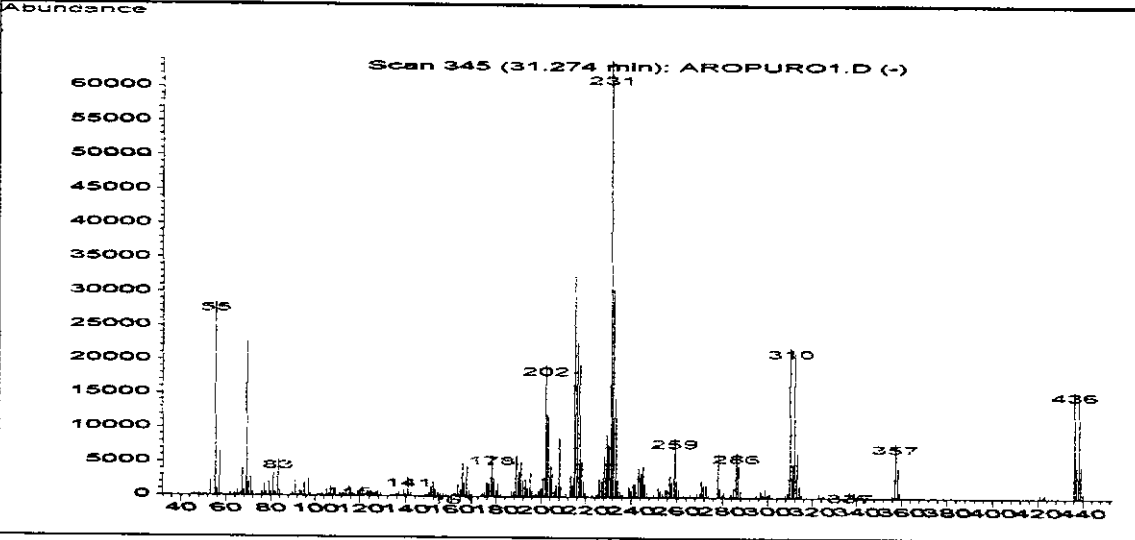
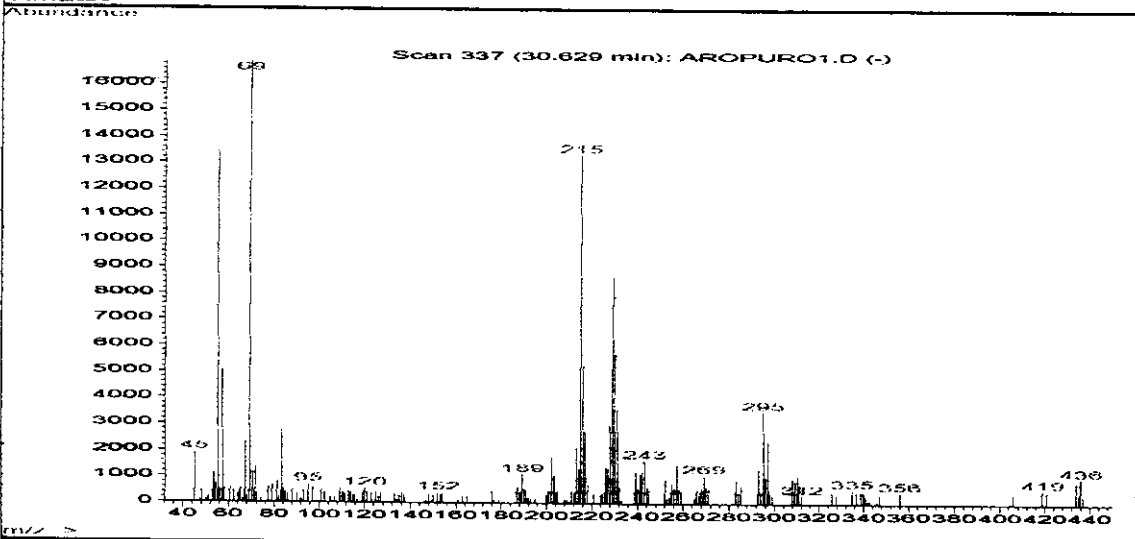
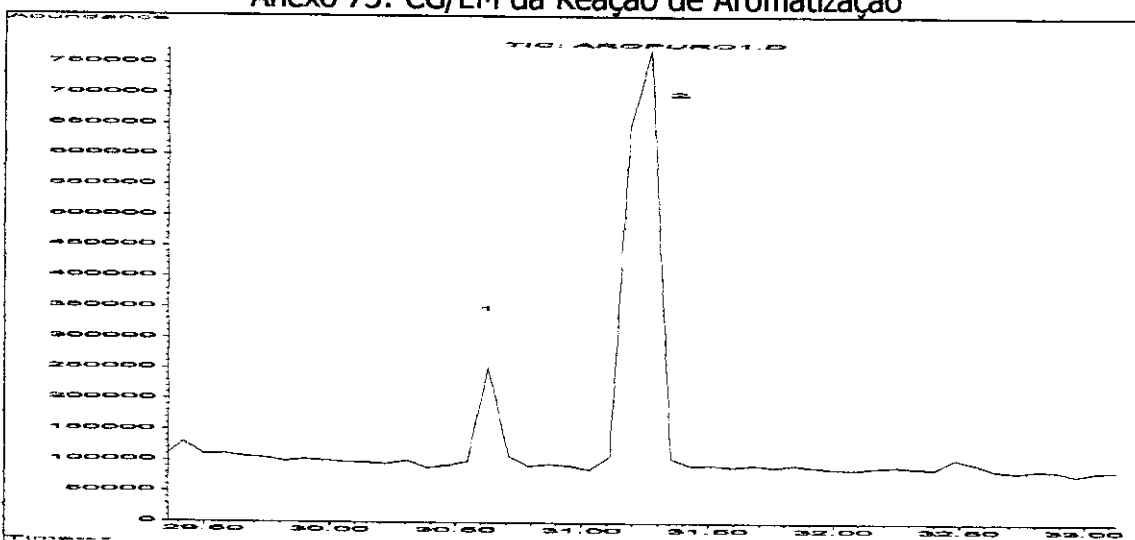


Anexo 72: DEPT do 5-6 Dihydroergosterol Acetato

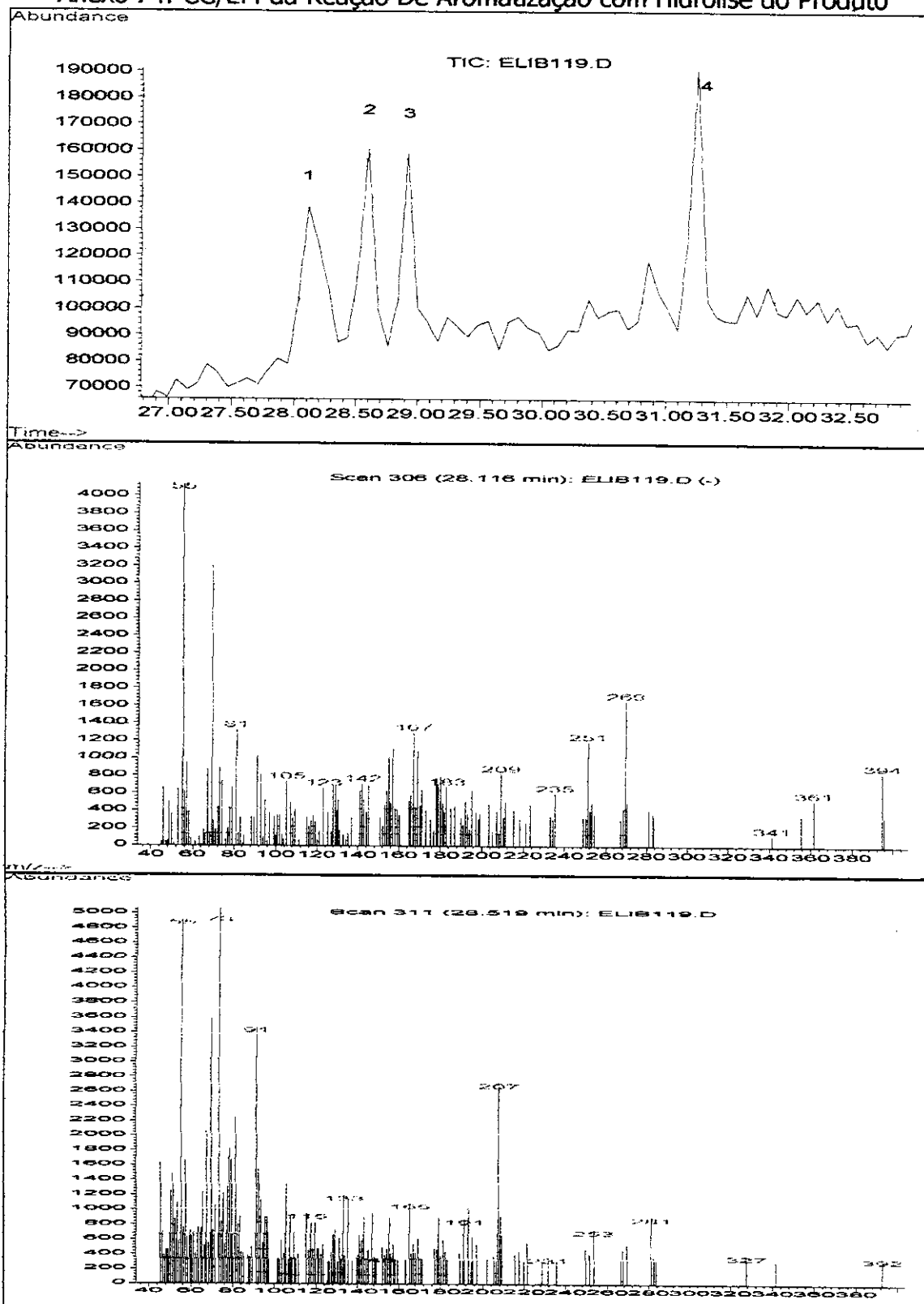


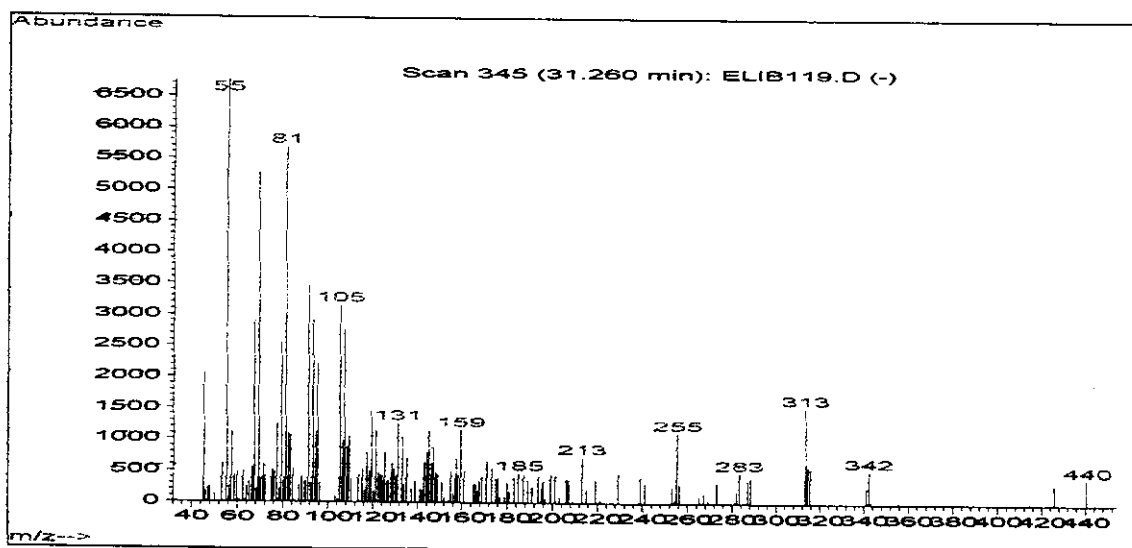
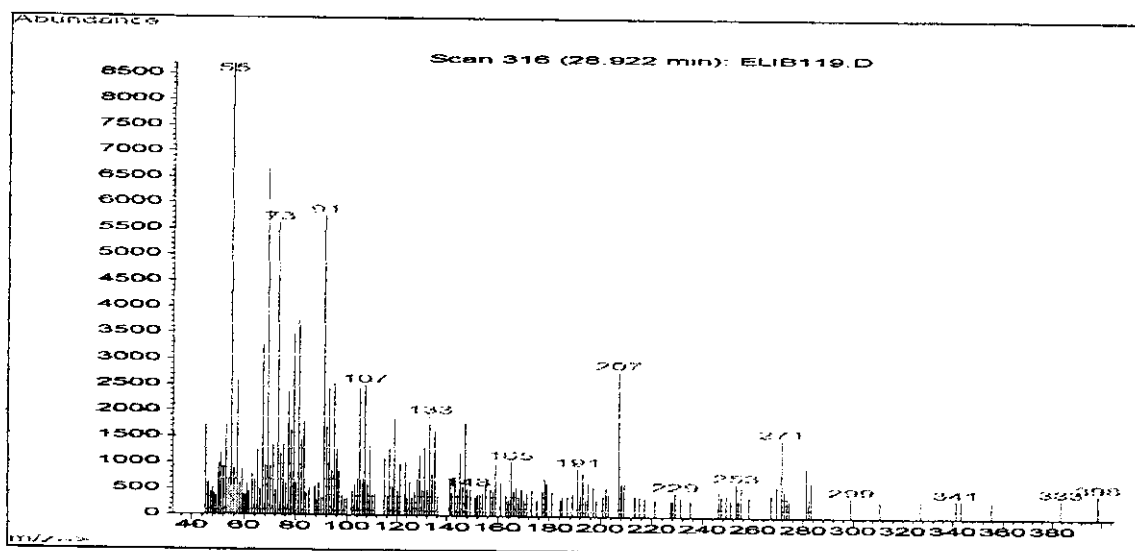
DATA ACQUISITION  
Pulse sequence: dept  
Solvent: cdcl3  
Ambient temperature:  
ORIGIN: JBOON "Gamma"  
PULS: SQUASH: dept  
Satur. delay: 2.000 sec  
Pulse: 50.0 degree  
Acq. time: 0.800 sec  
Width: 20000.0 Hz  
1288 Freq: 125.000 MHz  
ORIG: C13, 78.452082 MHz  
PROC: 21, 300.088876 MHz  
POM: 41.00  
on during acquisition  
off during delay  
NAME: 18 modulated  
DATA PROCESSING:  
File: 5-6 Dihydroergosterol Acetato  
Date: 2000-07-27 10:10:10  
Total time: 2 hr, 6 min, 43 sec

### Anexo 73: CG/EM da Reação de Aromatização



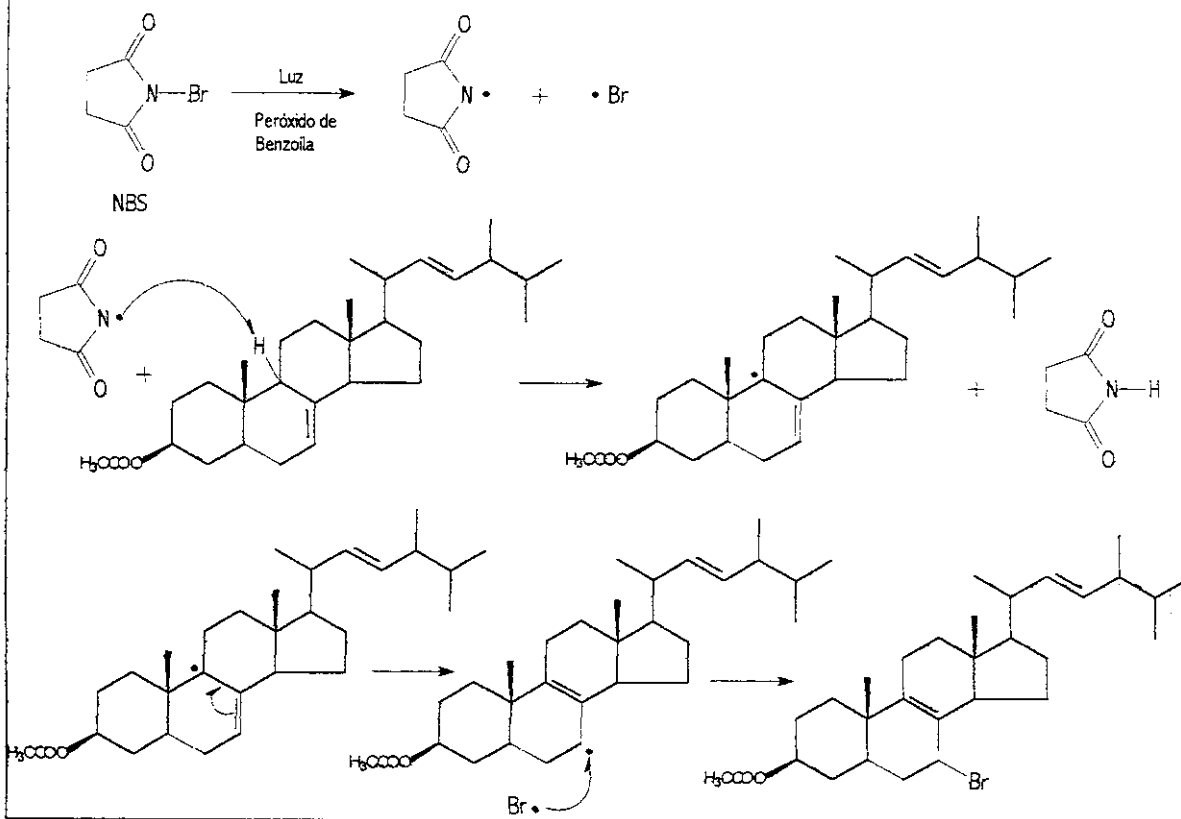
### Anexo 74: CG/EM da Reação De Aromatização com Hidrólise do Produto





## Anexo 75: Mecanismo da reação de Bromação Alílica Radicalar

### 1º Passo





2° Passo

